

Probeklausur

Thermodynamik II

Universität: Technische Universität Berlin
Kurs/Modul: Thermodynamik II
Bearbeitungszeit: 120 Minuten
Erstellungsdatum: September 6, 2025



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

<https://study.AllWeCanLearn.com>

Thermodynamik II

Aufgabe 1.*Bearbeitungszeit: 120 Minuten*

(a) Wenden Sie die Gibbs-Phasenregel an. Geben Sie die Anzahl der Freiheitsgrade F für ein binäres System mit zwei Phasen bei gegebener Temperatur und Druck an. Verwenden Sie dazu die Formel $F = C - P + 2$ mit $C = 2$ und $P = 2$.

(b) Gegeben sei ein binäres System aus A und B, das sich bei T und P in zwei Phasen befindet. Die Zusammensetzungen sind

$$x_A^L = 0.60, \quad x_B^L = 0.40, \quad y_A^V = 0.15, \quad y_B^V = 0.85,$$

wobei L die flüssige Phase und V die Dampfphase bezeichnet ist. Die Gesamtsystemzusammensetzung beträgt

$$z_A = 0.40, \quad z_B = 0.60.$$

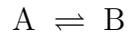
Berechnen Sie den Massenanteil f der Dampfphase im Gleichgewicht (Lever Rule).

(c) Erläutern Sie kurz, wie sich der Gleichgewichtszustand grundsätzlich ändert, wenn der Druck bei konstanter Temperatur erhöht wird. Welche Phasen können dann auftreten oder verschieben?

(d) Nennen Sie Bedingungen, unter denen in einem binären System bei gegebener Temperatur und Druck eine dritte Phase auftreten kann.

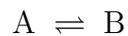
Aufgabe 2.
Reaktionsgleichgewicht in Gasphase

(a) Betrachten Sie die einfache Reaktion



mit dem Gleichgewichtsausdruck $K_p = \frac{p_B}{p_A}$. Bei $T = 298 \text{ K}$ sei $K_p = 0.50$. In einem geschlossenen Behälter bei diesem T liegt das Startverhältnis $n_A^0 = 1.0 \text{ mol}$, $n_B^0 = 0 \text{ mol}$ vor, das Volumen beträgt $V = 24.0 \text{ L}$. Bestimmen Sie die Gleichgewichtsanteile n_A und n_B sowie die Partialdrücke p_A und p_B .

(b) Gegeben sei die Reaktion



mit $K_p = 0.50$ bei $T = 298 \text{ K}$ und $n_A + n_B = 1.0 \text{ mol}$. Wie verhält sich K_p bei einer Temperaturerhöhung auf $T = 308 \text{ K}$ für eine Reaktionsenthalpie $\Delta H^\circ = -25 \text{ kJ mol}^{-1}$? Verwenden Sie die van't-Hoff-Beziehung $\ln\left(\frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$.

(c) Diskutieren Sie, wie sich eine Änderung des Drucks (abseits des Gesamtnahme-Volumens) auf das Gleichgewicht auswirkt, falls zusätzlich ein inertier Bestandteil D dem System zugeführt wird.

(d) Angenommen, die Reaktion verläuft exakt zweistufig same; Skizzieren Sie grob, wie sich n_A und n_B am Gleichgewicht unter Variation von K_p verändern würden, ohne konkrete Zahlen zu nennen.

Aufgabe 3.**Mehrstoff-Gleichgewichte in der Flüssigphase**

- (a) Ein dreikomponentiges System aus A, B und C bildet zwei Phasen in der Flüssigkeit. Gegeben seien die Massenmengen in Phase α : $n_A^\alpha = 1.0$ mol, $n_B^\alpha = 2.0$ mol, $n_C^\alpha = 0.5$ mol, und in Phase β : $n_A^\beta = 0.5$ mol, $n_B^\beta = 1.5$ mol, $n_C^\beta = 1.0$ mol. Bestimmen Sie die Gesamtmengen jeder Komponente und erläutern Sie, wie die Le-Teile-Linie das Gleichgewicht bestimmt.
- (b) Diskutieren Sie die Rolle des Gibbs-Gesetzes für zwei Phasen in einem Mehrstoffsystem.
- (c) Beschreiben Sie kurz, wie das Phasenverhalten eines gemischten Lösungsmittel-Systems durch Temperaturänderung beeinflusst wird.
- (d) Nennen Sie eine typische experimentelle Messgröße, mit der man das Phasenverhalten in einem mehrkomponentigen System charakterisieren kann.

Aufgabe 4.**Anwendung Prozessdesign**

(a) Gegeben ist die Reaktion



mit Standard-Gibbs-Energieänderung ΔG° bei 298 K. Es gilt $\Delta G^\circ = 4.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen der beteiligten Spezies in einer stöchiometrischen Lösung unter Annahme idealer Mischungen bei einer festen Temperatur. Formulieren Sie die Gleichgewichtsbedingung quantitativ.

(b) Ein Prozessdesign soll die Ausbeute der gewünschten Verbindung C maximieren. Diskutieren Sie, welche betriebliche Parameter (Temperatur, Druck, Molverhältnis von A zu B) sinnvoll angepasst werden können, um das Gleichgewicht zugunsten von C zu verschieben. Belegen Sie Ihre Aussagen mit dem Konzept des Gleichgewichtsverschiebens.

(c) Skizzieren Sie qualitativ den Einfluss eines additiven Lösungsmittels auf die Aktivierungsbarriere und das Gleichgewicht einer exothermen reversiblen Reaktion.

(d) Nennen Sie Kriterien, mit denen man kritisch zwischen klassischen Gleichgewichtsannahmen und realen Nicht-Gleichgewichtsprozessen in einer industriellen Anlage unterscheiden kann.

Lösungen

Aufgabe 1.**Lösung:****(a)** Gibbs-Phasenregel

$$F = C - P + 2, \quad C = 2, \quad P = 2 \Rightarrow F = 2.$$

Ergebnis: Es existieren $F = 2$ Freiheitsgrade (bei gegebener T und P bleiben zwei unabhängige Größen frei wählbar, z. B. die zwei Phasen-Zusammensetzungen).

(b) Lever-Rule für ein binäres System A–B mit zwei Phasen (L und V) Gegeben:

$$x_A^L = 0.60, \quad x_B^L = 0.40, \quad y_A^V = 0.15, \quad y_B^V = 0.85,$$

$$z_A = 0.40, \quad z_B = 0.60.$$

Für die Lever-Regel gilt

$$z_i = f x_i^L + (1 - f) y_i^V \quad (i = A, B).$$

Aus $i = A$:

$$0.40 = f(0.60) + (1 - f)(0.15) = 0.15 + 0.45f \Rightarrow 0.45f = 0.25 \Rightarrow f \approx 0.556.$$

Aus $i = B$ erhalten wir identisch:

$$0.60 = f(0.40) + (1 - f)(0.85) = 0.85 - 0.45f \Rightarrow f \approx 0.556.$$

Also: Der Massenanteil (Molanteil) der Dampfphase beträgt $f \approx 0.556$ (etwa 55.6%).

(c) Einfluss eines Druckanstiegs bei konstanter Temperatur Bei konstanter T verschieben sich Phasen-Grenzen in der P - x -Phase-Diagramm je nach Molvolumen der beteiligten Phasen. Grundsätzlich gilt: - Der Phase, die eine größere molares Volumen besitzt, wird durch Druck erhöht geschmälert; d. h. eine Gasphase (hohes molares Volumen) wird durch Druckanstieg begünstigt zu einer flüssigen Phase (Vapor condenses). - In einer Gas-Flüssig-Phasen-Region kann der Dampfanteil abnehmen; bei sufficiently hoher Druck kann der Dampf austrocknen (Vapor verschwindet) und nur eine Flüssigphase verbleiben. - Falls auch Feststoffe beteiligt sind (Zustandspunkt, perzeptive Punkte), können durch Druckänderung Feststoffe entstehen oder verschieben. Kurz: Der Druckanstieg bei konstanter Temperatur verschiebt die Phasen-Grenzen zugunsten der Phase mit geringerem Molvolumen; es kann zu einem Phasenbildungspunkt (z. B. Verdampfungs- oder Kondensationstriplepunkt) kommen; ggf. verschwindet eine Phase.

(d) Bedingungen für eine dritte Phase in einem binären System bei gegebener Temperatur und Druck Nach dem Gibbs-Regelwerk (mit $C = 2$) gilt für drei Phasen $P = 3$:

$$F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1,$$

d. h. nur eine Freiheitsgröße. Eine dritte Phase kann auftreten, wenn das System eine Dreiphasen-Region besitzt (z. B. eutektische oder peritektische Punkte) oder eine Phasen-Trennung in drei Phasen möglich ist (z. B. L1–L2–V oder L–S–V in Abhängigkeit von der Systemchemie). Allgemeinbedingungen: - chemische Potentiale der entsprechenden Komponenten müssen sich in allen drei Phasen gleichsetzen: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma$ für alle beteiligten Komponenten i . - Das Phasendiagramm muss eine Dreiphasen-Relation (Triple point/Triple line) enthalten; bei zwei Phasen gleichzeitig existiert keine dritte Phase.

Aufgabe 2.**Lösung:**

(a) Reaktionsgleichgewicht (Gasphase): $A \rightleftharpoons B$, $K_p = p_B/p_A$, $T = 298 \text{ K}$, $K_p = 0.50$. Gegeben: geschlossener Behälter, $V = 24.0 \text{ L}$, $n_A^0 = 1.0 \text{ mol}$, $n_B^0 = 0 \text{ mol}$. Extens-Verfahren: $A \rightarrow B$ um Größe ξ reagiert. Dann

$$n_A = 1.0 - \xi, \quad n_B = \xi, \quad n_{\text{tot}} = 1.0.$$

Gesamtpaketdruck

$$P = \frac{n_{\text{tot}}RT}{V} = \frac{(1.0)(0.082057 \text{ L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1})(298 \text{ K})}{24.0 \text{ L}} \approx 1.020 \text{ atm}.$$

Anteilverhältnisse:

$$p_A = x_A P = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}} P = \frac{1 - \xi}{1.0} P, \quad p_B = x_B P = \frac{n_B}{n_{\text{tot}}} P = \frac{\xi}{1.0} P.$$

Gleichgewicht $K_p = p_B/p_A$ gibt

$$\frac{\xi}{1 - \xi} = K_p = 0.50 \quad \Rightarrow \quad \xi = \frac{0.5}{1 + 0.5} = \frac{1}{3} \approx 0.333 \text{ mol}.$$

Daraus:

$$n_A = 1.0 - \xi = 0.667 \text{ mol}, \quad n_B = \xi = 0.333 \text{ mol}.$$

Partialdrücke:

$$p_A = (1 - \xi)P \approx 0.667 \times 1.020 \approx 0.680 \text{ atm}, \quad p_B = \xi P \approx 0.333 \times 1.020 \approx 0.340 \text{ atm}.$$

(b) Temperaturerhöhung von 298 K auf 308 K für $\Delta H^\circ = -25 \text{ kJ mol}^{-1}$. Van't-Hoff-Beziehung:

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Mit $\Delta H^\circ = -25 \text{ kJ mol}^{-1}$ gilt $-\Delta H^\circ/R = 25000/8.314 \approx 3008 \text{ K}$.

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = \frac{1}{308} - \frac{1}{298} \approx -1.0896 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1},$$

$$\ln \frac{K_p(308)}{K_p(298)} \approx 3008 \times (-1.0896 \times 10^{-4}) \approx -0.328.$$

$$\Rightarrow \frac{K_p(308)}{K_p(298)} \approx e^{-0.328} \approx 0.72.$$

Mit $K_p(298) = 0.50$ folgt

$$K_p(308) \approx 0.50 \times 0.72 \approx 0.36.$$

(c) Einfluss von Druckänderung bei Zugabe eines Inertgas D (neben dem Gesamtnahme-Volumen) Für die Reaktion $A \rightleftharpoons B$ gilt $K_p = p_B/p_A$ und ist eine Funktion der Temperatur. Bei Zugabe eines Inertgases ohne Änderung der Temperatur ändert sich - das Verhältnis der Beteiligungen (p_B/p_A) nicht direkt, wenn sich die Molenbrüche der reagierenden Spezies nicht ändern. Das Inertgas diluiert das System, erhöht aber den Gesamtdruck; die Gleichgewichtsverschiebung hängt in erster

Linie von Δn_g ab. - Für $\Delta n_g = 0$ (1:1-Stöchiometrie) bleibt die Gleichgewichtslage bei gegebener T weitgehend unverändert; die Partialdrücke erhöhen sich proportional zum Gesamtdruck, das Verhältnis p_B/p_A bleibt durch K_p bestimmt.

(d) Grobe qualitative Skizze für Variation von K_p (zweistufige Annahme) - Wenn K_p steigt (Größeres rechtsgerichtetes Gleichgewicht, mehr B): n_A nimmt ab, n_B nimmt zu, die Stoffmenge des Produkts C steigt entsprechend; der Gleichgewichtszustand verschiebt sich entlang der Gleichgewichtskurve in Richtung mehr B. - Wenn K_p sinkt (Verschiebung nach links): n_A steigt, n_B sinkt; der Gleichgewichtspunkt wandert in Richtung mehr A. - Formal: Für das einfache Fallbeispiel mit Gesamtanzahl konstant gilt $p_B/p_A = K_p$ und bei konstanter Gesamtzahl führt K_p zu $\xi = K_p/(1 + K_p)$; damit steigt ξ mit K_p monoton an.

Aufgabe 3.

Lösung:

(a) Drei-Komponenten-System (A, B, C), zwei Phasen α und β in der Flüssigkeit. Gegeben:

$$n_A^\alpha = 1.0, \quad n_B^\alpha = 2.0, \quad n_C^\alpha = 0.5, \quad n_A^\beta = 0.5, \quad n_B^\beta = 1.5, \quad n_C^\beta = 1.0.$$

Gesamt mengen:

$$n_A^{\text{tot}} = 1.0 + 0.5 = 1.5 \text{ mol}, \quad n_B^{\text{tot}} = 2.0 + 1.5 = 3.5 \text{ mol}, \quad n_C^{\text{tot}} = 0.5 + 1.0 = 1.5 \text{ mol}.$$

Gesamtzusammensetzung (Molbruchteile der Gesamt mole):

$$z_A = \frac{1.5}{6.5} \approx 0.231, \quad z_B = \frac{3.5}{6.5} \approx 0.538, \quad z_C = \frac{1.5}{6.5} \approx 0.231.$$

Einphasiges Gleichgewicht wird durch eine Le-Teile-Linie bestimmt, deren Endpunkte die Zusammensetzungen der Phasen α und β sind:

$$x^\alpha = \left(\frac{1.0}{3.5}, \frac{2.0}{3.5}, \frac{0.5}{3.5} \right) = (0.2857, 0.5714, 0.1429),$$

$$x^\beta = \left(\frac{0.5}{3.0}, \frac{1.5}{3.0}, \frac{1.0}{3.0} \right) = (0.1667, 0.5000, 0.3333).$$

Die Gesamtzusammensetzung liegt auf der Le-Teile-Linie:

$$z_i = f x_i^\alpha + (1 - f) x_i^\beta, \quad i = A, B, C.$$

Für A:

$$0.231 = f (0.2857) + (1 - f) (0.1667) = 0.1667 + 0.1190 f \quad \Rightarrow \quad f \approx 0.537.$$

Damit liegen grob 53.7% der Gesamt mengen in Phase α und 46.3% in Phase β . Die Endpunkte der Le-Teile-Linie und der Gesamtanzahl definieren die Balance der Phaseninhalte.

(b) Rolle des Gibbs-Gesetzes für zwei Phasen in Mehrstoffsystemen In einem zwei-Phasen-Mehrstoffsystem ($P = 2$) gilt

$$F = C - P + 2 = C.$$

Es ergibt sich damit, dass für festgelegte T und P die Anzahl der Freiheitsgrade gleich der Anzahl der Komponenten C ist. Die Zustandsgrößen beider Phasen müssen so zusammenpassen, dass für jeden Bestandteil i das chemische Potential in beiden Phasen gleich ist:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, \dots, C).$$

Damit ergeben sich C Gleichungen, die die Phasen-Gleichgewichte festlegen. Die Le-Verfahren-Verknüpfung

$$z_i = f x_i^\alpha + (1 - f) x_i^\beta$$

erzeugt eine Zieh-Linie (Tie-Line) zwischen den Phasen im C -dimensionalen Zusammensetzungsraum.

(c) Temperatureinfluss auf das Phasenverhalten eines Mischlösungssystems Die Temperatur verändert die Gibbs-Energie des Mischens $G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$. Typische Folgerungen: - Falls die Mischbarkeit endotherm ist ($\Delta H_{\text{mix}} > 0$) kann Erhöhung der Temperatur die Mischbarkeit verbessern (UCST- oder LCST-Verhalten ist systemabhängig). - Falls die Mischbarkeit exotherm ist ($\Delta H_{\text{mix}} < 0$) kann Erhöhung der Temperatur zu Phasenbildung führen (z. B. LCST-Verhalten). - Allgemein verschiebt sich die Phasengrenze bei Temperaturänderung; es können neue Phasenkonstellationen auftreten oder existierende Phasen verschwinden (z. B. Entstehung oder Auflösen einer zweiten Flüssigphase). Für konkrete Systeme ist das Vorzeichen von ΔH_{mix} und die Entropieänderung ΔS_{mix} ausschlaggebend.

(d) Kriterien für eine dritte Phase in binärem System Wie in (a)–(c) beschrieben, treten drei Phasen dann auf, wenn eine Dreiphasen-Relation existiert (T-P-Chance) und das Gibbs-Gesetz drei Phasen gleichzeitig zulässt ($P = 3, F = 1$). Typische Beispiele sind eutektische oder peritektische Punkte, oder Situationen mit immisciblen Phasen wie L1–L2–V oder L–S–S. Die Bedingung lautet: Gleichwertigkeit der chemischen Potentiale aller Komponenten in allen drei Phasen:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma \quad (i = A, B, \dots).$$

Aufgabe 4.

Lösung:

(a) Reaktion: $A + B \rightleftharpoons C$ mit $\Delta G_{298}^\circ = 4.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Gleichgewichtskonstante (Idealzustand, Konzentrationen in mol/L, bei festem T):

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{4.0 \times 10^3}{8.314 \times 298}\right) \approx \exp(-1.62) \approx 0.20.$$

Unter der Annahme einer stöchiometrischen Lösung (Anfangsverhältnis A:B = 1:1, Gesamtmenge n_0 ; Reaktion verläuft mit Extent ξ):

$$n_A = n_B = n_0 - \xi, \quad n_C = \xi, \quad V = \text{const.}$$

Die Konzentrationen sind $c_A = (n_0 - \xi)/V$, $c_B = (n_0 - \xi)/V$, $c_C = \xi/V$. Die Gleichgewichtskonstante lautet

$$K = \frac{c_C}{c_A c_B} = \frac{(\xi/V)}{[(n_0 - \xi)/V]^2} = \frac{\xi V}{(n_0 - \xi)^2}.$$

Damit ist die Gleichgewichtsbedingung

$$K (n_0 - \xi)^2 = \xi V.$$

Diese Gleichung löst sich explizit zu

$$u \equiv n_0 - \xi \quad \Rightarrow \quad K u^2 + V u - V n_0 = 0,$$

$$u = \frac{-V + \sqrt{V^2 + 4KVn_0}}{2K}, \quad \xi = n_0 - u.$$

Beispielhafte Illustration (typische Werte; zur Demonstration): Nehmen Sie $n_0 = 1.0$ mol und $V = 1.0$ L. Mit $K \simeq 0.20$ ergibt sich

$$u = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4(0.20)(1.0)}}{2(0.20)} \approx \frac{-1 + \sqrt{1.80}}{0.40} \approx \frac{-1 + 1.342}{0.40} \approx 0.855,$$

$$\xi = n_0 - u \approx 0.145 \text{ mol.}$$

Daraus:

$$n_A = n_B \approx 0.855 \text{ mol}, \quad n_C \approx 0.145 \text{ mol}, \quad c_A = c_B \approx 0.855 \text{ M}, \quad c_C \approx 0.145 \text{ M},$$

und $K \approx c_C/(c_A c_B) \approx 0.145/(0.855^2) \approx 0.20$ bestätigt.

(b) Temperaturabhängigkeit von K_p wie in Aufgabe 2(b) erläutert: Bei T -Zunahme von 298 K auf 308 K (mit $\Delta H^\circ = -25 \text{ kJ mol}^{-1}$) nimmt K_p ab (ca. von 0.50 auf ca. 0.36).

(c) Einfluss des zusätzlichen Inert-Gases D Analog zu Aufgabe 2(c): bleibt die Gleichgewichtslage (in Bezug auf Konzentrationen/Ausbeuten der beteiligten Spezies) bei konstanter Temperatur weitgehend unverändert, sofern $\Delta n_g = 0$ gelten kann. Inertgas verändert lediglich den Gesamtdruck und dilutiert die Konzentrationen, nicht aber das Gleichgewicht im Sinne von K_p und dem Verhältnis p_B/p_A .

(d) Grafische qualitative Veränderung von n_A und n_B bei Variation von K_p - Zunahme von K_p (Reaktion stärker nach rechts): n_B steigt, n_A sinkt; das System verschiebt sich in Richtung mehr B (Genauigkeit: $\xi = K_p/(1 + K_p)$ bei fixierter Gesamtmenge). - Abnahme von K_p : n_A steigt, n_B sinkt; das Gleichgewicht verschiebt sich zu mehr A. Es ist eine monotone Abhängigkeit: größere K_p bedeutet stärkere Bildung von Produkt C (hier B) relativ zu A.