

Aktivitätskoeffizient

Modelle wie NRTL, Uniquac, Wilson, van Laar, Margules usw. berechnen den Aktivitätskoeffizienten, der im Raoult'schen Gesetz zur Berechnung realer VLE bzw. LLE benötigt wird.

Das Gibbs'sche Gesetz lautet:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Ist $\Delta G < 0$ so läuft die definierte Gleichung ab, ist $\Delta G > 0$ läuft sie nicht ab. Bei der chemischen Reaktion $C + O_2 = CO_2$ ist $\Delta G < 0$. Nicht die Wärmeentwicklung entscheidet über den Verlauf eines Vorgangs, sondern ΔG . Danach können sowohl exotherme als auch endotherme Prozesse von alleine ablaufen, wenn nur deren $\Delta G < 0$ ist.

Im Gleichgewicht gilt:

$$\ln K = \frac{\Delta G}{RT}$$

Daraus erhält man die Gleichgewichtskonstante K nach van't Hoff und auch den Dampfdruck P als

$$\ln P = A - \frac{B}{T},$$

wenn man statt K den Druck P einsetzt. Außerdem ist im Gleichgewichtszustand

$$\frac{dG}{dx} = 0$$

d.h. G wird ein Minimum. Nach diesem Prinzip funktioniert z.B. der Gibbs-Reaktor in Chemcad.

Das chemische Potential nach Gibbs (n = Mole) ist:

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial n}$$

Die Gibbs-Duhem Beziehung lautet (ohne Index):

$$\sum x d(\ln \gamma) = 0$$

Für ein ideales Gas erhält man (Index 0 = Referenzzustand):

$d\mu = dg = v dP$, mit $v = RT/P$ nach Integration:

$$\mu - \mu_0 = RT \frac{P}{P^0}$$

Für nicht ideale Gemische gilt für die Mischungsenthalpie G_m

$$\Delta G_m = \Delta G_{id} + G^E$$

Darin bedeutet id der ideale Zustand und E die Excess (Zusatz)- Enthalpie. Mit

$$G = n \cdot g$$

erhält man für $n = 1$.

$$g_m = g_{id} + g^E$$

Es gilt für die molare Gibbs'sche Enthalpie (ohne Index):

$$\Delta g_{id} = RT [\sum x \ln x] \quad \text{und}$$

$$\Delta g^E = RT [\sum x \ln \gamma]$$

RT gelangt dadurch in die Gleichung, weil man als Referenzzustand das ideale Gas ansetzt.

Aus den o.g. Gleichungen läßt sich ableiten:

$$\mu = RT \ln \gamma = \frac{\partial g^E}{\partial x}$$

Darin ist $g = G/n$ und $x = n / nT$ ($T = \text{Teilchenzahl}$)

Aus der g^E Funktion läßt sich also durch Ableitung nach x der Aktivitätskoeffizient γ ermitteln.

Beispiel Van der Waals:

Aus der Beziehung für ein Gas $g^E = u^E$ ($u = \text{innere Energie}$) und

$$\frac{\partial u}{\partial v} T = \frac{\partial p}{\partial T} V - P$$

$(\partial u / \partial v) T = T(\partial p / \partial T) V - P$ und dem van der Waals Gesetz

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$p = RT/(V-b) - a/v^2$ erhält man für eine binäre Mischung ($m = \text{Mischung}$):

$$g^E = \frac{a_1 x_1}{v_1} + \frac{a_2 x_2}{v_2} - a_m v_m$$

$$g^E = a_1 x_1 / v_1 + a_2 x_2 / v_2 - a_m / v_m$$

Dabei wird ein 3-Stufenprozess betrachtet, der vollständig in der Gasphase abläuft.

Beispiel Porter:

Für ein binäres Gemisch ist der Porter Ansatz die einfachste denkbare mathematische Form für g^E , welche die Randbedingung erfüllt, daß für $x_1 = 1$, d.h. $x_2 = 0$ $\gamma_1 = 1$ ist und daß für $x_2 = 1$, d.h. $x_1 = 0$ $\gamma_2 = 1$ ist. In Worten: besteht ein binäres Gemisch nur aus einer Reinsubstanz, muss $g^E = 0$ sein. Der Porter - Ansatz lautet:

$$\text{a) } g^E = A x_1 x_2 \quad \text{oder b) } g^E = RT * A x_1 x_2$$

Aus den Ableitungen g^E nach x_1 und x_2 ($\mu_i = RT \ln \gamma_i = \delta g^E / \delta x_i$) erhält man

$$\text{a) } RT \ln \gamma_1 = A x_2^2 \quad \text{und } RT \ln \gamma_2 = A x_1^2 \quad \text{oder}$$

$$\text{b) } \ln \gamma_1 = A x_2^2 \quad \text{und } \ln \gamma_2 = A x_1^2$$

Immerhin erhält man mit diesem Ansatz die qualitativ richtige Beschreibung einer Entmischung, d.h. zweier flüssiger Phasen. Ein Programm dazu findet man unter [VLE](#). Die Genauigkeit der Portergleichung ist nur bei sehr ähnlichen Stoffen einigermaßen brauchbar gut.