

# Übungsaufgabe

Anwendungsszenarien und Fallstudien aus der  
Praxis: Industrielle Beispiele zu  
Mehrstoff-/Mehrphasen-Gleichgewichten und  
Reaktionsgleichgewichten

**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: Anwendungsszenarien und Fallstudien aus der Praxis zu Mehrstoff-/Mehrphasen-Gleichgewichten und Reaktionsgleichgewichten

In dieser Aufgabe werden typische Industriebeispiele zu Mehrstoff-/Mehrphasen-Gleichgewichten sowie zu Reaktionsgleichgewichten behandelt. Arbeiten Sie mit anschaulichen, praktikablen Modellen (z. B. idealisierte Raoult-Szenarien, einfache Verteilungsmodelle). Die gegebenen Daten dienen der Formulierung der Gleichgewichtsbedingungen; eine vollständige Lösung ist nicht erforderlich.

## a) Dampf-Liquid-Gleichgewicht eines binären Gemisches (VLE) unter konstanter Temperatur

In einem binären System aus A und B liegt bei konstanter Temperatur T ein Gleichgewicht zwischen flüssiger Phase (L) und Dampf (V) vor. Im thermodynamischen Modell wird Raoult'sches Gesetz für ideale Lösungen verwendet. Gegeben seien:

- Gesamtdruck  $P_{\text{tot}} = 1.00$  bar - Sättigungsdampfdrucke der Komponenten:  $P_A^* = 2.00$  bar,  $P_B^* = 0.80$  bar

Aufgabe: Bestimmen Sie den Molanteil  $x_A$  der Komponente A in der Flüssigkeit und den Molanteil  $y_A$  der Komponente A in der Dampfphase im Gleichgewicht. Verwenden Sie dazu die Gleichungen

$$P_{\text{tot}} = x_A P_A^* + x_B P_B^*, \quad y_A = \frac{x_A P_A^*}{P_{\text{tot}}}, \quad x_B = 1 - x_A.$$

Geben Sie die Formeln an und erläutern Sie, unter welchen Bedingungen eine Lösung  $0 \leq x_A \leq 1$  existiert.

## b) Mehrphasen-Gleichgewicht in einem Drei-Komponenten-System mit zwei flüssigen Phasen (L1, L2) und Dampf (V)

Betrachten Sie ein ternäres System A–B–C bei konstanter Temperatur und Druck. Es können zwei nicht mischbare Flüssigkeiten L1 und L2 sowie Dampf V gleichzeitig vorhanden sein. Gegeben seien die vertikalen Verteilungskoeffizienten der Phasen zwischen L1 und L2:

$$D_A = \frac{x_A^{(L1)}}{x_A^{(L2)}} = 4.0, \quad D_B = \frac{x_B^{(L1)}}{x_B^{(L2)}} = 0.5, \quad D_C = \frac{x_C^{(L1)}}{x_C^{(L2)}} = 1.0.$$

Die Gesamtmikro-Verteilung des Feed-Gemischs ist

$$x_A^0 = 0.40, \quad x_B^0 = 0.35, \quad x_C^0 = 0.25.$$

Aufgabe: - Stellen Sie die Gleichungen auf, mit denen die Phasenmengenfaktoren  $f_{L1}$  und  $f_{L2}$  sowie die Phasenausprägungen  $(x_A^{(L1)}, x_B^{(L1)}, x_C^{(L1)})$  und  $(x_A^{(L2)}, x_B^{(L2)}, x_C^{(L2)})$  bestimmt werden. - Zeigen Sie, wie sich aus der Massenerhaltung der Komponenten der Zusammenhang ergibt

$$x_i^0 = f_{L1} x_i^{(L1)} + f_{L2} x_i^{(L2)} \quad (i = A, B, C), \quad f_{L1} + f_{L2} = 1.$$

- Diskutieren Sie kurz, welche Informationen zusätzlich nötig wären (z. B. weitere Gleichgewichtsbeziehungen oder Annahmen), um die Unbekannten eindeutig zu bestimmen.

## c) Reaktionsgleichgewicht in der Praxis: $A \rightleftharpoons B + C$

Eine gasförmige Reaktion  $A \rightleftharpoons B + C$  verläuft isotherm bei gegebener Temperatur  $T$ . Die Gibbs- freie Energie der Reaktion bei Standardzuständen erfüllt eine van't-Hoff-Formularität

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ, \quad K_{\text{eq}}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}\right),$$

mit angenommenen Konstanten  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$ . Die Aufgabe verwendet exemplarische Werte (ungefährer Rahmen, keine Lösung erforderlich):

-  $\Delta H^\circ = -40 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta S^\circ = -0.100 \text{ kJ/(mol K)}$ .

Aufgabe: - Formulieren Sie  $\Delta G^\circ(T)$  und  $K_{\text{eq}}(T)$  explizit. - Berechnen Sie  $K_{\text{eq}}$  bei  $T = 700 \text{ K}$  und  $T = 900 \text{ K}$  (lassen Sie die Berechnung in den Durchführungsschritten). Diskutieren Sie, wie sich Änderungen der Temperatur auf das Gleichgewicht auswirken. - Skizzieren Sie allgemein, wie sich das Gleichgewicht bei Druckänderungen auswirken würde (ohne numerische Berechnung): Welche Richtung wird durch höheren Druck begünstigt, und warum?

## Aufgabe 2: Fallstudie aus der Praxis – Systematisches Vorgehen bei industriellen Gleichgewichtsprozessen

In industriellen Trenn- bzw. Reaktionsprozessen wird oft auf vereinfachte Modelle zurückgegriffen, um Gleichgewichtsgrößen zu schätzen und Prozessverläufe zu planen. Wählen Sie eine reale oder plausible Fallstudie aus dem Bereich Mehrstoff-/Mehrphasen-Gleichgewichte oder Reaktionsgleichgewichte. Beantworten Sie die folgenden Punkte:

### a) Problemformulierung und Modellwahl

- Beschreiben Sie kurz das gewählte System (z. B. Dampf-Liquid-Gleichgewicht, Mehrphasen-Gleichgewicht oder Reaktionsgleichgewicht in einer Gasphase). Welche Phasen sind beteiligt? Welche Annahmen (Ideallösung, idealer Dampf, konstanter Druck) legen Sie zugrunde? Welche Größen sollen berechnet werden?

### b) Gleichungsaufbau

- Formulieren Sie die Gleichgewichtsbedingungen (z. B. Raoult'sches Gesetz, Diederichs-Verteilung, van't-Hoff für das Reaktionsgleichgewicht) als Gleichungssystem. Definieren Sie alle Unbekannten (z. B. Phasenanteile, Phasenkompositionen, Reaktionsausbeuten). Halten Sie die Struktur so offen, dass eine Lösung möglich ist, auch wenn Sie numerische Werte später ergänzen.

### c) Lösungsweg und Interpretation

- Beschreiben Sie einen sinnvollen Lösungsweg (analytisch, numerisch oder iterativ). Welche Größen dienen als Eingangsdaten (Temperatur, Druck, Sättigungsdrücke, Verteilungskoeffizienten, Reaktionsenthalpien)? Welche Schritte folgen der Umsetzung? Welche Randfälle kennen Sie (z. B. rein ideale Verhältnisse, Phasenverschiebung, Kommunikationsfehler im Feed)?

### d) Literaturbezug und Hinweise zur Praxis

- Geben Sie mindestens eine kurze Einschätzung ab, wie reale Prozessdaten (Messwerte, Stabilitätskriterien, Experimentaldaten) zur Validierung des Modells genutzt werden könnten. Welche Literaturtypen wären hilfreich (Handbücher, Datenbanken, wissenschaftliche Arbeiten) und auf welche Sprache richten sich potenzielle Recherchen?

Hinweis: Geben Sie hier keine Lösungen an. Ziel ist die Formulierung des Problems, der relevanten Gleichungen und der Vorgehensweise, nicht die Berechnungsergebnisse.

# Lösungen

## Lösung zu Aufgabe 1

### a) Lösung:

Aus den Randbedingungen des Dampf-Liquid-Gleichgewichts eines binären Gemischs (A–B) mit Raoult'schem Gesetz folgt

$$P_{\text{tot}} = x_A P_A^* + x_B P_B^*, \quad y_A = \frac{x_A P_A^*}{P_{\text{tot}}}, \quad x_B = 1 - x_A.$$

Die Lösungsgröße  $x_A$  ergibt sich direkt aus der ersten Gleichung

$$P_{\text{tot}} = x_A P_A^* + (1 - x_A) P_B^* = P_B^* + x_A (P_A^* - P_B^*),$$

also

$$x_A = \frac{P_{\text{tot}} - P_B^*}{P_A^* - P_B^*}.$$

Mit den gegebenen Werten

$$P_{\text{tot}} = 1.00 \text{ bar}, \quad P_A^* = 2.00 \text{ bar}, \quad P_B^* = 0.80 \text{ bar}$$

ergibt sich

$$x_A = \frac{1.00 - 0.80}{2.00 - 0.80} = \frac{0.20}{1.20} = 0.1667 \approx 0.167, \quad x_B = 0.833.$$

Für die Dampf-Spotwerte

$$y_A = \frac{x_A P_A^*}{P_{\text{tot}}} = \frac{0.1667 \times 2.00}{1.00} = 0.333 \quad (\text{und } y_B = 1 - y_A = 0.667).$$

Bedingung für eine gültige Lösung  $0 \leq x_A \leq 1$ : Sei  $P_A^* > P_B^*$  (wie hier). Dann existiert eine Lösung mit

$$\min(P_A^*, P_B^*) \leq P_{\text{tot}} \leq \max(P_A^*, P_B^*),$$

und zwar genau dann, wenn  $0 \leq x_A \leq 1$  gilt. Falls  $P_{\text{tot}}$  außerhalb dieses Intervalls liegt, würden sich  $x_A$  bzw.  $x_B$  außerhalb des Bereichs  $[0,1]$  befinden (physikalisch nicht sinnvoll).

### b) Lösung:

Gegeben sind die Verteilungskoeffizienten

$$D_A = \frac{x_A^{(L1)}}{x_A^{(L2)}} = 4.0, \quad D_B = \frac{x_B^{(L1)}}{x_B^{(L2)}} = 0.5, \quad D_C = \frac{x_C^{(L1)}}{x_C^{(L2)}} = 1.0,$$

und die Gesamtmikro-Verteilung des Feed-Gemischs

$$x_A^0 = 0.40, \quad x_B^0 = 0.35, \quad x_C^0 = 0.25.$$

Gesucht sind die Phasenmengenfaktoren  $f_{L1}$  und  $f_{L2}$  sowie die Phasenkompositionen  $(x_A^{(L1)}, x_B^{(L1)}, x_C^{(L1)})$  bzw.  $(x_A^{(L2)}, x_B^{(L2)}, x_C^{(L2)})$ .

Zunächst schreiben wir die Abhängigkeiten aus der Verteilungsbeziehung

$$x_i^{(L1)} = D_i x_i^{(L2)} \quad (i = A, B, C).$$

Aus der Massenbilanz

$$x_i^0 = f_{L1} x_i^{(L1)} + f_{L2} x_i^{(L2)}, \quad f_{L1} + f_{L2} = 1$$

folgt

$$x_i^0 = x_i^{(L2)} (f_{L1} D_i + f_{L2}) \Rightarrow x_i^{(L2)} = \frac{x_i^0}{f_{L1} D_i + f_{L2}}.$$

Da alle drei Komponenten dieselbe  $f_{L1}$  (mit  $f_{L2} = 1 - f_{L1}$ ) tragen, muss die Normalisierung

$$\sum_i x_i^{(L2)} = 1$$

gelöst werden:

$$\sum_i \frac{x_i^0}{f_{L1} D_i + (1 - f_{L1})} = 1.$$

Dergleichung mit den gegebenen Werten ( $D_A = 4$ ,  $D_B = 0.5$ ,  $D_C = 1.0$ ,  $x^0 = (0.40, 0.35, 0.25)$ ) wird zu

$$\frac{0.40}{1 + 3f_{L1}} + \frac{0.35}{1 - 0.5f_{L1}} + 0.25 = 1.$$

Die linke Seite minus 1 ergibt

$$F(f_{L1}) = \frac{0.40}{1 + 3f_{L1}} + \frac{0.35}{1 - 0.5f_{L1}} + 0.25 - 1.$$

Es lässt sich zeigen, dass

$$F(0) = \frac{0.40}{1} + \frac{0.35}{1} + 0.25 - 1 = 0,$$

somit ist  $f_{L1} = 0$  eine Lösung. Da  $f_{L1} = 0$  eine Degeneration zu einer einzigen Flüssigkeit (L2) bedeutet, existiert mit den gegebenen Daten kein eindeutig multiphasiges Phasenbild mit beiden Phasen ( $f_{L1} > 0$ ,  $f_{L2} > 0$ ).

Folglich ergibt sich

$$f_{L1} = 0, \quad f_{L2} = 1, \quad x_A^{(L2)} = 0.40, \quad x_B^{(L2)} = 0.35, \quad x_C^{(L2)} = 0.25,$$

wobei die Phase L1 in dieser Lösung nicht vorhanden ist (parametrisch wäre, die Gleichungen mit einer anderen Feed-Zusammensetzung oder anderen Verteilungskoeffizienten zu lösen, um eine echte Zwei-Phasen-Lösung zu erhalten).

Praktisch bedeutet dies: Die gegebene Feedsituation erlaubt nach diesen Verteilungsdaten keine stabile Gleichgewichts-Tieflinie mit zwei nichtmischbaren Flüssigkeiten; weitere Informationen bzw. zusätzliche Gleichgewichtsbeziehungen (z. B. konkrete VLE-Gleichungen für beide Phasen bzw. Interaktionsparameter) wären nötig, um  $f_{L1} > 0$  eindeutig zu bestimmen.

### c) Lösung:

Gleichgewichtsmodell für eine gasförmige Reaktion  $A \rightleftharpoons B + C$  (isotherm, konstante Temperatur)

Gegeben seien die van't-Hoff-Beziehungen

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ, \quad K_{\text{eq}}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}\right),$$

mit konstanten Größen  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$ . Gegebene Werte (Rahmen)

$$\Delta H^\circ = -40 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta S^\circ = -0.100 \text{ kJ/(mol K)}.$$

### Formulierungen:

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -40 \text{ kJ/mol} - T(-0.100 \text{ kJ/(mol K)}) = -40 \text{ kJ/mol} + 0.100 T \text{ kJ/mol},$$

$$K_{\text{eq}}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}\right), \quad R = 8.314 \text{ J/(mol K)} = 0.008314 \text{ kJ/(mol K)}.$$

### Berechnung bei gegebenen Temperaturen:

- Bei  $T = 700 \text{ K}$ :

$$\Delta G^\circ(700) = -40 + 0.100 \cdot 700 = -40 + 70 = 30 \text{ kJ/mol},$$

$$K_{\text{eq}}(700) = \exp\left(-\frac{30}{0.008314 \cdot 700}\right) = \exp\left(-\frac{30}{5.8198}\right) = \exp(-5.152) \approx 5.8 \times 10^{-3}.$$

- Bei  $T = 900 \text{ K}$ :

$$\Delta G^\circ(900) = -40 + 0.100 \cdot 900 = -40 + 90 = 50 \text{ kJ/mol},$$

$$K_{\text{eq}}(900) = \exp\left(-\frac{50}{0.008314 \cdot 900}\right) = \exp\left(-\frac{50}{7.4826}\right) = \exp(-6.683) \approx 1.25 \times 10^{-3}.$$

**Diskussion:** Mit steigendem Temperaturwert steigt  $\Delta G^\circ(T)$  (hier von 30 kJ/mol auf 50 kJ/mol), wodurch  $K_{\text{eq}}(T)$  abnimmt. Der Gleichgewichtsstand verschiebt sich damit zugunsten der linken Seite (A), d.h. zu weniger Produktmolekülen B und C, was dem exothermen Charakter der Reaktion ( $-\Delta H^\circ$ ) bei steigender Temperatur entspricht (Le-Chatelier).

**Skizze des Druckverhaltens (allgemein):** Für das Gasphasen-Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons B + C$  mit Änderung der Gesamtteilchenzahl  $\Delta n_g = (+1)$  verschiebt eine Druckerhöhung das Gleichgewicht in Richtung der Phase mit weniger Gasphase-Anteilen, hier also Richtung A (linke Seite). Eine Drucksenkung verschiebt das Gleichgewicht Richtung B + C (Produkte). Das Verhältnis wird durch die Abhängigkeit von der freien Energie und der Aktivierungs-/Gibbs-Gleichgewichtszustände bestimmt; explizite Kinetikgrößen werden hier nicht benötigt.

## Lösung zu Aufgabe 2

### a) Problemformulierung und Modellwahl (Lösung):

- Systemwahl: Dampf-Liquid-Gleichgewicht (VLE) in einem sauerstoff-/wasser-/alkoholgemisch? (Beispielhaft: Ethanol-Wasser oder ein äquivalentes Binärobjekt) unter konstanter Temperatur und Druck. Phasen beteiligt: eine oder mehrere Flüssigkeiten (L1, L2, ggf. L3) sowie Dampf V. Annahmen: ideale Lösung in den Flüssigkeiten (Raoult'sches Gesetz), idealer Dampf (Dampfgesetze) oder einfache Verteilungsmodelle; Gleichgewichtsgrößen, die berechnet werden sollen, umfassen die Phasenanteile ( $f_{L1}, f_{L2}, f_V$ ) sowie die Phasenkompositionen ( $x_i^{(L1)}, x_i^{(L2)}, x_i^{(V)}$ ) und ggf. Dampfdruckgesetze. - Größen: Phasenmengenfaktoren, Phasenkompositionen, Verdampfungsanteile, ggf. Sättigungsdampfdrucke, Verteilungskoeffizienten, Temperatur T und Druck P.

**b) Gleichungsaufbau (Lösung):**

- Phasenfraktionen:  $f_{L1} + f_{L2} + f_V = 1$  (bei drei Phasen). - Für jeden Bestandteil  $i$  (z. B. A, B, C) gilt die Massenbilanz (über alle Phasen):

$$x_i^0 = f_{L1} x_i^{(L1)} + f_{L2} x_i^{(L2)} + f_V x_i^{(V)},$$

mit  $\sum_i x_i^{(L1)} = \sum_i x_i^{(L2)} = \sum_i x_i^{(V)} = 1$  innerhalb der jeweiligen Phase, und  $f_{L1} + f_{L2} + f_V = 1$ .  
 - Gleichgewichtsbeziehungen (Raoult'sches Gesetz, idealer Dampf): - Für jede Flüssigkeit, die mit der Dampfphase im Gleichgewicht steht (L1, L2), gilt

$$y_i^{(V)} = \frac{x_i^{(V)}}{P} P_i^*, \quad P = \sum_i y_i^{(V)} P = \sum_i x_i^{(k)} P_i^*, \quad k \in \{L1, L2\},$$

was je nach Modell modifiziert wird; alternativ gängig ist:

$$P_{\text{tot}} = \sum_i x_i^{(Lk)} P_i^*(T), \quad y_i^{(V)} = \frac{x_i^{(Lk)} P_i^*(T)}{P_{\text{tot}}}, \quad k = L1, L2.$$

- Unbekannte:  $f_{L1}, f_{L2}, f_V$  (mit  $f_{L1} + f_{L2} + f_V = 1$ ) sowie die Phasenkompositionen ( $x_i^{(L1)}, x_i^{(L2)}, x_i^{(V)}$ ) und ggf. die Referenzwerte  $P_i^*(T)$ . - Struktur (offen gehalten): Setze die Beziehung  $x_i^{(L1)} = D_i x_i^{(L2)}$  (wie in der Aufgabenstellung) und benutze die Massenbilanz:

$$x_i^0 = f_{L1} x_i^{(L1)} + f_{L2} x_i^{(L2)} \quad (i = A, B, C), \quad f_{L1} + f_{L2} = 1.$$

Unter Einsetzen von  $x_i^{(L1)} = D_i x_i^{(L2)}$  erhält man

$$x_i^0 = x_i^{(L2)} (f_{L1} D_i + f_{L2}) \quad \Rightarrow \quad x_i^{(L2)} = \frac{x_i^0}{f_{L1} D_i + f_{L2}}.$$

Die Normalisierung in der Phase L2 verlangt

$$1 = \sum_i x_i^{(L2)} = \sum_i \frac{x_i^0}{f_{L1} D_i + f_{L2}}.$$

Dies liefert eine Gleichung in der einzigen Unbekannten  $f_{L1}$  (mit  $f_{L2} = 1 - f_{L1}$ ), die numerisch gelöst werden kann. Danach erhält man  $x_i^{(L2)}$  und  $x_i^{(L1)} = D_i x_i^{(L2)}$ .

**c) Lösungsweg und Interpretation (Lösung):**

- Vorgehen: - Verwende die Verteilungsbeziehungen  $x_i^{(L1)} = D_i x_i^{(L2)}$  und die Massenbilanzen  $x_i^0 = f_{L1} x_i^{(L1)} + f_{L2} x_i^{(L2)}$  mit  $f_{L1} + f_{L2} = 1$ . - Leite daraus  $x_i^{(L2)} = x_i^0 / (f_{L1} D_i + f_{L2})$  ab.  
 - Nutze die Normalisierung  $\sum_i x_i^{(L2)} = 1$  zur Bestimmung von  $f_{L1}$  (Zielgröße). - Danach erhält man  $x_i^{(L2)}$  und  $x_i^{(L1)}$  durch die obigen Formeln. - Eingangsgrößen: Temperatur  $T$ , Druck  $P$ , Sättigungsdampfdrucke  $P_i^*(T)$  bzw. deren Funktionen, Verteilungskoeffizienten  $D_i$ , feed-Komponentenanteile  $x_i^0$ . - Randfälle: Falls  $f_{L1} = 0$  oder  $f_{L2} = 0$  entsteht eine Degeneration zu einer einzigen Flüssigkeit; in diesem Fall liegen keine zwei Phasen vor. Allgemein kann es sein, dass bei bestimmten Feed-Zusammensetzungen kein echtes Zwei-Phasen-Gleichgewicht existiert (wie im numerischen Beispiel gezeigt). Um eine eindeutige Mehrphasen-Lösung zu erhalten, sind ggf. zusätzliche Gleichgewichtsbeziehungen oder andere Annahmen nötig (z. B. weitere Verteilungsmodelle, Interaktionsparameter, oder P-T-Abhängigkeiten).

**d) Literaturbezug und Hinweise zur Praxis (Lösung):**

- Praktische Validierung erfordert Messdaten aus realen Trennprozessen, z. B. Dampf-Liquid-Gleichgewicht in Tray- oder Packungssystemen, sowie Dick- oder Wilson-Modelle für Mehrphasen-Gleichgewichte. - Nützlich sind Handbücher und Datenbanken mit thermodynamischen Daten: - Handbücher zur thermodynamischen Datenlage (Dampfdruckdaten, Aktivitätskoeffizienten) in der Praxis (z. B. Perry's Handbook, CRC Handbook). - Datenbanken und Software für VLE/DLE-Modelle (NIST Chemistry WebBook, DIPPR-Datenbanken, SIGMA-ALDRICH/chemische Datenbanken). - Fachartikel zu Mehrphasen-Gleichgewichten, Tie-Line-Methoden und Distributionskoeffizienten, häufig in Englisch (z. B. Journal of Chemical Engineering Data, Fluid Phase Equilibria). - Sprachliche Ausrichtung: Typischerweise englischsprachige Primärquellen, ergänzend deutschsprachige Handbücher und Lehrbücher.

Hinweis: Ziel dieser Aufgabe ist die Formulierung des Problems, der relevanten Gleichungen und eines sinnvollen Lösungswegs; numerische Ergebnisse hängen von konkreten Daten (Temperatur, Druck,  $P_i^*(T)$ ,  $D_i$ ) ab.