

## 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  $\Delta G$ . 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  $\gamma$  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.