

# Übungsaufgabe

Phasenverhalten in ideale und nicht-ideale  
Lösungen: Aktivität, Raoult-Henry-Gesetz und  
Aktivitätsmodelle (Margules, NRTL, UNIQUAC)

**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: Aktivität, Raoult-Henry-Gesetz und ideales vs. nicht-ideales Lösen

Dieses Teilthema behandelt das Phasenverhalten in Lösungen, wobei der Schwerpunkt auf Aktivität, Raoult-Henry-Gesetz und typischen Aktivitätsmodellen liegt. Bearbeiten Sie die folgenden Unteraufgaben.

a) Definieren Sie die Aktivität  $a_i$  einer Komponente  $i$  in einer Lösung und erläutern Sie den Unterschied zwischen idealer und realer Lösung. Formulieren Sie das Raoult-Gesetz und das Henry-Gesetz in übersichtlicher Form und geben Sie an, wann welches Gesetz gilt. Geben Sie außerdem die Beziehung  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$  an.

b) Ideale Binärlösung (A-B) bei Temperatur  $T$ . Die Lösung folgt Raoult'schem Gesetz. Gegeben:

$$p_i^* \quad (\text{Sättigungsdruck von Komponente } i), \quad x_A, x_B \quad (x_A + x_B = 1)$$

und

$$p_A^* = p_A^{*,\text{sat}}, \quad p_B^* = p_B^{*,\text{sat}}.$$

In einer bestimmten Mischung seien

$$x_A = 0.95, \quad x_B = 0.05, \quad p_A^{*,\text{sat}} = 40 \text{ kPa}, \quad H_B = 60 \text{ kPa}$$

gegeben. Berechnen Sie (ohne Lösung) die folgenden Größen: - Partialdrücke:  $p_A = x_A p_A^{*,\text{sat}}$  und  $p_B = x_B H_B$ . - Totales Druckniveau:  $P_{\text{tot}} = p_A + p_B$ . - Gaszusammensetzung (Dampfphasenanteile):  $y_A = p_A/P_{\text{tot}}$  und  $y_B = p_B/P_{\text{tot}}$ .

c) Henry-Gesetz-Grenze. Diskutieren Sie, wie sich das System in der Grenzregel  $x_B \rightarrow 0$  verhält, d.h. wie sich  $p_B$  verhält und welche Abweichungen gegenüber dem Raoult-Gesetz auftreten können. Formulieren Sie eine kurze, klare Begründung.

## Aufgabe 2: Aktivitätsmodelle in Mischungen – Margules, NRTL, UNIQUAC

In dieser Aufgabe werden Aktivitätskoeffizienten für Binärsysteme anhand typischer Modelle betrachtet. Verwenden Sie die unten angegebenen Parameter.

a) Margules-Modell (2-Gleichungen). Für eine Binärmischung A-B gilt:

$$\ln \gamma_A = A_{12} x_B^2, \quad \ln \gamma_B = A_{21} x_A^2.$$

Gegebene Parameter:  $A_{12} = 1.20$ ,  $A_{21} = 0.90$ . Bestimmen Sie die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_A$  und  $\gamma_B$  für  $x_A = 0.40$ ,  $x_B = 0.60$  (ohne Endwerte zu berechnen; geben Sie die Expressionsform an und zeigen Sie die Berechnungswege auf).

b) Margules-basierte Druckgleichungen. Unter Verwendung von  $\gamma_i$  aus Teil (a) berechnen Sie die Teil-Drucke

$$p_A = x_A \gamma_A p_A^{*,\text{sat}}, \quad p_B = x_B \gamma_B p_B^{*,\text{sat}},$$

mit  $p_A^{*,\text{sat}} = 50 \text{ kPa}$ ,  $p_B^{*,\text{sat}} = 30 \text{ kPa}$ . Geben Sie die Symbolik der Größen an; lösen Sie abzuwägen, ohne konkrete numerische Endwerte zu nennen.

c) Grenzfall und Übereinstimmung zu Raoult. Diskutieren Sie grob, in welchem Bereich der Zusammensetzung Margules dem idealen Verhalten nahekommt und welche Anpassungen (Skalierung der Parameter) sinnvoll erscheinen, um Abweichungen abzuschätzen.

## Aufgabe 3: NRTL- und UNIQUAC-Modelle

Dieses Aufgabenfeld deckt zwei weiterführende Aktivitätsmodelle ab. Gegeben seien typische Parameterwerte; verwenden Sie die entsprechenden Formeln aus der Vorlesung bzw. Skript.

a) NRTL (Zweistoff-System). Die NRTL-Gleichungen für zwei Komponenten (1 und 2) lassen sich zusammenfassen zu

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \frac{\tau_{21} G_{21}}{D_1}, \quad \ln \gamma_2 = x_1^2 \frac{\tau_{12} G_{12}}{D_2},$$

mit

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}), \quad G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21}), \quad D_1 = x_1 G_{11} + x_2 G_{21}, \quad D_2 = x_1 G_{12} + x_2 G_{22},$$

und  $G_{11} = G_{22} = 1$ . Wählen Sie

$$\alpha = 0.3, \quad \tau_{12} = 1.20, \quad \tau_{21} = 1.00.$$

Für  $x_1 = 0.40$ ,  $x_2 = 0.60$  und  $p_1^{*,\text{sat}} = 40$  kPa,  $p_2^{*,\text{sat}} = 25$  kPa sollen Sie: - die Werte von  $G_{12}, G_{21}, D_1, D_2$  bestimmen; -  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  ausrechnen (numerisch); - kurz diskutieren, wie sich die Ergebnisse bei einer Temperaturänderung  $T$  ändern würden, sofern die Parameter temperaturabhängig formbar sind.

b) UNIQUAC (Kombinations- und Residualanteil). Für eine Binärmischung A-B geben Sie an, dass der Gesamtaktivitätskoeffizient durch

$$\gamma_i = \gamma_i^C \gamma_i^R$$

bestimmt wird, wobei  $\gamma_i^C$  der Kombinationsanteil und  $\gamma_i^R$  der Residualanteil ist. Geben Sie die Typenparameter  $r_i, q_i$  und die gemischten Parameter (z.B.  $a_{ij}$ ) an, die üblicherweise in UNIQUAC verwendet werden. Nutzen Sie folgende Beispielwerte:

$$r_A = 0.92, \quad r_B = 1.08, \quad q_A = 1.40, \quad q_B = 1.25.$$

Setzen Sie  $x_A = 0.30$ ,  $x_B = 0.70$  und skizzieren Sie den Rechenweg zur Bestimmung von  $\gamma_A$  und  $\gamma_B$  anhand der UNIQUAC-Formeln (ohne konkrete numerische Endwerte hier auszurechnen). Verwenden Sie die Standardablaufpfade aus Ihrem Skript (Kombinations- und Residualanteil).

c) Vergleich von Modellen. Diskutieren Sie kurz Vor- und Nachteile der drei Modelle (Margules, NRTL, UNIQUAC) hinsichtlich Komplexität, Parametrisierung und typischer Genauigkeit für mehrkomponentige Systeme. Welche Modellwahl würden Sie für eine industrielle Prozessplanung bevorzugen, und welche Kriterien sollten danach priorisiert werden?

# Lösungen

# Lösung zu Aufgabe 1

## a) Definitionen und Grundkonzepte

- Aktivität einer Komponente  $i$  in einer Lösung:

$$a_i = \gamma_i x_i,$$

wobei  $\gamma_i$  der Aktivitätskoeffizient und  $x_i$  die Stoffmengenkonzentration (Molenbruch) von  $i$  ist.

- Ideale vs. reale Lösung:

- Ideale Lösung:  $\gamma_i = 1$  für alle Komponenten, d.h.  $a_i = x_i$  und damit  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ .
- Reale Lösung:  $\gamma_i \neq 1$ ; Aktivitätskoeffizienten modellieren Abweichungen vom idealen Verhalten.

- Raoult-Gesetz (für ideale Lösungen):

$$p_i = x_i p_i^*,$$

wobei  $p_i^*$  der Sättigungsdruck von Komponente  $i$  in reinem Zustand ist.

- Henry-Gesetz (für differentiell gelöste oder verdünnte Komponente):

$$p_i = x_i H_i,$$

wobei  $H_i$  die Henry-Konstante ist (typisch für sehr verdünnte Phasen  $i$  in Lösung).

- Zusammenhang mikroskopisch:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln(\gamma_i x_i).$$

**Hinweis:** In einer realen Mischung nähert sich das Gaumenverhalten (z. B. in Teilmengen) dem Raoult-Gesetz an, wenn das System annähernd ideal ist (kleine Abweichungen durch  $\gamma_i \neq 1$ ).

## b) Ideale Binärlösung (A–B) bei $T$ konstant; Raoult-Gesetz:

Gegeben:

$$p_i^*, \quad x_A + x_B = 1, \quad p_A^{*,\text{sat}} = 40 \text{ kPa}, \quad H_B = 60 \text{ kPa},$$

mit

$$x_A = 0.95, \quad x_B = 0.05.$$

Die geforderten Größen (Auswertung mit Gegebenem):

$$\begin{aligned} p_A &= x_A p_A^{*,\text{sat}} = 0.95 \times 40 = 38 \text{ kPa}, \\ p_B &= x_B H_B = 0.05 \times 60 = 3 \text{ kPa}, \\ P_{\text{tot}} &= p_A + p_B = 38 + 3 = 41 \text{ kPa}, \\ y_A &= \frac{p_A}{P_{\text{tot}}} = \frac{38}{41} \approx 0.927, \quad y_B = \frac{p_B}{P_{\text{tot}}} = \frac{3}{41} \approx 0.073. \end{aligned}$$

## c) Henry-Gesetz-Grenze

Für sehr kleine  $x_B$  (Grenzregel  $x_B \rightarrow 0$ ) gilt typischerweise:

$$p_B \approx x_B H_B^{\text{eff}} \quad \text{mit} \quad H_B^{\text{eff}} = p_B^H,$$

wobei  $p_B^H$  die Henry-Konstante der Grenzregel ist. Im Gegensatz zum Raoult-Gesetz gilt dann nicht mehr  $p_B \approx x_B p_B^{*,\text{sat}}$ ; stattdessen folgt der lineare Zusammenhang durch Henry-Gesetz mit einer anderen Steigung.

Zusammenhang der beiden Grenzwerte:

$$p_B \approx x_B p_B^H, \quad \text{und} \quad p_B \approx x_B p_B^{*,\text{sat}}$$

für extrem verdünnte Lösungen zeigt, dass das Verhältnis

$$\gamma_B^\infty = \frac{p_B^H}{p_B^{*,\text{sat}}}$$

als der unendliche-Dilution-Aktivitätskoeffizient interpretiert werden kann. Ist  $\gamma_B^\infty > 1$ , so liegt eine stärkere Abweichung vom idealen Raoult-Gesetz vor; ist  $\gamma_B^\infty < 1$ , ist die Abweichung in die andere Richtung.

Ein kurzer Grund: Bei unendlicher Verdünnung kennen wir die Wechselwirkungen der gelösten Moleküle B mit der Lösung (insbesondere mit A) besser, und diese bestimmen, ob sich B stärker oder schwächer als in der idealen Annäherung hält. Henry's Gesetz beschreibt die lineare Abhängigkeit von  $p_B$  mit dem Faktor  $H$ , während Raoult das Verhältnis in der rein idealen Grenzform darstellt. Die Diskrepanz zwischen beiden Grenzfällen ist ein Indikator für die Nicht-Idealität des Lösenverhaltens bei großer Verdünnung.

## Lösung zu Aufgabe 2

### a) Margules-Modell (2-Gleichungen)

Gegeben:

$$\ln \gamma_A = A_{12} x_B^2, \quad \ln \gamma_B = A_{21} x_A^2,$$

mit

$$A_{12} = 1.20, \quad A_{21} = 0.90, \quad x_A = 0.40, \quad x_B = 0.60.$$

Berechnungen:

$$\ln \gamma_A = 1.20 \cdot (0.60)^2 = 1.20 \cdot 0.36 = 0.432 \quad \Rightarrow \quad \gamma_A = e^{0.432} \approx 1.54,$$

$$\ln \gamma_B = 0.90 \cdot (0.40)^2 = 0.90 \cdot 0.16 = 0.144 \quad \Rightarrow \quad \gamma_B = e^{0.144} \approx 1.16.$$

### b) Margules-basierte Druckgleichungen

Mit den Margules-Akkorden aus (a) erhält man die Dampfpartialdrücke

$$p_A = x_A \gamma_A p_A^{*,\text{sat}}, \quad p_B = x_B \gamma_B p_B^{*,\text{sat}}.$$

Gegebene Werte:

$$p_A^{*,\text{sat}} = 50 \text{ kPa}, \quad p_B^{*,\text{sat}} = 30 \text{ kPa}.$$

Symbolisch (ohne numerische Endwerte):

$$p_A = x_A \gamma_A p_A^{*,\text{sat}}, \quad p_B = x_B \gamma_B p_B^{*,\text{sat}}.$$

Damit erhält man nach Substitution der aus (a) bestimmten  $\gamma_A, \gamma_B$  die Endwerte. Die Aufgabe verlangt, die Symbolik zu nennen; eine vollständige numerische Endwertberechnung erfolgt durch Einsetzen der ermittelten  $\gamma_A$  und  $\gamma_B$ .

### c) Grenzfall und Übereinstimmung zu Raoult

- Margules 2-Gleichungen liefern in der Regel eine gute Abbildung von Nicht-Idealität über den gesamten Bereich, zeigen jedoch insbesondere bei Grenzanteilen stärkere Abweichungen als einfache Raoult-Modelle.

- Näherung an Raoult: In der Nähe der reinen Komponenten ( $x_i \rightarrow 0$  bzw.  $x_i \rightarrow 1$ ) nähern sich die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i \rightarrow 1$  aufgrund der Form von  $\ln \gamma_i = A_{ij} x_j^2$  ( $x_j \rightarrow 0$  liefert  $\ln \gamma_i \rightarrow 0$ ). Damit wird Raoult-Gesetz in diesen Bereichen annähernd erfüllt.

- Sinnvolle Anpassungen: Um Abweichungen abzuschätzen, können Sie die Parameter durch Skalierung anpassen (z. B. normierte Parametergleichung), oder auf höher parametrisierte Modelle (z. B. Margules mit weiteren Gl. oder Übergang zu NRTL/UNIQUAC) wechseln, um asymmetrische Nicht-Idealeffekte besser abzudecken. Eine weitere Möglichkeit ist, die Parameter so zu wählen, dass das Modell in zwei zweiseitig unterschiedlichen Bereichen (niedrige vs. hohe  $x_B$ ) näher an die experimentellen Daten angepasst wird.

# Lösung zu Aufgabe 3

## a) NRTL (Zweistoff-System)

Gegeben:

$$\alpha = 0.3, \quad \tau_{12} = 1.20, \quad \tau_{21} = 1.00, \quad x_1 = 0.40, \quad x_2 = 0.60, \\ p_1^{*,\text{sat}} = 40 \text{ kPa}, \quad p_2^{*,\text{sat}} = 25 \text{ kPa}.$$

Berechnungen:

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}) = \exp(-0.3 \cdot 1.20) = e^{-0.36} \approx 0.6977, \\ G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21}) = \exp(-0.3 \cdot 1.00) = e^{-0.30} \approx 0.7408, \\ D_1 = x_1 G_{11} + x_2 G_{21} = 0.40 \cdot 1 + 0.60 \cdot 0.7408 \approx 0.8445, \\ D_2 = x_1 G_{12} + x_2 G_{22} = 0.40 \cdot 0.6977 + 0.60 \cdot 1 \approx 0.8791.$$

Nun die NRTL-Gleichungen:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \frac{\tau_{21} G_{21}}{D_1} = (0.60)^2 \frac{1.00 \cdot 0.7408}{0.8445} \approx 0.316, \\ \ln \gamma_2 = x_1^2 \frac{\tau_{12} G_{12}}{D_2} = (0.40)^2 \frac{1.20 \cdot 0.6977}{0.8791} \approx 0.152.$$

Daraus:

$$\gamma_1 \approx e^{0.316} \approx 1.37, \quad \gamma_2 \approx e^{0.152} \approx 1.16.$$

Diskussion der Temperaturabhängigkeit: Die Parameter  $\alpha, \tau_{12}, \tau_{21}$  können temperaturabhängig sein. Eine Erhöhung von  $T$  verringert typischerweise die Abhängigkeiten der  $\tau_{ij} = \exp(-(\text{interaktion})/T)$ , was zu einer Verringerung der Nicht-Idealität (d.h.  $\gamma_i$  neigen gegen 1) führen kann, sofern die parametrisierten Interaktionen abnehmen. Umgekehrt könnten neue Temperaturabhängigkeiten in den Parametern (falls vorhanden) zu gegensätzlichen Trends führen. In der Praxis muss Temperaturabhängigkeit der Parameter in Experimenten oder in einschlägigen Datenbanken beachtet werden.

## b) UNIQUAC (Kombinations- und Residualanteil)

Gegeben:

$$r_A = 0.92, \quad r_B = 1.08, \quad q_A = 1.40, \quad q_B = 1.25, \quad x_A = 0.30, \quad x_B = 0.70.$$

Allgemeiner Aufbau (Skizze des Rechenwegs):

- Schritt 1: Berechnen Sie die Volumen-/Schnittflächenfractions

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j}, \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j},$$

mit  $\sum_j x_j r_j = x_A r_A + x_B r_B$  und  $\sum_j x_j q_j = x_A q_A + x_B q_B$ .

- Schritt 2: Bestimmen Sie die combinational (Kombinations-)Anteile

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left( \frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{1}{\sum_j \phi_j} \sum_j \phi_j \ln \left( \frac{\phi_j}{x_j} \right),$$

oder äquivalent – die genaue Formulierung folgt der Standard UNIQUAC-Formel aus Ihrem Skript (Abbildung der Kombinationsanteile unter Berücksichtigung der r-Parameter). Für eine Binärmischung erhält man zwei Ausdrücke, die von  $x_A, x_B$  sowie  $r_A, r_B$  abhängen.

- Schritt 3: Residualanteil

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{ki}} \right],$$

wobei  $\tau_{ij} = \exp(-a_{ij}/T)$  die binären Parameter sind (hier z. B.  $a_{ij}$  aus Skriptdaten). Die Unklarheit von  $a_{ij}$  ist absichtlich offen gelassen, da hier „Standardablaufpfade aus Ihrem Skript“ genutzt werden sollen.

- Schritt 4: Gesamt-

$$\gamma_i = \gamma_i^C \gamma_i^R, \quad i = A, B.$$

- Schritt 5: Numerische Umsetzung (ohne Endwerte zu berechnen)

Berechnen Sie  $\phi_A$ ,  $\phi_B$ ,  $\theta_A$ ,  $\theta_B$  aus Schritt 1, setzen Sie diese in die Formeln der Schritte 2–4 ein, und

### c) Vergleich der drei Modelle

- Margules (2-Gleichungen):

- Vorteile: Einfach, wenige Parameter, leicht zu implementieren; gut geeignet für schnelle Abschätzungen.
- Nachteile: Begrenzte Flexibilität bei asymmetrischen Nicht-Idealitäten, oft geringe Genauigkeit bei mehr als zwei Komponenten oder stark nicht-idealen Mischungen.

- NRTL (Zweistoff-System):

- Vorteile: Berücksichtigt lokale Nicht-Idealität durch Ternparameter  $\tau_{ij}$  und regulatorische Parameter  $\alpha$ ; gute Genauigkeit bei vielen Binär- und einige Mehrkomponentensysteme; Temperaturabhängigkeit kann modelliert werden.
- Nachteile: Höhere Zahl an Parametern, komplexere Iterationen, Temperaturempfindlichkeit der Parameter.

- UNIQUAC (Kombinations- und Residualanteil):

- Vorteile: Gute physikalische Interpretation (Kombinations- und Residualanteil), gute Übertragbarkeit auf Mehrkomponentensysteme; gute Genauigkeit, robust bei Unversalkomponenten.
- Nachteile: Benötigt viele Parameter (insb. binäre Parameter  $a_{ij}$ ); aufwändige Berechnungen, besonders bei Systemen mit vielen Komponenten.

- Modellwahl für industrielle Prozessplanung:

- Priorisiert werden oft Genauigkeit, Verfügbarkeit von Parametern und Rechengeschwindigkeit. Für schnelle Screening-Designs kann Margules ausreichend sein; für detaillierte Prozessoptimierung mit mehreren Komponenten sind NRTL oder UNIQUAC bevorzugt.
- Kriterien: Anzahl der Komponenten, Verfügbarkeit von Parametern, Temperatur-/Druckbereiche, gewünschte Genauigkeit, Rechenaufwand, Kompatibilität mit bestehenden Prozesssimulationswerkzeugen.