

# Lernzettel

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

## Lernzettel: Thermodynamik II – Phasenverhalten in ideale und nicht-ideale Lösungen

### (1) Grundbegriffe: Aktivität, Raoult-Henry-Gesetz

Ziel: Phasenverhalten in Lösungen mittels Aktivität und Aktivitätskoeffizienten verstehen.

#### Aktivität und Aktivitätspartner

Die Aktivität einer Komponente  $i$  in einer Lösung ist definiert als

$$a_i = \gamma_i x_i,$$

wobei  $\gamma_i$  der Aktivitätskoeffizient und  $x_i$  das molare Anteilsverhältnis von  $i$  ist. Das chemische Potenzial von  $i$  in der Lösung lautet dann

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

#### Raoult-Henry-Gesetz

In Derivationen der Dampfdruckgleichgewichte ergeben sich zwei Grenzfälle:

- *Raoult-Gesetz (ideale Lösungen, Teildruck):*

$$p_i = x_i p_i^*,$$

wobei  $p_i^*$  der Siededruck des reinen Bestandteils  $i$  ist.

- *Henry-Gesetz (sehr verdünnte Komponente  $i$ ):*

$$p_i = K_i x_i,$$

wobei  $K_i$  die Henry-Konstante für Komponente  $i$  ist.

#### Raoult-Henry-Gesetz (gemischt)

In realen Lösungen kann man je nach Konzentration zwischen Raoult- und Henry-Verhalten interpolieren, z. B. durch

$$p_i = \begin{cases} x_i p_i^*, & \text{bei moderaten bis hohen } x_i, \\ K_i x_i, & \text{bei sehr kleinem } x_i. \end{cases}$$

Alternativ: Nutzung der Aktivität  $a_i$  mit  $p_i = a_i p_i^* = \gamma_i x_i p_i^*$  als allgemeine Form.

#### Sekundärbegriff: ideal vs. nicht-ideal

- Ideale Lösung:  $\gamma_i = 1$  für alle  $i$ ; Raoult's Gesetz gilt exakt.

- Nicht-ideale Lösung:  $\gamma_i \neq 1$ ; Aktivitätskoeffizienten erfassen Abhängigkeiten von Temperatur, Zusammensetzung und Wechselwirkungen.

#### Zusammenfassung

- Aktivität  $a_i$  koppelt die Zusammensetzung mit der thermodynamischen Triebkraft.

- Raoult-Henry bietet eine pragmatische Beschreibung für mehrkomponentige Phasen – je nach Konzentration werden Raoult- bzw. Henry-Gliederungen verwendet.

### (2) Aktivitätskoeffizienten-Modelle: Margules, NRTL, UNIQUAC

### Margules (2-Suffix-Modell)

Zweierkomponenten-Gemischung ( $x_1 + x_2 = 1$ ) mit zwei Parameter

$$\ln \gamma_1 = A x_2^2, \quad \ln \gamma_2 = B x_1^2,$$

wobei  $A, B$  empirisch bestimmte Parameter sind.

Dieses Modell beschreibt Nicht-Idealeigenschaften durch einfache, ein- oder zwei-Parameter-Beziehungen.

### NRTL (Non-Random Two-Liquid) – Grundidee

Berücksichtigt Nicht-Zufälligkeit der Strukturmischung via lokale Tendenzen und Nicht-Linearität.

Definitionen:

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT}, \quad G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}),$$

$$D_j = \sum_k x_k G_{jk}.$$

Die Aktivitätskoeffizienten ergeben sich aus einer Summe der Beiträge der Partnerkomponenten. Eine übliche Form ist

$$\ln \gamma_i = \sum_j x_j \left[ \tau_{ji} \frac{G_{ji}}{D_j} \right] + \sum_j x_j \left[ \frac{G_{ji}}{D_j} \right] \sum_k x_k \tau_{kj},$$

wobei  $\alpha_{ij}$  der Nicht-Zufälligkeitsparameter und  $i, j \in \{1, 2, \dots\}$  sind.

Parameter  $g_{ij}$  (oder  $\tau_{ij}$ ) sowie  $\alpha_{ij}$  werden aus Experimenten angepasst.

### UNIQUAC (UNIversal Quasi-Chemical)

Zwei Anteile der Aktivität: kombinatorisch (rein geometrisch) und restlich (energiebezogen).

- Kombinatorischer Anteil:

$$\ln \gamma_i^{(c)} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_j x_j \ln \left( \frac{\phi_j}{x_j} \right),$$

mit

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_k x_k r_k},$$

wobei  $r_i$  Van-der-Waals-Volumenparameter des Moleküls  $i$  ist und  $z$  die Koordinationszahl des imaginären Flächenrasters (in der Praxis oft als Konstante verwendet).

- Restlicher Anteil:

$$\ln \gamma_i^{(r)} = Q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \frac{x_j Q_j}{\sum_k x_k Q_k} \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{x_j Q_j}{\sum_k x_k Q_k} \frac{\tau_{ij}}{\sum_k \frac{x_k Q_k}{Q_i}} \right],$$

mit

$\tau_{ij} = \exp(-\alpha_{ij})$ ,  $Q_i =$  Mischungssurface des Moleküls  $i$ ,  $r_i =$  Mischungsvolumen des Moleküls  $i$ .

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{(c)} + \ln \gamma_i^{(r)}.$$

Hinweise: - In UNIQUAC werden Parameter  $r_i$ ,  $Q_i$  sowie  $\alpha_{ij}$  bzw.  $\tau_{ij}$  aus Daten abgeleitet. - Die Formeln zeigen, wie combinatorische und restliche Terme zusammen die Aktivität bestimmen.

**Zusammenhang der Modelle**

- Margules ist das einfachste, zwei- bzw. mehr-Parametermodell, gut geeignet für Hinweise auf Richtung der Mischung.
- NRTL erfasst Nicht-Gleichverteilung (Nicht-Randomness) in nicht-idealen Mischungen; geeignet für stark nicht-ideale Systeme.
- UNIQUAC trennt Rein-Gemisch-Effekte (Kombinatorik) und energetische Rest-Beiträge; oft robust für viele Systemtypen.

**Beispielhafte Anwendung**

- Aus gemessenen Dampfdruckdaten und Löslichkeitsdaten werden Parameter  $A, B$  (Margules),  $\alpha_{ij}, \tau_{ij}$  (NRTL), sowie  $r_i, Q_i, \alpha_{ij}$  (UNIQUAC) bestimmt.
- Anschließend liefern die Modelle die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  und damit die Phasen-Gleichgewichte über

$$a_i = \gamma_i x_i \quad \Rightarrow \quad p_i = a_i p_i^*$$

**Hinweise zum praktischen Rechnen**

- Prüfe Konsistenz der Werte:  $0 < x_i < 1, \sum_i x_i = 1$ .
- Falls mehrere Komponenten, berücksichtige die Symmetrie bzw. Parameterabhängigkeit pro Paar.
- Für Dampfdruck-Gleichgewichte gilt:  $p_i^*$  muss Temperaturabhängigkeit berücksichtigen.

**Literatur-/Parameterhinweis**

Die exakten Ausdrücke der NRTL- und UNIQUAC-Formeln variieren je nach Referenz; nutze Standardwerke wie Wilson, Prausnitz, Lichtenthaler, oder Poling et al. sowie aktuelle Rechen-Templates, um die korrekten Koeffizienten-Notationen und Summenzeichen exakt zu übernehmen.