

Modellierung thermodynamischer Phänomene mittels Bondgraphen

Jürgen Greifeneder (kyb)

Diplomarbeit Regelungstechnik

Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. M. Zeitz

Betreuer: Prof. Dr. François Cellier

Dept. of Electr. & Comp. Engr.

The University of Arizona

Tucson, Arizona, U.S.A.

Institut für Systemdynamik und Regelungstechnik

Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. E.D. Gilles

Universität Stuttgart

2001

Kurzfassung

Bondgraphen haben sich als leistungsstarkes Modellierinstrumentarium sowohl in der Mechanik als auch in der Elektrotechnik bewährt. Vereinzelt Autoren wagten sich auf das Gebiet der Thermodynamik vor, verwendeten dabei aber i.d.R. Pseudobondgraphen oder beschränkten sich auf spezielle Anwendungsgebiete. In der Arbeit wird ein vollständiger konzeptioneller Ansatz für die Modellierung von thermodynamischen Vorgängen erarbeitet. Dabei werden bewußt keinerlei Quasistationaritäts- oder Gleichgewichtsannahmen verwendet, um diese Arbeit so allgemein als möglich zu halten und den Weg für die dynamische Betrachtung thermodynamischer Prozesse weit weg vom Gleichgewichtszustand vorzubereiten. Nach einer kurzen Einführung in die Bondgraphenmethodik wird die komplexe Aufgabe der Modellierung von Konvektionsvorgängen in Angriff genommen. Das zugehörige Konzept wird sodann auf Mehrphasen- und Mehrstoffsysteme ausgedehnt. Am Ende erscheint der Dampfkochtopf als Anwendungsbeispiel ebenso wie die Simulation einfacher chemischer Reaktionen. Im Anhang A finden sich Programmbeispiele einer möglichen Implementierung in der Simulationssprache Dymola.

Teile der Arbeit wurden bereits auf internationalen Konferenzen vorgestellt. Die zugehörigen (englischsprachigen) Papers sind im Anhang B zusammengestellt.

Abstract

Bond graphs have become important tools for modeling in electrical and mechanical engineering. Some authors explored their use in thermodynamics modeling, yet these researchers predominantly used pseudo bond graphs rather than true bond graphs and limited their work to restricted application areas only. In contrast, this thesis presents a full conceptual approach for the modeling of thermodynamic systems. No quasi-stationary or steady-state assumptions were used to keep the results of this research effort as general as possible and to pave the way for true dynamic modeling of thermodynamic phenomena away from flow equilibrium. Following a short introduction to bond graph modeling, a general approach to a mathematical description of convective phenomena is presented, which is then further generalized to multi-phase and multi-element systems. The model of a pressure cooker illustrates the presented methodology. The thermodynamic modeling of simple chemical reactions is then discussed as a further generalization of the modeling techniques developed in this thesis. A possible way of implementing the models in Dymola is attached as Appendix A.

Although this thesis is written in German, parts of it were published in English in conference proceedings. These publications are attached as Appendix B.

Keywords: Bondgraphen, Objektorientierte Modellierung, Thermodynamik, Dampfkochtopf, Chemische Reaktionen, Phasenwechsel, Kondensationsvorgänge, Mehrstoffsysteme.

Vorwort

Die Anfänge der vorliegenden Arbeit reichen in das Jahr 2000 zurück, als ich als „exchange student“ an der University of Arizona, Tucson, U.S.A. weilte. Damals fand ich Interesse an einem der Themen, die mir Prof. François E. Cellier, ECE-Department, vorschlug. Es ging dabei um die Aufgabe, ein Modell der Klimaanlage der im Norden Tucsons stehenden Versuchsanlage „Biosphere II“ unter Verwendung von Bondgraphen zu erstellen. Nun hatte ich in den U.S.A. zum ersten Mal von Bondgraphen gehört und ahnte nicht, auf welch ein faszinierendes Gebiet ich mich hier einlassen würde; denn eines möchte ich an dieser Stelle anmerken: Vieles, welches in dieser Arbeit als absolut logisch und selbstverständlich auftaucht, war mir zuvor zwar auch grundsätzlich bekannt, sollte mir aber in seiner weitreichenden Konsequenz lange verborgen bleiben.

Ich habe durch diese Arbeit nicht nur gelernt, wie man wissenschaftliche Texte verfaßt, sondern auch ein erweitertes Verständnis für die grundlegenden physikalischen Vorgänge unseres Planeten erhalten, und - wichtiger noch - während der vergangenen Monate ist mir wieder und wieder bewußt geworden, welche Tragweite, welche ungekürzte Philosophie sich doch hinter den Visionen der Kybernetik befinden.

Zunächst aber sollte sich herausstellen, daß der ursprüngliche Ansatz nicht realisierbar war - und schlimmer noch - die der Arbeit zugrunde gelegten wissenschaftlichen Veröffentlichungen nicht die an sie gestellten Erwartungen erfüllten. So wurde aus der Aufgabe, ein bereits existierendes Basiswissen anzuwenden, die Aufgabe, letzteres aufstellen zu müssen, womit sich ein grundlegender Wandel hin zur Grundlagenarbeit vollzogen hatte.

War es zunächst nur die ungelöste Frage der Konvektionsströmung, so sollte es bald erforderlich werden, neue Elemente der Bondgraphenmodellierung zu definieren, Strukturen zu generalisieren und neue Wege zu beschreiten. Immer und immer wieder öffneten sich neue Fragestellungen und mit ihnen der Blick zurück, ob das selbst gegossene Fundament wohl tragen würde? Und immer wieder hieß es, zurückzugehen und das Fundament nochmals kritisch zu diskutieren - doch es hielt.

Vermutlich wäre diese Arbeit nach dem sechsten Kapitel abgeschlossen gewesen, wäre da nicht noch eine Altlast aus der ursprünglichen Aufgabenstellung verblieben; eine Altlast, der ich schon etliche Nächte geopfert hatte und zu deren Lösung sich ein ganzer Stapel Papier in meinem Schrank angesammelt hatte. Diese Altlast bestand in der - zur Modellierung einer Klimaanlage unerläßlichen - Frage nach der Luftfeuchtigkeit und damit nach Verdampfungs- und Kondensationsvorgängen, ebenso wie nach Mehrstoffsystemen. So kam es denn, daß ich auch diese Gebiete noch bearbeitete und mich - auf ausdrücklichen Wunsch meines Professors - am Ende auf die Diskussion chemischer Reaktionen einließ, ein Wagnis, das mich in eine scheinbar bekannte und doch neue, aber auch faszinierende Welt hineinführte.

Die grundsätzliche wissenschaftliche Bedeutung der neu gewonnenen Erkenntnisse und Modelle sorgte dafür, daß Herr Prof. Cellier und ich Teile dieser Arbeit im Rahmen der Western Multi-Conference im Januar 2001 in Phoenix und einen weiteren Teil auf dem European Symposium on Simulation in Marseille im Oktober 2001 präsentierten. Obwohl die Anfertigung dieser „papers“ mit sehr viel zusätzlicher Arbeit verbunden war, denke

ich, sehr viel dabei gelernt zu haben, und möchte Prof. Cellier und meinen Eltern danken, dies möglich gemacht und vor allem finanziert zu haben.

Natürlich sollten die theoretischen Modelle ihre Anwendbarkeit in der (Simulations-) Praxis unter Beweis stellen. Doch damit begann ein nicht enden wollender Prozeß des Fehlersuchens, da die verwendete Software nicht immer das tat, was man aufgrund ihrer Spezifikationen hätte erwarten können. Auch wenn sich die meisten Unerklärbarkeiten - meist unter Berücksichtigung von McMurphy - lösen ließen, sollte es nicht gelingen, den letzten großen Fehler in der Software zu umgehen.

Die sich ergebenden Randbedingungen sorgten dafür, daß ich einen Großteil des Weges selbständig zu beschreiten hatte. Doch auch hierbei lernte ich viel und vor allem mich selbst kennen. Selbstkontrolle und In-Frage-setzen der eigenen Ergebnisse mußte zur Selbstverständlichkeit werden, gemachte Fehler kompromisslos korrigiert und scheinbar ausbleibender Arbeitsfortschritt verteidigt werden.

Bedenkt man aller Dinge, die in den letzten Monaten direkt oder indirekt auf die Gestaltung dieser Arbeit eingewirkt haben, bedenkt man aller Krisen, die sich an deren Rande ereignet haben, und bedenkt man all der Probleme, die sich mir immer wieder in den Weg stellten, so ist es fast ein Wunder, wenn ich diese abschließenden Zeilen nun endlich schreiben darf.

Ich möchte mich in aller Form bei meinem Professor Cellier und seiner Frau, bei denen ich mehrfach zu Gast war, für diese Zeit, die gemeinsamen Unternehmungen und Arbeitszeiten, für die Erfahrungen und Lebensweisheiten, aber auch für manche nette Stunde bedanken und hoffe, noch lange mit ihnen in Kontakt zu bleiben.

Ebenso möchte ich mich bei all jenen bedanken, - und hier seien im Besonderen meine Freunde genannt - die mir immer wieder Mut gemacht haben, wenn es nicht weiter ging (auch die gegenteilige Intension erreichte meist dieses Ziel); jene, mit denen ich reden konnte und die sich mit mir freuten, wenn sich ein weiterer Mosaikstein dieses so einfach und trivial anmutenden Werkes gefunden hatte.

Mein besonderer Dank jedoch gilt meinen Eltern, die nicht nur mein Studium und den Aufenthalt in den Vereinigten Staaten voll finanzierten, sondern mir auch stets den Rücken stärkten, wann immer es hart wurde oder ich nicht weiter wußte. Ich möchte ihnen dafür danken, nie das Vertrauen in mich und meinen Weg verloren zu haben, auch - oder gerade weil - letzterer anders war, als dies normal gewesen wäre.

Stuttgart, im Dezember 2001

Jürgen Greifeneder

Inhaltsverzeichnis

1	Symbolverzeichnis	8
1.1	Indices	8
1.2	Griechische Buchstaben	9
1.3	Kleinbuchstaben	10
1.4	Großbuchstaben	12
1.5	Bondgraphensymbolik	14
2	Einführung	16
3	Das C-Feld	24
3.1	Wahl der Variablen	24
3.2	Berechnung der Variablen	24
3.3	Praktische Umsetzung	28
3.4	Einführung der Kurznotation	29
4	Wärme Flüsse	31
5	Volumenarbeit und Druckausgleich	33
6	Konvektion: Das R-Feld (RF)	35
6.1	Einleitung	35
6.2	Das Grundmodell	37
6.3	Kompressible Medien	41
6.4	Reibung	49
6.5	Verallgemeinertes Austauschelement (VAT)	50
6.6	Sonderfall: Konstantes CF-Volumen	51
7	Modellierung verschiedener Phasen	52
7.1	Verdampfung und Kondensation	53
7.2	Nebel und Blasen	59
7.3	Entstehung einer Phase	60
7.4	Kondensation an kalten Oberflächen	61
7.5	Zusammenfassung	63
8	Mehrstoffsysteme	64
8.1	Einphasensysteme	65
8.2	Ideale Gase	66
8.3	RF-Elemente in Mehrstoffsystemen	67
8.4	Diffusion	68
8.5	Ideale Mischungen	70
8.6	Reale Mischungen	74
8.7	Mehrstoffsysteme mit verschiedenen Phasen	78

9	Chemische Reaktionen	80
9.1	Berechnung der Molenströme	82
9.2	1 Edukt, 1 Produkt	84
9.3	n Edukte, 1 Produkt	86
9.4	n Edukte und m Produkte	92
9.4.1	Grundlagen	93
9.4.2	Einzelmodelle	94
9.4.3	Ein Regelkreis	97
9.4.4	Das Gesamtmodell	99
9.5	Gleichgewichtsreaktionen	100
9.6	Sonderfall ideales Gas	102
9.7	Tricks zur Senkung der notwendigen Rechenzeit	104
9.8	Katalytische Effekte	106
9.9	Von der Allgewalt der Computer	107
9.10	Weitergehende Überlegungen, offene Fragen	108
9.10.1	Arrhenius-Ansatz: Was wäre, wenn?	108
9.10.2	Energieflüsse innerhalb des Komplexes chemischer Reaktionen . . .	110
9.10.3	Vorgänge in den Edukt-(m)RS-Elementen	112
9.10.4	Modellierung sehr langsamer Reaktionen	114
9.10.5	Elektrochemie	115
10	Der Dampfkochtopf	120
10.1	Das Modell	120
10.2	Versuchsbeschreibung	124
10.3	Simulationsergebnisse	125
11	Simulation einer chemischen Reaktion	130
11.1	Ammoniaksynthese	130
11.2	Propangasverbrennung	136
11.3	Bromwasserstoffsynthese	139
	Abbildungsverzeichnis	146
	Tabellenverzeichnis	149
	Literaturverzeichnis	150

A	Umsetzung der Bondgraphenmodelle in Dymola - Programmcode	153
A.1	Hierarchisches Schnittstellenmodell	153
A.2	Quellen und Senken	154
A.3	Wärmeleitung	155
A.4	Druckausgleich	157
A.5	C-Feld	158
A.6	Einfaches R-Feld	160
A.7	Kondensation und Verdampfung	163
A.8	Chemische Reaktionen	170
A.8.1	1 Edukt, 1 Produkt	170
A.8.2	n Edukte, 1 Produkt	171
A.8.3	Bestimmung des (einen) Eduktpotentialzustandes	174
A.8.4	n Edukte, m Produkte	175
A.9	Das Mehrstoff-Informationselement	185
A.10	Mehrstoffsysteme	186
A.11	Multistoff-C-Felder	188
B	Veröffentlichungen	193
B1	Modeling Convective Flows Using Bond Graphs	
	<i>ICBGM'2001, International Conference on</i>	
	<i>Bond Graph Modeling and Simulation, Phoenix, AZ</i>	194
B2	Modeling Multi-Phase Systems Using Bond Graphs	
	<i>ICBGM'2001, International Conference on</i>	
	<i>Bond Graph Modeling and Simulation, Phoenix, AZ</i>	203
B3	Modeling Multi-Element Systems Using Bond Graphs	
	<i>ESS'2001, European Simulation Symposium and Exhibition,</i>	
	<i>Marseille 2001</i>	210

1 Symbolverzeichnis

1.1 Indices

Formelzeichen	Beziehung / Wert	Einheit	Bezeichnung
\square^{Ex}			Exzessgröße
\square^E			Edukt
\square^P			Produkt
\square_{cond}			kondensierend
\square_i			i-tes Element
\square_{fl}			flüssig, der Flüssigkeit
\square_{gas}			gasförmig, des Gases
\square_{misch}			Mischungsgrößen
\square_{misch}^{id}			ideale Mischung
$\square_{partial}$			Partial-
\square_{ref}			Reaktions-, Referenzgrößen
\square^{sat}			Sättigung, Sättigungszustand
\square_{tau}	$\square_{tau} = \square_{gas}^{sat}$		Taupunkts-
\square_{verd}			verdampfend
$\overline{\square}$			molare Größe
\square_0			Standardzustand

1.2 Griechische Buchstaben

Formelzeichen	Beziehung / Wert	Einheit	Bezeichnung
ε_A		J	Aktivierungsenergie
μ	$\mu = \frac{G}{n}$ ¹	$\frac{J}{mol}$	chemisches Potential
ν	$\nu = \frac{d}{dt}n$	$\frac{mol}{s}$	Molenfluß
ρ	$\rho = \frac{M}{V}$	$\frac{kg}{m^3}$	Dichte
φ	$\varphi = \frac{p_{Dampf}^{partial}}{p_{H_2O}^{sat}}$		Luftfeuchtigkeit
ϑ	$\vartheta = T - 273,15K$	$^{\circ}C$	Temperatur in Grad Celsius
ϖ	$\varpi = \frac{m_i}{\sum_k m_k}$		Massenbruch, Dampfgehalt
Θ			homogene Menge
ξ	$\xi = \frac{\dot{M}}{M}$	$\frac{1}{s} = Hz$	Flußfrequenz, (Massen-)Umsatz (-rate)

¹In der Literatur der Gemischthermodynamik findet man

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{i \neq k} . \quad (1.1)$$

Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich die Gesamthalpie einer Mischung wegen des Eulerschen Satzes zu

$$G = \sum_k \mu_k \cdot n_k \quad (1.2)$$

ergibt. Damit findet sich für den Fall eines einzigen Stoffes obige Gleichung:

$$\mu = \frac{G}{n} \quad (1.3)$$

1.3 Kleinbuchstaben

Formelzeichen	Beziehung / Wert	Einheit	Bezeichnung
c_p	$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p^0}$	$\frac{J}{kg \cdot K} = \frac{m^2}{s^2 \cdot K}$	spezifische Wärmekapazität
c_v	$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$	$\frac{J}{kg \cdot K}$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen (constant volume heat capacity)
a_i, b_i			stöchiometrische Koeffizienten
e			verallgemeinerte Potentialvariable
f			verallgemeinerte Stromvariable
g	$g = h - T \cdot s$	$\frac{J}{kg}$	freie spezifische Enthalpie
h		$\frac{J}{kg}$	(Massen-)spezifische Enthalpie
$h(T_0, p_0)$		$\frac{J}{kg}$	Standardbildungsenergie
k_∞			Stoßfaktor
m			Anzahl der Produkte einer chemischen Reaktion
n			Anzahl der Edukte einer chemischen Reaktion
n	$n = \frac{N}{N_A}$	mol	Stoffmenge
p	$p = \frac{F}{A}$	$1 \frac{N}{m^2} = 1 \frac{kg}{s^2 \cdot m} = 1 Pa$ $10^5 Pa = 1 bar$	Druck
$p_i^{partial}$	$p^{partial} = p \cdot \frac{V_i}{\sum_j V_j}$	$\frac{N}{m^2}$	Partialdruck
q	$q = \frac{d}{dt} V$	$\frac{m^3}{s}$	Volumenfluß
r_0	$r_0 = h_{gas} - h_{fl}$	$\frac{J}{kg \cdot K}$	Verdampfungsenthalpie

Fortsetzung auf nächster Seite

Formelzeichen	Beziehung / Wert	Einheit	Bezeichnung
s	$s = \frac{S}{M}$	$\frac{J}{kg \cdot K}$	(Massen-)spezifische Entropie
t		s	Zeit
u	$u = \frac{U}{M}$	$\frac{J}{kg}$	(Massen-)spezifische innere Energie
v	$v = \frac{V}{M}$	$\frac{m^3}{kg}$	(Massen-)spezifisches Volumen
x, y, z		m	Ortskoordinaten
$\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$		$\frac{m}{s}$	Geschwindigkeiten

1.4 Großbuchstaben

Formelzeichen	Beziehung / Wert	Einheit	Bezeichnung
E		$J = N \cdot m$	(Gesamt-) Energie
F	$F = M \cdot a$	$N = \frac{kg \cdot m}{s^2}$	Kraft
G	$G = H - T \cdot S$	J	Freie (oder Gibbs'sche) Enthalpie
H(x)	$H(x) = \begin{cases} 1 & , \text{für } x > 0 \\ 0 & , \text{sonst} \end{cases}$		Sprung- bzw. Heavisidefunktion
M		kg	Masse
\dot{M}	$\dot{M} = \frac{d}{dt} M$	$\frac{kg}{s}$	Massenstrom
\bar{M}		$\frac{g}{mol}$	Molare Masse
N			Teilchen-(an-)zahl, Gesamtanzahl
N_A	$N_A = 6,02214 \cdot 10^{23}$	$\frac{1}{mol}$	Avogadro-Konstante ²
\mathfrak{R}	$\mathfrak{R} = 8314,510$	$\frac{J}{mol \cdot K}$	allgemeine Gaskonstante
R	$R = \frac{\mathfrak{R}}{M}$	$\frac{J}{kg \cdot K}$	spezifische Gaskonstante
Q		J	reine Wärmeenergie
S		$\frac{J}{K}$	Entropie
\dot{S}	$\dot{S} = \frac{d}{dt} S$	$\frac{J}{K \cdot s}$	Entropiefluß
${}_i \dot{S}$		$\frac{J}{s \cdot K}$	Entropieerzeugung
T		K	(absolute) Temperatur
ΔT	$\Delta T = T_1 - T_2$	K	Temperaturdifferenz
U		J	innere Energie

Fortsetzung auf nächster Seite

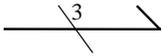
²In der deutschsprachigen Literatur findet man gelegentlich auch die Bezeichnung Loschmidtsche Zahl

Formelzeichen	Beziehung / Wert	Einheit	Bezeichnung
V		m^3	Volumen
V^{ges}	$V^{ges} = \sum_i V_i^{partial}$	m^3	Gesamtvolumen
$V^{partial}$	$V_i = V_i^{partial}$	m^3	Parialvolumen
X_i	$X_i = \frac{n_i}{\sum_j^n n_j}$		Molenbruch

1.5 Bondgraphensymbolik

Symbol	Erläuterung	näheres auf Seite
0	Nulljunktion	17
\emptyset	Busnulljunktion	29
1	Einsjunktion	17
C	Kapazität	19
CD	Wärmeleitung	32
CF	Kapazitives Feld	28
CF^{ref}	Null-CF-Element der chemischen Reaktion	94
ChR	Chemischer Reaktor / chemische Reaktion	80
CS	C-Feld der Gibbs'schen Energien bei Cellier [4]	80
DVA	Druckausgleich / Volumenarbeit	33
e	Effort, allg. Potentialvariable	17
eChR	Elektrolyse	116
f	Flow, allg. Stromvariable	17
G	verallgemeinerter Konduktanzwert	31
GS	Konduktanzelement mit nicht-thermodynamischer Primärseite	19
GY	Gyrator	19
I	Induktivität	19
KA	Diffusionselement	68
KV	Phasenwechselement	122
mGS	modulierte Konduktanz mit thermodyn. Primärseite	31

Fortsetzung auf nächster Seite

Symbol	Erläuterung	näheres auf Seite
MI	Mischungsinformationselement	70
mRS	Widerstandselement mit thermodynamischer Primär- und Sekundärseite	31
R	verallgemeinerter Widerstandswert	19
RF	R-Feld	36
RS	Widerstandselement mit nicht thermodynamischer Primärseite	39
SE	Potentialquelle	19
SF	Stromquelle	19
Sw	Schalter	160
TF	Transformer	19
VAT	Verallgemeinertes Austauschelement (Konduktion, Massentransport, Druckausgleich, Reibung usw.)	50
	Busbond	29

2 Einführung

In unserer immer komplexer werdenden Welt spielt die Vorhersage eine immer wichtigere Rolle. Doch Vorhersage kann nur machen, wer die nötigen Informationen besitzt, und Informationen zu bekommen ist nicht immer einfach. Besonders dann, wenn man es mit komplexen Systemen³ zu tun hat, die man nicht mehr nur durch Ansehen, Routine oder mit Erfahrung lösen kann. Eine mögliche Antwort auf dieses Problem können Simulationen sein; doch dafür benötigt man nicht nur schnelle Computer, sondern vor allem ein Modell, aufgrund dessen wir eine mathematische Repräsentation des Systemes erstellen können. Modelle sind keine exakten Abbilder der realen Welt, da diese viel zu kompliziert ist, jedoch eine gute Annäherung derselben. Somit ist es der Ingenieur, der darüber entscheidet, welche Phänomene Berücksichtigung finden sollen und welche nicht. Abgesehen davon, daß diese Aufgabe meist weder offensichtlich, noch trivial ist, wird diesem Schritt nicht besonders viel Beachtung geschenkt. Ein Grund dafür ist, daß dieser Modellierungsschritt meistens nicht besonders strukturiert oder nachvollziehbar gemeistert wird. Dieser Mangel an Transparenz und Nachvollziehbarkeit macht es schwer, einmal erstellte Modelle zu modifizieren.

Aus diesen Gründen liegt es nahe, eine der vielen strukturierten Modellierungswerkzeuge zu verwenden, die aber meistens den Nachteil besitzen, auf ein ganz bestimmtes Anwendungsfeld zugeschnitten zu sein, oder einfach unleserlich sind, wie z.B. die blanken Differentialgleichungen, aus denen wohl kaum jemand die Vorgänge mit wenigen Blicken herauslesen kann. Selbst die gerne verwendeten Blockdiagramme und Signalflußgraphen haben den Nachteil, daß man mit ihnen zwar die mathematische Systemstruktur darstellen kann, nicht aber die topographische. Für Schaltbilder gilt der umgekehrte Fall.

Ein von den Systemanalytikern sehr geschätztes Modellierungswerkzeug sind die Bondgraphen (Energieflußdiagramme), da sie einen einfachen Überblick über das System geben können, das schrittweise immer weiter verfeinert werden kann. Darüberhinaus sind sie auf so ziemlich alle Bereiche anwendbar und extrem strukturiert. Es gehört zwar ein bißchen Erfahrung dazu, ein Bondgraphenmodell aufstellen zu können, oder gar es auf Anhieb zu verstehen. Es sollte aber - selbst für den Anfänger - kein Problem darstellen, die prinzipiellen Gleichungen aus einem Bondgraphen herauszulesen. Schlußendlich können uns Bondgraphen durch ihren strukturellen Aufbau helfen, zu verstehen, was die Dinge bewegt. Im Laufe dieser Arbeit wird der Leser feststellen, daß ich hauptsächlich daran interessiert war, ein prinzipielles Modell der Vorgänge zu erarbeiten.

Bondgraphen wurden bereits Ende der fünfziger Jahre von Professor Paynter [24] erfunden und von Karnopp und Rosenberg [12] zu ihrer heutigen Form verbessert. Die Modellierung mit Hilfe von Bondgraphen vereinfacht das Leben besonders deshalb, weil sowohl in der Mechanik, als auch in den Bereichen der Hydraulik, der Elektrik und - mit einer gewissen Abstraktion - auch für die Thermodynamik die gleichen Notationen und Grundelemente verwendet werden. Leider konnten sich die Bondgraphler zwar auf die entscheidenden Prinzipien einigen, nie jedoch auf eine einheitliche Notation. Prof. Cellier

³Es gibt ganz unterschiedliche Ansätze einer Definition des Systembegriffes. Cellier hat in seinem Buch [4] eine schöne Zusammenfassung gegeben. Am Besten hat mir jedoch eine Definition von Brian Gaines gefallen [7]:

A system is what is distinguished as a system

fürte das darauf zurück, daß die meisten Bondgraphler die Bondgraphen als Blatt- und Bleistift-Methodik ansahen und sich der Tatsache, daß ein derartiges Modell auch eine kodierte Form von Wissen beinhaltet, höchstens im Anschluß an ihre Arbeit bewußt wurden [4].

Ein weiterer Grund besteht darin, daß diese Methodik noch jung ist und ständig um weitere Elemente ergänzt wird, deren Bezeichnung der Willkür des jeweiligen Autors unterworfen ist.

Das grundlegende Konzept der Bondgraphen ist die Erkenntnis, daß Leistung eine Fundamentalgröße physikalischer Systeme darstellt. Bondgraphen repräsentieren dabei schlichtweg den Austausch von Energie bzw. den Fluß dieser Energie von einem Teilsystem ins nächste. Der Bondgraph selbst vereinigt zwei Variablen: eine Potential-, in der Bondgraphenterminologie meist als effort „e“ bezeichnet, und eine Strom- bzw. flow-Variable „f“. Einen solchen Bond zeigt Abb. 1.

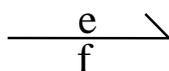


Abbildung 1: Der Bondgraph

Mit dem Bondgraphen sind wir in der Lage, die topographische Struktur des Systemes wiederzugeben, weil die zwei Variablenarten nicht getrennt werden. Ein Bond kann entweder an Elementen angeschlossen oder mit anderen bonds in einer Junktion verknüpft werden, womit die mathematische Struktur des Systemes hinterlegt wird. Da wir zwei Variablen besitzen, gibt es naturgemäß auch zwei verschiedene Junktions: Eine 0-Junktion, an der alle Potentialvariablen denselben Wert besitzen und die Flußvariablen aufaddiert werden, sowie eine 1-Junktion, die das Gegenstück zur 0-Junktion darstellt und damit die Potentiale aufaddiert werden und ein gemeinsamer Fluß anliegt. Diesen Zusammenhang zeigt Abbildung 2.

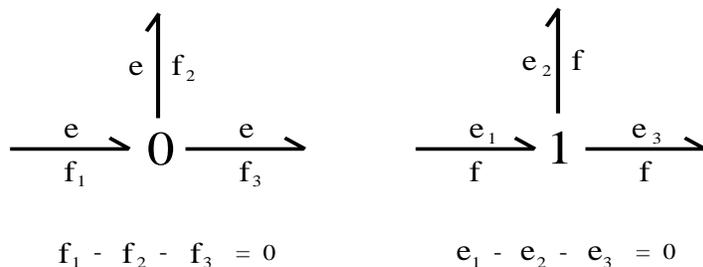


Abbildung 2: Die beiden verschiedenen Junktion-Typen

Innerhalb des Bondkonzeptes gibt es sieben verschiedene Grundelemente (vgl. Tabelle 2). Eine detailliertere Einführung in die Bondgraphenmodellierung gibt z.B. [4].

Bezeichnung	Bondgraphen-Element	Grundlegender Gleichungstyp	techn. Beispiele
Widerstände (dissipative Phänomene)	$\frac{e}{f} \rightarrow \mathbf{R}$	allg.: $e = \Phi_R(f)$ linear: $e = R \cdot f$	elektr. Widerstand, Reibung, Dämpfung
Quellen Potentialquellen	$\mathbf{SE} \frac{e}{f} \rightarrow$ <small>$e=0$</small>	$e(t)$ vorgegeben	Erdanziehung, Spannungsquellen
Stromquellen	$\mathbf{SF} \left \frac{e}{f} \rightarrow \right.$ <small>$f=0$</small>	$f(t)$ vorgegeben	el. Stromquelle, Geschwindigkeits- quelle
Speicher Kapazitäten	$\left \frac{e}{f} \rightarrow \mathbf{C} \right.$	$q = \int f dt$ allg.: $e = \Phi_C(q)$ linear: $e = \frac{q}{C}$	Feder, Kondensator
Induktivitäten	$\frac{e}{f} \rightarrow \left \mathbf{I} \right.$	$p = \int e dt$ allg.: $f = \Phi_I(p)$ linear: $f = \frac{p}{L}$	Masse, elektrische Induktanz (Spule)
Wandler Transformatoren	$\left \frac{e_1}{f_1} \rightarrow \right. \mathbf{TF} \left. \left \frac{e_2}{f_2} \rightarrow \right. \right.$ <small>m</small>	$e_1 = m \cdot e_2$ $f_2 = m \cdot f_1$	Transformatoren, Antriebsritzeln, Kolbenpumpen
Gyratoren	$\left \frac{e_1}{f_1} \rightarrow \right. \mathbf{GY} \left. \left \frac{e_2}{f_2} \rightarrow \right. \right.$ <small>r</small>	$e_2 = \frac{f_2}{r}$ $f_1 = \frac{e_1}{r}$	Elektromotoren, Propeller, Kreiselpumpen

Die kleinen, senkrechten Striche, die lediglich an einem Ende des Bondgraphen angebracht sind, werden Kausalitäten genannt. Kausalitäten sind Berechnungsvorschriften, die angeben, auf welcher Seite die flow-Variable berechnet werden muß. Daraus ergibt sich automatisch, daß sich die effort-Variable auf der jeweils anderen Seite berechnen muß. Damit ist offensichtlich, daß an einer Null-Junktion lediglich ein einziger Kausalitätsstrich vorhanden sein darf, wohingegen an einer Eins-Junktion alle bis auf einen Bond einen Kausalitätsstrich bekommen müssen. Abbildung 3 zeigt für die beiden Junktion-Typen jeweils ein Beispiel. Da die Kausalitäten normalerweise durch die angeschlossenen Elemente eindeutig vorgegeben sind, weisen sowohl Freiheitsgrade als auch Zwangsbedingungen (d.h. ein Kausalitätsstrich, der „falsch“ angebracht werden muß), auf unterschiedliche physikalisch-mathematische Erscheinungen (z.B. algebraische Schleifen, constraint equations, über- oder unterbestimmte Modelle, Modellredundanzen) hin.

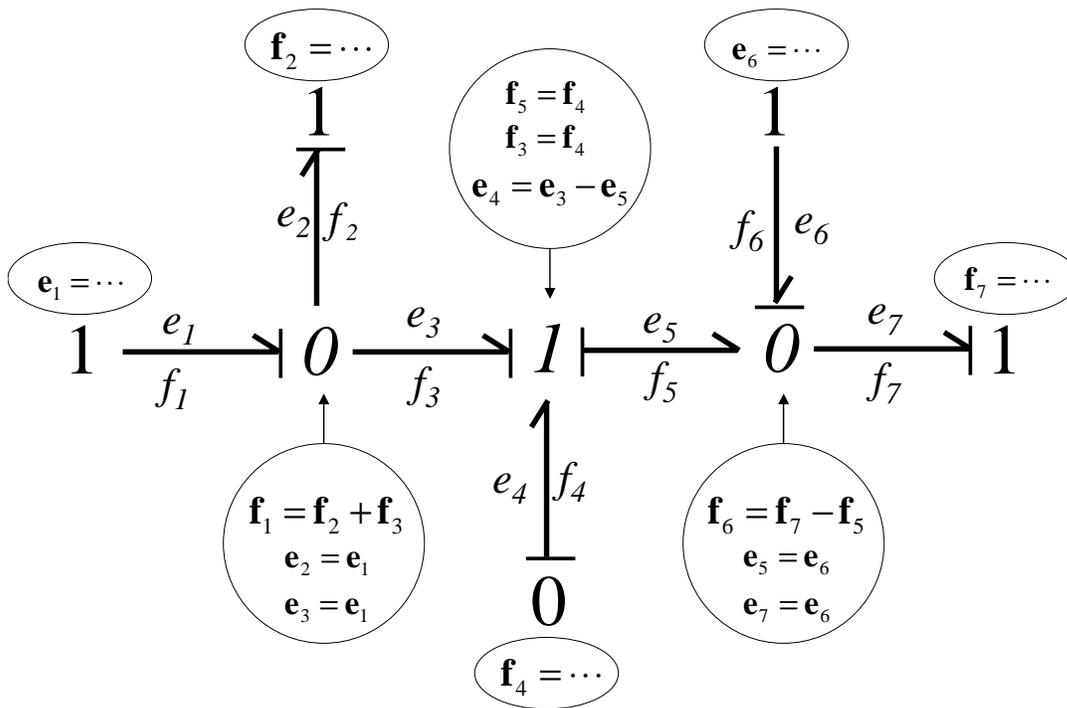


Abbildung 3: Bedeutung der Kausalitätsstriche

Aus Gründen der Darstellbarkeit wird zuweilen eine Eins- oder Null-Junktion auseinander gezogen, d.h. lediglich graphisch, nicht aber physikalisch getrennt. Da dies sich natürlich weder in den Gleichungen, noch im Modell wiederfindet, wird, wie in Abbildung 4 gezeigt, bei dem diese beiden, physikalisch identischen Junktionen verbindenden Bond die Harpune weggelassen. Ein Anfügen des Kausalitätsstriches ist dabei nicht unbedingt erforderlich, erhöht jedoch die Lesbarkeit.

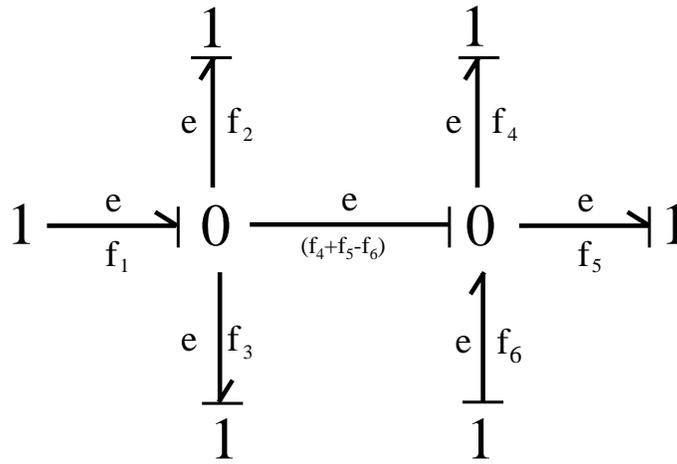


Abbildung 4: Verbinden zweier identischer Junktions

Traditionell gibt es dabei zwei unterschiedliche Methoden, thermodynamische Probleme zu modellieren: Eine makroskopische, welche die Thermodynamik mit Hilfe der Größen Temperatur, Wärme und Energie beschreibt und somit deterministischer Natur ist [15, 35]; und eine mikroskopische, welche die Bewegungen der Partikel untersucht und stochastischer Natur ist [18, 19, 30]. In dieser Arbeit werde ich mich darauf beschränken, die makroskopische und damit deterministische Methode zu verwenden.

Systeme mit makroskopischen Massenflüssen erhöhen die Komplexität der Modellierung, da die bewegte Masse freie Enthalpie in einer reversiblen Weise mitführt. Im allgemeinen werden thermodynamische Vorgänge durch Systeme mit verteilten Parametern beschrieben. Da Bondgraphen jedoch auf die Beschreibung von Systemen mit konzentrierten Parametern beschränkt sind, wird eine vereinfachende Annahme insofern getroffen, als das zu modellierende System derart unterteilt ist, daß jedes Teilsystem als homogen angenommen werden kann.

Einer der ersten Bondgraphler auf dem Gebiet der Thermodynamik war Thoma [32], der vorschlug, Temperatur als Potentialvariable und Entropie(fluß) als Flußvariable anzusetzen, da das Produkt dieser beiden Arbeit ergibt. Abbildung 5 zeigt das von Thoma vorgeschlagene Konzept zur Modellierung von Wärmeleitung in einem homogenen Stab. Dieses Grundprinzip wird in der Literatur heute meist als CD-Element (Conduction) bezeichnet und von mir ausführlich in Kapitel 4 behandelt werden.

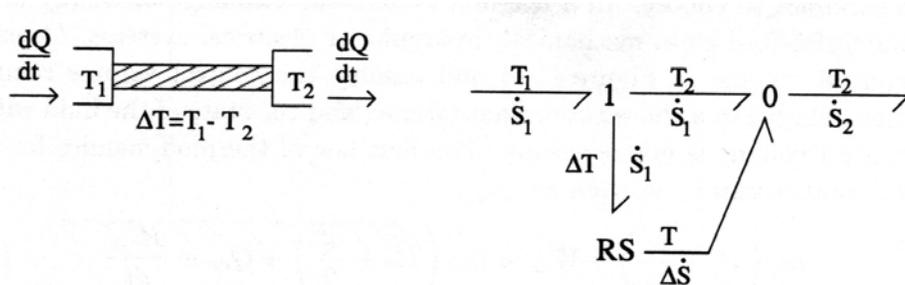


Abbildung 5: Wärmeleitung in einem Stab (entnommen aus [21]).

In einer späteren Veröffentlichung schlug Thoma eine Bondrepräsentation für Systeme mit variabler Masse vor (Abb. 6). Dabei gruppierte er ein C-Feld zwischen eine Druck-

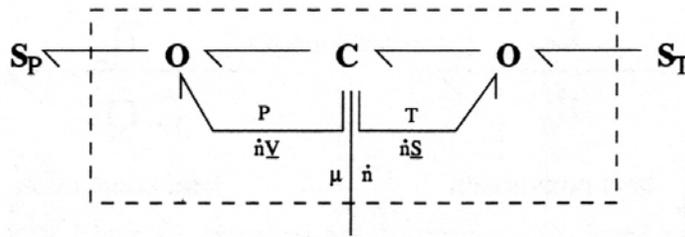


Abbildung 6: C-Feld für einen Prozess mit variabler Masse zwischen konstanten Temperatur- und Druckquellen der Umgebung (entnommen aus [21]).

und eine Temperaturquelle und ergänzte um die Energiebilanz. Leider ließ er es damit aber bewenden, führte keine weitergehende Diskussion durch und gab auch keine Gleichungen an. Besonders irritierend dürfte sein, daß nach diesem Ansatz das C-Element die Strom- statt die Potentialgröße berechnen würde, was das gesamte Bondgraphenkonzept durcheinander werfen müßte.

Auf diesem Konzept beruhte eine Arbeit von Shoureshi [28], der damit ein Zweiphasensystem darstellte (Abbildung 7). Leider mangelte es seiner Arbeit an Übersichtlichkeit, da er ein komplexes Netz aus Informationspfaden und Transformatoren sowie Gyrotoren, die die Energie in seltsamer Weise durch die Gegend schaufelten, einführte.

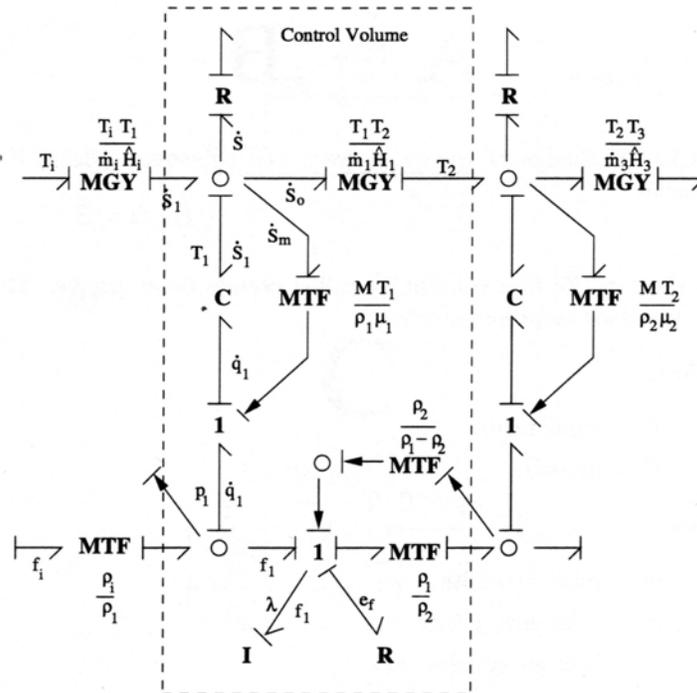


Abbildung 7: Zweiphasensystem nach Shoureshi (Bild wurde aus [21] entnommen)

Obwohl die Wahl der Variablen, wie sie von Thoma vorgeschlagen wurde, oft kritisiert wurde, da sie Zustandsberechnungen aufgrund des spezifischen Volumens und der spezifischen Entropie erfordern, wohingegen die meisten thermodynamischen Tabellenwerke auf der Kenntnis von Temperatur und Druck beruhen, konnte sich dieses Konzept bei den klassischen Bondgraphlern etablieren.

Ein anderer Vorschlag kam von Rietmann [26]. Er schlug vor, für die stoffbasierte Wärmeübertragung (Convection) die spezifische Exergie der spezifischen Enthalpie als Potentialvariable vorzuziehen und den Massenstrom als Flußvariable zu verwenden. Für die Wärmeleitung (Conduction) schlug er vor, den Carnotfaktor

$$\eta_C = 1 - \frac{T_0}{T} \quad (2.1)$$

als Potentialvariable und den Wärmefluß \dot{Q} als Stromgröße anzusetzen (Abb. 8).

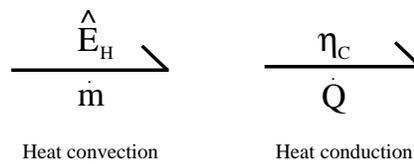


Abbildung 8: Thermodynamische Bondgraphen, wie sie Rietmann vorschlug

Ein ganz anderer Ansatz wurde von Brown [2] veröffentlicht. Er gab das seitherige Bondgraphenkonzept auf und definierte einen Konvektionsbond mit zwei Potentialgrößen und einer Stromgröße, wobei der eigentliche Bondgraph durch die Potentialgröße der Stagnationsenthalpie (stagnation enthalpie) und des Massenflusses als Stromgröße dargestellt wird. Überlagert wird dem Ganzen dann der Stagnationsdruck. Seine Motivation dafür war, daß zur vollständigen Beschreibung eines thermodynamischen Systemes zwei interne und eine externe Variable erforderlich sind, also ein Bond mit lediglich zwei Variablen das System nicht vollständig beschreiben wird können (Abb. 9). Diesem Konzept folgend

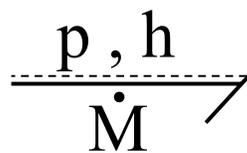


Abbildung 9: Der Konvektionsbond, wie er von Brown vorgeschlagen wurde

fürte Brown eine ganze Reihe von neuen Elementen und Junktions ein, die sich ganz signifikant von den herkömmlichen Elementen der Bondgraphenliteratur unterschieden und in gewisser Weise das Bondgraphenprinzip ad absurdum führten.

Ein weiterer, das Bondgraphenkonzept durchbrechender Ansatz kam von Karnopp [13]. Um eine Temperaturabhängigkeit der Widerstandselemente zu vermeiden, definierte er die Stromvariable als Gesamtenergiefluß und somit als Entropiefluß mal Temperatur. Da damit die Stromvariable aber schon die Einheit der Arbeit hatte, konnte sie mit der Temperatur multipliziert nicht mehr Arbeit ergeben. Somit war das Konzept durchbrochen,

die Bondgraphengemeinde gespalten und Karnopp zum Vater der sogenannte Pseudobondgraphen geworden. Im Einzelnen führte er die folgenden Größen ein:

- Potentialgrößen
 - Temperatur T
 - Druck p
- Stromgrößen
 - Massenstrom \dot{M}
 - Energiegesamtstrom \dot{E}
 - Wärmeenergiestrom \dot{Q}
 - Volumenstrom \dot{V}

Nach Karnopp kann der Energieaustausch zwischen zwei Systemen also wie in Abbildung 10 dargestellt modelliert werden. Der untere Bond ist gestrichelt dargestellt, um zu symbolisieren, daß es sich dabei um einen thermischen Bond handelt.

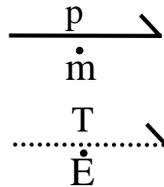


Abbildung 10: Energieaustausch zwischen zwei Teilsystemen mit Hilfe von Karnopps Pseudobondgraphen modelliert

Auf diesem Prinzip beruht eine Arbeit von Moksnes [21], der sich darin mit der Modellierung von Zweiphasensystemen beschäftigte. Seine Modelle zeigen zwar sehr schön die jeweilige Topographie, doch leider ließ er es bei diesen Übersichtsbildern bewenden, d.h., er detaillierte sie nicht weiter, sondern hinterlegte komplexe Formelsätze. Vor allem sieht man seinen Zeichnungen keinesfalls an, daß es sich um verschiedene Phasen handelt, da er diese Information lediglich in den Formeln abgelegt hat.

Keiner der Ansätze konnte natürlich das grundsätzliche Problem der Thermodynamik lösen: Die Nichtexistenz einer allgemeingültigen thermischen Zustandsgleichung. Trotz all dieser Schwierigkeiten wird auch der Bereich der Thermodynamik immer populärer unter den Bondgraphlern werden, und die Literatur ist bereits jetzt reich an Anwendungsbeispielen.

Leider existiert bisher keine mir bekannte Arbeit, in der ein vollständiges thermodynamisches Konzept erörtert wurde. Grund genug, dies zu ändern.

3 Das C-Feld

3.1 Wahl der Variablen

Betrachtet man die Energiebilanz, so stellt man fest, daß sich diese in die Komponenten Wärme, Arbeit und reine Massenflüsse zerlegen läßt:

$$\frac{dU}{dt} = T \cdot \dot{S} - p \cdot \dot{V} + g \cdot \dot{M} \quad (3.1)$$

Zur Beschreibung eines thermodynamischen Systemes sind bekanntermaßen drei unabhängige Variablen (zwei interne, eine externe) notwendig und hinreichend, also eine mehr als in den Gebieten der Mechanik oder Elektrik.

Standardmäßig wurden Temperatur T , Druck p und Masse M verwendet, woraus sich dann die spezifischen Größen der Entropie (s), Enthalpie (h) und des Volumens (v) berechnen ließen.

Für jede dieser drei Zustandsgrößen T , p , M läßt sich eine adjungierte Variable derart bestimmen, daß das Produkt aus Variable und korrespondierender Adjunkten eine Facette der in diesem Teilsystem gespeicherten (Ko-)Energie repräsentiert. Dies sind:

- die Entropie S für die Temperatur T ,
- das Volumen V für den Druck p ,
- die Enthalpie h oder die freie Enthalpie $g = h - T \cdot s$ für die Masse M .

Da weder die Temperatur, noch die freie Enthalpie über Speicher- oder Flußcharakteristika verfügen, liegt es nahe, sie als das zu verwenden, was sie physikalisch darstellen: Potentiale.

Das verbleibende Paar $\{p, V\}$ ist bereits in der mechanischen Bondgraphennotation vorhanden (vgl. Abbildung 11) und soll daher auch so verwendet werden. ($\dot{V} = q$).

Abbildung 11: Pneumatisch-hydraulischer Energiestrang

Somit ergeben sich \dot{S} , $\dot{V} = q$ und \dot{M} als Stromgrößen und T , p , g als korrespondierende (adjungierte) Potentialvariablen (die Verwendung von g statt $h = g + T \cdot s$ macht Sinn, da ein unabhängiger T, s -Bond vorhanden ist).

3.2 Berechnung der Variablen

Breedveld bewies [1], daß - so der zweite Hauptsatz der Thermodynamik erfüllt sein soll - ein thermodynamisches System über keinerlei Induktivitäten verfügen kann. D.h. weder Temperatur noch Enthalpie können Zustandsvariable sein (dies gilt nicht für das Paar Druck/Volumenfluß - vgl. Kapitel 6.3). Aus Sicht des Bondgraphlers liegt es daher nahe, die Stromvariablen als (linear unabhängige) Zustandsgrößen zu definieren, womit die Potentialvariablen zu indirekten, von dem Triple der Stromvariablen linear abhängigen, Variablen werden.

$$\frac{dM}{dt} = \dot{M} \quad (3.2)$$

$$\frac{dS}{dt} = \dot{S} \quad (3.3)$$

$$\frac{dV}{dt} = \dot{V} = q \quad (3.4)$$

Den Naturgesetzen folgend, darf keine der sechs Variablen M , g , S , T , V , p jemals negativ werden (für die freie Enthalpie müßte es korrekterweise positiv heißen, da diese per Definition stets negativ ist). Einem Teilsystem kann zwar nicht mehr entzogen werden, als es beinhaltet, bei der Simulation könnten numerische Ungenauigkeiten jedoch dazu führen, daß dies eintritt. Konsequenterweise wäre es daher besser, die Systemmasse (3.2) wie folgt zu definieren (analoges gilt für die Entropie (3.3) und das Volumen (3.4)):

$$M = \max\{\varepsilon, \int_{t_0}^t \dot{M} dt\} \quad (3.5)$$

wobei ε einen derart ausreichend großen Wert besitzt, so daß eine Division durch die Masse stets zu stabilen Ergebnissen führt.

Die drei Erscheinungsformen der gespeicherten (Ko-)Energien dürfen unter keinen Umständen als unabhängige Speicherelemente modelliert werden. Wäre dem nicht so, so könnten die drei Energieformen mit Hilfe dreier konventionellen Kapazitäten modelliert werden, mit der Folge, daß $T = T(S)$, $p = p(V)$, $g = g(M)$. Offensichtlicherweise wäre zumindest die letzte Gleichung falsch, da eine spezifische Größe (g) nicht von der Masse abhängen darf. Die Temperatur als Funktion der Entropie anzusetzen (vgl. z.B. Cellier [4]) ist zwar unter der Annahme eines inkompressiblen Stoffes ($ds = c_p dT$) durchaus gerechtfertigt, würde aber den angestrebten Anwendungsbereich des Modelles extrem einschränken. Ähnliches gilt für den Druck $p = p(V)$.

Erinnern wir uns daran, daß zur Beschreibung eines jeden thermodynamischen Systemes zwei interne und eine externe Variable notwendig und hinreichend sind, wird klar, warum obiger Ansatz nicht funktionieren konnte. Die gewählten Zustandsgrößen M , S und V genügen hingegen dieser Forderung, womit sich für die Temperatur ergibt:

$$T = T\left(\frac{S}{M} = s, \frac{V}{M} = v\right) \quad (3.6)$$

Zur Herleitung dieser Beziehung bietet sich die Verwendung des totalen Differentiales an:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s dv. \quad (3.7)$$

Mit Hilfe einer der Maxwell'schen Gleichungen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \quad (3.8)$$

und den folgenden Umformungen (wobei c_v die 'constant volume heat capacity' darstellt)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v \quad (3.9)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v}_{=\frac{1}{c_v}} \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v}_{=T}, \quad (3.10)$$

ergibt sich als Bestimmungsgleichung für die Temperatur wie folgt

$$\boxed{dT = \frac{T}{c_v} \cdot \left[ds - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \right]} \quad (3.11)$$

Für ideale Gase läßt sich obige Gleichung in die Gestalt der bekannten kalorischen Zustandsgleichung (3.12) bringen.

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + R \cdot \frac{dv}{v} \quad (3.12)$$

Diese Betrachtung zeigt, daß eine Berechnung ohne konkrete Stoffeigenschaften nicht möglich ist und wir daher auf die Existenz einer thermischen Zustandsgleichung angewiesen sind. Ist diese bekannt, so läßt sich der Druck $p = p(v, T)$ direkt ermitteln. Ohne eine solche wird die Verwendung von Tabellen unumgänglich. Dann allerdings erübrigt sich auch die Anwendung des totalen Differentials für $T = T(s, v)$, da sich $T = T(v, s)$ sowie $p = p(v, s)$ bzw. $\{T, p\} = \{T, p\}(v, s)$ durch Interpolation direkt aus der Tabelle ermitteln lassen.

Da die meisten Tabellenwerke als $\{v, s\}(T, p)$ aufgebaut sind, kann es notwendig sein, zunächst $T(p, v)$ und $T(p, s)$ zu ermitteln und daraus jenes p zu bestimmen, für das $T(p, v) = T(p, s)$ ist. Dieses Problem ist eindeutig. Um Zeit zu sparen, sollte diese Umwandlung einmalig (off-line) durchgeführt und nicht als Teil des Simulationsalgorithmus implementiert werden.

Was noch fehlt, ist eine Bestimmungsgleichung für die freie Enthalpie g . Im Falle von vorhandenen Tabellen ist es sinnvoll, diesselben auch zu nutzen. Liegen keine Tabellendaten vor oder wurden diese nicht im Modell hinterlegt, kann die Verwendung des totalen Differentials helfen. Eigentlich müßte eine Gleichung $g(v, s)$ hergeleitet werden, doch erweist es sich als einfacher, die bereits ermittelten Werte für T und p zu nutzen und $g = h(T, p) - T \cdot s$ zu bestimmen, da die für die Berechnung von $h(T, p)$ erforderlichen Parameter für die meisten Stoffe vertafelt sind.

$$h(p_1, T_1) = \underbrace{h(p^0, T^0)}_{\text{Standardbildungsenergie}} + \int_{T^0}^{T_1} \underbrace{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p^0}}_{=c_p} dT + \int_{p^0}^{p_1} \underbrace{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T_1}}_{\text{Druckkorrektur}} dp \quad (3.13)$$

Die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität c_p kann über den Polynomansatz erfolgen, dessen Variablen $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ meist als konstant und für $p^\diamond = 1 \text{ bar}$ angegeben sind:

$$c_p(T, p^\diamond) = \alpha(p^\diamond) + \beta(p^\diamond) \cdot T + \gamma(p^\diamond) \cdot T^2 + \delta(p^\diamond) \cdot T^3 \quad (3.14)$$

Für $|p^\diamond - p| > \varepsilon$ ist Gleichung (3.13) durch (3.15) zu ersetzen:

$$\begin{aligned} h(p_1, T_1) = h(p^0, T^0) &+ \int_{T^0}^{T_1} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right) dT + \\ &+ \int_{p^0}^{p^\diamond} \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_{T_0} dp + \int_{p^\diamond}^{p_1} \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_{T_1} dp \end{aligned} \quad (3.15)$$

3.3 Praktische Umsetzung

Um der Unabhängigkeit der Zustandsgrößen ebenso wie den Verknüpfungen zwischen den Speichertermen und den Potenzialgrößen gerecht zu werden, wird das folgende Element eingeführt und als Kapazitives Feld (CF)⁴ bezeichnet (Abb. 12).

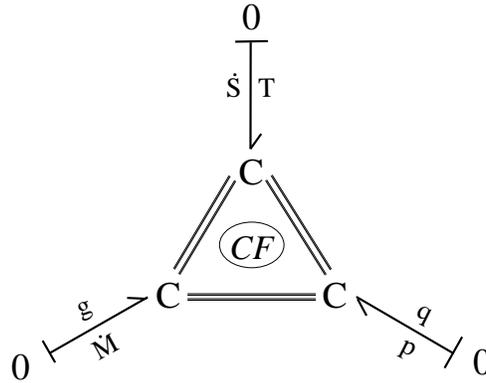


Abbildung 12: Bondgraphenrepräsentation des Kapazitiven Feldes (CF)

An dieser Stelle sollte festgehalten werden, daß (spezifische) Stoffeigenschaften einzig und allein im CF-Feld hinterlegt sein dürfen. Alle anderen (Grund-) Elemente kennen die Stoffdaten nicht (vgl. hierzu auch Kapitel 6.2).

Betrachtet man den $\{p,q\}$ -Bond, so ist festzustellen, daß für einen positiven Volumenstrom dem System Energie entzogen, für einen negativen jedoch Energie hinzugeführt würde. Um diese, der Anschaulichkeit des Bondgraphes zuwider laufende Asymmetrie zu eliminieren, beschloß der Autor den Druck *negativ* zu definieren. Im Beispiel des idealen Gases würde die thermische Zustandsgleichung also $R \cdot T = -p \cdot V$ lauten.

Damit ergibt sich die Energiebilanz des C-Feldes zu

$$\frac{dU}{dt} = T \cdot \dot{S} + p \cdot \dot{V} + g \cdot \dot{M}, \quad (3.16)$$

was sich graphisch auch als Summe über alle Schnittstellen interpretieren läßt.

Die kinetische Energie ist nicht berücksichtigt, da das CF-Element als ortsfest angenommen wurde (näheres dazu in Kapitel 6.3). Eine Berücksichtigung der potentiellen Energie kann bis auf weiteres durch Addition von E_{pot} zur freien Enthalpie g erreicht werden. Für diesen Fall muß das CF-Element jedoch seine vertikale Position im Raum kennen.

Sollen Strahlungseinflüsse Berücksichtigung finden, so können diese über die Entropieschnittstelle eingekoppelt werden.

Als abschließendes Beispiel seien die Gleichungen des C-Feldes für Luft, unter der Annahme des idealen Gases wie folgt gegeben ($R = 0.2872 \frac{kJ}{kg \cdot K}$ und $c_p = 1.004 \frac{kJ}{kg \cdot K}$):

$$\frac{dM}{dt} = \dot{M} \quad \frac{dS}{dt} = \dot{S} \quad \frac{dV}{dt} = q \quad (3.2-3.4)$$

⁴Es läßt sich zeigen, daß das CF als Spezialfall des „generic nonlinear Multiport C-element“ [14] dargestellt werden kann

$$dT = \frac{T}{c_v} \cdot \left(ds - R \cdot \frac{dv}{v} \right) \quad (3.17)$$

$$p = -\frac{R \cdot T}{V} \quad (3.18)$$

$$dh = c_p dT \quad (3.19)$$

$$g = h - T \cdot s \quad (3.20)$$

$$c_v = c_p - R \quad (3.21)$$

3.4 Einführung der Kurznotation

Die bisherigen Überlegungen legen nahe, Abb. 12 weiter zu abstrahieren, was die Definition neuer Elemente bzw. Symbole erforderlich macht (Abb. 13).

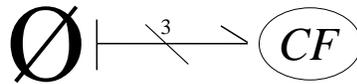


Abbildung 13: Icondarstellung von Abb. 12

Das CF ganz rechts steht repräsentativ für Abbildung 12. Den Aufbau des Dreierbundes in der Mitte, ein sogenannter Busbond ⁵, wird durch Abbildung 14 verdeutlicht.

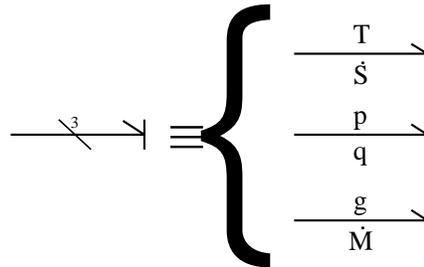


Abbildung 14: Der Busbond

Die durchgestrichene Null (\emptyset) am linken Rand von Abbildung 13 letztendlich repräsentiert eine mehrdimensionale (inhomogene) Nulljunktion. An eine solche Nulljunktion können verschiedenartigste Busbunde angeschlossen werden, wobei die in den Busbonden enthaltenen Bonde elementweise mittels herkömmlicher Nulljunktionen (und deren Gesetzen) verknüpft werden. Natürlich ist es auch möglich, einen herkömmlichen Bond (hier: thermisch oder hydropneumatisch) an eine Busnulljunktion anzuschließen. Dies ist dann gleichzusetzen mit einem Busbond, der in den anderen Dimensionen Nullelemente aufzuweisen hat.

⁵In der Literatur werden Vektor- und Multi-bonde zur Beschreibung einer Menge von Energiegraphen (Bonde) verwendet. Im Unterschied zu den hier eingeführten Busbonden werden diese jedoch zur Behandlung von homogenen Systemen verwendet (z.B. steht in der mehrdimensionalen Mechanik jeder Zweig für eine (Raum-)Dimension). Um diese unterschiedlichen Konzepte getrennt zu halten, wurde beschlossen, eine eigene, der Digitaltechnik entlehene Notation einzuführen. Werden in der Digitaltechnik mehrere Signalfade in einem Signalbus vereint, so vereinigt der Busbond mehrere Energiestränge unterschiedlichster Art zu einem einzigen Energiestrag.

Zur einfacheren Handhabung von Detailgraphen sei noch das folgende Symbol eingeführt: $\mathbf{0}_{T_2}$. Dabei handelt es sich im konkreten Fall um die Temperatur-Nulljunction des mit '2' bezeichneten CF-elementes. Die Notation für Druck und Enthalpie ergibt sich analog.

Der aufmerksame Leser wird nun freilich die Einführung einer Bus-Eins-Junktion erwarten. In Analogie zur Busnulljunction müßte diese Bus-eins-junktion - getrennt für jede Dimension - die anliegenden Potentiale aufaddieren. Aus deren über die Zeit integrierten Differenzen müßte ein angeschlossenes I-Element die Stromgrößen sodann eindeutig bestimmen können. Dies steht jedoch im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz, nach dem es keine thermodynamischen Induktivitäten geben kann [1]. Im speziellen Fall würde noch erschwerend hinzukommen, daß sich der, aus einer beliebigen Addition der drei Stromgrößen ergebende Systemzustand aus denselben direkt ermitteln lassen würde, während dies bei den Potentialgrößen nicht möglich ist, da diese lediglich internen Charakter besitzen. Eine - wie auch immer geartete - Definition einer Bus-Eins-Junktion kann daher nicht aus der Existenz der Bus-Null-Junktion hergeleitet werden und macht nach Ansicht des Autors keinen Sinn⁶.

Anzumerken bleibt, daß die Bondgraphenliteratur mehrdimensionale Eins-Junktions (sog. Multibond-Eins-Junktions) durchaus kennt. Diese sind allerdings auf Nicht-thermische Anwendungsgebiete (z.B. Mechanik) beschränkt, in denen die Existenz der Induktion nicht im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik steht.

⁶In einem dualisierten Bondgraphen würden - da Potential- und Stromvariablen getauscht sind - zwar Bus-Eins-Junktions existieren, hätten jedoch lediglich die Funktion der dann (sinnvollerweise) nicht mehr existenten Bus-Null-Junktions übernommen.

4 Wärmeflüsse

Wärmeflüsse \dot{Q} können als rein thermisches Phänomen in Bondgraphennotation als $\{T, \dot{S}\}$ dargestellt werden, wobei T die effort- und \dot{S} die flow-Variable repräsentiert. Wird das C-Feld einzig einem solchen Wärmestrom ausgesetzt, so ergibt sich $\dot{M} = 0$, $q = 0$ und somit $\frac{dS}{dt} = \dot{S} = \frac{\dot{Q}}{T}$. Dies entspricht der Entropiebilanz ohne Masseströme.

Wärmeflüsse können nur zwischen zwei miteinander verbundenen, sich auf unterschiedlichem Temperaturniveau befindlichen C-Feldern auftreten. Der Wärmestrom vom C-Feld mit der höheren Temperatur zum C-Feld auf niedrigerem Temperaturniveau ist proportional der Temperaturdifferenz der beteiligten Systeme und dem Wärmeübergangskoeffizienten λ :

$$\dot{Q} = \lambda \cdot (T_1 - T_2) \quad (4.1)$$

Die Entropieströme lassen graphisch wie in Abbildung 15 gezeigt abbilden.

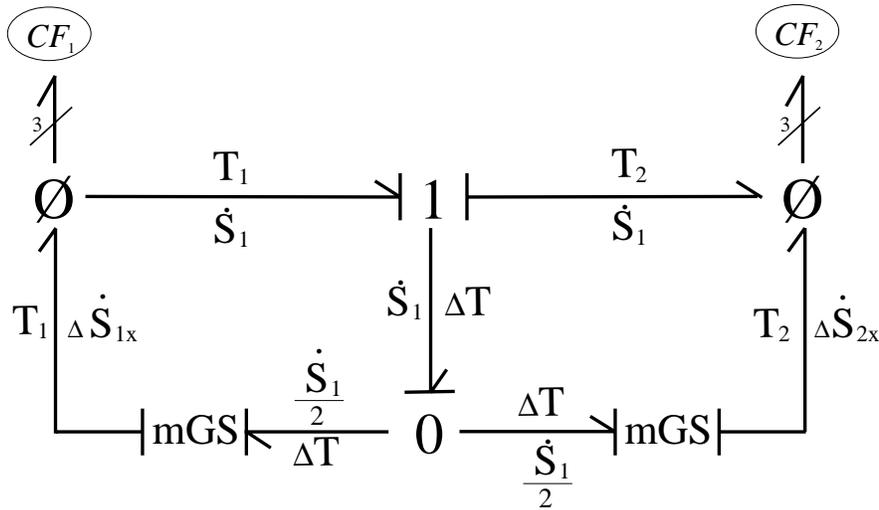


Abbildung 15: Modellierung von Wärmeströmen

Beim mGS -Element handelt es sich um ein „conductive source element“ [31] mit thermischer Primärseite. Das m zeigt an, daß die Konduktanz des Elementes in Abhängigkeit der Temperatur moduliert wird.

$$G_{CD} = \frac{\lambda}{T_1 + T_2} = \frac{\lambda}{2 \cdot T_1 - \Delta T} = \frac{\lambda}{2 \cdot T_2 + \Delta T} \quad (4.2)$$

Die zugehörige Notation wurde aus [4] entnommen. Das mGS -Element wird dem mRS -Element gegenüber bevorzugt verwendet, da die entstehenden Gleichungen dadurch lineare Eigenschaften erhalten.

Die Ausgangsseite eines mGS -Elementes repräsentiert immer eine Entropiequelle und niemals eine Temperatur- (bzw. Potential-) quelle. Dies ist aufgrund des dissipativen Charakters dieses Elementes auch leicht einsichtig (näheres hierzu in Kapitel 6). Dies gilt im Falle modulierter Elemente im Übrigen auch für die jeweiligen Primärseiten.

Die Eingangsseite jedes mGS-Elementes basiert (wie auch das mRS-Element) auf einer Art Ohm'schem Gesetz

$$\frac{\dot{S}_1}{2} = G_{CD} \cdot \Delta T \quad (4.3)$$

wohingegen die Sekundärseite die Kontinuität der Energieflüsse innerhalb des mGS-Elementes sicher stellt.

$$\Delta \dot{S}_{1x} = \frac{\dot{S}_1}{2} \cdot \frac{\Delta T}{T_1} \quad (4.4)$$

$$\Delta \dot{S}_{2x} = \frac{\dot{S}_1}{2} \cdot \frac{\Delta T}{T_2} \quad (4.5)$$

Der Prozeß der Temperaturangleichung (Wärmefluß) ist - wie bereits erwähnt - ein dissipatives Phänomen, in dessen Verlauf zusätzliche Entropie erzeugt und den C-Feldern zugeführt wird ($\Delta \dot{S}_{1x}$ bzw. $\Delta \dot{S}_{2x}$).

Wie nicht anders erwartet, ergibt sich der Wärmefluß vom einen zum anderen C-Feld somit zu:

$$\dot{Q} = T_1 \cdot (\dot{S}_1 - \Delta \dot{S}_{1x}) = T_2 \cdot (\dot{S}_1 + \Delta \dot{S}_{2x}) = \lambda \cdot \Delta T \quad (4.6)$$

Aus Gründen der Vereinfachung wird das Wärmestrom-Modell von Abbildung 15 durch das in Abbildung 16 gezeigte CD-Element⁷ abstrahiert. Dies entspricht somit einer Stromquelle.



Abbildung 16: Iconisiertes Konduktionselement

Befindet sich eines der beiden C-Felder außerhalb des Systemes, so kann dieses durch ein einfaches SE-Element ersetzt werden oder alternativ weggelassen und das CD-Element durch ein gewöhnliches SF-Element ersetzt werden.

⁷In der Literatur beinhaltet ein CD-Element bisher immer noch eine Kapazität - in der Regel diejenige, des Ausgangs-C-Feldes. Daher stand durchaus zur Diskussion, das hier definierte Element anders zu benennen (z.B. KD). Schlußendlich wurde es jedoch für sinnvoll erachtet, das international übliche CD für Conduction zu übernehmen.

5 Volumenarbeit und Druckausgleich

Reine Volumenarbeit stellt kein Problem dar, da diese reversibel ist und daher keinerlei Entropie erzeugt. Dieser Prozeß kann somit durch ein SF-Element modelliert werden.

Zusätzlich zum erzwungenen Volumenstrom gibt es auch noch einen Volumenausgleich, der durch Druckdifferenzen zweier miteinander verbundenen C-Felder hervorgerufen wird. Als Beispiel seien durch eine Membran getrennte Gefäße genannt. Anschaulich wird dabei klar, daß es sich hierbei nur um einen einzigen Volumenstrom handeln kann, d.h. das Volumen, welches dem einen System entzogen wird, muß dem anderen vollständig zugeführt werden.

Ein derartiger Volumenausgleichsstrom ist proportional der Druckdifferenz und mit Sicherheit dissipativ (d.h. die Differenzenergie $\Delta p \cdot q \geq 0$ wird in Wärme umgewandelt werden⁸).

In gleicher Weise, wie beim Temperatúrausgleich, wird auch in diesem Fall die erzeugte Entropie gleichmäßig auf beide C-Felder verteilt (Abbildung 17).

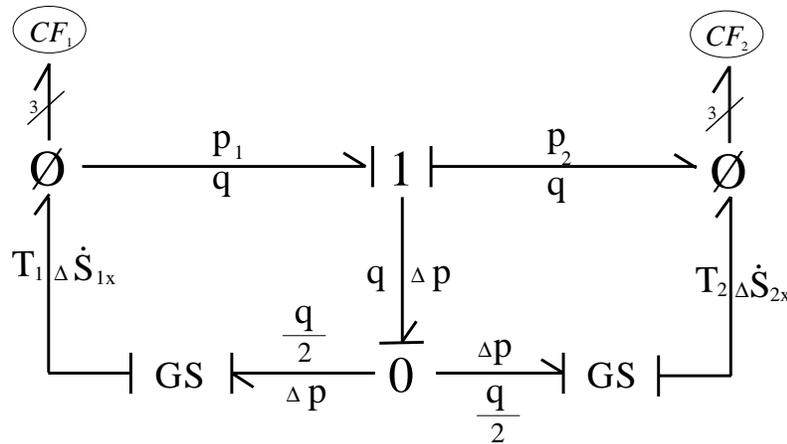


Abbildung 17: Bondgraphenrepräsentation des Druck-Volumen-Ausgleichselementes

Dieses Gesamtmodell des Druckausgleiches kann wiederum durch ein neues Bondgraphen-Makro-Element, dem DVA-Element, repräsentiert werden (Abbildung 18).



Abbildung 18: Icon-Repräsentation des DVA-Elementes aus Abb. 17

⁸Durch die Strömung hervorgerufene Reibungseffekte sind dabei nicht berücksichtigt.

Zusammenfassend lassen sich die Gleichungen dieses Elementes angeben zu:

$$\dot{M} = 0 \tag{5.1}$$

$$q = R_{DVA} \cdot (p_1 - p_2) \tag{5.2}$$

$$\dot{S}_1 = \frac{q \cdot (p_1 - p_2)}{2 \cdot T_1} \tag{5.3}$$

$$\dot{S}_2 = \frac{q \cdot (p_1 - p_2)}{2 \cdot T_2} \tag{5.4}$$

Befindet sich eines der beiden C-Felder außerhalb des Systemes, so kann dieses durch ein einfaches SE-Element ersetzt werden oder alternativ weggelassen und das DVA-Element durch zwei gewöhnliche SF-Elemente (je eines für Entropie und Volumen) ersetzt werden.

6 Konvektion: Das R-Feld (RF)

Ein physikalisches System verfügt außer über Speicherelemente über solche, die Koppelungsbedingungen beschreiben, als auch insbesondere über jene, die dissipativen Vorgängen zu Grunde liegen⁹. Neben das - bereits in Kapitel 3 diskutierte - Kapazitive Feld wurde daher das Konzept eines, dissipative Vorgänge beschreibenden, mehrdimensionalen Widerstandfeldes gestellt und somit der Rahmen für ein tragfähiges, die Physik in ihren Grundstrukturen beschreibendes Basissystem geschaffen.

Das im Folgenden einzuführende RF-Element ist folglich lediglich ein Vertreter einer ganzen Gruppe von Bausteinen, deren vereinigendes Merkmal in den, dem Widerstandfeld zugrunde liegenden, konzeptionellen Gedankengängen zu finden ist. Aus didaktischen Gründen zog es der Autor jedoch vor, die auf unterschiedlichsten Ursachen basierenden dissipativen Phänomene sauber zu trennen und mit unterschiedlichen Namen und Symbolen zu belegen, obwohl sie alle mit demselben, grundlegenden Modell eines R-Feldes erfaßbar gewesen wären.

Der diese Abstraktion bevorzugende Leser sei daher dazu aufgefordert, dies im Geiste zu tun und Freude am Spiel der Physik zu haben.

6.1 Einleitung

Bisher wurden lediglich Entropie- und Volumenflüsse behandelt und das „dritte Beinchen“ des C-Feldes ungenutzt belassen. Mit der in diesem Kapitel erfolgenden Diskussion von Massenströmen wird sich dies grundsätzlich ändern. Im Unterschied zu den zuvor behandelten reinen Entropie- oder Volumenströmen besitzt ein Massestrom jedoch ein bestimmtes Volumen und eine bestimmte Energie. Einen unabhängigen „Massenstrom“ kann es also nicht geben.

Natürlich wäre es möglich gewesen, Massenströme mit einem einzigen Bondgraphen zu modellieren (effort: (innere Energie) $u = g + T \cdot s + \frac{p}{\rho}$; flow: \dot{M}), doch hätte man dann einen aus

$$[T \quad p \quad \rho \quad s]$$

bestehenden Informationsvektor hinzufügen müssen, um dem in Strömungsrichtung nächsten C-Feld die Möglichkeit zu geben, die Effortvariable wieder in ihre drei Bestandteile zerlegen zu können (die einzelnen C-Felder wissen per Definition nichts voneinander).

$$\frac{p, h}{\dot{M}}$$

Abbildung 19: Der Konvektionsbond, wie er von Brown [2] vorgeschlagen wurde.

Eine weitere Möglichkeit wäre gewesen, dem Vorschlage von Brown [2] zu folgen und einen Konvektionsbond einzuführen, wobei der eigentliche Bond aus $\{h, \dot{M}\}$ besteht und der Druck p als Informationspfad darübermoduliert wird.

⁹Eine Diskussion des diese drei Pfeiler überspannenden Firmamentes sei hier explizit ausgespart.

Eine Variante, die - wie man an der Arbeit von Paul Moksnes [21] sieht - durchaus gangbar wäre, jedoch drei große Nachteile besitzt:

- Durch Überlagerung der Druckinformation wird das Bondgraphenkonzept reiner Energiestränge aufgeweicht.
- Die Zerlegung des Enthalpiebundes in einen thermischen und einen Massenflußbond am Eingang zum nächsten Teilsystem, während der zugehörige Volumenstrom erneut bestimmt wird, erfordert zusätzliche Verbindungsmodelle. Dies erhöht den Komplexitätsgrad der Modellierung erheblich, und erschwert diese somit.
- Die Massenströme vom Einfluß bis zum Ausfluß des jeweiligen Teilsystems zu verfolgen, ohne daß geeignete Notationen für die Modellierung von Massenströmen mittels Bondgraphen vorhanden sind, erfordert die Implementierung zusätzlicher Informationspfade innerhalb des Teilsystems.

Aufgrund dieser Nachteile wurde es als sinnvoll erachtet, das Phänomen des Massenflusses als reine Massenströme zu modellieren, d.h. mit g als Potentialvariable und der Einführung des Busbundes (Abbildung 14) als praktikables Mittel, um die zugehörigen Volumen- und Entropieströme mit dem reinen Massenstrom in einem kompakten Energiestrand zusammenzufügen.

Leider macht auch dies die Verwendung von „activated bonds“ zur Beschreibung von Informationsströmen nicht überflüssig. Massen besitzen zusätzliche Eigenschaften, deren Kenntnis für die Berechnung der Massenströme notwendig sind, wie z.B. die Dichte ρ und die gesamte im C-Feld gespeicherte Entropie S bzw. deren spezifische Ausprägung $s = \frac{S}{M}$. Diese Informationsströme befinden sich allerdings nur zwischen einem C-Feld und dem sich stromabwärts befindenden R-Feld (Abbildung 20), d.h. sie sind auf die direkte Umgebung beschränkt. Die C-Felder selbst wissen somit, wie alle anderen Elemente auch, nichts voneinander.

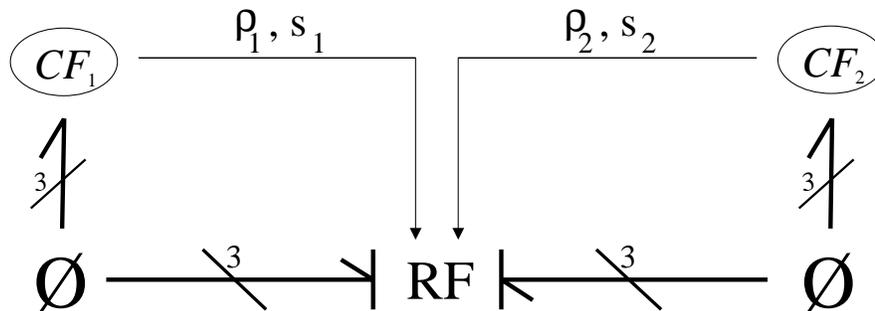


Abbildung 20: Das Widerstandsfeld in Icon-Darstellung

Dieses hier postulierte Grundprinzip besitzt im Übrigen ein Äquivalent in der Netzwerktheorie [8] und könnte ein Hinweis auf eine ungenutzte Chance im Sinne einer Symbose sein. Diese Parallele wird durch die Abbildungen 21 und 22 verdeutlicht.

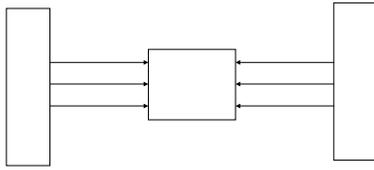


Abbildung 21: Prinzipdarstellung der Verknüpfungen in der Netzwerktheorie

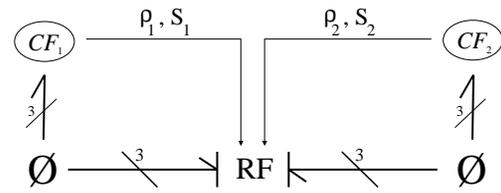


Abbildung 22: Das Widerstandsfeld in Analogie zur Netzwerktheorie

6.2 Das Grundmodell

Gehen wir zunächst einmal davon aus, wir hätten einen fest vorgegebenen Massen- oder Volumenstrom, der reibungsfrei mit einer konstanten Geschwindigkeit \dot{x} durch ein Rohr fließe. Das Rohr sei derart unterteilt, daß jedes CF-Element einen (als homogen angenommenen) Rohrschnitt repräsentiert. Für diesen Fall läßt sich doch schreiben:

$$q = A \cdot \dot{x} \quad (6.1)$$

$$\dot{M} = q \cdot \rho \quad (6.2)$$

Zur Klärung, wie groß das zugehörige \dot{S} ist, nehmen wir an, wir hätten eine Menge Θ eines gegebenen, homogenen Elementes, das die Masse M , das Volumen V und die Entropie S besäße. Würden wir ein der Masse \tilde{M} entsprechendes Stück dieser homogenen Menge Θ ausschneiden (Abbildung 23), so besäße dieses herausgeschnittene Stück unzweifelhaft das Volumen $\tilde{V} = \frac{\tilde{M}}{M} \cdot V$ und die Entropie $\tilde{S} = \frac{\tilde{M}}{M} \cdot S$. Verallgemeinert man dies für

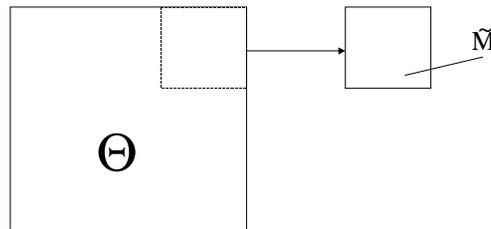


Abbildung 23: Herausschneiden einer Teilmasse \tilde{M} aus einem System Θ

kontinuierliche Ströme, so ergibt sich

$$\xi = \frac{\dot{M}}{M} \quad (6.3)$$

$$\dot{S} = \xi \cdot S \quad (6.4)$$

wobei ξ die Massenumsatzrate (in Hertz) darstellt. Bei der Bestimmung der Ausgangsströme des R-Feldes kann aufgrund des Erhaltungssatzes der Masse zweifelsfrei festgehalten werden, daß

$$\dot{M}_{aus} \equiv \dot{M}_{ein} \quad (6.5)$$

ist (das R-Feld besitzt per Definition keinerlei Speicher). Schwieriger ist die Frage nach dem Volumenstrom, da hierbei die verschiedensten Fälle berücksichtbar wären und Volumen nicht a priori erhalten werden müßte. Aus Gründen der Verallgemeinerbarkeit macht

es jedoch durchaus Sinn, die Volumenerhaltung innerhalb des RF-Elementes vorauszusetzen und es dem in Flußrichtung nächsten C-Feld zu überlassen, die Konsequenzen zu bestimmen. Daher wurde der das RF-Element verlassende Volumenstrom (in Analogie zum Massenstrom) als identisch dem einfließenden Volumenstrom definiert :

$$\dot{V}_{aus} = \dot{V}_{ein} \quad (6.6)$$

Dies hat zur Folge, daß

- Materie, die von A nach B bewegt wird, beim Eintritt in B immer noch das gleiche Volumen besitzt, wie sie beim Verlassen von A besaß.
- das RF-Element nicht wissen muß, welcher Volumenstrom \dot{V} nach erfolgter Vermischung mit der Masse in B dem Massenstrom \dot{M} zugeordnet würde.
- der bei Rohrströmungen auftretende Fall $V_{CF} = const.$ (vgl. Kapitel 6.6) nicht innerhalb des CF-Elementes modelliert wird, was wenig Sinn machen würde, da dies bedeuten würde, daß kein Volumenstrom vorhanden sein dürfte. Ein solches Konstrukt würde jedoch spätestens in Kapitel 6.3 zu ernsthaften Problemen führen.
- verschiedene Fälle durch externe Beschaltungen realisiert werden müssen und daher mehr über das Geschehen im System aussagen können, als dies eine abstrakte RF-Black-Box könnte.
- das RF-Element nur wissen muß, daß es eine bestimmte Menge eines beliebigen Stoffes von A nach B transportieren soll. Da Volumenänderungsvorgänge auf das direkte Umfeld der CF-Elemente beschränkt werden, kann die Forderung, Stoffdaten in der Regel nur in den CF-Elementen zu hinterlegen aufrecht erhalten werden, wodurch auch der Bedarf an Informationsflüssen zwischen benachbarten Bondgraphenelementen („activated bonds“) reduziert wird.

Die Behandlung der Entropieströme gestaltet sich deutlich schwieriger. Entropie besitzt bekanntlich einen nicht negativen Gradienten. Das R-Feld beschreibt im allgemeinen Fall einen dissipativen Prozeß, erzeugt also Entropie ($\Delta\dot{S}$). Diesen Sachverhalt verdeutlicht Abbildung 24 (für den Fall, daß beide benachbarten C-Felder exakt den gleichen Systemzustand aufweisen, hat das nicht reibungsbehaftete R-Feld in der Tat reversiblen Charakter). Dem Prinzip von Ursache und Wirkung folgend, steht außer Frage, daß diese Entropieerzeugung keinesfalls dem das R-Feld speisenden C-Feld zugeführt werden kann (Reibung, Wärmeleitung und Druckausgleich wurden getrennt behandelt), sondern dem Ausflußentropiestrom \dot{S}_{aus} überlagert werden muß (Abb. 25).

Betrachtet man das entstandene Modell (Abb. 24) genauer, so stellt man fest, daß die sechs Variablen der Eingangs-Bonde ein in sich stimmiges System darstellen (d.h. aus jeweils drei dieser sechs Variablen lassen sich die anderen drei eindeutig bestimmen, solange eine Aufspaltung in interne und externe Variablen möglich ist). Offenbar gilt dies jedoch nicht für die Ausgangsgraphen: Läßt man für einen Moment die Entropieerzeugung ($\Delta\dot{S}$) außen vor, so findet sich, daß die drei Stromgrößen (\dot{M} , \dot{S} und $q = \dot{V}$) immer noch den spezifischen Systemzustand des Eingangssystemes repräsentieren. Die drei Potentialgrößen (T_2 , p_2 und g_2), vom Ausfluß-C-Feld übernommen, scheinen dazu jedoch

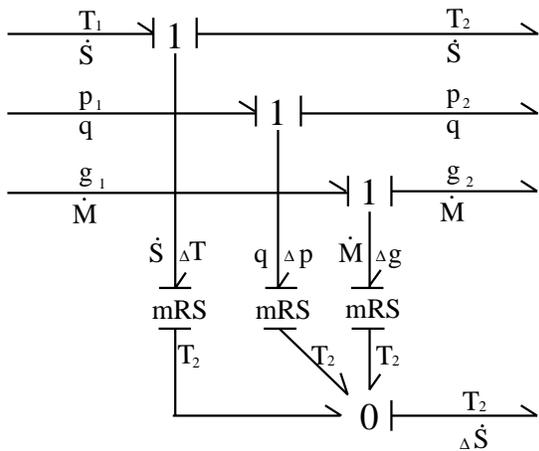


Abbildung 24: Das Widerstandsfeld in prinzipieller Darstellung

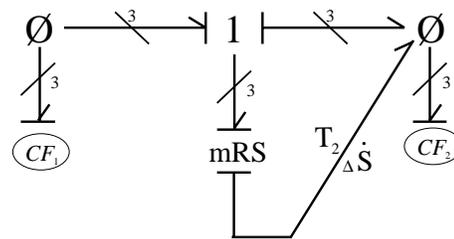


Abbildung 25: Icon-Darstellung des Widerstandsfeldes aus Abb. 24 in funktionalem Zusammenhang

nicht zu passen, da sie im allgemeinen einen anderen spezifischen Zustand repräsentieren. Da $\{T,p\}$ nur indirekte Variablen sind, d.h. diese vom CF-Element bestimmt werden, wird durch diese Darstellung gezeigt, was passiert, ohne (durch die scheinbar inkompatiblen Zustände) negative Auswirkungen zu haben. Anschaulich interpretiert zeigt Abb. 24 nämlich das Folgende: Dem System mit dem durch $\{T,p\}$ repräsentierten spezifischen Zustand θ_2 wird die Menge \dot{M} mit dem durch $\{v,s\}$ repräsentierten spezifischen Zustand θ_1 zugeführt.

Bedenkt man, daß das R-Feld derart konzipiert werden sollte, daß es den Betrieb in beide Flußrichtungen ermöglicht, so ergibt sich das Gesamtmodell des einfachen Widerstandsfeldes wie in Abb. 26 gezeigt. Sw steht hierbei für Switch (Schalter mit den Zuständen an und aus). Die Kopplung von Sw und \overline{Sw} , wobei $\overline{Sw} = NOT(Sw)$ gilt, bewirkt, daß der in Flußrichtung gelegene jeweils zweite Sw - mRS -Zweig abgeschaltet und damit aus dem System genommen ist. Dies hat zur Folge, daß die mittlere 0-Junktion funktionell mit der 0-Junktion des sich in Ausflußrichtung befindlichen C-Feldes vereinigt wird.

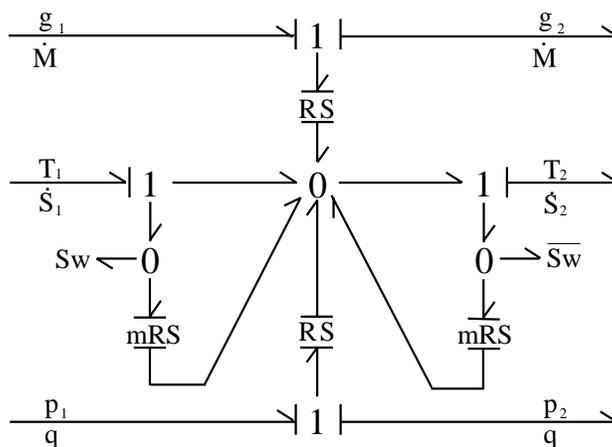


Abbildung 26: Das Widerstandsfeld unter Berücksichtigung verschiedener Strömungsrichtungen

Abschließend sollte noch angefügt werden, daß hinter Widerstandselementen, die in Abhängigkeit einer oder mehrerer Bedingungen betrieben werden, korrekterweise ein Modell stehen sollte, das in Abhängigkeit obiger Bedingungen unterschiedliche Widerstandselemente ansteuert (Abbildung 27 zeigt den Fall für eine entweder-oder-Bedingung). Diese Feinheit hat auf das weitere Vorgehen jedoch keinerlei Auswirkung und wird daher zukünftig übergangen werden.

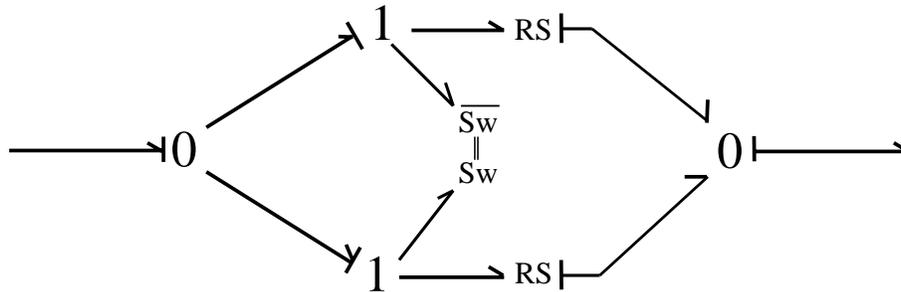


Abbildung 27: Interne Bondgraphenrepräsentation des für verschiedene Funktionsbereiche verallgemeinerten RS-Elementes.

6.3 Kompressible Medien

Betrachten wir kompressible Medien, so müssen wir zusätzlich die Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 F}{\partial t^2} = \sigma \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} \quad (6.7)$$

bzw.

$$\frac{\partial^2 \dot{x}}{\partial t^2} = \sigma \cdot \frac{\partial^2 \dot{x}}{\partial z^2} \quad (6.8)$$

berücksichtigen. Dabei handelt es sich um eine partielle Differentialgleichung (PDE) in den beiden unabhängigen Variablen t (Zeit) und z (Ort). Um diese Differentialgleichung als Bondgraph zu repräsentieren, bedarf es der Diskretisierung derselben nach dem Ort. Die Approximation der zweiten Ableitungen führt auf

$$\frac{\partial^2 F(t, z_i)}{\partial z^2} \approx \frac{F(t, z_{i+1}) - 2 \cdot F(t, z_i) + F(t, z_{i-1}))}{(\Delta z)^2} \quad (6.9)$$

z_i steht dabei repräsentativ für einen beliebigen Wert von z , mit $i = 1..N$ und $z_{i+1} = z_i + \Delta z$.

Unter Verwendung dieser Transformation läßt sich Gleichung 6.7 auch schreiben

$$\frac{\Delta z^2}{\sigma} \cdot \frac{\partial^2 F_i(t)}{\partial t^2} = [F(t, z_{i+1}) - 2 \cdot F(t, z_i) + F(t, z_{i-1})] \quad (6.10)$$

$$= [F(t, z_{i-1}) - F(t, z_i)] - [F(t, z_i) - F(t, z_{i+1})] \quad (6.11)$$

Mittels der zu der in Abbildung 28 dargestellten Schaltung gehörenden Gleichung

$$\frac{d\dot{x}_i}{dt} = \frac{1}{I} [F_i - F_{i+1}] \quad (6.12)$$

ergibt sich daraus offensichtlich

$$\frac{(\Delta z)^2}{\sigma} \cdot \frac{\partial^2 F_i(t)}{\partial t^2} = I \cdot \frac{d\dot{x}_{i-1}}{dt} - I \cdot \frac{d\dot{x}_i}{dt} \quad (6.13)$$

Nach Integration über die Zeit erhält man dann die zu der in Abbildung 29 gezeigten Schaltung gehörende Gleichung

$$C \cdot \frac{dF_i(t)}{dt} = \dot{x}_{i-1} - \dot{x}_i \quad (6.14)$$

Dies bedeutet, daß sich die Wellengleichung - wie Abbildung 30 zeigt - in guter Näherung als unendliche Folge von Induktivitäten und Kapazitäten darstellen läßt. Die SE-Elemente in Abbildung 30 stellen die potentielle Energie dar, wohingegen die Induktivitäten - wie man durch Integration von Gleichung 6.12 leicht zeigen kann - die kinetische Energie darstellen.

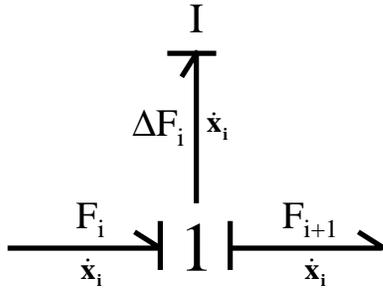


Abbildung 28: Induktivität an einfach belegter Einsjunktion

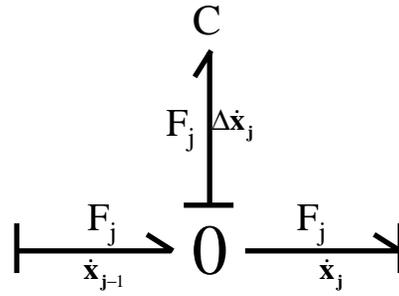


Abbildung 29: Kapazität an einfach belegter Nulljunktion

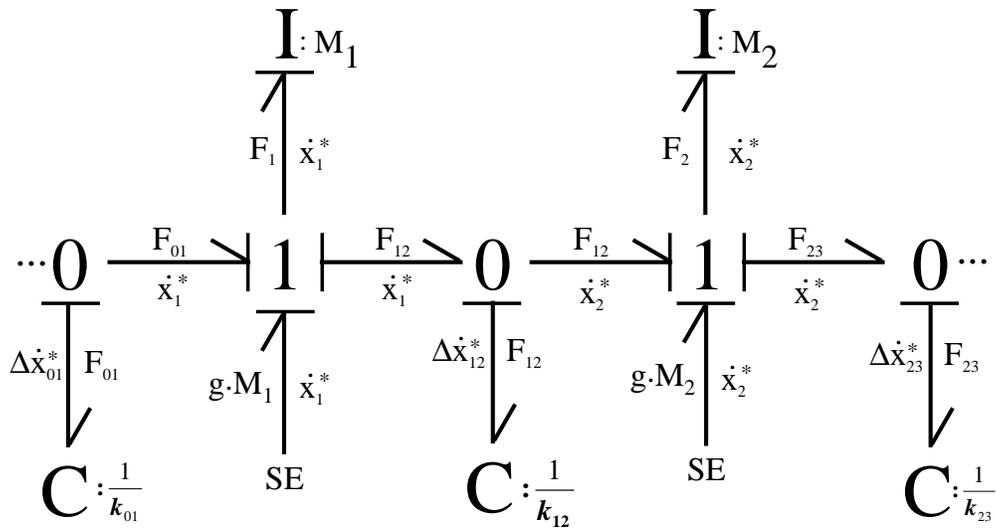


Abbildung 30: Wellengleichung

Durch den Vergleich der Gleichungen 6.13 und 6.14 erhält man:

$$\sigma = \frac{C}{I} \cdot (\Delta z)^2 \quad (6.15)$$

$C = \frac{1}{k}$ ist dabei das Maß der Kompressibilität und I nach Newton ($F = M \cdot \ddot{x}$) die Masse. Da σ die Einheit $\frac{m^2}{s^2}$ besitzen muß, bedeutet dies, daß die Kompressibilität k die Einheit $\frac{kg}{s^2}$ besitzt.

In Abbildung 31 wurde die Wellengleichung dem bisherigen RF-Transportsystem zugefügt. Letzteres ist in der oberen, ersteres in der unteren Hälfte dargestellt. Von der sich im Inneren des RF-Elementes befindlichen Volumenfluß-Einsjunktion führt nun ein weiterer Bond ab, der - über einen Transformer geführt - und unter Berücksichtigung der Impulsbilanz

$$\Delta p \cdot A = \Delta \dot{x} \cdot \dot{M} \quad (6.16)$$

in den mechanischen Energiestrang einkoppelt.

Der aufmerksame Leser wird zu Recht fragen, wie es denn sein könne, daß die als ortsfest angenommenen CF-Elemente nun plötzlich eine Geschwindigkeit \dot{x}^* besitzen könnten. Selbstverständlich ist \dot{x}^* nicht die Geschwindigkeit des CF-Elementes, sondern ein auf die im CF-Element gespeicherte Masse bezogenes Maß der in der Parzelle befindlichen mechanischen Energie.

Eine Geschwindigkeit, die keine ist, eine Kraft, die für eine Bewegung steht und eine Einsjunktion mit zugehöriger Induktivität, wo man eigentlich eine zum CF-Element passende Anordnung aus Nulljunktion und Kapazitätivität erwartet hätte, erscheint summa summarum doch recht verwirrend.

Glücklicherweise gibt es keine bondgraphen-inhärente Verteilung der Effort- und Flowvariablen, d.h. im Prinzip ist es gleichgültig, ob man die Geschwindigkeit als Strom und die Kraft als Potential definiert, oder umgekehrt. Daher ist es auch nicht weiter verwunderlich, daß die beiden Formen ineinander überführbar sind. Man spricht in diesem Zusammenhang von *Dualisierung*¹⁰. Wie sich die einzelnen Bondgraphenelemente bei einer Dualisierung ändern, zeigt nebenstehende Tabelle.

„normaler“ Bond	dualisierter Bond
e	f
R	G
C	I
SE	SF
TF	TF
GY	GY
Null-Junktion	Eins-Junktion

Das Ergebnis dieser Dualisierung ist in Abbildung 32 dargestellt.

Damit wurde zwar die etwas seltsam anmutende Elementanordnung (0- zu 1-Junktion und I- zu CF-Element) ebenso beseitigt, wie die konfuse Bondvariablenzuordnung (ein Potential, das eigentlich ein Strom ist und vice versa), nicht aber die Einheiten der Bondvariablen und damit das Manko, daß die Potentialvariable als Geschwindigkeit und die Stromvariable als Kraft erscheint. Abhilfe könnte durch die von Rosenberg als *Symplectic Gyration* bekannte Transformation (vgl. hierzu [27]) bringen. Dabei handelt es sich um Gyrationen, deren Übertragungsziffer gerade gleich eins ist und damit nichts anderes tun,

¹⁰Eine ausführliche Einführung in die Technik der Dualisierung ist in [4] zu finden

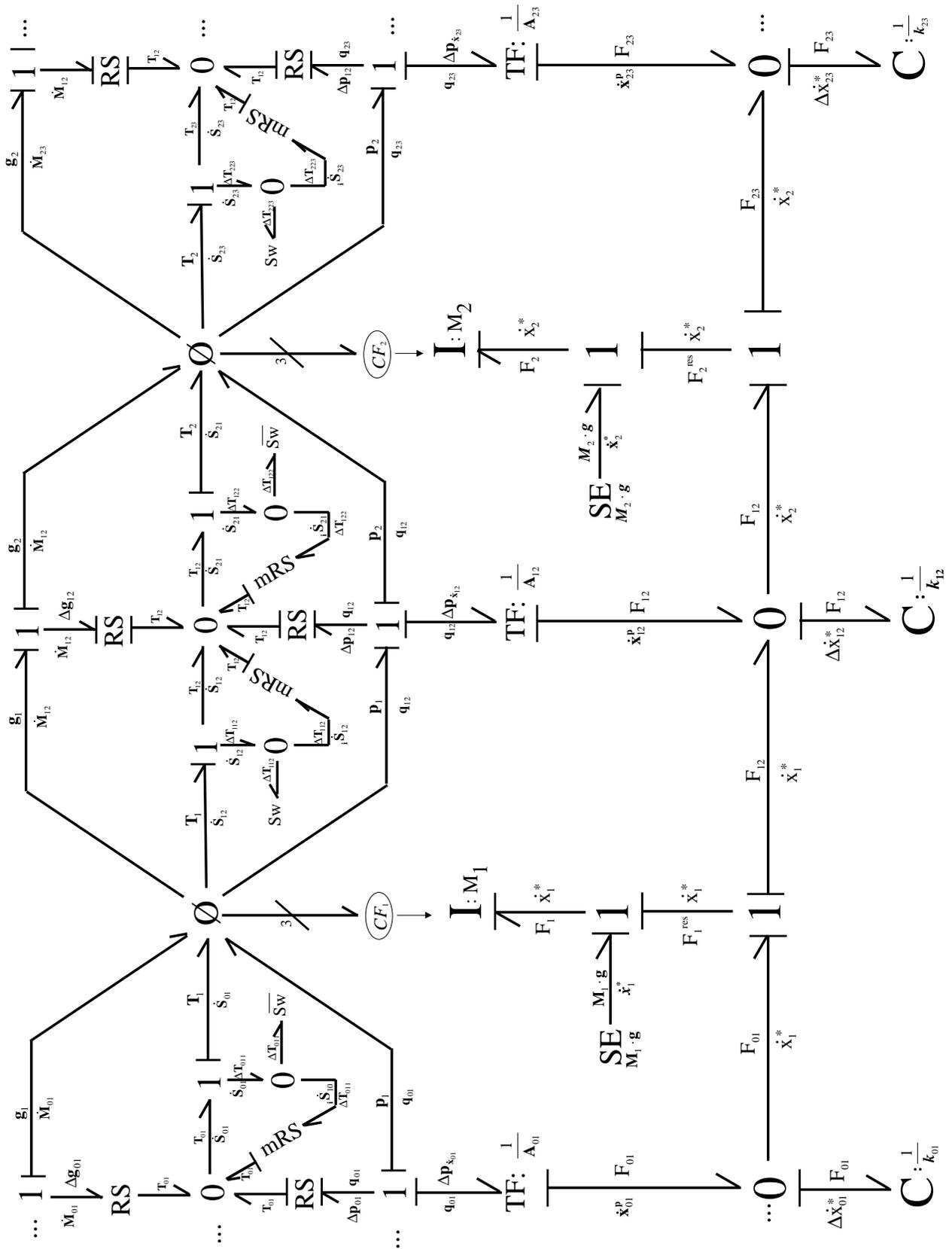


Abbildung 31: Um den mechanischen Anteil erganztes RF-Modell

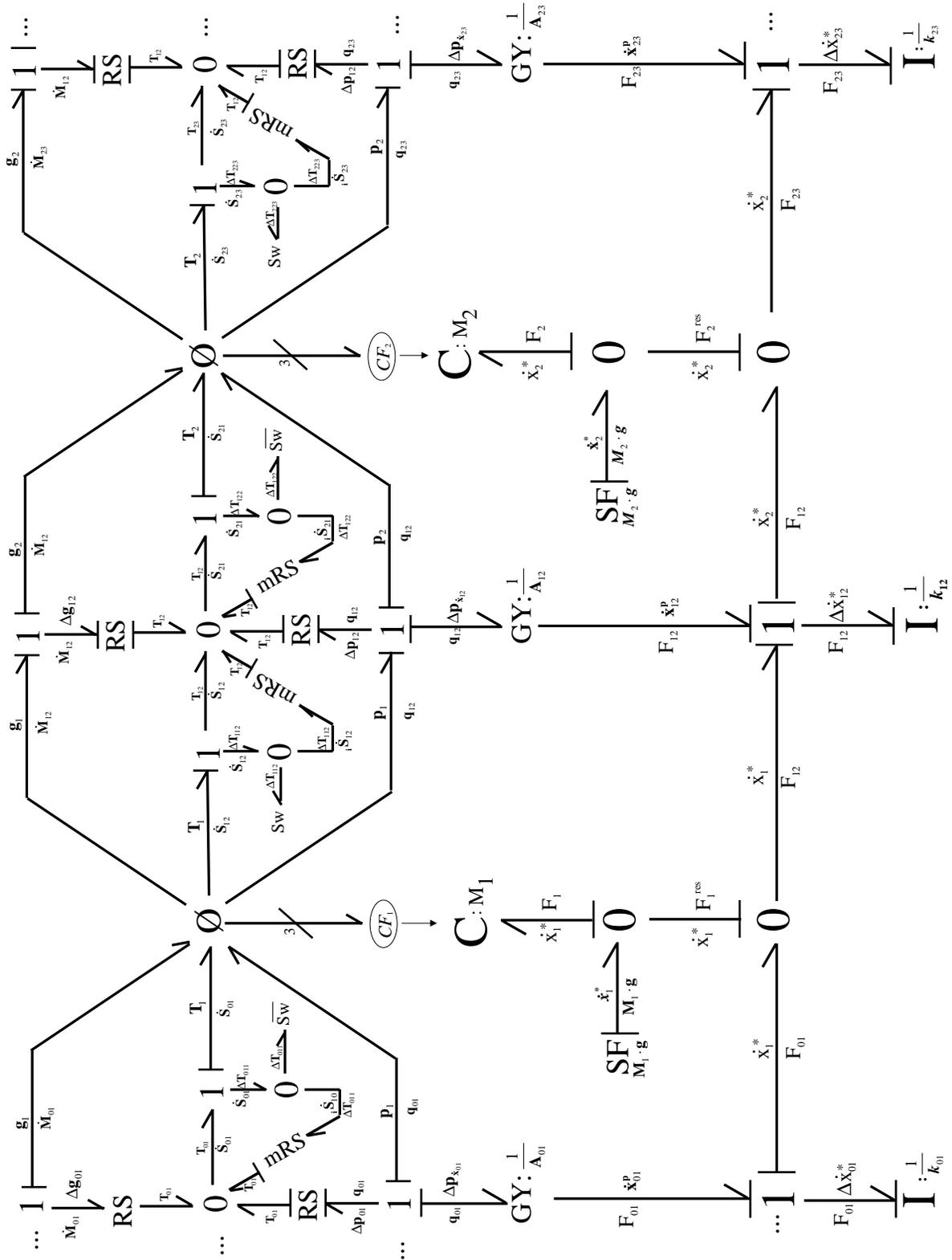


Abbildung 32: Dualisierte Variante des Modelles aus Abbildung 31

als Potential- und Stromvariable zu tauschen. Zu beachten bleibt lediglich, daß ein solcher Symplectic Gyrator natürlich vor jedem Speicherelement eingefügt werden muß, um den physikalischen Sachverhalt nicht zu ändern.

Ein kleines Manko bleibt jedoch auch dabei enthalten: die auftretenden Geschwindigkeiten \dot{x}_i^* sind noch immer lediglich ein auf die im CF-Element gespeicherte Masse bezogenes Maß der in der Parzelle befindlichen mechanischen Energie und beinhalten somit nur indirekt Informationen über den von einer zur nächsten Parzelle geführten Massenstrom. Um dies zu ändern, wurden sämtliche Symplectic Gyrotoren durch Transformatoren ersetzt, deren Übertragungsfunktion gleich dem adjunkten Massenstrom ist. Das durchaus zufrieden stellende Ergebnis dieser Transformationen zeigt Abbildung 33. Allerdings offenbart sich dem aufmerksamen Leser auch das Problem dieses Kunstgriffes: Keiner der Masseströme darf Null werden, d.h. es gilt, daß sowohl $\dot{M}_{ij} \neq 0$, als auch die Summe aller am i-ten C-Feld resultierenden Ströme $\dot{M}_i \neq 0$ sein muß.

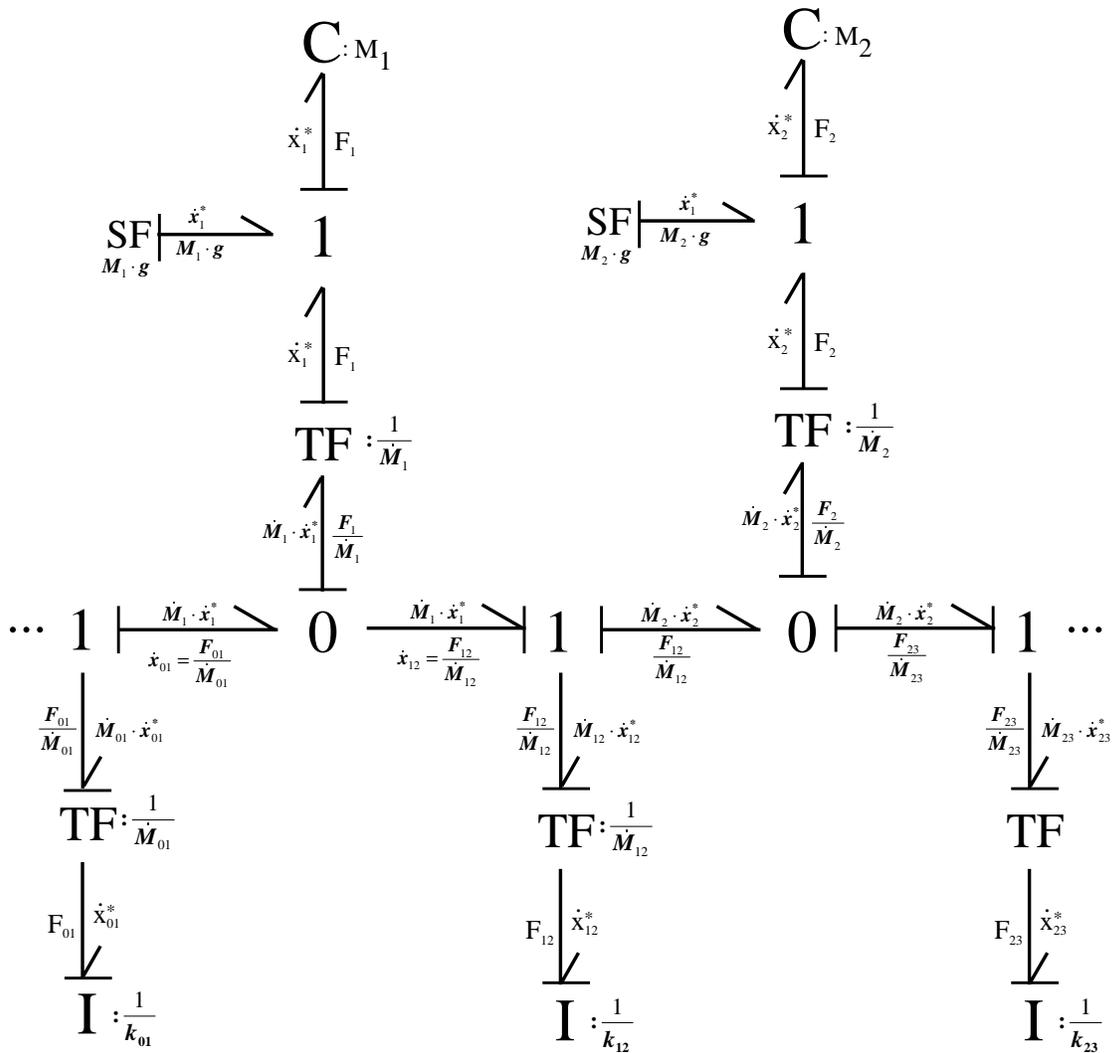


Abbildung 33: Abbildung 30 in transformierter Form.

Damit läßt sich ein von einem inkompressiblen Stoff mit konstanter Geschwindigkeit durchflossenes Rohr gleichbleibenden Querschnittes natürlich nicht mehr modellieren. Allerdings ist für dessen Modellierung auch die Wellengleichung bedeutungslos.

Betrachten wir dennoch das sich aus der Zusammensetzung von Wellengleichung und RF-Modell ergebende System (vgl. Abbildung 34). Die darin auftretenden Geschwindigkeiten repräsentieren nun erwartungsgemäß Geschwindigkeiten und die Kräfte Potentialkräfte. Schön zu sehen ist nun auch, daß ein durch das Rohr strömender Volumenstrom q eine Potentialdifferenz und eine Geschwindigkeit eine Druckdifferenz erzeugt (Bernoulli), was selbstverständlich auch schon für das nicht transformierte Modell aus Abbildung 32 galt. Bleibt zu erwähnen, daß das nun geschaffene Massentransportsystem - ob mit oder ohne Transformation spielt dabei keine Rolle - selbstverständlich die gleiche Funktionalität besitzt, wie alle anderen bisher eingeführten Elemente, d.h. an einem CF-Element können beliebig viele „Rohre“ in Form von Massentransportsystemen angeschlossen sein.

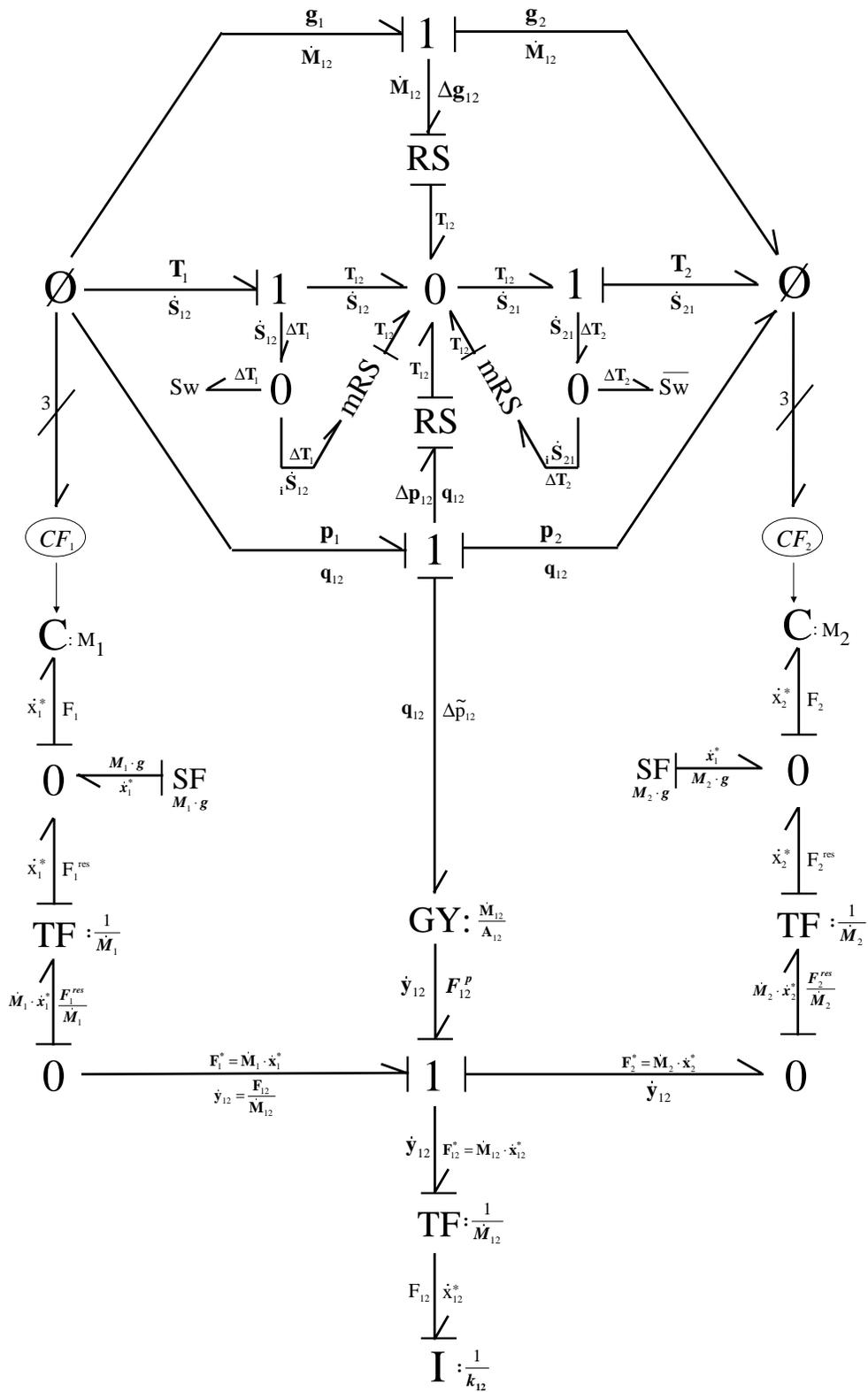


Abbildung 34: RF-Wellengleichungsmodell mit visuell klaren Bondvariablen

6.4 Reibung

Bisher wurde davon ausgegangen, daß die Ströme mit einer entweder fest vorgegebenen oder aus einer der drei Potentialdifferenzen ermittelten Geschwindigkeit reibungsfrei durch das System geführt werden. Wo Materie bewegt wird, ist jedoch immer Reibung vorhanden, weshalb das Strömungsmodell auch entsprechend erweitert werden muß. Die in strömenden Medien auftretende Reibung ist eine komplexe Funktion verschiedenster Parameter (z.B. Rohrgeometrie, Geschwindigkeit, Viskosität, Strömungsverhalten).

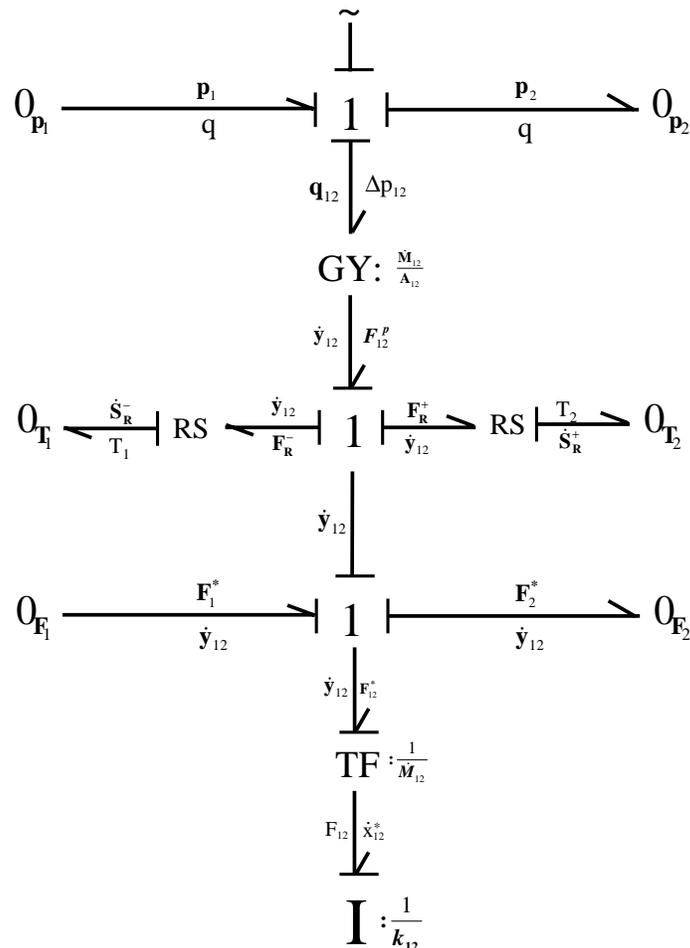


Abbildung 35: Reibung

Da Reibung ein mechanisches Phänomen ist, sollte diese auch im Strang der mechanischen Energieflüsse abgekoppelt werden (Abbildung 35). Daß es sich dabei um die Eins-Junktion zwischen den Kapazitäten handeln muß, liegt auf der Hand, und die im Volksmund als „Reibkraft“ bezeichnete Wirkung der Reibung findet eine entsprechende Interpretation (F_R^+ bzw. F_R^-). Ob die Reibwärme nun lediglich flußabwärts abgeführt wird (\dot{S}_R^+), oder ob - ähnlich der Wärmeleitung - ein Teil dem flußaufwärts befindlichen C-Feld zugeführt wird (\dot{S}_R^-), soll hier nicht weitergehend erörtert werden.

6.5 Verallgemeinertes Austauschelement (VAT)

In der Praxis hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die einzelnen Transport- und Austauschphänomene abstrakt als ein einziges Element (VAT) darstellen zu können (Abbildung 36). Dabei muß im Einzelfall angegeben werden, welche Phänomene sich genau im jeweiligen VAT befinden (durch Nullsetzen von Verstärkungen läßt sich selbst in einem allgemeinen Modul jede beliebige Einzelkomponente eliminieren).

Im Folgenden sind die wichtigsten Gleichungen des Spezialfalles - eines lediglich aus Konduktion (Wärmeleitung CD), Druckvolumenausgleich (DVA) und einfachem Massentransport (RF) bestehendes VAT - gegeben.

$$q_{RF} = \frac{\dot{M}}{\rho} \quad (6.2)$$

$$q_{DVA} = R_{DVA} \cdot (p_1 - p_2) \quad (5.2)$$

$$q = q_{RF} + q_{DVA} \quad (6.17)$$

$$\dot{S}_{CD} = G_{CD} \cdot (T_1 - T_2) \quad (6.18)$$

$$\dot{S}_i^* = \frac{1}{T_i} \cdot \left((T_1 - T_2) \cdot \dot{S}_{CD} + q \cdot \frac{p_1 - p_2}{2} \right) \quad (6.19)$$

$$\Delta \dot{S}T = q_R \cdot (p_1 - p_2) + \dot{M} \cdot (g_1 - g_2) \quad (6.20)$$

$$\dot{S}_1 = \begin{cases} \xi \cdot S_1 - \dot{S}_1^* + \dot{S}_{CD} & \text{für } \dot{M} > 0, \\ \frac{\Delta \dot{S}T + \dot{S}_2 \cdot T_2}{T_1} + \dot{S}_1^* + \dot{S}_{CD} & \text{andernfalls} \end{cases} \quad (6.21)$$

$$\dot{S}_2 = \begin{cases} \xi \cdot S_2 - \dot{S}_2^* + \dot{S}_{CD} & \text{für } \dot{M} < 0, \\ \frac{\Delta \dot{S}T + \dot{S}_1 \cdot T_1}{T_2} + \dot{S}_2^* + \dot{S}_{CD} & \text{andernfalls} \end{cases} \quad (6.22)$$



Abbildung 36: Icondarstellung des verallgemeinerten Austauschelementes

6.6 Sonderfall: Konstantes CF-Volumen

Nehmen wir nochmals das Beispiel der Menge Θ (Seite 37). In diesem Beispiel wurde ein Teil des Systemes $(\tilde{M}, \tilde{V}, \tilde{S})$ „abgeschnitten“. Das verbleibende System ist repräsentiert durch

$$\begin{bmatrix} T \\ p \\ V^* = V - \tilde{V} \\ M^* = M - \tilde{M} \\ S^* = S - \tilde{S} \end{bmatrix}.$$

Nimmt man jetzt an, daß man es z.B. mit einem durchströmten Rohr oder einer Gasflasche zu tun hat, so will man, daß das Restsystem selbstverständlich wieder dasselbe Volumen einnimmt, wie das ursprüngliche Gesamtsystem (zumindest solange das Element nicht als inkompressibel angenommen wurde oder aus sonstigen Ursachen ein Grund dafür bestehen könnte, daß das Element nicht bereit wäre, sich auszudehnen). Insofern wird es einen zweiten Schritt geben müssen, in dem das Restsystem wiederum auf das Ausgangsvolumen ausgedehnt wird. Da wir in unserem Gedankenmodell keinen Kontakt zur Außenwelt vorgesehen haben, sich die Masse nicht verändern kann, aber die Energiebilanz erfüllt sein muß, erhält man eine Beschaltung des CF-Elementes, wie sie Abb. 37 zeigt. Die gesteuerte Stromquelle SF: $\tilde{q} = q$ führt dem CF-Element genau soviel Volumen zu (bzw. ab), wie über angeschlossene RF-Elemente abgezogen bzw. zugeführt wird. Die dabei umgesetzte Energie kann wegen der verbleibenden Energiebilanz

$$0 = P + \dot{Q} \quad (6.23)$$

nur mit der Temperatur-Entropie-Seite des CF-Elementes ausgetauscht werden.

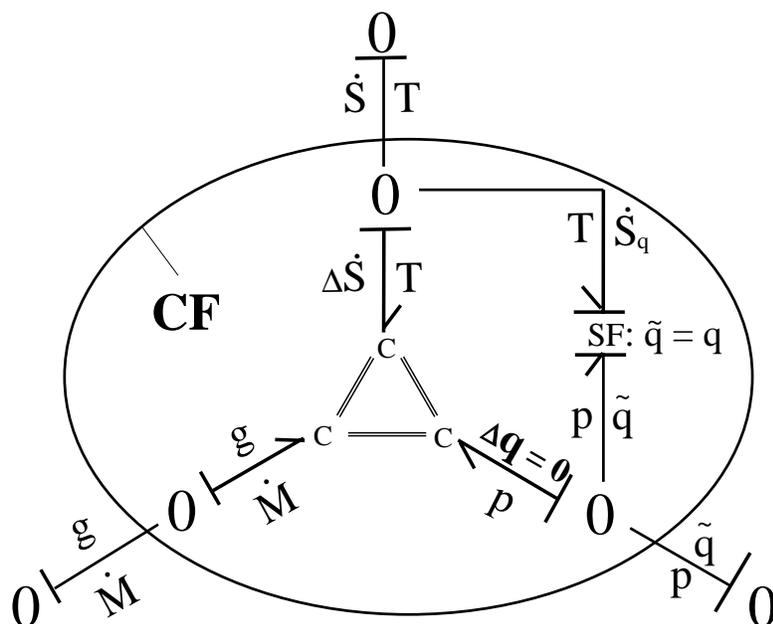


Abbildung 37: Bondgraphenrepräsentation der CF-Beschaltung für konstantes Volumen

7 Modellierung verschiedener Phasen

Seither haben sich die C-Felder eines Modelles lediglich durch eine Ortskoordinate unterschieden. Prinzipiell könnten Mehrphasensysteme in der gleichen Art und Weise modelliert werden, da die Bondgraphen-Topologie (durch R-Felder verbundene C-Felder) auch im Mehrphasensystem erhalten bleibt. Der neuen Situation angepaßt werden müßte lediglich die interne Gestalt der einzelnen C-Felder, indem z.B. Phasenübergangsdaten hinterlegt werden müßten.

Ein solcher Ansatz würde jedoch das Modell erneut komplexer werden lassen und würde die Möglichkeit nehmen, die einzelnen Phasen getrennt zu analysieren. Besonders in den im Kapitel 8 zu behandelnden Mehrstoffsystemen macht die Trennung der Phasen Sinn, da die unterschiedlichen Elemente der jeweiligen Phase in engerem Kontakt stehen, als die einzelnen Phasen jedes (Einzel-)Elementes. Aus diesen Gründen wird im Folgenden für jede Phase jedes Elementes ein eigenes CF-Element eingeführt und diese entsprechend miteinander verbunden.

Diese Grundsatzentscheidung beinhaltet die Frage, wie die einzelnen C-Felder eines Elementes miteinander verbunden werden sollen, bzw. wie Phasengrenzübergänge im allgemeinen im so entstehenden Bondgraph modelliert werden können.

Wie zuvor bedarf es dreier - im Stile eines verallgemeinerten Austauschelementes parallel geschalteter - Elemente zur „Überbrückung“ der Phasengrenze. Auch können die Bondgraphen-Elemente für den Druck- und Temperatenausgleich übernommen werden. Es ist konsequent, den eigentlichen Phasenwechselprozess auf Basis des RF-Konzeptes zu modellieren, da es sich um dissipative Massentransportvorgänge handelt.

Wie bereits im Abstract angekündigt, wird kein Gebrauch von Gleichgewichtsannahmen gemacht werden, d.h. unterschiedliche Phasen können unterschiedliche Temperatur und unterschiedlichen Druck aufweisen (diese Unterschiede halten sich jedoch in Grenzen).

Es zeigt sich, daß dieser Ansatz die Modellierung deutlich vereinfacht und der Realität mit Sicherheit nicht ferner ist als die Gleichgewichtsannahme, da in der Natur lediglich in der Grenzschicht, in der der Phasenübergang stattfindet, ausgeglichene Verhältnisse herrschen, nicht aber zwischen den Phasen - es sei denn, man ließe das System ausreichend lange in Ruhe.

In den folgenden Teilen dieses Kapitels wird hauptsächlich der Phasenwechsel zwischen flüssiger und gasförmiger Phase - Verdampfung und Kondensation - diskutiert werden. Andere Phasenübergänge, wie z.B. Erstarrungs-, Schmelz- und Sublimationsvorgänge, können mit analogen Elementen realisiert werden, bringen also keinen weiteren Diskussionsinhalt.

Inhärent instabile Phänomene, wie z.B. überhitzte Flüssigkeit oder unterkühlter Dampf, existieren nur während einer Übergangsphase und erfordern einen statistischen Ansatz. Ähnliches gilt für das Sieden vor dem Erreichen des Sättigungszustandes.

Leider lassen sich derartige Phänomene, erst recht aber die Bestrebung, einen stabileren Zustand zu erreichen, lediglich statistisch bestimmen, nicht aber für einen genauen Zeitpunkt vorhersagen. Ein solcher Ansatz ist mit dem Konzept der Bondgraphen, das dieser Arbeit zugrunde liegt, leider nicht kompatibel. Mir ist insofern klar, daß das im Folgenden aufgezeigte Modell die Wirklichkeit nur annähern können, hoffe aber, es

so gestaltet zu haben, daß eine Verallgemeinerung zu einem späteren Zeitpunkte möglich sein wird.

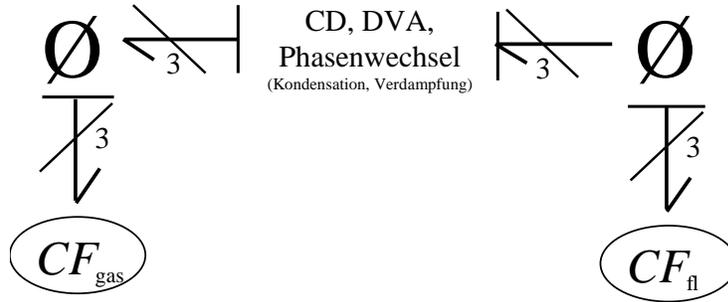


Abbildung 38: Prinzipdarstellung eines Zweiphasensystemes

7.1 Verdampfung und Kondensation

Verdampfung tritt hauptsächlich dann auf, wenn der Zustand einer Flüssigkeit über die Sättigungslinie hinaus ins Naßdampfgebiet hinein gezwungen wird. Verdampfung ist ein statistischer Vorgang, d.h. sie tritt immer in mehr oder weniger ausgeprägter Form auf und repräsentiert eine Reaktion der Flüssigkeitsmoleküle auf eine durch Kollision mit anderen Molekülen erforderte Anhebung des eigenen Energiezustandes.

Kondensation, das Gegenteil der Verdampfung, dient dem Gas als Möglichkeit einen stabileren Zustand zu erreichen. Sie tritt in Analogie zur Verdampfung dann auf, wenn sich der Zustand des Gases im Naßdampfgebiet befinden würde (der Konjunktiv verdeutlicht die theoretische Eigenschaft dieser These, da ein Gas, welches sich im Naßdampfgebiet befindet, bereits einen flüssigen Anteil enthält).

Modelliert man unterschiedliche Phasen eines Elementes mit eigenständigen C-Feldern, so benötigt man zur Phasentrennung ein Phasenübergangselement, das verdampfende Flüssigkeit vom den flüssigen Zustand repräsentierenden C-Feld zu dem den gasförmigen Zustand repräsentierenden C-Feld überführt. Dieses Element kann in Analogie zum allgemeinen RF-Element angesetzt werden, da die auftretenden Ströme auch hier durch Potentialdifferenzen getrieben werden.

Innerhalb des Naßdampfgebietes sind Druck und Temperatur nicht mehr unabhängig voneinander, d.h. man kann aus Kenntnis der einen Größe die andere bestimmen. Angenommen, der Sättigungsdruck wäre für eine bestimmte Temperatur ($p^{sat} = p(T)$) ermittelt worden; vergleicht man diesen mit dem im System herrschenden Druck, so lassen sich die folgenden Fälle unterscheiden (zur leichteren Verständlichkeit wurde der Druck dabei wieder positiv angenommen).

- Zustand flüssig
 - $p^{sat} \leq p_{fl}$: Der Zustand der Flüssigkeit befindet sich außerhalb des Naßdampfgebietes. Aus Gründen der Modellierbarkeit wird angenommen, daß keine Verdampfung stattfindet. Da statistische Molekülbewegungen lediglich zu kleinen Verdampfungsmengen führen, kann dieses Phänomen genau dann vernachlässigt werden, wenn die Simulationszeit nicht übermäßig lang ist.
 - $p^{sat} > p_{fl}$: Die Flüssigkeit ist gesättigt (bzw. übersättigt), und Verdampfung kann beobachtet werden.
- Zustand gasförmig
 - $p^{sat} \geq p_{gas}$: Das Gas ist zu warm, um zu kondensieren. Statistische Kondensationsvorgänge können mit Sicherheit vernachlässigt werden, da sie grundsätzlich kleinere Auswirkungen haben, als statische Verdampfungsvorgänge (s.o.). Ein Phasenübergang findet also nicht statt.
 - $p^{sat} < p_{gas}$: Die Taulinie ist erreicht / überschritten. Im ausreichend gestörten System (die Anwesenheit des störenden Schmetterlings wird vorausgesetzt) wird Flüssigkeit ausfallen.

Nimmt man einen linearen Zusammenhang zwischen der Druckdifferenz Δp und dem jeweiligen Massenstrom an, so ergeben sich die zugehörigen Gleichungen 7.1 und 7.2. Selbstverständlich hätte man diese Gleichungen auch auf Basis der Sättigungstemperatur $T^{sat} = T(p)$ schreiben und somit einen Vergleich mit der jeweils im System herrschenden Temperatur (statt dem Druck) vornehmen können.

$$\dot{M}_{verd} = \begin{cases} 0 & \text{falls } p \geq p^{sat}, \\ 0 & \text{falls } M_{fl} = 0, \\ R_v \cdot (p^{sat} - p) & \text{sonst} \end{cases} \quad (7.1)$$

$$\dot{M}_{cond} = \begin{cases} 0 & \text{falls } p \leq p^{sat}, \\ 0 & \text{falls } M_{gas} = 0, \\ R_c \cdot (p - p^{sat}) & \text{sonst} \end{cases} \quad (7.2)$$

Eine andere - durchaus gangbare - Modellierung wurde von Thoma [32] vorgeschlagen. Er ermittelte den über die Phasengrenze entstehenden Massenstrom direkt als lineare Funktion der Differenz der chemischen Potentiale $\Delta\mu$ zweier Phasen des gleichen Elementes (vgl. Abb. 39). Dieser Ansatz würde es uns ersparen, das Phasenübergangselement mit Informationen über den Sättigungsdruck (bzw. die Sättigungstemperatur) auszustatten. Leider wird dieser scheinbare Vorteil dadurch kompensiert, daß die chemischen Potentiale beider Phasen bekannt sein müssen, was durchaus lästig ist, da sich die chemischen Potentiale beim Phasenübergang ändern. Darüberhinaus müßte berücksichtigt werden, daß eine der beiden Phasen vorübergehend gar nicht existiert und somit ein Vergleich der Potentiale nicht möglich ist. Schlimmer noch, die Berechnung des chemischen Potentials einer gerade verschwunden Phase ist faktisch unmöglich, da in diesem Augenblick die statistischen Effekte dominant werden.

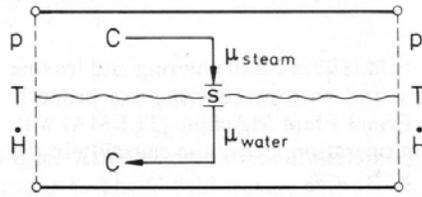


Abbildung 39: Schnitt durch ein Rohr mit angenommener Grenzschicht zwischen zwei Phasen: Dampf und Wasser. Nach Thoma [32] würde der Austausch als Funktion der Differenz der chemischen Potentiale erfolgen. Die Abbildung wurde der zugehörigen Literatur entnommen.

Soviel mir bekannt ist, beschränkte sich Thoma darauf, diesen Modellausschnitt zu skizzieren, ohne ihn jemals im Weiteren zu vervollständigen oder eingehend zu diskutieren. Desweiteren fehlt der Vermerk, daß Temperatur- und Druckausgleich zwischen zwei Phasen unabhängig vom Phänomen des Phasenwechsels auftreten, völlig. Ungeklärt ließ Thoma außerdem die Frage (er stellte sie nicht einmal) nach dem zugehörigen Volumenstrom. Um diese Frage zu beantworten, müßten selbst unter Verwendung des Thoma'schen Modellansatzes Zustands(-sättigungs)-tabellen verwendet werden.

Verdampfungs- und Kondensationsvorgängen ist es - ebenso wie dem R-Feld - nicht gestattet, die Systemmasse zu verändern, d.h. der die flüssige Phase verlassende Massenstrom muß gleich groß sein, wie der in der gasförmigen Phase ankommende und vice versa. Diese Tatsache muß auch für das Volumen gelten, falls das System, in dem der Phasenwechsel stattfindet, geschlossen ist.

Verläßt ein Massenstrom die Flüssigkeit, um sich in Gas zu wandeln, so besitzt er das spezifische Sättigungsvolumen v_{fl}^{sat} , das der aktuell im System herrschenden Temperatur entspricht (hätte man zuvor mit dem Sättigungsdruck statt mit der Sättigungstemperatur gerechnet, so müßte man nun das dem im System herrschenden Druck entsprechende spezifische Sättigungsvolumen verwenden). Das spezifische Sättigungsvolumen ist jedoch kleiner als das spezifische Volumen des flüssigen Systems (wenn auch kaum), da $p^{sat} > p_{fl}$. Wird dadurch ein stabiler Gleichgewichtszustand erreicht, oder aber das Restsystem weiter destabilisiert¹¹?

Kaum anzunehmen ist, daß es in der Natur ein Phänomen wie den Phasenwechsel geben sollte, ohne daß sich dadurch nicht eine Stabilisierung des eigenen Zustandes des Elementes erreichen ließe. Was also geschieht mit der bisher noch nicht diskutierten Flußgröße - der Entropie - im Zuge der Verdampfung? Wie alle Massenflüsse führt auch die Masse, welche die flüssige Phase verläßt, ihre eigene Entropie mit sich. Dies allein würde aber nicht genügen, um die beobachteten Phänomene zu erklären. Irgendwoher muß die Aktivierungsenergie kommen, die es der Flüssigkeit ermöglicht, zu verdampfen und somit einen deutlich höheren Energiezustand zu erreichen.

¹¹Interessant ist in diesem Zusammenhang ein Blick auf die - nicht modellierte - statistisch vorhandene Verdampfung vor dem Erreichen der Sättigungslinie ($p^{sat} < p_{fl}$). Dem System wird dabei ein größeres Volumen entzogen, als es besitzt. Dies führt zu einer Erhöhung des Druckes, somit einer Stabilisierung der flüssigen Phase und entspricht damit der allgemeinen Vorstellung.

Die tägliche Erfahrung zeigt, daß die Flüssigkeit im Zuge einer Verdampfung abkühlt, was bedeutet, daß der Flüssigkeit (latente) Wärme entzogen wird. Die Literatur bezeichnet die zugehörige Enthalpie¹² gewöhnlich als Verdampfungsenthalpie r_0 .

$$h_{fl}(T, p) = h_{gas}(T, P) + r_0(T, p) \quad (7.3)$$

Dieser Energieentzug ist deutlich größer als die gewöhnlich mit der Masse entzogene Enthalpie und liegt um Zehnerpotenzen über der oben erläuterten Energiezuführung durch die unterschiedlichen spezifischen Volumina. Somit führt die Verdampfung in der Tat in einen Gleichgewichtszustand.

Ein kleines Zahlenbeispiel für Wasser bei $T=353.15$ K, $p=1$ bar soll dies verdeutlichen (Stoffdaten wurden aus [16] entnommen):

Sättigungsdruck p^{sat}	0,4736 bar
spez. Volumen v	$1029,03 \frac{m^3}{kg}$
spez. Sättigungsvolumen v_{fl}^{sat}	$1029,30 \frac{m^3}{kg}$
spez. Taupunktsvolumen v_{gas}^{sat}	$3410 \cdot 10^3 \frac{m^3}{kg}$
$p_{fl} \cdot (v_{fl}^{sat} - v_{fl})$	$27 \frac{kJ}{kg}$
spez. Enthalpie h_{fl}	$334,7 \frac{kJ}{kg}$
spez. Enthalpie h_{gas}	$2642,5 \frac{kJ}{kg}$
spez. Entropie s_{fl}	$1,075 \frac{kJ}{kg \cdot K}$
spez. Entropie s_{gas}	$7,609 \frac{kJ}{kg \cdot K}$
Änderung der spezifischen Entropie	$6,5341 \frac{kJ}{kg \cdot K}$
$T \cdot \Delta s$	$2308 \frac{kJ}{kg}$
Verdampfungsenthalpie $r_0 = h_{gas} - h_{fl}$	$2308 \frac{kJ}{kg}$

Tabelle 7.1 Ausgewählte Stoffdaten von Wasser bei $T = 353,15$ K, $p = 1$ bar

Damit läßt sich der bei der Verdampfung auftretende Entropiestrom angeben zu:

$$\xi_{verd} = \frac{\dot{M}_{verd}}{M_{fl}} \quad (7.4)$$

$$\dot{S}_{verd} = \xi_{verd} \cdot S_{fl} + \frac{\dot{M}_{verd}}{T_{fl}} \cdot r_0(T_{fl}) \quad (7.5)$$

Interessant ist es noch, einen Blick auf die andere Seite der Phasengrenze zu werfen und zu diskutieren, was dort geschieht. Das zugeführte spezifische Volumen v_{fl}^{sat} ist deutlich geringer als das spezifische Volumen der Gasphase, wodurch die Gasphase der flüssigen Phase angenähert wird und somit ebenfalls dem gemeinsamen Gleichgewichtszustand zusteuert. Die Verdampfungsenthalpie hat auf dieser Seite keinen weitergehenden Einfluß, da dieser Entropiegehalt bereits dem der Gasphase entspricht.

¹²Selbstverständlich ist die Verdampfungsenthalpie nicht Teil der freien Enthalpie, da diese eine Potentialgröße ist und somit nicht direkt von außen verändert werden kann.

Die Kondensation ist im Grunde die Umkehrung des Verdampfungsprozesses. Allerdings bilden Kondensation und Verdampfung keinen reversiblen Kreisprozeß, sondern beide Vorgänge sind irreversibel. Die Entropie, welche benötigt wird, um die Aktivierungsenergie für die Verdampfung aufzubringen, wird der flüssigen Phase entzogen, wohingegen diese Energie bei der Kondensation in der Gasphase verbleibt¹³.

Kondensation tritt auf, wenn der Gasdruck über den Taudruck steigt (letzterer entspricht dem Sättigungsdruck auf der Flüssigseite). Das zugehörige spezifische Taupunktvolumen ist somit weit größer als das spezifische Volumen des Gases. Angenommen, man würde den kondensierenden Massenstrom mit diesem Volumen ausfallen lassen, so würde man das Gas weiter destabilisieren, da der Druck weiter ansteigen würde. Der Flüssigkeitsseite würde dabei ein um Zehnerpotenzen zu großes Volumen zugeführt werden, das den Druck rapide abfallen lassen und eine beginnende Verdampfung auslösen könnte. Die dabei entstehende Druckdifferenz würde jedoch zum größten Teil über das viel schnellere, dem Phasenwechsel parallel geschaltete DVA-Element ausgeglichen und somit das „zuviel“ transportierte Volumen postwendend wieder zurück gesandt werden.

An dieser Stelle mag dem geneigten Leser klar werden, warum der Autor bei der Verdampfung auf der Verwendung des spezifischen Sättigungsvolumen beharrt hat, obwohl der Fehler dort minimal gewesen wäre. Durch Verwendung des spezifischen Sättigungsvolumen statt des spezifischen Taupunktvolumen¹⁴ ist es nun nämlich möglich, die Volumenströme des Kondensations- und Verdampfungselementes symmetrisch anzulegen und somit den Weg für eine sich neutralisierende Überlagerung der Volumenströme im Gleichgewichtszustand zu bereiten.

Damit wird dem Gas mit Sicherheit ein kleineres spezifisches Volumen entzogen, als es seinem aktuellen Zustand entspricht, wodurch der Druck in der verbleibenden Gasphase ansteigen kann und diese sich somit stabilisiert. Die flüssige Phase bekommt einen Massenstrom zugeführt, der ein größeres spezifisches Volumen aufweist als das Restsystem (falls dieses sich unterhalb der Sättigungsgrenze befinden sollte), wodurch der dortige Druck sinkt, die flüssige Phase somit der Dampfphase näher kommt und sich ein Gleichgewicht einstellen kann, bei dem sich die Verdampfungs- und Kondensationsströme gerade aufheben. Letzteres entspricht dem Falle, daß sich sowohl die Gas- als auch die Flüssigphase im Naßdampfgebiet „befindet“, das Phasenübergangselement operiert reversibel (in dieser Arbeit durch Nullsetzen aller resultierenden Ströme erreicht) und dem Betrachter erscheint keinerlei Bewegung mehr. Dies entspricht der Definition eines Gleichgewichtszustandes zwischen zwei Phasen und deckt auch das Artefakt der statistisch auftretenden Verdampfung ab, weil sich eben immer ein entgegengesetzter Kondensationsstrom aufbauen wird, ohne daß wir uns dessen bewußt sind.

¹³Dabei handelt es sich um eine stark vereinfachende Annahme. In der Realität laufen diese Prozesse in der - hier nicht modellierten - Phasengrenzschicht ab. Experimentellen Messungen zufolge ist dabei der Übergangskoeffizient zur flüssigen Phase deutlich größer als der zur gasförmigen. Am irreversiblen Charakter des „Kreisprozesses“ ändert dies jedoch nichts.

¹⁴Der Tau- und Sättigungspunkt fallen im Phasendiagramm bei Auftragung von p über T zwar zusammen, die zugehörigen Volumina unterscheiden sich jedoch ganz enorm.

$$q_{verd} = \dot{M}_{verd} \cdot v_{fl}^{sat}(T_{fl}) \quad (7.6)$$

$$q_{cond} = \dot{M}_{cond} \cdot v_{fl}^{sat}(T_{gas}) \quad (7.7)$$

$$q = \dot{M}_{verd} \cdot v_{fl}^{sat}(T_{fl}) - \dot{M}_{cond} \cdot v_{fl}^{sat}(T_{gas}) \quad (7.8)$$

Parallel zu diesen Effekten sorgt - wie bereits erwähnt - der durch das DVA hervorgerufene masselose Druckausgleich dafür, daß sich der Equilibriumszustand deutlich schneller einstellt, als dies nur mit Hilfe des Phasenwechsels möglich wäre. Das Konduktionselement (CD) hält die Temperatur von Gas- und Flüssigphase ungefähr gleich und glättet so u.a. bei der Modellierung induzierte Fehler (vgl. Fußnote 13).

Wie am Beispiel der Gleichgewichtsbewegungen aufgezeigt, ist es durchaus möglich, daß sowohl Kondensation als auch Verdampfung auftreten. Geht man davon aus, daß Gas- und Flüssigphase nicht den gleichen Zustand aufweisen, löschen sich diese beiden Phänomene nicht mehr aus, sondern sie überlagern sich nur insofern, als daß wir lediglich die mächtigere der beiden wahr nehmen werden. Unter Berücksichtigung dieses Artifaktes und mit Definition der Verdampfung als positivem und der Kondensation als negativem Strom ergibt sich unter Verwendung der Sprungfunktion

$$H(x) = \begin{cases} 1 & \text{für } x > 0, \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (7.9)$$

aus den Gleichungen (7.1) und (7.2)

$$\dot{M}_{verd} = R_v \cdot (p_{fl} - p^{sat}(T_{fl})) \cdot H(p_{fl} - p^{sat}(T_{fl})) \cdot H(M_{fl}) \quad (7.10)$$

$$\dot{M}_{cond} = R_c \cdot (p^{sat}(T_{gas}) - p_{gas}) \cdot H(p^{sat}(T_{gas}) - p_{gas}) \cdot H(M_{gas}) \quad (7.11)$$

$$\dot{M} = \dot{M}_{verd} - \dot{M}_{cond} \quad (7.12)$$

Sind beide Seiten in gleicher Weise gestört, kann man vermutlich $R_v = R_c$ setzen.

Die Gleichungen für die Entropieflüsse ergeben sich - mit Ausnahme der bereits diskutierten Verdampfungsenthalpie - in analoger Weise wie die des RF-Elementes. Mehr noch: zeichnet man die Bondgraphenrepräsentation dieses Elementes auf, so stellt man fest, daß es in der Tat keinen strukturellen Unterschied zum RF-Element gibt. Die Unterschiede sind lediglich in den hinterlegten Gleichungen zu finden.

$$\xi = \frac{\dot{M}}{M} \quad (6.3)$$

$$\Delta \dot{Q}_{mGS} = (g_{fl} - g_{gas}) \cdot \dot{M} + (p_{fl} - p_{gas}) \cdot q \quad (7.13)$$

$$\dot{S}_{fl} = \begin{cases} \xi \cdot S_{fl} + \frac{r_0(T_{fl})}{T_{fl}} \cdot \dot{M} & , \text{für } \dot{M} > 0 \\ \dot{S}_{gas} + \frac{\Delta \dot{Q}_{mGS} + (T_{fl} - T_{gas}) \cdot \dot{S}_{gas}}{T_{gas}} & , \text{sonst} \end{cases} \quad (7.14)$$

$$\dot{S}_{gas} = \begin{cases} \dot{S}_{fl} + \frac{\Delta \dot{Q}_{mGS} + (T_{fl} - T_{gas}) \cdot \dot{S}_{fl}}{T_{fl}} & , \text{sonst} \\ \xi \cdot S_{gas} - \frac{r_0(T_{gas})}{T_{gas}} & , \text{für } \dot{M} < 0 \end{cases} \quad (7.15)$$

7.2 Nebel und Blasen

Kein Zweifel, das diskutierte Modell ist noch stark vereinfacht, da es lediglich zwei getrennte Phasen berücksichtigt. Um Phänomene, wie Nebel- und Blasenbildung erfassen zu können, benötigt man vier C-Felder,

- CF flüssig, wie gehabt
- CF flüssig, aber fein in der Gasphase verteilt
- CF gasförmig, wie gehabt
- CF gasförmig, als kleine Bläschen in der flüssigen Phase,

wobei die vier CFs im „Kreisverkehr“ durch Kondensations-/Verdampfungselemente verbunden sind (vgl. Abb. 40).

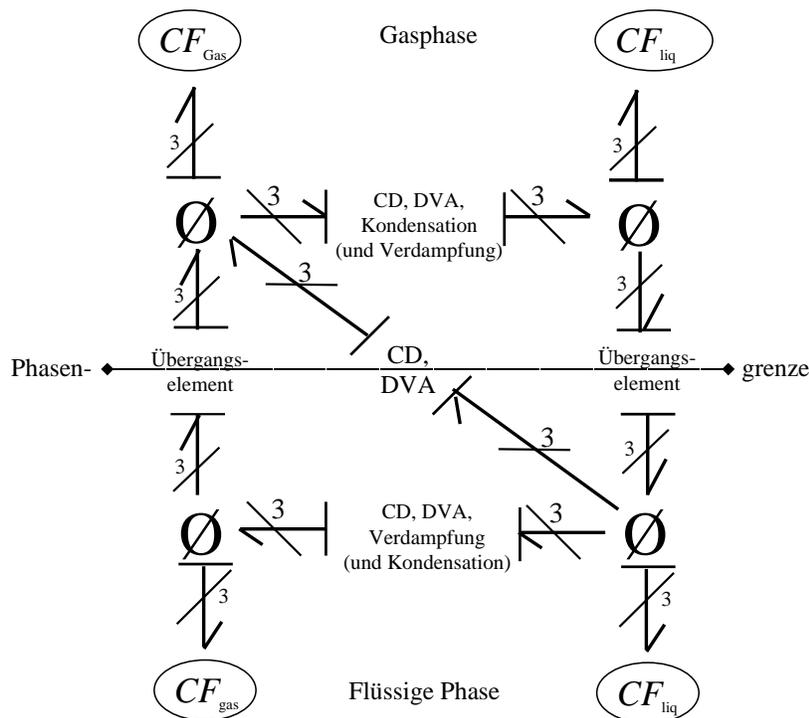


Abbildung 40: Modellierung einer Zweiphasenumgebung mit vier kapazitiven Feldern.

Bleibt die Frage, wann Nebel aus der Gasphase ausfällt und sich mit der flüssigen Phase vereinigt und wann die Bläschen sich von der flüssigen Phase trennen und mit der Gasphase vereinigen? Es kann davon ausgegangen werden, daß ein Nebelteilchen, das die Flüssigkeitsphase berührt, zum C-Feld der Flüssigkeit wechseln wird. Analog gilt für das Gasbläschen, das in Kontakt mit der Gasphase kommt, daß es zum C-Feld des Gases wechseln wird. Da sich die Gasphase in der Regel über der flüssigen Phase befindet, tut die Schwerkraft (bzw. der damit gekoppelte Auftrieb) ein Übriges, um diesen Austausch in Gang zu bringen bzw. aufrecht zu erhalten, indem Gasbläschen aufsteigen und Tröpfchen absinken werden.

In der jeweils „falschen“ Phase gehalten werden diese Teilchen durch Kohäsionskräfte zwischen den Elementen und - im Falle von Bläschen - Wänden (vgl. Kochtopfboden). Andererseits sind gerade Trennschichten jeglicher Facon eine willkommene Gelegenheit um sich zu trennen, falls man entlang von ihnen die eigene Phase erreichen kann. Alles in allem handelt es sich dabei um ein äußerst schwieriges Problem, das lediglich mit statistischen Mitteln modelliert werden kann, und soll daher hier nicht weiter behandelt werden.

7.3 Entstehung einer Phase

Ein weiteres, noch nicht diskutiertes Problem besteht darin, daß eine Phase zu einem bestimmten Zeitpunkt möglicherweise noch gar nicht existiert, d.h. erst gebildet werden muß. In diesem Fall wären (Partial-) Druck, Volumen, Masse und Gibbs'sche Enthalpie einer Phase identisch gleich Null, womit Temperatur und Entropie undefiniert wären. Um eine Division durch Null zu verhindern, müssen alle Gleichungen entsprechend abgesichert werden. Dies kann durch eine Kombination aus einem unteren Existenzgrenzwert ε und einer Boolean-Variable, welche die Existenz bzw. Nichtexistenz einer Phase anzeigt, erreicht werden¹⁵. Betrachtet man das Kondensations-/Verdampfungs-Element (KV) für den Fall, daß die Zielphase nicht existiert, so findet man, daß es rein reversibel wird, da der verdampfende bzw. kondensierende Stoffstrom nicht mit bereits vorhandener Masse eines anderen Potentials vermischt werden muß. Für diesen Bruchteil einer Sekunde ließe sich das Ersatzschaltbild dann auch wie Abbildung 41 gezeigt angeben.

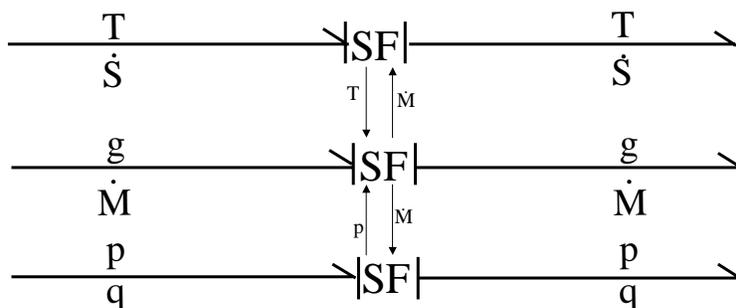


Abbildung 41: Kondensations-/Verdampfungs-Element für den Fall, daß das Ziel-C-Feld noch nicht existiert

¹⁵Ist ε ausreichend klein, so ergeben sich damit vorerst keine weiteren Probleme, falls man bedacht hat, daß die numerische Simulation aus Stabilitätsgründen bestimmte Minimalgrenzen für ε fordert. Jedoch wird, im Zusammenhang mit den in Kapitel 9 zu diskutierenden chemischen Reaktionen zu klären sein, wie die dadurch entstehende Nichtlinearität (beim Übergang von nicht-existent zu existent) ausgeglichen wird. Darüberhinaus kann es gerade im Falle chemischer Reaktionen ein großer Unterschied sein, ob ein Element nicht oder in einer extrem geringen Menge existiert; im zweiten Fall könnte eine Reaktion ablaufen oder katalysiert werden, die im ersten Fall unmöglich wäre. In einem solchen Fall müßte dadurch Abhilfe geschaffen werden, daß man sämtliche RF-basierten Elemente dahingehend ändert, daß die jeweilige Masse um die Menge ϵ_i verkleinert würde.

7.4 Kondensation an kalten Oberflächen

Ein weiteres in diesem Zusammenhang zu besprechende Phänomen ist die Kondensation an kalten Oberflächen. Weist eine angrenzende Fläche eine Temperatur auf, die kleiner ist als die Taupunkttemperatur des Stoffes ($T_{\text{tau}} = T(p_{\text{gas}})$), so wird sich an dieser Oberfläche Tau bilden. Zum ersten Mal wird somit ein Element diskutiert, dessen Verhalten primär durch ein anderes Element (die kalte Oberfläche) gesteuert wird und somit streng genommen nur noch eine Funktionsrichtung kennt.

Das Problem hierbei ist, daß die Taupunkttemperatur sich zwar aus Tabellen ermitteln ließe, das Modell jedoch nicht herausfinden kann, wann diese erreicht ist. Zur Lösung dieses Dilemmas erscheinen zwei Varianten gangbar:

- Man betrachte die Gasphase und berechne, welchen Druck das Gas besitzen würde, wenn man dieses auf die Temperatur der angrenzenden Oberfläche abkühlen würde. Mit Hilfe dieses fiktiven Druckes kann dann - wie bei der bereits zuvor besprochenen „klassischen“ Kondensation - ermittelt werden, ob die Bedingungen für eine Kondensation erfüllt wären. Der fiktive Charakter macht es allerdings unmöglich, das Bondmodell explizit aufzuzeichnen. Man müßte sich mit einer Black-Box des Gesamtvorgangs begnügen.
- Der Realität näher, dafür aber mit deutlich mehr Rechenaufwand verbunden, ist eine Verallgemeinerung der von Francisco Luttmann [20] postulierten fiktiven Grenzschicht. Läßt man diese Grenzschicht nun real existieren, indem ein weiteres C-Feld eingeführt wird, dessen Volumen eine Funktion des mit der kalten Oberfläche in Kontakt befindlichen Volumen darstellt (im Mehrstoffsystem jeweils um den Volumenbruch vermindert), kann man dieses Grenzschicht-C-Feld mit Hilfe des bereits diskutierten Konduktionselement (CD) an die kalte Oberfläche koppeln und damit - unterstützt durch einen großen Wärmeleitungsfaktor - eine annähernde Temperaturgleichheit erzwingen.

Leider ist es nicht ganz trivial, die geforderte Volumenabhängigkeit direkt zu realisieren. Eine mögliche Realisierung besteht darin, das C-Feld des Gases und das der Randschicht mit Hilfe eines RF-Elementes zu verbinden, dessen Volumenstrom proportional der Druckdifferenz zwischen den beiden angeschlossenen C-Feldern ist (vergleiche hierzu auch Kapitel 6.5).

Damit läßt sich das Phänomen der Kondensation an kalten Oberflächen durch ein herkömmliches Kondensation-/Verdampfungselement modellieren, dessen zweites „Beinchen“ entweder direkt in die flüssige Phase führt, oder aber - wie in Abbildung 42 skizziert - in ein anderes Randschicht-C-Feld mündet, welches den Übergangsbereich zwischen Flüssigkeit und Wand repräsentiert (in letzterem Falle müßte das Flüssigkeitsrandschichts-C-Feld seinerseits an die restliche Flüssigkeit gekoppelt werden. Die Verbindung der beiden Randschichtelemente durch CD- und DVA-Elemente kann vermutlich vernachlässigt werden.).

Der erste Ansatz ist rechnerisch effizienter. Der zweite Ansatz gibt dafür die tatsächlichen physikalischen Vorgänge deutlich besser wieder¹⁶ und bewegt sich somit im Geiste der Bondgraphenmodellierung. Aus diesem Grunde wird in dieser Arbeit nur der zweite Ansatz weitergeführt werden.

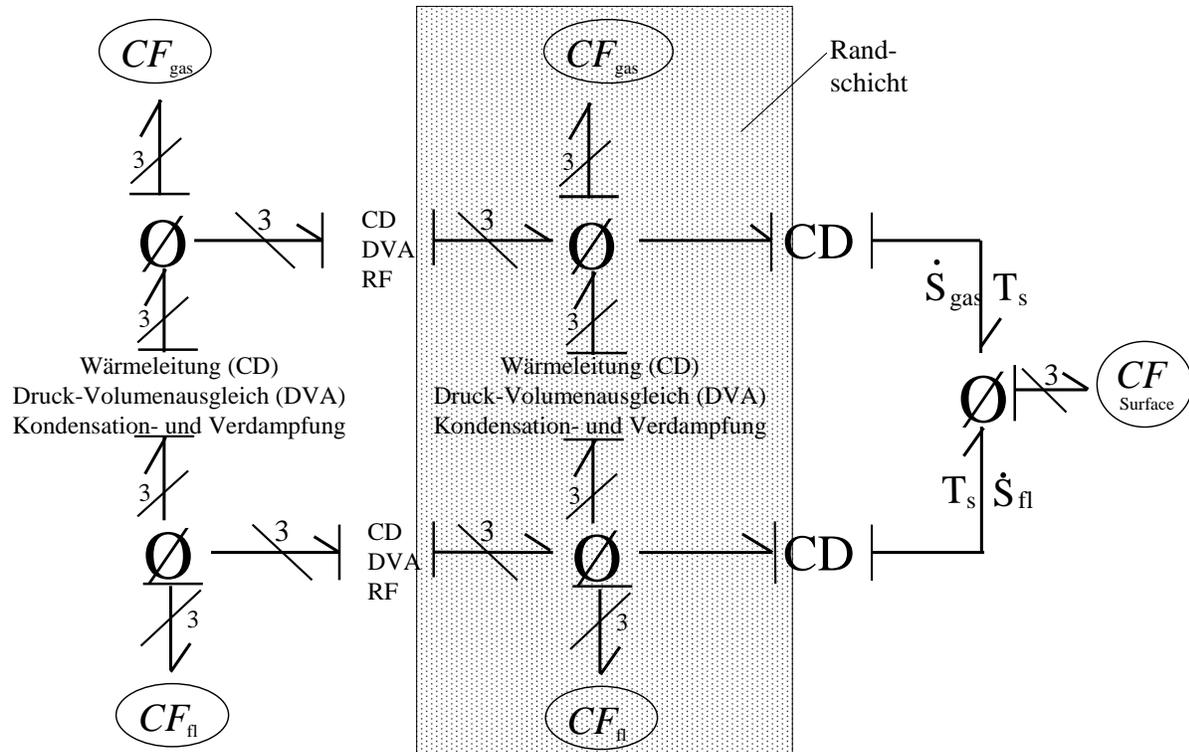


Abbildung 42: Prinzipdarstellung einer Bondgraphenmodellierung eines Verdampfungs-/Kondensationsvorganges unter Berücksichtigung der Randschichtmodellierung. Querverbindungen wurden ebensowenig berücksichtigt, wie eine 4-CF-2-Phasen-Modellierung des Hauptsystemes.

¹⁶Neben den bereits diskutierten Nebeneffekten - der Umwandlung eines Systemes mit verteilten Parametern in eines mit konzentrierten Parametern durch Einführung quasihomogener Teilsysteme - gibt es noch einen phänomenologischen Grund. Die Natur ist normalerweise bestrebt, alle ihre Vorgänge auf möglichst wenig beteiligte Partner zu reduzieren, was zur Folge hat, daß die meisten Vorgänge lediglich bilateral sind. Die Einführung eines „3-Port-RF-Element“, würde diesem Prinzip widersprechen.

7.5 Zusammenfassung

Die Diskussion der Phasenwechselvorgänge zeigte, daß diese nicht einfach genug sind, um sie ohne Verwendung von Annahmen zu modellieren. Dennoch wurde ein brauchbarer Weg gefunden, einfache Phasenwechsel zu modellieren. In Kapitel 10 wird anhand des Beispiels eines Dampfkochtopfes die praktische Verwendbarkeit dieses Ansatzes gezeigt. Die Anwendbarkeit des hier eingeführten Modellierungskonzeptes geht weit über das hinaus, was in der bisherigen Bondgraphenliteratur zu finden war. Insbesondere gilt dies für die Behandlung von Tau- und Blasenbildung, sowie der Kondensation an kalten Oberflächen. Ein weiterer Unterschied zu früheren Publikationen auf diesem Bereich ergab sich wiederum durch die Wahl der Zustandsvariablen [23, 33]. Auf die wichtige Frage der Bestimmung der notwendigen Parameter wurde in dieser Arbeit nicht eingegangen. Besonders schwer zu bestimmen sind dabei die Werte für R_v und R_c [17, 22].

Abschließend seien die Gleichungen des Kondensations-/Verdampfungselementes (KV) repräsentativ für alle Phasenwechselvorgänge zusammengefaßt.

$$\dot{M}_{verd} = R_v \cdot (p^{fl} - p^{sat}(T_{fl})) \cdot H(p^{fl} - p^{sat}(T_{fl})) \cdot H(M_{fl}) \quad (7.10)$$

$$\dot{M}_{cond} = R_c \cdot (p^{sat}(T_{gas}) - p_{gas}) \cdot H(p^{sat}(T_{gas}) - p_{gas}) \cdot H(M_{gas}) \quad (7.11)$$

$$\dot{M} = \dot{M}_{verd} - \dot{M}_{cond} \quad (7.12)$$

$$q = \dot{M}_{verd} \cdot v_{fl}^{sat}(T_{fl}) - \dot{M}_{cond} \cdot v_{fl}^{sat}(T_{gas}) \quad (7.8)$$

$$\Delta\dot{Q}_{mGS} = (g_{fl} - g_{gas}) \cdot \dot{M} + (p_{fl} - p_{gas}) \cdot q \quad (7.13)$$

$$\dot{S}_{fl} = \begin{cases} \xi \cdot S_{fl} + \frac{r_0(T_{fl})}{T_{fl}} \cdot \dot{M} & , \text{ für } \dot{M} > 0 \\ \dot{S}_{gas} \cdot \frac{T_{gas}}{T_{fl}} + \frac{\Delta\dot{Q}_{mGS}}{T_{gas}} & , \text{ für } \dot{M} < 0 \text{ und } M_{gas} > 0 \\ \dot{S}_{gas} & , \text{ sonst} \end{cases} \quad (7.16)$$

$$\dot{S}_{gas} = \begin{cases} \xi \cdot S_{gas} & -\frac{r_0(T_{gas})}{T_{gas}}, \text{ für } \dot{M} < 0 \\ \dot{S}_{fl} \cdot \frac{T_{gas}}{T_{fl}} + \frac{\Delta\dot{Q}_{mGS}}{T_{fl}} & , \text{ für } \dot{M} > 0 \text{ und } M_{fl} > 0 \\ \dot{S}_{fl} & , \text{ sonst} \end{cases} \quad (7.17)$$

8 Mehrstoffsysteme

Bisher betrachteten wir lediglich einen einzigen Stoff im System. Nun soll der verallgemeinerte Fall erarbeitet werden, bei dem mehrere Stoffe vorhanden sind. Dabei wird vereinfachend davon ausgegangen, daß eine ideale Vermischung gegeben ist. *Ideal gemischt* bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die einzelnen Moleküle - mehr oder minder - zufällig verteilt sind, d.h. eine Vorhersage, welches Molekül welchen Nachbarn besitzt faktisch unmöglich ist.

Eine Möglichkeit, ein solches ideal durchmischtes Teilsystem zu modellieren, würde darin bestehen, ein einziges Mischungs-C-Feld (MCF-Element) zu definieren, dessen interne Gleichungen in Abhängigkeit der Gemischzusammensetzung geändert werden müßten. Ein solcher Ansatz würde jedoch eine strukturelle Änderung der bisherigen C-Feld-Definition insofern erforderlich machen, als daß diese - statt der bisherigen drei - nun über $n + 2$ externe Schnittstellen verfügen müßte (vgl. Abb. 43). n ist dabei die Anzahl der an der Mischung partizipierenden Komponenten.

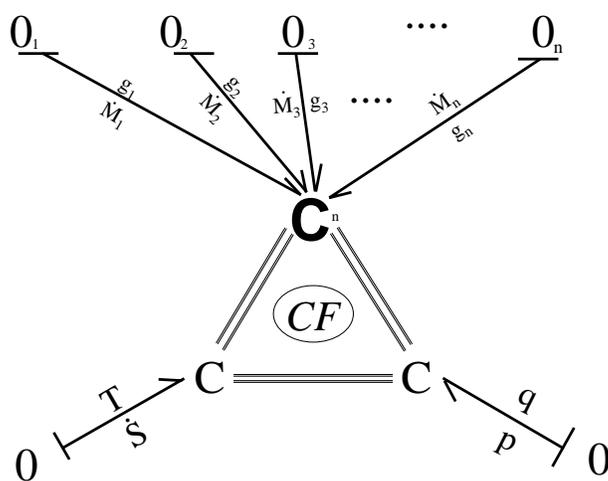


Abbildung 43: Modifiziertes CF-Element, mit $n + 2$ Eingängen.

Ein solcher Ansatz hätte den Vorteil, daß keine Zwangsbedingungen eingeführt werden müßten und daß die topologische Struktur komplexer Mischungssysteme i.d.R. übersichtlicher und verständlicher würde.

Leider würde dieser Ansatz auch einige gravierende Nachteile mit sich bringen:

- Die in den vorigen Kapiteln verwendete Struktur des C-Feldes müßte erweitert, bereits bestehende Elementsdefinitionen entsprechend angepaßt werden
- Besonders für einfache Systeme ergäbe sich eine unnötige Komplexität, da die internen Gleichungen in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses geändert werden müßten und
- Vorgänge, die der Autor gerne sichtbar machen würde, verborgen blieben.

Denjenigen Lesern, die diesen Ansatz bevorzugt hätten, kann versichert werden, daß er - da es sich um den Ansatz der klassischen Thermodynamik handelt - problemlos hätte realisiert werden können.

8.1 Einphasensysteme

Das in dieser Arbeit verwendete Modell basiert auf den im Folgenden als Gedankenmodell formulierten Annahmen: Nehmen wir an, das zu modellierende System beinhaltet n Komponenten, welche durch bewegliche Membrane wechselseitig getrennt sind. Nehmen wir weiter an, daß Eigendynamik und Reibung vernachlässigt werden können und jede Parzelle - bei gleichbleibendem Volumen - unendlich dünn gemacht werden könnte, wodurch die Oberfläche, mittels der diese Parzelle in Kontakt zu den anderen Parzellen steht, unendlich groß würde. Wir wollen nun annehmen, daß jede dieser unendlich dünnen Parzellen eine Kontaktfläche unendlicher Ausdehnung zu jeder anderen Parzelle hat, d.h. jedes Teilsystem ein direkter Nachbar jedes anderen ist.

Aufgrund des dadurch garantierten Energieaustausches wird erreicht, daß sich anfänglich zwischen den Teilsystemen existierende Temperatur- und Druckunterschiede beliebig schnell ausgleichen. Ein in dieser Weise modelliertes System kann als *ideal gemischt* bezeichnet werden.

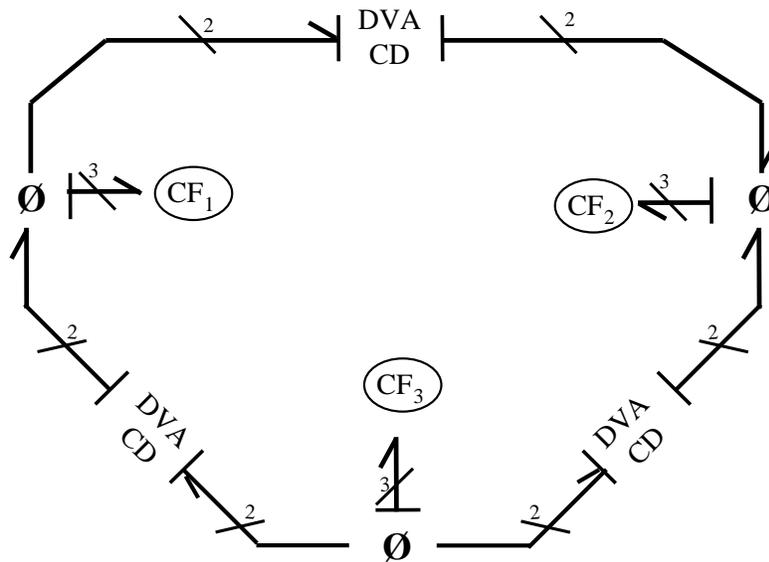


Abbildung 44: Grundmodell eines Einphasen-Mehrstoffsystemes¹⁷.

Dieses Gedankenmodell wurde realisiert, indem für jede Komponente der Mischung ein (eigenes) CF-Element eingeführt und letztere paarweise durch DVA- und CD-Elemente miteinander verbunden wurden (Abbildung 44). Leider zeigt die Stabilitätsanalyse, daß die zugehörigen Übertragungsgewichte nicht unendlich groß gewählt werden können, d.h. der für eine Simulation zulässige Parameterbereich nur einen relativ langsamen Austausch zuläßt. Insofern können in der Simulation Temperatur und Druck der verschiedenen Komponenten geringfügig voneinander abweichen. Ohne äußere Anregung gleichen sich diese jedoch schnell wieder aneinander an.

¹⁷Zur Verdeutlichung, daß ein Massenaustausch zwischen zwei CF-Elementen einer solchen Einphasen-Mehrstoff-Parzelle weder sinnvoll noch möglich ist, wurden statt der eingeführten dreidimensionalen lediglich zweidimensionale Busbände verwendet. Im Folgenden wird auf diese Unterscheidung verzichtet, da die Massenströme über CD- und DVA-Elemente per Definition Null sind, ein daran angeschlossener dreidimensionaler Busband also einem um eine Nulldimension erweiterten zweidimensionalen entspricht.

Der große Vorteil dieser Art der Modellierung liegt in der Tatsache, daß die zuvor eingeführte CF-Element-Struktur beibehalten werden kann und daß die Offenlegung der „gedachten“, zwischen den einzelnen Komponenten existierenden Ströme uns helfen könnte, unser Verständnis darüber, was in Mischungen geschieht, zu erhöhen.

8.2 Ideale Gase

Beginnen wir mit dem einfachsten Fall einer Mischung - der Mischung *idealer Gase*. Gemäß dem Daltonschen Gesetz [37] beeinflussen sich ideale Gase in keiner Weise¹⁸.

Eine Mischung derselben bedeutet also friedliches Neben- bzw. Miteinander und damit eine simple Addition der einzelnen Massen, Volumina und Entropien zu den jeweiligen Gesamtgrößen. Obiger Modellierungsansatz kann daher für derartige Mischungen ohne Einschränkungen verwendet werden. Dabei muß lediglich darauf geachtet werden, daß die Anfangsbedingungen insofern konsistent sind, als daß die Summe aller Partialvolumina gleich dem Gesamtvolumen sein muß. Darüberhinaus ist zu beachten, daß manche Elemente (z.B. die des Phasenwechsels) sich mittels Partialdrücken deutlich einfacher modellieren lassen und insofern auch entsprechend definiert wurden. Diese Elemente müssen in Mehrstoffsystemen um eine Schnittstellengleichung erweitert werden, welche die Partialdrücke als Funktion der Partialvolumina und des Gesamtdrucks ermittelt (Gleichung 8.1). Vereinfachend wird dabei angenommen, daß der einem jeden C-Feld inhärente Druck annähernd gleich dem Gesamtdruck ist.

$$p_i^{partial} = \frac{V_i^{partial}}{\sum_{j=1}^n V_j^{partial}} \cdot p_i^{Gas} \quad (8.1)$$

¹⁸Dies folgt im Übrigen bereits direkt aus der Definition des idealen Gases.

8.3 RF-Elemente in Mehrstoffsystemen

Das den makroskopisch dissipativen Massen- und Energietransport beschreibende RF-Element läßt sich leicht auf Mehrstoffsysteme verallgemeinern. Wird ein Teil einer Mischung von einem C-Feld-Verbund zum nächsten transportiert, muß jede Komponente dieser Mischung in gleicher Weise transportiert werden. Konsequenterweise kann damit ein RF-Element zwischen jedes, den gleichen Stoff beinhaltende CF-Elemente-Paar der beiden Parzellen geschaltet werden.

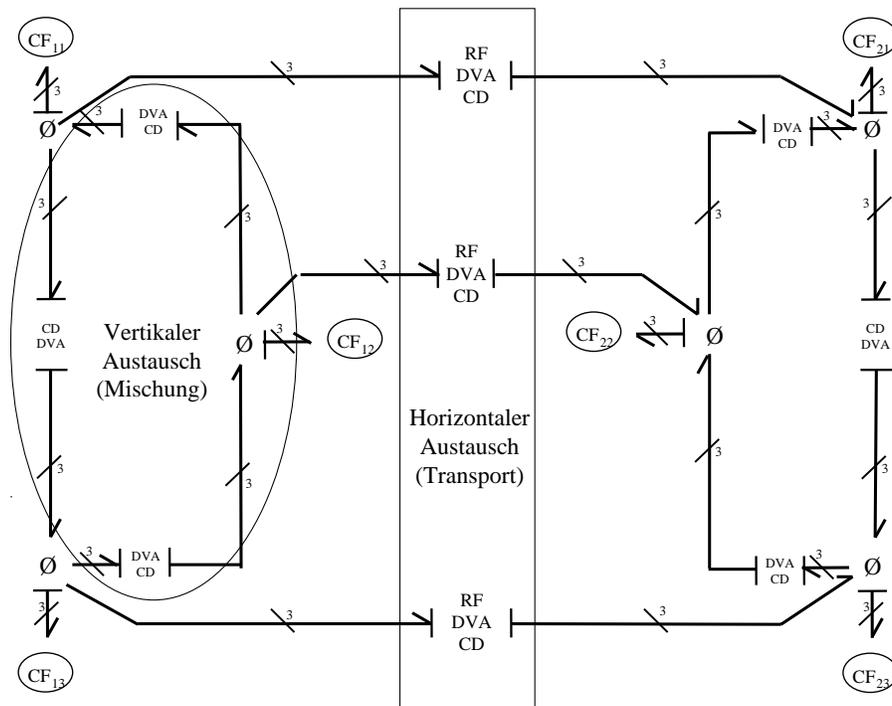


Abbildung 45: Mehrstofftransportsystem als Summe gekoppelter Einstoffsysteme. Verdeutlichung des Unterschieds zwischen horizontalem (räumlichem Transport) und vertikalem Austausch.

Offensichtlich läßt sich das Mehrstoff-Transportsystem also als gekoppelte Parallelschaltung mehrerer Einstoff-Transportsysteme interpretieren (vgl. Abbildung 45), welches im Ganzen nur über einen einzigen Freiheitsgrad verfügt. Die Durchflußraten der einzelnen RF-Elemente ergeben sich aus der Zusammensetzung des emittierenden C-Feld-Verbundes, d.h., ist der Gesamtvolumen- oder Massenstrom vom einen C-Feld-Komplex zum nächsten bekannt, so ergeben sich die einzelnen Volumen- bzw. Massenströme durch Multiplikation mit dem jeweiligen Volumenbruch ($\frac{V_i^*}{\sum V_i^*}$) des emittierenden Verbundes:

$$\dot{V}_i = \frac{V_i^*}{\sum V_i^*} \cdot \dot{V}_{ges} \quad (8.2)$$

Auf der linken und rechten Seite der Abbildung 45 findet sich jeweils eine eigenständige, Parzelle, wie sie in Kapitel 8.1 bereits diskutiert wurde. Im Unterschied zu diesem - in der traditionellen Thermodynamik nicht betrachteten - Ausgleichsprozeß findet sich in der Mitte der Abbildung das für den Masse- und Energietransport zwischen den beiden räumlich getrennten Parzellen verantwortliche Mehrstoff-Transportsystem.

8.4 Diffusion

Im Mehrstoffsystem existiert ein weiteres Phänomen, welches diskutiert werden muß. Nehmen wir an, jedes der CF-Elemente wäre mit einer externen Quelle oder einem ähnlichen Element verbunden, welches die Masse eines CF-Elementes unabhängig von den anderen im Mehrstoff-Verbund befindlichen CF-Elementen ändern kann (z.B. der in Kapitel 7 diskutierte Phasenwechsel).

Damit können die Stoffkonzentrationen der ersten Parzelle doch offensichtlich andere Werte annehmen als ihre Äquivalenzen im zweiten Teilsystem. *Diffusion* tritt auf, bis die Konzentrationen wieder gleiche Werte angenommen haben. Dieser Prozeß der Diffusion wurde durch die Einführung eines neuen Elementes, dem KA-Element, modelliert. Seine interne Struktur entspricht der eines RF-Elements (vgl. Abbildung 26). RF-Elemente kennen jedoch nur den Systemzustand des emittierenden CF-Elementes. Da sich der bei der Diffusion entstehende Massenstrom nicht als Funktion der Potentialgrößen (T , p , und g) berechnen läßt, muß dem KA-Element der Wert der anzugleichenden Größe (in diesem Falle der Massenkonzentrationen) beider angeschlossener CF-Elemente bekannt sein. Diese Information wird durch das im nächsten Kapitel einzuführende Mischungsinformationselement zur Verfügung gestellt.

Obwohl der Diffusionsprozeß erfahrungsgemäß deutlich langsamer als die anderen bisher diskutierten Phänomene ist, kann er bei der Modellierung nicht vernachlässigt werden. Wäre dies der Fall, könnten Konzentrationsunterschiede benachbarter Parzellen nicht ausgeglichen werden und würden möglicherweise sogar im eingeschwungenen Zustand existent bleiben. Dies ließe sich jedoch sicherlich nicht in Einklang mit der physikalischen Realität bringen.

KA-Elemente sind im Gegensatz zu den zuvor diskutierten RF-Elementen nicht gekoppelt, da sie einen mikroskopischen Transport beschreiben, welcher - von der aus der Gesamtmassenbilanz resultierenden Zwangsbedingung abgesehen - für jeden Stoff unabhängig von den anderen berechnet werden kann.

Abbildung 46 zeigt das Modell eines aus zwei Parzellen bestehendes (Zweistoff-) Diffusionssystem. Auf der rechten wie der linken Seite findet sich jeweils eine eigene Parzelle dargestellt. Die beiden CF-Elemente im oberen und die beiden im unteren Teil der Abbildung 46 repräsentieren also den gleichen Stoff, während die auf den beiden Seiten der Abbildung dargestellten CF-Elemente jeweils unterschiedliche Stoffe beinhalten. Die beiden CF-Elemente einer jeden Parzelle wurden, wie bereits in Kapitel 8.1 diskutiert, mittels CD- und DVA-Elementen verbunden, um zu gewährleisten, daß jedes CF-Element einer Parzelle im eingeschwungenen Zustand dieselben Druck- und Temperaturwerte aufzuweisen hat. Die ganz links und ganz rechts dargestellten MI-Elemente sind u.a. für die Ermittlung der Molenbrüche X_i verantwortlich.

Diese Information wird vom jeweiligen CF-Element an das die beiden CF-Elemente „gleich“ Inhaltes verbindende Diffusionselement (KA) weitergeleitet. Das KA-Element erhält diese Information also von zwei Seiten, während es die Zustandsinformationen der spezifischen Entropie und des spezifischen Volumens nur vom jeweils emittierenden CF-Element bekommt (diese Feinheit ist in Abbildung 46 nicht dargestellt worden).

Je nach Anwendungsfall können - in der Abbildung gestrichelt dargestellt - dem KA-Element noch CD-, DVA- oder RF-Elemente parallel geschaltet sein, wenn zwischen den beiden Parzellen die zugehörigen Austauschströme zugelassen bzw. für vorhanden erachtet werden.

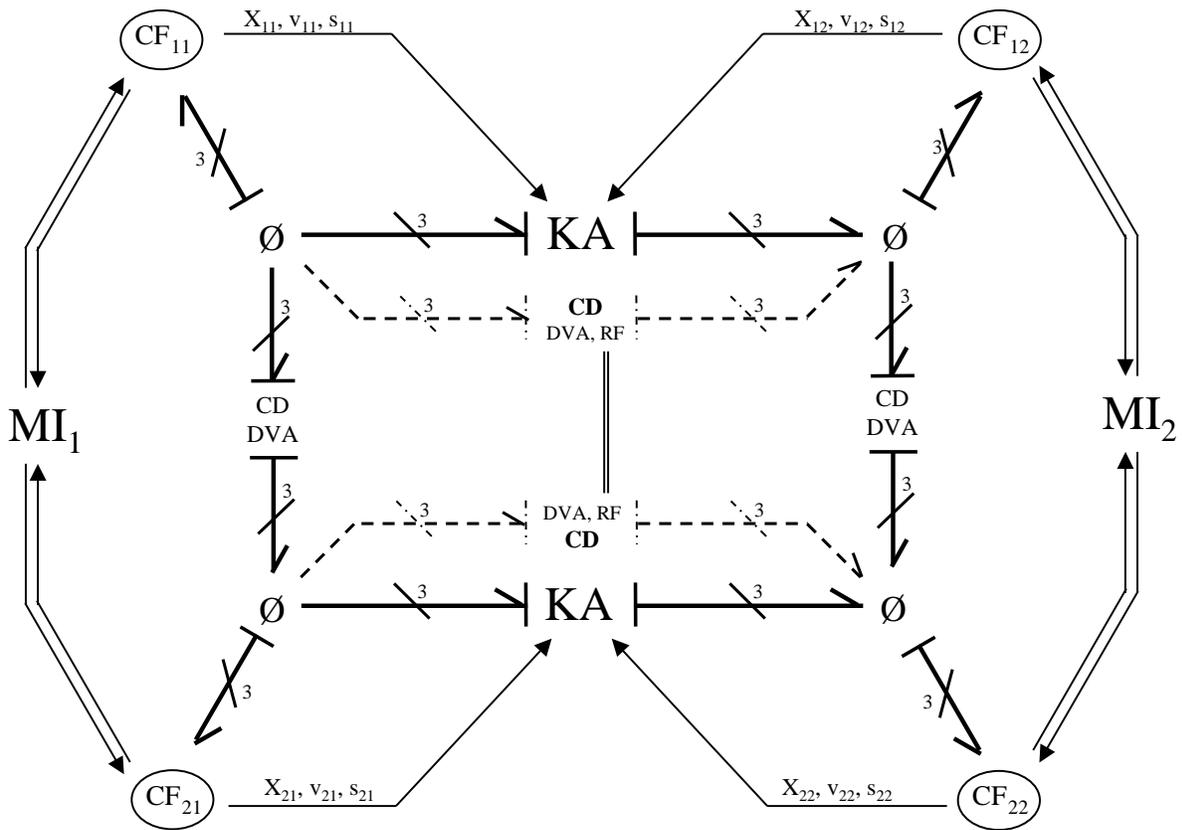


Abbildung 46: Diffusion

Das dargestellte Modell zeigt zwar lediglich zwei Parzellen mit jeweils zwei Stoffen, eine Erweiterung ist jedoch problemlos möglich. Nicht dargestellt wurden die ein Konzentrationsungleichgewicht zwischen den beiden Teilsystemen auslösenden externen Elemente (Quellen, Phasenwechsel u.ä.). Diese sind an die jeweils zugehörige Bus-Nulljunktion anzuschließen.

8.5 Ideale Mischungen

Der nächstschwierigere Fall einer Mischung wird als „ideale Mischung“ bezeichnet. Während Massen und Einzelvolumina dabei immer noch zur jeweiligen Gesamtgröße addiert werden, ändert sich der Entropieinhalt insofern, als daß im Verlauf der Vermischung der Komponenten zusätzliche Entropie¹⁹ erzeugt wird, welche als Maß für das durch die Vermischung erzeugte Chaos anzusehen ist, mit der über $\dot{S} = \frac{\dot{Q}}{T}$ definierten „Wärme-Entropie“ jedoch nichts zu tun hat. Mit der Entropie ändert sich auch die freie Enthalpie g - nicht aber die Enthalpie h .

Leider führt die zuvor postulierte Modellierungsweise auf ein Problem: Die einzelnen CF-Elemente wissen nichts voneinander. Dennoch muß die zusätzlich erzeugte Entropie und die sich damit ändernde freie Enthalpie berücksichtigt und auf die Mischungskomponenten verteilt werden. Um dies zu realisieren, müßte man entweder ein zusätzliches Bondgraphenelement definieren, welches die neu erzeugte Entropie ermittelt und auf die beteiligten CF-Elemente verteilt, oder - alternativ - jedes CF-Element in Kenntnis seines Molanteiles (in der Mischung) setzen, damit es die entsprechenden Korrekturfaktoren selbst ermitteln kann.

Für die hier vorliegende Arbeit entschied man sich für zweite Variante. Die notwendige Information wird den beteiligten CF-Elementen dabei durch das Mischungs-Informationselement (MI- Element) zur Verfügung gestellt. Im Gegensatz zu allen anderen bisher eingeführten Elementen befördert das MI-Element jedoch keinerlei Energie, sondern stellt lediglich die notwendigen Informationskanäle her (Abbildung 47).

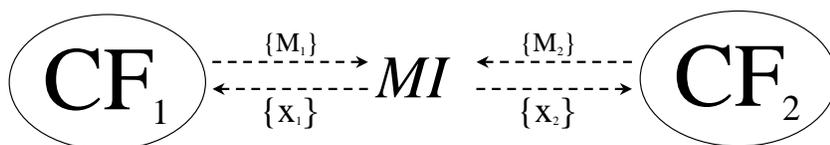


Abbildung 47: Mischungsinformationselement für den Fall einer idealen Mischung lediglich zweier Elemente

Physikalisch müssen uns reine Informationsflüsse immer dubios erscheinen. Sie sind jedoch berechtigt, wenn sie - wie es hier der Fall ist - lokal begrenzt zwischen Bondgraphenelementen genutzt werden, welche verschiedene Aspekte ein und desselben physikalischen Phänomenes repräsentieren.

Mischt man zwei oder mehrere unabhängige Komponenten, so muß deren jeweiliges Energiepotential erhalten bleiben (chemische Reaktionen werden erst im Kapitel 9 diskutiert und daher bis auf Weiteres unberücksichtigt bleiben). Irreversible Prozesse wie sie bei der (lediglich) idealen Mischung berücksichtigt werden, führen jedoch zu einer Erhöhung der Entropie, deren Ursprung sich mittels Energiebilanz - Masse, Volumen, Druck und Temperatur bleiben unverändert - diskutieren läßt. Die Enthalpie H bleibt dabei, wie gefordert, erhalten.

¹⁹vgl. statistische Thermodynamik (z.B. [37])

$$-\Delta S_{\text{misch}}^{\text{id}} \cdot T = \Delta g_{\text{misch}}^{\text{id}} \cdot M \quad (8.3)$$

$$(\implies \Delta H_{\text{misch}}^{\text{id}} = \Delta g_{\text{misch}}^{\text{id}} \cdot M + T \cdot \Delta S_{\text{misch}}^{\text{id}} = 0) \quad (8.4)$$

Die infolge der Mischung auftretende Veränderung der Entropien kann mittels Annahme einer dem Raoult'schen Gesetz gehorchenden Flüssigkeit und der notwendigen Gleichheit der chemischen Potentiale zwischen flüssiger und gasförmiger Phase bestimmt werden ([29], Seiten 52-54),

$$\Delta S_{\text{misch}}^{\text{id}} = -R \cdot \sum_k x_k \cdot \ln(x_k) \quad (8.5)$$

wobei x_k den Molenbruch repräsentiert.

Damit läßt sich die Änderung der freien (Gibbs'schen) Enthalpie angeben zu:

$$\Delta g_{\text{misch}}^{\text{id}} = T \cdot R \cdot \sum_k x_k \cdot \ln(x_k) \quad (8.6)$$

Da die freie Enthalpie eine Potentialgröße ist, kann ihre Bestimmungsgleichung - unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Gleichung 8.6 für Reinstoffe identisch zu Null ist - problemlos verallgemeinert werden:

$$g = g(T, p) - \Delta g_{\text{misch}}^{\text{id}} \quad (8.7)$$

$$(\implies g(\text{Reinstoff}_i(T, p)) < g(\text{Stoff } i \text{ in der Mischung}(T, p))) \quad (8.8)$$

Wie lassen sich diese Änderungen mittels Bondgraphen beschreiben? Die Erzeugung der Mischungsentropie ist ein irreversibler Vorgang und legt somit die Verwendung eines RS-Elementes nahe. Zweifelsohne muß, da zusätzliche Entropie erzeugt wird, diese irgendwoher kommen. Die Analyse obiger Gleichung zeigt, daß dieser Energiestrom dem Massen-(energie-)strom entzogen wird, da die freie Enthalpie der Masse, welche sich dem Mischvorgang unterzieht, reduziert wird ($0 \leq x_k \leq 1$). Dies zeigt Abbildung 48.

Auf der linken Seite der Abbildung 48 sind die C-Felder zweier unabhängiger, d.h. noch ungemischter Stoffe abgebildet. Auf der rechten Seite finden sich die beiden Stoffe in den C-Feldern C_{12} bzw. C_{22} wieder, nun jedoch als Komponenten einer Mischung. Die beiden RS-Elemente repräsentieren die Entropieerzeugung auf Kosten der freien Enthalpie.

Was geschieht bei diesem Vorgang mit Temperatur und Druck? Da es ebenfalls möglich ist, Temperatur T und Druck p als Funktion der spezifischen Enthalpie h und des spezifischen Volumens v - welche sich im Prozessverlauf nicht ändern - zu berechnen, müssen auch T und p ihre Werte beibehalten.

Nach Kapitel 3.2 berechnen wir Temperatur und Druck (in den C-Feldern) als Funktion der spezifischen Entropie s und des spezifischen Volumens v .

$$T = T(s, v) \quad (8.9)$$

$$p = p(s, v) \quad (8.10)$$

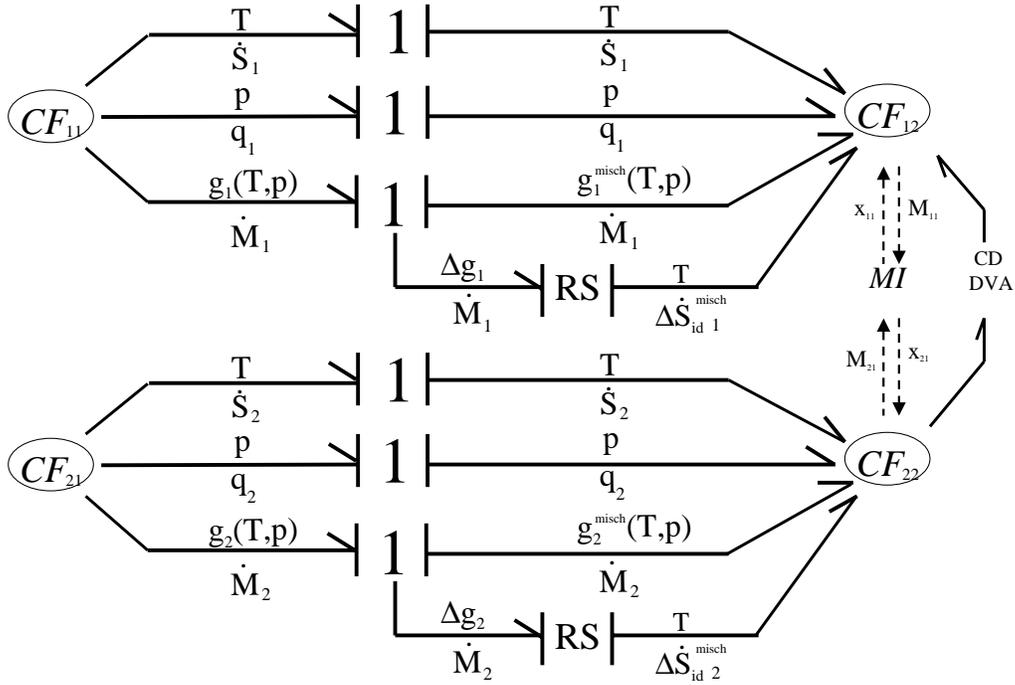


Abbildung 48: Entstehung der Mischungsentropie (die zu den C-Feldern gehörenden Bus-Nulljunktions wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen).

Da sich s im Verlauf der Vermischung ändert, v aber konstant bleibt, müssen die Berechnungsvorschriften $T(s, v)$ und $p(s, v)$ derart geändert werden, daß auch T und p konstant bleiben. Alternativ wäre es möglich, die Formeln beizubehalten und den für die Berechnung herangezogenen Wert der spezifischen Entropie mittels einer Koordinatentransformation entsprechend zu ändern (die Zustandsgröße Entropie S direkt zu ändern wäre unzulässig, weil in die Integratoren nicht eingegriffen werden darf):

$$s^{intern} := s - \Delta s_{misch}^{id} \quad (8.11)$$

und somit:

$$T = T(v, s^{intern}) \quad (8.12)$$

$$p = p(v, s^{intern}) \quad (8.13)$$

Dieser zweite Ansatz ist nicht nur einfacher, sondern auch physikalisch sinnvoller, da wir es in der Tat mit zwei verschiedenen Entropieanteilen - Chaos und Wärme - zu tun haben, von denen lediglich zweiterer auf die Berechnung von Temperatur und Druck Einfluß haben sollte.

An dieser Stelle scheint es durchaus interessant zu sein, kurz Ursachen und Wirkungen des in Abbildung 48 dargestellten Prozesses zu diskutieren. Nehmen wir an, unsere „Mischung“ bestünde zunächst lediglich aus der reinen Substanz M_1 , d.h. das C-Feld CF_{22} ist leer. Beginnen wir nun damit, reine Substanz M_2 vom CF_{21} ins CF_{22} fließen zu lassen, so erbt CF_{22} zunächst sämtliche Eigenschaften von CF_{21} . Während nun Masse nach CF_{22} einfließt, ändert sich dessen freie Enthalpie infolge von Gleichung 8.7. Dadurch entsteht am RS-Element das notwendige Δg_2 , welches den Entropiestrom $\Delta \dot{S}_{misch}^{id}$ induziert.

Dieser wird nun dem C-Feld CF_{22} zugeführt, wodurch sich dessen Entropieinhalt erhöht und das System seinem statischen Mischungszustand zusteuert.

Was geschieht derweil in CF_{12} ? Da es - in diesem Beispiel - keinen Massenstrom der Komponente M_1 gibt, kann dieser auch keine Mischungsentropie erzeugen. Dennoch ändert sich die - zur Berechnung von Temperatur und Druck herangezogene - interne spezifische Entropie $s_{CF_{12}}^{intern}$ (Gleichung 8.3 und 8.11 bis 8.13). Folglich werden sich Temperatur und Druck des CF_{12} vorübergehend ändern. Dies gibt den zwischen CF_{12} und CF_{22} existierenden Ausgleichselementen (vertikaler Austausch) die Gelegenheit, aktiv zu werden und Druck und Temperatur der beiden Mischungskomponenten einander anzugleichen und dabei die in CF_{12} benötigte Mischungsentropie zu erzeugen.

Im Gleichgewichtszustand werden Temperatur und Druck der beiden CF-Elemente CF_{12} und CF_{22} ihre Ursprungswerte - zumindest ungefähr - wieder angenommen haben. Die der Mischung „hinzugeführte“ Mischungsentropie wird dann den nach Gleichung 8.5 geforderten Betrag erreicht haben.

Der hier implementierte Angleichungsprozeß arbeitet als P-Regler. Eine bleibende Regelabweichung kann also auftreten. Sobald der Massenzustrom in die Mischung eingestellt wird, gibt es keinen Mechanismus mehr, um die Werte der freien Enthalpie (zwischen reiner Komponente und der Komponente in der Mischung) anzugleichen und ein $\Delta g_2 \neq 0$ könnte verbleiben, welches keinen weiteren Entropiefluß mehr generieren kann ($\dot{M} = 0$). Im schlimmsten Fall würde die gesamte Masse dem CF_{22} innerhalb eines einzigen Dirac-Impulses zugeführt. Der Massenstrom \dot{M}_2 müßte also unendlich groß und die gesamte Mischungsentropie innerhalb dieses Ereignisses generiert werden. Leider besitzt unsere Implementierung keinen Mechanismus, um dies zu vollbringen. In der Simulation würde in diesem Fall daher keinerlei Mischungsentropie erzeugt werden und Temperatur und Druck der Mischung entsprechend absinken.

Befinden sich die beiden Ursprungskomponenten gar auf unterschiedlichem Temperatur- oder Druckniveau, so werden Temperatur und Druck der Mischung Werte annehmen, die zwischen den Werten der Ursprungskomponenten liegen. Strukturell sind die Entropie- und Volumenzuflüsse aus Abbildung 48 damit - wie in Abbildung 49 für nicht-ideale Mischungen gezeigt - durch RS-Elemente zu ergänzen. Die weitere Diskussion dieses dann entstehenden Modells findet sich in Kapitel 8.6.

8.6 Reale Mischungen

Modelliert man eine Mischung als real (d.h. nicht ideal), so bedeutet dies, daß durch den Vorgang der Mischung hervorgerufene Änderungen des Volumens ebenfalls berücksichtigt werden. Diese Änderungen werden als Exzeßgrößen bezeichnet und stellen die Differenz der Summe der Einzelgrößen vor der Mischung und der Gesamtgröße im eingeschwungenen Mischungszustand dar:

$$S^{Ex} = \sum S_i - S_{misch} \quad (8.14)$$

$$V^{Ex} = \sum V_i - V_{misch} \quad (8.15)$$

Mischt man z.B. Wein mit Wasser wird das resultierende Mischungsvolumen kleiner sein, als die Summe der Einzelvolumina ihrer Komponenten vor der Mischung. Führt man diese Mischung in einem geschlossenen System durch, muß das Volumen der resultierenden Mischung jedoch gleich der Summe der Volumina ihrer Komponenten sein, was bedeutet, daß der Druck im geschlossenen System kleiner sein wird als der Druck der zuvor ungemischten Komponenten. Für diesen Fall läßt sich die Erzeugung der Mischungsentropie wie in Abbildung 49 dargestellt erklären.

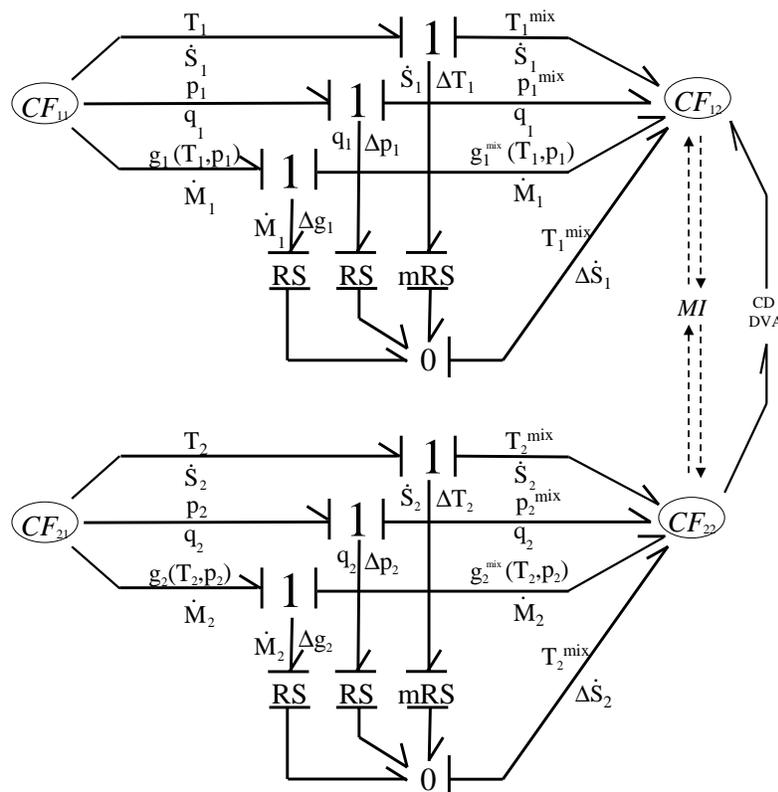


Abbildung 49: Mischungsentropie einer realen Mischung im geschlossenen System

Da T und p nicht mehr konstant (bzw. identisch) sind, werden zusätzliche Energieflüsse $\Delta p \cdot q$ und $\Delta T \cdot \dot{S}$ erzeugt. Diese resultieren in zwei zusätzlichen Entropieflüssen, welche dem CF-Element der Mischung zugeführt werden.

Ein Vergleich von Abbildung 49 mit Abbildung 24 zeigt, daß der verallgemeinerte Mischungsvorgang das - in Kapitel 6 definierte - RF-Element verwendet.

Offensichtlich wird dabei Entropie mit Hilfe des mRS-Elementes erzeugt, bis die Temperatur der Mischung der der Komponenten entspricht. Befinden sich die Komponenten auf unterschiedlichem Temperaturniveau (kalte Milch wird in heißen Kaffee gegossen) wird die Temperatur der resultierenden Mischung einen Wert annehmen, der zwischen den Temperaturen der Ursprungskomponenten liegt.

Da die Entropieerzeugung innerhalb des RF-Elementes per Definition eine Funktion der Potentialdifferenzen und des Massenflusses ist, „verbraucht“ das mRS-Element der kalten Substanz (im Beispiel die Milch) Entropie (d.h. es besitzt einen negativen R-Wert). Dabei ist zu beachten, daß dieser Entropie-„verbrauch“ in diesem mRS-Element nicht im Widerspruch zur Thermodynamik steht, da er durch die Entropieerzeugung im anderen mRS-Element überkompensiert wird. Dies ist zulässig, da die komponentenweise Trennung einer Mischung ein mathematisches Konstrukt ist, die physikalische Realität also nur angenähert wird.

Zur softwaremäßigen Implementierung von Systemen realer Mischungen bedarf es einer Erweiterung des in Abschnitt 8.5 eingeführten MI-Elementes (Abbildung 50).

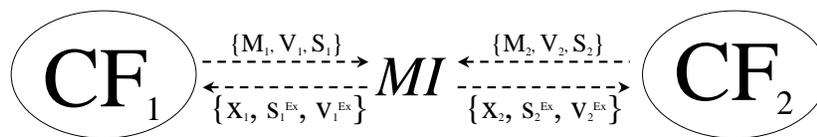


Abbildung 50: Verallgemeinerte Form des Mischungsinformationselementes (hier für zwei Elemente).

Das spezifische Exzeß-Volumen v^{Ex} und die spezifische Exzeß-Entropie s^{Ex} einer realen Mischung sind in der Literatur als Funktion von Temperatur und Druck tabelliert oder können mittels empirischer Ansätze²⁰ und anschließender partieller Ableitung ermittelt werden. Ausgehend von der aktuellen Temperatur und dem zugehörigen Druck der Mischung lassen sich diese Werte daher bestimmen.

²⁰Einige empirische Ansätze zur Berechnung der Exzeßgrößen. Sie sollen hier jedoch lediglich genannt werden.

- Redlich und Kister
- van Laar
- Flory und Huggins
- Gleichung von Wilson und NRTL-Gleichung
- Methode der Gruppenbeiträge und die UNIQUAC-Gleichung

Verwendet man nun die so ermittelten Exzeßgrößen, so lassen sich Temperatur und Druck wie folgt korrigieren (die freie Enthalpie ergibt sich - wie gehabt - als Funktion aus Temperatur und Druck) ²¹:

$$T = T(v + v^{Ex}, s^{intern} - s^{Ex}) \quad (8.16)$$

$$p = p(v + v^{Ex}, s^{intern} - s^{Ex}) \quad (8.17)$$

Nun findet eine nicht-lineare Iteration statt, bis T und p sich nicht weiter ändern. Dies sind dann jene Werte, welche das CF-Element ausgibt. Sowohl Temperatur als auch Druck werden ihre Werte während der anfänglichen Iteration zunächst senken. Folglich beginnt das RS-Element damit, Entropie zu erzeugen, welche der Mischung zufließt und Temperatur und Druck wieder ansteigen läßt. Solange der Massenzufluß in die Mischung anhält, können Temperatur und Druck ansteigen, da zusätzliche Entropie erzeugt werden kann.

Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn die Summe $\Delta\dot{S}$ der Entropieabströme der drei (m)RS-Elemente des R-Feldes sich zu Null addiert, d.h. keine weitere Entropie erzeugt wird. Die Temperatur wird dann einen höheren Wert besitzen, als dies in einer idealen Mischung der Fall wäre. Im Gegenzug liegt der Wert des Druckes unter dem seines idealen Pendantes.

Der niedrigere Druck läßt sich direkt aus den Exzeßvolumina folgern, da im geschlossenen System eine Volumenänderung nicht möglich ist. Die höhere Temperatur hingegen ist Folge des niedrigeren Druckes und wird benötigt, um die - durch die Druckdifferenz zwischen ungemischten und gemischten Komponenten - erzeugte Entropie zu kompensieren. Die dem Temperaturanstieg entsprechende Energie wird traditionell als *Mischungswärme* bezeichnet.

Eine Angleichung von Druck und Temperatur an die Umgebung findet im geschlossenen System nicht statt.

²¹Ein Vergleich der Gleichungen 8.16 und 8.17 mit 8.12 und 8.13 zeigt, daß der Spezialfall einer idealen Mischung dann und genau dann gegeben ist, wenn $v_i^{Ex} = 0$ und $s_i^{Ex} = 0$, $\forall i$.

In der Praxis werden Mischvorgänge in einer offenen Umgebung durchgeführt, d.h. der Druck wird konstant bleiben, weshalb sich das Volumen verringern muß. Dieser Vorgang kann - wie in Abbildung 51 dargestellt - modelliert werden.

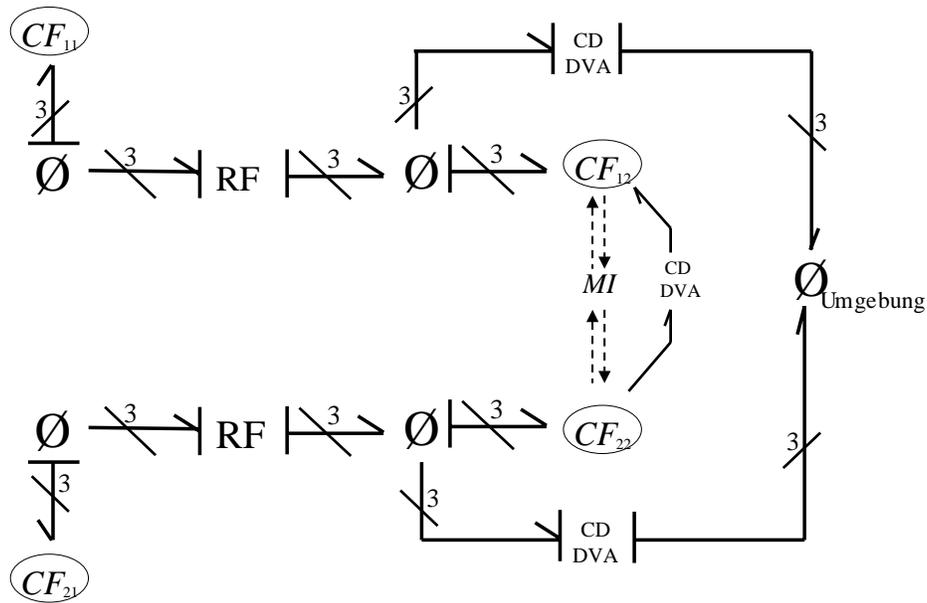


Abbildung 51: Mischvorgänge im offenen System

Mittels der zur Umgebung führenden CD-Elemente wird sichergestellt, daß sich die Temperatur der Mischung an die Umgebungstemperatur anpaßt. Die DVA-Elemente garantieren, daß die Mischung auf Umgebungsdruck gehalten wird.

8.7 Mehrstoffsysteme mit verschiedenen Phasen

Der Autor schlägt vor, jede Phase unabhängig von den anderen zu modellieren und Wechselwirkungen zweiten Grades zu vernachlässigen (vgl. hierzu auch Abschnitt 8.3). Dieser Ansatz ist gerechtfertigt, da die Ausgleichselemente (CD- und DVA-) das System tendenziell stabilisieren und somit den Einfluß obiger Effekte reduzieren.

Diese Entkopplung der einzelnen Phasen ermöglicht es, daß Gas- und Flüssigkeitsphase unterschiedlich schnell strömen können, wie dies in der Natur zweifelsohne der Fall ist.

Abbildung 52 zeigt das Bondgraphenmodell zweier durch ein Rohr strömenden Komponenten. Das Rohr ist dabei in mehrere Parzellen unterteilt, von denen lediglich zwei dargestellt sind. Beide Komponenten können eine flüssige und eine gasförmige Phase besitzen.

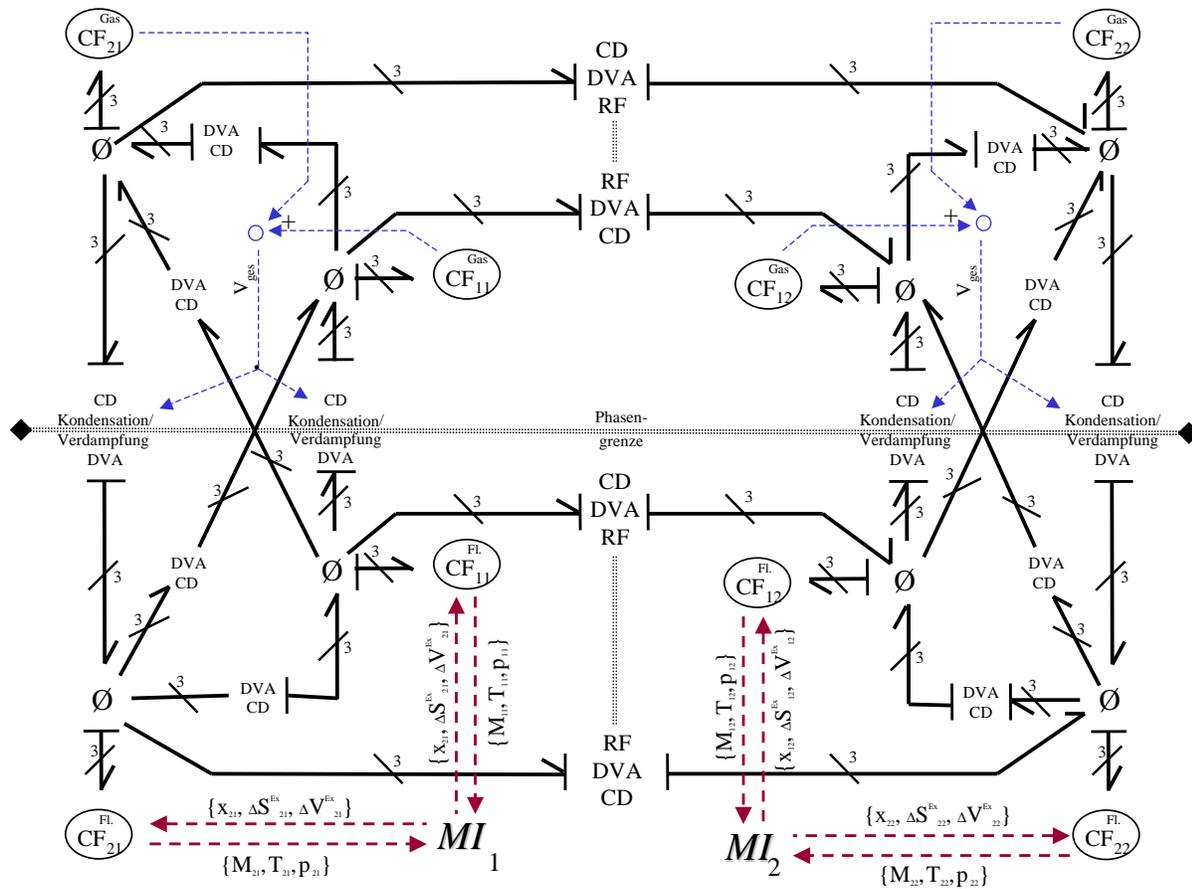


Abbildung 52: Modell eines Mehrstoff(2)-Mehrphasen(2)-Konvektionssystemes (es wurden lediglich zwei Parzellen dargestellt).

Die untere Hälfte der Abbildung stellt dabei die flüssige Phase, die obere die Gasphase dar. Die linke und die rechte Seite zeigen jeweils eine einzelne Parzelle dieses Konvektionssystemes, welches in beide Richtungen analog fortgesetzt werden kann.

Die senkrechten, zwischen unterer und oberer Hälfte der Abbildung verlaufenden Bonde zeigen den Massen- und Energieaustausch zwischen den beiden möglichen Phasen ein und derselben Komponente. Dafür wurden die Ausgleichselemente (Wärme und Volumen)

ebenso verwendet, wie das in Kapitel 7 diskutierte Element der Kondensation und Verdampfung. Der Vollständigkeit halber wurden auch die über die Phasengrenze verlaufenden Energieflüsse des Entropie- und Volumenaustausches jeweils zweier nicht identischer Komponenten dargestellt (diagonal verlaufende Bonde).

Die im oberen Teil der Abbildung verwendeten aktivierten Bonde (gestrichelte Linien mit normalen Pfeilspitzen) zeigen an, daß die Kondensations- und Verdampfungselemente mit der für die Berechnung der jeweiligen Partialdrücke notwendigen Information über das Gesamtvolumen zu versorgen sind.

Die horizontal von der linken zur rechten Hälfte der Abbildung verlaufenden Bonde symbolisieren die konvektiven Ströme von der einen zur anderen Parzelle (und zurück). Neben den klassischen Ausgleichselementen (CD- und DVA-) zwischen den beiden jeweils konjugenten CF-Elementen verfügt jede Phase dafür über gekoppelte RF-Elemente, welche die zwischen den Parzellen existierenden Massenströme beschreiben.

Mischungsinformationselemente (MI) - durch aktivierte Bonde mit den zugehörigen CF-Elementen verbunden - wurden lediglich für die flüssige Phase gezeigt, da die Gasphase als ideal (=Mischung idealer Gase) modelliert wurde.

Die Frage, wie sich mehrere gleichartige Phasen modellieren lassen, wurde nicht behandelt, sollte aber mit den eingeführten Elementen möglich sein.

Der Wunsch nach einer physikalisch fundierten, formelmäßigen Erfassung der im verallgemeinerten MI-Element hinterlegten Daten sei an dieser Stelle - im Wissen seiner Unwahrscheinlichkeit - formuliert.

9 Chemische Reaktionen

Um chemische Reaktionen zu modellieren, ist es zunächst erforderlich, mit Hilfe eines Transformators den Massenstrom in einen Molenstrom zu wandeln (einfache Division durch die Molmasse). Sollte das zu modellierende System hauptsächlich aus chemischen Reaktionen bestehen, ist zu prüfen, ob man das C-Feld nicht mit Molen und chemischem Potential μ darstellt und somit die Transformatoren nur zur Ankopplung aller verbleibenden Elemente benötigt. In diesem Fall würde die C-Feld interne Massenbilanz (Gleichung 3.2) durch eine Molenbilanz (Gleichung 9.1) ersetzt werden.

$$\frac{dn}{dt} = \nu \quad (9.1)$$

Cellier machte in [4] den in Abbildung 53 gezeigten Vorschlag zur Modellierung chemischer Reaktionen. Leider wurde dabei weder diskutiert, was mit den auf „?“ zufließenden Strömen geschieht, noch wie die zweite Seite (Entropie und Volumen) des ChR_1 genau gestaltet ist.

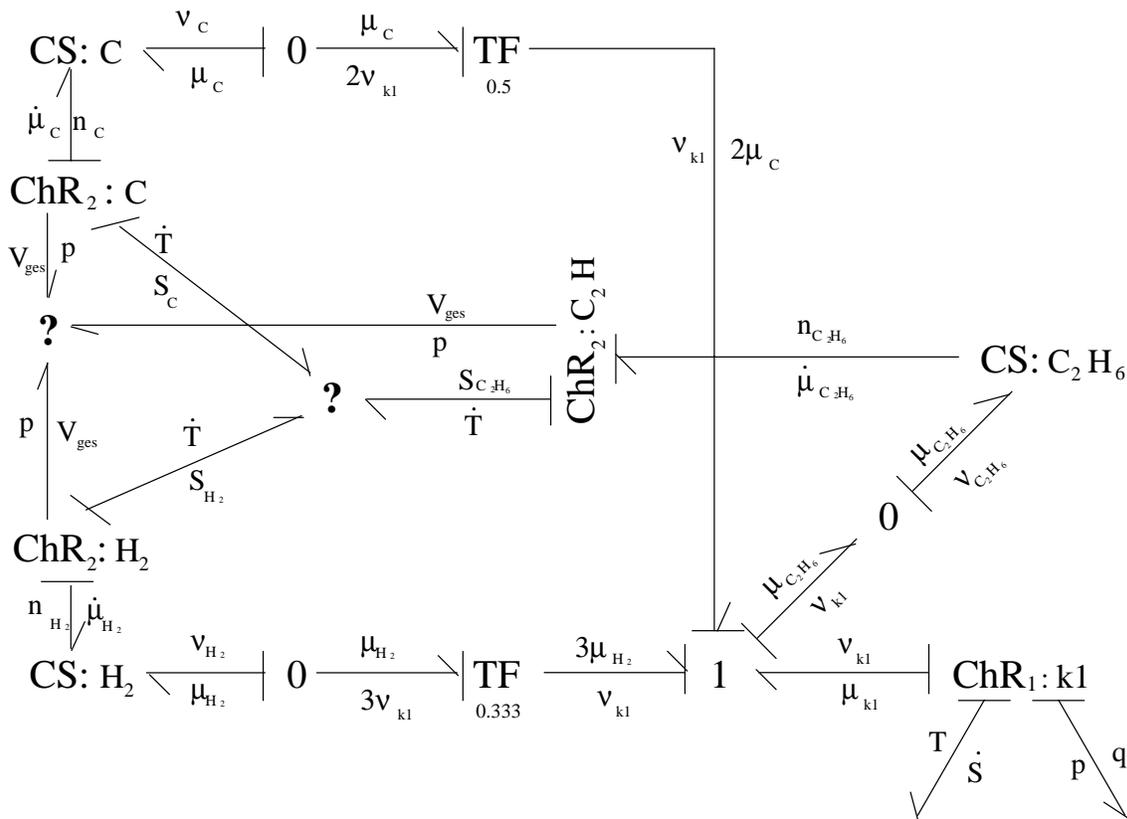


Abbildung 53: Darstellung der Ethansynthese aus den Komponenten ($3\text{H}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$) in der von Cellier [4] eingeführten Notation (Die Definition des Drucks war bei Cellier zwar positiv, wird hier jedoch negativ definiert verwendet, um unnötige Verwirrung zu vermeiden.).

Analysiert man Abbildung 53, so findet sich für das ChR_1 -Element die Gibbs'sche Fundamentalgleichung der inneren Energie (Energiebilanz):

$$T \cdot \dot{S} + p \cdot q + \mu \cdot \nu = 0 \quad (9.2)$$

für das ChR_2 -Element die Gleichung von Gibbs-Duhem (Bilanz der Ko-Energien):

$$\dot{T} \cdot S + \dot{p} \cdot V + \dot{\mu} \cdot n = 0 \quad (9.3)$$

und für das CS-Element (wobei $\dot{G}^* = 0$ war):

$$G^* = \mu \cdot n \quad (9.4)$$

$$\dot{G}^* = \dot{\mu} \cdot n + \mu \cdot \nu \quad (9.5)$$

Addiert man Gleichung 9.2 und 9.3 und subtrahiert davon Gleichung 9.5, so erhält man offensichtlich

$$T \cdot \dot{S} + S \cdot \dot{T} + p \cdot q + V \cdot \dot{p} = -\dot{G}^*. \quad (9.6)$$

Bezeichnet man ein Element, das dieser Gleichung genügt, als ChR_3 , und erweitert das CS- ChR_2 -Konstrukt um dieses ChR_3 -Element, so ergibt sich ein dem C-Feld analoges Gebilde (vgl. Abbildung 54, wobei $\dot{G}^* = 0$).

Erweitert man alle CS- ChR_2 -Konstrukte aus Abbildung 53 durch ein ChR_3 -Element und ersetzt diese Gebilde jeweils durch ein CF-Element, so erhält man das in Abbildung 55 dargestellte Modell.

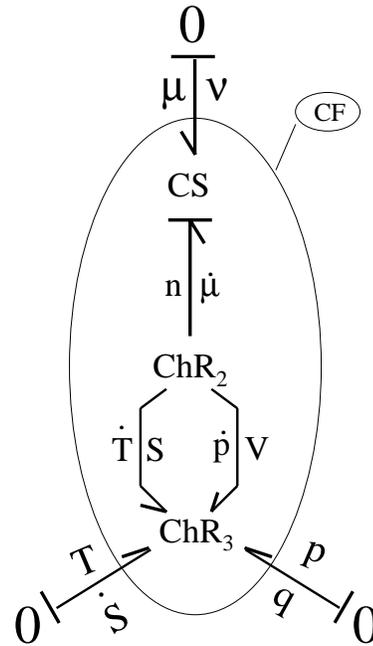


Abbildung 54: Zusammenhang zwischen dem Cellierschen CS- ChR_2 -Konstrukt und dem C-Feld.

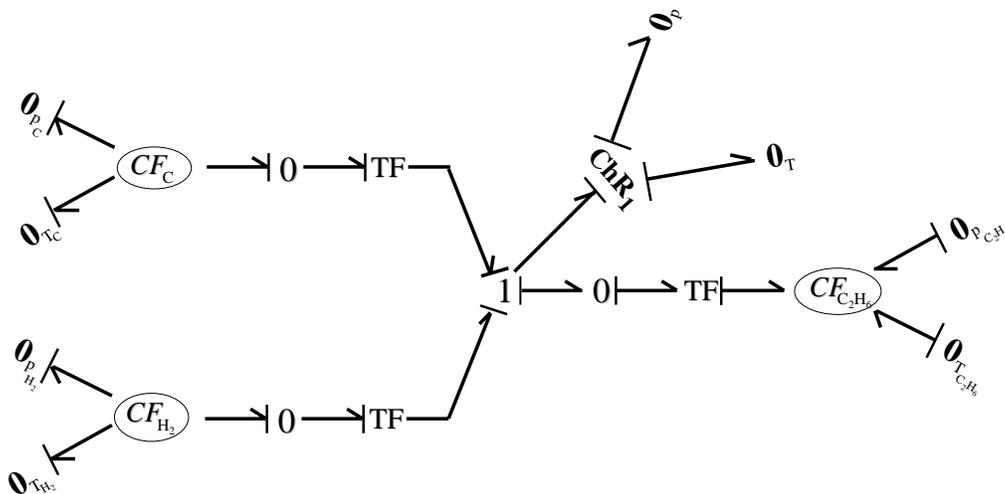


Abbildung 55: Das Celliersche Reaktionsschema unter Verwendung von CF-Elementen

Cellier ging in seinem Buch davon aus, daß alle an der Reaktion beteiligten Edukte und Produkte den gleichen Druck und die gleiche Temperatur aufweisen würden. Eine Annahme, die für ideale Gase und unter der Voraussetzung, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten deutlich langsamer sind als die Eigendynamik der Ausgleichsprozesse (CD- und DVA-Elemente), durchaus rechtfertigbar ist.

Der dabei auftretende Kausalitätskonflikt (drei CF-Elemente, die jeweils die Temperatur und den Druck des Systems berechnen wollen), ließe sich lediglich unter Verwendung des in Kapitel 8 diskutierten „modifizierten CF-Elementes mit $n + 2$ -Eingängen“ lösen (Abbildung 56).

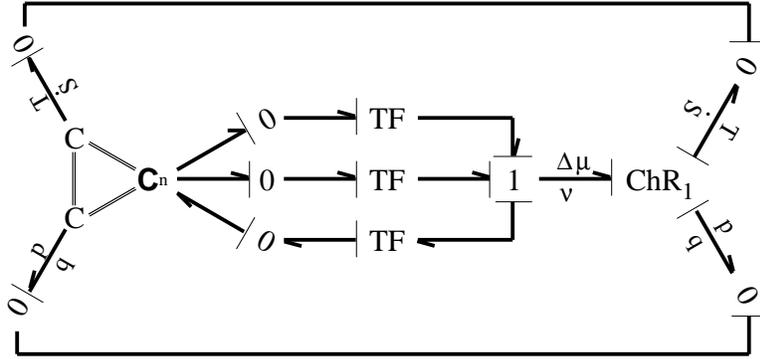


Abbildung 56: Celliersches Reaktionsschema mit Multiport CF-Element

9.1 Berechnung der Molenströme

Bezeichnet man die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte mit a_i und die der Produkte mit b_j ,

$$\sum_i a_i \cdot (Element_i) \xrightarrow{k} \sum_j b_j \cdot (Element_j) \quad (9.7)$$

so ergibt sich der durch das ChR_1 -Element zu berechnende Molenstrom ν (hier beispielhaft unter Verwendung des Ansatzes von Arrhenius) zu

$$k = k_\infty \cdot e^{-\frac{N_A \cdot \varepsilon_A}{R \cdot T}} \quad (9.8)$$

$$\nu_k = k \cdot \frac{\prod_i (n_{(Element_i)})^{a_i}}{V_{ges}} \quad (9.9)$$

$n_{(Element_i)}$ steht dabei für die der chemischen Reaktion zugängliche Stoffmenge der i -ten Komponente.

Da es sich bei der durch das ChR_1 -Element hervorgerufenen Aktivität offensichtlich um ein Massentransportphänomen handelt, liegt es nahe, das ChR_1 -Element strukturell durch ein R-Feld anzusetzen.

Für den von Cellier gewählten klassischen Fall eines auf Druck und Temperatur bezogenen einheitlichen Systemzustandes, läßt sich dies, wie in Abbildung 57 dargestellt, verwirklichen. Dabei fällt auf, daß das $\{p, q\}$ -Beinchen des ChR_1 -Elementes keine weitere Funktion besitzt, da es keine Druckdifferenz (und nach der Definition des R-Feldes auch kein Differenzvolumen) geben kann, da der Druck durch das Multiport-CF-Element vorgegeben und für alle beteiligten Komponenten gleich ist. Dies bedeutet natürlich keinesfalls, daß die Reaktion deshalb zwangsweise isobar-isochor ablaufen würde, sondern ist Ergebnis einer konsequenten Umsetzung des CF-RF-Konzeptes. Die durch Temperatur- und Druckänderungen hervorgerufenen Entropieerzeugungen entstehen im Modell aus Abbildung 57 aus der dadurch zusätzlich erhöhten Differenz im chemischen Potential $\Delta\mu$.

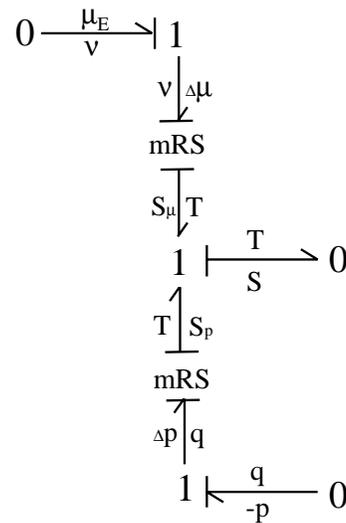


Abbildung 57: Interne Struktur des ChR_1 -Elementes für den Fall, daß sich das System auf einheitlichem Temperatur- und Druckniveau befindet („modifiziertes CF-Element mit $n + 2$ -Eingängen“).

Nicht weiter diskutiert werden soll an dieser Stelle, wie mittels obigen Ansatzes Vorgänge, wie z.B. die durch eine chemische Reaktion oder einen Phasenwechsel hervorgerufene Stofftrennung, modelliert werden können, da dabei der wohl entscheidendste Vorteil dieser Modellvariante - die Aufteilung von Gesamtvolumen und -entropie in ihre Partiale - aufgegeben werden muß.

Stattdessen soll der Frage nachgegangen werden, wie das Phänomen chemischer Reaktionen mittels der vom Autor bevorzugten unabhängigen Einzel-Stoff-Einzel-Phasen-CF-Elemente zu modellieren ist.

9.2 1 Edukt, 1 Produkt

Wie bereits festgehalten, hat das ChR_1 -Element R-Feld-Charakter und sollte sich somit auf eine ähnliche Form bringen lassen. Geht man zunächst von einer Reaktion mit lediglich einem Edukt und einem Produkt aus²², so besteht - wie Abbildung 61 zeigt - keinerlei struktureller Unterschied zwischen der chemischen Reaktion einerseits und dem R-Feld andererseits.

Vorsicht ist allerdings insofern geboten, als daß es sich - ähnlich wie beim Phasenwechsel-Element - nicht um horizontalen (im Sinne von räumlichem) Stofftransport handelt.

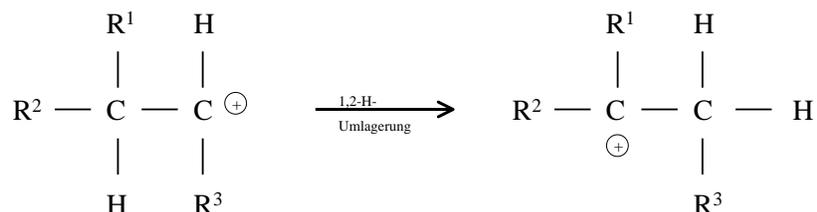


Abbildung 58: Wagner-Meerwein-Umlagerung

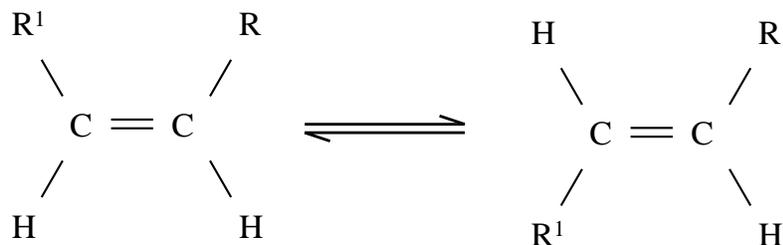


Abbildung 59: cis-trans-Umwandlung

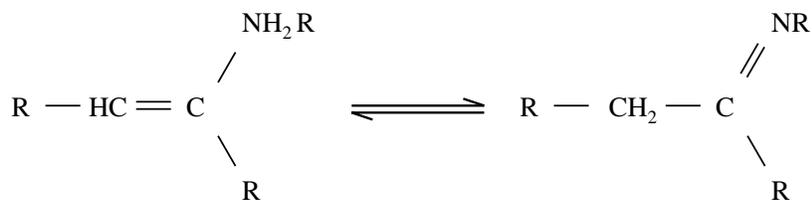


Abbildung 60: Enamin-Imin-Tautomerie

²²Dieser Fall soll hier aus didaktischen Gründen diskutiert werden. Praktische Relevanz erhält er als Teil von Schrittreaktionen, wie z.B. die Dissoziation von R_2 :



Weitere wichtige Anwendungsbeispiele finden sich im Bereich der organischen Chemie. Beispielhaft sei auf die in den Abbildungen 58 bis 60 dargestellten Reaktionen verwiesen.

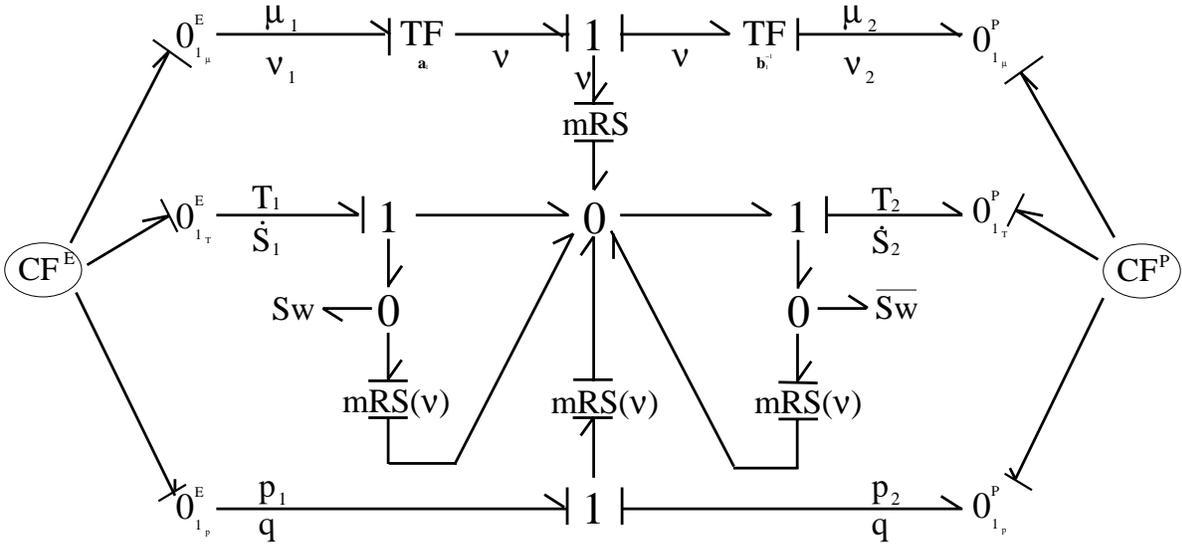


Abbildung 61: Interne Struktur des ChR_1 -Elementes einer Reaktion mit lediglich einem Edukt und einem Produkt. Der Vergleich mit Abbildung 26 verdeutlicht die R-Feld-Struktur.

Durch die im eindimensionalen Fall (1 Edukt \rightarrow 1 Produkt) gegebene vollkommene Symmetrie des entstandenen Modells ist gewährleistet, daß sowohl Hin- als auch Rückreaktion (also ein Umkehren des Massenflusses) von ein und dem selben Programmmodul berechnet werden können.

Die zugehörigen Gleichungen lauten:

$$\dot{S}^E = \dot{S}_{in} + mRS \cdot H(\nu) \quad 23 \quad (9.11)$$

$$\dot{S}^P = \dot{S}_{in} + mRS \cdot H(-\nu) \quad (9.12)$$

$$q = \begin{cases} \frac{\nu \cdot V^E}{n^E} & , \text{ falls } \nu > 0 \\ \frac{\nu \cdot V^P}{n^P} & , \text{ falls } \nu < 0 \end{cases} \quad (9.13)$$

$$\dot{S}_{in} = \begin{cases} S^E \cdot \frac{\nu}{n^E} & , \text{ falls } \nu > 0 \\ S^P \cdot \frac{\nu}{n^P} & , \text{ falls } \nu < 0 \end{cases} \quad (9.14)$$

$$mRS = q \cdot (p^E - p^P) + \nu \cdot (\mu^E - \mu^P) + \dot{S}_{in} \cdot (T^E - T^P) \quad (9.15)$$

$$H(x) = \begin{cases} 1 & \text{für } x > 0, \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (7.9)$$

9.3 n Edukte, 1 Produkt

Zur Erweiterung des Modelles auf n Edukte seien die einzelnen Energiestränge zunächst getrennt betrachtet und die Fähigkeit zur Richtungsumkehr des Massenflusses vorübergehend zurückgestellt.

Das Modell für den $\{\mu, \nu\}$ -Strang (Abbildung 62) ergibt sich dabei direkt aus Abbildung 55, wobei das (m)RS-Element Teil des ChR_1 wäre.

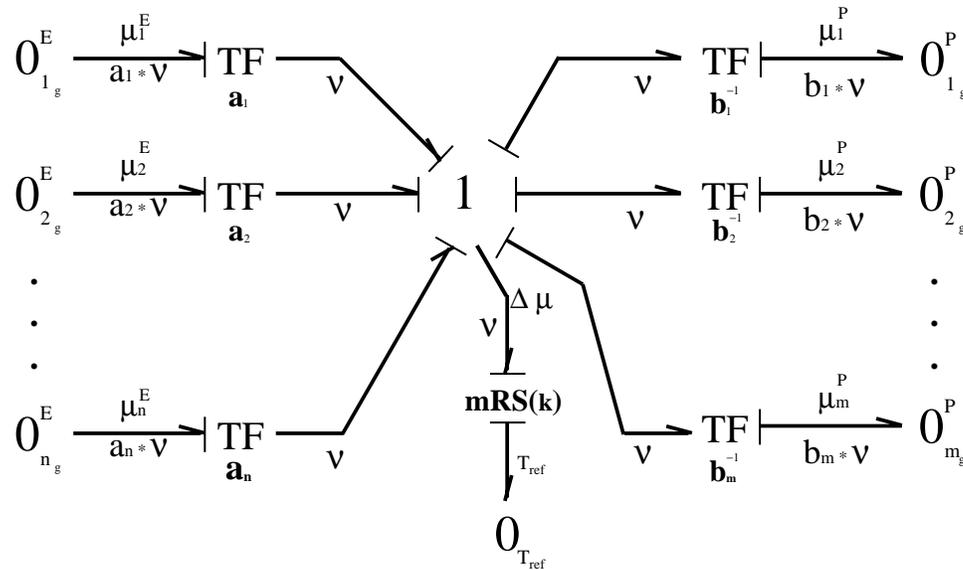


Abbildung 62: Molentransportmodell einer chem. Reaktion für n Edukte und 1 Produkt

Eine chemische Reaktion läuft im Allgemeinen bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur - im Folgenden mit p_{ref} und T_{ref} bezeichnet - ab. Da sich einerseits Temperatur und Druck des Produktelementes nicht primär als Folge der Reaktion, sondern vielmehr des Zusammenspiels mit deren Umgebung ergeben und andererseits das Produktelement zu Beginn einer Reaktion noch gar nicht existieren muß, kann davon ausgegangen werden, daß diese Reaktionsgrößen i.d.R. andere Werte annehmen, als ihre produktelementaren Pendanten.

Dies bedeutet konsequenterweise denn auch, daß der dadurch entstehende Druck- bzw. Temperaturunterschied zum Produktelement wiederum an einem (m)RS-Element umgesetzt werden muß.

Bedient man sich der Vorstellung, daß sich die Melage der eigentlichen Reaktion in einem infinitesimal kleinen C-Feld befände, welches per Definition keinerlei Energie speichert und seine Potentialgrößen (in diesem Fall lediglich Temperatur und Druck) aufgrund der durch es selbst (bzw. an ihm vorbei-) fließenden Ströme (s.u.) berechnet, so läßt sich eine chemische Reaktion von n Edukten zu einem Produkt interpretieren als Mischung von n unabhängigen Edukten und anschließendem Transport zum Produkt-CF-Element (vgl. hierzu auch die später noch zu diskutierende, den allgemeinen Fall zeigende Abbildung 79).

Möchte man $v = \frac{V}{M}$ für eine Masse berechnen, deren Wert gegen Null tendiert, so findet man, daß wegen $V(M)$ auch das Volumen gegen Null strebt. Diese Tatsache ermöglicht es uns, das gesuchte spezifische Volumen unter Verwendung der Regel von de l'Hospital²⁴ zu bestimmen:

$$\lim_{M \rightarrow 0} v = \lim_{M \rightarrow 0} \frac{V}{M} \stackrel{\left[\frac{0}{0} \right]}{=} \lim_{M \rightarrow 0} \frac{\dot{V}}{\dot{M}} \stackrel{M \neq 0}{=} \frac{\dot{V}}{\dot{M}} \quad (9.16)$$

Streng physikalisch betrachtet läßt sich dies nicht auf die Entropie übertragen, da diese für $M \rightarrow 0$ überhaupt nicht definiert ist. Im Falle numerischer Simulation besitzt eine Stromgröße jedoch automatisch die Einheit der zugehörigen Zustandsgröße (Stromgröße mal Schrittweite). Für diesen Fall ist es also durchaus gerechtfertigt, die spezifische Entropie als Quotient aus Entropie- und Massenfluss zu ermitteln:

$$s = \frac{\Delta t \cdot \dot{S}}{\Delta t \cdot \dot{M}} \stackrel{\Delta t > 0}{=} \frac{\dot{S}}{\dot{M}} \quad (9.17)$$

Aufgrund des R-Feld-Charakters steht es - wie schon erwähnt - auch der chemischen Reaktion keinesfalls zu, das Systemvolumen oder gar die Gesamtenergie zu ändern.

$$q^P = \sum_i q_i^E \quad (9.18)$$

Die einzelnen Eduktströme ergeben sich dabei in Analogie zum R-Feld:

$$q_i^E = \frac{\nu \cdot V_i^E}{n_i^E} \quad (9.19)$$

Damit lassen sich nun die zugehörigen Teilmodelle direkt angeben (Abbildung 63 für den hydropneumatischen Fall bzw. Abbildung 64 für die Entropie).

Setzt man die Einzelmodelle der Abbildungen 62 bis 64 zusammen, so ergibt sich das in Abbildung 65 dargestellte Gesamtmodell.

An dieser Stelle stellt sich die Frage nach dem fiktiv eingeführten C-Feld und vor allem nach dessen beiden Potentialgrößen T_{ref} und p_{ref} . Zur Bestimmung dieser beiden Werte müßte im Prinzip eine numerische Iteration durchgeführt werden, da sich die dabei auftretenden Gleichungssysteme in aller Regel nicht mehr geschlossen lösen lassen. Aufgrund des damit verbundenen C-Feld-Charakters darf bzw. muß das CF^{ref} über die Stoffdaten des Produktelementes verfügen.

²⁴Gelegentlich findet sich als Name auch Bernoulli-Hôpital. In [38] heißt es hierzu: *Guillaume François Antoine Marquis de l'Hospital (1661-1704) hat die nach ihm benannten Regeln von Johann Bernoulli „gekauft“! Regeln, Beweise und Beispiele wurden ihm von Bernoulli - dem eigentlichen Entdecker - mitgeteilt. De l'Hospital zahlte dafür, daß er sie veröffentlichen durfte. Er schrieb 1696 das erste Lehrbuch der Differentialrechnung.*

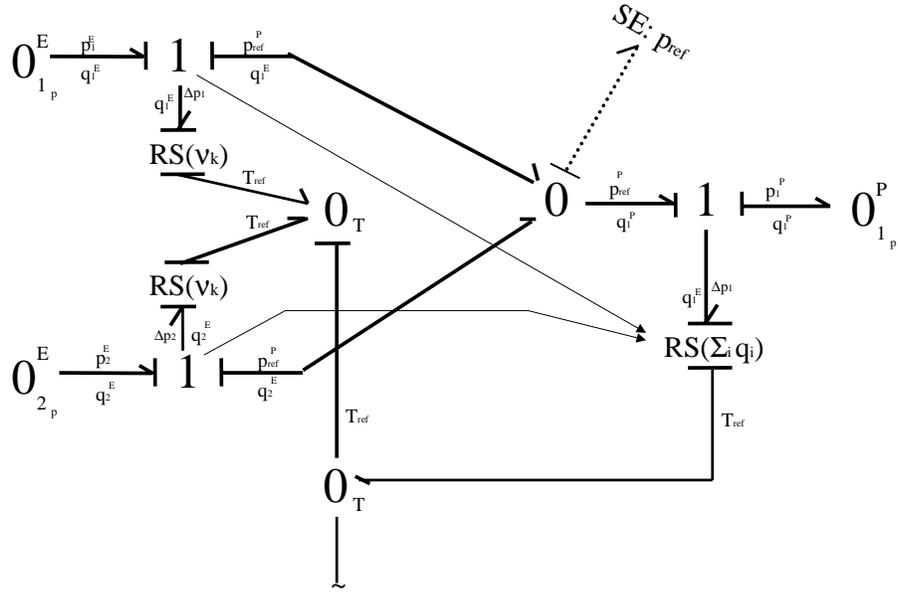


Abbildung 63: Hydraulisch-pneumatischer Energiestrang einer chemischen Reaktion mit zwei Edukten und einem Produkt.

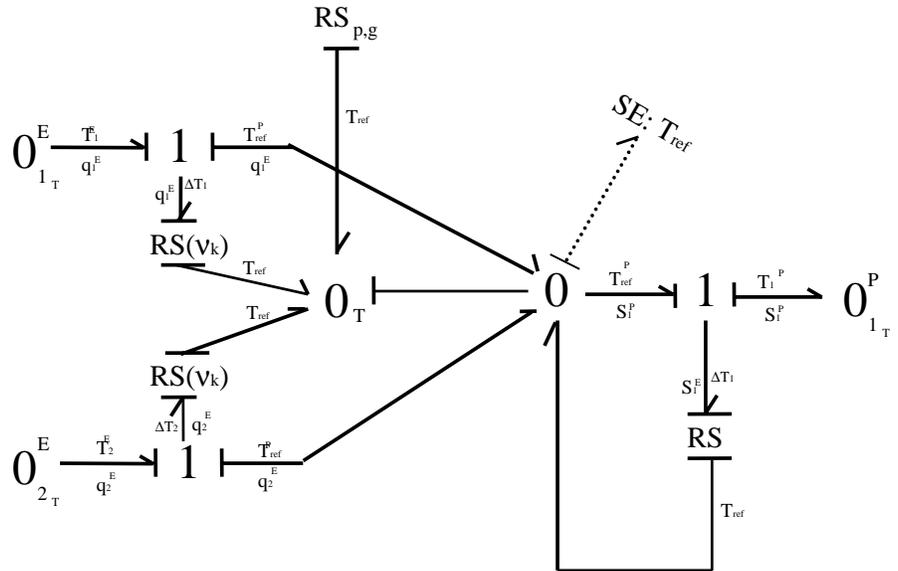


Abbildung 64: Thermischer Energiestrang einer chemischen Reaktion mit zwei Edukten und einem Produkt.

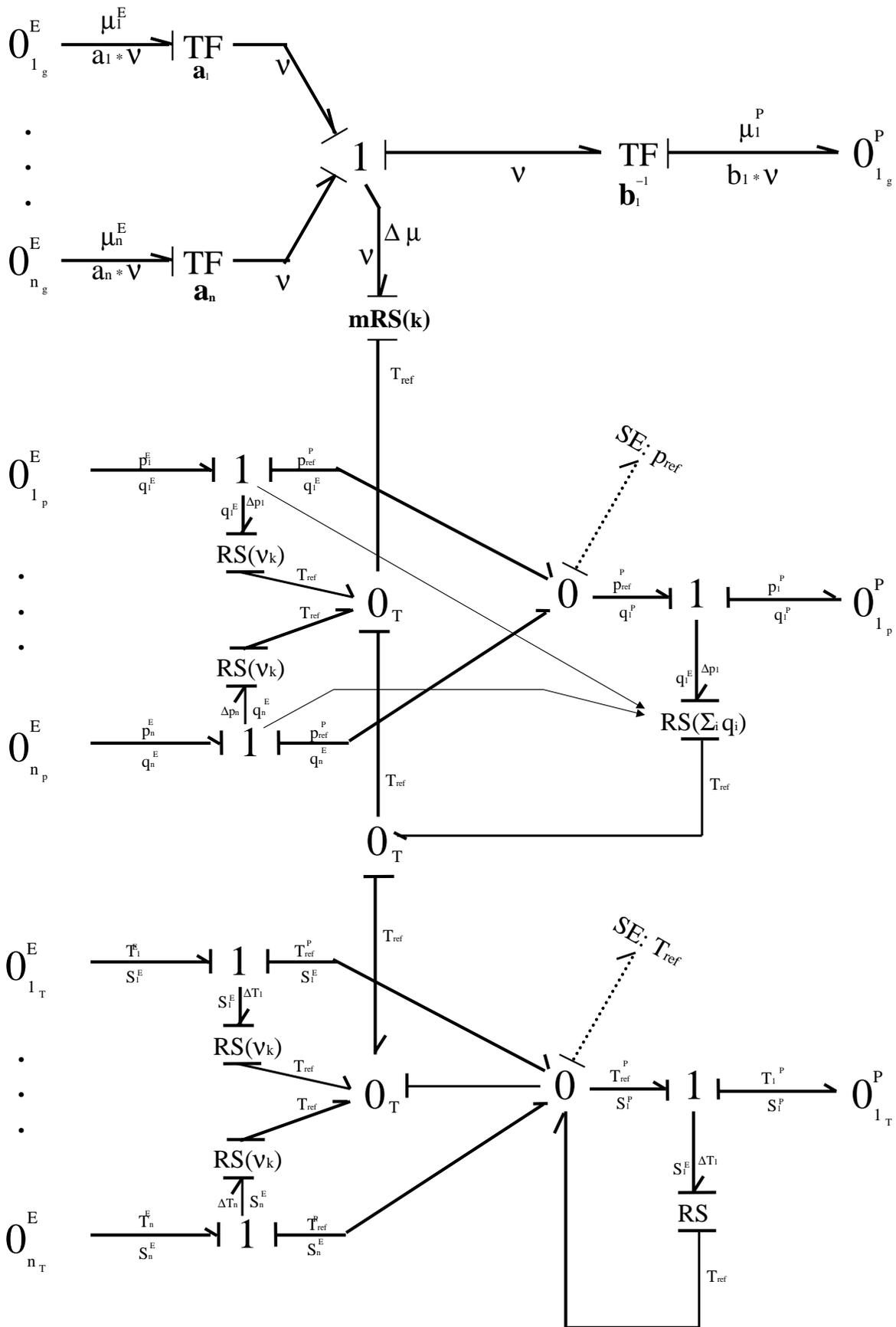


Abbildung 65: Modell einer chemischen Reaktion mit n Edukten und einem Produkt.

Nimmt man an, daß das Produktelement bereits existiert, so lohnt es sich, die Energiebilanz genauer zu analysieren:

$$mRS_g = \nu \cdot \left(\sum_i (\mu_i^E) - \mu^P \right) = \nu \cdot \Delta\mu \quad (9.20)$$

$$mRS_p = \sum_i ((p_i^E - p_{ref}) \cdot q_i^E) + (p_{ref} - p^P) \cdot \sum_i (q_i) \quad (9.21)$$

$$= \sum_i ((p_i^E - p^P) \cdot q_i) \quad (9.22)$$

$$\begin{aligned} T_{ref} \cdot \dot{S}^P &= (T_{ref} - T^P) \cdot \dot{S}^P + \sum_i (T_{ref} \cdot \dot{S}_i^E) + \\ &+ \sum_i ((T_i^E - T_{ref}) \cdot \dot{S}_i^E) + mRS_g + mRS_p \end{aligned} \quad (9.23)$$

Bei genauerer Betrachtung obiger Gleichung stellt man fest, daß sich sämtliche T_{ref} -Terme herausheben (analoges gilt für den Druck - s.o.):

$$\dot{S}^P \cdot T^P = \sum_i (\dot{S}_i^E \cdot T_i^E) + mRS_g + mRS_p \quad (9.24)$$

Gibt es lediglich ein - bereits existierendes - Produktelement, bedeutet dies, daß die Größen T_{ref} und p_{ref} offensichtlich keine weitere Rolle spielen. Aus Gründen der Rechenzeitminimierung ist es also empfehlenswert, das relativ komplexe Modell der Abbildung 65 durch das in Abbildung 66 zu ersetzen.

Für jenen Bruchteil einer Sekunde, in dem das Produktelement nicht existiert, müßte man in diesem Fall entweder auf die Berechnung der Reaktionsgrößen umschalten - was wiederum die Implementierung der Stoffeigenschaften des Produktelementes erforderlich machen würde, oder aber auf eine empirische Formel zurückgreifen.

Für ideale Gase läßt sich eine solche Formel auf der Basis des Gesetzes von Boyle-Mariotte für den Druck leicht angeben:

$$p_{ref} = \frac{\sum (p_i \cdot q_i)}{\sum q_i} \quad (9.25)$$

Natürlich könnte man versuchen, diese Formel auch außerhalb ihres Geltungsbereiches zu nutzen oder gar eine analoge Formel für die Temperatur zu verwenden,

$$T_{ref} = \frac{\sum (T_i \cdot \dot{S}_i)}{\sum \dot{S}_i} \quad (9.26)$$

wovon allerdings im allgemeinen Fall abgeraten werden sollte.

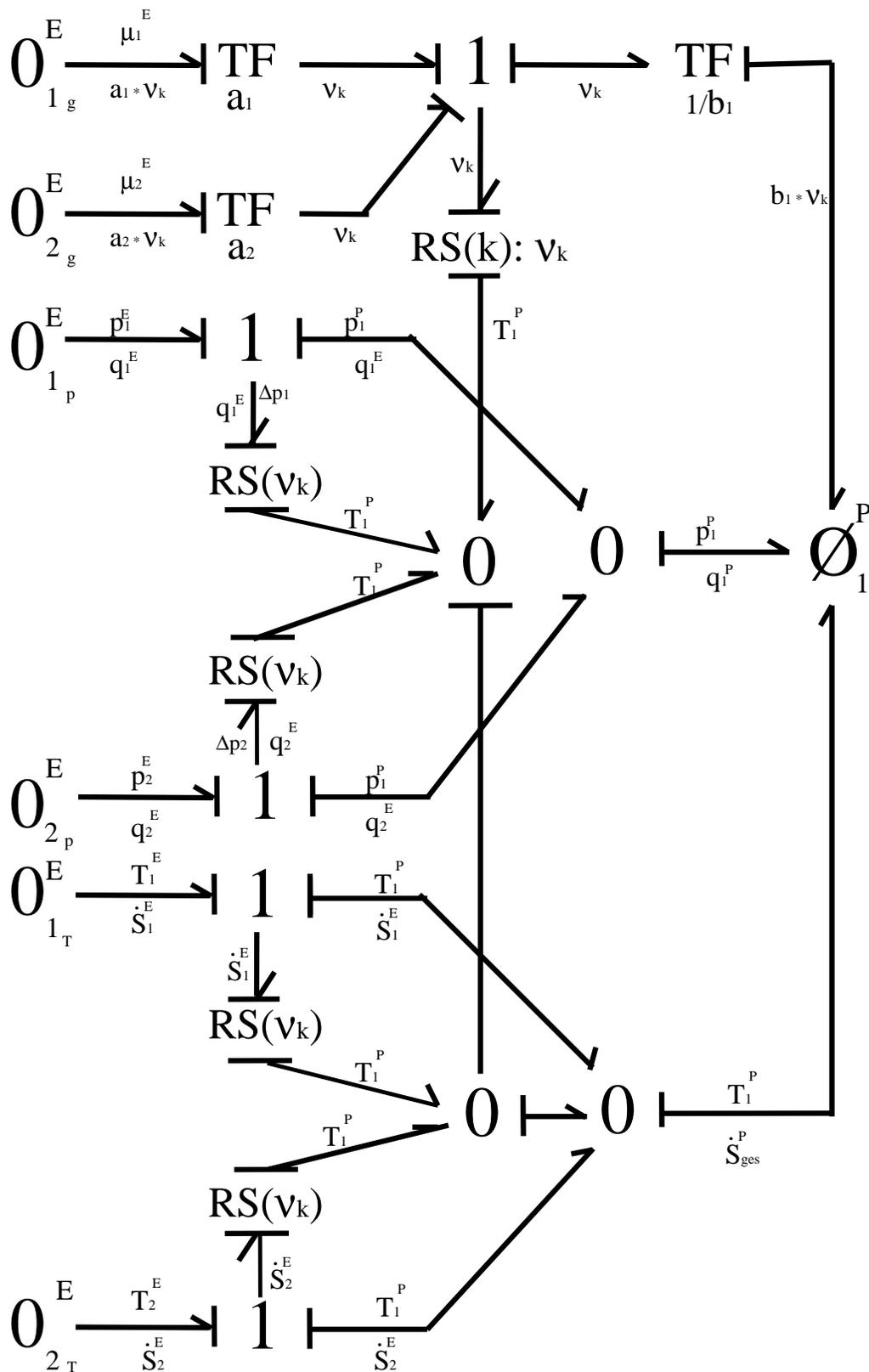


Abbildung 66: Bondmodell einer chemischen Reaktion mit zwei Edukten und einem Produkt für den Fall, daß das Produktelement schon existiert.

9.4 n Edukte und m Produkte

Wenden wir uns zunächst wieder den Massen- bzw. Molenströmen zu. Wie bereits diskutiert, werden alle Energiestränge auf einen Molenstrom transformiert. Damit ist es natürlich problemlos möglich, weitere Produktmolenstränge an die vereinigende Einsjunktion anzuhängen, ohne das Modell abändern zu müssen. Dies ist in Abbildung 67 dargestellt.

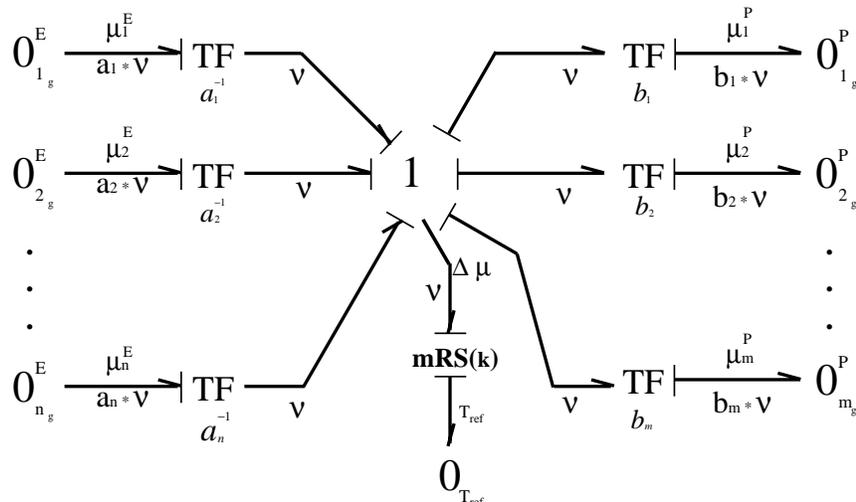


Abbildung 67: Molentransportmodell für n Edukte und m Produkte

Da im Falle des auf Basis eines „modifizierten C-Felds mit $n + 2$ Eingängen“ aufgestellten Modells keinerlei Diskussion der Volumen- und Entropieströme notwendig wird, folgt die Verallgemeinerung selbigens direkt aus Abbildung 67. Eine mögliche Realisierung (jeweils 3 Edukte und Produkte, wobei Edukt eins identisch mit dem ersten Produkt ist) ist hierbei - der Vollständigkeit halber - in Abbildung 68 gezeigt.

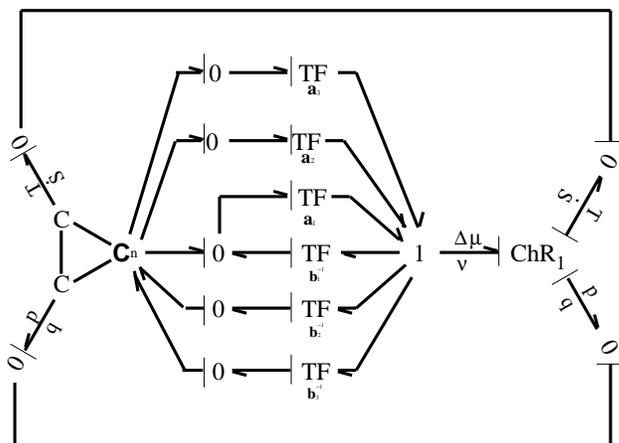


Abbildung 68: Chemische Reaktion von n Edukten zu m Produkten modelliert mit Hilfe des modifizierten CF-Elementes mit $n + 2$ -Eingängen. Hier beispielhaft für $n = m = 3$.

9.4.1 Grundlagen

Für die in dieser Arbeit favorisierte Modellierungsmethode wird diese Verallgemeinerung des $n \times 1$ -Modelles einer chemischen Reaktion hingegen deutlich anspruchsvoller, da die Aufspaltung des Gesamtvolumen- und Entropiestromes auf die einzelnen Produkte diskutiert werden muß.

Bezeichnet man die C-Felder auf der rechten Seite der Reaktion mit dem Index j (statt i für die linke Seite) und führt ein hochgestelltes P für Produkt ein, so gilt offensichtlich:

$$\sum_i q_i^E \equiv \sum_j q_j^P \quad (9.27)$$

$$\sum_i \left[T_i^E \cdot \dot{S}_i^E + \mu_i^E \cdot \nu_i^E + p_i^E \cdot q_i^E \right] = \sum_j \left[T_j^P \cdot \dot{S}_j^P + \mu_j^P \cdot \nu_j^P + p_j^P \cdot q_j^P \right] \quad (9.28)$$

In Analogie zu Gleichung 9.19 ergibt sich für die Volumenströme

$$q_j^P = \frac{\nu \cdot V_j^P}{n_j^P} = \frac{\nu \cdot \bar{M}}{\rho_j^P(T_{ref}, p_{ref})} \quad (9.29)$$

und für die produktseitigen Entropieströme

$$\dot{S}_j^P = \nu_j^P \cdot \bar{M} \cdot s_j^P(T_{ref}, p_{ref}) \quad (9.30)$$

Sind T_{ref} und p_{ref} bekannt, so lassen sich auch die Größen $\rho_j^P(T_{ref}, p_{ref})$ und $s_j^P(T_{ref}, p_{ref})$ für alle j bestimmen (dem ChR-Element ist es auf Grund seines fiktiven C-Feld-Charakters gestattet, auf die dafür notwendigen Stoffdaten zuzugreifen). Die korrekte Vorgehensweise wäre dabei, solange über T_{ref} und p_{ref} zu iterieren, bis die Schließbedingungen 9.27 und 9.28 erfüllt werden. Leider wächst die dafür benötigte Rechenzeit für große Systeme stark an.

9.4.2 Einzelmodelle

Die Umsetzung dieser Theorie in ein Bondmodell erweist sich als schwierig. Einen ersten (vereinfacht dargestellten) Ansatz zeigen die Abbildungen 69 und 70.

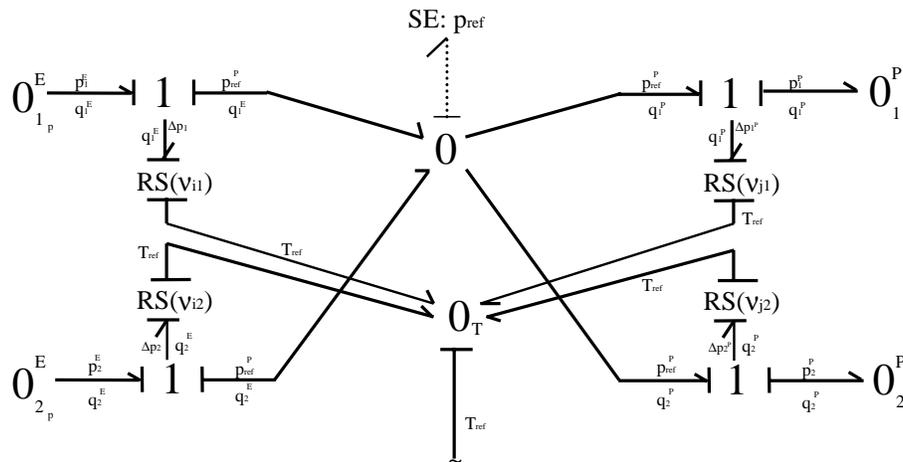


Abbildung 69: Hydro-pneumatischer Energiestrang einer chemischen Reaktion mit n Edukten und m Produkten (hier beispielhaft für $n = m = 2$).

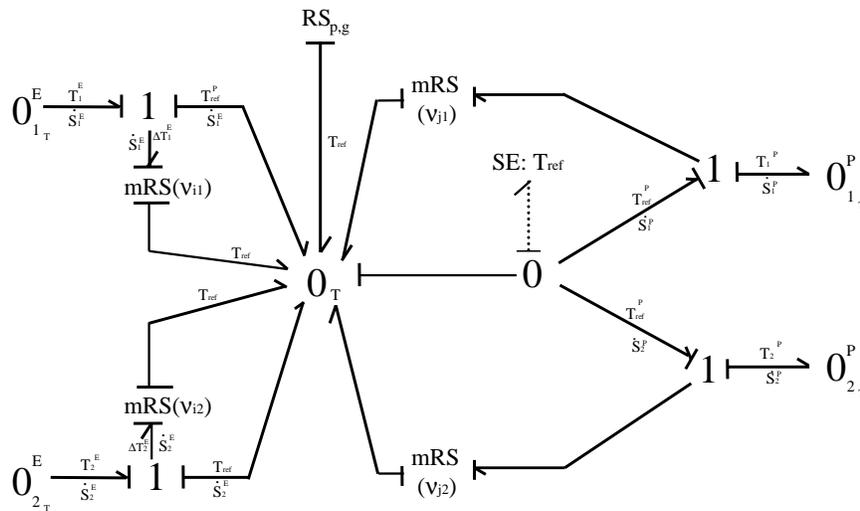


Abbildung 70: Thermischer Energiestrang einer chemischen Reaktion mit n Edukten und m Produkten (hier beispielhaft für $n = m = 2$).

Dabei wurde, ausgehend von den Modellen 63 und 64, die Struktur der Eduktseite als Grundlage für die Produktseite verwendet. Das Problem hierbei ist zweierlei. Zunächst sollten die beiden SE-Elemente miteinander gekoppelt und zu einem CF_{ref}-Element verschmolzen werden, um den Charakter des fiktiven C-Feldes deutlicher herauszuheben. Diese Maßnahme garantiert darüberhinaus auch noch die Konvergenz des Systemes, was für getrennte SE-Elemente nicht zwangsweise gegeben ist. Dem so entstehenden Element wurden der Name Null-CF-Element und die strichpunktierte Darstellung zuerkannt.

Das andere Problem der Modelle aus Abbildung 69 und 70 ist, daß ihre Aussagekraft sehr beschränkt ist, da die aktivierten Bondgraphen, welche lokale Informationsflüsse darstellen, fehlen. Aktivierter Bondgraphen werden als strichpunktierte Linien mit normalen Pfeilspitzen dargestellt und wurden in Abbildung 71 und 72 (zusätzlich zur Strichpunktierung) mit blauer Farbe hervorgehoben. Die in Abbildung 71 und 72 verwendeten aktivierten Bonde zeigen an, daß die (m)RS-Elemente durch das Null-CF-Element gesteuert werden, d.h. die spezifischen Größen des von ihm zu berechnenden Stromes vom Null-CF-Element bestimmt werden.

Selbstverständlich müssen auch die Edukt-(m)RS-Elemente diese - den thermodynamischen Zustand der beförderten Masse betreffenden - Informationen, mittels aktivierter Bondgraphen, erhalten (vgl. hierzu 6.1). Diese wurden - der Übersichtlichkeit halber - jedoch ebenso weggelassen, wie jene aktivierten Bonde, welche die (m)RS-Elemente mit den Informationen über den zugehörigen momentanen Molenstrom ν versorgen.

Es darf in diesem Zusammenhang darüber diskutiert werden, ob die aktivierten Bonde von der Nulljunction des jeweiligen CF-Elementes oder aber vom CF-Element selbst ausgehen müssen, da dies nicht nur eine Frage der Philosophie, sondern primär der zugehörigen Implementierung ist.

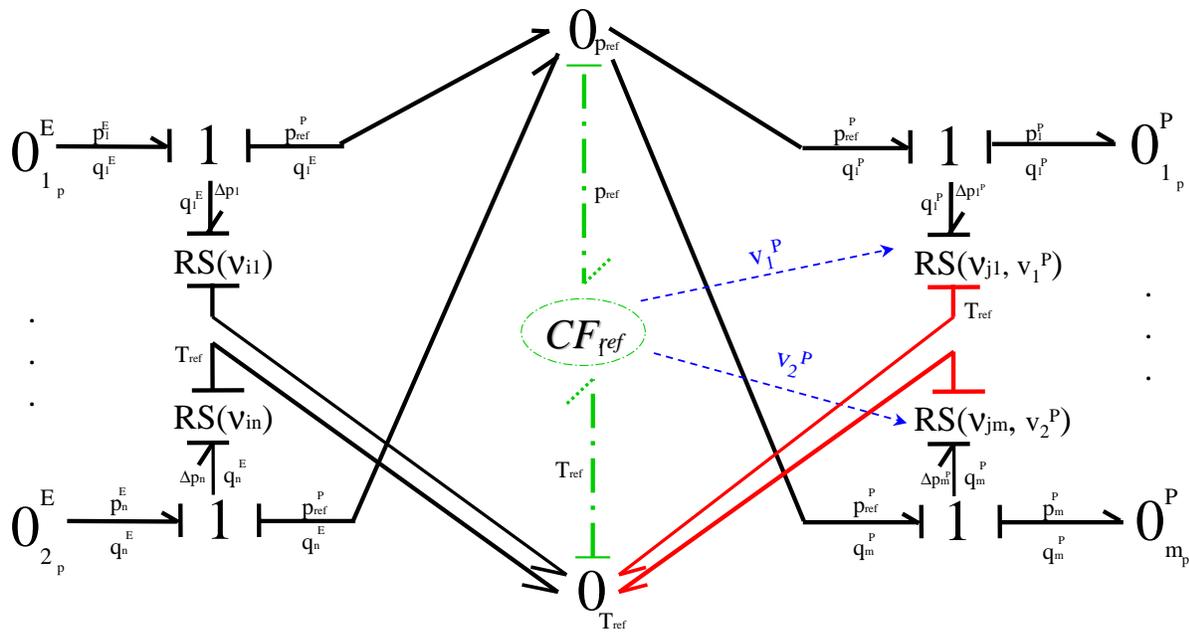


Abbildung 71: Hydro-pneumatischer Energiestrang mit Null-CF-Element

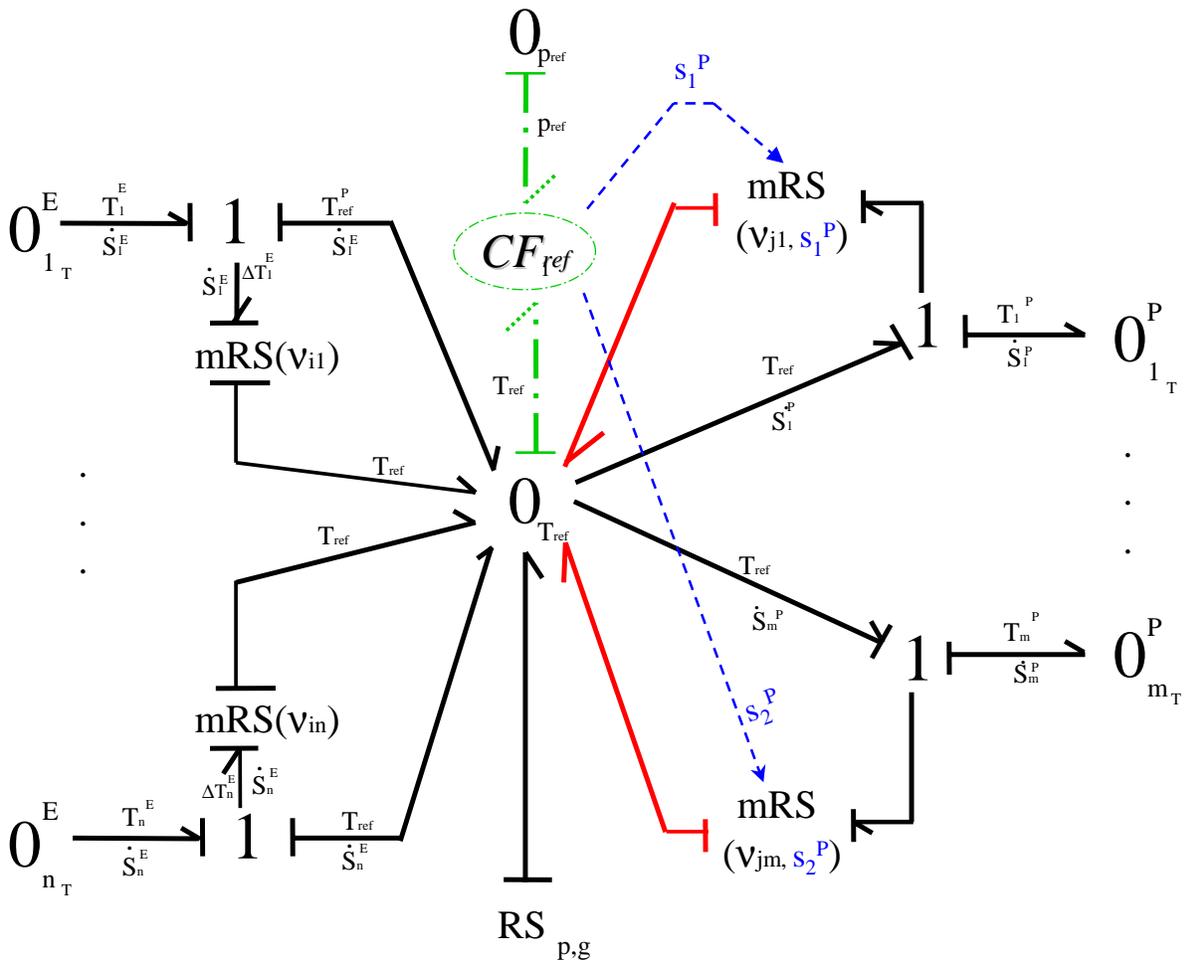


Abbildung 72: Thermischer Energiestrang mit Null-CF-Element

9.4.3 Ein Regelkreis

Die Aufgabe des Null-CF-Elementes besteht offensichtlich darin, T_{ref} und p_{ref} so einzustellen, daß seine beiden Eingänge keine Leistung führen, d.h. sowohl Entropie- als auch Volumenfluß stets identisch Null sind.

Im Prinzip läßt sich das Null-CF-Element also als MIMO-Regler charakterisieren, welcher den beiden Regelstrecken „Volumen- und Entropiefluß“ T_{ref} und p_{ref} als Stellgrößen vorgibt (vgl. Abbildung 73).

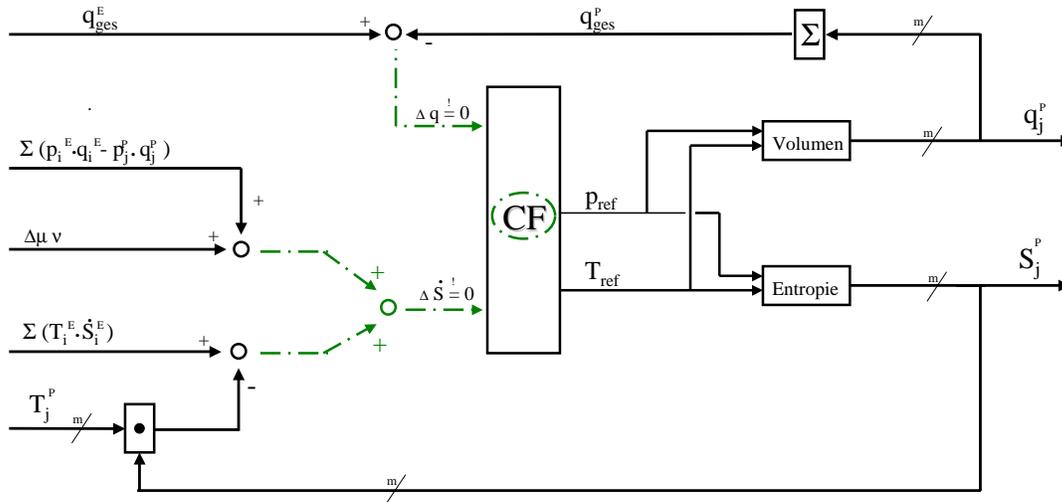


Abbildung 73: Berechnungsablauf als Regelkreis

Der aufmerksame Leser wird vermutlich einwerfen, daß hierbei der Regelstrecke eine Aufgabe zugeschlagen wurde, die in unserem Modell natürlich nur vom Null-CF-Element übernommen werden kann, da das RF-Element keine Stoffdaten besitzen darf²⁵, welche notwendig wären, um die spezifischen Größen der Entropie s_j und des Volumens v_j bestimmen zu können. Strenggenommen besteht das CF-Element daher aus einem Regelalgorithmus für T_{ref} und p_{ref} und einem Set von Berechnungsvorschriften für s_j und v_j , das bereits Teil der zu „regelnden“ Strecke ist (vgl. Abb. 74).

Setzt man dieses Element als Box in den Regelkreis der Abbildung 73 ein, so ergibt sich der deutlich modellnähere Regelkreis der Abbildung 75. Wie erwartet tauchen die CF_{ref} -internen Größen der Temperatur und des Druckes darin nicht mehr auf.

Bei genauerer Analyse von Abbildung 75 fällt auf, daß die Reglerrückführung des hydro-pneumatischen Energiestrangs (im Bild oben) anders gestaltet ist, als die der Entropie (unterer Bildbereich). Dies liegt daran, daß erstere dem in Kapitel 6.2 aufgestellten Postulat der Volumenerhaltung - also Summe aller Volumenströme - unterliegen, während letztere der Energie- (bzw. Entropie-)bilanz gehorchen, welche nicht die Entropieströme sondern die Energien (Produkt von Entropie und Temperatur) aufsummiert.

²⁵Wie in Kapitel 6 diskutiert, übermittelt das emittierende CF-Element selbstverständlich Informationen über den aktuellen Systemzustand an das angeschlossene RF-Element. Dabei hat das RF-Element jedoch lediglich eine passive Rolle, d.h. es darf selbst nicht aktiv auf stoffspezifische Daten zugreifen oder diese ermitteln können.

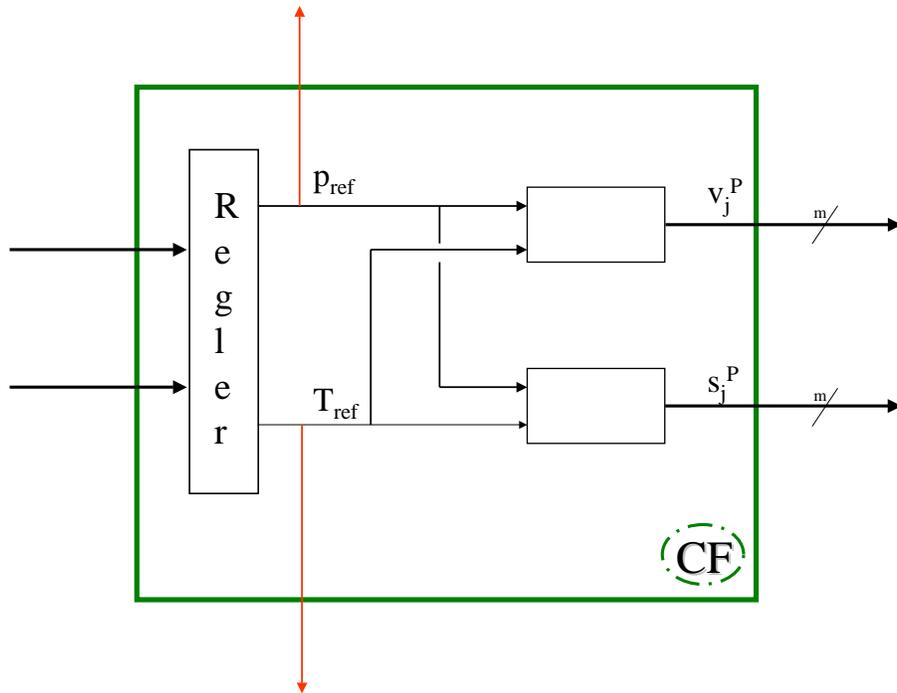


Abbildung 74: Null-CF-Element als Regler-Strecke-Modell

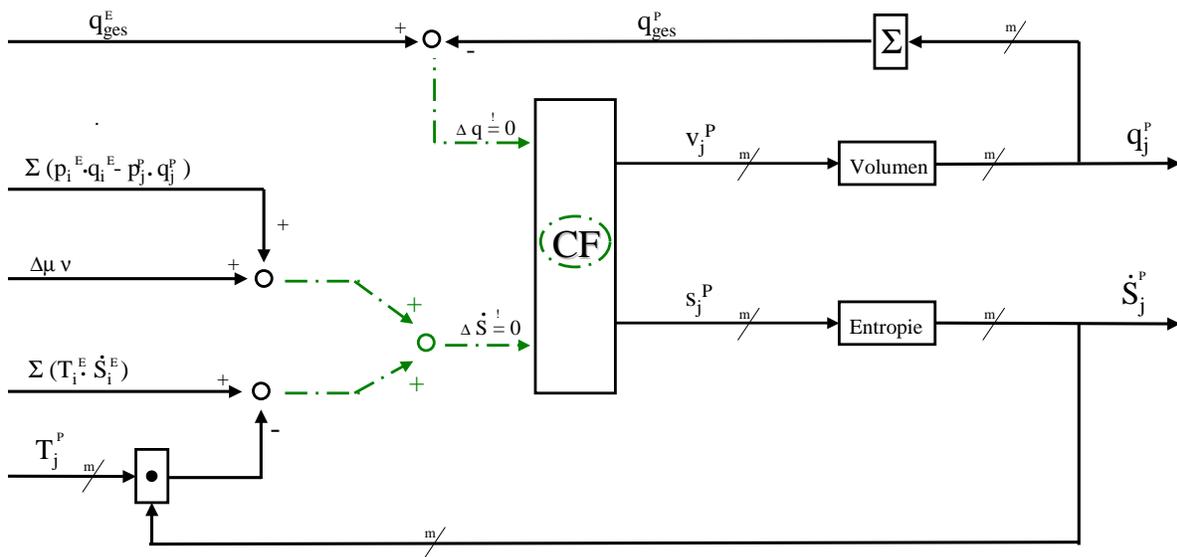


Abbildung 75: Modellnaher Regelkreis

9.4.4 Das Gesamtmodell

Das Gesamtmodell einer chemischen Reaktion mit n Edukten und m Produkten (Abbildung 76) entsteht direkt durch Zusammensetzen der in den Abbildungen 67, 71 und 72 gezeigten Einzelmodelle. Wiederum wurden die aktivierten Bonde der Molenströme nicht dargestellt.

Tauchen ein oder mehrere Elemente in der Reaktionsgleichung sowohl als Edukt, als auch als Produkt auf, so sind die zugehörigen Edukt- und Produktnulljunktions selbstverständlich identisch.

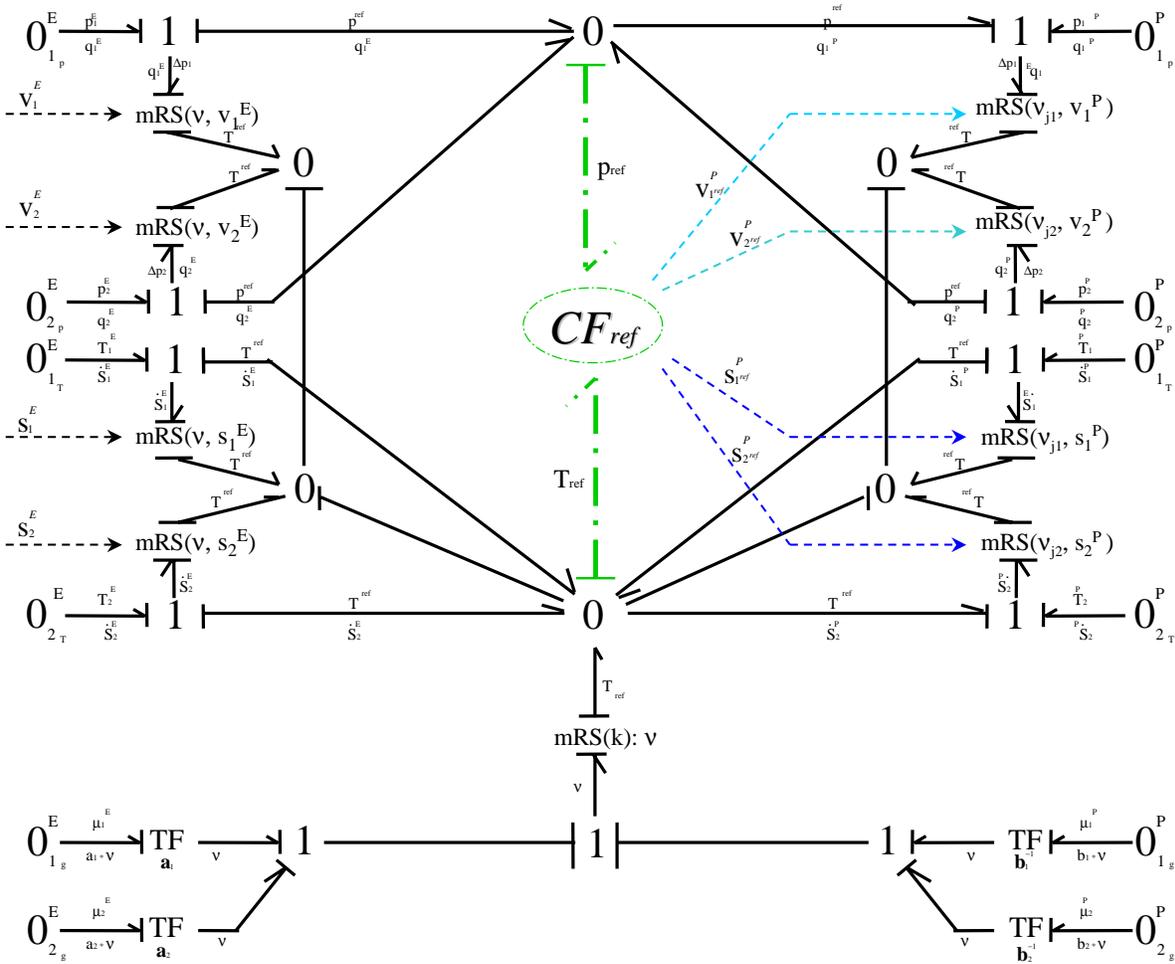


Abbildung 76: Gesamtmodell einer chemischen Reaktion

9.5 Gleichgewichtsreaktionen

Theoretisch gibt es keine Reaktion, die lediglich in eine Richtung abläuft. Bei den meisten Reaktionen liegt das Gleichgewicht jedoch so weit auf einer Seite, daß dies gar nicht von Bedeutung ist. Darüberhinaus sind die herrschenden Bedingungen oftmals so geartet, daß die Rückreaktion praktisch nicht eintritt oder die Produkte schneller oder früher anderweitig reagieren oder zerfallen, als sie zurückreagieren könnten.

Die sauberste Lösung, Gleichgewichtsreaktionen zu modellieren, besteht darin, dem chemischen Reaktor ein zweites, identisches Modell in umgekehrter Richtung parallel zu schalten, d.h. die Hin- und die Rückreaktion jeweils getrennt zu modellieren.

Liegt das Gleichgewicht praktisch betrachtet ganz links bzw. ganz rechts, sind die Ströme der zugehörigen Reaktionsrichtung in der Regel vernachlässigbar und es kann auf eine Parallelschaltung der ChR-Elemente verzichtet werden. Eine Vernachlässigung stellt jedoch immer eine - einen gewissen Fehler mit sich bringende - Vereinfachung dar, die begründet sein will.

Für den Fall, daß die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich kleiner als die Geschwindigkeiten der Ausgleichsprozesse ist (dies würde bedeuten, daß die Temperaturunterschiede zwischen den einzelnen Elementen zu vernachlässigen sind), ist es, in Analogie zum R-Feld, zulässig, die Molenströme der Hin- und Rückreaktion zu überlagern und lediglich den resultierenden Molenstrom für die weitere Berechnung heranzuziehen.

Um dies zu ermöglichen, muß das Gesamtmodell aus Abbildung 76 symmetrisch gestaltet werden. Damit spielt es für das daraus resultierende *allgemeine Modell einer chemischen Reaktion* (Abbildung 78) folglich keine weitere Rolle mehr, in welcher Richtung die Reaktion verläuft (strenggenommen wird damit die Zuordnung zu Produkten und Edukten überflüssig). Auch dieses Element läßt sich problemlos parallel zu sich selbst verwenden, wenn man auf die Überlagerung der Hin- und Rückreaktion verzichten will.

Der eigentliche Unterschied zwischen den beiden Modellen (Abb. 76 und 78) liegt in der Tatsache, daß die hinterlegten Gleichungen des allgemeinen Modelles Fallunterscheidungen und die Zugriffsberechtigung auf die „Edukt“-Stoffdaten enthalten, um einer möglicherweise wechselnden Flußrichtung Rechnung tragen zu können. Die Verwendung des symmetrischen Modells ist daher der des unsymmetrischen vorzuziehen.

Zur einfacheren graphischen Handhabung bietet es sich an, das in Abbildung 78 dargestellte allgemeine Modell einer chemischen Reaktion zu iconisieren (vgl. Abbildung 77).

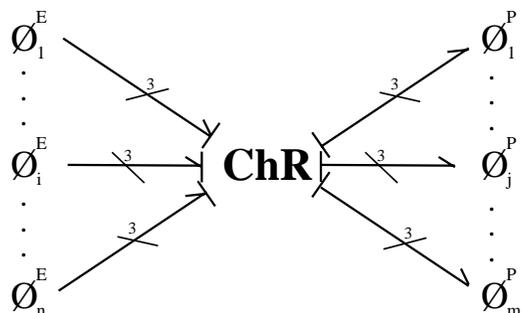


Abbildung 77: Symboldarstellung des allgemeinen Modells einer chemischen Reaktion.

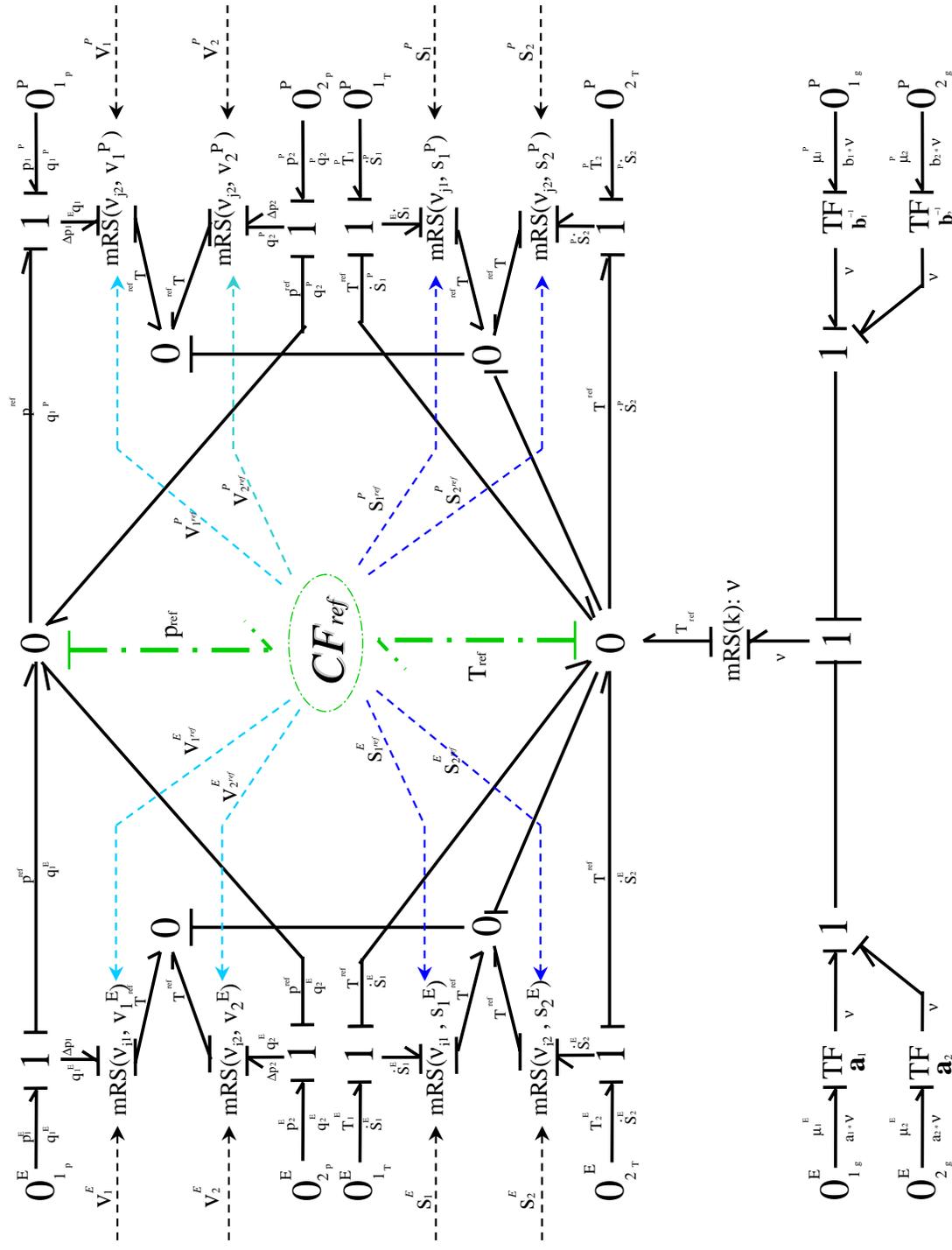


Abbildung 78: Allgemeines Modell einer chemischen Reaktion mit beliebig vielen Reaktanten

9.6 Sonderfall ideales Gas

Unterliegen alle an der Reaktion beteiligten Elemente der Annahme des idealen Gases, so lassen sich die Produktvolumenströme aufgrund des Gesetzes von Dalton deutlich einfacher ermitteln:

$$q_j^P = \frac{\rho_j^P}{\sum_m \rho_m^P} \cdot \sum_i (q_i^E) \quad (9.31)$$

Setzt man das ideale Gasgesetz

$$\rho_{id.Gas} = \frac{p \cdot \bar{M}}{\mathfrak{R} \cdot T} \quad (9.32)$$

in Gleichung 9.31 ein, so vereinfacht sich diese Gleichung offensichtlich zu

$$q_j^P = \frac{\bar{M}_j^P}{\sum_m \bar{M}_m^P} \cdot \sum_i (q_i^E) \quad (9.33)$$

In Worten: Für den Fall idealer Gase ergeben sich die Produktvolumenströme als Funktion des zugehörigen Molmassenbruchs und der Summe der Eduktvolumenströme.

Analysiert man Gleichung 9.33 genauer, so stellt man fest, daß sich diese aus dem Produkt eines Massenbruchs ξ und eines Volumen(stroms) \dot{V} zusammensetzt.

$$\xi = \frac{\bar{M}_j^P}{\sum_m \bar{M}_m^P} \quad (9.34)$$

$$\dot{V} = \sum_i (q_i^E) \quad (9.35)$$

Die Ähnlichkeit zur Volumenstrombestimmungsgleichung eines R-Feldes mit vorgegebenem Massenstrom

$$q = \frac{\dot{M}}{M} \cdot V \quad (9.36)$$

ist offensichtlich und zeigt, daß man den chemischen Reaktor als Reihenschaltung eines R-Feldes, eines eigenwilligen C-Feldes und eines weiteren R-Feldes betrachten kann (Abbildung 79). Die hierbei indirekt aufgeworfene Strukturfrage wird in Kapitel 9.10.2 eingehender diskutiert werden.

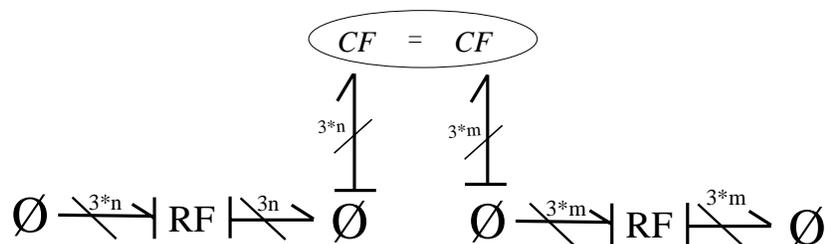


Abbildung 79: Das ChR-Feld in der Interpretation als RF-CF=CF-RF - Konstrukt.

Berücksichtigt man, daß sich nicht nur die Produktvolumenströme nach Gleichung 9.33 direkt aus ihrem Molmassenbruch und der Summe der Eduktvolumenströme ermitteln lassen, sondern auch der Druck p_{ref} aufgrund des Gesetzes von Boyle-Mariotte

$$p_{ref} = \frac{\sum_i (p_i^E \cdot q_i^E)}{\sum q_i^E} \quad (9.25)$$

eine Funktion (a priori bekannter) Eduktgrößen wird, so vereinfacht sich der MIMO-Regelkreis aus Abschnitt 9.4 (Abb. 73) zu einem einfachen SISO-Regelkreis mit T_{ref} als Stellgröße (Abbildung 80). Zur Bestimmung der verbleibenden m unbekanntenen Entropieströme \dot{S}_j^P und von T_{ref} finden sich die folgenden $m + 1$ Gleichungen:

$$\dot{S}_j^P = \nu_j^P \cdot \bar{M} \cdot s_j^P(T_{ref}, p_{ref}) \quad (9.30)$$

$$\sum_i \left[T_i^E \cdot \dot{S}_i^E + \mu_i^E \cdot \nu_i^E + p_i^E \cdot q_i^E \right] = \sum_j \left[T_j^P \cdot \dot{S}_j^P + \mu_j^P \cdot \nu_j^P + p_j^P \cdot q_j^P \right] \quad (9.28)$$

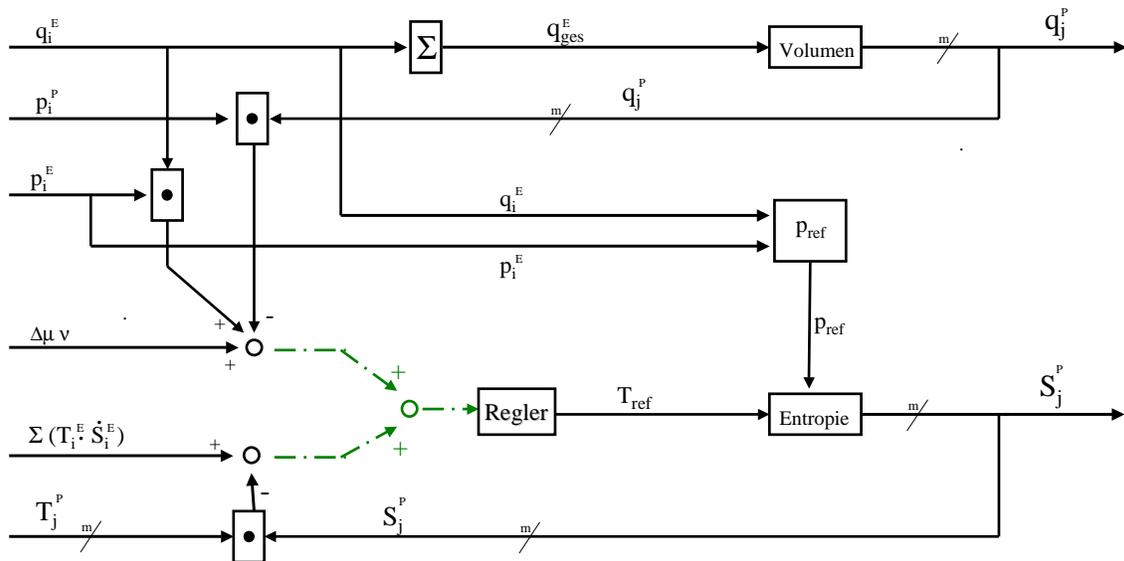


Abbildung 80: Reaktionsschaltbild für den Spezialfall idealer Gase

9.7 Tricks zur Senkung der notwendigen Rechenzeit

Mehrmals in diesem Kapitel wurde darauf verwiesen, daß eine exakte quantitative Simulation ziemlich rechenzeitaufwendig würde. Für den Fall des idealen Gases konnte eine gewisse Erleichterung durch Reduktion des inneren Reglers auf jeweils eine Ein- und Ausgangsvariable erreicht werden.

Ein weiterer wünschenswerter Schritt wäre es, die durch die Abhängigkeit der Produktströme von T_{ref} auftretende Rückkopplung auf T_{ref} aufzutrennen, um die damit notwendige Iteration zu umgehen. Dies wäre allerdings nur möglich, wenn die beiden *ref*-Größen entweder konstant bleiben würden oder aber mittels einer empirischen Formel unabhängig von den Produktströmen beschafft werden könnten, z.B. auf Basis des Gesamtsystemzustandes bei langsamen Reaktionen.

Die Probleme eines solchen Ansatzes liegen auf der Hand. Einerseits scheint - ohne Kenntnis der *ref*-Größen - eine Kollision mit den Erhaltungssätzen vorprogrammiert, und andererseits ist auch in diesem Fall der Gesamtenergiestrom $T_{ref} \cdot \dot{S}$ eine Funktion der Temperatur. Mit etwas Vorsicht und unter gewissen Voraussetzungen (langsame Reaktionen im Vergleich zu den Ausgleichsprozessen, keine großen Reaktionsenthalpien usw.) würde dies jedoch durchaus zu einem qualitativ verwertbaren Ziel führen.

Betrachten wir zunächst das erste Problem: Die Produktströme erfüllen nicht die Erhaltungssätze. Geht man davon aus, daß die Abweichungen zwischen korrekt und empirisch ermittelten *ref*-Größen minimal sind und bei keinem der Produkte ein Phasenwechsel o.ä. in der direkten Umgebung der Referenzgrößen stattfindet, so ließe sich - o.B.d.A. - eine lineare Interpolation der Größen durchführen:

$$q_{ges}^P = \sum_j (q_j^P) \quad (9.37)$$

$$q_j^{Pneu} = \frac{\sum_i (q_i^E)}{q_{ges}^P} \cdot q_j^P \quad (9.38)$$

$$\sum_i \left[T_i^E \cdot \dot{S}_i^E + \mu_i^E \cdot \nu_i^E + p_i^E \cdot q_i^E \right] = \sum_j \left[T_j^P \cdot \dot{S}_j^P \cdot \sigma + \mu_j^P \cdot \nu_j^P + p_j^P \cdot q_j^{Pneu} \right] \quad (9.39)$$

$$\sigma = \frac{\dot{S}_{ges}}{\sum_j (\dot{S}_j^P)} \quad (9.40)$$

$$\dot{S}_j^{Pneu} = \sigma \cdot \dot{S}_j^P \quad (9.41)$$

Formelmäßig hat sich damit zwar auch die Frage nach dem Gesamtentropiestrom erledigt, jedoch findet sich selbiger nicht in den Bondgraphenmodellen. Dies kann durch Erweiterung des Modells aus Abbildung 70 geschehen. Dafür würde entweder die mittlere Nulljunktion in die Länge gezogen werden ($0 - 1 - 0 \stackrel{\Delta}{=} 0$, falls an der 1 nichts abzweigt) oder aber dieses Ziel durch die Einführung einer künstlichen Brückenkonstruktion erreicht werden (Abbildungen 81 und 82).

Die hinter dem Modell mit der künstlichen Brücke steckende Idee ist, die notwendige algebraische Schleife nicht in irgendwelchen Gleichungen zu verstecken, sondern direkt in

das Modell aufzunehmen (Rückkopplung mittels $SE - SF$ -Element). Diese Konstellation erspart dann auch die im Fall der in die Länge gezogenen Null-Junktion (Abbildung 81) notwendigen Schalter (Switches) zur Unterscheidung der Betriebsrichtung des Elementes. In der Tat ergibt sich der über die mittlere Eins-Junktion fließende Entropiestrom stets zu:

$$T_{ref} \cdot \dot{S}_{ges} = \frac{T_{ref} \cdot \dot{S}_{RF} + \sum_i (T_i^E \cdot S_i^E)}{\sum_j (\sigma_j^P \cdot T_j^P)} \quad (9.42)$$

bzw. für die umgedrehte Flußrichtung:

$$T_{ref} \cdot \dot{S}_{ges} = \frac{T_{ref} \cdot \dot{S}_{RF} + \sum_j (T_j^P \cdot S_j^P)}{\sum_i (\sigma_i^E \cdot T_i^E)} \quad (9.43)$$

9.8 Katalytische Effekte

Die Auswirkungen von Katalysatoren und anderen Aktivierungseffekten können auf verschiedenerlei Arten berücksichtigt werden. Da die Edukte in den angeschlossenen C-Feldern bereits auf Aktivierungsniveau vorliegen und die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit dieses Niveaus berechnet wird, können obige Effekte relativ bequem direkt in diese Berechnung einfließen, ohne daß dafür weitere Elemente notwendig würden (möglicherweise notwendig werdende Informationsflüsse sollen hier nicht diskutiert werden). Autokatalytische Reaktionen wurden dabei nicht betrachtet.

Modelliert man eine katalysierte Reaktion über ihre Schrittreaktionen, so läßt sich der als Katalysator wirkende Stoff sowie alle entstehenden (aktivierten) Komplexe als an der Reaktion beteiligte Komponenten der Mischung interpretieren. In diesem Fall wäre dann jeweils ein eigenes CF-Element einzuführen.

9.9 Von der Allgewalt der Computer

oder: Der Computer wird's schon richten

Beim Versuch, chemische Reaktionen mit zwei (gasförmigen) Produkten zu simulieren, stieß ich auf eine kleine Fehlermeldung, die ich zunächst nicht verstand: „No solution to the problem found at time t=0“. Was war geschehen? Der Einfachheit halber hatte ich beide Produkte als ideale Gase angenommen. Unabsichtlich sorgte ich damit dafür, daß das ChR-Element über zwei Sätze von - nur durch Parameterwerte unterschiedener - Produktstoffgleichungen verfügte. Dieses Faktum verführte nun nicht nur mich dazu, dieses Problem symmetrisch zu lösen, sondern eben auch den vom Simulationsprogramm zur Variablenzuordnung verwendeten Algorithmus von Tarjan. Nach Auflösen aller algebraischen Schleifen führte dieses Vorgehen jedoch auf eine Gleichung der Art:

$$T_{ref} = T_{ref} \cdot f(\text{Massen- und Volumenströmen}) \quad (9.44)$$

Natürlich ist sofort klar, daß T_{ref} - durch Multiplikation mit dessen Kehrwert - aus dieser Gleichung entfällt, womit die dimensionslose Funktion f übrig bleibt:

$$1 = f(\text{Massen- und Volumenströmen}) \quad (9.45)$$

Da die in f enthaltenen Massen- und Volumenströme ebenfalls zu den zu bestimmenden Unbekannten gehören, läßt sich für diese aus Gleichung 9.45 eine Beziehung herleiten, die dann im Austausch gegen die - ursprünglich zur Bestimmung von T_{ref} vorgesehene - Gleichung dem Gleichungssystem hinzugefügt wird. Da T_{ref} darin nun nicht mehr enthalten ist, muß erneut festgelegt werden, welche Unbekannte aus welcher Gleichung bestimmt werden soll (das vormals vorgenommene symmetrische Vorgehen ist dann natürlich nicht mehr möglich). Daß sich dabei einige unschöne Ausdrücke herausbilden, wird dadurch relativiert, daß die algebraische Schleife deutlich harmloser wird und sich ein Ergebnis leicht finden läßt. Soweit zur Theorie.

Der Computer jedoch scheiterte an Gleichung 9.45, da nicht vorgesehen war, daß eine für die Bestimmung von einer bestimmten Variablen vorgesehene Gleichung diese plötzlich nicht mehr enthalten könnte (vgl. hierzu auch Kapitel A.8).

9.10 Weitergehende Überlegungen, offene Fragen

In diesem Teilkapitel werden einige Überlegungen anskizziert, deren weitergehende Diskussion der Rahmen dieser Arbeit nicht zuließ. Da sie aber zeigen, welch enormes Potential an wissenschaftlichen Betätigungsfeldern die chemischen Reaktionen im Speziellen, bzw. die Thermodynamik im Allgemeinen noch bieten, sollen sie hier als kurzer Abriß dokumentiert werden.

Auch wenn es mir nicht möglich war, mich tiefergehend mit diesen Themen zu beschäftigen, so bieten die folgenden Unterkapitel sicherlich eine Fülle von Ideen und Richtungen an, in die zukünftige Arbeiten gehen könnten, ohne dabei einen Anspruch auf Vollständigkeit oder Fehlerfreiheit zu erheben.

9.10.1 Arrhenius-Ansatz: Was wäre, wenn?

Wählt man zur Berechnung der Molenströme wie zu Beginn dieses Kapitels vorgeschlagen den Ansatz von Arrhenius, so findet man, daß der Molenstrom von der Temperatur abhängig ist.

$$k = k_{\infty} \cdot e^{-\frac{N_A \cdot \epsilon_A}{R \cdot T}} \quad (9.8)$$

Der Ansatz von Arrhenius basiert auf der Annahme, daß alle Edukte bei gleicher Temperatur vorliegen. Dieser Annahme genügen die hier diskutierten Modelle - mit Ausnahme der Modellierung mittels des modifizierten n-Stoff-C-Feld - im Allgemeinen leider nicht. Hat man es mit einem System zu tun, bei dem die Edukte alle ungefähr auf gleicher Temperatur vorliegen, sollte es jedoch kein weiteres Problem darstellen, die gesuchte Temperatur (mittels empirischem Ansatz) zu ermitteln (vgl. hierzu auch Kapitel A.8.3).

Systeme, die dieser Bedingung nicht mehr gehorchen, können offensichtlich nicht mehr mittels des Ansatzes nach Arrhenius gelöst werden. Die Frage, nach einem verallgemeinerten Arrheniusansatz soll hier nicht diskutiert werden, ein Szenario erscheint jedoch interessant: Was wäre, wenn sich die notwendigerweise ergebende Temperaturfrage im allgemeinen Fall durch T_{ref} beantworten ließe²⁶? Dies hätte zur Folge, daß die aktivierten Bonde vom mRS-Element des Molenstromes zu den mRS-Elementen der Volumen- und Entropieströme eine wichtige Rolle übernehmen würden und daher nicht mehr weggelassen werden sollten. Sie symbolisieren eine Rückkopplung, die das System erheblich komplexer werden lassen würde: Abbildung 83 verdeutlicht die dadurch notwendigen Erweiterungen des Regelkreises aus Abbildung 75.

²⁶Die im Arrheniusansatz verwendete Temperatur entspricht auch für ein System, bei dem alle Edukte auf gleicher Temperatur vorliegen, nicht T_{ref} . Da alle dem Autor bekannten Ansätze zur Berechnung von k empirischer Natur sind, mag die These, stattdessen T_{ref} zu verwenden, nicht unbedingt wahrscheinlich sein. Unbegründet ist sie jedoch keinesfalls.

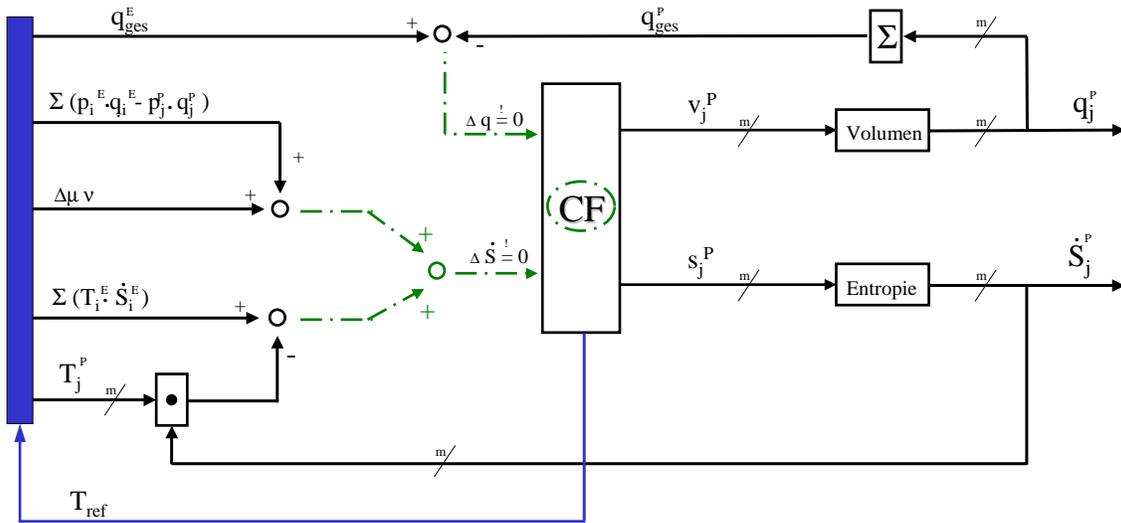


Abbildung 83: Folgen einer Abhängigkeit der Eingangsströme von T_{ref}

Diese zusätzliche Rückkopplung hätte leider gravierende Folgen auf die Rechenzeit, da kleinste Änderungen von T_{ref} große Änderungen nach sich ziehen würden.

Würde man es mit der Genauigkeit der Ergebnisse nicht gar so genau nehmen, oder sich gar mit qualitativen Ergebnissen zufrieden geben, so würde sich eine elegante Möglichkeit eröffnen, um die Rechenzeit zu senken. Voraussetzung ist allerdings, daß die Simulationsschrittweite Δt klein und die zu simulierende chemische Reaktion nicht übermäßig schnell ist (d.h. keine Explosionen, Neutralisationsreaktionen²⁷ u.ä.). Für diesem Fall gilt offensichtlich, daß

$$T_{ref}(t) - T_{ref}(t - \Delta t) \ll \varepsilon \quad (9.47)$$

und damit

$$\frac{k(t)}{k(t - \Delta t)} \approx 1 \quad (9.48)$$

Somit wäre es gerechtfertigt, die Eduktströme aufgrund von $T_{ref}(t - \Delta t)$ zu berechnen und die hinzugekommene Rückkopplungsschleife wieder zu eliminieren - wohl wissend, daß dies mit einem gewissen - wenn auch fast vernachlässigbaren - Fehler verbunden ist.

Eine „gekonnte“ Vorhersage der Werte von T_{ref} würde dieses Ergebnis noch verbessern, doch sollen Vorhersagemodelle nicht Teil dieser Arbeit sein.

²⁷Neutralisationsreaktionen sind wesentlich schneller als z.B. Explosionen:



9.10.2 Energieflüsse innerhalb des Komplexes chemischer Reaktionen

Beim Schreiben des Hauptkapitels wurde davon ausgegangen, daß die chemische Reaktion per se ein geschlossenes Modul ist und somit alle Ströme mit dem „Gravitationszentrum“ der Reaktion, der innersten Nulljunktion, verbunden sein müssen. In Abbildung 84 ist diese Grundstruktur anhand eines einzelnen Energiestranges (es gibt keine Bus-1-Junktion) skizziert.

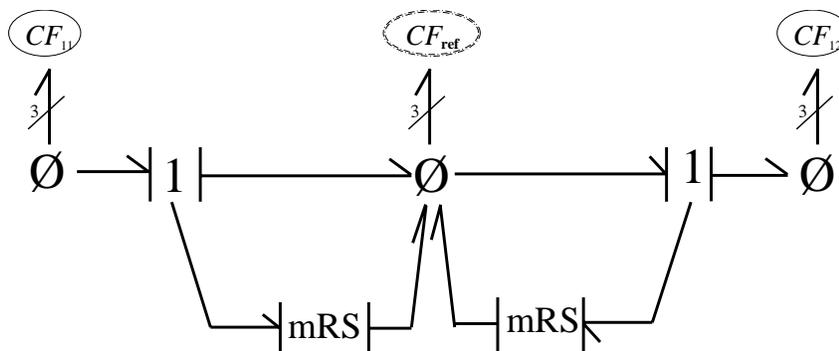


Abbildung 84: Diskussion der Entropieflußrichtung (1)

Darüberhinausgehend hat diese Anordnung den Vorteil, daß sowohl der edukt-, als auch der produktseitige RS-Element-Komplex die gleiche Struktur aufweisen. Auf der Seite, an welcher der Strom der erzeugten Entropie austritt, koppelt das (m)RS-Element in eine mehrere Komponenten verwaltende Nulljunktion ein, während an der jeweils anderen Seite eine Ankopplung an ein herkömmliches CF-Element stattfindet.

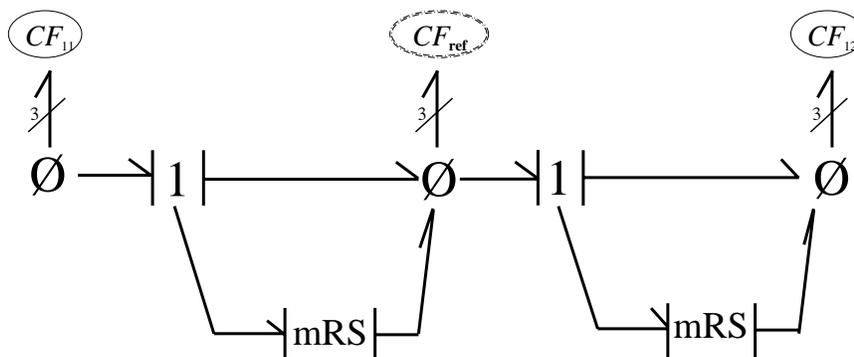


Abbildung 85: Diskussion der Entropieflußrichtung (2)

Interessant erscheint in diesem Zusammenhang die Frage, ob man die drei (m)RS-Elemente jedes Produktes nicht zu einem speziellen RF-Element zusammenfassen könnte, was die Interpretation dieser drei Widerstände als herkömmliches Transportphänomen von einem Potentialzustand zum anderen ermöglichen würde²⁸. Die Verwendung der RF-Element-Struktur würde bedeuten, daß die erzeugte Entropie in Flußrichtung weiter geführt würde

²⁸Das Verhalten von gekoppelten RF-Elementen im Mehrstoff-Fall wurde in Kapitel 8.3 diskutiert

(vgl. Abbildung 85 versus Abbildung 84) und sich damit die Entropie-Bilanzgleichungen der CF_{ref} -Nullfunktion ändern:

$$T_{ref} \cdot \dot{S}_j^P = \sum_i \left[T_i^E \cdot \dot{S}_i^E + (p_i^E - p_{ref}) \cdot q_i^E \right] + \Delta\mu \cdot \nu \quad (9.49)$$

Damit nehmen die Größen T_{ref} und p_{ref} andere Werte an, als sie dies bei der bisherigen Modellierung getan hätten, und verändern damit die Verteilung der Entropie und des Volumens auf die einzelnen Produkte, wobei die Gesamtbilanzen selbstverständlich erhalten bleiben. Diese Änderungen in der Verteilung werden offensichtlicher, wenn man den zugehörigen ChR-Regelkreis (vgl. Kapitel 9.4.3) betrachtet (Abbildung 86). Die nun auftretenden zusätzlichen Rückkopplungen wurden gestrichelt dargestellt.

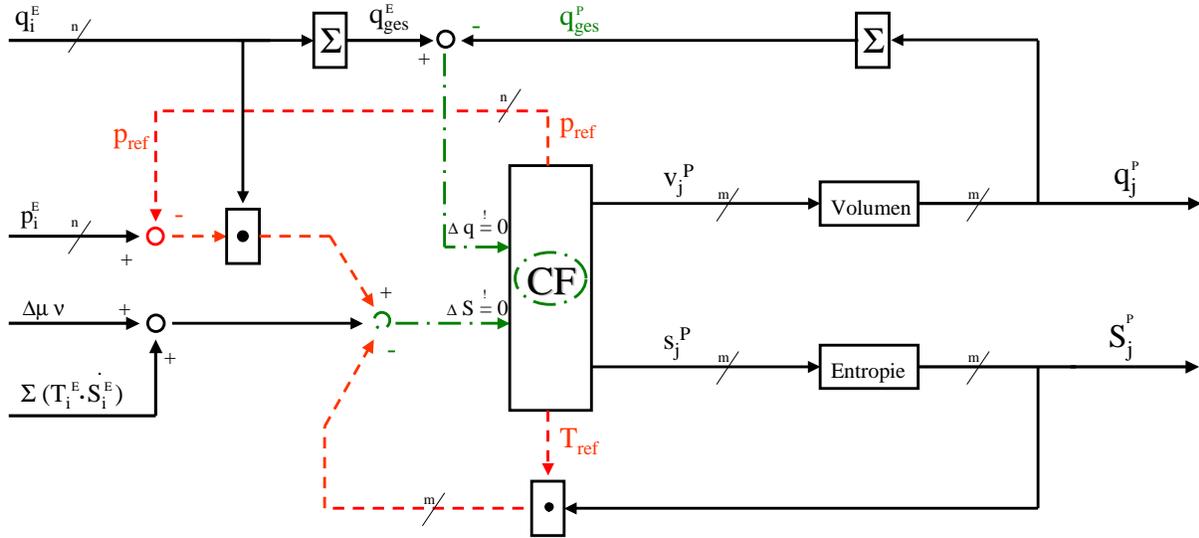


Abbildung 86: Modellnaher Regelkreis bei Verwendung eines produktseitigen RF-Elementes

Die praktische Relevanz dieses Ansatzes (oder beliebiger Mischformen zwischen demselben und demjenigen im Hauptkapitel) konnte bis zum Abschluß dieser Arbeit leider nicht einwandfrei geklärt werden.

9.10.3 Vorgänge in den Edukt-(m)RS-Elementen

Diese Diskussion führt zu einer weiteren Frage, nämlich der nach den Edukt-(m)RS-Elementen. Könnte man dort in gleicher Weise argumentieren? Nicht ganz, denn auf der Eduktseite wurden zwei Vorgänge in den (m)RS-Elementen versteckt (Abbildung 87):

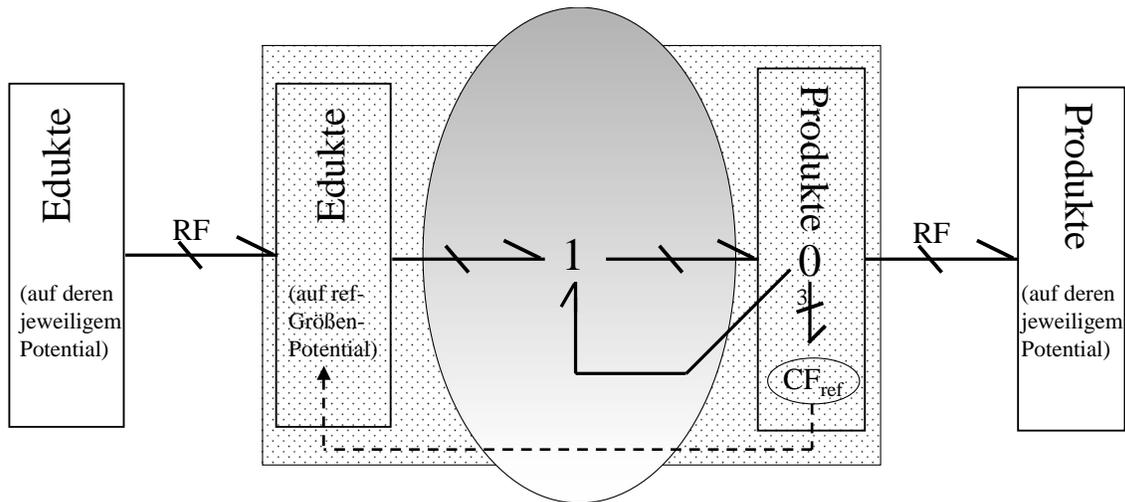


Abbildung 87: Prinzipdarstellung des Konstruktes einer chemischen Reaktion unter der Annahme, daß sowohl auf der Edukt-, als auch auf der Produktseite gekoppelte Multi-Stoff-RF-Elemente verwendet wurden.

Die den Edukt-C-Feldern abgezweigte Materie wird zunächst (1. Schritt) mittels eines Mehrstoff-RF-Elementes einem gesteuerten fiktiven C-Feld zugeführt. Druck und Temperatur dieses C-Feldes werden vom CF_{ref} vorgegeben. Die freie Enthalpie wird jedoch - statt auf der Basis der Produktstoffdaten - nun aufgrund der Eduktstoffdaten als Funktion von T_{ref} und p_{ref} ermittelt. Damit handelt es sich beim RF-Element der Eduktseite in der Tat um den geforderten Potentialdifferenztransport.

Der zweite Schritt spielt sich im oval eingekreisten Bereich der Abbildung 87 ab und wurde lediglich rudimentär dargestellt (selbstverständlich sind entsprechende, strombestimmende Elemente vorhanden; diese sind jedoch reversibel und gesteuert, weshalb sie aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt wurden). Im Zuge der Umwandlung der Edukte in Produkte ändert sich die freie Enthalpie von g_{ref}^E auf $g_{ref} = g_{ref}^P$. Diese Auftrennung war bisher nicht notwendig, da der Strang aus Massenfluß und freier Enthalpie unabhängig von den Vorgängen rund um das CF_{ref} geführt wurde. Die Energie, welche an dieser Stelle eingekoppelt wird, stammt insofern aus dem Inneren der Reaktion, d.h. es existiert eine weitere algebraische Schleife mit den ref-Größen einerseits und dem Produkt $\dot{M} \cdot \Delta g_{ref}(T_{ref}, p_{ref})$ andererseits.

Es darf an dieser Stelle darüber spekuliert werden, ob die eingekoppelte Energie - wie in dieser Arbeit postuliert - wirklich dem CF_{ref} -Komplex entstammt, oder aber ein statistischer Vorgang ähnlich der Verdampfung vorliegt, d.h. einzelne Moleküle erhöhen ihren Energieinhalt auf Kosten der anderen (im Falle endothermer Reaktionen erniedrigen sie denselben zugunsten der anderen). Dann müßte Abbildung 87 durch 88 ersetzt werden, wobei an dieser Stelle nicht eingehender diskutiert werden soll, wie sich die notwendige

Energiemenge über die einzelnen C-Felder der Edukte verteilt (vermutlich proportional der zugehörigen Entropie- oder Massenströmen, was den Vorteil hätte, daß das SE-SF-Konstrukt - wie beim Phasenwechsel auch (vgl. Verdampfungsenthalpie) - dem R-Feld überlagert und damit integriert würde).

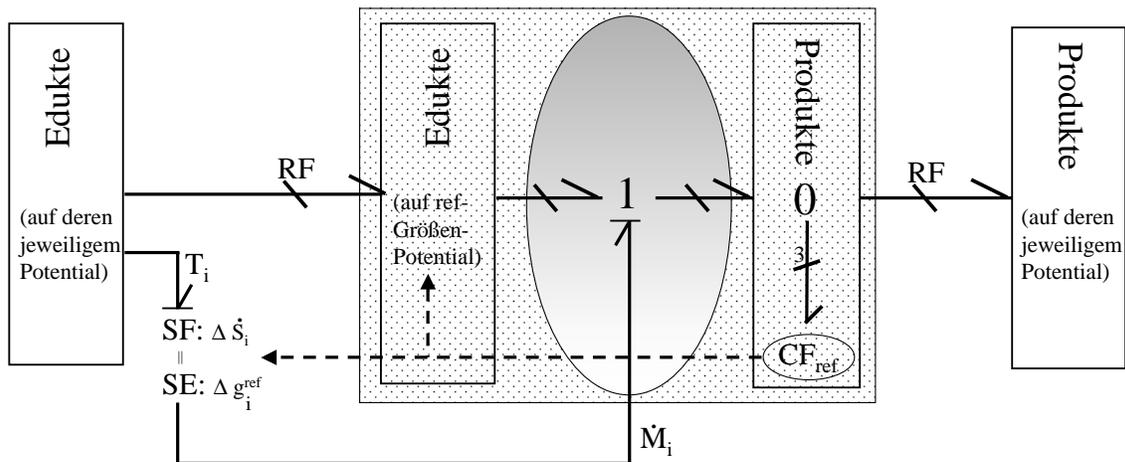


Abbildung 88: Prinzipdarstellung des Konstruktes einer chemischen Reaktion. Diskussion der These, chemische Reaktionen verhielten sich ähnlich zu Phasenwechseln.

Da die zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten i.d.R. verwendeten empirischen Gleichungen auf statistischen Überlegungen beruhen, erübrigt sich eine Diskussion der Frage, inwieweit die Edukte tatsächlich auf Aktivierungsniveau vorliegen oder aber es einigen Molekülen möglich ist, auf Kosten der anderen ein derart hohes Energieniveau zu erreichen, daß sie reagieren können, obwohl die Mehrzahl der Moleküle noch weit davon entfernt ist.

9.10.4 Modellierung sehr langsamer Reaktionen

Möchte man extrem langsame Vorgänge, wie z.B. die Oxidation von Eisen unter Normalbedingungen, beschreiben, so ergibt sich das Problem, daß die Reaktionsrate derart gering wäre, daß lediglich eine molekular kleine Menge in den Reaktor befördert würde. Um die damit verbundene Zerstückelung der Moleküle zu verhindern, ergeben sich zwei Möglichkeiten: Sind alle an der Simulation beteiligten Reaktionen ähnlich langsam, so bietet es sich an, die Zeit derart umzuskalieren, daß man wieder auf realistische Umsatzzahlen kommt. Geht dies nicht, so bleibt letztlich nichts anderes übrig, als für Eisen und Sauerstoff je ein weiteres C-Element einzuführen, welches durch ein Molekültransportelement (ähnlich RF, nur eben auf ganzzahlige Moleküle festgelegt und durch eine statistisch fundierte Wahrscheinlichkeitsfunktion gesteuert) gelegentlich ein oder mehrere Atome (im allgemeinen Fall Moleküle) vom Haupt-C-Feld in das der Reaktion vorgelagerte C-Feld befördert. Die dazu notwendige Energie (Anhebung auf Aktivierungsniveau) wird dem Haupt-C-Feld über die $\{T, \dot{S}\}$ -Schnittstelle entzogen. Die Umsatzrate des ChR würde in diesem Fall so eingestellt, daß sie zu jedem Zeitpunkt dem Minimum der mit den Kehrwerten der stöchiometrischen Koeffizienten gewichteten Massen (bzw. Molzahlen) in den Edukt-C-Feldern entspricht. Vorhandene Materie würde demnach sofort umgesetzt.

So physikalisch transparent dieser Modellierungsansatz ist, für den allgemeinen Fall erweist er sich doch als zu schwerfällig; schließlich ist ein komplizierter Mechanismus notwendig, um die der Reaktion vorgelagerten C-Felder mit Materie (und Energie) zu versorgen, bzw. selbige wieder zu entziehen, wenn die Stöchiometrie keine das jeweilige Element vollständig verbrauchende Reaktion zuläßt.

Leider würde dies nicht nur die Berechnung ungemein aufwendiger machen, sondern bedürfte zu allererst grundlegender theoretischer Überlegungen, nach welchen Gesetzen die Moleküle wann und wie ihren Zustand ändern. Diese äußerst interessanten Fragen können, da ihre Behandlung den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, hier nicht weitergedacht werden, bieten aber sicherlich ein erhebliches Potential für zukünftige Forschungen.

9.10.5 Elektrochemie

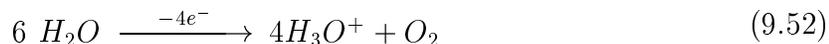
Nimmt man als Beispiel die Elektrolyse von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff, so läßt sich festhalten, daß der Strom der Elektronen, welcher von der Kathode zur Anode fließt, zunächst das sich in der Umgebung der Kathode befindliche Wasser in Wasserstoff und OH^- aufspaltet:



Das zwischen Anode und Kathode bestehende elektrische Feld sorgt nun dafür, daß sich die negativ geladenen OH^- -Ionen von der Kathode zur Anode bewegen²⁹. Dort findet der zweite Reaktionsschritt statt, in dem sich die OH^- -Ionen unter Elektronenabgabe in Sauerstoff und Wasser bzw. H_3O^+ zerlegen:



bzw.:



Die für den OH^- -Ionenfluß verantwortliche Größe ist dabei offensichtlicherweise die zwischen Kathode und Anode anliegende Potentialdifferenz.

Damit sollte sich der Vorgang der Elektrolyse, in erster Näherung, wie in Abbildung 89 stark abstrahiert dargestellt, modellieren lassen.

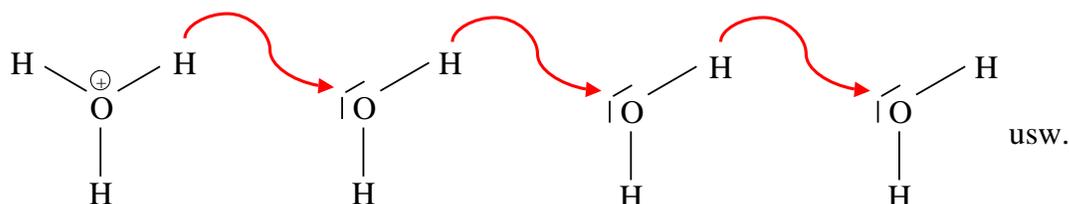
SE_K und SE_A stehen dabei für das an Kathode bzw. Anode anliegende Spannungspotential. $eChR$ repräsentiert die - noch zu diskutierende - eigentliche Reaktion. Die Null-Junktionen der Edukte und Produkte wurden nicht dargestellt.

In einem ersten Ansatz könnte man vereinfachend annehmen, daß die OH^- -Konzentration quasistationär sei, was zu Beginn der Reaktion aufgrund des folgenden Gleichgewichts



auf alle Fälle richtig ist, d.h. Produktion und Zerfall der OH^- -Ionen sich gerade aufheben und deren Raten identisch dem Ionenstrom von der Kathode zur Anode sind. Vernachlässigt man darüberhinaus diesen Zwischenschritt der OH^- -Produktion vollständig, so läßt sich ein erster Modellierungsversuch wie in Abbildung 90 gezeigt angeben.

²⁹Der Ladungstransport erfolgt im Wasser eigentlich nicht durch die Bewegung der Ionen (OH^- und H_3O^+) selbst, sondern durch „Verschiebung“ der Ladung (Grotthus-Mechanismus): Die H_2O -Moleküle bilden über Wasserstoff-Brücken Ketten, an deren Ende ein H_3O^+ -Ion sitzt. Durch „Umklappen“ der Bindungen wird praktisch die positive Ladung transportiert. Ähnliches gilt für die OH^- -Ionen.



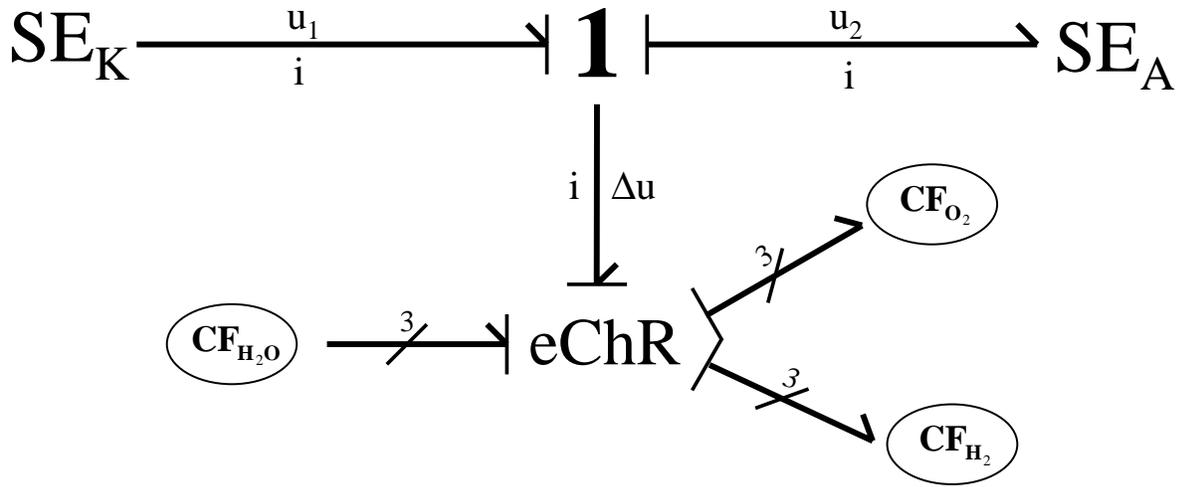


Abbildung 89: Abstrahierte Prinzipskizze der Wasserstoff-Sauerstoff-Elektrolyse

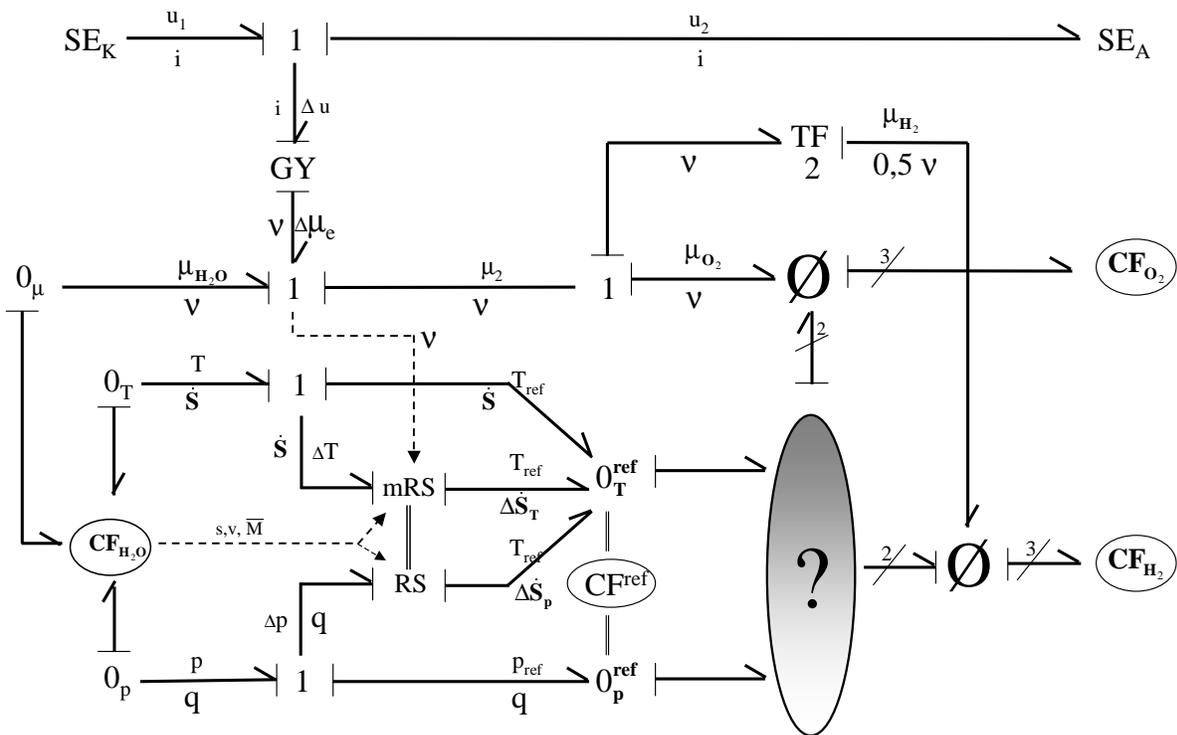


Abbildung 90: Wasserstoff-Sauerstoff-Elektrolyse

Im oberen Teil von Abbildung 90 ist wieder der von der Kathode zur Anode fließende Strom i dargestellt. Der Einfachheit halber wurde mit Molen- statt Massenflüssen gearbeitet, was jedoch keine weiteren Auswirkungen hat.

Auf der linken Seite ist das C-Feld des Wassers dargestellt, während auf der rechten Seite die C-Felder von Wasserstoff und Sauerstoff zu sehen sind. Der vom C-Feld des Wassers abgeführte Molen- (bzw. Massen-)strom ist eine Funktion der Potentialdifferenz, der natürlich einen Volumen- sowie einen Entropiestrom induziert.

In der Mitte der Abbildung findet sich mit CF_{ref} die bereits bekannte Repräsentation der eigentlichen chemischen Reaktion. Die Abgangsseite der Reaktion wurde aus Übersichtlichkeitsgründen und unter besonderer Würdigung von Abschnitt 9.10.2 als mit Fragezeichen bezeichneter Ellipse dargestellt und enthält selbstverständlich nichts anderes als die bewährten (m)RS-Elemente.

Der Transformator besitzt schlußendlich die Aufgabe für die richtigen stöchiometrischen Koeffizienten zu sorgen (aus zwei Wassermolekülen entstehen zwei Wasserstoff- und ein Sauerstoffmolekül). DVA- und CD-Elemente wurden nicht dargestellt.

Im Prinzip müßte der Aufbau noch über einen Switch verfügen, da der Prozeß nur ablaufen kann, wenn Wasser in ausreichender Menge (d.h. deutlich mehr, als zum Zerlegen gebraucht) zwischen Kathode und Anode existiert. Dieser Switch könnte zwar an der 1-Junktion zwischen den beiden Spannungsquellen angebracht werden, hätte dann aber keine Möglichkeit zu schalten, da die Kausalitäten fix sind. Eine Variante, um ein Umschalten zu ermöglichen, wäre, die „Übertragungseinheit“ um ein weiteres RS-Element zu ergänzen (damit entspräche die Gesamteinheit einem RF-Element mit Potentialeinkopplung). Durch diesen Kunstgriff könnten dann auch weitere Schmutzeffekte berücksichtigt werden (Abbildung 91). Leider bleibt die Frage, wie das darin enthaltene Δg berechnet würde, vorerst unbeantwortet.

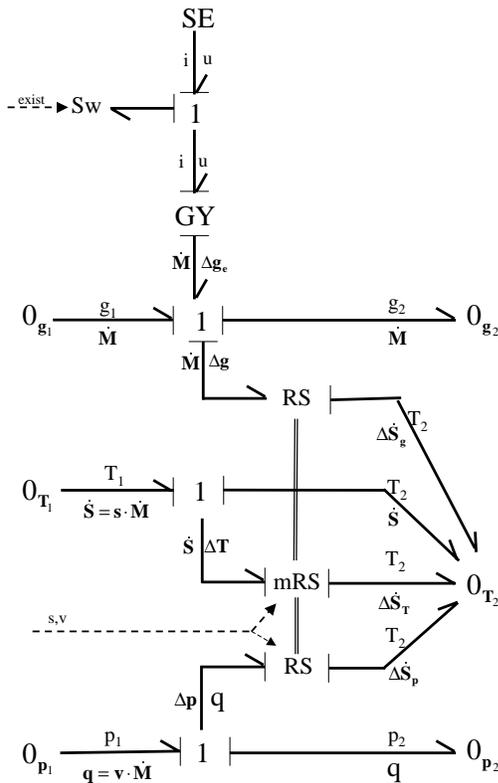


Abbildung 91: Eingangs-R-Feld der Elektrolyse mit integriertem Switch

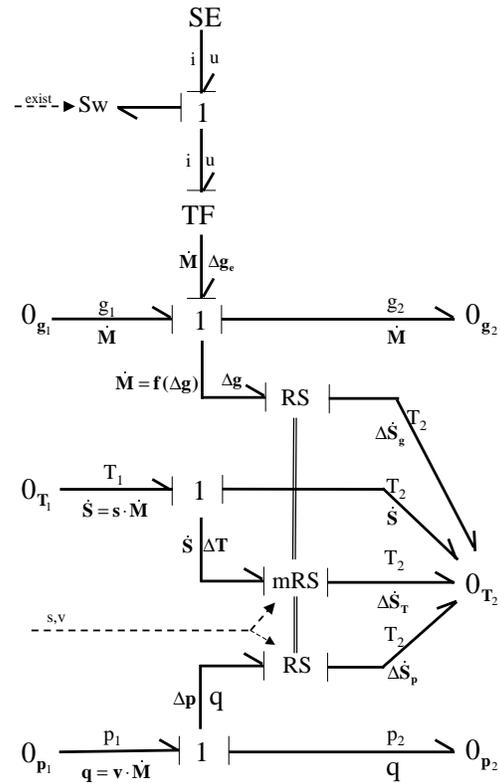


Abbildung 92: Elektrolyse mit integriertem Switch, wobei der Gyrator aus Abbildung 91 durch einen Transformator ersetzt wurde.

Etwas gewagter wäre es, den Gyrator durch einen Transformator zu ersetzen (Abbildung 92). Damit würde Δg_e als Funktion von Δu , Δg als Funktion von g_1 , g_2 sowie Δg_e und M als Funktion von Δg entstehen. Dies wäre mit Sicherheit eine interessante Variante, die hier aber nicht weitergehend diskutiert werden soll.

Kehren wir nochmals zurück zum in Abbildung 90 verwendeten Grundmodell. Erweitert man dieses insofern, als daß man die OH^- -Ionen und damit den Schrittcharakter der Reaktion berücksichtigt, entsteht das weitaus komplexere Modell, welches in Abbildung 93 dargestellt ist.

Die linke Seite zeigt dabei die Zerlegung an der Kathode gemäß Gleichung 9.50. Auf der rechten Seite sind lediglich jene Vorgänge an der Anode dargestellt, welche durch Gleichung 9.51 beschrieben werden. Rechts unten wurde ein zweites CF-Element für das Wasser zusätzlich eingefügt, um Anode und Kathode räumlich trennen zu können.

Die die beiden Teilsysteme verbindenden, verallgemeinerten Austauschelemente (VAT) stehen stellvertretend für alle dabei auftretenden Effekte (Konduktion, Stofftransport, Volumenarbeit, Reibung, usw.) und sollen nicht näher erörtert werden. Anders als in Abbildung 90 wurden in diesem Fall die CD- und DVA-Elemente mit dargestellt.

Mit diesen Skizzen beschließe ich dieses Kapitel und hoffe, beim Leser jene Neugierde, Faszination oder Entrüstung geweckt zu haben, die notwendig ist, um ihn zum Fortführen dieser Arbeit zu bewegen.

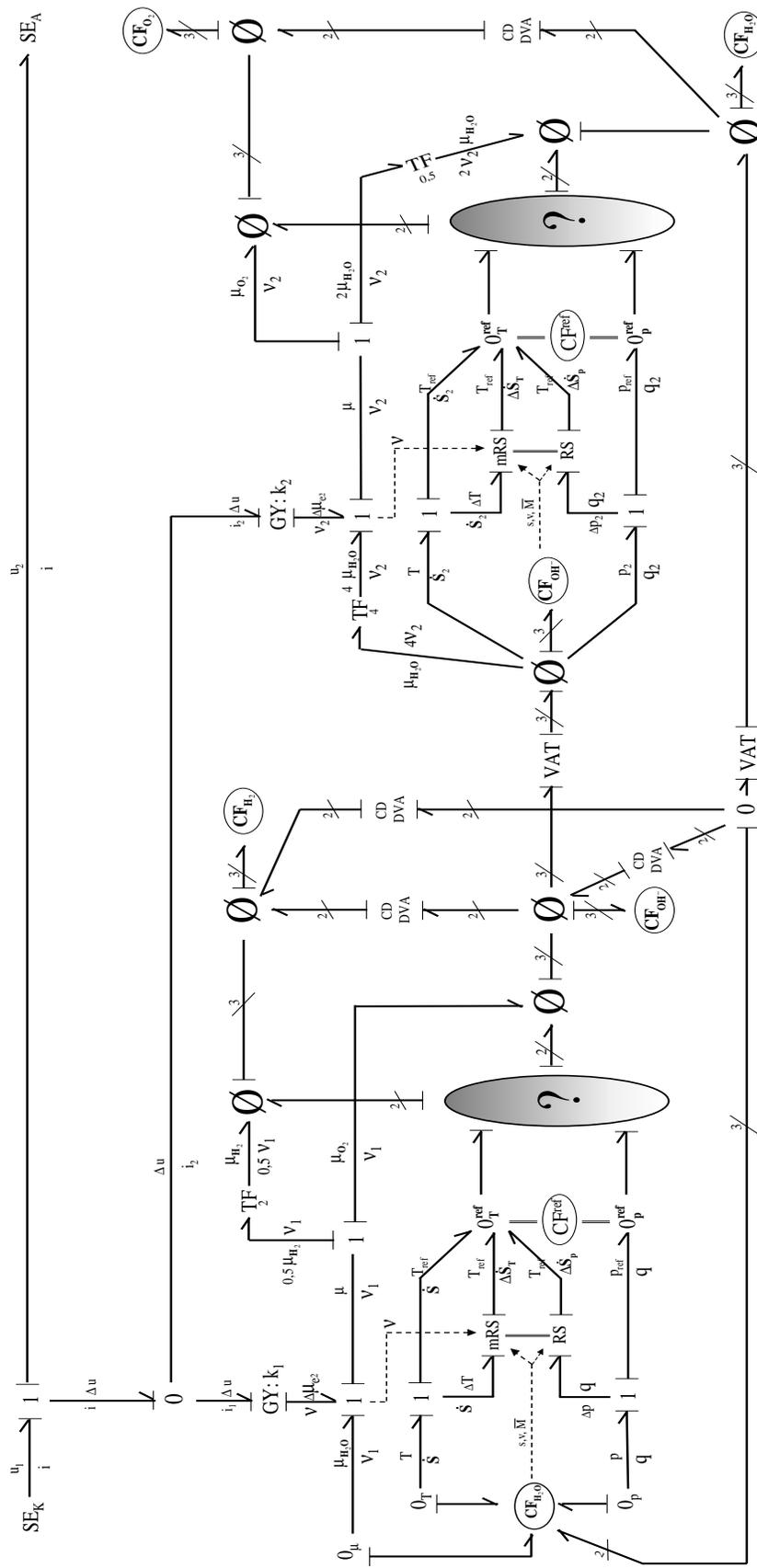


Abbildung 93: Wasserstoff-Sauerstoff-Elektrolyse(2)

10 Der Dampfkochtopf

10.1 Das Modell

Als kleines Anwendungsbeispiel der diskutierten Theorie soll hier das Modell eines Schnellkochtopfes vorgestellt werden (Abb. 95). Dabei ging es insbesondere darum, die Funktionsweise der Phasenübergangselemente, die Verhältnisse in einer kalten Randschicht und den Einfluß eines zweiten gasförmigen Elementes - Luft - zu zeigen.

In einem ersten Approximationsschritt wurde der Schnellkochtopf wie in Abbildung 94 gezeigt modelliert.

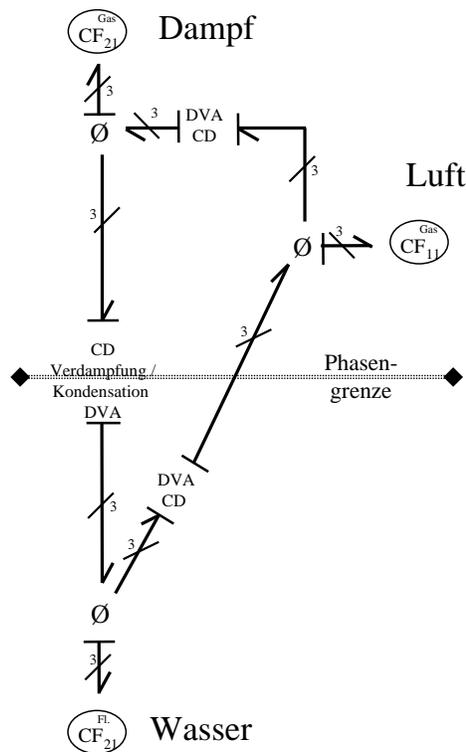


Abbildung 94: Stark vereinfachtes Modell eines Schnellkochtopfes mit einer gasförmigen und einer flüssigen Phase, wobei sich erstere aus idealisierter Luft und reinem Wasserdampf zusammensetzt, wohingegen letztere lediglich reines Wasser beinhaltet.

Stellt man den Schnellkochtopf auf eine heiße Herdplatte, erhitzt sich das Wasser und kommt nach einiger Zeit zum Kochen; Dampf wird gebildet und ein Phasengleichgewicht stellt sich ein. Die Luft in der Gasphase sorgt dafür, daß der Schnellkochtopf bei Raumtemperatur den Umgebungsdruck besitzen kann, da ohne die Luft bereits bei Raumtemperatur ein Teil des Wassers verdampfen müßte, um - bei gleichem Topfvolumen - den Sättigungsdruck nicht zu überschreiten, der sich deutlich unter 1 bar befinden würde. Dieses Phänomen begegnet uns im Übrigen immer dann, wenn wir auch bei Raumtemperatur von Luftfeuchtigkeit (vgl. Gleichung 10.2) sprechen. In einem offenen System würde - ohne die Luft - die Gasphase schlichtweg verschwinden, da reiner Wasserdampf bei Umgebungsbedingungen sofort kondensieren würde. Programmtechnisch hatte die Anwesenheit der Luft nun - wie bereits in Kapitel 8 dargelegt - zur Folge, daß das Kon-

densationselement (vgl. Kapitel 7) zusätzlich zu dem dem Wasserdampf inhärenten Druck mit dem zugehörigen Partialdruck des Wasserdampfes in der Gasphase versorgt werden mußte³⁰. Der Partialdruck des Wasserdampfes ergibt sich zu:

$$p_{Dampf} = \frac{p \cdot V}{V_{Dampf}} \quad (10.1)$$

Ein vollständigeres, wenn auch stilisierteres Modell des Schnellkochtopfes zeigt Abbildung 95. Jeder Kreis repräsentiert dabei einen Stoff, d.h. steht repräsentativ für ein C-Feld und die zugehörige Bus-Nulljunktion. Die Gasphase wurde dabei in zwei Parzellen aufgeteilt, da aufgrund der möglichen Temperatursprünge (schnelles Erwärmen bzw. Abkühlen) einerseits und der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Luft andererseits der Temperaturgradient einer kontinuierlichen Gasphase derart groß hätte werden können, daß die Annahme einer einheitlichen Temperatur zu schlechten Simulationsergebnissen geführt hätte. Diese zusätzlich eingeführte Gasphase enthält natürlich die gleichen Stoffe - Wasserdampf und Luft - und ist als Modell einer Grenzschicht an der Metallwand des Topfes zu verstehen (das Volumenverhältnis in der späteren Simulation betrug Hauptvolumen:Grenzschicht = 50:1).

Darüberhinausgehend wurde zeitweilig diskutiert, auch die Phänomene der Blasen- und Tropfenbildung zu berücksichtigen. Der Autor kam jedoch zu der Erkenntnis, daß die Einflüsse dieser zusätzlichen Komponenten lediglich von untergeordneter Wichtigkeit sind und daher vernachlässigt wurden.

Luft und Wasserdampf wurden als ideale Gase modelliert. Die dadurch verursachten Ungenauigkeiten wurden als von niedriger Ordnung beurteilt und daher in Kauf genommen. Ein Nachteil dieser Annahme liegt jedoch darin, daß die Temperatur- und Drucktabellen des (flüssigen) Wassers in der Nähe des Siedepunktes geringfügigen Korrekturen unterzogen werden mußten, um eine eindeutige Phasengrenzlinie zu erhalten. Die verwendeten Parameter- und Tabellenwerte wurden aus [16] entnommen. Neben den deutlich unterschiedlichen - und als temperaturunabhängig angenommenen - Wärmekapazitäten der beteiligten Komponenten (vgl. Tabelle 10.1) sind dabei besonders die temperaturabhängigen Verläufe des Sättigungsdruckes p_{sat} , der Verdampfungsenthalpie r_0 , sowie das Sättigungsvolumen des Wassers v_{sat}^{fl} und des Wasserdampfes v_{sat}^{gas} erwähnenswert (Tabelle 10.2).

	flüssiges Wasser	Wasserdampf	Luft
c_p in $\frac{J}{K}$	4,18	1,86	1,004

Tabelle 10.1 Wärmekapazitäten

³⁰Die Berechnung der dabei im RF-Element erzeugten Entropie erfolgt - wie in Kapitel 7 diskutiert - auf Basis des Kondensationsmassenstromes einerseits und der Potentialdifferenzen andererseits. Die Berechnung des Kondensationsmassenstromes erfolgt im Falle mehrerer Gase auf Basis des Partialdruckes. Die Potentialdifferenzen ergeben sich jedoch selbstverständlich weiterhin als Differenz der inhärenten Potentiale, also auch des Druckes des Wasserdampfes in der Gasphase (könnten Wasserdampf und Luft nicht theoretisch unterschiedliche Drücke annehmen, könnte man vom Gesamtdruck der Gasphase sprechen).

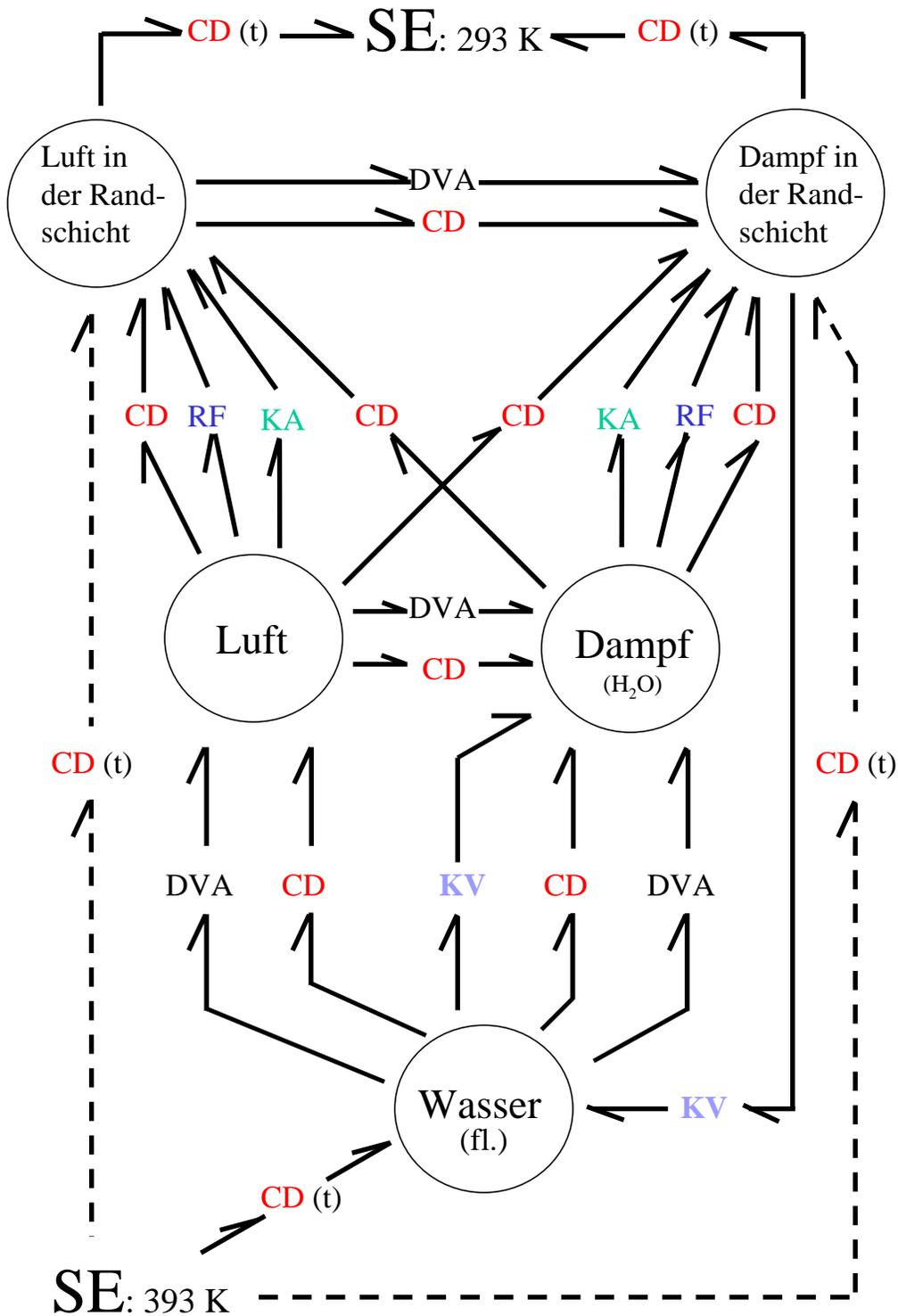


Abbildung 95: Bondgraphmodell des Dampfkochtopfs. Die Kreise symbolisieren C-Felder samt den zugehörigen 0-Junktions. Sämtliche Bonds stehen für Busbonds.

T in K	p_{sat} in kPa	r_0 in $\frac{kJ}{kg}$	v_{sat}^{gas} in $\frac{m^3}{kg}$	v_{sat}^{fl} in $\frac{m^3}{kg}$
273,15	0,6107	2500,5	206300	1.0002
293,15	2,337	2453,4	57840	1.0017
313,15	7,374	2406,2	19560	1.0078
333,15	19,92	2357,9	7685	1.0172
353,15	47,36	2307,8	3410	1.0293
373,15	101,32	2255,5	1673	1.0438
393,15	198,53	2200,7	891,3	1,0608
413,15	361,4	2142,9	508,4	1,0802
433,15	618,0	2081,3	306,8	1,1024
453,15	1002,7	2014,9	193,9	1,1278
473,15	1555,1	1941,9	127,3	1,1568
493,15	2320,1	1860,4	86,11	1,1903
513,15	3348	1768,2	59,67	1,2293
533,15	4694	1663,1	42,09	1,2757
553,15	6419	1542,5	30,05	1,3322
573,15	8592	1403,6	21,6	1,4033
593,15	11290	1241,3	15,49	1,98
613,15	14608	1026,7	10,77	1,638
623,15	16537	892,2	8,803	1,746
633,15	18674	720,9	6,967	1,908
643,15	21052	446,2	4,99	2,23
647,3	22129	0,000	3,18	3,18

Tabelle 10.2 Sättigungsdruck, Verdampfungsenthalpie und Sättigungsvolumina von Wasser als Funktion der Temperatur.

Die bereits bekannten Elemente des Temperatur- und Druckausgleiches (CD und DVA) wurden zwischen Wasser und (Wasser-)Dampf, zwischen Wasser und Luft sowie zwischen Dampf und Luft der Randschicht, als auch des Hauptgasvolumens verschaltet. Zwischen den beiden Gasparzellen wurden lediglich Konduktionselemente (CD) eingesetzt, da der konvektive Austausch (RF) dieser beiden Volumina durch die zwischen den beiden Parzellen existierende Druckdifferenz bestimmt wird. DVA- und RF-Elemente hätten insofern miteinander bei der Angleichung des Druckes konkurriert, ohne daß dabei eine wesentliche Verbesserung der Simulationsergebnisse zu erwarten gewesen wäre, da das RF-Element die Aufgabe des Druckausgleiches hinreichend bewerkstelligt. Grundsätzlich, d.h. unabhängig vom hier präsentierten Modell, sollte jedoch erwähnt werden, daß die zusätzliche Verwendung von DVA-Elementen auch einen durchaus positiven Effekt mit sich bringen kann, da sie helfen, Instabilitäten an Unstetigkeitsstellen (z.B. an Umschaltzeitpunkten) zu vermeiden.

Verdampfungs- und Kondensationsvorgänge (repräsentiert durch KV-Elemente) können zwischen dem Wasser und dem Dampf der Hauptgasphase auftreten. Ähnlich sind die Verhältnisse zwischen Wasser und dem Dampf der Randschicht, wobei dabei insbesondere der Kondensationsprozeß an kalten Oberflächen zum Tragen kommt. Dieses Phänomen

trägt denn auch die Hauptverantwortung dafür, daß die beiden Gasphasen deutlich unterschiedliche Gemischzusammensetzungen aufweisen können und daher der Diffusionsprozeß nicht mehr vernachlässigbar ist. Dieser zwischen zwei benachbarten C-Feldern des gleichen Stoffes auftretende Massenfluß wird - wie in Kapitel 8.4 diskutiert - durch das KA-Element beschrieben und dient dem Konzentrationsausgleich. Dieser mikroskopische Massentransport unterscheidet sich zwar vom makroskopischen des RF-Elementes fundamental, kann aber durchaus an derselben Stelle im Modell auftauchen, d.h. die KA-Elemente wurden parallel zu den RF-Elementen zwischen Luft bzw. Wasserdampf im Hauptgasvolumen und Luft bzw. Wasserdampf in der Randschicht angebracht.

Das SE-Element in der linken unteren Ecke der Abbildung 95 repräsentiert die Wärmezufuhr - also die heiße Herdplatte - während das SE-Element am oberen Ende der Abbildung die Abkühlung bzw. den Wärmeentzug symbolisiert. Letzterer tritt insbesondere dann auf, wenn man kaltes Wasser über den Deckel des Schnellkochtopfes fließen läßt.

Mischungsinformationselemente (MI) wurden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht in Abbildung 95 aufgenommen, sind jedoch notwendig, um sowohl die KV-Elemente mit der das Gesamtvolumen der zugehörigen Parzelle betreffenden Information zu versorgen, als auch den KA-Elementen die für den Diffusionsprozeß notwendigen Informationen bereit zu stellen.

Nicht modelliert wurden die Metallwände des Dampfkochtopfes. Ebenfalls nicht modelliert wurde das Überdruckventil, welches den Schnellkochtopf vor dem Zerbersten schützen soll. Es wurde daher angenommen, daß die Topfwände stark genug sind, beliebigen Drücken stand zu halten. In der späteren Simulation wurde darüberhinaus die - im Modell realisierte - Wärmeabfuhr an die umgebende Luft vernachlässigt.

10.2 Versuchsbeschreibung

Der Dampfkochtopf befindet sich zu Versuchsbeginn auf normalen Umgebungsbedingungen ($T \approx 293\text{ K}$, $p \approx 101\text{ kPa}$, Luftfeuchtigkeit $\approx 0,5$). Zum Startzeitpunkt ($t=0$) wird der (geschlossene) Topf auf eine 393 K ($\hat{=}120^\circ\text{C}$) heiße Platte gestellt. Wie zu erwarten, steigen Druck und Temperatur schnell an, bis sich ein Gleichgewichtszustand bei einem Druck von knapp 200 kPa einstellt.

Nach der halben Simulationszeit wird der Topf vom Herd genommen und unter kaltes Wasser gestellt ($T_{\text{Wasser}} = 298\text{ K}$). Schlagartig bildet sich Tau in der Randschicht. Kurze Zeit später ist auch das Hauptgas soweit abgekühlt, daß sich eine Kondensation über die Phasengrenze einstellt.

10.3 Simulationsergebnisse

Abbildung 96 zeigt die Temperaturtrajektorien der fünf simulierten Stoffe über der Zeit. Während des Aufheizens verlaufen die fünf Temperaturgraphen fast identisch zueinander. Beim Abkühlen sinkt die Temperatur in der (Gas-)Randschicht am schnellsten, das Hauptgasvolumen folgt etwas verzögert, während das (flüssige) Wasser den geringsten Gradienten aufzuweisen hat. Rechtfertigt der Unterschied zwischen den Gasphasen die vorgenommene Aufteilung derselben nachträglich, so ist der Unterschied zwischen Wasser und Dampf primär auf die unterschiedlichen Wärmekapazitäten zurückzuführen.

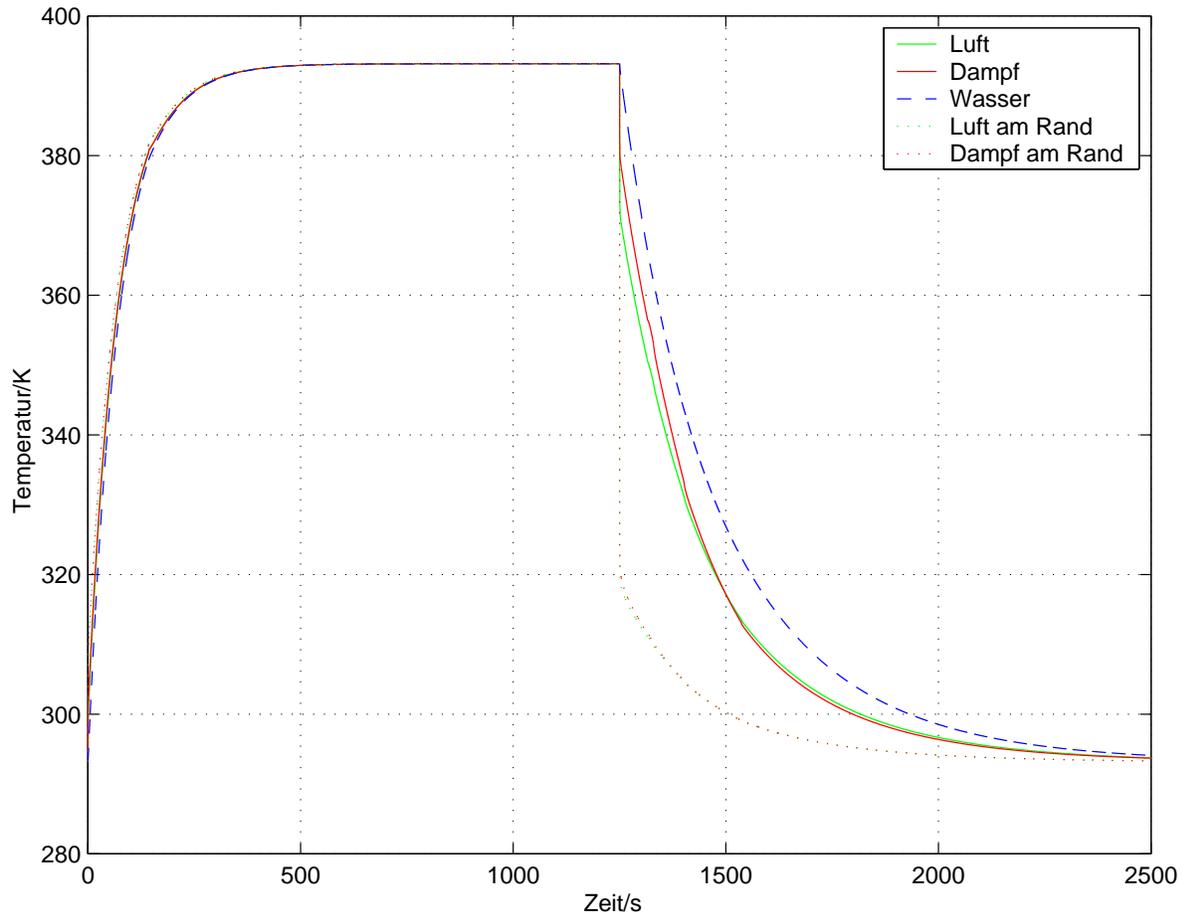


Abbildung 96: Temperaturverläufe des simulierten Dampfkochtopfes.

Abbildung 97 zeigt die Drucktrajektorien. Der Druck im Hauptgasvolumen ist (erwartungsgemäß) nicht von dem des Wassers zu unterscheiden. Lediglich zwischen Randschicht und Hauptgasvolumen lassen sich kurzzeitige Unterschiede feststellen. Während der Erwärmungsphase sind alle Drücke identisch. Nach ca. 150 Sekunden findet sich ein Knie in dem Graphen. Dort beginnt das Wasser zu siedeln. Zu diesem Zeitpunkt hat die Temperatur einen Wert von ca. 380 K und der Druck einen Wert von 132 kPa angenommen, was sich in der Tat mit dem Siedepunkt des Wassers deckt.

Während des Abkühlungsprozesses fällt der Druck in der Randschicht vorübergehend unter den des Hauptgasvolumens. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Randschicht

natürlich deutlich schneller abkühlen kann, als das Hauptvolumen, daß Wasser in der Randschicht früher kondensiert und daß die beiden RF-Elemente das Luft/Dampfgemisch des Hauptvolumens nicht beliebig schnell in die Randschicht nachliefern können.

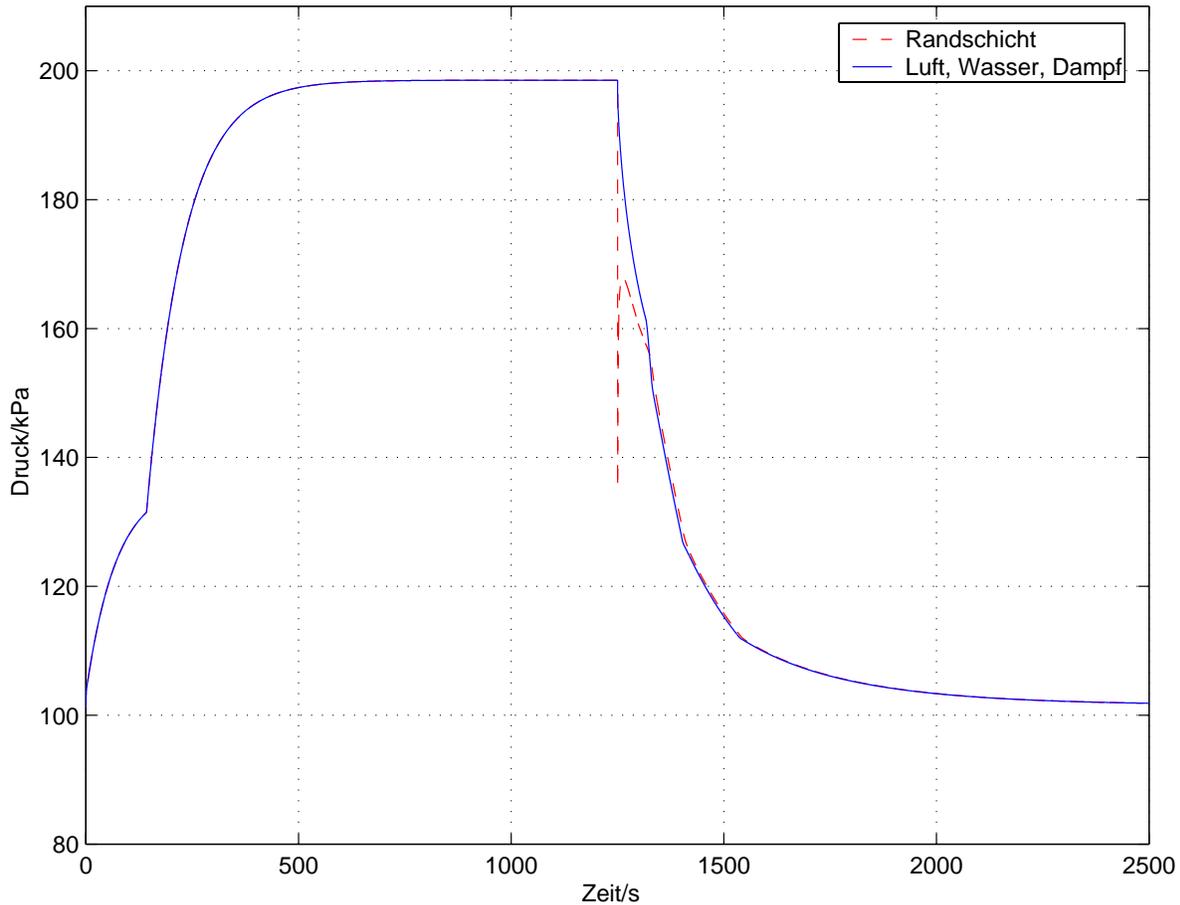


Abbildung 97: Druckverläufe des simulierten Dampfkochtopfes.

In Abbildung 98 finden sich die Trajektorien der Luftfeuchtigkeit in den beiden Gasparzellen aufgetragen. Luftfeuchtigkeit ist definiert als Quotient des Partialdruckes des Dampfes zum zur aktuellen Temperatur korrespondierenden Sättigungsdruck (des Wassers):

$$\varphi = \frac{p_{Dampf}^{partial}}{p_{sat}^{H_2O}} \quad (10.2)$$

Zu Beginn der Simulation findet sich die Luftfeuchtigkeit in beiden Gasparzellen mit identischen Werten. Während des ersten Teils der Aufheizphase sinkt die Luftfeuchtigkeit in beiden Parzellen, da der Sättigungsdruck - welcher sich im Nenner der Berechnungsformel der Luftfeuchtigkeit befindet - denselben Gradienten wie die ansteigende Temperatur besitzt. Die geringen Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß die Randschicht sich schneller erwärmt, als die des Hauptvolumens, weshalb ihre Luftfeuchtigkeit denn auch schneller abfällt. Nach ca. 150 Sekunden beginnt die Luftfeuchtigkeit erneut anzusteigen.

Dies ist - wie das Knie in den Drucktrajektorien - durch das Erreichen des Siedepunktes des Wassers zu begründen. Da die Temperaturgradienten nicht mehr besonders groß sind und außerdem - durch die eintretende Verdampfung - zusätzlicher Dampf gebildet wird, steigen die Luftfeuchtigkeiten beider Parzellen, bis ein Gleichgewichtszustand bei ca. 32,75% erreicht ist.

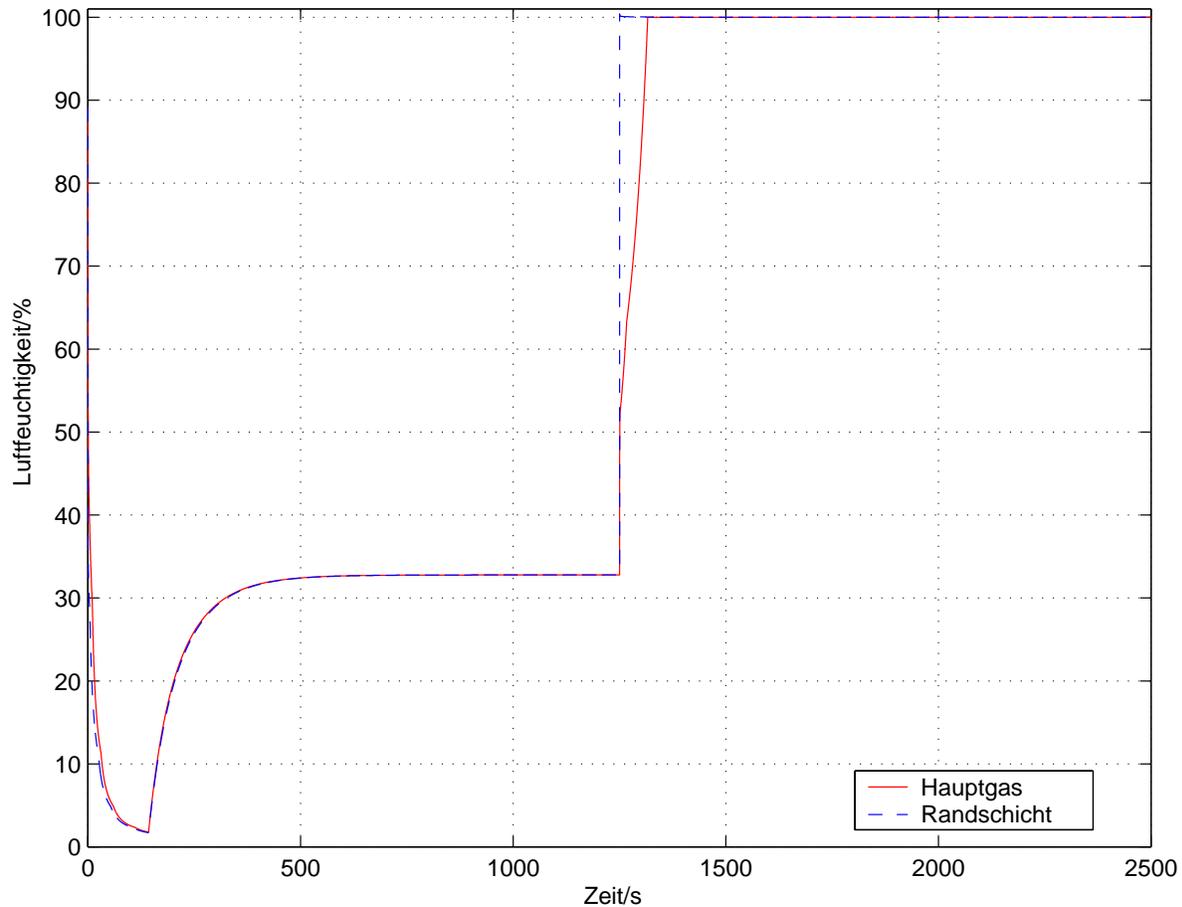


Abbildung 98: Luftfeuchtigkeitsverläufe des simulierten Dampfkochtopfes

Mit dem Beginn der Abkühlung fallen die Temperaturen in der Randschicht rapide, womit die zugehörige Luftfeuchtigkeit schnell die 100% erreicht. Tau fällt aus bzw. bildet sich an der kalten Topfoberfläche. Da nun die Gemischzusammensetzung der beiden benachbarten Gasphasen nicht mehr identisch ist, tritt das Phänomen der Diffusion auf, aufgrund welcher Wasserdampf vom Hauptvolumen in die Randschicht und Luft von der Randschicht ins Hauptvolumen transportiert wird. Die weitere Abkühlung des Hauptvolumens bewirkt - trotz der zwischen Randschicht und Hauptvolumen eingetretenen Diffusion - daß die Luftfeuchtigkeit des Hauptvolumens weiter ansteigt und nach 1315 Sekunden die 100% ebenfalls erreicht. Nun setzt der eigentliche Kondensationsprozeß über die Phasengrenze ein.

Die Luftfeuchtigkeit im Inneren des Schnellkochtopfes wird bis zum Ende der Simulation ihren Wert nicht mehr ändern, da die einzigen beiden Möglichkeiten, sie wieder unter die 100%-Marke abzusenken, darin bestehen würden, daß entweder der Topf wieder auf die

heiße Herdplatte gestellt, d.h. erneut erhitzt, oder aber der Topf geöffnet und somit ein Austausch mit der Umgebung möglich gemacht würde.

Abbildung 99 zeigt die Verläufe der Dampf-Massenbrüche in den beiden Gasphasen. Der Dampf-Massenbruch ist definiert als das Verhältnis der Masse des Wasserdampfes zu der Gesamtmasse der zugehörigen Gasphase,

$$\varpi_{Dampf} = \frac{m_{Dampf}}{m_{Dampf} + m_{Luft}} \quad (10.3)$$

ist also ein Maß dafür, wieviel Dampf in der Gasphase vorhanden ist.

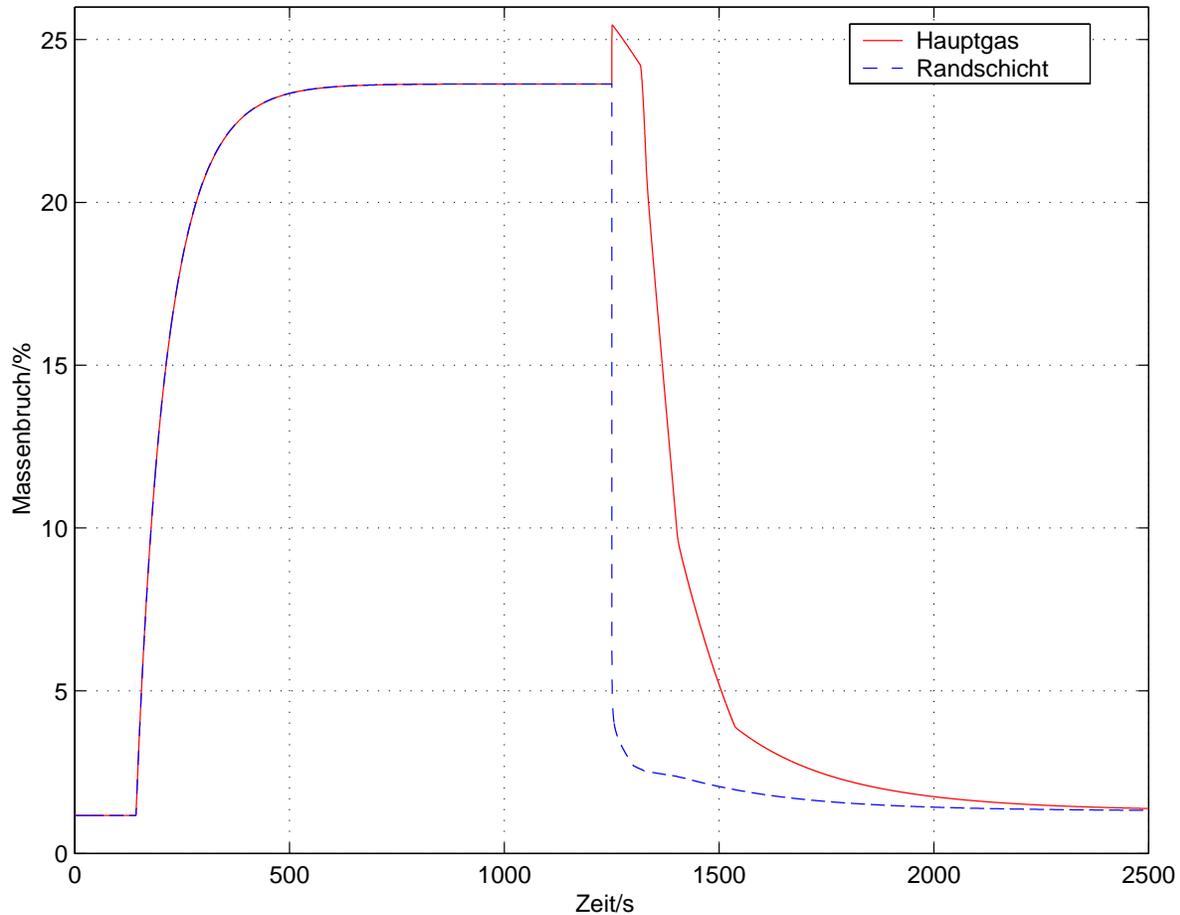


Abbildung 99: Massenbruchverläufe des simulierten Dampfkochtopfes

Der Initialwert von ϖ_{Dampf} ergibt sich automatisch aus der Luftfeuchtigkeit zu dem Zeitpunkt, an dem der Topf geschlossen wird, verbleibt dann jedoch konstant bis - nach 150 Sekunden - das Wasser zu sieden beginnt und zusätzlicher Dampf gebildet wird. Der Massenbruch des Dampfes steigt in der Folge an, bis das neue Phasengleichgewicht erreicht ist. Zu diesem Zeitpunkt liegt der Dampfanteil im Gas bei 23,6 %.

Während des Abkühlvorganges kühlt die Randschicht schneller ab, als das Hauptgasvolumen. Ebenso sinkt der Druck der Randschicht schneller als der des Hauptvolumens.

Allerdings gleichen sich Druckdifferenzen schneller aus, als dies für Temperaturdifferenzen der Fall ist. Dies hat zur Folge, daß der Druck im Hauptgasvolumen (und im Wasser) deutlich schneller fällt, als die Temperatur es tun würde. Im Zweiphasengebiet sind Temperatur und Druck jedoch nicht mehr unabhängig voneinander, d.h. der Druck im Wasser fällt unter den zur aktuell existierenden Wassertemperatur gehörenden Sättigungsdruck, mit der Folge, daß das Wasser erneut zu kochen beginnt und konsequenterweise weiterer Dampf gebildet wird, welcher den Dampfmassenbruch ansteigen läßt.

Durch die nun einsetzende Diffusion einerseits und die Temperaturangleichung andererseits beginnt der Massenbruch jedoch gleich darauf wieder zu sinken. Nach 1315 Sekunden beginnt der Dampf - wie bereits diskutiert - über die Phasengrenze zu kondensieren, womit der Dampfanteil scharf abfällt.

Die finale Angleichung der beiden Massenbrüche ist hauptsächlich auf das Phänomen der Diffusion zurückzuführen.

11 Simulation einer chemischen Reaktion

Das Verhalten der Elemente des chemischen Reaktors soll im Folgenden zunächst anhand der Ammoniaksynthese diskutiert werden. Anschließend wird noch kurz auf die Propangasverbrennung und die Bromwasserstoffsynthese eingegangen werden.

11.1 Ammoniaksynthese

Die Reaktion ist stark exotherm und die verwendete Reaktionsgleichung



sicherlich nur eine erste Näherung³¹. Daher erhebt dieses Kapitel auch keinerlei Anspruch auf quantitativ richtige Ergebnisse, sondern möchte lediglich die allgemeine Funktionalität der entwickelten Module darstellen.

Die Simulationen selbst wurde unter Zuhilfenahme der Software Dymola durchgeführt. Die Integration erfolgte mit dem Dassl-Algorithmus und Genauigkeiten zwischen 10^{-8} und 10^{-12} .

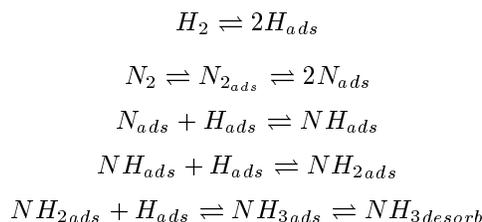
Alle an der Reaktion beteiligten Edukte, sowie der Ammoniak selbst, wurden als ideale Gase angenommen. Die zugehörigen Stoffdaten sind u.a. aus [5] entnommen und in Tabelle 11.1 zusammengestellt.

	N_2	H_2	NH_3
\bar{M} in $\frac{g}{mol}$	28,014	2,01594	17,03091
s_0 in $\frac{J}{g \cdot K}$	6,8398	64,8235	11,3192
v_0 in $\frac{m^3}{g}$	0,8735	12,1383	1,4368
ΔH_f^0 in $\frac{kJ}{kg}$	0	0	-2700,97
c_p in $\frac{J}{K \cdot g}$	1,04	14,306	2,09

Tabelle 11.1 Stoffspezifische Daten der Ammoniaksynthese

Desweiteren wurde angenommen, daß ein beigefügter Katalysator³² eine Reaktion bei den vorgegebenen Bedingungen ($T = 673K$, $p = 250bar$) möglich macht und die Reaktion von diesem Punkte aus gestartet wird.

³¹Vermutet werden die folgenden Schrittreaktionen (entnommen aus [25]):



³²Beim großtechnischen Haber-Bosch-Verfahren (BASF) wird Fe_3O_4 (unter Zugabe von Al_2O_3 , CaO und K_2O als Promotoren) als Katalysator eingesetzt. Um wirtschaftliche Ausbeuten zu erzielen, wird in einem Temperaturbereich von 400-500°C bei einem Druck von 250-350 bar gearbeitet.

Für die Simulation wurde zunächst ein adiabat-isobarer Versuchsaufbau angenommen, d.h. der Druck blieb konstant, während auf die bei dieser Reaktion notwendige Kühlung verzichtet wurde. Um Aussagen über den Druck- und Parametereinfluß treffen zu können, wurde das System außerdem unter adiabat-isochoren Verhältnissen betrachtet. Das bei dieser Reaktion normalerweise anwesende Inertgas wurde ebensowenig modelliert, wie die mögliche Anwesenheit anderer Inerter.

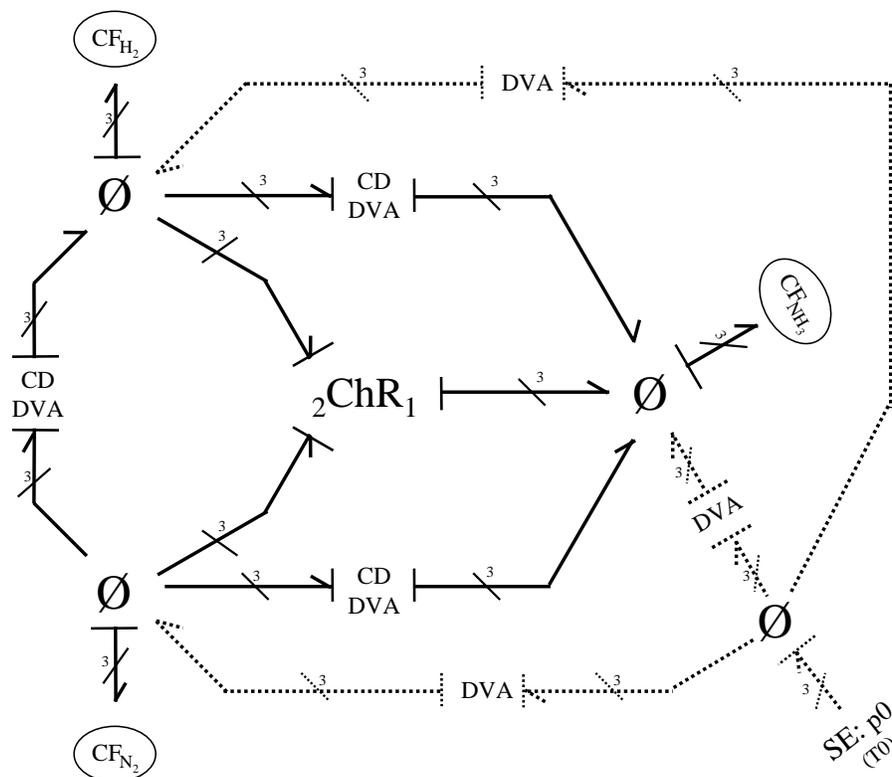


Abbildung 100: Bondgraphenmodell der Ammoniaksynthese

Modelliert wurde diese Reaktion wie in Abbildung 100 gezeigt. Jedes der drei beteiligten Elemente wurde durch ein CF-Element repräsentiert. Der zwischen diesen Elementen stattfindene Wärme- und Druckausgleich wurde durch eine Verbindung jedes CF-Elementes mit jedem anderen CF-Element mittels CD- und DVA-Elementen realisiert. Das zentrale Element aus Abbildung 100 ist jedoch das ${}_2\text{ChR}_1$ -Element. Dabei handelt es sich um das Bondgraphenmodell einer chemischen Reaktion mit zwei Edukten und einem Produkt (vgl. Abbildung 65 bzw. 66).

Gestrichelt wurde eine kleine Modellerweiterung dargestellt, die für die Simulation eines isobaren Systems notwendig war. Ein den Druck stellendes Quellen-Element ist rechts unten zu sehen. Dieses ist über DVA-Elemente mit den CF-Elementen verbunden und sorgt somit für umgehenden Druckausgleich (in diesem Betriebszustand könnte auf die die CF-Elemente verbindenden DVA-Elemente verzichtet werden.). Da das DVA-Element auch einen thermischen Ausgang besitzt, ist es notwendig, daß das SE-Element zumindest irgendeine Temperatur an der zugehörigen Nulljunktion anlegt, um so die Berechnung der erzeugten Entropie zu ermöglichen. Da die damit dem System entzogene Energiemenge von dieser Größe unabhängig ist, wird sie auch nicht weiter diskutiert werden.

Aufgrund des stark exothermen Charakters der Reaktion steigen die Gastemperaturen - wie in Abbildung 101 gezeigt - deutlich an, wobei sich die Temperaturen von

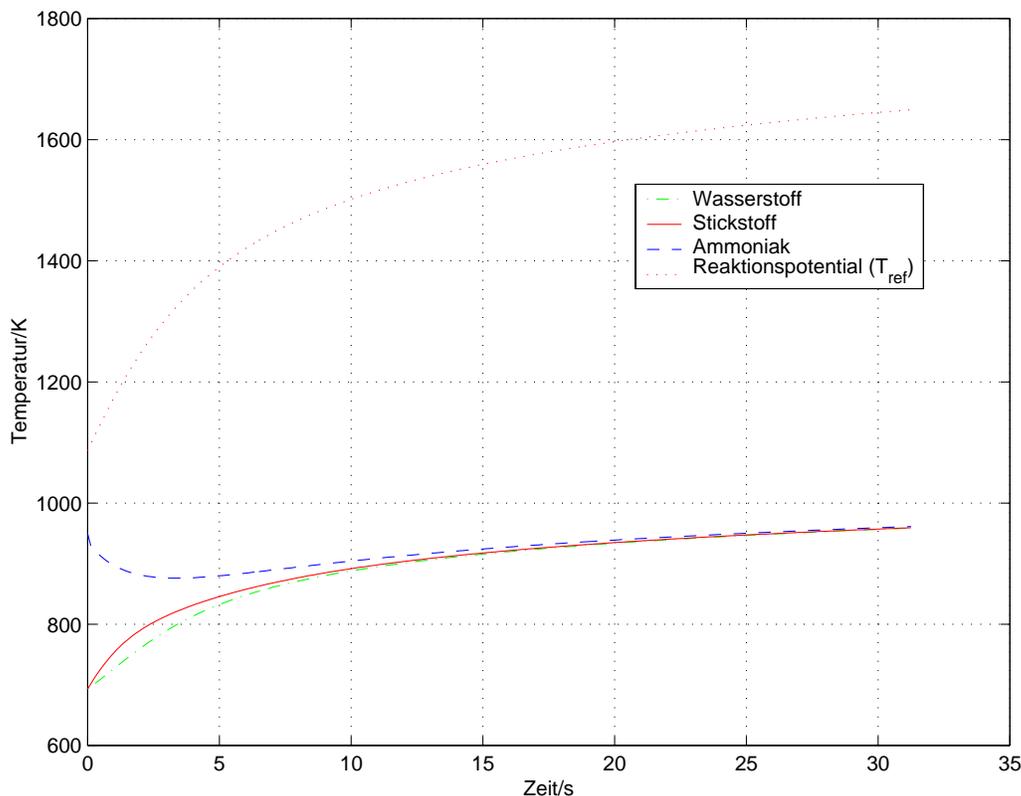


Abbildung 101: Temperaturverlauf bei der Ammoniaksynthese (isobar-adiabat)

Stickstoff und Wasserstoff annähernd gleich verhalten, während der Ammoniak als heißes Reaktionsprodukt die beiden Edukte erwärmt. Entscheidend für diese Differenzen sind neben der Aufteilung in Edukte und Produkte die Übertragungsparameter der diese CF-Elemente verbindenden Ausgleichselemente (in erster Linie der CD-Elemente). Senkt man die Ausgleichsparameter der die beteiligten Stoffe verbindenden CD-Elemente ab, so streben die Temperaturen erwartungsgemäß weiter auseinander (Abbildung 102), wählt man hingegen sehr große Werte, kann man von einer einzigen Temperatur aller Stoffe sprechen (Abbildung 103).

Für längere Simulationszeit verschwinden die Temperaturunterschiede, weil einerseits die Temperaturen der einzelnen Stoffe mehr Zeit haben, sich aneinander anzupassen und andererseits der Reaktionsumsatz (und damit die Wärmeerzeugung) abnimmt. Der diesen Sachverhalt veranschaulichenden Abbildung 104 liegt daher die zehnfache Simulationszeit zugrunde.

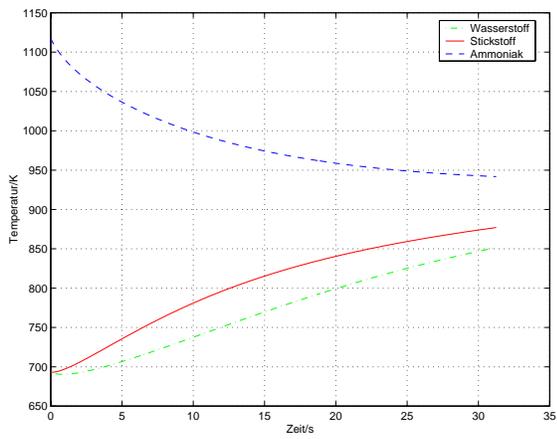


Abbildung 102: Temperaturverlauf bei kleinen Ausgleichsfaktoren (isochor-adiabat)

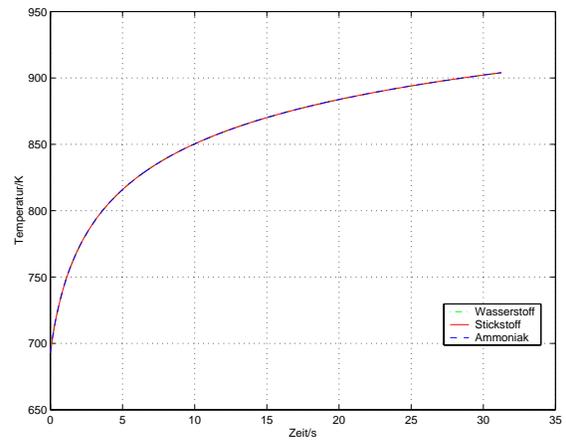


Abbildung 103: Temperaturverlauf bei ziemlich großen Ausgleichsfaktoren (isochor-adiabat)

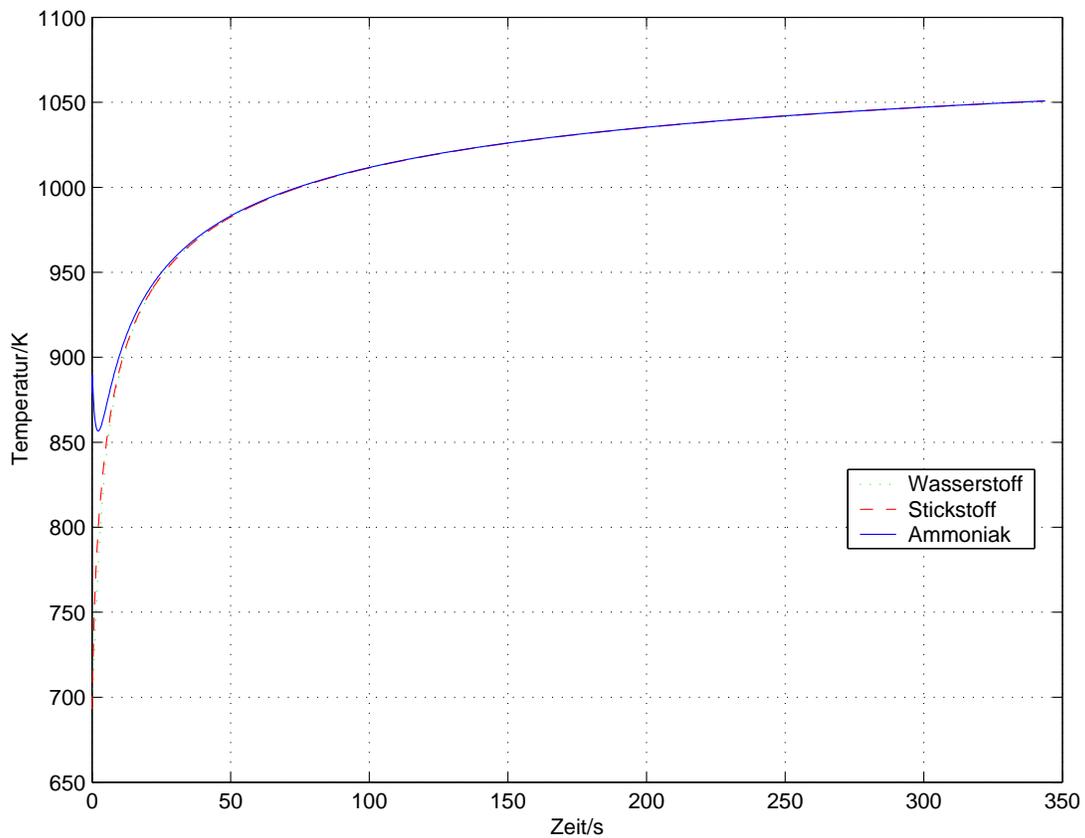


Abbildung 104: Temperaturverlauf bei der Ammoniaksynthese (isobar-adiabat)

Das diskutierte Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich ebenfalls an den Massenverläufen (Abbildung 105) ablesen, da sie von den Eduktkonzentrationen abhängig ist, welche im Laufe der Reaktion einerseits durch den Verbrauch an Edukt, andererseits aber auch durch den Zuwachs an Produkten absinken.

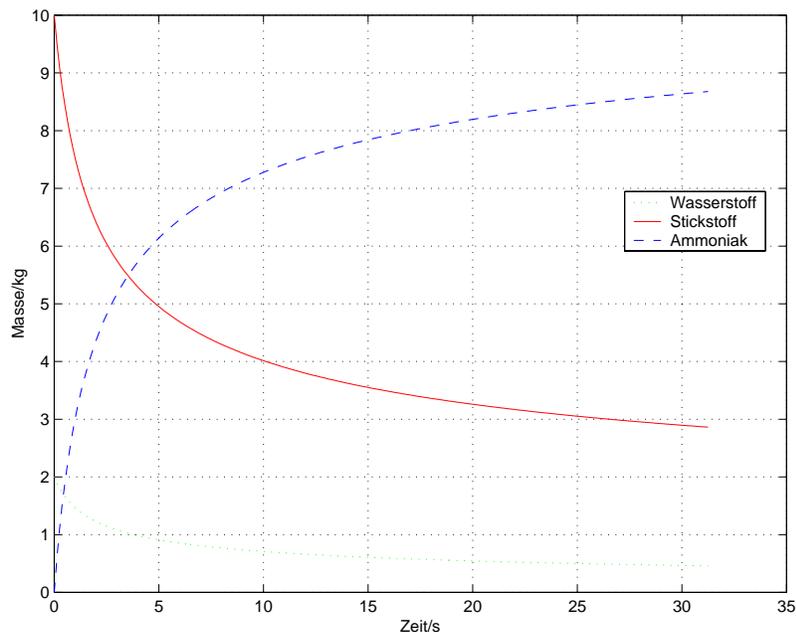


Abbildung 105: Massenverlauf bei der Ammoniaksynthese (isobar-adiabat)

Der Druck bleibt unter den gegebenen Bedingungen (adiabat-isobar) natürlich konstant. Simuliert man die Reaktion jedoch stattdessen unter adiabat-isochoren Bedingungen, so sinken die einzelnen Drücke im Verlauf der Reaktion ab. Da die Eigenwerte des Druck- und Volumenausgleichs per se jedoch sehr hoch sind, weichen die einzelnen Drücke der beteiligten Stoffe praktisch nicht voneinander ab (Abbildung 106).

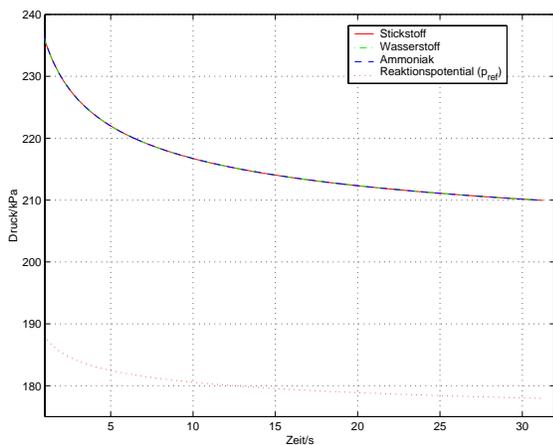


Abbildung 106: Druckverlauf bei der Ammoniaksynthese (adiabat-isochor)

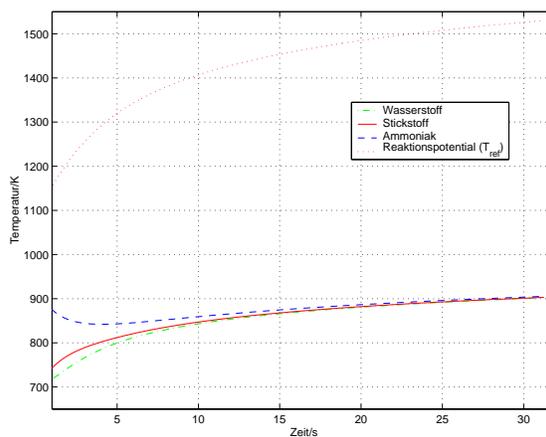


Abbildung 107: Temperaturverlauf bei der Ammoniaksynthese (adiabat-isochor)

Auch wenn die Größen T_{ref} und p_{ref} - wie in Kapitel 9.3 erläutert - nicht ermittelt werden müssen, so lohnt es sich doch, einen Blick auf diese zu werfen (Abbildungen 101 sowie 106 und 107). Besonders eindrucksvoll wird dabei der stark exotherme Charakter der Reaktion deutlich, der die reaktionseigenen Potentiale deutlich von den Werten der Reaktanten abweichen läßt.

Dieses einfache Beispiel zeigt somit auch schon in eindrucksvoller Weise, daß es i.d.R. völlig falsch wäre, zu meinen, man könne die reaktionseigenen Potentiale auch nur annähernd aus den zugehörigen Werten der Edukte ermitteln.

11.2 Propangasverbrennung

Als einfaches Beispiel einer Reaktion mit zwei Edukten und zwei Produkten (vgl. Kapitel 9.4) wurde die - die Propangasverbrennung beschreibende - Gesamtsummenformel



gewählt. Dem Autor war dabei klar, daß diese Reaktion so in der Natur nicht auftritt, sondern sich aus mehr als zwanzig Schrittreaktionen zusammensetzt. Aus diesem Grunde wurde darauf verzichtet, die genauen Reaktionsparameter, insbesondere den Stoßfaktor k_∞ , genau zu bestimmen. Insofern erhebt dieses Teilkapitel keinen Anspruch auf quantitative Korrektheit, sondern soll lediglich die grundsätzliche Anwendbarkeit der diskutierten Theorie darlegen.

Für jeden der vier beteiligten Stoffe (Propan, Sauerstoff, Wasser und Kohlenstoffdioxid) wurde - wie im Hauptkapitel diskutiert - ein eigenes CF-Element angelegt und letztere paarweise zum Temperatur- und Druckausgleich mittels CD- und DVA-Elementen verbunden. Der Bondgraph der eigentlichen chemischen Reaktion (vgl. Abbildung 76) wurde aus Übersichtlichkeitsgründen durch das Ersatzschaltbild ${}_2ChR_2$ ersetzt. Das so entstehende Gesamtmodell der Propangasverbrennung ist in Abbildung 108 dargestellt.

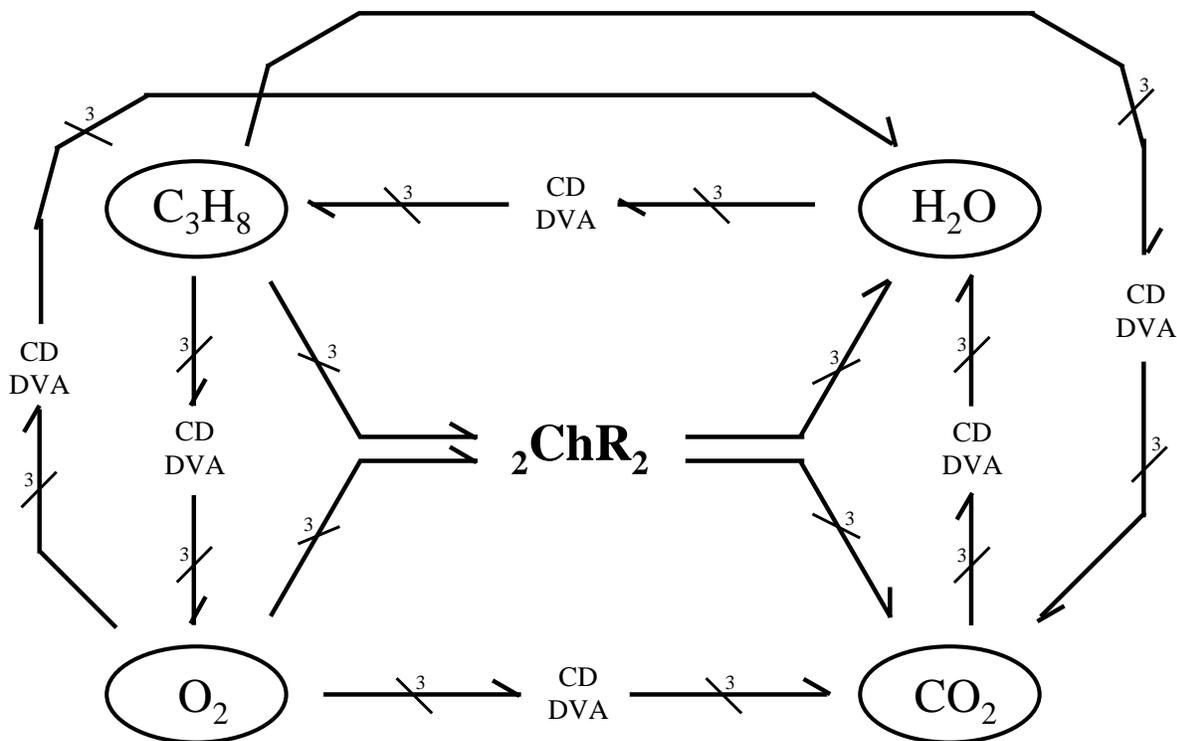


Abbildung 108: Bondgraph der Propangasverbrennung nach Gleichung 11.2.

Aus der Reaktionsgleichung 11.2 ergeben sich direkt die Molenströme, aus denen sich die Massenströme durch Multiplikation mit der jeweiligen molaren Masse leicht ermitteln lassen:

$$n_{C_3H_8} = k \cdot \frac{M_{C_3H_8}}{\bar{M}_{C_3H_8}} \cdot \left(\frac{\left(\frac{M_{O_2}}{\bar{M}_{O_2}} \right)^3}{V_{ges}^4} \right) \quad (11.3)$$

$$\dot{M}_{C_3H_8} = \bar{M}_{C_3H_8} \cdot n_{C_3H_8} \quad (11.4)$$

$$\dot{M}_{O_2} = 5 n_{C_3H_8} \cdot \bar{M}_{O_2} \quad (11.5)$$

$$\dot{M}_{CO_2} = 3 n_{C_3H_8} \cdot \bar{M}_{CO_2} \quad (11.6)$$

$$\dot{M}_{H_2O} = 4 n_{C_3H_8} \cdot \bar{M}_{H_2O} \quad (11.7)$$

Alle beteiligten Stoffe wurden als ideale Gase angenommen und aufgrund der u.a. aus [40] entnommenen und in Tabelle 11.2 dokumentierten spezifischen Daten parametrisiert.

	C_3H_8	O_2	CO_2	H_2O
\bar{M} in $\frac{g}{mol}$	44,097	31,998	44,009	18,015
s_0 in $\frac{J}{g \cdot K}$	6,12754	6,4127	4,856	10,477
v_0 in $\frac{m^3}{g}$	0,55493	0,76471	0,55601	1,35832
ΔH_f^0 in $\frac{kJ}{kg}$	-2,35509	0	-8,94138	-13,4236
c_p in $\frac{J}{K \cdot g}$	1,6930	0,9196	0,8730	1,8640

Tabelle 11.2 Stoffspezifische Daten der Propangasverbrennungsreaktion

Zum Zeitpunkt Null lagen alle beteiligten Stoffe bei einer Temperatur von 298 K und einem Druck von 101,3 kPa vor. Die notwendigen Stoffdaten wurden Tabellen entnommen. Die Modellgleichungen wurden unter Annahme des idealen Gases aufgestellt.

Die Abbildungen 109 bis 111 zeigen erste Ergebnisse, sollen jedoch an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden.

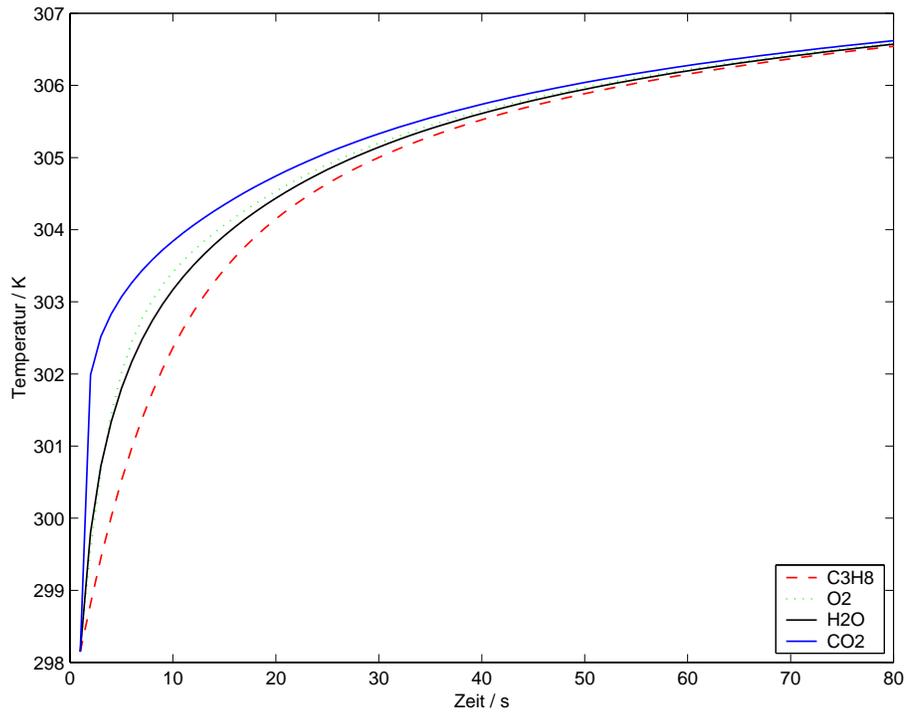


Abbildung 109: Temperaturverlauf bei der Propangasverbrennung (isochor-adiabat)

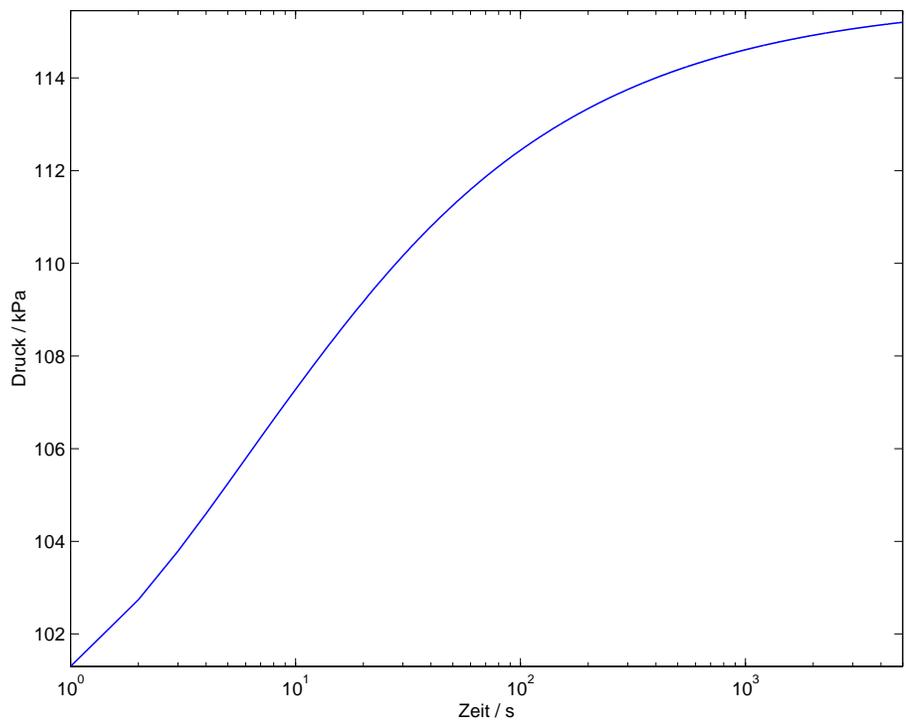


Abbildung 110: Druckverlauf bei der Propangasverbrennung

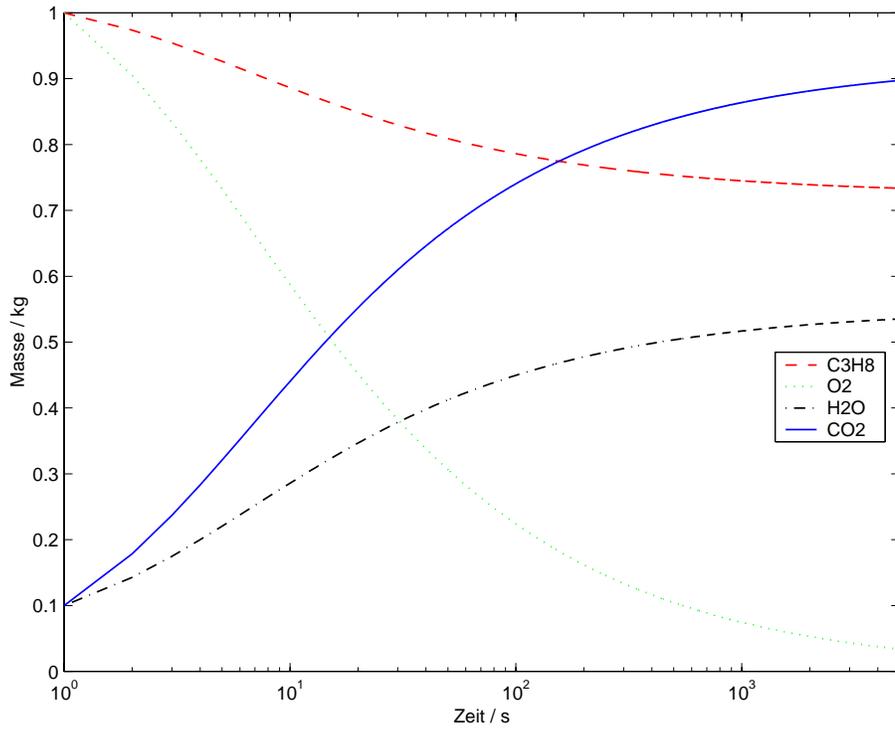


Abbildung 111: Massenverlauf bei der Propangasverbrennung

11.3 Bromwasserstoffsynthese

Die Bromwasserstoffsynthese gliedert sich in die folgenden drei Schrittreaktionen:



Die Rückreaktionsrate der letzten Schrittreaktion wird als vernachlässigbar klein betrachtet und daher nicht weiter berücksichtigt. Die ebenfalls möglichen Reaktionen



wurden nicht betrachtet, da sie als vernachlässigbar klein angesehen wurden.

Nach [4] lassen sich die Reaktionsraten mittels der folgenden Gleichungen berechnen ($[k_1] = \frac{1}{s}$; $[k_i] = \frac{m^3}{s \cdot mol}$ für $i \neq 1$)

$$k_1 = 1,39 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{T} \cdot \left(\frac{189243}{\mathfrak{R} \cdot T} \right)^{1,97} \cdot e^{\frac{-189243}{\mathfrak{R} \cdot T}} \quad (11.13)$$

$$k_2 = \frac{k_1}{K(T)} \quad (11.14)$$

$$k_3 = 10^{11,43} \cdot e^{\frac{-82400}{\mathfrak{R} \cdot T}} \quad (11.15)$$

$$k_4 = 0,1 \cdot k_5 \quad (11.16)$$

$$k_5 = 10^{11,97} \cdot e^{\frac{-149800}{\mathfrak{R} \cdot T}} \quad (11.17)$$

Zur Bestimmung des temperaturabhängigen $K(T)$ wurde die folgende, ebenfalls aus [4] entnommene, Tabelle 11.3 verwendet.

Abs. Temperatur T [K]	Gleichgewichtskonstante K [mol m ⁻³]
300.0	7.7446×10^{-29}
400.0	1.9543×10^{-20}
500.0	2.2182×10^{-15}
600.0	5.2844×10^{-12}
700.0	1.3867×10^{-9}
800.0	9.0782×10^{-8}
900.0	2.3768×10^{-6}
1000.0	3.2509×10^{-5}
1100.0	2.7861×10^{-4}
1200.0	1.6788×10^{-3}
1300.0	7.6913×10^{-3}
1400.0	2.8510×10^{-2}
1500.0	8.8716×10^{-2}
1600.0	2.4044×10^{-1}
1700.0	5.8344×10^{-1}
1800.0	1.7947
1900.0	2.6061
2000.0	4.9431

Tabelle 11.3 Gleichgewichtskonstante $K(T)$ als Funktion der Temperatur

Die zugehörigen Massenflüsse ergeben sich somit wiederum direkt zu:

$$V_{ges} = \sum_i V_i + \sum_j V_j \quad (11.18)$$

$$\nu_1 = k_1 \cdot n_{Br_2} \quad (11.19)$$

$$\nu_2 \cdot V_{ges} = k_2 \cdot n_{Br^\bullet}^2 \quad (11.20)$$

$$\nu_3 \cdot V_{ges} = k_3 \cdot n_{H_2} \cdot n_{Br} \quad (11.21)$$

$$\nu_4 \cdot V_{ges} = k_4 \cdot n_{HBr} \cdot n_{H^\bullet} \quad (11.22)$$

$$\nu_5 \cdot V_{ges} = k_5 \cdot n_{HBr} \cdot n_{H^\bullet} \quad (11.23)$$

$$\dot{M}_{1,2}^{Br_2} = \nu_1 \cdot \overline{M}_{Br_2} - 2 \cdot \nu_2 \cdot \overline{M}_{Br^\bullet} \quad (11.24)$$

$$\dot{M}_{1,2}^{Br^\bullet} = -\dot{M}_{1,2}^{Br_2} \quad (11.25)$$

$$\dot{M}_3^{H_2} = \nu_3 \cdot \overline{M}_{H_2} \quad (11.26)$$

$$\dot{M}_3^{Br^\bullet} = \nu_3 \cdot \overline{M}_{Br^\bullet} \quad (11.27)$$

$$\dot{M}_3^{HBr} = \nu_3 \cdot \overline{M}_{HBr} \quad (11.28)$$

$$\dot{M}_3^{H^\bullet} = \dot{M}_3^{H_2} + \dot{M}_3^{Br^\bullet} - \dot{M}_3^{HBr} \quad (11.29)$$

$$\dot{M}_4^{HBr} = \nu_4 \cdot \overline{M}_{HBr} \quad (11.30)$$

$$\dot{M}_4^{H^\bullet} = \nu_4 \cdot \overline{M}_{H^\bullet} \quad (11.31)$$

$$\dot{M}_4^{H_2} = \nu_4 \cdot \overline{M}_{H_2} \quad (11.32)$$

$$\dot{M}_4^{Br_2} = \dot{M}_4^{HBr} + \dot{M}_4^{H^\bullet} - \dot{M}_4^{H_2} \quad (11.33)$$

$$\dot{M}_5^{Br_2} = \nu_5 \cdot \overline{M}_{Br_2} \quad (11.34)$$

$$\dot{M}_5^{H^\bullet} = \nu_5 \cdot \overline{M}_{H^\bullet} \quad (11.35)$$

$$\dot{M}_5^{HBr} = \nu_5 \cdot \overline{M}_{HBr} \quad (11.36)$$

$$\dot{M}_5^{Br^\bullet} = \dot{M}_5^{Br_2} + \dot{M}_5^{H^\bullet} - \dot{M}_5^{HBr} \quad (11.37)$$

Gleichungen 11.29, 11.33 und 11.37 wurden bewußt als Schließbedingungen formuliert, um durch numerische Ungenauigkeit entstehende Abweichungen möglichst gering zu halten.

Offensichtlicherwise handelt es sich bei der durch Gleichung 11.8 beschriebenen Reaktion um den in Kapitel 9.2 diskutierten Reaktionscasus, bei dem ein einzelnes Edukt zu einem einzelnen Produkt umgesetzt wird (die Stöchiometrie spielt in diesem Fall keine Rolle, da es dem CF-Element egal ist, ob pro Umwandlungsschritt ein oder zwei Moleküle ankommen - solange es dieselben sind).

Aus Übersichtlichkeitsgründen wurde der diesen Reaktionstyp beschreibende Bondgraph (Abbildung 61) iconisiert und in Abbildung 112 als ${}_1\text{ChR}_1$ bezeichnet.

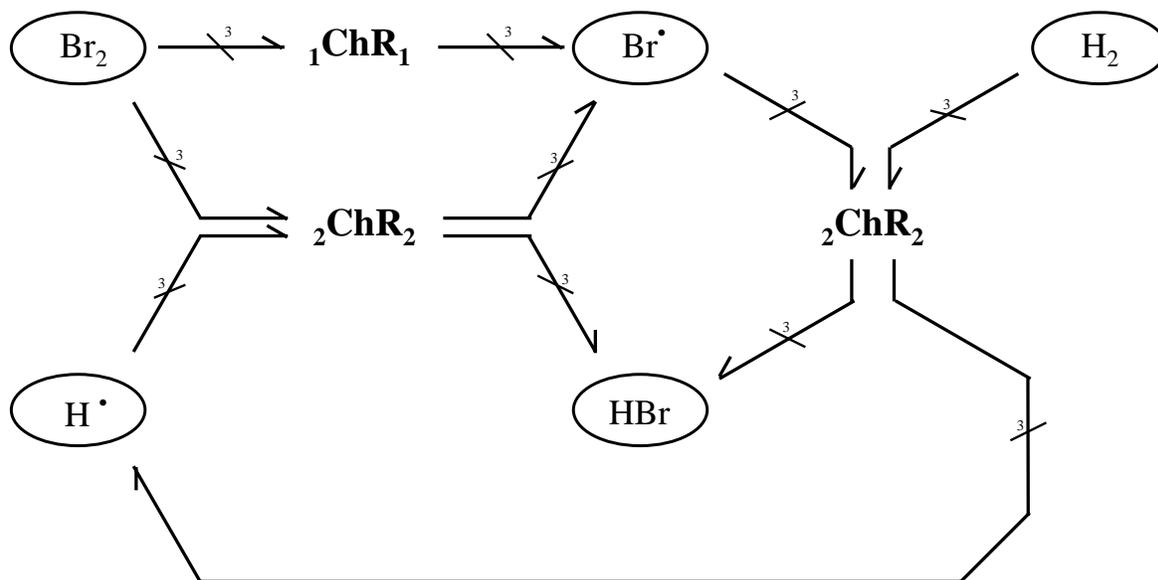


Abbildung 112: Prinzipieller Aufbau des Brom-Wasserstoff-Synthese-Bondgraphen (CD- und DVA-Elemente sind nicht dargestellt)

Die strukturelle Übereinstimmung mit dem RF-Element wurde insofern genutzt, als daß das zugehörige Programmmodul (vgl. Kapitel A.8.1) nahezu identisch dem des RF-Elementes ist.

Die beiden anderen Reaktionen werden durch das bereits im vorherigen Kapitel eingeführte Icon ${}_2\text{ChR}_2$ repräsentiert und entsprechen einer Reaktion mit n Edukten zu m Produkten, wobei n und m offensichtlich gleich zwei sind. Der Übersichtlichkeit halber wurde dabei kein Unterschied zwischen den beiden Reaktionen gemacht und das ${}_2\text{ChR}_2$ -Icon als Repräsentant zweier - zur Modellierung der Gleichgewichtsreaktion - invers geschalteter Bondgraphen der Abbildung 76 verwendet.

Aufgrund des stark exothermen Charakters der Gesamtreaktion³³ kann nicht mehr von einer einheitlichen Temperatur der Edukte ausgegangen werden. Dies wirft die Frage auf, welche Temperatur in den auf Arrhenius zurückführbaren Ansatzes für die Reaktionsraten (Gleichungen 11.13 bis 11.17) Verwendung finden soll. Zur Lösung dieses Problems, sei als Gedankenmodell zunächst angenommen, wir hätten ein die Edukte der jeweiligen Reaktion in stöchiometrischem Verhältnis enthaltendes System, wobei die einzelnen Komponenten dieser Eduktmischung durch ihre Zustandsvariablen (s_i, v_i, M_i) gekennzeichnet

³³die Schrittreaktionen $H_2 \rightarrow 2H^\bullet$ und $Br_2 \rightarrow 2Br^\bullet$ sind selbstverständlich endotherm (Tab. 11.4)

seien. Würde man dieses System in Ruhe lassen, so sollten sich Druck und Temperatur in endlicher Zeit einander angleichen. Der dabei entstehende Potentialgrößenvektor wäre jedoch von den Übertragungsraten (Wärmeleitungs- und Druckausgleichskoeffizient) abhängig, da der Ausgleichsprozess - wie bereits diskutiert - irreversibel, d.h. vom Verfahrensweg abhängig ist. Idealisierenderweise wird daher dem Weg der klassischen Thermodynamik gefolgt und ein reversibler Ausgleichsprozess angenommen. Das bedeutet nun, daß diejenige Temperatur als die gesuchte Größe angesehen werden darf, welche die folgenden Gleichungen erfüllt:

$$S_{ges} = \sum_i M_i \cdot s_i \quad (11.38)$$

$$V_{ges} = \sum_i M_i \cdot v_i \quad (11.39)$$

$$s_i^{neu} = s_i(T, p) \quad (11.40)$$

$$v_i^{neu} = v_i(T, p) \quad (11.41)$$

$$\sum_i M_i \cdot s_i^{neu} = S_{ges} \quad (11.42)$$

$$\sum_i M_i \cdot v_i^{neu} = V_{ges} \quad (11.43)$$

Für den Fall idealer Gase gilt bekanntlich³⁴ daß

$$\bar{v}_i \equiv \bar{v}_j \quad (11.44)$$

Damit läßt sich das notwendige Gleichungssystem für den Fall zweier idealer Gase angeben zu (a_i sind dabei die stöchiometrischen Koeffizienten; rechteckige Klammern markieren jeweils diejenige Variable, nach der die jeweilige Gleichung aufgelöst werden sollte):

$$(a_1 + a_2) \cdot [\bar{v}] = a_1 \cdot \bar{v}_1^E + a_2 \cdot \bar{v}_2^E \quad (11.47)$$

$$a_1 \cdot \bar{s}_1 + a_2 \cdot [\bar{s}_2] = a_1 \cdot \bar{s}_1^E + a_2 \cdot \bar{s}_2^E \quad (11.48)$$

$$f([\bar{s}_1], \bar{v}, \bar{M}_1) = f(\bar{s}_2, \bar{v}, \bar{M}_2) \quad (11.49)$$

$$[T] = T0_1 \cdot e^{f(\bar{s}_1, \bar{v}, \bar{M}_1)} \quad (11.50)$$

$$[p] = \frac{\Re \cdot T}{\bar{v}} \quad (11.51)$$

³⁴Wegen $p = \frac{R_i \cdot T}{V_i}$ gilt offensichtlich

$$\frac{R_i}{V_i} = \frac{R_j}{V_j} \quad (11.45)$$

Mit $\Re = \bar{M} \cdot R$ ergibt sich daraus

$$V_i \cdot \bar{M}_i = V_j \cdot \bar{M}_j \quad (11.46)$$

Daraus läßt sich nun leicht Gleichung 11.44 herleiten.

Die für die Parametrisierung der CF-Elemente notwendigen Stoffdaten wurden aus [5], [34] und [40] entnommen und sind in Tabelle 11.4 zusammengestellt ($T_0 = 298,15\text{ K}$, $p_0 = 101,3\text{ kPa}$). Alle fünf, an der Reaktion beteiligten Stoffe wurden als ideale Gase angenommen.

	Br^\bullet	Br_2	HBr	H^\bullet	H_2
\bar{M} in $\frac{g}{mol}$	79,904	159,808	80,912	1,008	2,016
s_0 in $\frac{J}{q \cdot K}$	2,19013	1,53622	2,45575	114,25996	64,83135
ΔH_f^0 in $\frac{kJ}{kg}$	1400	193,36 ³⁵	-448,5	218	0
c_p in $\frac{J}{K \cdot q}$	0,2603	0,2344	0,3596	20,636	14,314

Tabelle 11.4 Stoffspezifische Daten der Bromwasserstoffsynthese

Das darüberhinaus zur Referenzpunktparametrisierung notwendige v_0 ergab sich mittels der Annahme idealer Gase direkt aus

$$v_0 = \frac{\mathfrak{R} \cdot T_0}{\bar{M} \cdot p_0} \quad (11.52)$$

Der Temperatur- und Druckausgleichsprozeß wurde wiederum durch paarweises Verbinden aller CF-Elemente mittels CD- und DVA-Elementen modelliert. Das so entstandene Gesamtmodell zeigt Abbildung 113.

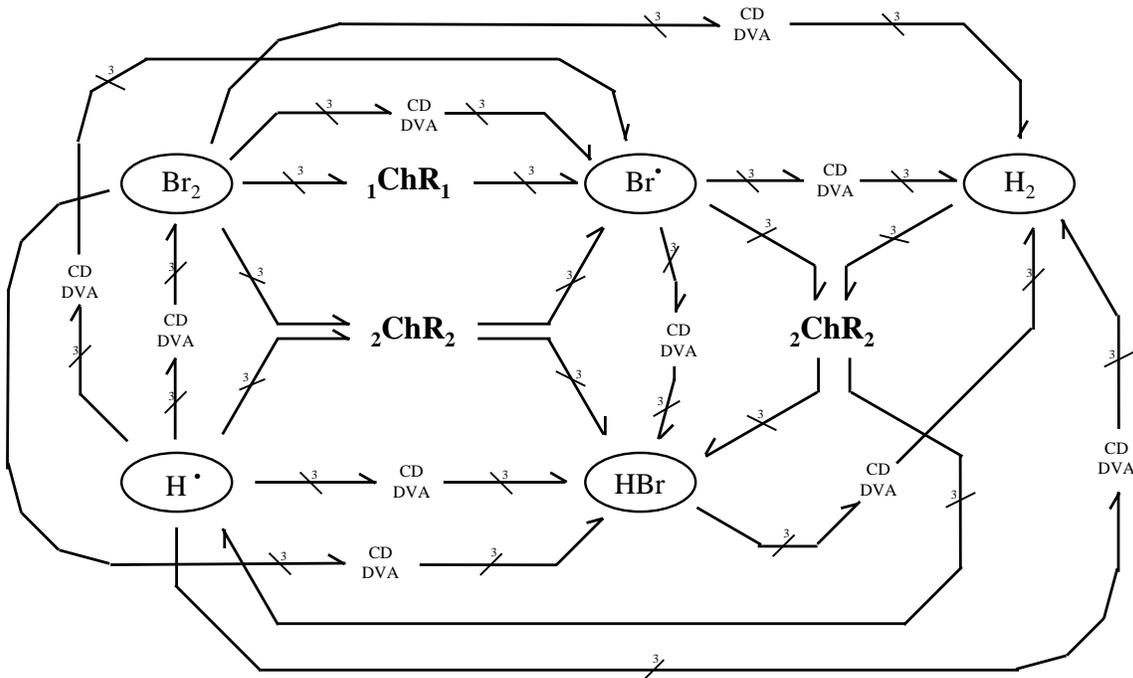


Abbildung 113: Brom-Wasserstoff-Synthese (Gesamtmodell).

³⁵ $\Delta H_f^0 = 0$ für Elemente im stabilsten Zustand. Letzterer ist jedoch die flüssige Phase und nicht der hier angegebene gasförmige Zustand

Zu Beginn der Simulation enthielt das Gasvolumen lediglich Br_2 und H_2 . Leider sollte diese Simulation niemals brauchbare Ergebnisse liefern, da sich aufgrund eines Softwarefehlers die inhärenten Gesamtgrößen der Masse, des Volumens und der Entropie nicht konstant gehalten werden konnten. Dies führte dazu, daß sich die fünf Reaktionen - abgesehen von den nicht mehr als korrekt bezeichnbaren Ergebnissen - zwar noch getrennt simulieren ließen, eine Gesamtsimulation aber durch die dadurch entstehende Überlagerung sofort instabil wurde.

Eine Anfrage bei der Softwarefirma ergab, daß man uns gerne helfen würde, falls der gesamte Code zunächst auf das Nachfolgeprodukt Modelica umgeschrieben würde.

Für das verwendete Dymola jedoch würde kein Support mehr angeboten werden können. Der für eine Umkodierung notwendige Aufwand hätte - nach Ansicht des Autors - in keinem Verhältnis zu dem dadurch erreichten Zugewinn an Ergebnissen gestanden, weshalb dieses Kapitel leider unvollendet bleiben mußte.

Abbildungsverzeichnis

1	Der Bondgraph	17
2	Die beiden verschiedenen Junktion-Typen	17
3	Bedeutung der Kausalitätsstriche	19
4	Verbinden zweier identischer Junktions	20
5	Wärmeleitung in einem Stab (entnommen aus [21]).	20
6	C-Feld für einen Prozess mit variabler Masse zwischen konstanten Temperatur- und Druckquellen der Umgebung (entnommen aus [21]).	21
7	Zweiphasensystem nach Shoureshi (Bild wurde aus [21] entnommen)	21
8	Thermodynamische Bondgraphen, wie sie Rietmann vorschlug	22
9	Der Konvektionsbond, wie er von Brown vorgeschlagen wurde	22
10	Energieaustausch mittels Karnopps Pseudobondgraphen	23
11	Pneumatisch-hydraulischer Energiestrang	24
12	Bondgraphenrepräsentation des Kapazitiven Feldes (CF)	28
13	Icondarstellung von Abb. 12	29
14	Der Busbond	29
15	Modellierung von Wärmeströmen	31
16	Iconisiertes Konduktionselement	32
17	Bondgraphenrepräsentation des Druck-Volumen-Ausgleichselementes	33
18	Icon-Repräsentation des DVA-Elementes aus Abb. 17	33
19	Der Konvektionsbond, wie er von Brown [2] vorgeschlagen wurde.	35
20	Das Widerstandsfeld in Icon-Darstellung	36
21	Prinzipdarstellung der Verknüpfungen in der Netzwerktheorie	37
22	Das Widerstandsfeld in Analogie zur Netzwerktheorie	37
23	Herausschneiden einer Teilmasse \tilde{M} aus einem System Θ	37
24	Das Widerstandsfeld in prinzipieller Darstellung	39
25	Icon-Darstellung des Widerstandsfeldes aus Abb. 24	39
26	Das R-Feld unter Berücksichtigung verschiedener Strömungsrichtungen	39
27	Für verschiedene Funktionsbereiche verallgemeinertes RS-Element	40
28	Induktivität an einfach belegter Einsjunktion	42
29	Kapazität an einfach belegter Nulljunktion	42
30	Wellengleichung	42
31	Um den mechanischen Anteil ergänztes RF-Modell	44
32	Dualisierte Variante des Modelles aus Abbildung 31	45
33	Abbildung 30 in transformierter Form.	46
34	RF-Wellengleichungsmodell mit visuell klaren Bondvariablen	48
35	Reibung	49
36	Icondarstellung des verallgemeinerten Austauschelementes	50
37	Bondgraphenrepräsentation der CF-Beschaltung für konstantes Volumen	51
38	Prinzipdarstellung eines Zweiphasensystemes	53
39	Grenzschicht zwischen zwei Phasen: Dampf und Wasser (aus [32])	55
40	Modellierung einer Zweiphasenumgebung mit vier kapazitiven Feldern.	59
41	Kondensations-/Verdampfungselement für den Fall, daß das Ziel-C-Feld noch nicht existiert	60
42	Kondensation an kalten Oberflächen	62

43	Multi-Element CF-Element	64
44	Grundmodell eines Einphasen-Mehrstoffsystemes	65
45	Mehrstofftransportsystem als Summe gekoppelter Einstoffsysteme	67
46	Diffusion	69
47	Mischungsinformationselement für ideale Mischungen	70
48	Entstehung der Mischungsentropie (1)	72
49	Entstehung der Mischungsentropie (2)	74
50	Verallgemeinerte Form des Mischungsinformationselementes	75
51	Mischungsvorgänge im offenen System	77
52	Modell eines Mehrstoff(2)-Mehrphasen(2)-Konvektionssystemes	78
53	Bondgraphenmodell der Ethansynthese	80
54	Zusammenhang zwischen dem Cellierschen CS-ChR ₂ -Konstrukt [4] und dem in dieser Arbeit verwendeten C-Feld	81
55	Das Celliersche Reaktionsschema unter Verwendung von CF-Elementen	81
56	Das Celliersche Reaktionsschema unter Verwendung eines Multiport CF-Elementes	82
57	Interne Struktur des ChR ₁ -Elementes unter Verwendung eines Multiport CF-Elementes	83
58	Wagner-Meerwein-Umlagerung	84
59	cis-trans-Umwandlung	84
60	Enamin-Imin-Tautomerie	84
61	Interne Struktur des ChR ₁ -Elementes einer Reaktion mit lediglich einem Edukt und einem Produkt	85
62	Molentransportmodell einer chemischen Reaktion für n Edukte und 1 Produkt	86
63	Hydraulisch-pneumatischer Energiestrang einer chemischen Reaktion mit zwei Edukten und einem Produkt.	88
64	Thermischer Energiestrang einer chemischen Reaktion mit zwei Edukten und einem Produkt.	88
65	Modell einer chemischen Reaktion mit n Edukten und einem Produkt mit Berechnung der Reaktionspotentialgrößen	89
66	Bondmodell einer chemischen Reaktion mit zwei Edukten und einem Produkt für den Fall, daß das Produktelement schon existiert.	91
67	Molentransportmodell einer chemischen Reaktion für n Edukte und m Produkte	92
68	Chemische Reaktion von n Edukten zu m Produkten modelliert mit Hilfe des Multiport CF-Elementes	92
69	Hydraulisch-pneumatischer Energiestrang einer chemischen Reaktion mit n Edukten und m Produkten	94
70	Thermischer Energiestrang einer chemischen Reaktion mit n Edukten und m Produkten	94
71	Hydro-pneumatischer Energiestrang mit Null-CF-Element	95
72	Thermischer Energiestrang mit Null-CF-Element	96
73	Berechnungsablauf als Regelkreis	97
74	Null-CF-Element als Regler-Strecke-Modell	98
75	Modellnaher Regelkreis	98
76	Gesamtmodell einer chemischen Reaktion	99

77	Symboldarstellung des in Abb. 78 dargestellten Modelles	100
78	Allgemeines Modell einer chemischen Reaktion	101
79	Das ChR-Feld in der Interpretation als RF-CF=CF-RF - Konstrukt.	102
80	Reaktionsschaltbild für den Spezialfall idealer Gase	103
81	Modell des TS-Stranges zur Ermittlung von \dot{S}_{ges} mittels einer in die Länge gezogenen Nulljunktion.	105
82	Modell des TS-Stranges zur Ermittlung von \dot{S}_{ges} mittels Einführung einer künstlichen Brücke.	105
83	Folgen einer Abhängigkeit der Eingangsströme von T_{ref}	109
84	Diskussion der Entropieflußrichtung (1)	110
85	Diskussion der Entropieflußrichtung (2)	110
86	Modellnaher Regelkreis bei Verwendung eines produktseitigen RF-Elementes	111
87	Prinzipdarstellung des Konstruktes einer chemischen Reaktion - Multi-RF- Theorem	112
88	Prinzipdarstellung des Konstruktes einer chemischen Reaktion - Phasen- wechseltheorem	113
89	Abstrahierte Prinzipskizze der Wasserstoff-Sauerstoff-Elektrolyse	116
90	Wasserstoff-Sauerstoff-Elektrolyse (1)	116
91	Gedanken zu Kausalität der Elektrolyse (1)	118
92	Gedanken zu Kausalität der Elektrolyse (2)	118
93	Wasserstoff-Sauerstoff-Elektrolyse(2)	119
94	Stark vereinfachtes Modell eines Schnellkochtopfes	120
95	Bondgraphmodell des Dampfkochtopfes	122
96	Temperaturverläufe des simulierten Dampfkochtopfes.	125
97	Druckverläufe des simulierten Dampfkochtopfes.	126
98	Luftfeuchtigkeitsverläufe des simulierten Dampfkochtopfes	127
99	Massenbruchverläufe des simulierten Dampfkochtopfes	128
100	Bondgraphenmodell der Ammoniaksynthese	131
101	Temperaturverlauf bei der Ammoniaksynthese (isobar-adiabat)	132
102	Temperaturverlauf bei kleinen Ausgleichsfaktoren	133
103	Temperaturverlauf bei großen Ausgleichsfaktoren	133
104	Temperaturverlauf bei der Ammoniaksynthese (isobar-adiabat)	133
105	Massenverlauf bei der Ammoniaksynthese (isobar-adiabat)	134
106	Druckverlauf bei der Ammoniaksynthese (adiabat-isochor)	134
107	Temperaturverlauf bei der Ammoniaksynthese (adiabat-isochor)	134
108	Bondgraph der Propangasverbrennung nach Gleichung 11.2.	136
109	Temperaturverlauf bei der Propangasverbrennung (isochor-adiabat)	138
110	Druckverlauf bei der Propangasverbrennung	138
111	Massenverlauf bei der Propangasverbrennung	139
112	Prinzipieller Aufbau des Brom-Wasserstoff-Synthese-Bondgraphen	142
113	Brom-Wasserstoff-Synthese (Gesamtmodell).	144
114	Darstellung der wichtigsten zirkulären Abhängigkeiten bei lediglich zwei Produkten	179

Tabellenverzeichnis

1	Symbole und Abkürzungen	8
2	Basiselemente der Bondgraphenmodellierung	19
6.3	Elemente in normalen und dualisierten Bondgraphen	43
7.1	Ausgewählte Stoffdaten von Wasser bei $T = 353,15 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$	56
10.1	Wärmekapazitäten von Wasser, Wasserdampf und Luft	121
10.2	Wichtige Stoffdaten von Wasser als Funktion der Temperatur	123
11.1	Stoffspezifische Daten der Ammoniaksynthese	144
11.2	Stoffspezifische Daten der Propangasverbrennungsreaktion	137
11.3	Gleichgewichtskonstante $K(T)$ als Funktion der Temperatur	140
11.4	Stoffspezifische Daten der Bromwasserstoffsynthese	144

Literaturverzeichnis

- [1] Breedveld, Peter C. (1984), „*Physical Systems Theory in Terms of Bond Graphs*,“ Ph.D. dissertation, University of Twente, Enschede, The Netherlands.
- [2] Brown, F.T. (1991), „*Convection bonds and bond graphs*,“ Journal of the Franklin Institute, 328(5&6)>871-886
- [3] Cellier, François E. (1990), „*Hierarchical Nonlinear Bond Graphs - A Unified Methodology for Modeling Complex Physical Systems*,“ Proceedings European Simulation MultConference Nürnberg, Deutschland, pp. 1-13
- [4] Cellier, François E. (1991), „*Continuous System Modelling*,“ Springer-Verlag, Berlin.
- [5] Dean, John A. (1999), „*Lange's Handbook of Chemistry*,“ 15. Auflage, ISBN: 0-07-016384-7, McGraw-Hill
- [6] Elmqvist, Hilding (1978), „*A Structured Model Language for Large Continuous Systems*,“ Ph.D. dissertation, Report CODEN: LUTFD2/(TRFT-1015), Dept. of Automatic Control, Lund Institute of Technology, Lund, Schweden.
- [7] Gaines, Brian (1979), „*General Systems Research: Quo Vadis*,“ General Systems Yearbooks, 24, pp. 1-9
- [8] Gilles, Ernst Dieter (1997), „*Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse*,“ Chemie Ingenieur Technik (69) 8|97 pp. 1053–1065, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 0009-286X/970808-1053.
- [9] Greifeneder, Jürgen und François E. Cellier (2001), „*Modeling Convective Flows Using Bond Graphs*,“ Proceedings ICBGM'2001, International Conference on Bond Graph Modeling and Simulation, Phoenix, AZ, Seiten 276-284, SCS, ISBN: 1-56555-221-0.
- [10] Greifeneder, Jürgen und François E. Cellier (2001), „*Modeling Multi-Phase Systems Using Bond Graphs*,“ Proceedings ICBGM'2001, International Conference on Bond Graph Modeling and Simulation, Phoenix, AZ, Seiten 285-291, SCS, ISBN: 1-56555-221-0.
- [11] Greifeneder, Jürgen und François E. Cellier (2001), „*Modeling Multi-Element Systems Using Bond Graphs*,“ Proceedings European Simulation Symposium and Exhibition (ESS), Marseille 2001, Seiten 758-766, SCS, ISBN: 90-77039-02-3.
- [12] Karnopp, Dean C. und Ronald C. Rosenberg (1974 und 1990), „*System Dynamics; A Unified Approach*,“ John Wiley, New York
- [13] Karnopp, Dean C. (1979). „*State variables and pseudo bond graphs for compressible thermofluid systems*,“ Transactions of ASME, Journal of Dynamic Systems, Measurement and Control
- [14] Karnopp, Dean C., Donald L. Margolis und Ronald C. Rosenberg (1990), „*System Dynamics: A Unified Approach*,“ 2nd edition, John Wiley, New York.

- [15] Kathir-Katchalsky, Aharon und Peter F. Curran (1965), „*Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*,“ Harvard University Press, Cambridge, Mass.
- [16] Kohlrausch, F., G. Lautz, und R. Taubert (1968), „*Praktische Physik zum Gebrauch für Unterricht, Forschung und Technik*,“ 22^{te} edition, Teubner Verlag, Stuttgart.
- [17] Lamiri, S. (2000), „*Modeling of Steam Generation Processes Using Finite and Infinite Dimension*,“ Ph.D. dissertation, Université de Lille, France.
- [18] Lavenda, Bernard H. (1985), „*Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*,“ John Wiley, New York
- [19] Lawden, Derek F. (1987), „*Principles of Thermodynamics and Statistical Mechanics*,“ John Wiley, New York
- [20] Luttmann, Francisco (1990), „*A Dynamic Thermal Model of a Selfsustaining Closed Environment Life Support System*,“ PhD-dissertation, University of Arizona, Tucson.
- [21] Moksnes, Paul Ove (1997), „*Modeling two-phase thermo-fluid systems using bond graphs*,“ Doktor Ingeniøravhandling, Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet, Trondheim. ISBN 82-471-0054-1
- [22] Ordys, A.W. (1994), „*Modelling and Simulation of Power Generation Plants*,“ Springer-Verlag, London.
- [23] Ould Bouamama B., J.U. Thoma, und J.P. Cassar (1997), „*Bond graph modelisation of steam condensers*,“ Proceedings IEEE International Conference on Systems, Man, and Cybernetics, Orlando, Vol.3. pp. 2490-2494.
- [24] Paynter, Henry M. (1961), „*Analysis and Design of Engineering Systems*,“ MIT Press, Cambridge, Mass.
- [25] Riedel, Erwin (1999), „*Anorganische Chemie*,“ 4. Auflage, deGruyter, Berlin, New York, ISBN: 3 11 016602 X
- [26] Rietmann, J. (1974), „*New system variables for the flow of thermal energy based on the concept of exergy*,“ In J.J. van Dixhoorn und F.J. Evans, editors, Physical Structure in Systems Theory, pages 35-67
- [27] Rosenberg, Ronald C., „*On Gyrobondgraphs And Their Use*,“ Transaction of ASME, Journal of Dynamic Systems, Measurement and Control 100(1), pp. 76-82
- [28] Shoureshi, R. und K. Mc Laughlin (1985), „*Application of bond graphs to thermo-fluid processes and systems*,“ Transactions of ASME, Journal of Dynamic Systems, Measurement and Control
- [29] Stephan, K. und F. Mayinger, „*Thermodynamik, Vol. 2, Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen; Grundlagen und technische Anwendungen*,“ Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [30] Stowe, Keith S. (1984), „*Introduction to Statistical Mechanics and Thermodynamics*,“ John Wiley, New York

- [31] Thoma, Jean U. (1975), „*Entropy and Mass Flow for Energy Conversion*,“ J. Franklin Institute, 299 (2), pp. 89–96.
- [32] Thoma, Jean U. (1990), „*Simulation by Bondgraphs*,“ Springer-Verlag, Berlin.
- [33] Thoma, Jean U. und B. Ould Bouamama (2000), „*Modeling and Simulation in Thermal and Chemical Engineering. A Bond Graph Approach*,“ Springer-Verlag, Berlin.
- [34] Trotman-Dickenson, A.F. (1973), „*Comprehensive Inorganic Chemistry*,“ Pergamon Press, Oxford, New York, Braunschweig.
- [35] Truesdell, Clifford (1984), „*Rational Thermodynamics*,“ Springer Verlag, New York
- [36] van Dixhoorn, Jan J. (1982), „*Bond Graphs and the Challenge of a Unified Modelling Theory of Physical Systems*,“ in Progress in Modelling and Simulation (F.E. Cellier, ed.), Academic Press, London, pp. 207-245
- [37] Wedler, Gerd (1997), „*Lehrbuch zur physikalischen Chemie*,“ 4. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-29481-3
- [38] Wille, Friedrich und Klemens Burg, Herbert Haf (1992) „*Höhere Mathematik für Ingenieure Band I Analysis*,“ 3. Auflage.
- [39] Willems, Jan; Universiteit Groningen, Holland
- [40] Yaws, Carl L. (1999), „*Chemical Properties*,“ ISBN 0-07-073401-1, McGraw-Hill

A Umsetzung der Bondgraphenmodelle in Dymola - Programmcode

A.1 Hierarchisches Schnittstellenmodell

Um die einzelnen Elemente auf einfache Art miteinander verbinden zu können, müssen sie über einheitliche Schnittstellen verfügen. Zunächst liegt es nahe, eine Busbondschnittstelle zu schaffen:

	Dymola Code
Thermischer Bond	cut th(/Sdot)
Hydro-pneumatischer Bond	cut hp(/q)
Chemischer Bond	cut ch(/Mdot)
Zustands-Bond	cut Intern (M, V, S, exist)
Schnittstelle zur Außenwelt	cut SS[th,hp,ch, Intern]

Das Existenz-Flag ist notwendig, um Übertragungselemente jeglicher Art sofort „abschalten“ zu können, sobald ein Element nicht mehr existiert.

Da alle Energietransport-Elemente dieselbe Ein-/Ausflußstruktur besitzen, ist es sinnvoll, eine TwoPort-Struktur wie folgt zu definieren und sie an jedes dieser Elemente zu vererben:

```
model type TwoPort
  cut thin(Tin/-Sdotin), thout(Tout/Sdotout)
  cut hpin(pin/-qin), hpout(pout/qout)
  cut chin(gin/-Mdotin), chout(gout/Mdotout)
  cut InternIn(Min, Vin, Sin, Existin), InternOut(Mout, Vout, Sout, Existout)
  cut In[thin,hpin,chin, InternIn], Out[thout,hpout,chout, InternOut]
  main cut SS[In,Out]
  main path P < In - Out >
end {model class TwoPort}
```

Einfache Elemente wie CD und DVA würden lediglich die Exist-, nicht aber die restlichen Intern-Informationen benötigen. Daher wäre es prinzipiell möglich, die TwoPort-Struktur ohne Masse-, Volumen- und Entropieinformation zu definieren und allen auf dem RF-Konzept beruhenden Elementen, sowie dem C-Feld, eine Informationsschnittstelle zum Austausch der internen Zustände zu geben:

$$Intern = [Masse, Volumen, Entropie] \quad (A.1)$$

Diese lokal begrenzte, „unsichtbare“ Informationsüberlagerung hat zur Folge, daß diese Integralgrößen explizit vorhanden sind, ohne daß andererseits das Modell - unnötigerweise - unübersichtlich gemacht würde. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch die komplexere Variante gewählt und somit eine Struktur geschaffen, die sich recht einfach in die Modellierungswelt von Jan Willems [39] überführen läßt.

A.2 Quellen und Senken

Grundsätzlich gibt es zwei Arten von Quellen bzw. Senken. Zum einen solche, die den Fluß (SF), und zum anderen jene, die das anliegende Potential (SE) vorgeben. Anschaulich ist klar, daß ein SE-Element anstatt eines CF-Elementes eingebaut werden kann, wohingegen ein SF-Element nur an ein CF-Element angeschlossen werden kann.

```
model class SF
  cut th(/S)
  cut hp(/V)
  cut ch(/M)
  cut Intern (M, V, S, exist)
  main cut SS[th,hp,ch, Intern]
  terminal M0=1.0, S0=1.0, V0=1.0

  M = if (M0 < 0 and not exist) then 0 else M0
  S = if (S0 < 0 and not exist) then 0 else S0
  V = if (V0 < 0 and not exist) then 0 else V0
  {... wo nichts existiert, kann auch nichts hin- oder vor allem wegfließen ...}
end {model class SF}
```

```
model class SE
  cut th(T/)
  cut hp(p/)
  cut ch(g/)
  cut Intern (M, V, S, exist)
  main cut SS[th,hp,ch, Intern]
  terminal T0=298, p0=100, g0=-1000
  {beliebig gewählte Werte; diese werden überschrieben, sobald eine Instanz dieses
  Elementes in das Programm eingebettet wird.}

  T = T0
  p = p0
  g = g0
  exist = 1
  M = ...
  V = ...
  S = ...
  {Da das SE-Element die Ersatzdarstellung eines C-Feldes außerhalb des Systemes
  ist, muß es natürlich auch einen Internvektor aufweisen, damit diese von den
  angeschlossenen Elementen abgefragt werden kann.}
end {model class SE}
```

A.3 Wärmeleitung

Modelliert man die im CD-Element hinterlegten Gleichungen direkt, so ergibt sich folgendes Modell:

```
model class (TwoPort) CD
  terminal G0=0.01 { Wärmeleitungskoeffizient Sdotin = G0 * DeltaT / Tin }
  local G
  G=G0/Tin
  Sdotin = if (existin and existout) then G * (Tin - Tout) else 0
  Sdotout = if (existin and existout) then Sdotin * Tin / Tout else 0
  { Nullsetzen aller nicht-thermischen Ströme }
  Mdotout = Mdotin
  Mdotin = 0
  qout = qin
  qin = 0
end {model class CD}
```

Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Bondmodell aus Abbildung 15 zu programmieren. Die dabei verwendeten „eindimensionalen“ Grundelemente *bond*, *TwoPort1D*, *mGS* wurden aus [4] entnommen.

```
model type bond
  cut A(x/y), B(y/-x)
  main cut C[A,B]
  main path P < A - B >
end {model type bond}
```

```

model type TwoPort1D
  cut A(e1/f1), B(e2/-f2)
  main cut C[A,B]
  main path P < A - B >
end {model type TwoPort1D}

```

```

model class (TwoPort1D) mGS
  parameter G0=1.0
  terminal exist
  local G=1.0
  G*e1 = f1
  e1*f1 = e2*f2
  G = if exist then G0/(e1 + e2) else 0
end {model class mGS}

```

```

model class (TwoPort) CD
  submodel (mGS) mGS1(G0=G01), mGS2(G0=G02)
  submodel (bond) B1, B2, B3
  node n1, n2
  parameter G01=1.0, G02=1.0

  connect B1 from In:thin to n1
  connect B2 from n1 to n2
  connect B3 from n1 to Out:thout
  connect mGS1 from n2 to Out:thout
  connect mGS2 from n2 to In:thin
  Mdotin = 0
  Mdotout = 0
  mGS1.exist = existIn AND existOut
  mGS2.exist = mGS1.exist
  qin = 0
  qout = 0
end {model class CD}

```

A.4 Druckausgleich

Analog zum reinen Wärmetransport man kann die Gleichungen des DVA-Elementes direkt implementieren oder aber das Bondmodell aus Abbildung 17 umsetzen. Beide Varianten sind im Folgenden aufgeführt.

```
model class (TwoPort) DVA
```

```
  parameter R = 0.1 { Verstärkungsfaktor  $q=R*(pin-pout)$  }
  local Qdot
  qin = qout
  Mdotin = 0
  Mdotout = Mdotin
  qin = if (existin and existout) then (pin - pout) * R else 0
  { Gleichmäßige Verteilung der erzeugten Entropie auf beide C-Felder }
  Qdot = qin * (pin - pout)
  Sdotin * Tin = 0.5 * Qdot
  Sdotout * Tout = Sdotin * Tin
```

```
end {model class DVA}
```

```
model class (TwoPort) DVA
```

```
  submodel (mGS) mGS1(G0=G01), mGS2(G0=G02)
  submodel (bond) B1, B2, B3
  node n1, n2
  parameter G01=1.0, G02=1.0
  connect B1 from In:hpin to n1
  connect B2 from n1 to n2
  connect B3 from n1 to Out:hpout
  connect mGS1 from n2 to Out:thout
  connect mGS2 from n2 to In:thin
  Mdotin = 0
  Mdotout = 0
```

```
end {model class DVA}
```

A.5 C-Feld

Beim C-Feld gilt es zunächst die Frage zu klären, ab wann ein Element als existent gelten darf bzw. was den Tatbestand der Existenz ausmacht. Theoretisch ist die Antwort einfach (wo nichts ist, kann auch nichts sein). Numerisch ergeben sich jedoch mehrere Probleme: Unter keinen Umständen darf der Fall eintreten, daß Masse, Volumen oder Entropie negativ werden, was sich durch eine Maximumsbedingung (vgl. Gleichung 3.2) relativ leicht würde lösen lassen. Leider kann auf Grund numerischer Unschärfe nicht garantiert werden, daß alle drei Größen gleichmäßig gegen Null gehen. Auch hierfür hätte sich sicherlich eine Nullungslösung finden lassen, doch stellte sich heraus, daß für sehr kleine Werte von M , V und S die numerischen Rauscheffekte derart groß werden, daß die spezifischen Werte des Volumens und der Entropie nicht mehr zu sinnvollen Ergebnissen führen und somit Temperatur und Druck zufällige Werte annehmen (betragsmäßig meist sehr groß). All diese Probleme lassen sich durch die Einführung eines Grenzwertes ε_M für die Masse, sowie für kritische Systeme ε_S für die Entropie bzw. ε_V für das Volumen, lösen. Wird dieser Grenzwert unterschritten, so wird das Existenz-Flag gelöscht und somit jeglicher Abfluß von Energie (in welcher Form auch immer) blockiert.

Mit diesen Grenzwerten hat man sich zwar obiger Probleme entledigt, dafür aber andere geschaffen. So steht z.B. die Frage im Raum, wie das dadurch erzeugte sprunghafte Verschwinden eines Elementes rechtfertigbar ist und aus diesen Unstetigkeiten resultierende Fehler möglichst klein gehalten werden können. Etwas versteckt, aber durchaus nicht unerheblich, ist der Restmassenfehler. Dabei handelt es sich um Folgendes: Nehmen wir an, das Element „verabschiedet“ sich mit einem Systemzustand von 100 kPa und 300K, später wieder zufließende Masse habe aber den Systemzustand 100 kPa und 450K. Je mehr Masse vom alten Zustand noch im System ist (großes Epsilon), desto mehr wird der Zustand, der in das theoretisch leere CF-Element neu hinzuzießende Masse durch eine lediglich im Modell existente Mischung aus altem und neuem Zustand verändert.

Daher bedarf es einiges an Fingerspitzengefühl und Zeit, die Epsilone der Simulationen so zu bestimmen, daß weder obige Probleme zu massiv werden, noch das System sich nicht mehr sinnvoll integrieren läßt (steif, numerisch instabil u.ä.).

Für mehrfach unstetige Systeme empfiehlt es sich, der Existenzfunktion eine Hysterese behaftete Kennlinie zugrunde zu legen, um ein Flattern zu vermeiden und den Rechenaufwand in Grenzen zu halten. Durch eine im Vergleich zum ε große Hysterese läßt sich auch das Restmassenproblem praktisch eliminieren. Leider wird durch einen solchen Schritt die Unstetigkeit erneut erhöht, was besonders bei Systemen, bei denen es bereits auf kleinste Mengen eines Stoffes oder einer Phase ankommt, unschöne Konsequenzen hat. Ein gewissenhaftes Abwägen aller Einflüsse ist also bei der Konzeption des CF-Elementes für den konkreten Einsatz dringend erforderlich.

model class CF

```
cut th(T/-Sdot), cut hp(p/-q), cut ch(g/-Mdot)
cut Intern (Moutput, Voutput, Soutput, exist)
main cut SS[th,hp,ch, Intern]
parameter S0= ... {kJ/(kg*K)}, V0= ... {m3}, M0= ... {kg}, ->
  epsilonM= ... {kg - Untergrenze für M}, { epsilonS, epsilonV, } ->
  FictivValues=0, TFiktiv=298.15 {K}, pFiktiv=-100.32 {kg/m3 }
{Hört das Element auf zu existieren (exist = 0), behalten T und p für
FictivValues=0 ihre Werte bei oder (=1) erhalten die korrespondierenden
Werte T fiktiv bzw. pfiktiv zugewiesen. }
local S=S0, V=V0, M=M0, vSpez, sSpez, Moutput, Voutput, Soutput, ->
  Mexist {, Vexist, Sexist}

{ Existenzprüfung - ggf. auch für V und S nötig}
Mexist = if M >epsilonM then 1 else 0 36
exist = if Mexist then 1 else 0

{ Integriertoren des C-Feldes }
der(M) = Mdot
der(S) = Sdot
der(V) = q

vSpez = V/M
sSpez = S/M

{ Ausgabegrößen }
- p = if (exist or not(FictivValues)) then p(vSpez, sSpez) else -pFiktiv
T= if (exist or not(FictivValues)) then T(vSpez, sSpez) else TFiktiv
g = g(T,p)

Moutput = M
Voutput = V
Soutput = S

end {model class CF}
```

³⁶Diese Zeile ggf. durch die Hysterese ersetzen:

```
when M >epsilonMmax or M < epsilonMmin then
  new(Mexist) = if M > a then 1 ->
    else 0
endwhen
```

A.6 Einfaches R-Feld

Da hier nur der einfachste Fall dargestellt werden soll, wird offen gehalten, wie sich die zu bestimmende freie Flußgröße (\dot{m} bzw. \dot{v}) berechnet (z.B. Druckdifferenz). Für den Fall eines auf dem Massenstrom basierenden Elementes läßt sich der Programmcode wie folgt darstellen:

```
model class (TwoPort) RF
  { Modell des Widerstandsfeldes auf Basis eines Massenstromes }
  parameter R0 = 1.0
  const Mflag = 0
  terminal Mdot0
  local deltaS, rho, mdot, exist, fd, Tref, mdot0

  mdot0      = if Mflag then Mdot0 else f(R0)
  fd         = if mdot0 > 0 then 1 else 0
  exist      = if (fd and existin) or (not(fd) and existout) then 1 else 0
  Tref       = if fd then Tout else Tin
  mdot       = if exist then mdot0 else 0
  qout       = qin
  Mdotout    = Mdotin
  qin        = Mdotin / rho
  Mdotin     = mdot
  rho        = if fd then Min/Vin else Mout/Vout
  deltaS*Tref = if fd then (Tin - Tout) * Sdotin + (pin-pout) * qin + ->
                (gin-gout) * Mdotin ->
                else (Tin - Tout) * Sdotout + (pin-pout) * qout + ->
                (gin-gout) * Mdotout
  Sdotout    = Sdotin + deltaS
  Sdotin     = if fd then Mdotin / Min * Sin else Mdotout / Mout * Sout
end {model class RF}
```

Durch einfache Änderung der ersten Zeilen läßt sich auch das RF-Element finden, das auf dem Volumenstrom basiert.

Interessanter dürfte die Bondgraphenrepräsentation sein. Dafür bedarf es zunächst der Definition eines Switchelementes, welches mit einem Ventil zu vergleichen ist, das den Durchfluß in einen Bondgraphenast ermöglicht oder sperrt.

```
model class Switch
  main cut A(e/f)
  terminal flag = 1
  0 = if flag then e else f
end {model class Switch}
```

Desweiteren benötigen wir das mRS-Element, welches einerseits den Durchfluß durch das RF-Element bestimmt und andererseits für die Berechnung der Entropieerzeugung verantwortlich ist. Es versteht sich von selbst, daß dieses Element zwar Eingänge aller Dimensionen besitzt, allerdings nur einen einzigen Ausgang (Temperatur / Entropiefluß). Bei dem hier dokumentierten mRS-Element handelt es sich um ein Konklomerat dreier gekoppelter (m)RS-Elemente (je eines pro Busbonddimension). Anschaulich klar ist, daß natürlich jede Dimension separat angeschlossen werden muß, da es, wie bereits in Kapitel 3 ausgeführt, keine Bus-1-junktion gibt.

```
model class mGSF
```

```
  cut thin(Tin/-Sdotin), hpin(pin/-qin), chin(gin/-Mdotin), thout(Tout/Sdotout)
  cut in(Min, Vin, Sin, existIn), out(Mout, Vout, Sout, existOut)
  cut Intern(in, out)
  cut In[thin, hpin, chin]
  cut Out[thout, hpout, chout]
  main cut SS[In,Out]
  main path P < In - Out >
  parameter Mflag = 0
  terminal G0, Mdot0
  local Tref, fd, exist, mdot0, rho
```

```
  mdot0      = if Mflag then Mdot0 else f(G0)
  fd         = if mdot0 > 0 then 1 else 0
  exist      = if (fd and existin) or (not(fd) and existout) then 1 else 0
  Mdotin     = if exist then mdot0 else 0
  rho        = if fd then Min/Vin else Mout/Vout
  qin        = Mdotin / rho
  Sdotin     = if fd then Mdotin/Min · Sin else Mdotout/Mout · Sout
  Sdotout · Tout = if fd then Tin · Sdotin + pin · qin + gin · Mdotin
```

```
end {model class mGSF}
```

Mit Hilfe dieser beiden Submodels läßt sich das RF-Modell wie folgt formulieren³⁷:

```
model class (TwoPort) RF
  submodel (mGSF) mGSF(G0=G01, Mflag=Mflag)
  submodel (bond) B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8, B9, B10
  submodel (Switch) Sw1, Sw2
  node n1, n2, n3, n4, n5, n6
  parameter G01=1.0, Mflag=0

  connect B1          from In:chin  to n1
  connect B2          from n1      to Out:chout
  connect B3          from In:hpin  to n2
  connect B4          from n2      to Out:hpout
  connect B5          from In:thin  to n3
  connect B6          from n3      to Out:thout
  connect mGSF:In:chin          to n1
  connect mGSF:In:hpin         to n2
  connect mGSF:In:thin         to n3
  connect mGSF:Out             to n4
  connect B7          from n4      to n5
  connect B8          from n4      to n6
  connect B9          from n5      to IN
  connect B10         from n6      to OUT
  connect Sw1         to n5
  connect Sw2         to n6
  connect mGSF:Intern          to [InternIn, InternOut]
  Sw1.flag = mGSF.fid
  Sw2.flag = 1 - mGSF.fid { Negation von mGSF.fid }
end
```

Anmerkung: Wo der Massenstrom bestimmt wird, ist eine Frage des konkreten Problems. Wenn er vom RF-Element selbst bestimmt wird - dies dürfte der Regelfall sein - so findet die Bestimmung i.d.R. im mRS-submodel statt. Sollte \dot{M} von Absolutgrößen abhängig sein, kann es sinnvoll sein, den Massenstrom im RF-Hauptmodul zu ermitteln, um die notwendigen Informationsströme zu minimieren. Für einige Anwendungen ist es darüberhinaus durchaus sinnvoll, den Massenstrom von außen vorzugeben.

Welche Variante gewählt wird, ist daher eine Einzelfallentscheidung und soll hier nicht weitergehend erörtert werden.

³⁷Bewußt wurde auch diesem Modul der Name RF gegeben, da es sich funktionell nicht von dem auf Seite 160 eingeführten Modul unterscheiden läßt.

A.7 Kondensation und Verdampfung

Zunächst ist es erforderlich, die Temperatur-Druck-Abhängigkeit im Naßdampfgebiet zu formulieren. Besitzt man eine derartige Formel nicht, was dem Normalfall entsprechen dürfte, so sind entsprechende Tabellen zu hinterlegen, aus denen man den Sättigungsdruck in Abhängigkeit der Temperatur (bzw. vice versa) entnehmen kann (model class psat). Gleiches gilt für das spezifische Sättigungsvolumen der Flüssigkeit (model class vsatfl). Desweiteren ist sicherzustellen, daß die in den CF-Elementen für die Flüssigkeits- und die Gasphase hinterlegten Gleichungen die Zwangsbedingungen einer Koppelung erfüllen, d.h. $g^{fl}(T_{sat}, p_{sat}) = g^{gas}(T_{sat}, p_{sat})$.

```
model class psat
  { . Ermittelt den zur vorgegebenen Temperatur
    gehörenden Sättigungsdruck . }
  local psat,T
  parameter table(...,...)= [..., ...; usw.]
  submodel (CombiTable1D) Tabelle(table=table)

  psat = - Tabelle.y
  T = Tabelle.u
  { * using
  using block/table.lib}
end
```

```
model class vsatfl
  { . Ermittelt des zur vorgegebenen
    Temperatur gehörenden Sättigungsvolumens der Flüssigphase . }
  local vsat,T
  parameter table(...,...)=[..., ...; usw.]
  submodel (CombiTable1D) Tabelle(table=table)

  vsat = 0.001 * Tabelle.y
  T = Tabelle.u
  { * using
  using block/table.lib }
end
```

```

model class sfl
    { . Ermittelt die zur vorgegebenen
      Temperatur gehörende Entropie der Flüssigphase . }

    local s, T
    parameter table(...,...)=[..., ...; usw.]
    submodel (CombiTable1D) Tabelle(table=table)

    s = 0.001 * Tabelle.y
    T = Tabelle.u
        { * using
    using block/table.lib }

end

```

```

model class sgas
    { . Ermittelt die zur vorgegebenen
      Temperatur gehörende Entropie der Gasphase . }

    local s, T
    parameter table(...,...)=[..., ...; usw.]
    submodel (CombiTable1D) Tabelle(table=table)

    s = 0.001 * Tabelle.y
    T = Tabelle.u
        { * using
    using block/table.lib }

end

```

Da Phasenwechselelemente strukturell auf dem RF-Prinzip beruhen, liegt es nahe, die RF-Programmstruktur zu benutzen und statt dem mGSF-Element als Unterroutine das im Folgenden als Pflgas bezeichnete Modul aufzurufen. Wie in Kapitel 7 erläutert, erfordert die Berechnung der Kondensationsströme die Kenntnis des Gesamtgasvolumens, um die Partialvolumina in Partialdrücke wandeln zu können.

```

model class (TwoPort) RFCond
    submodel (Pflgas) PhW(Rv=Rv, Rc=Rc)
    submodel (bond) B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8, B9, B10
    submodel (Switch) Sw1, Sw2
    node n1, n2, n3, n4, n5, n6
    parameter Rv=1.0, Rc=1.0
    terminal Vges

```

```

connect B1          from chin  to n1
connect B2          from n1    to chout
connect B3          from hpin  to n2
connect B4          from n2    to hpout
connect B5          from thin  to n3
connect B6          from n3    to thout
connect PhW:chin    to n1
connect PhW:hpin    to n2
connect PhW:thin    to n3
connect PhW:Out     to n4
connect B7          from n4    to n5
connect B8          from n4    to n6
connect B9          from n5    to thin
connect B10         from n6    to thout
connect Sw1         to n5
connect Sw2         to n6
connect PhW:Intern  to [InternIn, InternOut]
Sw1.flag = PhW.fd
Sw2.flag = 1 - PhW.fd { Negation von PhW.fd }

```

end

model class Pflgas

```

cut          thin(Tin/-Sdotin), hpin(pin/-qin), chin(gin/-Mdotin), - >
            thout(Tout/Sdotout)
cut          in(Min, Vin, Sin, existIn), out(Mout, Vout, Sout, existOut)
cut          Intern(in, out)
cut          In(thin, hpin, chin), Out(thout)
submodel    (psat) psat1, psat2
submodel    (vsatfl) vsatflout, vsatflin
submodel    (sfl) sfl
submodel    (sgas) sgas
terminal    Vgas
parameter  Rv = 0.01, Rc = 0.01
local      DeltaTS, Min, Vin, Sin, Mout, Vout, Sout, exist, ->
            fd, Mref, Mverd, Mcond, vsatgas, vsatfl, psatfl, ->
            psatgas, xi, Sdotouthilf, Sdotinhilf, pOut, Vsteammax, ->
            ssatfl, ssatgas
output      Luftfeuchte

{ Ermittlung der Sättigungswerte aus Tabelle als Funktion der Temperatur }
psat1.psat = psatfl
psat2.psat = psatgas
psat1.T    = Tin

```

```

psat2.T          = Tout
vsatflout.vsat  = vsatgas
vsatflin.vsat   = vsatfl
vsatflout.T     = Tout
vsatflin.T      = Tin

{ Ermittlung der Sättigungsenthalpien(T) }
sfl.T           = Tout
sgas.T          = Tin
sfl.s           = ssatfl
sgas.s          = ssatgas

{ Ermittlung des Partialdruckes }
pOut            = pout * Vout / Vgas

{ Bestimmung der Verdampfungs- und Kondensationsmassenströme }
Mverd          = if ((psatfl < pin) and existin) ->
                  then Rv * (-psatfl + pin) else 0
Mcond          = if ((psatgas > pOut) and existout) ->
                  then Rc * (-pOut + psatgas) else 0
Mdotin         = Mverd - Mcond

{ Bestimmung des zugehörigen Volumenstromes }
qin            = Mverd * vsatfl - Mcond * vsatgas

{ Bestimmung der Entropieströme }
fd             = if Mdotin < 0 then 0 else 1 {flowdirection}
{ nicht-thermischer Teil der Entropieerzeugung }
DeltaTS        = (gin - gout) * Mdotin + (pin - pout) * qin
{ existiert das Zielelement überhaupt? }
exist          = if (fd and existin) or (not(fd) and existout) then 1 else 0
{ falls Zielelement nicht existiert ist Vorgang REVERSIBEL! }
Sdotouthilf    = if existout then ->
                  Sdotin + (DeltaTS + (Tin - Tout) * Sdotin) / Tin ->
                  else Sdotin
Sdotinhilf     = if existin then ->
                  Sdotout + (DeltaTS + (Tin - Tout) * Sdotout) / Tout ->
                  else Sdotout

{ Unterscheidung durch die Flußrichtung }
Sdotin         = if fd then ssatgas * Mdotin else ->
                  Sdotinhilf
Sdotout        = if fd then Sdotouthilf ->
                  else ssatfl * Mdotout

{ Bestimmung der Luftfeuchtigkeit als Ausgabegröße }
Vsteammax      = 1 / (pout/psatgas - 1) * Vgas
Luftfeuchte     = Vout/Vsteammax
end {model class Pflgas}

```

Obwohl dies die strukturelle Implementation des RF-Konzeptes ist, findet sich, daß es unter numerischen Gesichtspunkten eine deutlich bessere Lösung gibt. Nutzt man aus, daß der Phasenwechsel modellmäßig bereits in zwei sich entgegengesetzt überlagernde Vorgänge aufgespalten wurde, so liegt es nahe, vom RFCond-Modell aus diese beiden Vorgänge separat aufzurufen und damit jegliches Flattern des Switches in der RFCond-Routine zu vermeiden. Die neue Routine wurde, zur deutlichen Unterscheidung, mit *KV* bezeichnet.

```

model class (TwoPort) KV
  submodel (Cond) cond(Rc=Rc)
  submodel (Verd) verd(Rv=Rv)
  submodel (bond) B1, B2, B3, B4, B5, B6
  node n1, n2, n3
  parameter Rc=1.0, Rv=1.0
  terminal Vges

  connect B1          from chin  to n1
  connect B2          from n1    to chout
  connect B3          from hpin  to n2
  connect B4          from n2    to hpout
  connect B5          from thin  to n3
  connect B6          from n3    to thout
  connect cond:chin   to n1
  connect cond:hpin   to n2
  connect cond:thin   to n3
  connect cond:Out    to n4
  connect verd:chin   to n1
  connect verd:hpin   to n2
  connect verd:thin   to n3
  connect verd:Out    to n4
  connect cond:Intern to [InternIn, InternOut]
  connect verd:Intern to [InternIn, InternOut]
end

```

```

model class Verd
  cut          thin(Tin/-Sdotin), hpin(pin/-qin), chin(gin/-Mdotin), - >
              thout(Tout/Sdotout)
  cut          in(Min, Vin, Sin, existFl), out(Mout, Vout, Sout, existGas)
  cut          Intern(in, out)
  cut          In(thin, hpin, chin), Out(thout)
  submodel     (psat) psat
  submodel     (vsatfl) vsat
  submodel     (sgas) sgas
  parameter    Rv = 0.01

```

```

local      DeltaTS, Min, Vin, Sin, Mout, Vout, Sout, exist, ->
           fd, Mref, Mverd, Mcond, vsatgas, vsatfl, psatfl, ->
           psatgas, xi, Sdotouthilf, Sdotinhilf, pOut, Vsteammax, ->
           ssatfl, ssatgas

{ Ermittlung der Sättigungswerte aus Tabelle als Funktion der Temperatur }
psat.psat = psatfl
psat.T    = Tin
vsat.vsat = vsatfl
vsat.T    = Tin

sgas.T    = Tin
sgas.s    = ssatgas

{ Bestimmung des Massenstromes }
Mdotin   = if ((psatfl < pin) and existFl) then Rv * (-psatfl + pin) ->
           else 0

{ Bestimmung des zugehörigen Volumenstromes }
qin      = Mverd * vsatfl

{ Bestimmung der Entropieströme }
Sdotin   = ssatgas * Mdotin

{ falls Zielelement nicht existiert ist Vorgang REVERSIBEL! }
DeltaTS  = if not(existGas) then 0 ->
           else (gin - gout) * Mdotin ->
               + (pin - pout) * qin + (Tin - Tout)*Sdotin

Sdotout  = if existGas then Sdotin + DeltaTS / Tout ->
           else Sdotin

end { model class Verd }

```

```

model class Cond

```

```

    cut      thin(Tin/-Sdotin), hpin(pin/-qin), ->
             chin(gin/-Mdotin), thout(Tout/Sdotout)

    cut      in(Min, Vin, Sin, existFl), ->
             out(Mout, Vout, Sout, existGas)

    cut      Intern(in, out)
    cut      In(thin, hpin, chin), Out(thout)
    submodel (psat) psat
    submodel (vsatfl) vsat
    submodel (sgas) sgas
    terminal Vgas
    parameter Rv = 0.01, Rc = 0.01
    local    DeltaTS, Min, Vin, Sin, Mout, Vout, Sout, exist, ->
             fd, Mref, Mverd, Mcond, vsatgas, vsatfl, psatfl, ->

```

```

psatgas, xi, Sdotouthilf, Sdotinhilf, pOut, ->
Vsteammax, ssatfl, ssatgas
output      Luftfeuchte

{ Sättigungswerte aus Tabelle als Funktion der Temperatur }
psat.psat   = psatgas
psat.T      = Tout
vsatflout.vsat = vsatgas
vsatflout.T = Tout
sfl.T       = Tout
sfl.s       = ssatfl

{ Ermittlung des Partialdruckes }
pOut        = pout * Vout / Vgas

{ Bestimmung des Kondensationsmassenstromes }
Mdotin     = if ((psatgas > pOut) and existGas) then ->
              Rc * (pOut - psatgas) else 0

{ Bestimmung des zugehörigen Volumenstromes }
qin        = Mdotin * vsatgas

{ Bestimmung der Entropieströme }
Sdotin     = ssatfl * Mdotin
{ falls Zielelement nicht existiert ist Vorgang REVERSIBEL! }
DeltaTS    = if existFl then (gin - gout) * Mdotin ->
              + (pin - pout) * qin + (Tin - Tout) * Sdotin ->
              else 0

Sdotout    = if existFl then ->
              Sdotin + DeltaTS / Tin else Sdotin

{ Bestimmung der Luftfeuchtigkeit als Ausgabegröße }
Vsteammax  = 1 / (pout/psatgas - 1) * Vgas
Luftfeuchte = Vout/Vsteammax

end {model class Cond}

```

A.8 Chemische Reaktionen

Anders als im Kapitel 9 wurde im Programmcode nicht mit molaren Größen und Transformatoren gerechnet, sondern die entstehenden Molenströme in die zugehörigen Massenströme umgewandelt und dann mit massenbezogenen Größen gerechnet (dies entspricht einer Transformation an geeigneterer Stelle, ist jedoch ein für Chemiker ungewohntes Vorgehen).

A.8.1 1 Edukt, 1 Produkt

Wie bereits in Kapitel 9.2 diskutiert, entspricht der Aufbau des Bondgraphen einer chemischen Reaktion mit jeweils einem Edukt und einem Produkt dem des R-Feldes. Es ist daher naheliegend, das zugehörige Programm-Modul zu verwenden.

```
model class (TwoPort) ReaktionXY
  submodel(RF) 1ChR1(mflag=1)
  terminal      Vges
  local        k1, k2, Mdot1, Mdot2

  k1           =  $f(T_in, \dots)$ 
  k2           =  $g(T_out, \dots)$ 
  Mdot1        =  $f_1(k1, Mout, Vges)$ 
  Mdot2        =  $g_2(k2, Min, Vges)$ 
  1ChR1.Mdot0 = (Mdot1 - Mdot2)
  connect 1ChR1 from In to Out
end {model class ReaktionXY}
```

Will man nicht für jede Reaktion ein eigenes Programm-Modul schreiben, so kann die Massenstromberechnung auch im aufrufenden Modul geschehen und an das - dann allgemeine ChR_1E1P - übergeben werden, welches nichts anderes tut, als ein RF-Modul aufzurufen, was man natürlich auch direkt hätte tun können.

```
model class (TwoPort) ChR_1E1P
  submodel(RF) 1ChR1(mflag=1)
  terminal      Vges, k1, k2, Mdot1, Mdot2
  1ChR1.Mdot0  = (Mdot1 - Mdot2)
  connect 1ChR1 from In to Out
end {model class ChR_1E1P }
```

A.8.2 n Edukte, 1 Produkt

Dem aufmerksamen Leser wird sicherlich nicht entgangen sein, daß es sich bei den in Kapitel 9.3 verwendeten mRS-Elementen um zwei verschiedene Typen handelt. Die der Eduktseite entsprechen strukturell dem des allgemeinen R-Feld-Elementes. Die der Produktseite haben eine entscheidende Eigenart: Der Strom der entstehenden Entropie wird gegen die Flußrichtung zurückgeführt statt mit derselben hinaus.

Wie mittels der Gleichungen 9.20 bis 9.24 gezeigt, kann dieses produktseitige R-Feld genau dann entfallen, wenn das Produktelement existiert. Für diesen Fall ergibt sich das folgende - einfache - Programmkonstrukt:

```

model class ChRn1exP

  cut          thE1(TE/-SdotE1), hpE1(pE1/-qE1), chE1(gE1/-MdotE1)
  ...          ..., ..., ...
  cut          thEn(TEEn/-SdotEn), hpEn(pEn/-qEn), chEn(gEn/-MdotEn)
  cut          thP1(TP1/-SdotP1), hpP1(pP1/-qP1), chP1(gP1/-MdotP1)
  cut          InternE1(ME1, VE1, SE1, existE1), ..., ->
               InternEn(MEn, VEn, SEEn, existEn)
  cut          InternP1(MP1, VP1, SP1, existP1)
  cut          E1[thE1, phE1, chE1, InternE1], ->
               ..., ->
               En[thEn, phEn, chEn, InternEn]
  cut          P1[thP1, phP1, chP1, InternP1]
  submodel (RF) RfE1(Mdot=1), ..., RfEn(Mdot=1)
  parameter    a1=1.0, ..., an=1.0, b1=1.0 ->
               MmolarE1=1.0, ..., MmolarEn=1.0, ->
               MmolarP1=1.0
  terminal     nu
  local        exist
  exist        = if (existE1 and ... and existEn) then 1 else 0
  RfE1.mGSF.Mdot0 = a1 * nu * MmolarE1
  RfE2.mGSF.Mdot0 = ...
  ...          = ...
  RfEn.mGSF.Mdot0 = an * nu * MmolarEn
  connect RfE1    from E1 to P1
  connect RfE2    from E2 to P1
  ...
  connect RfEn    from En to P1

end {model class ChRn1exP}

```

Auch dieses Modul ist allgemein gehalten, d.h. die Bestimmung des Molenflusses ν geschieht im das Modul aufrufenden Programmteil.

Kann der Fall eintreten, daß das Produktelement noch nicht existiert, so müssen die internen Variablen (T, p, g) der Abgangsseite durch die chemische Reaktion bestimmt werden. Um die Anzahl notwendiger Gleichungen gering zu halten, bediente sich der Autor des folgenden Tricks: Ein abgangsseitig auf Basis der 2-Port-Struktur eingefügtes Hilfs-CF-Element (CRn1) erhält die folgende Bedingung: Existiert das Produktelement, so schleife alle Größen durch, existiert es nicht, so stelle dieselben.

```
model class (TwoPort) CRn1
```

```

parameter  FictivValues = 0, TFiktiv = 298 K, pFiktiv = 101.3
local      exist, pref, Tref, gref

existin    = existout
Min        = if existout then Mout else 10000 * Mdotin
Vin        = if existout then Vout else 10000 * Vdotin
Sin        = if existout then Sout else 10000 * Sdotin

exist      = if Min < Mepsilon then 0 else 1
vSpez     = if exist then Vin / Min else 0
sSpez     = if exist then Sin / Min else 0

- pref    = if (exist or not(FictivValues)) then p(vSpez, sSpez) else -pFiktiv
Tref      = if (exist or not(FictivValues)) then T(vSpez, sSpez) else TFiktiv
gref      = g(Tref,pref)

pin       = if existout then pout else pref
Tin       = if existout then Tout else Tref
gin       = if existout then gout else gref

Mdotout   = Mdotin
Vdotout   = Vdotin
Sdotout   = Sdotin

```

```
end {model class CRn1}
```

Damit ergibt sich das allgemeine n-1-Reaktionsmodul zu:

```
model class ChRn1
```

```

cut          thE1(TE1/-SdotE1), hpE1(pE1/-qE1), chE1(gE1/-MdotE1)
...
cut          thEn(TEn/-SdotEn), hpEn(pEn/-qEn), chEn(gEn/-MdotEn)
cut          thP1(TP1/-SdotP1), hpP1(pP1/-qP1), chP1(gP1/-MdotP1)
cut          InternE1(ME1, VE1, SE1, existE1), ..., ->
              InternEn(MEn, VEn, SEEn, existEn)
cut          InternP1(MP1, VP1, SP1, existP1)
cut          E1[thE1, phE1, chE1, InternE1], ->
              ..., ->
              En[thEn, phEn, chEn, InternEn]

cut          P1[thP1, phP1, chP1, InternP1]

submodel (RF) RfE1(Mdot=1), ..., RfEn(Mdot=1)
submodel (CRn1) CR
parameter    a1=1.0, ..., an=1.0, b1 = 1.0 ->
              MmolarE1=1.0, ..., MmolarEn=1.0, ->
              MmolarP1=1.0

terminal     nu
local       exist
```

```

exist          = if (existE1 and ... and existEn) then 1 else 0
RfE1.mGSF.Mdot0 = a1 * nu * MmolarE1
RfE2.mGSF.Mdot0 = ...
...
RfEn.mGSF.Mdot0 = an * nu * MmolarEn
RfP1.mGSF.Mdot0 = b1 * nu * MmolarP1
connect RfE1    from  E1 to CR:In
connect RfE2    from  E2 to CR:In
...
connect RfEn    from  En to CR:In
connect CR:Out  to P1
```

```
end {model class ChRn1}
```

Anmerkung: Schöner wäre es, die einzelnen RfEx-Elemente wie diskutiert auf eine gemeinsame Null-Junktion zu führen und das CRn1-Element zwischen diese und die Produkt-Null-Junktion zu hängen (connect CR from Nj to P1). Leider wird diese strukturelle Feinheit, die es erforderlich machen würde, mehrdimensionale nodes definieren zu können, erst von Modelica, nicht aber von Dymola (der hier noch verwendeten Vorgängersoftware) unterstützt.

A.8.3 Bestimmung des (einen) Eduktpotentialzustandes

Nachdem die klassische Thermodynamik leider von einer einheitlichen Temperatur und einem einheitlichen Druck aller vorliegenden Komponenten der Mischung ausgeht, findet sich in den meisten (empirischen) Reaktionsansätzen auch lediglich eine Edukttemperatur. Um diese zu bestimmen, erinnern wir uns, daß die in den chemischen Reaktor strömenden Edukte jeweils eine bestimmte Energiemenge mit sich bringen. Würde man dieses so gebildete Eduktsystem sich selbst überlassen, so würde sich eine einheitliche Temperatur und ein einziger Druck einstellen, die jedoch beide vom Ausgleichsprozeß abhängig wären, welchen wir nicht näher bestimmen können. Daher wurde - der traditionellen Thermodynamik folgend - festgelegt, daß dieser Prozeß reversibel sei. Damit ist es möglich, die einzelnen Energien aufzusummieren und derart auf die fiktiven Edukte zu verteilen, daß sich die gesuchte Temperatur ergibt.

Das gesuchte Programm-Modul tut nun nichts anderes. Es bekommt neben den stöchiometrischen Reaktionsdaten die aktuellen Zustandsgrößen der Edukte, sowie deren Stoffeigenschaften übermittelt und berechnet aufgrund dieser Eingangsgrößen die gesuchte fiktive Temperatur sowie den zugehörigen Druck.

model class Tp_Edukte

```
cut          Stoffdat1(s01, v01, Mmolar1, cp1, Hf1), ..., - >
             Stoffdatn(s0n, v0n, Mmolarn, cpn, Hfn)

terminal     In[4], Out[2]
local        v1E, ..., vnE, s1E, ..., snE, T, p, v1, ..., vn, s1, ..., sn
parameter    a1=1.0, ..., an=1.0, R=8.314

In = [v1E, v2E, s1E, s2E]
Out = [T,p]
v1*Mmolar1*a1 + ... + vn*Mmolarn*an = v1E*Mmolar1*a1 + ... + v2n*Mmolarn*an
s1*Mmolar1*a1 + ... + sn*Mmolarn*an = s1E*Mmolar1*a1 + ... + snE*Mmolarn*an
T = T1(T01, s1, s01, v1, v01, ...)
T2(T02, s2, s02, v2, v02, ...) = T1(T01, s1, s01, v1, v01, ...)
...
Tn(T0n, sn, s0n, vn, v0n, ...) = T1(T01, s1, s01, v1, v01, ...)
p = p1(T, v1, v01, Mmolar1, ...)
p2(T, v2, v02, Mmolar2, ...) = p1(T, v1, v01, Mmolar1, ...)
...
pn(T, vn, v0n, Mmolarn, ...) = p1(T, v1, v01, Mmolar1, ...)

end {model class Tp_Edukte}
```

A.8.4 n Edukte, m Produkte

Im Falle mehrerer Produkte kommt man nicht mehr umhin, die als Referenzgrößen bezeichneten Reaktionsgrößen zu ermitteln. In dieser Folge müßte man nun in der Tat die ungewöhnlichen RF-Elemente implementieren: Die Seite, zu der die Entropieerzeugung hin abgeführt wird, darf im main-cut keine Intern-Infos führen, da diese Seite an die mehrere Zustände kennende ChR-Null-Junktion angeschlossen wird. An dieser Stelle entsteht daher also ein Problem mit der in Kapitel A.1 eingeführten Hierarchie, die unter Verwendung der - dort ebenfalls diskutierten - lokalen Unterlagerung umgangen werden hätte können. Der nun notwendige Model-Typus *TwoPortChR* unterscheidet sich folglich vom Original *TwoPort* nur durch die Tatsache, daß die beiden Internals nicht im main-cut vertreten sind und somit die Möglichkeit geschaffen wurde, jedem von einer Null abzweigenden TwoPortChR eigene Intern-Variablen mit auf den Weg zu geben:

model type TwoPortChR

```

cut thin(Tin/-Sdotin), thout(Tout/Sdotout)
cut hpin(pin/-qin), hpout(pout/qout)
cut chin(gin/-Mdotin), chout(gout/Mdotout)
cut InternIn(Min, Vin, Sin, Existin), InternOut(Mout, Vout, Sout, Existout)
cut In[thin,hpin,chin], Out[thout,hpout,chout]
main cut SS[In,Out]
main path P < In - Out >
end {model class TwoPortChR}
```

Bei chemischen Reaktionen wäre es durchaus möglich, die Existenz-Flags mit in den main-cut zu übernehmen, da eine chemische Reaktion entweder stattfindet oder eben nicht. Das jedoch würde bedeuten, daß die Variablenaufteilung innerhalb der TwoPort-Struktur grundlegend verändert würde.

Erfreulicherweise ist es nicht unbedingt erforderlich, diese Definitionen vorzunehmen, da man unter Verwendung der Gesamtentropiebilanz auf die durch die RF-Struktur vorgegebene Differenzierung in die einzelnen Ströme der Entropieerzeugung verzichten kann.

$$\begin{aligned}
 T_{ref} \cdot \sum_i \dot{S}_j^P &= \sum_i ((T_i^E - T_{ref}) \cdot \dot{S}_i^E + \mu_i^E \cdot \nu_i^E + (p_i^E - p_{ref}) \cdot q_i^E) - \\
 &\quad - \sum_j ((T_j^P - T_{ref}) \cdot \dot{S}_j^P + \mu_j^P \cdot \nu_j^P + (p_j^P - p_{ref}) \cdot q_j^P)
 \end{aligned}
 \tag{9.28'}$$

Im Folgenden wurde davon ausgegangen, daß die Summe der Produkte und Edukte nicht größer wäre als fünf und es insofern vertretbar ist, wenn die notwendigen Stromgrößenberechnungen direkt im Hauptmodul durchgeführt werden, d.h. auf eine explizite modulare Unterteilung in CR (Chemischer Reaktor zur Berechnung der Referenzgrößen) und RFs verzichtet wird.

Da der sich damit ergebende Code nicht unbedingt selbsterklärend ist, soll dieser hier schrittweise erläutert werden. Zunächst werden - wie gehabt - die Eduktströme ermittelt, wobei ν wiederum im aufrufenden Programmteil berechnet werden muß.

$$\begin{aligned}
\text{exist} &= \text{if (existE1 and ... and existEn) then 1 else 0} \\
\text{MdotE1} &= a1 * nu * \text{MmolarE1} \\
&\dots = \dots \\
\text{MdotEn} &= an * nu * \text{MmolarEn} \\
qE1 &= \text{MdotE1} * VE1 / ME1 \\
&\dots = \dots \\
qEn &= \text{MdotEn} * VEn / MEn \\
\text{SdotE1} &= \text{MdotE1} * SE1 / ME1 \\
&\dots = \dots \\
\text{SdotEn} &= \text{MdotEn} * SEN / MEn
\end{aligned}$$

Die Produktmassenflüsse ergeben sich direkt mittels der stöchiometrischen Koeffizienten:

$$\begin{aligned}
\text{MdotP1} &= b1 * nu * \text{MmolarP1} \\
&\dots = \dots \\
\text{MdotP(m-1)} &= b(m-1) * nu * \text{MmolarP(m-1)} \\
\text{MdotPm} &= (\text{MdotE1} + \dots + \text{MdotEn}) - (\text{MdotP1} + \dots + \text{MdotP(m-1)})
\end{aligned}$$

Rein theoretisch hätte die letzte Gleichung in Analogie zu den Vorherigen auch heißen können: „ $\text{MdotPn} = bn * nu * \text{MmolarPn}$ “ und vermutlich dürfte dies auch keinerlei Unterschied machen. Um jedoch numerisch bedingten Massenverlust auszuschließen, wurde vorsichtshalber die Schließbedingung implementiert.

Für den Volumenfluß formuliert lautet die Schließbedingung:

$$\begin{aligned}
q_{\text{ges}} &= qE1 + \dots + qEn \\
q_{\text{ges}} &= qP1 + \dots + qPm
\end{aligned}$$

Zur Implementierung der Gesamtentropiebilanz bedarf es der Unterscheidung, ob das jeweilige Produktelement existiert oder nicht. Im ersten Fall hat es eigene interne Zustandsgrößen, andernfalls ist die Abgabe dieses Produktes reversibel, d.h., es wird mit dem Zustand der Reaktionsgrößen (ref) dem Zielelement zugeführt.

$$\begin{aligned}
g_{\text{exP1}} &= \text{if existP1 then } gP1 \text{ else } gP1(\text{Tref, pref}) \\
&\dots = \dots \\
g_{\text{exPm}} &= \text{if existPm then } gPm \text{ else } gPm(\text{Tref, pref}) \\
p_{\text{exP1}} &= \text{if existP1 then } pP1 \text{ else pref} \\
&\dots = \dots \\
p_{\text{exPm}} &= \text{if existPm then } pPm \text{ else pref} \\
T_{\text{exP1}} &= \text{if existP1 then } TP1 \text{ else Tref} \\
&\dots \\
T_{\text{exPm}} &= \text{if existPm then } TPm \text{ else Tref}
\end{aligned}$$

Damit läßt sich die Gesamtentropiebilanz implementieren:

$$\begin{aligned}
&TE1 * \text{SdotE1} + \dots + TEn * \text{SdotEn} + -> \\
&pE1 * qE1 + \dots + pEn * qEn + -> \\
&gE1 * \text{MdotE1} + \dots + gEn * \text{MdotEn} ->
\end{aligned}$$

= ->

TexP1 * SdotP1 + ... + TexPm * SdotPm + ->
pexP1 * qP1 + ... + pexPm * qPm + ->
gexP1 * MdotP1 + ... + gexPm * MdotPm

Die Einzelproduktströme ergeben sich logischerweise als Vielfaches der jeweiligen spezifischen Größen bei T_{ref} bzw. p_{ref} :

SdotP1 = MdotP1 * sspezP1
... = ...
SdotPm = MdotPm * sspezPm
qP1 = MdotP1 * vspezP1
... = ...
qPm = MdotPm * vspezPm

Was fehlt sind $2 \cdot m$ Zustandsgleichungen zur Bestimmung der vspezPj und sspezPj. Da diese entweder bekannt sind oder aber aus Tabellen ermittelt werden können, ließe sich schreiben³⁸:

Tref = $T(sspezP1, vspezP1, \dots)$
... = ...
Tref = $T(sspezPm, vspezPm, \dots)$
pref = $p(sspezP1, vspezP1, \dots)$
... = ...
pref = $p(sspezPm, vspezPm, \dots)$

Leider wird Dymola dieses Problem dennoch nicht lösen können, da der zur Zuordnung der Gleichungen zu Unbekannten verwendete Algorithmus von Tarjan hier einen entscheidenden Fehler macht. Gegeben sei als Beispiel die (real so nicht existente, da stark vereinfachte) Verbrennungsreaktion von Propan zu Wasser und Kohlenstoffdioxid (vgl. Kapitel 11.2). Die mit eckigen Klammern gekennzeichnete Variable ist diejenige, welche aus der jeweiligen Gleichung ermittelt werden soll. Dabei kann zwischen solchen Gleichungen unterschieden werden, die direkt lösbar sind, und solchen, die über algebraische Schleifen gekoppelt sind. Erstere lassen sich leicht finden und stellen kein weitergehendes Problem dar. Die wichtigsten Abhängigkeiten verdeutlicht Abbildung 114.

(1)	[cv_CO2]	= cp_CO2 - R / Mmolar_CO2
(2)	[cv_H2O]	= cp_H2O - R / Mmolar_H2O
(3)	[g0_CO2]	= Hf_CO2 + (cp_CO2 - s0_CO2_ref)*T0_CO2
(4)	[g0_H2O]	= Hf_H2O + (cp_H2O - s0_H2O_ref)*T0_H2O
(5)	[exist]	= if CF_C3H8.exist and DVA_C3H8_O2.exist_out then 1 else 0
(6)	[k]	= $k_0 \cdot (\exp(T_{ref} \cdot 0.6931471806 / T_0) - 1)$
(7)	[n_C3H8]	= $k \cdot M_{C3H8} \cdot (M_{O2} / M_{molar_O2})^{**3} / M_{molar_C3H8} / V_{ges}^{**4}$
(8)	[n_O2]	= $5 \cdot n_{C3H8}$
(9)	[Mdot_C3H8]	= $n_{C3H8} \cdot M_{molar_C3H8}$
(10)	[Mdot_O2]	= $n_{O2} \cdot M_{molar_O2}$

³⁸Dymola löst die Gleichungen je nach Bedarf auf, weshalb die links des Gleichheitszeichens stehende Größen nicht diejenigen sein müssen, zu deren Ermittlung diese Gleichung herangezogen wird. Aus Gründen der Darstellbarkeit wurden daher die einheitlichen Referenzgrößen links angegeben.

$$\begin{aligned}
(11) \quad [q_{C3H8}] &= \dot{m}_{C3H8} \cdot CF_{C3H8.V} / CF_{C3H8.M} \\
(12) \quad [q_{O2}] &= \dot{m}_{O2} \cdot CF_{O2.V} / CF_{O2.M} \\
(13) \quad [q_{ges}] &= q_{C3H8} + q_{O2} \\
(14) \quad [Sdot_{C3H8}] &= \dot{m}_{C3H8} \cdot CF_{C3H8.S} / CF_{C3H8.M} \\
(15) \quad [Sdot_{O2}] &= \dot{m}_{O2} \cdot CF_{O2.S} / CF_{O2.M} \\
(16) \quad [n_{CO2}] &= 3 \cdot n_{C3H8} \\
(17) \quad [n_{H2O}] &= 4 \cdot n_{C3H8} \\
(18) \quad [Mdot_{CO2}] &= n_{CO2} \cdot Mmolar_{CO2} \\
(19) \quad [Mdot_{H2O}] &= n_{H2O} \cdot Mmolar_{H2O} \\
(20) \quad [g_{ex_{CO2}}] &= \text{if exist}_{CO2} \text{ then } g_{CO2} \text{ else } g(s_{spez_{CO2}}, T_{ref}) \\
(21) \quad [g_{ex_{H2O}}] &= \text{if exist}_{H2O} \text{ then } g_{H2O} \text{ else } g(s_{spez_{H2O}}, T_{ref}) \\
(22) \quad [p_{ex_{CO2}}] &= \text{if exist}_{CO2} \text{ then } p_{CO2} \text{ else } p_{ref} \\
(23) \quad [p_{ex_{H2O}}] &= \text{if exist}_{H2O} \text{ then } p_{H2O} \text{ else } p_{ref} \\
(24) \quad [T_{ex_{CO2}}] &= \text{if exist}_{CO2} \text{ then } T_{CO2} \text{ else } T_{ref} \\
(25) \quad [T_{ex_{H2O}}] &= \text{if exist}_{H2O} \text{ then } T_{H2O} \text{ else } T_{ref} \\
(26) \quad \exp([\ln_{v_{CO2}}]) &= \text{if } \dot{m}_{CO2} > 0 \text{ then } q_{CO2} / \dot{m}_{CO2} \text{ else } v_{0_{CO2_ref}} \\
(27) \quad \exp([\ln_{v_{H2O}}]) &= \text{if } \dot{m}_{H2O} > 0 \text{ then } q_{H2O} / \dot{m}_{H2O} \text{ else } v_{0_{H2O_ref}} \\
(28) \quad T_{ref} &= T_{0_{CO2}} \cdot \exp([\ln_{spez_{CO2}}] - s_{0_{CO2_ref}} - \\
&\quad R \cdot (\ln_{v_{CO2}} - \ln_{v_{0_ref_{CO2}}}) / Mmolar_{CO2}) / cv_{CO2}) \\
(29) \quad T_{ref} &= T_{0_{H2O}} \cdot \exp([\ln_{spez_{H2O}}] - s_{0_{H2O_ref}} - \\
&\quad R \cdot (\ln_{v_{H2O}} - \ln_{v_{0_ref_{H2O}}}) / Mmolar_{H2O}) / cv_{CO2}) \\
(30) \quad [Sdot_{CO2}] &= \dot{m}_{CO2} \cdot s_{spez_{CO2}} \\
(31) \quad [Sdot_{H2O}] &= \dot{m}_{H2O} \cdot s_{spez_{H2O}} \\
(32) \quad - p_{ref} &= [T_{ref}] \cdot 8.314 / (Mmolar_{CO2} \cdot v_{spez_{CO2}}) \\
(33) \quad - [p_{ref}] &= \text{if } v_{spez_{H2O}} > 0 \text{ then} \\
&\quad T_{ref} \cdot 8.314 / (Mmolar_{H2O} \cdot v_{spez_{H2O}}) \text{ else} \\
&\quad - (p_{C3H8} \cdot q_{C3H8} + p_{O2} \cdot q_{O2}) / (q_{C3H8} + q_{O2}) \\
(34) \quad [q_{CO2}] &= q_{ges} - q_{H2O} \\
(35) \quad [q_{H2O}] &= \dots \{ \text{Gesamtentropiebilanz} \}
\end{aligned}$$

Durch Wahl geeigneter Tearing-Variablen und anschließendem rückwärtigem Auflösen bleibt von der mit (32) gekennzeichneten Gleichung lediglich

$$q_{H2O} = q_{ges} \cdot \frac{Mmolar_{CO2} \cdot \dot{m}_{H2O}}{Mmolar_{CO2} \cdot \dot{m}_{H2O} + Mmolar_{H2O} \cdot \dot{m}_{CO2}} \quad (A.2)$$

übrig. Offensichtlich enthält diese Gleichung T_{ref} nicht mehr und kann daher auch nicht nach T_{ref} aufgelöst werden. Ein Absturz des Systems zum Zeitpunkt Null ist die Folge.

Um dieses Problem zu umgehen, wird Gleichung (32) von vornherein durch A.2 ersetzt und somit dem Tarjan-Algorithmus die Möglichkeit genommen, T_{ref} aus dieser Gleichung berechnen zu wollen. Aus Gleichung (32') wird nun q_{H2O} ermittelt, das bisher aus Gleichung (35) ermittelt wurde. Aus Gleichung (35) wird $Sdot_{CO2}$ ermittelt, was die Möglichkeit schafft, aus Gleichung (30) $s_{spez_{CO2}}$ und schließlich T_{ref} aus Gleichung (28) zu ermitteln:

$$\begin{aligned}
(28) \quad [T_{ref}] &= T_{0_{CO2}} \cdot \exp([\ln_{spez_{CO2}}] - s_{0_{CO2_ref}} - \\
&\quad - R \cdot (\ln_{v_{CO2}} - \ln_{v_{0_ref_{CO2}}}) / Mmolar_{CO2}) / cv_{CO2})
\end{aligned}$$

$$(30) \quad \text{Sdot_CO2} = \text{Mdot_CO2} * [\text{s_spez_CO2}]$$

$$(32') \quad [\text{q_H2O}] = \text{q_ges} * \text{Mmolar_CO2} * \text{Mdot_H2O} / (\text{Mmolar_CO2} * \text{Mdot_H2O} + \text{Mmolar_H2O} * \text{Mdot_CO2})$$

$$(35) \quad [\text{Sdot_CO2}] = \dots \{ \text{Gesamtentropiebilanz} \}$$

Damit ist gezeigt, daß dies ein Dymola-spezifisches Problem war und im Allgemeinen nur dann auftritt, wenn zur Lösung der Tarjan-Algorithmus verwendet wird.

Betrachtet man Gleichung A.2 genauer, so stellt man schnell fest, daß es sich hierbei um nichts anderes als das Gesetz von Avogadro handelt, wonach 1 mol eines idealen Gases stets den gleichen Raum einnimmt [37]. Damit läßt sich Gleichung A.2 - für den betrachteten Fall des idealen Gases - leicht auf m Produkte verallgemeinert angeben:

$$q_{-P_i} = q_{-ges} \cdot \frac{\nu_i}{\sum_j^m \nu_j} = q_{-ges} \cdot \frac{\frac{\dot{M}_i}{M_i}}{\sum_j^m \frac{\dot{M}_j}{M_j}} \quad (\text{A.3})$$

Eine allgemeingültige, d.h. nicht auf das ideale Gas beschränkte Ersatzgleichung (32') anzugeben ist unmöglich, da die gelöste algebraische Schleife die Zustandsgleichungen aller beteiligter Produkte enthält und somit in jedem Einzelfall neu berechnet werden muß.

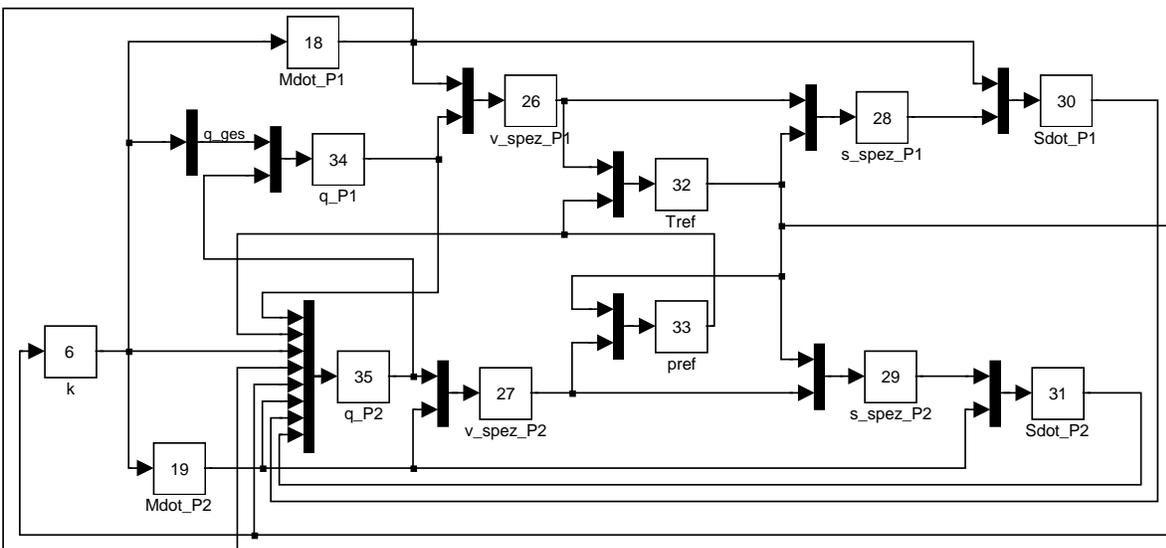


Abbildung 114: Darstellung der wichtigsten zirkulären Abhängigkeiten bei lediglich zwei Produkten

Das Modul für eine chemische Reaktion mit n Edukten und m Produkten läßt sich zusammenfassend angeben zu:

model class CRnm

```

cut          thE1(TE/-SdotE1), hpE1(pE1/-qE1), chE1(gE1/-MdotE1)
...          ..., ..., ...
cut          thEn(TEn/-SdotEn), hpEn(pEn/-qEn), chEn(gEn/-MdotEn)
cut          thP1(TP1/-SdotP1), hpP1(pP1/-qP1), chP1(gP1/-MdotP1)
...          ..., ..., ...
cut          thPm(TPm/-SdotPm), hpPm(pPm/-qPm), chPm(gPm/-MdotPm)
cut          InternE1(ME1, VE1, SE1, existE1), ...,
              InternEn(MEn, VEn, SEEn, existEn)
cut          InternP1(MP1, VP1, SP1, existP1), ...,
              InternPm(MEm, VEm, SEM, existEm)
cut          E1[thE1, phE1, chE1, InternE1], ->
              ..., ->
              En[thEn, phEn, chEn, InternEn]
cut          P1[thP1, phP1, chP1, InternP1], ->
              ... ->
              Pm[thPm, phPm, chPm, InternPm]
parameter   a1=1.0, ..., an=1.0, b1 = 1.0 ->
              MmolarE1=1.0, ..., MmolarEn=1.0, ->
              MmolarP1=1.0, ..., MmolarPm=1.0
terminal    nu
MdotE1      = a1 * nu * MmolarE1
...         = ...
MdotEn      = an * nu * MmolarEn
qE1         = MdotE1 * VE1 / ME1
...         = ...
qEn         = MdotEn * VEn / MEn
SdotE1      = MdotE1 * SE1 / ME1
...         = ...
SdotEn      = MdotEn * SEEn / MEn
MdotP1      = b1 * nu * MmolarP1
...         = ...
MdotP(m-1) = b(m-1) * nu * MmolarP(m-1)
MdotPm      = (MdotE1 + ... + MdotEn) - (MdotP1 + ... + MdotP(m-1))
qges        = qE1 + ... + qEn
qges        = qP1 + ... + qPm
qges        = ... { Ersatzgleichung (32') }
gexP1       = if existP1 then gP1 else gP1(Tref, pref)
...         = ...
gexPm       = if existPm then gPm else gPm(Tref, pref)
pexP1       = if existP1 then pP1 else pref

```

```

...           = ...
pexPm        = if existPm then pPm else pref
TexP1        = if existP1 then TP1 else Tref
...
TexPm        = if existPm then TPm else Tref
0            = TE1 * SdotE1 + ... + TEn * SdotEn + ->
              pE1 * qE1 + ... + pEn * qEn + ->
              gE1 * MdotE1 + ... + gEn * MdotEn - ->
              (TexP1 * SdotP1 + ... + TexPm * SdotPm + ->
              pexP1 * qP1 + ... + pexPm * qPm + ->
              gexP1 * MdotP1 + ... + gexPm * MdotPm)
SdotP1       = MdotP1 * sspezP1
...          = ...
SdotPm       = MdotPm * sspezPm
qP1          = MdotP1 * vspezP1
...          = ...
qPm          = MdotPm * vspezPm
Tref         = T(sspezP1, vspezP1, ...)
...          = ...
Tref         = T(sspezPm, vspezPm, ...)
pref         = p(sspezP1, vspezP1, ...)
...          = ...
pref         = p(sspezP(m - 1), vspezP(m - 1), ...)

```

end{model class CRnm}

Natürlich läßt sich das Ganze auch wunderbar modular darstellen. Im vorliegenden Fall wurde jedoch darauf verzichtet, die produktseitigen RF-Elemente getrennt zu modellieren, und diese stattdessen in das die Referenzgrößen berechnende CR-Element integriert. Damit ergaben sich die folgenden Module:

model class (TwoPort) **RF_Edukte**

```

    terminal      mdot0
    local         deltaS, rho, mdot
    mdot          = if Existin then mdot0 else 0
    qout          = qin
    Mdotout      = Mdotin
    qin           = Mdotin / rho
    Mdotin       = mdot
    rho          = if Existin then Min/Vin else 1
    deltaS * Tout = (Tin - Tout) * Sdotin + ->
                    (pin - pout) * qin + (gin - gout) * Mdotin
    Sdotin       = if Existin then Sin/Min*mdot else 0
    Sdotout      = Sdotin + deltaS
    Min          = Mout
    Vin          = Vout
    Sin          = Sout
    Existin      = Existout

```

end model class RF_Edukte

model class **CRF_nm**

```

cut  thE1(Tref/-SdotE1), ..., thEn(Tref/-SdotEn)
cut  thP1(TP1/-SdotP1), ..., thPm(TPm/-SdotPm)
cut  hpE1(pref/-qE1), ..., hpEn(pref/-qEn)
cut  hpP1(pP1/-qP1), ..., hpPm(pPm/-qPm)
cut  chE1(gref/-MdotE1), ..., chEn(gref/-MdotEn)
cut  chP1(gP1/-MdotP1), ..., chPm(gPm/-MdotPm)
cut  InternE1 (ME1,VE1,SE1,existE1), ..., InternEn (MEn,VEn,SEn,existEn)
cut  InternP1 (MP1, VP1, SP1, existP1), ..., InternPm (MPm, VPm, SPm, existPm)
cut  StoffdatP1 (s0refP1, v0refP1, MmolarP1, cpP1, Hf0P1), ..., - >
      StoffdatPm (s0refPm, v0refPm, MmolarPm, cpPm, Hf0Pm)
cut  E1[thE1, hpE1, chE1, InternE1], ..., En[thEn, hpEn, chEn, InternEn]
cut  P1[thP1, hpP1, chP1, InternP1], ..., Pm[thPm, hpPm, chPm, InternPm]

parameter  T0 = 298.15 K, Rallg=8.314, - >
            epsilonMdot=0.0000001 {kg/s - Untergrenze für M}
local      exist, gP1, ..., gP2, P1Mdot, ..., P2Mdot, - >
            iSdotP1, ..., iSdotPm, Mdotges, SdotEdukte, q

```

```

0          = Mdotges - MdotE1 - MdotE2
0          = SdotEdukte - SdotE1 - SdotE2
0          = q - qE1 - qE2
qP2       = MdotP2 * q2(pref, Tref, ...)
...
qPm       = MdotPm * qm(pref, Tref, ...)
SdotP2    = MdotP2 * sP2(Tref, pref, s02, vP2, ...)
...
SdotPm    = MdotPm * sPm(Tref, pref, s0m, vPm, ...)
exist     = if (existE1 and existE2 and Mdotges < epsilonMdot) then 1 else 0
0         = if exist then MdotP1 + ... + MdotPm - Mdotges else MdotP1
0         = if exist then SdotP1 + ... + SdotPm + iSdotP1 + ... - >
          + iSdotPm - SdotEdukte else SdotP1
0         = if exist then qP1 + qP2 - q else qP1
iSdotP1   = (Tref - TP1) * SdotP1 + - >
          (pref - pP1) * qP1 + (gref - gP1) * MdotP1
...
iSdotPm   = (Tref - TPm) * SdotPm + - >
          (pref - pPm) * qPm + (gref - gPm) * MdotPm
P1Mdot    = if exist then MdotP1 else 1
...
PmMdot    = if exist then MdotPm else 1
pref      = p1(Tref, P1Mdot, ...)
p1        = p2(Tref, P2Mdot, ...)
...
p1        = pm(Tref, PmMdot, ...)
Tref      = T1(vP1, sP1, P1Mdot, ...)
T1        = T2(vP2, sP2, P2Mdot, ...)
...
T1        = Tm(vPm, sPm, PmMdot, ...)

gP1       = g1(Hf0, Tref, pref, ...)
...
gPm       = gm(Hf0, Tref, pref, ...)
gref      = (gP1*P1Mdot + ... + gP2*P2Mdot) / (P1Mdot+...+P2Mdot)

```

end {module CRF_nm}

Im Falle des idealen Gases gilt:

$$q_j = T_{ref} \cdot \frac{R_{allg}}{M_{molar} P_j \cdot pref} \quad (A.4)$$

$$s_{Pj} = cv_{Pj} * \ln(T_{ref}) + s_{0ref} P_j + R_{allg} \cdot \frac{\ln(v_{Pj})}{M_{molar} P_j} \quad (A.5)$$

model class **ChR_nm**

```
cut          StoffdatE1 (s0refE1, v0refE1, MmolarE1, g0E1, HfE1), ... ->
              StoffdatEn (s0refEn, v0refEn, MmolarEn, g0En, HfEn)
cut          StoffdatP1 (s0refP1, v0refP1, MmolarP1, g0P1, HfP1), ... ->
              StoffdatPm (s0refPm, v0refPm, MmolarPm, g0Pm, HfPm)
cut          thE1(TE1/-SdotE1), hpE1(pE1/-qE1), chE1(gE1/-MdotE1), ... ->
              thEn(TEn/-SdotEn), hpEn(pEn/-qEn), chEn(gEn/-MdotEn)
cut          thP1(TP1/-SdotP1), hpP1(pP1/-qP1), chP1(gP1/-MdotP1), ... ->
              thPm(TPm/-SdotPm), hpPm(pPm/-qPm), chPm(gPm/-MdotPm)
cut          InternE1(ME1, VE1, SE1, existE1), ..., ->
              InternEn(MEn, VEn, SEn, existEn)
cut          InternP1(MP1, VP1, SP1, existP1), ..., ->
              InternPm(MPm, VPm, SPm, existPm)
cut          E1[thE1, hpE1, chE1, InternE1], ..., ->
              En[thEn, hpEn, chEn, InternEn]
cut          P1[thP1, hpP1, chP1, InternP1], ..., ->
              Pm[thPm, hpPm, chPm, InternPm]

submodel    (Tp_Edukte) Tp
submodel    (CRF_nm) CFref
submodel    (RF_Edukte) RFE1, ..., RFEn
local       T, p, nu
parameter   a1=1.0, ..., an=1.0, b1=1.0, ..., b_{m-1}=1.0
connect     Tp:Stoffdat1 to StoffdatE1
...
connect     Tp:Stoffdatn to StoffdatEn
Tp.In =    [VE1/ME1, ..., VE2/ME2, SE1/ME1, ..., SE2/ME2]
[T,p] =    Tp.Out
connect     CFref:StoffdatP1 to StoffdatP1
...
connect     CFref:StoffdatPm to StoffdatPm
connect     RFE1 from E1 to CFref:E1
...
connect     RFEn from En to CFref:En
connect     CFref:P1 to P1
connect     CFref:P2 to P2
RFE1.mdot0 = a1*nu*MmolarE1
...
RFEn.mdot0 = an*nu*MmolarEn
CFref.MdotP1 = b1*nu*MmolarP1
...
CFref.MdotP_{m-1} = b_{m-1}*nu*MmolarP_{m-1}
```

end {module ChR_nm}

A.9 Das Mehrstoff-Informations-Element

Das Mehrstoff-Informations-Element „transportiert“, wie bereits in Kapitel 8.5 und 8.6 diskutiert, keine Energie, sondern dient lediglich der Ermittlung des Molanteiles und der Exzeßgrößen der Mischungskomponenten. Dies wiederum bedeutet, daß die CF-Struktur erweitert werden muß, um die angebotenen Informationen auch empfangen zu können:

```
model class CF
  cut          th(T/-Sdot), cut hp(p/-q), cut ch(g/-Mdot), ->
  cut          Intern (Moutput, Voutput, Soutput, exist)
  cut         Exzess (X, Vex, Sex)
  cut         MIS[Intern, Exzess]
  main cut SS[th,hp,ch, Intern]
  ...
end {model class CF }
```

Das MI-Element selbst benötigt diese Schnittstellen für jedes in der Mischung existierende CF-Element und kann daher - ähnlich dem ChR - nur in allgemeiner Form angegeben werden.

```
model class MI
  cut          Intern_1 (M1, V1, S1, exist1), ..., Intern_n (Mn, Vn, Sn, existn)
  cut          Exzess_1 (X_1, Vex_1, Sex_1), ..., Exzess_n (X_n, Vex_n, Sex_n)
  cut          MIS1[Intern_1, Exzess_1], ..., MISn[Intern_n, Exzess_n]
  parameter   Mmolar_1=1.0, ..., Mmolar_n=1.0
  local       Nges
  Nges        = M1 / Mmolar_1 + ... + Mn / Mmolar_n
  X_1         = M1 / ( Mmolar_1 * Nges )
  ...         = ...
  X_n         = Mn / ( Mmolar_n * Nges )
  Vex_1       = ...
  ...         = ...
  Vex_n       = ...
  Sex_1       = ...
  ...         = ...
  Sex_n       = ...
end {model class MI}
```

A.10 Mehrstoffsysteme

Um Mehrstofftransportelemente als geschlossene Module verwenden zu können, bedarf es zunächst einer Erweiterung des TwoPort-Moduls auf mehrere Kanäle pro Schnittstelle. Der Nachteil dieser Modularisierung liegt jedoch auf der Hand: Für jede mögliche Anzahl n an Stoffen im System benötigen wir einen eigenen solchen kTwoPort(n)-Typus.

```
model type kTwoPort(n)
```

```
cut      thin1(Tin1/-Sdotin1), thout1(Tout1/Sdotout1)
cut      hpin1(pin1/-qin1), hpout1(pout1/qout1)
cut      chin1(gin1/-Mdotin1), chout1(gout1/Mdotout1)
cut      Existin1(existin1), Existout1(existout1)
...
cut      think(Tintk/-Sdotink), thoutk(Toutk/Sdotoutk)
cut      hpink(pink/-qink), hpoutk(poutk/qoutk)
cut      chink(gink/-Mdotink), choutk(goutk/Mdotoutk)
cut      Existink(existink), Existoutk(existoutk)
cut      In1[thin1, hpin1, chin1, Existin1]
...
cut      Ink[think, hpink, chink, Existink]
cut      Out1[thout1, hpout1, chout1, ExistOut1]
...
cut      Outk[thoutk, hpoutk, choutk, ExistOutk]
cut      In[In1, ..., Ink], Out[Out1, ..., Outk]
cut      InternIn1(Min1, Vin1, Sin1), ..., InternInk(Mink, Vink, Sink)
cut      InternOut1(Mout1, Vout1, Sout1), ..., InternOutk(Moutk, Voutk, Soutk)
main cut  SS[In,Out]
main path P < In - Out >
```

```
end {model type kTwoPort}
```

Damit lassen sich jetzt relativ bequem mehrdimensionale (d.h. gekoppelte) RF-Elemente definieren.

```
model class (kTwoPort(n)) MRF(n)
```

```
submodel (RF)  RF1(flag=1), ..., RFk(flag=1)
local         fd=1, Mdot=0, Vges
parameter     Mdot1=1.0, ..., Mdotk=1.0
connect      RF1 from In1 to Out1
...
connect      RFk from Ink to Outk
```

```

RF1.Internin    = InternIn1
...
RFk.Internin    = InternInk
RF1.Internout   = InternOut1
...
RFk.Internout   = InternOutk
Mdot           = ...
fd             = if Mdotgesj0 then 1 else 0
Vges          = if fd then Vin1 + ... + Vink else Vout1 + ... + Voutk
RF1.Mdot0      = if fd then Mdot * Vin1 / Vges else Mdot * Vout1 / Vges
...
RFn.Mdot0      = if fd then Mdot * Vinn / Vges else Mdot * Voutn / Vges
end {model class MRF(n) }

```

A.11 Multistoff-C-Felder

Bereits in den Hauptkapiteln wurde verschiedentlich angesprochen, daß die traditionelle Gemisch-Thermodynamik davon ausgeht, daß alle Stoffe einer Mischung bei gleicher Temperatur und gleichem Druck vorliegen. Geht man davon aus, daß die Ausgleichsprozesse innerhalb des jeweiligen Teilsystemes sehr viel schneller erfolgen als alle angeschlossenen Prozesse und die Temperatur- und Druckgradienten zu den benachbarten Teilsystemen minimalst sind, so ist dies eine durchaus gangbare Vereinfachung.

Der Vollständigkeit halber sei hier daher der Programmcode eines Multistoff-CF-Elementes (MCF) gegeben, auch wenn dieses im Rahmen dieser Arbeit keine konkrete Anwendung fand.

model class MCF

```

cut      th1(Tk/-Sdot1), hp1(p1/-q1), ch1(g1/-Mdot1), Exist1(exist1) ->
...      ... ->
cut      thk(Tk/-Sdotk), hpk(pk/-qk), chk(gk/-Mdotk), Existk(existk)
cut      SS1[th1, hp1, ch1, Exist1], ..., SSk[thk, hpk, chk, Existk]
cut      Intern1(M1, V1, S1), ..., Internk(Mk, Vk, Sk)
cut      Intern[Intern1, ..., Internk]
main cut SS[SS1, ..., SSk]
parameter S01= ... {kJ/(kg*K)}, V01= ... {m3}, M01= ... {kg}, ... ->
          S0k= ... {kJ/(kg*K)}, V0k= ... {m3}, M0k= ... {kg}, ->
          epsilonM1=1e-10, ..., epsilonMk= 1e-10 {Untergrenze für Mk}, ->
          { epsilonSk, epsilonVk, } ->
          FictivValues=0, TFiktiv=298.15 {K}, pFiktiv=-100.32 {kg/m³ }

local    Mges, Vges, Sges, T, p, Mexist1, ..., Mexistk ->
          M1=M01, vSpez1, sSpez1, ..., Mk=M0k, vSpezk, sSpezk

Mexist1  = if M1 >epsilonM1 then 1 else 0 39
...
Mexistk  = if Mk >epsilonMk then 1 else 0
exist1   = if Mexist1 then 1 else 0
...
existk   = if Mexistk then 1 else 0

der(M1)  = Mdot1
...
der(Mk)  = Mdotk
Mges     = M1 + ... + Mk

```

³⁹Diese Zeile ggf. durch die Hysterese ersetzen:

```

when M >epsilonMmax or M < epsilonMmin then
  new(Mexist) = if M > a then 1 ->
                else 0
endwhen

```

```

der(Vges) = q1 + ... + qk
der(Sges) = Sdot1 + ... + Sdotk

0          = if exist1 then p(vSpez1, sSpez1) + p else vSpez1
...
0          = if existk then p(vSpezk, sSpezk) + p else vSpezk
0          = if exist1 then T(vSpez1, sSpez1) - T else sSpez1
...
0          = if existk then T(vSpezk, sSpezk) - T else sSpezk

T1         = T
p1         = p
...
Tk         = T
pk         = p
g1         = g1(T,p)
...
gk         = gk(T,p)

end {model class MCF}

```

Bewußt wurde darauf verzichtet, jeweils nur einen einzigen thermischen und hydro-pneumatischen Schnittstellenport zu kreieren, um die Kompatibilität zu allen bisher eingeführten Elementen nicht zu gefährden.

Möchte man noch näher an die klassische Thermodynamik heran und ist dafür bereit, eine Neudefinition sämtlicher eingeführter dissipativer Elemente vorzunehmen, so vereinfacht sich das MCF-Modul deutlich (MCF_1SV-Modul).

model class MCF_1SV

```

cut          th(T/-Sdot), hp(p/-q), ch1(g1/-Mdot1), ... , chk(gk/-Mdotk)
cut          Intern1(M1, v1, s1), ..., Internk(Mk, vk, sk)
cut          Interna(Mges, Vges, Sges)
cut          Intern[Intern1, ..., Internk, Interna]
cut          Exist(Mexist1, ..., Mexistk)
main cut     SS[th, hp, ch1, ..., chk, Exist]
parameter   S0= ... {kJ/(kg*K)}, V0= ... {m3}, M01= ... {kg}, ..., M0k= ... ->
            epsilonM1= ..., ..., epsilonMk= ... {kg - Untergrenze für Mk} ->
local       T, p, M1=M01, Mk=M0k

```

Mexist1 = if $M1 > \text{epsilonM1}$ then 1 else 0 ⁴⁰

...

Mexistk = if $Mk > \text{epsilonMk}$ then 1 else 0

der(M1) = Mdot1

...

der(Mk) = Mdotk

Mges = $M1 + \dots + Mk$

der(Vges) = q

der(Sges) = Sdot

0 = if exist1 then $p(v1, s1) + p$ else v1

...

0 = if existk then $p(vk, sk) + p$ else vk

0 = if exist1 then $T(v1, s1) - T$ else s1

...

0 = if existk then $T(vk, sk) - T$ else sk

g1 = g1(T,p)

...

gk = gk(T,p)

end {model class MCF_1SV}

⁴⁰Diese Zeile(n) ggf. durch die Hysterese ersetzen:

```

when  $M > \text{epsilonMmax}$  or  $M < \text{epsilonMmin}$  then
  new(Mexist) = if  $M > a$  then 1 ->
                else 0
endwhen

```

Im Folgenden seien beispielhaft der kTwoPort-Typus sowie die CD- und RF-Elementsmodelle für diesen 1SV-Fall dargestellt.

```

model type kTwoPort_1SV {für 1SV-MCF-Systeme}

  cut      thin(Tin/-Sdotin), thout(Tout/Sdotout)
  cut      hpin(pin/-qin), hpout(pout/qout)
  cut      chin1(gin1/-Mdotin1), chout1(gout1/Mdotout1)
  cut      Existin1(existin1), Existout1(existout1)
  ...
  cut      chink(gink/-Mdotink), choutk(goutk/Mdotoutk)
  cut      Existink(existink), Existoutk(existoutk)
  cut      In[thin, hpin, chin1, Existin1, ..., chink, Existink]
  cut      Out[thout, hpout, chout1, Existout1, ..., choutk, ..., Existoutk]
  cut      InternIn1(Min1, vin1, sin1), ..., InternInk(Mink, vink, sink)
  cut      InternOut1(Mout1, vout1, sout1), ..., InternOutk(Moutk, voutk, soutk)
  cut      GesIn(MgesIn, VgesIn, SgesIn), GesOut(MgesOut, VgesOut, SgesOut)
  cut      InternIn[InternIn1, ..., InternInk, InternaIn]
  cut      InternOut[InternOut1, ..., InternOutk, InternaOut]
  main cut  SS[In,Out]
  main path P < In - Out >

end {model class kTwoPort_1SV}

```

```

model class (kTwoPort_1SV) MCD_1SV

```

```

  terminal    G0=0.01
  local      G
  G          =G0/Tin
  Sdotin     = if (existin and existout) then G * (Tin - Tout) else 0
  Sdotout    = if (existin and existout) then Sdotin * Tin / Tout else 0
  Mdotin1    = 0
  Mdotout1   = Mdotin1
  ...        = ...
  Mdotink    = 0
  Mdotoutk   = Mdotink
  qin = qout
  qin = 0

```

```

end {model class MCD_1SV }

```

```
model class (kTwoPort_1SV) MRF_1SV
```

```
terminal    Mdot=1.0
local       fd=1
Mdot        = ...
fd          = if  $Mdot > 0$  then 1 else 0
Mdotin1     = if fd then  $Mdot * Min1 * vin1 / VgesIn$  else ->
              $Mdot * Mout1 * vout1 / VgesOut$ 
...
Mdotink     = if fd then  $Mdot * Mink * vink / VgesIn$  else ->
              $Mdot * Moutk * voutk / VgesOut$ 
Mdotout1    = Mdotin1
...
Mdotoutk    = Mdotink
qin         = if fd then  $Mdot * VgesIn / MgesIn$  else  $Mdot * VgesOut / MgesOut$ 
qout        = qin
Sdothilf    = if fd  $Mdot * SgesIn / MgesIn$  else  $Mdot * SgesOut / MgesOut$ 
DeltaTS     = ( $Mdotin1 * (gin1 - gout1)$ ) + ... + ( $Mdotink * (gink - goutk)$ ) ->
             +  $qin * (pin - pout) + Sdothilf * (Tin - Tout)$ 
Sdotin      = if fd then Sdothilf else  $Sdothilf + DeltaTS$ 
Sdotout     = if fd then  $Sdothilf + DeltaTS$  else Sdothilf
```

```
end { model class MRF_1SV }
```

B Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden im Rahmen der Western Multi Conference der Society of Modeling and Simulation International als Paper B107 sowie B123 auf der International Conference of Bond Graph Modeling and Simulation im Januar diesen Jahres in Phoenix, Arizona, U.S.A. veröffentlicht.

Ein drittes Paper wurde im Oktober diesen Jahres im Rahmen der ESS'01 in Marseille, Frankreich veröffentlicht.

Da alle drei Veröffentlichungen in englischer Sprache geschrieben sind, sah es der Autor für gerechtfertigt an, diese als Anhang an diese Diplomarbeit anzufügen, auch wenn fachlich keinerlei weitergehende Informationen beinhaltet sind.

Im folgenden sind abgedruckt:

- **Modeling Convective Flows Using Bond Graphs**
ICBGM'2001, International Conference on Bond Graph Modeling and Simulation, Phoenix, AZ, Proceedings Seiten 276-284)
- **Modeling Multi-Phase Systems Using Bond Graphs**
ICBGM'2001, International Conference on Bond Graph Modeling and Simulation, Phoenix, AZ, Proceedings Seiten 285-291
- **Modeling Multi-Element Systems Using Bond Graphs**
ESS'2001, European Simulation Symposium and Exhibition, Marseille, Proceedings Seiten 758-766

Modeling Convective Flows Using Bond Graphs

Jürgen Greifeneder

Fakultät Verf.-technik und Techn. Kybernetik
Universität Stuttgart

70550 Stuttgart
Deutschland
J@Greifeneder.de
<http://www.greifeneder.de/jg/>

François E. Cellier

Dept. of Electr. & Comp. Engr.
The University of Arizona
P.O.Box 210104

Tucson, Arizona 85721-0104
U.S.A.
Cellier@ECE.Arizona.Edu
<http://www.ece.arizona.edu/~cellier/>

Abstract

This article, together with two companion papers, offers a general methodology for modeling thermodynamical phenomena using true, rather than pseudo-, bond graphs. This paper deals in particular with the difficult problem of modeling mass flows in a thermodynamic sense, i.e. with the formulation of mathematical models of convective flows. No quasi-stationary or flow-equilibrium assumptions were made, such that the models generated using the proposed methodology would be kept as general as possible.

Keywords: Thermodynamics; Convection; Bond graphs.

1 INTRODUCTION

Bond graphs enable the modeler to describe the dynamics of a physical system in a modular fashion using energy storage, dissipative power flow, energy source, and transformation elements. The basic bondgraphic icon library enables the user to model, in a systematic fashion, physical systems, the dynamic behavior of which is governed by power flows alone.

Systems with macroscopic mass flows add additional complexity to the modeling task, since the mass that flows through the system carries with it its stored internal free energy, which is thus transported from one location to another in a non-dissipative fashion.

In the most general sense, convection ought to be described by distributed parameter models. Since bond graphs are geared to be used for the description of lumped parameter models only, a simplifying

assumption will be made, in that the system to be modeled is compartmentalized, whereby each compartment is considered to be homogeneous.

New bondgraphic macro-elements are introduced to describe the energy storage within a compartment as well as the mass (and energy) flow between neighboring compartments.

2 THE C-FIELD (CF)

2.1 Choice of variables

Analyzing the energy balance of a compartment, three different components can be distinguished: mass flow into and out of the compartment, heat exchange between neighboring compartments, and mechanical work. Three independent (state) variables are needed to describe a thermodynamical system – one more than for mechanical or electrical systems. Traditionally, temperature T , pressure p , and mass M are used as basic state variables, from which the specific terms of e.g. entropy s and enthalpy h are calculated.

For each of the three state variables, T , p , and M , a corresponding adjugate variable can be found, such that the product of the two adjugate variables represents a facet of (co-)energy stored in the compartments. These are the entropy S for the temperature, the volume V for the pressure, and the free (or Gibbs') enthalpy $g = h - T \cdot s$ for the mass.

$$\frac{p}{q} \triangleright$$

Figure 1: pneumatic-hydraulic power track

Since the pneumatic (hydraulic) bond is already defined in mechanics, as shown in Fig. 1, as temperature clearly defines a potential and not a field variable, whereas the mass intuitively has flow characteristics, it makes sense to use \dot{S} , \dot{M} , and q as flow variables, with T , g , and p being identified as the corresponding (adjugate) effort variables (it makes sense, to use g and not the enthalpy $h = g + T \cdot s$ as the effort variable, as a separate T,s-bond has already been defined [1]).

2.2 Computation of variables

Breedveld showed [2] that no inductance can exist in a thermal system, i.e. only flows can be accumulated. Therefore from a bondgraphic perspective, it makes sense to define the flow variables as the (independent) state variables, whereas the effort variables are indirect variables, i.e. they are dependent on the state variables.

$$\frac{dM}{dt} = \dot{M} \quad (2.1)$$

$$\frac{dS}{dt} = \dot{S} \quad (2.2)$$

$$\frac{dV}{dt} = \dot{V} = q \quad (2.3)$$

According to physics, none of the six variables T , S , p , V , g , and M can ever become negative. A compartment can only be emptied. Once empty, nothing further can be removed from the compartment. However, this can happen in a simulation due to numerical inaccuracies. It may therefore be better to define e.g. the mass of a system (analogous for volume and entropy) as

$$M = \max\{\epsilon, \int_{t_0}^t \dot{M} dt\}$$

where ϵ is a large enough number, such that divisions by M will still result in stable solutions.

The three different aspects of stored (co-)energy must not be treated as independent storage elements. If this were true, i.e., if the three aspects could be modeled by three separate conventional capacitors, it would follow that: $T = T(S)$, $p = p(V)$, and $g = g(M)$. Evidently, at least the third of these equations is clearly in error, as an intensive variable (g)

must not depend on the mass. Assuming incompressible fluids, the temperature equation would be correct, as $ds = c_p dT$. However, this would limit the generality of the envisaged approach to modeling. For the pressure, the situation is similar.

The reader may recall that any thermodynamical system can be completely described by two intensive and one extensive variables. That is exactly what the proposed three state variables are.

$$T = T\left(\frac{S}{M} = s, \frac{V}{M} = v\right) \quad (2.4)$$

This equation can be derived using the total differential:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s dv \quad (2.5)$$

Using one of Maxwell's equations:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \quad (2.6)$$

and converting it as follows, whereby c_v is the 'constant volume heat capacity,'

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v \quad (2.7)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v}_{=\frac{1}{c_v}} \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v}_{=T} \quad (2.8)$$

the equation for the temperature can be determined as follows:

$$dT = \frac{T}{c_v} \cdot \left[ds - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \right] \quad (2.9)$$

For an ideal gas, the equation above can be converted to the well-known caloric state equation:

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + R \cdot \frac{dv}{v} \quad (2.10)$$

Unfortunately, a (thermal) equation of state is also needed. If available, the pressure can be directly computed ($p = p(M, V, T)$). Lacking an equation of state, interpolation tables will have to be used instead. In this case, the total differential is not needed, as

$\{T, p\} = \{T, p\}(v, s)$ can be directly obtained by interpolation¹.

Last not least, the equation for the free enthalpy must be determined. If a corresponding interpolation table is available, it may be easiest to use that table. Otherwise, another total differential may be used. Ultimately, an equation $g(v, s)$ is needed; however, since T and p have already been computed, it may be more convenient to determine $h(T, p)$, and then compute $g = h - T \cdot s$.

$$h(p_1, T_1) = \underbrace{h(p^0, T^0)}_{\text{energy of formation}} + \int_{T^0}^{T_1} \underbrace{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p^0}}_{=c_p} dT + \int_{p^0}^{p_1} \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T_1} dp \quad (2.11)$$

Commonly a polynomial approach is used to determine the specific heat c_p . The variables $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ are mostly constant and tabulated for $p = 1 \text{ bar}$.

$$c_p(T, p^\circ) = \alpha(p^\circ) + \beta(p^\circ) \cdot T + \gamma(p^\circ) \cdot T^2 + \delta(p^\circ) \cdot T^3 \quad (2.12)$$

For $p^\circ \neq p$, Eq. 2.11 should be replaced by

$$h(p_1, T_1) = h(p^0, T^0) + \int_{T^0}^{T_1} \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right) dT + \int_{p^0}^{p^\circ} \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T_0} dp + \int_{p^\circ}^{p_1} \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T_1} dp \quad (2.13)$$

2.3 Overall model

To represent the relationships between the storage (flow) and potential (effort) variables, a new bond graph element (Fig. 2) is introduced. It is called *capacitive field*, or *C-field*, and is introduced in the bond graph as the **CF**-element².

¹As most tables are provided in the form $v, s(T, p)$, it may be necessary to first build $T(p, v)$ and $T(p, s)$ and find the value of p , for which $T(p, v) = T(p, s)$. This problem has a unique solution. To save time, this conversion should be done off-line once and for all, and not be implemented as part of the simulation algorithm.

²CF is a special case of the generic nonlinear multiport C-element [7].

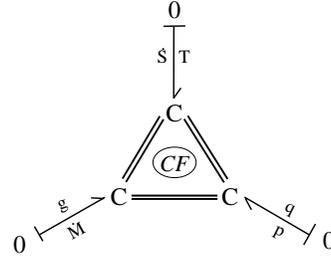


Figure 2: bond graph representation of the C-field

It is important to mention that specific material properties shall be modeled within the C-field only. All other elements will be totally generic.

Analyzing the $\{p/q\}$ -bond properties, it may be noticed that a system loses energy for a positive volume flow and gains energy for a negative one. In order to avoid this asymmetry, the authors of this paper decided to define the pressure as *negative*. For example, the equation of state of the ideal gas is written as $R \cdot T = -p \cdot V$. In this way, the balance of the C-field becomes:

$$\frac{dU}{dt} = T \cdot \dot{S} + p \cdot \dot{V} + g \cdot \dot{M}, \quad (2.14)$$

This equation can be graphically interpreted as the sum over all bonds connecting to the C-field.

The kinetic energy of the CF-element has not been modeled, as the element is supposed to be stationary in space. The potential energy can easily be taken into account by adding E_{pot} to g ; however in this case, the C-field must 'know' its own vertical position in space. Radiation can be included by modeling the entropy-cut of the C-field accordingly.

The equations of a C-field for air, using the assumption of an ideal gas, are as follows:

$$\frac{dM}{dt} = \dot{M} \quad \frac{dS}{dt} = \dot{S} \quad \frac{dV}{dt} = q \quad (2.1-2.3)$$

$$dT = \frac{T}{c_v} \cdot \left(ds - R \cdot \frac{dv}{v} \right) \quad (2.15)$$

$$p = -\frac{R \cdot T}{V} \quad (2.16)$$

$$dh = c_p dT \quad (2.17)$$

$$g = h - T \cdot s \quad (2.18)$$

$$c_v = c_p - R \quad (2.19)$$

$$R = 0.2872 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \text{ and } c_p = 1.004 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}.$$

3 CONDUCTION (CD)

Conductive heat flow \dot{Q} can be represented in a bond graph as a purely thermal phenomenon using bonds with T as effort and \dot{S} as flow variables. If the C-field is exposed to such a heat flow only, then $\dot{M} = q = 0$ and $\frac{dS}{dt} = \dot{S} = \frac{\dot{Q}}{T}$. This is consistent with the second fundamental equation of thermodynamics (balance of entropy without mass flow).

Heat flow only occurs between two connected C-fields at different levels of temperature. The heat flow from the C-field located at the higher temperature to the C-field located at the lower temperature is proportional to the difference of temperatures and to the heat transfer coefficient λ :

$$\dot{Q} = \lambda \cdot (T_1 - T_2) \quad (3.1)$$

The entropy flows can be graphically depicted as shown in Fig. 3.

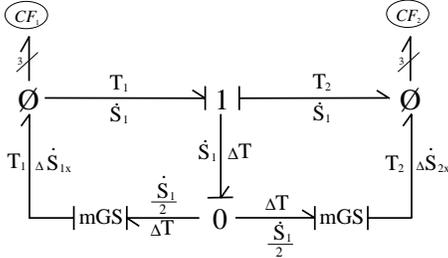


Figure 3: modeling heat flows

The **mGS**-element is a conductive source element [8] with a thermal primary side. The m denotes the fact that the element is modulated, as the conduction G depends on the temperature:

$$G_{CD} = \frac{\lambda}{T_1 + T_2} = \frac{\lambda}{2 \cdot T_1 - \Delta T} = \frac{\lambda}{2 \cdot T_2 + \Delta T} \quad (3.2)$$

The notation is adopted from [1]. The authors prefer to use an mGS-element rather than an mRS-element because of the fixed causality of the outgoing bond. The secondary side of the mGS-element always represents an entropy (i.e., flow) source, and never a temperature (i.e., effort) source. The primary side of each mGS-element computes Ohm's law as follows:

$$\frac{\dot{S}_1}{2} = G_{CD} \cdot \Delta T \quad (3.3)$$

whereas the secondary sides compute the power flow continuity across the mGS-elements:

$$\Delta \dot{S}_{1x} = \frac{\dot{S}_1}{2} \cdot \frac{\Delta T}{T_1} \quad (3.4)$$

$$\Delta \dot{S}_{2x} = \frac{\dot{S}_1}{2} \cdot \frac{\Delta T}{T_2} \quad (3.5)$$

Heat flow is a dissipative phenomenon. In the process, additional entropy (but not heat) is being generated in the amount of $\Delta \dot{S}_{1x} + \Delta \dot{S}_{2x}$.

The reader may notice that the heat flow from the first to the second C-field is indeed:

$$\dot{Q} = T_1 \cdot (\dot{S}_1 - \Delta \dot{S}_{1x}) = T_2 \cdot (\dot{S}_1 + \Delta \dot{S}_{2x}) = \lambda \cdot \Delta T \quad (3.6)$$

as expected.

The conductive heat flow of Fig. 3 can be represented by a new macro bond element, the **CD**-element, as shown in Fig. 4.



Figure 4: Iconized conduction element

If one of the two C-fields is located outside the system, that C-field can be replaced by a one-port SE-element. Alternatively, the external C-field can be neglected, replacing the CD-element by a one-port SF-element.

4 VOLUME WORK AND EQUILIBRATION OF PRESSURE (DVA)

Ideal volume exchange does not pose any problem, as it is reversible and therefore does not generate entropy. In addition to this forced volume flow, there also exists a volume flow that is driven by differences between the pressure of two connected C-fields. An example for this phenomenon would be two systems, separated by a movable wall or membrane. It can be concluded that there will take place only a single volume flow, i.e., that the volume leaving the first system must be added to the second one.

Such a volume-exchange flow is proportional to the pressure difference and is of a dissipative nature (the power $\Delta p \cdot q \geq 0$ will be converted to heat).

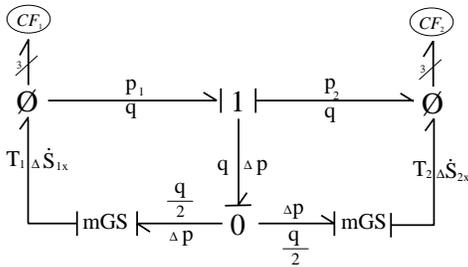


Figure 5: bond graph representation of the DVA-element

As in the case of conductive heat flow, the generated entropy will be distributed equally to both sides (Fig. 5).

The overall effects of pressure equilibration can be represented by a new bondgraphic macro element, the **DVA**-element.



Figure 6: Icon-representation of Fig. 5

The attentive reader may have discovered that a triple bond, a so-called *bus-bond*³, (Fig. 7) was used in the iconized representation (Fig. 6). As no mass flow

takes place during pressure equilibration, the mass flow is set equal to zero.

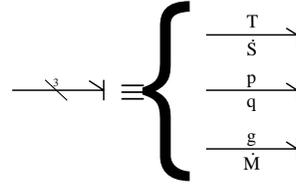


Figure 7: Bus bond

The equations of the DVA-element can be summarized as follows:

$$\dot{M} = 0 \quad (4.1)$$

$$q = G_{DVA} \cdot (p_2 - p_1) \quad (4.2)$$

$$S_1 = \frac{q \cdot (p_2 - p_1)}{2 \cdot T_1} \quad (4.3)$$

$$S_2 = \frac{q \cdot (p_2 - p_1)}{2 \cdot T_2} \quad (4.4)$$

5 CONVECTION: THE R-FIELD

5.1 Introduction

So far, the paper only discussed entropy and volume flows, but did not use the third cut of the C-field: the mass flow. Unfortunately, mass flows are not independent (as entropy and volume flows could be), because mass has a volume and is carrying enthalpy. Obviously, it would have been possible to model this by using a single bond (effort: (internal energy) $u = g + T \cdot s + \frac{p}{\rho}$; flow: \dot{M}), but in that case, a vector of *information* consisting of $(T \ p \ \rho \ s)$ would have to accompany the power flow, such that the internal energy bond could be decomposed into its components again further down the road.

Another possibility would have been to adopt the notation of Brown [3], who introduced a *convection bond*, whereby the power bond is given by $\{h, \dot{M}\}$ with

³each strand denotes one space dimension. In order not to confuse these different concepts, the authors of this paper decided on a different notation, borrowed from digital electronics, where multiple signal paths are connected into a signal bus. The bus-bond connects multiple power paths of different type into a single power bus.

³The literature mentions vector-bonds and multibonds as means to describe sets of bonds. However, these are used for the compact treatment of three-dimensional mechanics, whereby

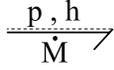


Figure 8: The convection bond introduced by Brown [3]

the pressure superposed as an information path. In our view, this approach carries three disadvantages:

- By superposing the pressure as an information path, the concept of pure power bonds is compromised.
- The decomposition of the enthalpy bond into a thermal bond and a mass flow bond at the entrance of the next compartment while recalculating the corresponding volume flow necessitates additional connection models. This complicates the modeling effort.
- Keeping track of mass flows from the entrance to the exit point of a compartment without an appropriate bondgraphic mass flow notation necessitates the introduction of additional information paths within the compartment models.

For these reasons, the authors decided to model mass flow phenomena as pure mass flows, i.e., with g as effort, and introduce the bus-bond as a convenient means to keep the accompanying volume and entropy flows together with the mass flow component in a compact power bus.

Will this make the use of activated bonds to describe information flows unnecessary? Unfortunately, this is not the case. Mass carries additional properties that may be needed in the computation of the mass flow characteristics, such as the density, ρ , and the total entropy contained in a C-field, S . These information paths will emanate from a C-field and end at the neighboring R-field downstream, i.e., they will stay fairly local. This is consistent with the fundamental principle of network theory [4], and could provide a hint for a future merger of these two ways of modeling physical systems.

Before the concept of the R-field is derived in detail, two additional notations need to be explained:

\emptyset

describes a *bus-zero-junction*. Different busses can connect to a bus-zero-junction, whereby the normal rules of zero-junctions shall apply to each type

separately. If a regular bond (either thermic or hydraulic/pneumatic) is connected to a bus-zero-junction, it will be treated like a bus-bond with the other two bus-flow variables set to zero.

$\mathbf{0}\tau_i$

This nomenclature is helpful for detail graphics. It represents the temperature-zero-junction of the CF-element named ' CF_i ' (p, g will work analogously).

Using these abbreviations, an RF-schematic is provided in Fig. 9.

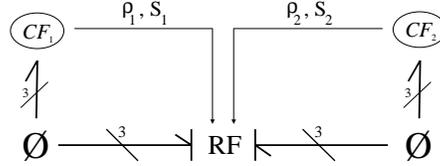


Figure 9: The resistive field

5.2 The basic RF model

For the time being, let us model the situation, where a fixed mass is being transported through a pipe at constant speed and without friction. The pipe is compartmentalized, such that each CF-element represents one section of the pipe. In this case, the following equations can be derived:

$$q = A \cdot v \quad (5.1)$$

$$\dot{M} = q \cdot \rho \quad (5.2)$$

Still missing is an equation for \dot{S} . Let us consider an amount Θ of a given homogeneous element with the mass M , the volume V , and the Entropy S (Fig. 10). If a portion \tilde{M} of this homogeneous mass is being cut off, that portion will obviously have the volume $\tilde{V} = \frac{\tilde{M}}{M} \cdot V$ and the entropy $\tilde{S} = \frac{\tilde{M}}{M} \cdot S$.

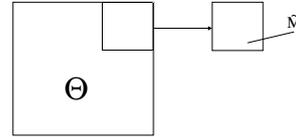


Figure 10: Cutting a portion \tilde{M} off a given amount Θ

Generalizing to continuous infinitesimal flows, one can conclude:

$$\xi = \frac{\dot{M}}{M} \quad (5.3)$$

$$\dot{S} = \xi \cdot S \quad (5.4)$$

where ξ is the mass fraction.

To determine the flows leaving the R-field, it is known that

$$\dot{M}_{out} \equiv \dot{M}_{in} \quad (5.5)$$

because no mass is stored in the R-field. More difficult is the case of the volume flow, as volume does not need to be preserved. Yet, it may make sense to assume volume preservation across the R-field, and renegotiate the volume of an arriving flow at the next C-field downstream. Consequently, the volume flow is defined analogously to the mass flow:

$$\dot{V}_{out} = \dot{V}_{in} \quad (5.6)$$

In this way:

- Mass, being transported from A to B, will arrive at B with the same volume that it had when leaving A, leaving it up to the C-field representing B to renegotiate its volume.
- The RF-element does not need to know, what volume flow \dot{V} the mass flow \dot{M} will have, after it got mixed with the mass at B.
- Modeling the case $V_{CF} = \text{const.}$ (as it holds e.g. for pipes) inside the RF-element would not make much sense, as this would mean that there would be no volume flow at all. Furthermore, this would cause problems in section 5.3.
- Modeling volume changes within C-fields is more practical, as in this way, material properties can be mostly limited to individual C-fields, thereby minimizing the need for information flows (activated bonds) between neighboring bond-graph elements.

Last but not least, the case of entropy flows across an R-field needs to be discussed. These flows constitute the most difficult case. Entropy certainly is not

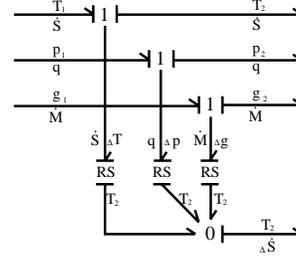


Figure 11: The R-field schematic

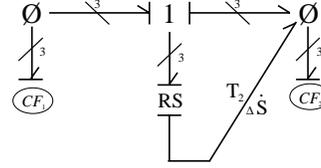


Figure 12: R-field schematic in bus-bond notation

conserved. The R-field, in general, describes dissipation, and therefore, entropy is generated inside the R-field (Fig. 11).

If the two entropy flows \dot{S}_{out} and $\Delta\dot{S}$ are combined, and if one takes into consideration that the R-field should be designed such that it can be used in both directions, a model as shown in figure 13 is obtained.

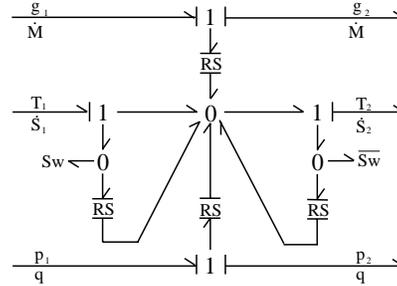


Figure 13: The R-field, considering both flow directions.

5.3 The general model

Up to this point, flows were supposed to have constant speed. As there is always friction, this was evidently a simplification. Based on the balance of impulses

$$\Delta p \cdot A = \Delta v \cdot \dot{M} \quad (5.7)$$

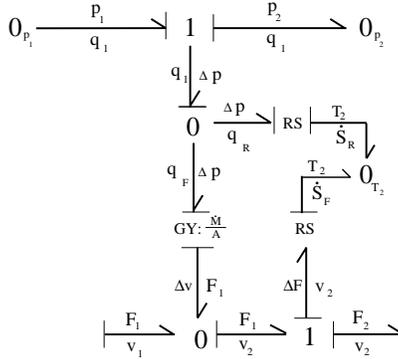


Figure 14: Hydraulic part of the RF-model

a feedback loop of the pressure to the speed results, which is a function of the geometry of the pipe, the viscosity of the fluid, and the flow characteristics.

This leads to another simple generalization which accounts for varying cross-sections and the effects of gravity.

$$p_1 \cdot A_1 - p_2 \cdot A_2 = \Delta v \cdot \dot{M} + \cos \alpha \cdot G \quad (5.8)$$

where α is the vertical inclination of the flow.

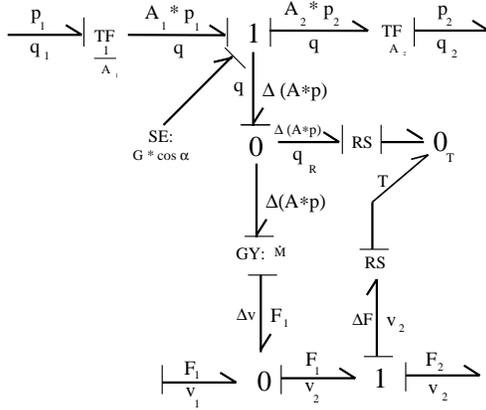


Figure 15: Part of the bond model of the generalized R-field.

5.4 Generalized Exchange Element

Merging the effects of the three previously introduced elements (CD – conduction, DVA – pressure and volume exchange, RF – convection), the following set of equations can be extracted from the combined bond graph:

$$q_{RF} = A \cdot v \quad (5.1)$$

$$q_{DVA} = G_{DVA} \cdot (p_2 - p_1) \quad (4.2)$$

$$q = q_{RF} + q_{DVA} \quad (5.9)$$

$$\dot{M} = q_{RF} \cdot \rho \quad (5.2)$$

$$\dot{S}_i^* = \frac{1}{T_i} \cdot \left(T_1 - T_2 + q \cdot \frac{p_1 - p_2}{2} \right) \quad (5.10)$$

$$\Delta \dot{S}T = q_R \cdot (p_1 - p_2) + \dot{M} \cdot (g_1 - g_2) + v \cdot (F_1 - F_2) \quad (5.11)$$

$$\dot{S}_1 = \begin{cases} \xi \cdot S_1 + \dot{S}_1^* & \text{for } \dot{M} > 0, \\ \frac{\Delta \dot{S}T + \dot{S}_2 \cdot T_2}{T_1} + \dot{S}_1^* & \text{else} \end{cases} \quad (5.12)$$

$$\dot{S}_2 = \begin{cases} \xi \cdot S_2 + \dot{S}_2^* & \text{for } \dot{M} < 0, \\ \frac{\Delta \dot{S}T + \dot{S}_1 \cdot T_1}{T_2} + \dot{S}_2^* & \text{else} \end{cases} \quad (5.13)$$

5.5 Special case: C-field with constant volume

Let us consider once more the example of the set Θ (Fig. 10) where a part of the system $(\tilde{M}, \tilde{V}, \tilde{S})$ has been cut off. The remaining system will be characterized by $\{T, p, V^* = V - \tilde{V}, M^* = M - \tilde{M}, S^* = S - \tilde{S}\}$. Thinking of a leaking pipe or gas cylinder, the volume of which remains constant, a second step is needed, in which the volume V^* of the remaining gas is expanded until it equals the volume V that the gas had occupied initially. The energy needed for this expansion must come from the inside of the C-field. This can be accomplished by making use of a controlled flow source that creates exactly the amount of volume that has left Θ . Considering the remaining energy balance (no mass flow)

$$0 = P + \dot{Q} \quad (5.14)$$

it is found that the flow source must be connected as a two port element to the temperature-entropy-cut of the C-field. The energy needed will thus be generated by a (reversible) entropy flow within the C-field, leading to a reduction of temperature in the pipe or gas cylinder, which is consistent with physical knowledge.

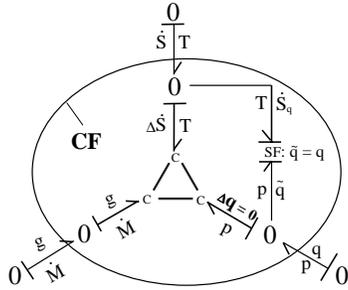


Figure 16: bond graph model for a constant CF-volume.

6 CONCLUSION

The elements introduced in this paper enable the modeler to describe simple thermodynamical systems described by conduction and convection. The methodology introduced so far only deals with mono-elements and mono-phase systems. The description of multi-phase and/or multi-element systems is left to two companion papers [5] and [6].

References

- [1] François E. Cellier (1991), *Continuous System Modeling*, Springer-Verlag, New York.
- [2] Peter C. Breedveld (1984), *Physical Systems Theory in Terms of Bond Graphs*, Ph.D. dissertation, University of Twente, Enschede, The Netherlands.
- [3] Forbes T. Brown (1991), “Convection bonds and bond graphs,” *Journal of the Franklin Institute*, **328**(5/6), pp. 871–886.

- [4] Ernst Dieter Gilles(1997), “Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse” *Chemie Ingenieur Technik* (**69**) 8–97 pp. 1053–1065, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 0009-286X/970808-1053.
- [5] Jürgen Greifeneder, François E. Cellier (2001), “Modeling Multi-phase systems,” ICBGM'2001, Phoenix, Arizona, U.S.A.
- [6] Jürgen Greifeneder, François E. Cellier (2001), “Modeling Multi-element Systems and Chemical Reactions, Using Bond Graphs,” in preparation.
- [7] Dean C. Karnopp, Donald L. Margolis, Ronald C. Rosenberg (1990), *System Dynamics: A Unified Approach*, 2nd edition, John Wiley, New York.
- [8] Jean U. Thoma (1975), “Entropy and Mass Flow for Energy Conversion,” *J. Franklin Institute*, **299**(2), pp. 89–96.

Modeling Multi-Phase Systems Using Bond Graphs

Jürgen Greifeneder

Fakultät Verf.-technik und Techn. Kybernetik
Universität Stuttgart

70550 Stuttgart
Deutschland
J@Greifeneder.de
<http://www.greifeneder.de/jg/>

François E. Cellier

Dept. of Electr. & Comp. Engr.
The University of Arizona
P.O.Box 210104
Tucson, Arizona 85721-0104
U.S.A.

Cellier@ECE.Arizona.Edu
<http://www.ece.arizona.edu/~cellier/>

Abstract

This is the second in a series of three papers. The first paper [3] discussed the modeling of conductive as well as convective flows of a single homogeneous substance through a homogeneous medium. This second paper discusses the phenomena associated with phase change, i.e., it discusses, from a bondgraphic perspective, phenomena such as evaporation and condensation, solidification, melting, and sublimation. Assumptions of quasi-stationary or equilibrium conditions are minimized to ensure the largest possible degree of generality in the conclusions reached. Problems associated with modeling the dynamic behavior of multi-substance systems will be left for discussion in the third paper of the series [4]. A thermodynamic model of a pressure cooker shall serve as an example of a multi-phase system.

Keywords: Thermodynamics; Multiphase; Bond graphs; Condensation; Evaporation; Pressure cooker.

1 INTRODUCTION

This paper discusses primarily issues surrounding the thermodynamic modeling of evaporation and condensation. It does not consider effects such as undercooled steam or overheated liquid. Such effects are inherently unstable, and can only exist during a transitory period. They require a statistical approach for their treatment that is incompatible with the bondgraphic world view that has been embraced in this publication. On the other hand, phenomena involving other stable phase changes, such as solidification and melting, can

be treated using approaches that are quite similar to the ones presented here. They were excluded only because of space limitations.

2 BACKGROUND

In the previous paper [3], C-fields were discussed that varied only in their position in space. In principle, multi-phase systems could be treated in the same fashion, as the bondgraphic topology of C-fields connected by R-fields remains the same in the presence of multiple state phases. Only the internal descriptions of the individual C-fields would have to be adapted to the new situation.

However, such an approach would lead to a further increase in complexity of the C-field models, and it would deprive the modeler of the possibility to analyse each phase separately. Also in multi-element systems (cf. [4]), it makes sense to separate the phases, as different elements of the same phase will be connected closer to one another than different phases of the same element. For this reason, the authors decided to introduce one CF-element for each phase and each substance.

Once the decision has been reached to model individual phases through separate C-fields, the question needs to be answered, how phase changes, such as evaporation and condensation, can be represented in the resulting bond graph. Since phase changes are of a dissipative nature, it makes sense to represent them as R-fields. However, it will be necessary to let go of the demand that R-fields should not contain any element data, as these phenomena will indeed depend on the substances that they are applied to. At this

point, it is therefore necessary to leave the parallels of network theory [1].

As explained earlier, no quasi-stationary or equilibrium assumptions shall be made, i.e., different phases can be at different temperatures and different pressures (although they will not differ much). It turns out that this decision actually simplifies the modeling task. It means, of course, that the new modeling elements will have to be supplied with saturation data.

3 EVAPORATION AND CONDENSATION

Evaporation occurs when the state of a liquid is forced to pass through the saturation line into the area of wet vapor. Evaporation is by itself a statistical event, i.e., it occurs at all times – sometimes stronger, sometimes less strong. It represents the reaction of a fluid molecule to energy boosts obtained from other molecules in collisions.

Condensation is the counterpart of evaporation. It represents the chance of the gas to reach a more stable state. It occurs whenever the state of the gas reaches the wet vapor area after passing through the dew line (gas in the wet vapor area already contains liquid).

When modeling different phases by separate C-fields, a phase transition element is needed that takes boiling (i.e., evaporating) liquid from the C-field, representing the fluid state, over to the C-field, representing the gaseous state. This element can be designed in analogy to the generalized RF-element, as its flows will be driven also by differences in potentials.

Inside the wet vapor area, pressure and temperature are no longer linearly independent, i.e., either of them can be calculated from the other. Suppose, the saturation pressure is calculated for a given temperature ($p_{sat} = p(T)$). If the true pressure is compared with the saturation pressure, the following cases can be distinguished:

- fluid state
 - $p_{sat} \leq p_{fl}$: The state of the fluid is outside the wet vapor area. For modeling purposes, it can be postulated that no evaporation occurs, as the statistical molecular movements lead only to a small amount of evaporation. This evaporation can be ignored except if the simulation is to extend over a very long time period.

- $p_{sat} > p_{fl}$: The liquid is saturated (respectively oversaturated), and evaporating can be observed.

- gaseous state

- $p_{sat} \geq p_{gas}$: The gas is too hot to condense. Statistical condensation can certainly be ignored, because its effects are always smaller than those of statistical evaporation. Consequently, a phase transition does not occur.
- $p_{sat} < p_{gas}$: The dew line is crossed. In a sufficiently disturbed system (the presence of the disturbing butterfly will be assumed), fluid will fall out.

$$\dot{M}_{evap} = \begin{cases} 0 & \text{if } p \geq p_{sat}, \\ 0 & \text{if } M_{liq} = 0, \\ R_w \cdot (p_{sat} - p) & \text{otherwise} \end{cases} \quad (1)$$

$$\dot{M}_{cond} = \begin{cases} 0 & \text{if } p \leq p_{sat}, \\ 0 & \text{if } M_{gas} = 0, \\ R_c \cdot (p - p_{sat}) & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2)$$

These equations could also have been written using the saturation temperature $T_{sat} = T(p)$ instead of the saturation pressure.

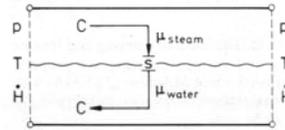


Figure 1: Cross-section through a fluid pipe with a supposed interface between 2 phases, steam and water. Here the exchange between the phases is driven by the chemical potential (Thoma [10])

A different approach had been suggested by Thoma [10]. He determined the resulting mass flow across the phase change directly as a function of the difference of the chemical potentials $\Delta\mu$ between the two phases (cf. Fig. 1). This approach would lead us around the need to supply the phase transition element with information about the saturation pressure (or the saturation temperature, respectively). Unfortunately, this

seeming advantage is compensated by the fact that now, the chemical potentials of both phases need to be known, which is cumbersome, as the chemical potentials themselves change under evaporation and condensation. Furthermore, one needs to consider the situation that one of the two phases does not exist at all at some point in time. Computing the chemical potential of an emerging phase is essentially impossible, since the statistical effects at that instant are dominant.

Thoma's approach, although conceptually sound, has to the knowledge of these authors never been fully worked out. The description of Thoma's 'model' is sketchy at best. Furthermore, his model does not account for the fact that temperature and pressure will eventually equilibrate between the two phases independent of any phase transition flow. Also, Thoma let unresolved the question (he did not even ask it) of the corresponding volume flow. To answer that question, saturation data tables would have to be provided, even if Thoma's approach were being used.

Evaporation and condensation processes are - similar to the R-field - not allowed to change the mass of the surrounding system, i.e., the mass flow leaving the liquid phase must be identical to the one reaching the gaseous phase, and vice-versa. Furthermore, if the system in which the phase change occurs is closed, the same holds true for volume flows.

What happens to the entropy during evaporation? Like in all mass flows, the mass leaving the liquid phase carries its own entropy along. However, this does not account for everything that happens. From somewhere, the activation energy needs to be provided that allows the former liquid to turn itself into the more highly energetic gaseous phase. This requires a heat flow (latent heat) away from the liquid phase. The remaining liquid cools down in the process. In the literature, the corresponding enthalpy is usually referred to as r_0 . It is larger than the enthalpy carried naturally with the mass by several orders of magnitude.

Let us provide an example of evaporating water at a temperature of $T=353.15$ K, and a pressure of $p=1$ bar (reference [5]):

saturation pressure	0,4736 bar
specific volume	$1029,03 \frac{cm^3}{kg}$
spec. saturation volume	$1029,30 \frac{cm^3}{kg}$
spec. dewpoint volume	$43410000,00 \frac{cm^3}{kg}$
$p_{fl} \cdot (v_{sat} - v_{fl})$	$0,000027 \frac{kJ}{kg}$
change in specific entropy	$6,0437 \frac{kJ}{kg \cdot K}$
enthalpy of evaporation $r_0 = T \cdot \Delta s$	$2134.33 \frac{kJ}{kg}$

The entropy flow of the evaporation can be written as:

$$\xi_{evap} = \frac{\dot{M}_{evap}}{M_{fl}} \quad (3)$$

$$\dot{S}_{evap} = \xi_{evap} \cdot S_{fl} + \frac{\dot{M}_{evap}}{T_{fl}} \cdot r_0(T_{fl}) \quad (4)$$

where the first term denotes the transport of entropy with the converted mass, and the second term denotes the additional entropy needed to compensate for the activation energy.

Condensation is essentially the reverse process of evaporation. Condensation occurs, when the gas pressure is higher than the dew pressure (the latter one being identical to the saturation pressure on the fluid side). Yet, evaporation and condensation are not entirely reversible processes. The entropy needed to overcome the activation energy in the process of evaporation is taken from the liquid phase, whereas this energy stays as entropy in the gaseous phase during condensation, i.e. the processes of evaporation and condensation are indeed truly dissipative in nature.

Making use of the Heaviside function h ,

$$h(x) = \begin{cases} 1 & \text{if } x > 0, \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (5)$$

the equations (1) and (2) for the mass flows of evaporation and condensation can be rewritten as:

$$\dot{M}_{evap} = R_v \cdot (p_{fl} - p_{sat}(T_{fl})) \cdot h(p_{fl} - p_{sat}(T_{fl})) \cdot h(M_{fl}) \quad (6)$$

$$\dot{M}_{cond} = R_c \cdot (p_{sat}(T_{gas}) - p_{gas}) \cdot h(p_{sat}(T_{gas}) - p_{gas}) \cdot h(M_{gas}) \quad (7)$$

Since both evaporation and condensation can occur simultaneously, the two flows can be merged by defining

the evaporation as a positive and the condensation as a negative flow:

$$\dot{M} = \dot{M}_{evap} - \dot{M}_{cond} \quad (8)$$

The two volume flows can be written as:

$$q_{evap} = \dot{M}_{evap} \cdot v_{sat}(T_{liq}) \quad (9)$$

$$q_{cond} = \dot{M}_{cond} \cdot v_{sat}(T_{gas}) \quad (10)$$

where v_{sat} denotes the saturation volume, and merging the two volume flows, one obtains:

$$q = \dot{M}_{evap}^{fl} \cdot v_{sat}^{fl}(T_{liq}) - \dot{M}_{cond} \cdot v_{sat}(T_{gas}) \quad (11)$$

The equations for the entropy flow can be derived in the same way, as was done for the RF-element. In fact, the condensation-evaporation element looks structurally exactly like the RF-element. Only the internal equations describing it are different.

$$\xi = \frac{\dot{M}}{M} \quad (12)$$

$$\Delta \dot{S}_1 = (g_{fl} - g_{gas}) \cdot \dot{M} + (p_{fl} - p_{gas}) \cdot q \quad (13)$$

$$\dot{S}_{fl} = \begin{cases} \xi \cdot S_{fl} + \frac{r_0(T_{fl})}{T_{fl}} \cdot \dot{M} & , \text{ if } \dot{M} > 0 \\ \dot{S}_{gas} + \Delta \dot{S}_1 + (T_{fl} - T_{gas}) \cdot \dot{S}_{gas} & , \text{ otherwise} \end{cases} \quad (14)$$

$$\dot{S}_{gas} = \begin{cases} \xi \cdot S_{gas} - \frac{r_0(T_{gas})}{T_{gas}} \cdot \dot{M} & , \text{ if } \dot{M} < 0 \\ \dot{S}_{fl} + \Delta \dot{S}_1 + (T_{fl} - T_{gas}) \cdot \dot{S}_{fl} & , \text{ otherwise} \end{cases} \quad (15)$$

Obviously, this model is still somewhat simplified, as it only takes into account two separate phases. In reality, the model will have to deal with four separate C-fields:

- CF liquid, as discussed
- CF liquid, but distributed homogeneously in the gas phase
- CF gas, as discussed
- CF gas, as small bubbles in the fluid phase,

whereby the four CF-elements are connected by condensation-evaporation elements as shown in Fig. 2.

One question still needs to be answered: When does the fog leave the gas phase and join the fluid phase? When do the gas bubbles leave the fluid phase

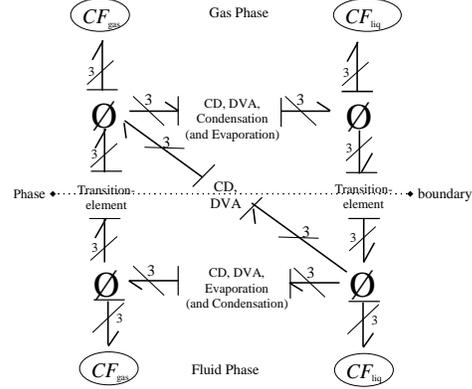


Figure 2: Modelling a two phase environment, using four C-fields.

to merge with the gas phase? It can be assumed that fog that touches the surface of the liquid will join with it. Also, gas bubbles that rise to the surface of the liquid will merge with the gaseous phase above. Furthermore, gravitation will help gas bubbles to rise to the surface and will aid the heavier fog particles in sinking down to the liquid surface. These forces are opposed by cohesion forces. It turns out that this is a very difficult problem that can only be modeled in a statistical sense. It will not be discussed any further in this paper.

Another problem that still needs to be discussed is the case that a phase may not exist at a given point in time. In that case, the (partial) pressure, volume, mass, and Gibbs enthalpy of that phase are zero, whereas its temperature and entropy are undefined. All model equations must be protected against division by zero and/or use of undefined variables. In the case of the CD- and DVA-elements introduced in the companion paper ([3]), this can be accomplished by a combination of a fudge factor ϵ , as proposed in the companion paper, and a boolean variable that distinguishes a non-existing phase from an existing one. Examining the condensation-evaporation element for the case of a non-existing target phase, one discovers that it will be totally reversible, as the evaporating/condensating flow will not be mixed together with mass having another potential. During the first infinitesimal instant, the flow chart of this element can be redrawn as shown in Fig. (3).

Summarizing, the equations for the condensation-

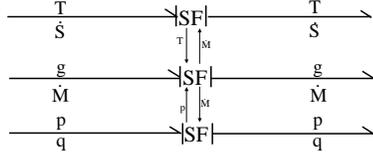


Figure 3: Condensation-evaporation element for the case of a not yet existing target C-field

evaporation element (KV) are given as follows:

$$\dot{M}_{evap} = R_v \cdot (p_{sat}(T_{liq}) - p_{liq}) \cdot h(p_{sat}(T_{liq}) - p_{liq}) \cdot h(M_{liq}) \quad (6)$$

$$\dot{M}_{cond} = R_c \cdot (p_{gas} - p_{sat}(T_{gas})) \cdot h(p_{gas} - p_{sat}(T_{gas})) \cdot h(M_{gas}) \quad (7)$$

$$\dot{M} = \dot{M}_{evap} - \dot{M}_{cond} \quad (8)$$

$$q = \dot{M}_{evap} \cdot v_{sat}(T_{liq}) - \dot{M}_{cond} \cdot v_{sat}(T_{gas}) \quad (11)$$

$$\Delta T'S = (g_{fl} - g_{gas}) \cdot \dot{M} + (p_{fl} - p_{gas}) \cdot q \quad (13)$$

$$\dot{S}_{liq} = \begin{cases} \xi \cdot S_{liq} + \frac{r_o(T_{liq})}{T_{liq}} \cdot \dot{M} & , \dot{M} > 0 \\ \frac{1}{T_{liq}} (\dot{S}_{gas} \cdot T_{gas} + \Delta T'S) & , \dot{M} < 0, M_{gas} > 0 \\ \dot{S}_{gas} & , \text{otherwise} \end{cases} \quad (16)$$

$$\dot{S}_{gas} = \begin{cases} \xi \cdot S_{gas} & , \dot{M} < 0 \\ \frac{1}{T_{gas}} (\dot{S}_{liq} \cdot T_{liq} + \Delta T'S) & , \dot{M} > 0, M_{liq} > 0 \\ \dot{S}_{liq} & , \text{otherwise} \end{cases} \quad (17)$$

4 CONDENSATION ON COLD SURFACES

Another phenomenon that needs to be discussed is the condensation on cold surfaces. If an adjacent surface has a lower temperature than the dew point temperature ($T_{tau} = T(p_{gas})$) of the element, there will be formation of dew on this surface. For the first time, an

element is discussed, the behavior of which is primarily influenced by another element (the colder surface).

The problem here is that the dew point temperature can be computed, using tables, but the model has no direct way of knowing, when the dew point has been reached. To solve this problem, there are two meaningful ways:

- Taking the gas phase, one can calculate what pressure the gas would have if it were cooled down to the temperature of the adjacent surface. Using this fictitious pressure, one could then go on as usual and determine when the conditions for a condensation would be satisfied. However, the fictitious character of this method would make it impossible to provide an explicit bond graph model — the modeler would have to be content with an iconic representation of the overall effects of the phenomenon.
- Closer to reality, but unfortunately associated with a higher computational cost, is the introduction of a boundary layer, as proposed by Luttmann [7]. The boundary layer can be represented by yet another C-field, the volume of which is a function of the gas volume. This C-field is connected on one side to the gas phase, and on the other side to the adjacent surface. Unfortunately, it is not trivial to model the proposed volume dependence. One possible solution is to connect the C-field of the gas and the one of the boundary layer by an RF-element with a volume flow that is proportional to the difference between the pressures of the two neighboring C-fields.

The contact to the cold surface will be modeled using a (fast) CD-element. The other leg of the condensation element would either be placed directly in the fluid phase, or —as sketched in Fig. 4— in another boundary-layer element, representing the interface between the liquid face and the wall.

The former approach is computationally more efficient. The latter approach reflects somewhat better the physical reality, and thereby, is more in line with the bondgraph spirit. Therefore, this is the approach that has been chosen in the research effort reported here.

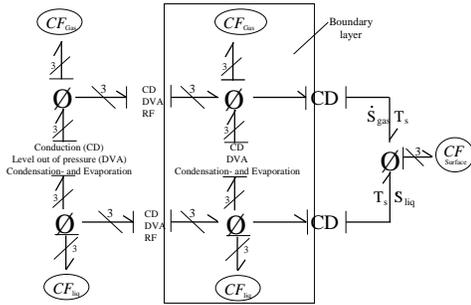


Figure 4: Bond graph model of an evaporation-condensation element including a cold surface and two boundary-layer elements. For readability, the cross-couplings were eliminated, although they exist in reality.

5 MODEL OF A PRESSURE COOKER

As an example for the discussed theory, a pressure cooker was simulated (cf. Fig. 5).

New in this model is the presence of a second element in the gas phase: air. Due to its presence, the equations had to be revised, and the pressure of the steam inside the condensation element had to be replaced by its partial pressure. The resulting model reflects the fact that humid air can exist even at room temperature, whereas, without the air, the steam would immediately condensate.

Modeling air and steam as ideal gases had the advantage, that the partial pressure of the steam could be computed fairly easily as $p_{steam} = \frac{p \cdot V}{V_{steam}}$. The disadvantage of this solution, in particular in the presence of liquid water, was that correctors had to be implemented.

For reasons of stability, a DVA-element was placed in parallel with the RF-element that controls the boundary layer.

At time=0, the pressure cooker, which at that time is at room temperature ($T \approx 293K$) and has just been closed ($p \approx 101Pa$, humidity ≈ 0.5) is placed on a hot surface ($T = 393K$). As expected, the pressure and the temperature rise. The pressure release valve was omitted that would prevent a real pressure cooker from exploding. It was assumed that the walls are strong enough to withstand arbitrarily high pressures.

After half of the simulation period, the pressure

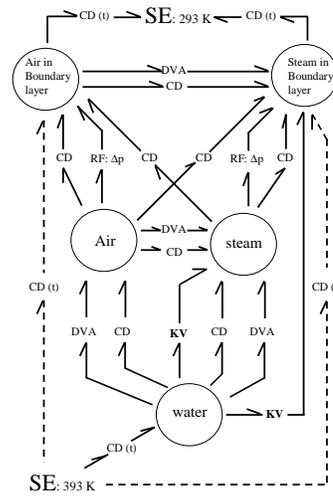


Figure 5: Bond graph model of the pressure cooker example. The circles represent C-fields together with their corresponding 0-junctions.

cooker is removed from the stove and is placed under cold water ($T=293K$). Dew forms immediately in the boundary layer, whereas condensation across the phase boundary starts somewhat later.

For reasons of heat conduction, the stove is predominantly connected with the C-field of the water by a CD-element and the cold water source to the gas boundary layer. Figures 6 - 7 show the simulation results

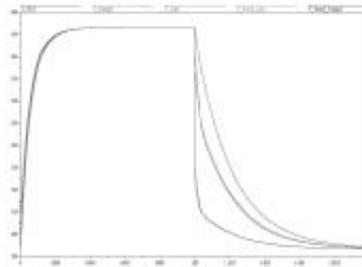


Figure 6: Temperature graphs of the simulated pressure cooker.

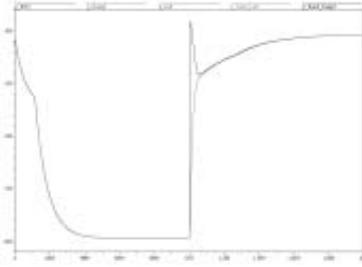


Figure 7: Pressure graphs of the simulated pressure cooker.

6 CONCLUSIONS

The paper discussed different aspects of the rather complicated processes of evaporation and condensation. It was found that describing phase transitions is not simple enough to model them without any assumptions. Yet, a convenient way was found to model simple phase transitions. The example of a pressure cooker was used to show the practicality of the advocated approach.

Earlier publications dealing with bond graph modeling of phase changes used two C-fields only, one for each phase. The new model is more detailed as it accounts for vapor within the gaseous phase and air bubbles within the fluid phase separately, introducing separate C-fields for them. Also the treatment of condensation on cold surfaces by introducing a C-field representing the boundary layer is new.

The choice of state variables in modeling phase changes is non-trivial and has important consequences. This paper differs from earlier publications [8, 11] in its selection of state variables.

Due to space limitations, the paper is somewhat sketchy in its discussion of the details of the pressure cooker example. A full account of the pressure cooker model will soon be available [2]. An important problem that was not addressed in this publication is how the parameter values can be obtained. Some of them, such as R_v and R_c , are notoriously difficult to find [6, 9].

References

[1] Gilles, E.D. (1997), "Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse," *Chemie Ingenieur Technik* **69**(8), pp. 1053-1065.

[2] Greifeneder, J. (2001), *Modellierung thermodynamischer Vorgänge unter Verwendung von Bondgraphen*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Germany.

[3] Greifeneder, J. and F.E. Cellier (2001), "Modeling convective flows using bond graphs," *Proceedings ICBGM'2001*, Phoenix, Arizona, U.S.A.

[4] Greifeneder, J. and F.E. Cellier (2001), "Modeling multi-element systems and chemical reactions using bond graphs," in preparation.

[5] Kohrausch, F., G. Lautz, and R. Taubert (1968), *Praktische Physik zum Gebrauch für Unterricht, Forschung und Technik*, 22^{re} edition, Teubner Verlag, Stuttgart.

[6] Lamiri, S. (2000), *Modeling of Steam Generation Processes Using Finite and Infinite Dimension*, Ph.D. dissertation, Université de Lille, France.

[7] Luttmann, F. (1990), *A Dynamic Thermal Model of a Selfsustaining Closed Environment Life Support System*, Ph.D. dissertation, University of Arizona, Tucson.

[8] Ould Bouamama B., J.U. Thoma, and J.P. Casar (1997), "Bond graph modelisation of steam condensers," *Proceedings IEEE International Conference on Systems, Man, and Cybernetics*, Orlando, Vol.3. pp. 2490-2494.

[9] Ordys, A.W. (1994), *Modelling and Simulation of Power Generation Plants*, Springer-Verlag, London.

[10] Thoma, J.U. (1990), *Simulation by Bondgraphs*, Springer-Verlag, Berlin.

[11] Thoma, J.U. and B. Ould Bouamama (2000), *Modeling and Simulation in Thermal and Chemical Engineering. A Bond Graph Approach*, Springer-Verlag, Berlin.

MODELING MULTI-ELEMENT SYSTEMS USING BOND GRAPHS

Jürgen Greifeneder

Fakultät Verf.-technik und Techn. Kybernetik
Universität Stuttgart

70550 Stuttgart
Germany

J@Greifeneder.de

<http://www.greifeneder.de/jg/>

François E. Cellier

Dept. of Electr. & Comp. Engr.

The University of Arizona

P.O.Box 210104

Tucson, Arizona 85721-0104

U.S.A.

Cellier@ECE.Arizona.Edu

<http://www.ece.arizona.edu/~cellier/>

KEYWORDS

Thermodynamics; multi-element systems; pressure cooker; bond graphs; compartmental model.

ABSTRACT

This is the last in a series of three papers. The first paper (Greifeneder and Cellier 2001a) discussed the modeling of conductive as well as convective flows of a single homogeneous substance through a homogeneous medium. The second paper (Greifeneder and Cellier 2001b) discussed the phenomena associated with phase change, i.e., it discussed, from a bond-graphic perspective, phenomena such as evaporation and condensation, solidification, melting, and sublimation. This third paper deals in particular with the difficult problem of modeling multi-element systems. Together they offer a general methodology for modeling thermodynamical phenomena using true, rather than pseudo-, bond graphs. No quasi-stationary or flow-equilibrium assumptions were made, such that the models generated using the proposed methodology would be kept as general as possible.

INTRODUCTION

Bond graphs enable the modeler to describe the dynamics of a physical system in a modular fashion using energy storage, dissipative power flow, energy source, and transformation elements. The basic bond-graphic icon library enables the user to model, in a systematic fashion, physical systems, the dynamic behavior of which is governed by power flows alone.

Systems with macroscopic mass flows add additional complexity to the modeling task, since the mass that flows through the system carries with it its stored internal free energy, which is thus transported from one location to another in a non-dissipative fashion.

In the most general sense, thermodynamics ought to be described by distributed parameter models. Since bond graphs are geared to be used for the description of lumped parameter models only, a simplifying assumption will be made, in that the system to be modeled is compartmentalized, whereby each compartment is considered to be homogeneous.

New bond-graphic macro-elements were introduced in the first two papers to describe the energy storage within a compartment as well as the mass (and energy) flows between neighboring compartments.

This paper discusses primarily issues surrounding the thermodynamic modeling of multi-element systems.

Contrary to earlier efforts related to the modeling of the thermodynamics of fluid flows, such as (Moksnes 1997; Thoma and Ould Bouamama 2000), which made use of pseudo bond graphs, the present discussion is based entirely on true bond graphs. True bond graphs, representing power flows across a system, offer a more realistic treatment of the interactions (energy exchange) between the three energy forms involved in fluid flows: the thermal, volume, and mass flows. Their use also simplifies drastically the interconnection of the fluid flow models with their environment.

BACKGROUND

In the previous papers (Greifeneder and Cellier 2001a, 2001b), systems were discussed that only included a single component. For dealing with multi-element systems, this paper needs the assumption of homogeneous, ideally mixed compartments. 'Ideally mixed' here means that the molecules are distributed at random, i.e., a prediction of what molecule becomes a neighbor of which other molecules is not possible.

A possible way of modeling an ideally mixed compartment would be, to define a single C-field (CF-element) representing the mixture, while changing its internal equations as a function of the composition of the mixture. However, such a decision would necessitate the definition of C-fields with $n + 2$ instead of 3 external cuts (n being the number of components in the mixture).

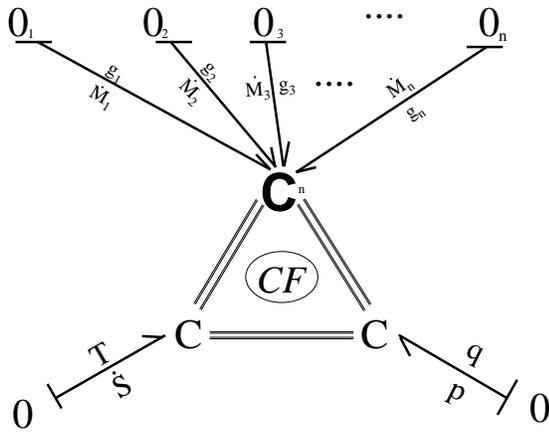


Figure 1: Modified CF-element, Using $n + 2$ External Cuts

Such an approach would carry the advantage, that no constraint equations would need to be introduced and that the topological structure of the model of a complex system would be simpler and more easy to comprehend. However, the approach would also be characterized by serious disadvantages, namely that the previously introduced structure of the C-field would have to be extended, that the internal equations of the C-field would change in accordance with the composition of the mixture – an unnecessary complexity especially in the case of simple systems, and that processes would be hidden that the authors would like to make visible. However, as this would have been the classical thermodynamic approach to modeling multi-element systems, one could certainly have done so.

MONO PHASE SYSTEMS

The model discussed in this paper is based on the following idealizations. Let us assume the system to be considered contains n components that are mutually separated by moveable membranes. Let us further assume that the eigendynamics and the friction are neglected. We now make each compartment infinitely thin while preserving its volume. Thereby the surface of the boundary layers to the neighbors become infinitely large. We want to assume that each of these infinitely thin compartments is in contact with every other compartment, such that all compartments are direct neighbors of each other. Thence, if the initial temperature and pressure in the different compartments were distinct, the exchange between the compartments would guarantee that they would equilibrate infinitely fast. A system modeled in this fashion can be considered ideally mixed.

This conceptual system has been modeled by introducing one CF-element for each component of the mixture and by connecting them, using DVA- and CD-elements¹. Sta-

¹The DVA- and the CD-element (Greifeneder and Cellier 2001a)

bility analysis shows that the corresponding transfer rates cannot be chosen infinitely large. In fact, they must be limited such that the exchange between neighboring components is relatively slow for the simulation to work. Consequently, the temperature and pressure of different components of the ideal mixture can assume, in the simulation, somewhat different values, although if left alone, they will equilibrate eventually.

The primary advantage of this kind of modeling lies in the fact that the previously introduced structure of the CF-elements can be retained and that the disclosure of “imagined” flows among the components may improve our understanding of what is going on in mixtures.

IDEAL GASES

Let us start with the simplest case: a mixture of ideal gases. According to Dalton’s law (Cellier 1991), ideal gases do not influence one another. When mixing such gases, their masses, volumes, and entropies simply add up. Therefore, the above model can be used for the most general case of such a mixture. However, the modeler must provide a consistent set of initial conditions, as the sum of all partial volumes must be identical to the volume itself.

Furthermore, some elements (e.g. phase transitions) are more conveniently expressed in terms of partial pressures than partial volumes. In multi-element systems, these elements have to be extended by an interface equation that determines the partial pressures as a function of the partial volumes and the overall pressure.

$$p_i^{partial} = \frac{V_i^{partial}}{\sum_{j=1}^n V_j^{partial}} \cdot p_i^{Gas} \quad (1)$$

RF-ELEMENTS IN MULTI-ELEMENT SYSTEMS

The RF-element, describing macroscopic dissipative phenomena of mass and energy transfers between C-fields, can easily be generalized to multi-element systems². If a mixture is being transported from one set of C-fields to another, each component of that mixture is transported as well. Consequently, an RF-element can be placed between each pair of CF-elements representing the same component of the two mixtures, and the flow rates across these RF-elements are computed in accordance with the volume fractions ($\frac{V_i}{\sum V_i^*}$) of the mixture of the emitting C-field.

represent the exchange of volume and entropy, respectively, driven by the difference of the corresponding potentials (pressure and temperature, respectively).

²The CD-, DVA-, KA-, and KV-elements used in this paper describe dissipative phenomena, i.e., R-fields, as well. Yet, different mnemonics were used to isolate the different microscopic dissipative phenomena discussed in the paper, whereas the RF-element, as used in this paper, was restricted to describing macroscopic mass flow effects only.

Therefore, the multi-element transportation system can be identified as a parallel connection of single-element transportation systems, the throughput of which is determined by the composition of the emitting system (Figure 2).

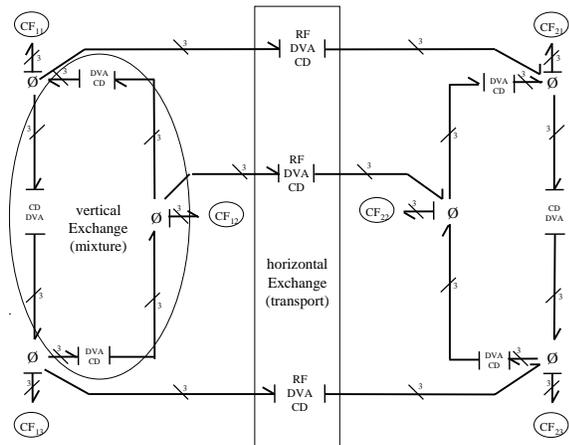


Figure 2: Multi-element Transportation System as a Sum of Coupled Single-element Systems. The Decomposition Illustrates the Difference Between Horizontal (Spatial Transport) and Vertical (Mixture) Exchange

EQUILIBRATION OF CONCENTRATIONS

There exists yet another phenomenon that needs to be discussed. Let us assume that each of the *CF*-Elements were connected to an outside source, a phase exchange element as discussed in the previous paper or anything equivalent. Consequently, the concentrations in the first compartment may become different from those in the second compartment. Thus, diffusion will take place to equilibrate the concentrations. This diffusion process is modeled using a new element, the *KA*-element. Its internal bond graph structure is identical to that of the *RF*-element described in the previous section. However, *RF*-elements were only provided with the state informations of the emitting *CF*-elements. Since in the diffusion, the resulting flow is no longer a function of potential differences, the corresponding *KA*-Elements will need to know the values of the variable to be equilibrated from both compartments. This variable – for example the molar or mass fraction – will be provided by the mixture information element discussed in the next section.

Diffusion is usually much slower than all of the other phenomena already discussed, yet the phenomenon cannot be neglected in the modeling effort, since otherwise, different concentrations of the same element in neighboring connected compartments may not be equilibrated at all, but may exist even in steady state, which is certainly incompatible with physical evidence. The *KA*-elements, contrary

to the *RF*-elements described earlier, are not coupled, as they describe microscopic transport phenomena that occur for each element independently, except for the constraint imposed by the total mass balance.

IDEAL MIXTURES

Let us now proceed to the next more difficult case of a mixture. It is called “ideal mixture.” An ideal mixture is defined in such a way that masses and volumes still add up, but additional entropy is produced in the process of mixing the components. Together with the entropy, also the free enthalpy changes.

At this point, the previously proposed way of modeling leads to a problem: *CF*-elements are not supposed to know about each other. Yet, the additionally generated entropy and free enthalpy need to be distributed among the participating components. To this end, we either need an additional bond graph element that distributes the newly generated entropy and free enthalpy among the participating *CF*-elements, or alternatively, each *CF* element needs to know its own molar fraction to compute the appropriate correction terms.

In our implementation, we chose the latter route. The required information is provided to the participating *CF*-elements by the Mixture Information (*MI*) element. Contrary to all previously introduced elements, the *MI*-element does not carry any energy (flows). It only provides information flows (Figure 3). Pure information flows are dubious from a physical perspective, but they are justified when they are used locally among bond graph elements that, in the physical reality, model different aspects of one and the same phenomenon, as is the case here.

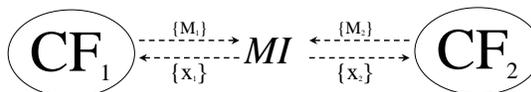


Figure 3: Mixture Information Element for Ideal Mixtures Shown Here for the Case of Only Two Components

When mixing two or more different components (chemical reactions are not being considered in this paper), their energy must be preserved. However in the case of an ideal mixture, irreversible processes are being considered, leading to an increase in entropy. Since the volume, pressure, temperature, and mass are conserved in an ideal mixture, the energy balance can be written as:

$$-\Delta S_{mixed}^{id} \cdot T = \Delta g_{mixed}^{id} \cdot M \quad (2)$$

$$\implies \Delta H_{mixed}^{id} = \Delta g_{mixed}^{id} \cdot M + T \cdot \Delta S_{mixed}^{id} = 0 \quad (3)$$

As requested, the enthalpy H is conserved. The change in specific entropy due to mixing can be written as (Stephan and Mayinger 1992)

$$\Delta s_{mixed}^{id} = -R \cdot \sum_k x_k \cdot \ln(x_k) \quad (4)$$

where x_k is the molar fraction, and consequently, the change of free (Gibbs) enthalpy can be evaluated as:

$$\Delta g_{mixed}^{id} = T \cdot R \cdot \sum_k x_k \cdot \ln(x_k) \quad (5)$$

How are these changes modeled using bond graphs? Evidently, as additional entropy is being generated irreversibly, thus using an RS-element, the corresponding heat flow must come from somewhere. The above equation shows, where the energy comes from. It is deducted from the mass flow, as the free enthalpy of the mass undergoing the mixture is reduced. This is shown in Figure 4.

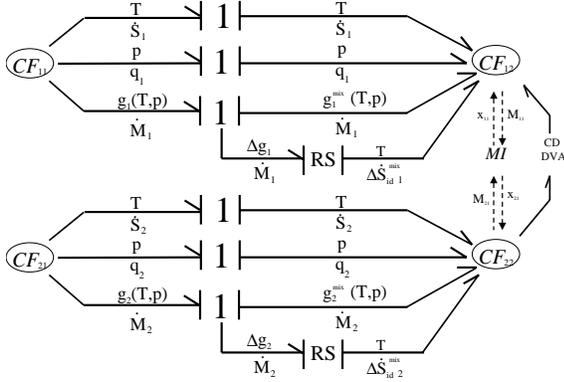


Figure 4: Entropy of Mixing (The 0-junctions Associated with Each of the C-fields Were Suppressed for Simplicity)

The left hand side of Figure 4 shows two components before mixing, represented by their corresponding CF-elements. The right hand side shows the same two components after mixing. The two RS-elements represent the generation of mixing entropy at the expense of free enthalpy.

What happens to temperature and pressure? It would be possible to compute the temperature T and the pressure p as functions of the specific enthalpy h and the specific volume v . Since neither h nor v are changed in the process, T and p cannot change either.

In our code, we compute T and p as functions of the specific entropy s and the specific volume v :

$$T = T(s, v) \quad (6)$$

$$p = p(s, v) \quad (7)$$

Since s changes its value, the formulae $T(s, v)$ and $p(s, v)$ must get modified in the process of mixing, such that T and p remain constant. Alternatively, it is possible to keep the formulae the same, but calculate a modified entropy value (a coordinate transformation) that corrects for the different formulae being used:

$$T = T(v, s^{intern}) \quad (8)$$

$$p = p(v, s^{intern}). \quad (9)$$

where:

$$s^{intern} := s - \Delta s_{mixed}^{id}. \quad (10)$$

It may be of interest to briefly discuss causes and effects in Figure 4. Let us assume we start out with a pure substance M_1 , and we now start to mix to it a substance M_2 . Initially, the C-field CF_{22} inherits all of the properties of CF_{21} . However, as material flows in, CF_{22} computes the change in free enthalpy Δg_{mixed}^{id} in accordance with Equation 5, and thereby, the free enthalpy g_2^{mix} of CF_{22} changes. This change produces the required Δg_2 , which in turn leads to an entropy flow $\Delta \dot{S}_{id_2}^{mix}$ into CF_{22} , which changes the specific entropy of the mixture.

What happens to CF_{12} ? Since there is no mass flow of component M_1 , no mixing entropy is produced. Yet, the entropy of the mixture changes, and consequently, T and p of CF_{12} will temporarily change. Now the equilibration elements between CF_{12} and CF_{22} become active, which equilibrate T and p , and in the process generate the additional mixing entropy required. In steady state, the temperature T and the pressure p of both CF_{12} and CF_{22} resume approximately their original values, and the total mixing entropy added to the mixture corresponds to that needed in accordance with Equation 4. The equilibration acts as a P-controller. There may remain a final bias, because, as soon as the total mass transfer into the mixture has taken place, there is no mechanism left to equilibrate the free enthalpy values, and a $\Delta g_2 \neq 0$ may remain that does not generate any entropy flow, since by now, the mass flow M_2 is equal to zero.

In the worst case, the entire mass M_2 is added to the mixture in a single Dirac event. Consequently, the mass flow M_2 is zero except during the event, when it is infinitely large. During the event, the entire mixing entropy should be generated, but numerically, our code has no way of accomplishing this. In the simulation, the mixing entropy will remain zero, and the temperature T of the mixture will assume a lower value accordingly.

NON-IDEAL MIXTURES

Non-ideal mixtures are defined in such a way that now, changes in volume due to the mixture are also considered. For example, if wine is mixed with water, the volume of the mixture is smaller than the sum of the volumes of the components. However, if the mixing takes place in a closed system, the volume of the mixture must be the sum of the individual volumes, and consequently, the pressure of the mixture will now be smaller than the pressure of its components.

Figure 5 shows the generation of mixing entropy in this case. Since T and p are no longer constant, additional energy flows $\Delta p \cdot q$ and $\Delta T \cdot \dot{S}$ are generated that result in two additional entropy flows into the CF-element of the mixture.

It can be seen that the process of mixing makes use of the general RF-element as introduced in (Greifeneder and Cellier 2001a). Evidently, entropy gets generated by means of the mRS-elements until the temperature of the mixture equals that of the components. If the components are at different temperatures (cold milk getting poured into hot coffee), the temperature of the mixture assumes a tem-

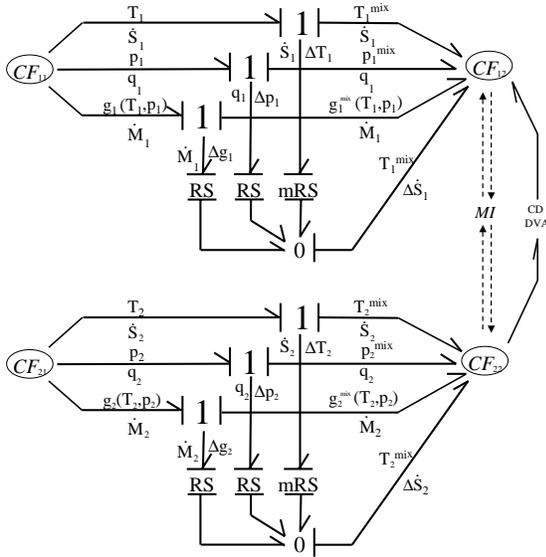


Figure 5: Entropy of Mixing in Non-ideal Closed Mixtures

perature in between those of the two components. Since the entropy flow is dictated by the mass flow, one of the mRS-elements “consumes” entropy (assumes a negative R-value), whereas the other generates it. Notice that the entropy “consumption” in one of the mRS-elements of the thermal domain is perfectly consistent with thermodynamics, since it is always overcompensated for by the generation of entropy in the other mRS-element. The reader is reminded that the separation of a mixture into component C-fields is only a mathematical construct, not physical reality.

In practice, the non-ideal mixture usually takes place in an open environment, i.e., the pressure remains constant, whereas the volume gets reduced. This process can be modeled as depicted in Figure 6.

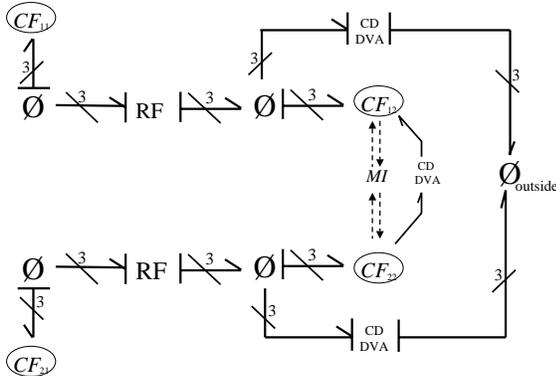


Figure 6: Entropy of Mixing in Non-ideal Open Mixtures

The CD-elements to the environment ensure that the temperature of the mixture approaches that of the environ-

ment, whereas the DVA-elements ensure that the pressure of the mixture, in steady state, equals that of the environment.

In the simulation code, these bond graphs are implemented as follows. The *specific excess volume* v^{Ex} and the *specific excess entropy* s^{Ex} of a non-ideal mixture are tabulated in the literature as functions of temperature and pressure. Given the current temperature T and the pressure p of the mixture, these quantities can be computed. Using these values, T and p can be corrected as follows:

$$T = T(v + v^{Ex}, s - s^{Ex}) \quad (11)$$

$$p = p(v + v^{Ex}, s - s^{Ex}) \quad (12)$$

A non-linear iteration takes place until T and p no longer change. These are the values that the mixture CF-elements put out initially. In general, both the temperature and the pressure will reduce their values during the initial iteration.

As a consequence, the RS-elements start to generate entropy, which flows into the mixture, and raises both the temperature and the pressure again. As long as the mass flow into the mixture continues, the temperature and pressure will rise, as additional entropy gets generated. In the steady state, the sum of the three entropy flows into the CF-element, $\Delta\dot{S}$, adds up to zero. At that time, the temperature is above that of the ideal mixture, whereas the pressure is still below that of the ideal mixture. The lower pressure is what is expected to happen in a closed system. The higher temperature is needed to compensate for the entropy generated by the difference in pressures of the unmixed and the mixed components. This phenomenon is often referred to as the *heat of mixing*. Temperature and pressure only get adjusted to the values of the environment if the CF-elements of the mixture exchange energy with the environment, as shown in Figure 6.

MULTI-ELEMENT MULTI-PHASE SYSTEMS

The authors propose to model each phase independent of the others (cf. the section on RF-elements in multi-element systems), and neglect influences of secondary importance as needed. This approach is meaningful, as the equilibration elements (the CD-elements and DVA-elements) have a tendency to stabilize the system and to reduce the importance of secondary effects.

By decoupling the phases, the fluid and gaseous phases may assume different flow velocities, which is commonly the case.

Figure 7 shows a system consisting of two components, each with a fluid and a gaseous phase traveling along a pipe that is compartmentalized. Only two compartments are shown.

The bottom half of the graph shows the fluid phase, whereas the top half depicts the gaseous phase. The left half shows one compartment, whereas the right half shows the other.

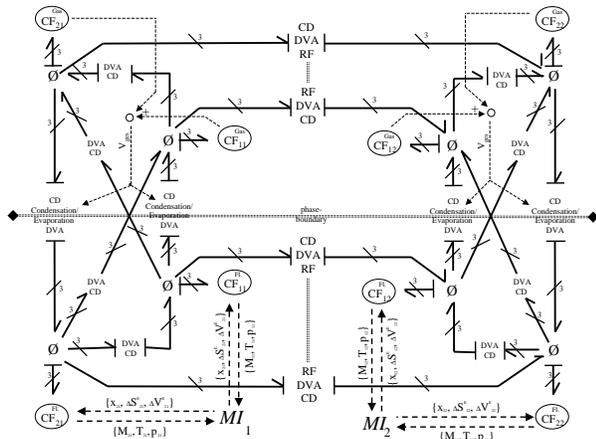


Figure 7: Model of a Two-element, Two-phase, Two-compartment Convective System

The vertical bonds show the exchange of energy between the different phases of the same components. Beside the usual equilibration elements, thermal conduction and volume equilibration, also condensation and evaporation are being modeled (Greifeneder and Cellier 2001b). Activated bonds are used to indicate that the condensation and evaporation elements require knowledge of the overall volume to determine their own partial pressures.

The horizontal bonds show the convective flows from one compartment to the next. Beside from the equilibration elements, each phase uses coupled RF-elements to describe the convective flows. No KA-Elements were introduced, because diffusion effects are of second order small in the given context, and can therefore be neglected.

The diagonal bonds show secondary effects of temperature and volume interchange between two components, one in its fluid phase and the other in its gaseous phase.

Mixture information (MI) elements are shown for the fluid phase only, as the gases are assumed ideal.

MODEL OF A PRESSURE COOKER

As an example of the theory discussed in this paper, the model of a pressure cooker is being presented³.

In a first approximation, the pressure cooker can be represented as shown in Figure 8. When the pressure cooker is heated, more and more of the water turns into steam by means of evaporation. The air component of the gas phase is needed to provide the pressure cooker at room temperature with the pressure of the environment. Without the air, some water would have to evaporate even at room tem-

³The pressure cooker, a multi-phase, multi-element system, had already been used as example of a multi-phase system in (Greifeneder and Cellier 2001b), because multi-phase systems of a single element are hardly physical due to pressure/volume restrictions. However, lacking the multi-element-theory, the model could not be discussed in detail, which shall be done now.

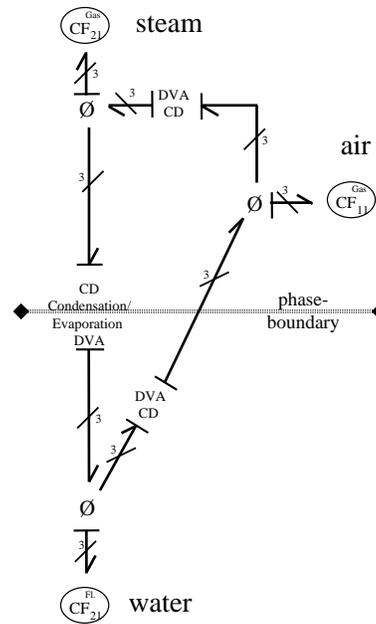


Figure 8: Simplified Pressure Cooker Model with Two Gaseous Phases and a Single Fluid Phase

perature in order to produce equilibrium pressure, which would be considerably lower than 1 bar.

A more complete, yet more stylized, model is shown in Figure 9. Here, each bubble represents one component, i.e., one C-field together with its vector 0-junction. Beside from water, steam, and air, two more gaseous components were added, representing both air and steam in the boundary layer close to the wall of the pressure cooker. Thus, the gaseous phase has now two compartments, one representing the inside of the pressure cooker (the bulk), the other representing the boundary layer close to the wall. This compartmentalization was necessary, since the assumption of the entire gaseous phase being homogeneous is untenable, as it would lead to poor simulation results. At some point in time, the authors also considered the inclusion of air bubbles in the water and of water droplets in the air, but it was decided that the influences of these additional components were of second order small.

Air and steam were modeled as ideal gases. The inaccuracies associated with this assumption are of second order small. The assumption has the advantage, that the partial pressure of the steam can be computed easily as $p_{steam} = \frac{p \cdot V}{V_{steam}}$. The disadvantage of this solution is that the temperature and pressure tables for liquid water had to be slightly corrected in the vicinity of the boiling point in order to provide a clean transition to the gaseous phase.

The usual equilibration elements (the CD-elements and DVA-elements) were included between water and steam, between water and air, as well as between steam and air, both in the bulk and in the boundary layer. Only CD-elements were used between the two compartments (bulk and boundary layer), because the convective transport be-

tween these two layers (RF-elements) is driven by the pressure difference between these two layers. Hence the DVA-element and the RF-element would be competing for the equilibration of pressure, and a DVA-element is not needed since the RF-element will accomplish the desired equilibration of pressure. To model the necessary diffusion processes between the same elements of neighboring compartments, responsible for the equilibration of their concentrations, KA-elements were placed in parallel with the RF-elements for air and steam between the bulk and the boundary layer.

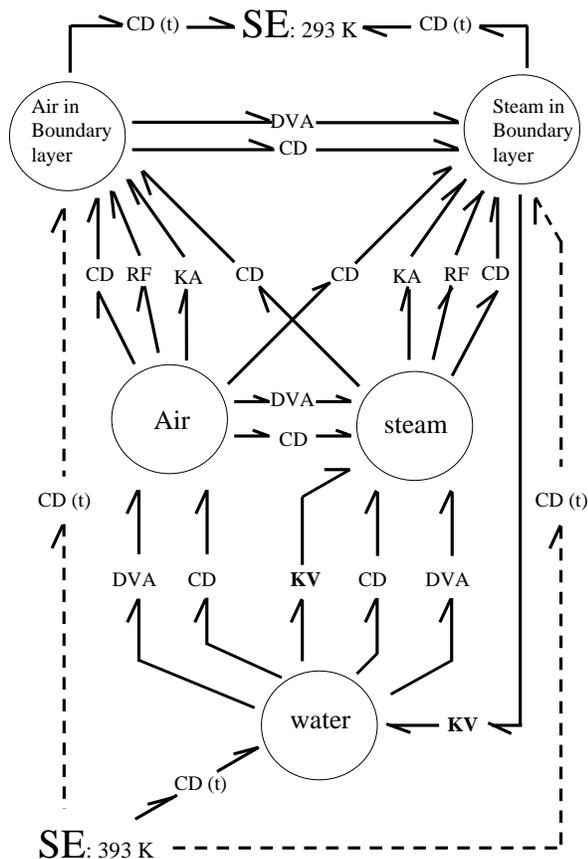


Figure 9: Stylized Bond Graph Model of the Pressure Cooker ⁴

Additional CD-elements were included between steam in the bulk and air in the boundary layer and vice-versa. Evaporation and condensation (KV-element) take place between the water and the steam in the bulk. Condensation takes also place along the wall, i.e., between the steam in the boundary layer and the water. The SE-element at the bottom of Figure 9 represents the heating element, whereas

⁴The directions of the bonds are arbitrary. They were chosen from left to right and from the bottom up to coincide with positive power flows during the heating phase, except for those bonds describing condensation phenomena, where the direction of natural energy flow was chosen.

the SE-element at the top represents the cooling of the pressure cooker by letting cold water flow over it. Mixture information (MI) elements are not shown in Figure 9 for reasons of clarity. However, they are needed, first to provide the KV-elements with the total volume of the corresponding gaseous compartment and second to provide the RF-Elements with the information necessary for the diffusion process.

The following simulation experiment was conducted. At $time = 0$, the pressure cooker, which at that time is at room temperature, ($T \approx 293K$), and has just been closed, ($p \approx 101kPa$, humidity ≈ 0.5), is placed on a hot surface ($T = 393K$). As expected, both pressure and temperature rise. The pressure release valve, that would prevent a real pressure cooker from exploding, was omitted from the model. It was assumed that the walls are strong enough to withstand arbitrarily high pressure values. After half of the simulation period, the pressure cooker is removed from the stove and is placed under cold water ($T=293K$). Dew forms immediately in the boundary layer, whereas condensation in the bulk starts somewhat later.

Figure 10 shows the temperature trajectories of the five components as functions of time. During the heating phase, the five temperatures are almost identical. During the cooling phase, the boundary layer cools down most rapidly, the bulk follows somewhat more slowly, and the water cools down last.

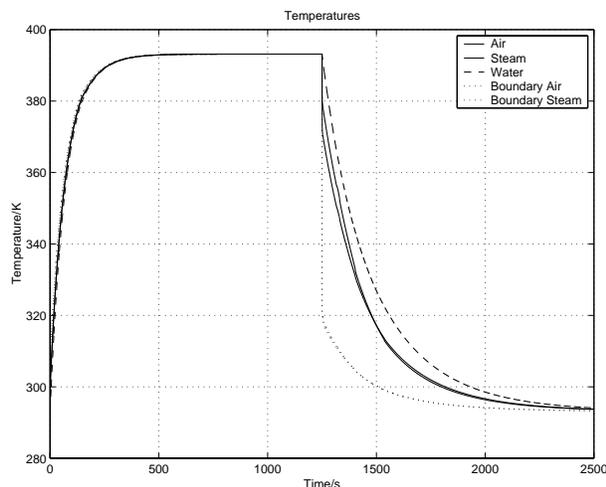


Figure 10: Temperature Graphs of the Simulated Pressure Cooker

Figure 11 shows the pressure trajectories. The pressure of the bulk is indistinguishable from that of the fluid phase. Only the boundary layer exhibits temporarily a pressure different from that of the other components. During the heating phase, all pressures are indistinguishable from each other. The knee in the curve (roughly at time 150 sec) represents the point where the water begins to boil. At that point in time, the temperature has reached a value of roughly 380 K, which, at a pressure of 130 kPa, indeed corresponds to the boiling point of water. During

the cooling phase, the pressure in the boundary layer drops temporarily below that of the bulk, because the boundary layer cools down more rapidly than the bulk, and because water condensates more rapidly in the boundary layer, and the two RF-elements cannot resupply the boundary layer with air/steam mixture from the bulk arbitrarily fast.

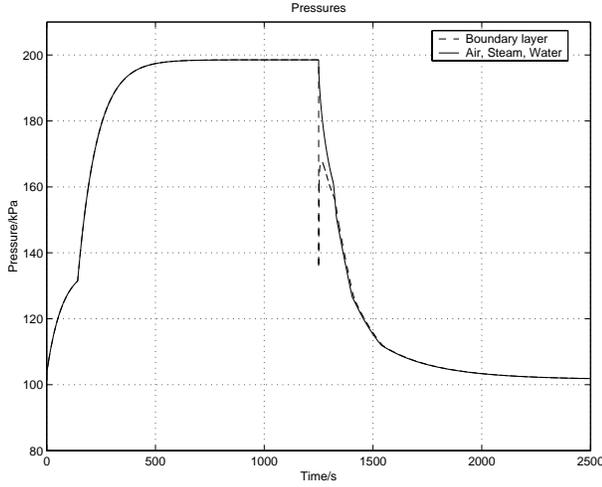


Figure 11: Pressure Graphs of the Simulated Pressure Cooker

Figure 12 shows the humidity trajectories of bulk and boundary layer. Humidity is defined as

$$\varphi = \frac{p_{steam}^{partial}}{p_{sat}^{H_2O}} \quad (13)$$

whereby $p_{steam}^{partial}$ is the partial pressure of the steam, and $p_{sat}^{H_2O}$ is the saturation pressure of water at the given temperature.

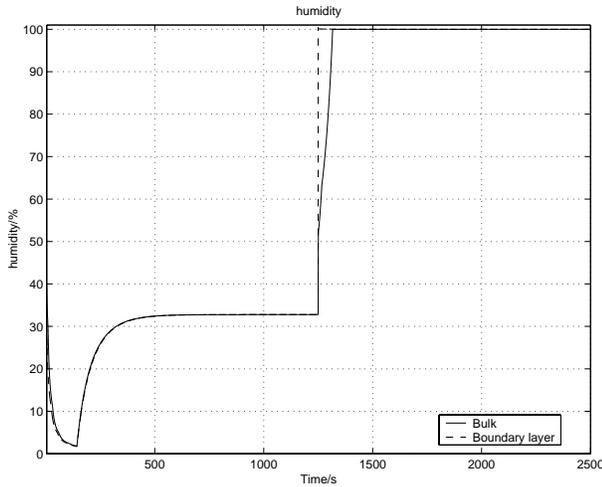


Figure 12: Humidity Graphs of the Simulated Pressure Cooker

The humidity is initially identically in both compartments. During the first part of the heating phase, the humidity decreases, as the saturation pressure – located in the denominator of the humidity – has the same gradient as the rising temperature. Small differences can be seen, as the boundary layer heats up a bit faster than the bulk, and therefore, its humidity decreases faster. The humidity starts climbing again after approximately 150 seconds. This is caused, just like the knee in the pressure trajectories, by the fact that the water begins to boil at this time. As the temperatures of the system no longer increase much and since additional steam will be present in the gaseous phase, the humidity in both compartments rises until it reaches an equilibrium state of approximately 32.75%.

As, with the beginning of the cooling phase, the temperatures in the boundary layer drop down rapidly, the corresponding humidity quickly reaches 100%, and dew starts to form on the cold surface of the pressure cooker. Now, the two gaseous compartments are no longer identical in their compositions, and therefore, diffusion occurs. The (slower) cooling down of the bulk together with the diffusion between the bulk and the boundary layer pull the humidity of the bulk up, until, roughly at time 1315 sec, the humidity of the bulk reaches 100%, and steam starts to condensate directly via the phase boundary.

The humidity inside the pressure cooker will remain at 100% until the end of the simulation, as the only way to lower the humidity would be to raise the temperature again, or open the pressure cooker.

Figure 13 shows the mass fractions of steam in the two gaseous compartments. The mass fraction of steam is defined as:

$$\varpi_{steam} = \frac{m_{steam}}{m_{steam} + m_{air}} \quad (14)$$

i.e., it defines the percentage of steam contained in the gaseous phase.

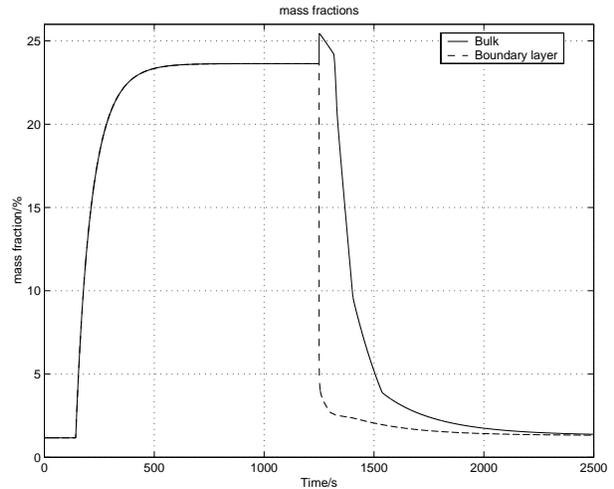


Figure 13: Mass Fractions of Steam in the Two Gaseous Compartments

The initial value of ϖ_{steam} is defined by the humidity of the air at the time when the pressure cooker is closed. It

stays constant, until, at time 150 sec, the water begins to boil. It then rises until the new flow equilibrium is reached. At that time, the percentage of steam in the gaseous phase has reached a value of 23.6%. When cooling starts, the boundary layer cools down more rapidly than the bulk. Also the pressure of the boundary layer drops more rapidly than that of the bulk. However, the pressure equilibrates much more rapidly than the temperature. Thus, the pressure in the bulk (and in the water) decreases more rapidly than the temperature, the boiling point of the water decreases, and consequently, additional water boils off. As a consequence, the mass fraction of steam in the bulk rises temporarily. However, the mass fraction starts dropping again due to pressure equilibration and diffusion. At time 1315 sec, steam starts to condensate from the bulk, and consequently, the mass fraction drops sharply. The final equilibration of the two mass fractions occurs primarily by means of diffusion.

CONCLUSIONS

The paper discusses different aspects of the rather complicated processes of modeling multi-element systems. It was found that modeling each element separately as a storage element (a C-field), and connecting them by means of dissipative elements (R-fields) simplifies the modeling task, offers insight into the physical functioning of multi-element systems, and leads to mathematical models that can be simulated in a numerically stable and highly accurate fashion.

The modeling methodology, as discussed in this paper, is still limited to multi-element systems without chemical reactions. The discussion of the latter may, in the future, form a paper on its own. The thermodynamics of chemical reaction systems were discussed already in (Greifeneder 2001).

The example of a pressure cooker was used to illustrate the functioning of the methodology, and to demonstrate the practicality of the advocated approach to modeling.

REFERENCES

- Cellier, F.E. 1991. *Continuous System Modeling*, Springer-Verlag, New York.
- Greifeneder, J. 2001. *Modellierung thermodynamischer Phänomene mittels Bondgraphen*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Germany.
- Greifeneder, J. and F.E. Cellier 2001a. "Modeling Convective Flows Using Bond Graphs," *Proceedings ICBGM'2001, International Conference on Bond Graph Modeling and Simulation*, Phoenix, AZ, pp. 276-284.
- Greifeneder, J. and F.E. Cellier 2001b. "Modeling Multi-Phase Systems Using Bond Graphs," *Proceedings ICBGM'2001, International Conference on Bond Graph Modeling and Simulation*, Phoenix, AZ, pp. 285-291.

Moksnes, P.O. 1997. *Modeling two-phase thermo-fluid systems using bond graphs*, Doktor Ingeni/oravhandling, Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet, Trondheim. ISBN 82-471-0054-1.

Stephan, K. and F. Mayinger 1992. *Thermodynamik*, Vol. 2, *Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen; Grundlagen und technische Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

Thoma, J. and B. Ould Bouamama 2000. *Modelling and Simulation in Thermal and Chemical Engineering. A Bond Graph Approach*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

AUTHOR BIOGRAPHIES

JÜRGEN A. GREIFENEDER is studying Technische Kybernetik (Engineering Cybernetics) at the University of Stuttgart, Germany. At the moment, he is working on his Diplomarbeit (final project), and expects to graduate withing the next six months. Mr. Greifeneder's main scientific interests concern modeling, simulation, and control methodologies. In 1999/2000, Mr. Greifeneder spent a year as an exchange student with the University of Arizona, where the foundations for the research effort presented in this paper as well as the previous two papers were laid.

FRANÇOIS E. CELLIER received his B.S. degree in Electrical Engineering from the Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zürich in 1972, his M.S. degree in Automatic Control in 1973, and his Ph.D. degree in Technical Sciences in 1979, all from the same university. Following his Ph.D., Dr. Cellier worked as a Lecturer at ETH Zürich. He joined the University of Arizona in 1984 as Associate Professor, where he is currently a Full Professor of Electrical and Computer Engineering. Dr. Cellier's main scientific interests concern modeling and simulation methodologies, and the design of advanced software systems for simulation, computer-aided modeling, and computer-aided design. Dr. Cellier has authored or co-authored more than 200 technical publications, among them a textbook entitled *Continuous System Modeling*, published by Springer-Verlag, New York in 1991. Dr. Cellier has organized numerous international conferences on Modeling and Simulation. Most notably, he was one of two co-founders of the *International Conference on Bond Graph Modeling and Simulation*, a series of conferences organized bi-annually by SCS, which has become the most important event related to bond graphs worldwide. Dr. Cellier currently serves as Vicepresident of Conferences of the Society for Modeling and Simulation, SCS.