

# Lernzettel

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

**Lernzettel: Thermodynamik II – Numerische Methoden zur Gleichgewichtsbestimmung****(1) Grundprinzip der Gleichgewichtsbestimmung.**

Der Gleichgewichtszustand eines verfahrenstechnischen Systems wird durch die Minimierung der Gibbs-Energie  $G$  bei gegebenem Temperatur  $T$ , Druck  $P$  und vorhandenen Stoffmengen beschrieben. Dabei wirken die Material- und Stoffbilanz-Einschränkungen als Nebenbedingungen der Optimierung.

**(2) Gibbs-Energie-Minimierung.**

Die Gibbs-Energie lässt sich schreiben als

$$G(T, P, \{n_i\}) = \sum_i n_i \mu_i(T, P, \{n_j\}_{j \neq i}),$$

wobei  $\mu_i$  das chemische Potential von Spezies  $i$  ist. Für eine ideale Lösung gilt typischerweise

$$\mu_i(T, P, \{n_j\}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i, \quad a_i = \gamma_i x_i \text{ (Aktivität)},$$

mit  $x_i$  der Molenfraktion und  $\gamma_i$  dem Aktivitätskoeffizienten.

**Gleichgewichtsbedingungen durch Minimierung**

Unter der Bedingung konstanter  $T$ ,  $P$  und der Massenbilanz führt die Minimierung von  $G$  zu den Gleichgewichtsbedingungen. Eine elegante Darstellung nutzt Lagrange-Multiplikatoren:

$$\mathcal{L} = G + \sum_k \lambda_k \left( \sum_i a_{ki} n_i - b_k \right),$$

und es gilt

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial n_i} = \mu_i + \sum_k \lambda_k a_{ki} = 0.$$

Ergebnis: In äquilibrierten Mehrphasen-Systemen gilt für alle  $i$ , die in zwei Phasen vorhanden sind,

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad \text{für alle Phasen } \alpha, \beta.$$

Diese Bedingung zusammen mit den Massenbilanzen bestimmt die Gleichgewichtszusammensetzungen.

**(3) Massenbilanz (Mehrphasensystem).**

Für jedes Spezies- $i$  gilt die Gesamtmole-Bilanz als

$$n_i^{\text{tot}} = \sum_{\alpha=1}^P n_i^{(\alpha)},$$

wobei  $n_i^{(\alpha)}$  die Molenanzahl von  $i$  in Phase  $\alpha$  ist. Die Phasenmoleanzahlen  $N^{(\alpha)} = \sum_i n_i^{(\alpha)}$  und die Molenfraktionen

$$y_i^{(\alpha)} = \frac{n_i^{(\alpha)}}{N^{(\alpha)}}, \quad \sum_i y_i^{(\alpha)} = 1$$

sind weitere Größen, über die die Bilanz gelöst wird. Die Bedingung der Massenbilanz muss zusammen mit den Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sein.

**(4) Konvergenzverfahren zur Lösung der Gleichungssysteme.**

Viele Gleichgewichtsprobleme führen zu nichtlinearen Gleichungssystemen  $F(z)=0$ . Typische Vorgehensweisen:

- Newton-Raphson-Verfahren (NR):

$$J(z^k) \Delta z^k = -F(z^k), \quad z^{k+1} = z^k + \Delta z^k,$$

wobei  $J(z) = \frac{\partial F}{\partial z}$  die Jacobimatrix ist. - Geführte Konvergenz durch Dämpfung:

$$z^{k+1} = z^k + \lambda^k \Delta z^k, \quad 0 < \lambda^k \leq 1,$$

wobei  $\lambda^k$  durch Linien-Suche festgelegt wird, um Nicht-Negativität und Fortschritt zu sichern. - Alternative: Sequentielle Aktualisierung (z. B. Gauss-Seidel-ähnlich) oder Block-NR bei großen systemspezifischen Strukturen. - Wichtige Praktiken: - gute initiale Vermutung (Phasefractions, Zusammensetzungen), - Regularisierung bei fastsingulären Jacobian-Matrizen, - Einhaltung von Nichtnegativitäts- und Summen-Bedingungen.

**(5) Beispiel: Gleichgewicht zweier Phasen in einem binären idealen System.**

System: zwei Phasen (L = Flüssigphase, V = Dampfphase), zwei Komponenten A und B, bei Temperatur T und Druck P.

Gleichgewichtsbedingungen

$$\mu_A^L = \mu_A^V, \quad \mu_B^L = \mu_B^V.$$

Für ideal gelöste Phasen gilt

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^{0,\alpha} + RT \ln y_A^\alpha, \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^{0,\alpha} + RT \ln y_B^\alpha, \quad \alpha \in \{L, V\}.$$

Massenbilanzen (Totalmole-Bilanz)

$$n_A^{\text{tot}} = N^L y_A^L + N^V y_A^V, \quad n_B^{\text{tot}} = N^L y_B^L + N^V y_B^V,$$

mit

$$y_A^L + y_B^L = 1, \quad y_A^V + y_B^V = 1.$$

Die unbekannten Größen sind typischerweise die Phasenmole Anzahlen  $N^L, N^V$  sowie die Phasenzusammensetzungen  $y_i^L, y_i^V$ . Diese Gleichungen werden durch das gewählte Konvergenzverfahren gelöst.

**Hinweise zur Praxis**

- Für reale Systeme müssen Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  oder Gleichgewichtstafeln verwendet werden.
- Bei Multi-Komponenten-/Multi-Phasen-Systemen ist die Anzahl der Gleichungen oft groß; gute Startwerte sind entscheidend.
- Überprüfe Reintegration von Energie- und Massen-Bilanzen, sowie Positivität der Phasenfraktionen.