

# Lernzettel

## Thermodynamik II

**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

**Lernzettel: Thermodynamik II**

**(1) Grundlagen und Zielsetzung.** Die Thermodynamik II befasst sich mit der Berechnung von Phasen- und Reaktionsgleichgewichten sowie deren Anwendung in verfahrens- und energietechnischen Anlagen. Zentrale Konzepte sind chemische Potentiale, das Phasenregel (Gibbs' Phasenregel) und Gleichgewichtsbedingungen. Wichtige Formeln werden in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und der Zusammensetzung verwendet.

**(2) Mehrphasen- und Mehrkomponenten-Gleichgewicht.** Für ein System mit mehreren Komponenten  $i$  in zwei oder mehr Phasen  $\alpha, \beta$  gilt grundsätzlich das Gleichgewicht der chemischen Potentiale:

$$\mu_i^\alpha(T, p, \{x_j^\alpha\}) = \mu_i^\beta(T, p, \{x_j^\beta\}) \quad \text{für alle } i \text{ bzw. Phasen.}$$

**Bedingungen in einer Phase.** In einer Phase, z. B. einer Flüssigphase, können Aktivitäten definiert werden:

$$a_i^\phi = \gamma_i^\phi x_i^\phi \quad (\text{Liquidphase, ideal oder mit Aktivität}).$$

**Raoult'sches Gesetz (ideale Lösung, Flüssigphase).**

$$p_i = x_i P_i^{\text{sat}}(T), \quad \sum_i x_i = 1.$$

**Gasphase (ideales Gasgemisch).**

$$p_i = y_i P, \quad \sum_i y_i = 1.$$

**Allgemein.** Zwei-Phasen-Gleichgewicht erfordert  $\mu_i$  in allen Phasen gleich, was in Praxis oft durch Gleichungssysteme ausgedrückt wird (Löser nötig, z. B. Näherungsverfahren).

**Phasenregel (Gibbs' Phasenregel).** Für  $C$  Komponenten und  $P$  Phasen gilt:

$$F = C - P + 2$$

$F$  = Freiheitsgrade (Anzahl unabhängiger Größen, die  $T, p$  und Zusammensetzung festlegen können).

**(3) Reaktionsgleichgewicht.** Für eine allgemeine Reaktion

$$\sum_i \nu_i A_i \rightleftharpoons 0$$

mit stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  gilt der Reaktionsquotient

$$Q = \frac{\prod_i a_i^{\nu_i, \text{Produkte}}}{\prod_i a_i^{\nu_i, \text{Reaktanten}}}.$$

Im Gleichgewicht gilt  $Q = K(T)$ . Zusammenhang mit der freien Enthalpie:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad \text{und bei Gleichgewicht } \Delta_r G = 0 \Rightarrow K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right).$$

**Idealität und Gleichgewicht.** In Gasen gilt oft  $a_i \approx y_i$ ; in Lösungen gilt  $a_i \approx \gamma_i x_i$ .

**Kirchhoff-Gleichung (Temperaturabhängigkeit von  $K$ ).**

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}.$$

Integration liefert  $K(T)$  aus einer Referenztemperatur.

**(4) Energie- und Stoffbilanzen.**

- Erster Hauptsatz (geschlossene oder offene Systeme):

$$dU = \delta Q - \delta W.$$

Arbeit kann je nach Systemgrenze Fluss- oder Druck-Arbeit sein.

- Enthalpie  $H = U + PV$ ; bei konstantem Druck gilt

$$\delta Q_p = dH.$$

- Phasenübergänge (Latentwärmern):

$$\Delta H_{\text{fus}}, \quad \Delta H_{\text{vap}}.$$

- Mischungsenthalpie:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_i n_i \left[ h_i - \int_{T_{\text{ref}}}^T C_{p,i}(T') dT' \right].$$

**(5) Praxisorientierte Rechenbeispiele (Übungsorientiert).**

Beispiel A: Isothermes Isobar-Phasenumschlag-Problem (Binary-Vapor-Liquid Equilibrium)

- Gegeben:  $T, P, P_i^{\text{sat}}(T)$  für  $i = A, B$ . System besteht aus einer flüssigen Phase und einer Dampfphase. - Gesucht: Zusammensetzung der Flüssigkeit  $x_A, x_B$  und der Dampfzusammensetzung  $y_A, y_B$ . - Vorgehen: 1)  $p_A = x_A P_A^{\text{sat}}(T)$ ;  $p_B = x_B P_B^{\text{sat}}(T)$ . 2)  $P = p_A + p_B$ . 3)  $y_A = p_A/P$ ,  $y_B = p_B/P$ . 4) Gleichgewicht erfordert  $\mu_A^L = \mu_A^V$  und  $\mu_B^L = \mu_B^V$  (Berücksichtige Aktivität in der Flüssigkeit und  $y_i$  in der Dampfphase). - Hinweis: Vereinfachung durch ideale Annahmen ( $a_i^L \approx x_i, y_i \approx p_i/P$ ) erleichtert die Berechnung.

Beispiel B: Clapeyron-Gleichung ( $dP/dT$ ) bei Phasenwechsel

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{trans}}}{T \Delta V_{\text{trans}}}.$$

- Nutze bekannte Werte für  $\Delta H_{\text{trans}}$  und  $\Delta V_{\text{trans}}$ , um das Phasendiagramm grob abzuschätzen.

Beispiel C: Reaktionsgleichgewicht in wässriger Lösung - Für eine Reaktion  $A + B \rightleftharpoons C + D$  gilt

$$K(T) = \frac{a_C a_D}{a_A a_B}.$$

- Falls A,B in Lösung ideal verhalten,  $a_i \approx x_i$ ; bei Produkten ändern sich die Phasenanteile entsprechend dem Molenbruch.

**(6) Experimente, Literaturrecherche und Anwendung.** - Typische Experimente: Messung von Phasenverhalten, Bestimmung von  $P$ - $T$ - $x$ -Diagrammen, Kalorimetrie bei Phasenänderungen, Reaktionskinetik und Gleichgewichtsverhalten. - Literaturrecherche: Tabellen und Datenbanken zu thermodynamischen Größen (z. B.  $C_p$ ,  $\Delta H$ ,  $P^{\text{sat}}$ ); relevante Ressourcen: NIST, DECHEMA, wissenschaftliche Datenbanken. - Ziel: Verstehen der praktischen Relevanz von Gleichgewichten in Prozessanlagen, kritisch hinterfragen und ggf. alternative Rechenwege entdecken.

**(7) Übungs- und Vertiefungsaufgaben** - Aufgabe 1: Ein Zwei-Komponenten-System zeigt bei gegebener Temperatur und Druck ein Phasen-Gleichgewicht. Bestimme die Zusammensetzungen gemäß Raoult bzw. idealer Annahmen. - Aufgabe 2: Berechne bei konstanter  $T$  und variablem  $p$  das Gleichgewichtskonstante  $K(T)$  für eine gegebene Reaktion und interpretiere die Auswirkungen auf das Gleichgewicht. - Aufgabe 3: Bestimme die Freiheitsgrade  $F$  für ein dreikomponentiges System mit zwei Phasen.