

# Übungsaufgabe

Numerische Methoden zur  
Gleichgewichtsbestimmung:  
Gibbs-Energie-Minimierung, Massenbilanz,  
Konvergenzverfahren

**Universität:** Technische Universität Berlin  
**Kurs/Modul:** Thermodynamik II  
**Erstellungsdatum:** September 6, 2025



Zielorientierte Lerninhalte, kostenlos!  
Entdecke zugeschnittene Materialien für deine Kurse:

<https://study.AllWeCanLearn.com>

Thermodynamik II

## Aufgabe 1: Gibbs-Energie-Minimierung, Massenbilanz, Konvergenzverfahren

Betrachten Sie ein binäres System A–B bei konstanter Temperatur  $T$  und Druck  $P$ . Das System besitzt insgesamt  $n_{\text{tot}}$  Mol und die Komposition sei  $x = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}}$  mit  $0 < x < 1$ . Verwenden Sie das Regular-Solution-Modell zur Beschreibung der Nicht-Ideality. Die Gibbs-Energie des Gemischs (pro Gesamtmole) lässt sich schreiben als

$$G(x) = x \mu_A^0(T, P) + (1 - x) \mu_B^0(T, P) + RT [x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)] + \Omega x(1 - x),$$

wobei  $\mu_A^0$  und  $\mu_B^0$  die Standardchemikalienpotentiale (bei gegebenem  $T, P$ ) der reinen Komponenten sind,  $\Omega$  der Regular-Solution-Parameter und  $R$  die Gaskonstante. Die Aufgaben gliedern sich in drei Teile.

a) Formulierung der Gleichgewichtsbedingung. Schreiben Sie die Gleichgewichtsbedingung als Minimierungsproblem von  $G(x)$  unter der Nebenbedingung aus der Massenbilanz ( $n_{\text{tot}}$  konstant). Leiten Sie die notwendige Bedingung erster Ordnung her und zeigen Sie, dass die Gleichgewichtsbedingung durch die Nullstelle der Ableitung

$$f(x) = \frac{dG}{dx} = \Delta\mu^0(T, P) + RT \ln \frac{x}{1-x} + \Omega(1-2x) = 0,$$

follows, wobei  $\Delta\mu^0(T, P) = \mu_A^0(T, P) - \mu_B^0(T, P)$ .

b) Numerische Lösung mittels Newton-Raphson. Leiten Sie die Newton-Schrittformel zur Bestimmung des Gleichgewichtsanteils  $x^*$  her. Definieren Sie

$$f(x) = \frac{dG}{dx}, \quad f'(x) = \frac{d^2G}{dx^2},$$

und geben Sie die NR-Schritte

$$x_{k+1} = x_k - \frac{f(x_k)}{f'(x_k)},$$

an. Diskutieren Sie einen geeigneten Anfangswert  $x_0 \in (0, 1)$  und ein Abbruchkriterium. Skizzieren Sie kurz, welche Bedingungen eine stabile Konvergenz sicherstellen.

c) Massenbilanz zwischen zwei Phasen (Gleichgewicht zweier Phasen). Für ein zweiphasiges Gemisch ( $\alpha$  und  $\beta$ ) verwenden Sie das Regular-Solution-Modell mit gleichem  $T, P$  und führen Sie drei Gleichungen ein, die gelöst werden müssen:

$$\mu_A(x^\alpha) = \mu_A(x^\beta), \quad \mu_B(x^\alpha) = \mu_B(x^\beta), \quad x_{\text{tot}} = \phi x^\alpha + (1 - \phi) x^\beta,$$

mit dem Phasenanteil  $\phi \in [0, 1]$  und den Phasenkompositionen  $x^\alpha, x^\beta \in (0, 1)$ . Geben Sie die chemischen Potentiale im Regular-Solution-Modell an:

$$\mu_A(x) = \mu_A^0 + RT \ln x + \Omega(1 - 2x), \quad \mu_B(x) = \mu_B^0 + RT \ln(1 - x) + \Omega(2x - 1).$$

Beschreiben Sie, wie Sie dieses Gleichungssystem numerisch mit einem mehrdimensionalen Newton-Verfahren lösen würden (Variablen  $x^\alpha, x^\beta, \phi$ ). Notieren Sie die entsprechenden Gleichungen und die Form der Jacobi-Matrix.

## Aufgabe 2: Konvergenzverfahren bei gemischten Gleichgewichtsproblemen

Betrachten Sie ein allgemeines multiplikatives Gleichungssystem  $F(y) = 0$  mit  $y \in \mathbb{R}^3$ , das aus drei Gleichungen aus der Aufgabe 1 abgeleitet werden kann (z. B. das Gleichungssystem aus Aufgabe 1c). Beschreiben Sie zwei numerische Konvergenzstrategien:

a) Normierte Newton-Methode mit vollem Schritt ( $y_{k+1} = y_k - J^{-1}(y_k)F(y_k)$ ) und einer geeigneten Abbruchbedingung. Welche Voraussetzungen an  $F$  und  $J$  garantieren Lokalkonvergenz?

b) Gedämpfte/robuste Variante (Damping) mit Faktor  $\lambda_k \in (0, 1]$ :

$$y_{k+1} = y_k - \lambda_k J^{-1}(y_k)F(y_k).$$

Beschreiben Sie ein adaptives Verfahren zur Wahl von  $\lambda_k$  (z. B. Armijo-Art) und erläutern Sie, warum dieses Verfahren in nichtlinearen Problemen stabiler sein kann.

c) Pseudocode-Skizze eines einfachen Codes, wie Sie die beiden Ansätze implementieren würden, inklusive Abbruchkriterien (z. B. Betrag der Residuen, Änderung von  $y$ , maximaler Iterationsumfang). Beachten Sie, dass kein Lösungswert vorgegeben ist.

# Lösungen

# Lösung zu Aufgabe 1: Gibbs-Energie-Minimierung, Massenbilanz, Konvergenzverfahren

## 1) a) Formulierung der Gleichgewichtsbedingung.

Da  $T$  und  $P$  konstant sind, minimiert sich die Gibbs-Energie pro Gesamtmol  $G(x)$  bezüglich der Molefraktion  $x$  im festen Nebenbedingungen-Raum. Die notwendige Bedingung erster Ordnung liefert durch Ableiten von  $G$  nach  $x$ :

$$f(x) = \frac{dG}{dx} = \Delta\mu^0(T, P) + RT \ln \frac{x}{1-x} + \Omega(1-2x) = 0,$$

mit  $\Delta\mu^0(T, P) = \mu_A^0(T, P) - \mu_B^0(T, P)$ .

Hinweis: Die Gleichgewichtsbedingung ergibt sich aus der Bedingung, dass bei konstanter Temperatur und Druck die Ableitung von  $G$  nach  $x$  gleich Null ist. Die Stabilität verlangt zusätzlich, dass  $f'(x) > 0$  an der Lösung, siehe unten.

## 1) b) Numerische Lösung mittels Newton-Raphson.

Definiere

$$f(x) = \frac{dG}{dx} = \Delta\mu^0 + RT \ln \frac{x}{1-x} + \Omega(1-2x), \quad f'(x) = \frac{d^2G}{dx^2} = \frac{RT}{x(1-x)} - 2\Omega.$$

Der Newton-Schritt lautet

$$x_{k+1} = x_k - \frac{f(x_k)}{f'(x_k)}, \quad (f'(x_k) \neq 0).$$

Wahl eines geeigneten Anfangswerts und Abbruchkriterium: - Anfangswert:  $x_0 \in (0, 1)$ , z. B.  $x_0 = 0.5$ . Falls eine grobe Einschätzung der Zusammensetzung vorliegt (z. B. bei bekanntem oder ), kann man näher an die erwartete Lösung rücken. - Abbruchkriterium:  $|f(x_k)| < \varepsilon$  oder  $|x_{k+1} - x_k| < \varepsilon$  mit typischen Toleranzen  $\varepsilon \in \{10^{-6}, 10^{-8}\}$ . - Stabilitätshinweise: Vermeide Schritte, die außerhalb des Intervalls  $(0, 1)$  liegen; bei nähem Fall an die Ränder kann eine gedämpfte NR-Variante oder eine saubere Bracketing-Methode sinnvoll sein. Falls  $f'(x_k)$  nahe Null wird, ist ein Dämpfungsverfahren empfehlenswert oder eine sichere Bracketing-Strategie (bspw. Monotonieprüfung).

## 1) c) Massenbilanz zwischen zwei Phasen (Gleichgewicht zweier Phasen).

Für ein zweiphasiges Gemisch ( $\alpha$  und  $\beta$ ) gilt das Regular-Solution-Modell mit demselben  $T, P$ . Es müssen drei Gleichungen erfüllt werden:

$$\mu_A(x^\alpha) = \mu_A(x^\beta), \quad \mu_B(x^\alpha) = \mu_B(x^\beta), \quad x_{\text{tot}} = \phi x^\alpha + (1 - \phi) x^\beta,$$

mit dem Phasenanteil  $\phi \in [0, 1]$  und den Phasenkompositionen  $x^\alpha, x^\beta \in (0, 1)$ .

Die chemischen Potentiale im Regular-Solution-Modell lauten:

$$\mu_A(x) = \mu_A^0 + RT \ln x + \Omega(1-2x), \quad \mu_B(x) = \mu_B^0 + RT \ln(1-x) + \Omega(2x-1).$$

Damit liefert das Gleichungssystem (3 Gleichungen, 3 Unbekannte):

$$F_1(x^\alpha, x^\beta, \phi) = \mu_A(x^\alpha) - \mu_A(x^\beta) = 0,$$

$$F_2(x^\alpha, x^\beta, \phi) = \mu_B(x^\alpha) - \mu_B(x^\beta) = 0,$$

$$F_3(x^\alpha, x^\beta, \phi) = x_{\text{tot}} - \phi x^\alpha - (1 - \phi) x^\beta = 0.$$

Notieren Sie die Ableitungen:

$$\mu'_A(x) = \frac{d\mu_A}{dx} = \frac{RT}{x} - 2\Omega, \quad \mu'_B(x) = \frac{d\mu_B}{dx} = -\frac{RT}{1-x} + 2\Omega.$$

Die Jacobi-Matrix  $J$  für die Variablen  $y = [x^\alpha, x^\beta, \phi]^\top$  hat die Form

$$J = \begin{pmatrix} \mu'_A(x^\alpha) & -\mu'_A(x^\beta) & 0 \\ \mu'_B(x^\alpha) & -\mu'_B(x^\beta) & 0 \\ -\phi & -(1-\phi) & x^\beta - x^\alpha \end{pmatrix}.$$

Newton-Schritt:

$$J \Delta y = -F(y), \quad y_{k+1} = y_k + \Delta y, \quad F(y) = \begin{pmatrix} \mu_A(x^\alpha) - \mu_A(x^\beta) \\ \mu_B(x^\alpha) - \mu_B(x^\beta) \\ x_{\text{tot}} - \phi x^\alpha - (1 - \phi) x^\beta \end{pmatrix}.$$

Initiale Näherungen sollten so gewählt werden, dass  $x^\alpha, x^\beta \in (0, 1)$  und  $\phi \in [0, 1]$  (typisch  $\phi \approx 0.5$ ). Die Lösung liefert die Gleichgewichtsphasen  $(x^\alpha, x^\beta)$  und den Phasenanteil  $\phi$  zu den gegebenen  $T, P$  und  $x_{\text{tot}}$ .

Hinweis: Man kann alternativ auch das Phasen-Gleichgewichts-Kriterium über das sogenannte „common tangent“-Kriterium formulieren, hier wird jedoch direkt das Gleichungssystem der chemischen Potentiale verwendet.

## Lösung zu Aufgabe 2: Konvergenzverfahren bei gemischten Gleichgewichtsproblemen

### 2) a) Normierte Newton-Methode mit vollem Schritt.

Bei einem allgemeinen multiplikativen Gleichungssystem  $F(y) = 0$  mit  $y \in \mathbb{R}^3$  ist die normierte Newton-Methode definiert durch

$$y_{k+1} = y_k - J(y_k)^{-1}F(y_k),$$

wobei  $J(y_k) = \nabla F(y_k)$  die Jacobi-Matrix ist. Abbruchkriterien: typischerweise  $\|F(y_k)\| \leq \text{tol}$  oder  $(\|y_{k+1} - y_k\| \leq \text{tol})$ . Voraussetzungen für Lokalkonvergenz: -  $F$  ist im Zweifelsbereich mindestens stetig differenzierbar ( $C^1$ ). - Die Jacobian-Matrix  $J(y^*)$  am Wurzel  $y^*$  ist invertierbar (Nicht-Singularität). -  $F$  und  $J$  erfüllen eine Lipschitz-Beschränkung in einer Umgebung von  $y^*$ . Unter diesen Bedingungen konvergiert das Berechnungsverfahren lokal quadratisch, d. h. Fehler  $y_k - y^*$  wird doppelt so schnell pro Newton-Schritt reduziert, sobald man nahe dem Wurzelbereich liegt. In der Praxis oder Dämpfungsmethoden notwendig sein, um eine gute Basis zu haben, die die Konvergenz sicherzustellen.

### 2) b) Gedämpfte/robuste Variante (Damping) mit Faktor $\lambda_k \in (0, 1]$ .

Die dampfende Variante verwendet

$$y_{k+1} = y_k - \lambda_k J(y_k)^{-1}F(y_k),$$

mit adaptivem  $\lambda_k$ . Typisches Vorgehen (Armijo-Art): - Definiere eine Merit-Funktion, z. B.  $m(y) = \frac{1}{2}\|F(y)\|^2$ . - Setze  $s_k = J(y_k)^{-1}F(y_k)$  und beginne mit  $\lambda_k = 1$ . - Führe eine Backtracking-Schleife durch und wähle kleinstes  $\lambda_k \in (0, 1]$ , sodass  $m(y_k + \lambda_k s_k) \leq m(y_k) + c \lambda_k \|s_k\|^2$  mit einer Konstante  $c \in (0, 1)$  (typisch  $c \approx 10^{-4}$ ) erfüllt ist. Falls kein solches  $\lambda_k$  gefunden wird, wird ggf. der Schritt abgebrochen. - Setze dann  $y_{k+1} = y_k - \lambda_k s_k$ .

Begründung, warum dieses Verfahren stabiler sein kann: - Verhindert Übersteigerungen oder Divergenz bei schlecht konditionierter oder weiter vom Wurzel entfernten Startwerten. - Gewährleistet monotone Abnahme der Merit-Funktion unter geeigneten Bedingungen (Armijo-Kriterium). - Besonders hilfreich, wenn  $J(y)$  nahe der Wurzel schlecht konditioniert ist oder Druckstellen auftreten.

### 2) c) Pseudocode-Skizze eines einfachen Codes (Implementations-Bausteine).

Hinweis: Hier wird kein konkreter Lösungswert vorgegeben; es geht um eine praktikable Implementierungsidee.

Algorithmus 1: Newton mit vollem Schritt

```

Input: F, J, y0, Tol, maxIter
y ← y0
for k = 0, 1, ..., maxIter-1
  r ← F(y)
  if ||r|| < Tol then return y
  Jb ← J(y)
  s ← Jb^{-1} r
  y ← y - s
end
return y

```

Algorithmus 2: Gedämpftes Newton-Verfahren (Armijo)

```
Input: F, J, y0, Tol, maxIter, c, beta
y ← y0
for k = 0,1,...,maxIter-1
  r ← F(y)
  if ||r|| < Tol then return y
  Jb ← J(y)
  s ← Jb-1 r
  ← 1
  while > _min
    y_try ← y - s
    if m(y_try) < m(y) - c ||s||2 then
      break
    end
    ← beta *
  end
  if < _min then return y // Abbruch, kein ausreichend geringer Schritt
  y ← y - s
end
return y
```

Anmerkungen zur Implementation: - Als Meritsfunktion kann alternativ auch direkt  $\|F(y)\|$  verwendet werden; oft empfiehlt sich  $m(y) = \frac{1}{2}\|F(y)\|^2$ , *dader Armijo-Ansatz darauf sinnvoll reagiert.* - *Typische Werte* :  $c \approx 10^{-4}$ ,  $\beta \in (0, 1)$  z. B. 0.5;  $\text{min}$  kann z. B.  $10^{-4}$  setzen werden. - Abbruchkriterien: zusätzlich zu  $\|F(y)\| < \text{Tol}$  kann auch eine Obergrenze der Iterationen oder eine Mindeständerung von  $y$  ( $\|y_{k+1} - y_k\|$ ) verwendet werden.