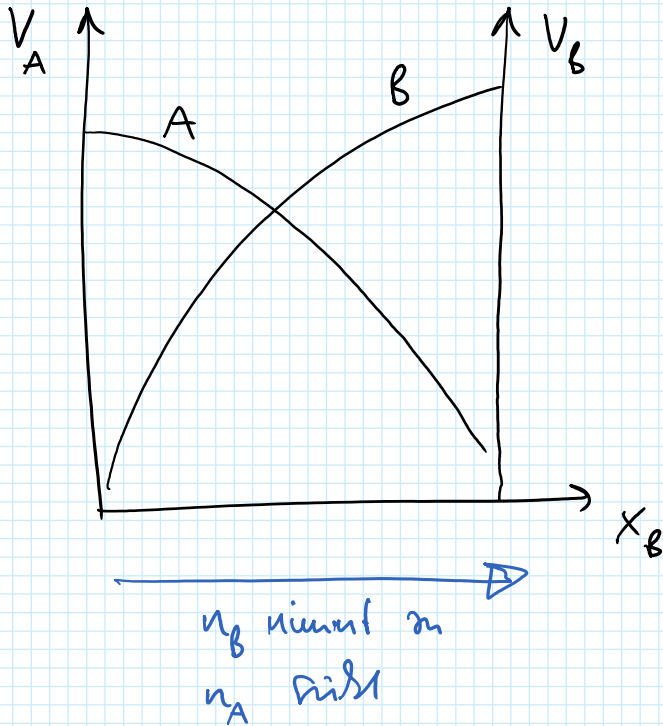


$$V = V_{A,m} \cdot n_A + V_{B,m} \cdot n_B$$

$$V = V_{\text{ges}} = \text{const}$$



$$V_m \text{ (mol. Volumen)} > 0$$

$V_{A,m}$ (part. mol. Volumen) kann auch negativ sein (< 0)!

$$V = V_{A,m} n_A + V_{B,m} n_B$$

\downarrow $\underbrace{\hspace{2em}}$
 $V_{A,m} < 0$ = const

$$\Rightarrow \Delta V < 0$$

Volumen sinkt bei Zugabe von A!

(Bsp: HgSO_4 in H_2O)

großen Menge H_2O :

$$V_{H_2SO_4} = -1,4 \frac{cm^3}{mol}$$

Erweiterung auf freie Enthalpie

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B, n_C, \dots}$$

in Mischung muss gelten:

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

$$\sum_j n_j d\mu_j = 0$$

"Gibbs-Duhem ^{sche} Gleichung"

$$-d\mu_A \cdot \frac{n_A}{n_B} = d\mu_B$$

⇒ "die chem. Potentiale der Komponenten einer Mischung können sich nicht unabhängig voneinander ändern"

wenn μ_A steigt ($d\mu_A > 0$) → ($d\mu_B < 0$) μ_B muss abnehmen

$$n_A \ll n_B \rightarrow \frac{n_A}{n_B} \text{ ist klein}$$

$$\left(\frac{n_A}{n_B} \ll 1 \right)$$

$$\left(\frac{\bar{v}}{v_B} \ll 1 \right)$$



große Änderung von μ_A ($d\mu_A$ ist groß)
führt zu kleiner Änderung von μ_B

Hinzufügen einer Komponente zu einer reinen Substanz

→ wie ändert sich μ ?

$$dG = V dp - S dT$$

Ann.: $T = \text{const}$ (isotherm)

$$dT = 0$$

$$V = \frac{1}{p} nRT$$

$$dG = \frac{1}{p} nRT dp$$

Anfangszustand: G_0, p_0

$$G - G_0 = nRT \cdot \ln \frac{p}{p_0}$$

$$G = G_0 + nRT \cdot \ln \frac{p}{p_0}$$

Anfangszustand: reine Substanz

unter Standardbedingungen

(1 bar, 25°C)

$$G = G^\ominus + nRT \cdot \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad \left| \cdot \frac{1}{n} \right.$$

$$\mu = \mu^\ominus + RT \cdot \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

p = Dampfdruck

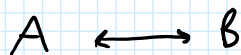
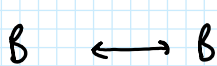
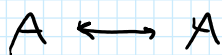
Substanz: $\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \cdot \ln \frac{p_A}{p_A^\ominus}$

p_A = Dampfdruck des Gases über der Flüssigkeit

VI.5 Ideale und reale Mischungen

"ideale" Mischung \rightarrow einheitliche Kräfte

d.h. bei Komponenten A+B:



gleiche Kräfte

ideale Mischung:

$$\frac{p_A}{p_A^*} = x_A$$

Resultat ^{also} Gesetz

p_A^* : Dampfdruck von A in der reinen Substanz

p_A : Dampfdruck von A in der Mischung

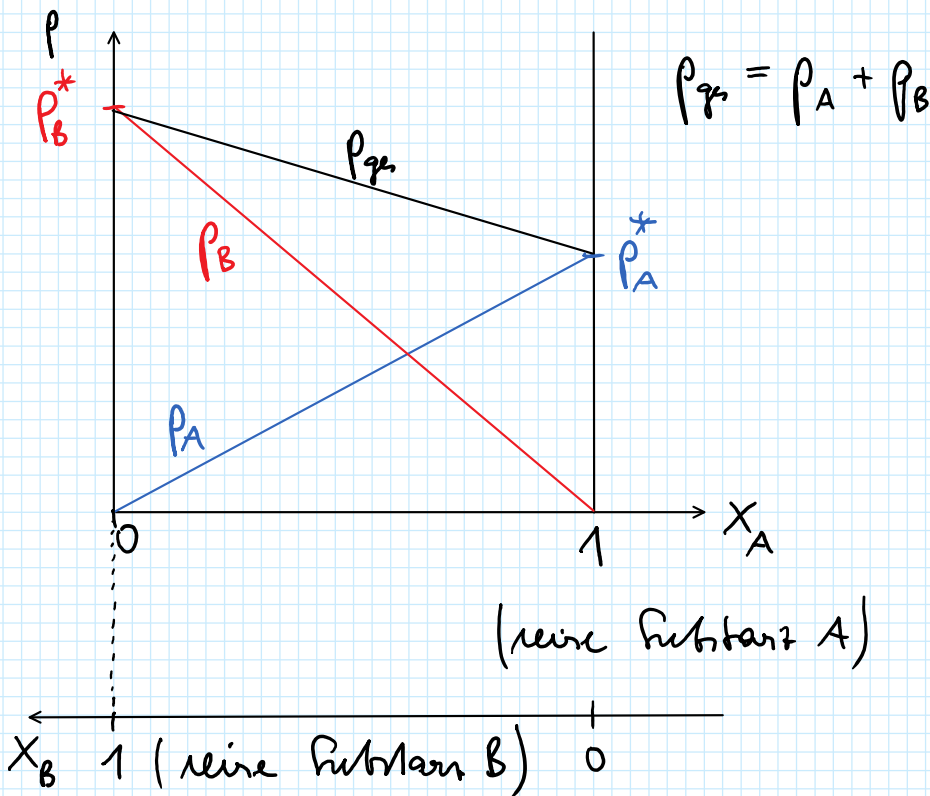
p_A : Dampfdruck von A in der Mischung

$$X_A = \frac{n_A}{n_{\text{ges}}}$$

2 Komponenten (A, B)

$$p_A = X_A \cdot p_A^*$$

$$p_B = X_B \cdot p_B^*$$



reale Mischungen

(gelöster Stoff B liegt in geringer Konzentration vor)

$$p_B = x_B \cdot K_B$$

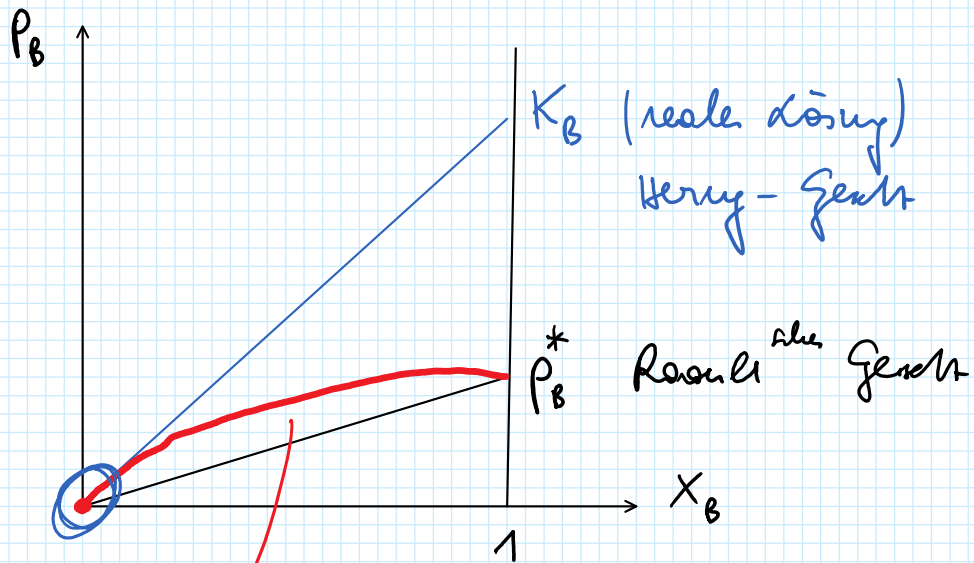
Henry-Gesetz

$$[K_B] = p_a$$

K_B ergibt sich aus der Steigung
der Kurve $p_B(x_B)$ bei: $x_B = 0$

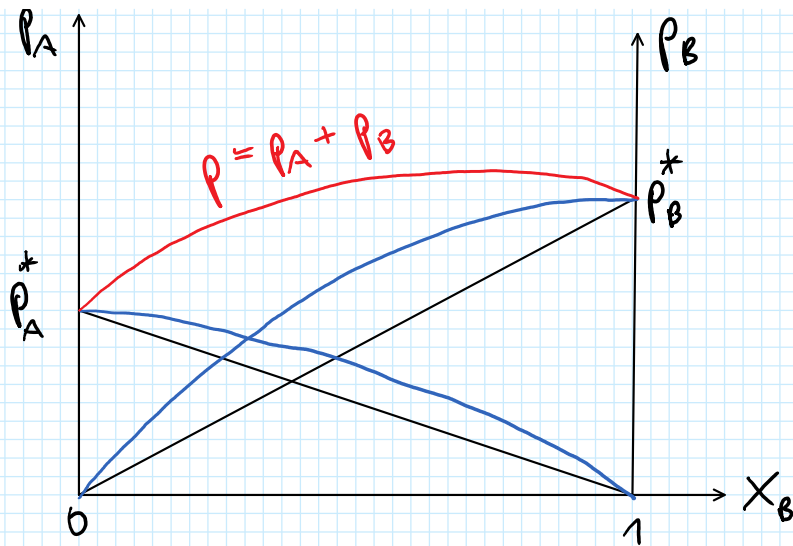
$$K_B = \left(\frac{dp}{dx_B} \right)_{x_B=0}$$

extrem geringe Konzentration von B



reale Lösung $\rightarrow x_B \ll 1$: Henry-Gesetz
 $\rightarrow x_B \rightarrow 1$: Raoult's law

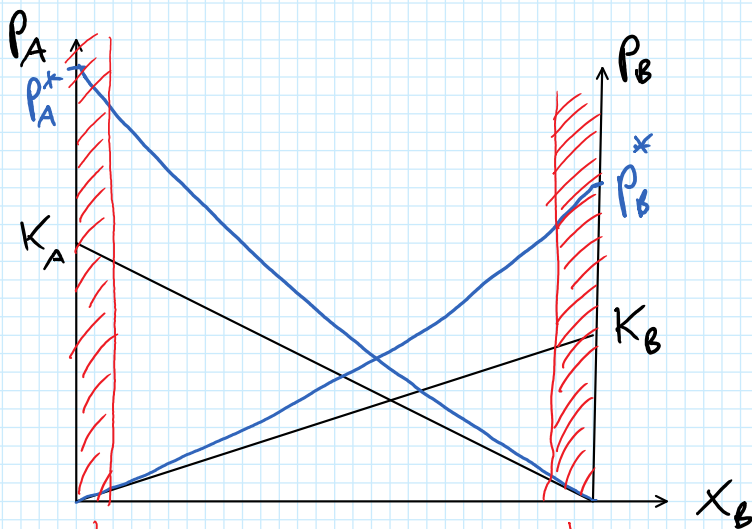
für beide Komponenten:



"ideal verdünnte Lösung":

Gelöster Stoff erfüllt das Henry-Gesetz und das
(geringe Konzentration)

Lösungsmittel erfüllt das Raoult^{all}-Gesetz
(große Konzentration)



ideal
verdünnte
Lösung

ideal verdünnte Lösung
(B = Lösungsmittel
A = gelöster Stoff)

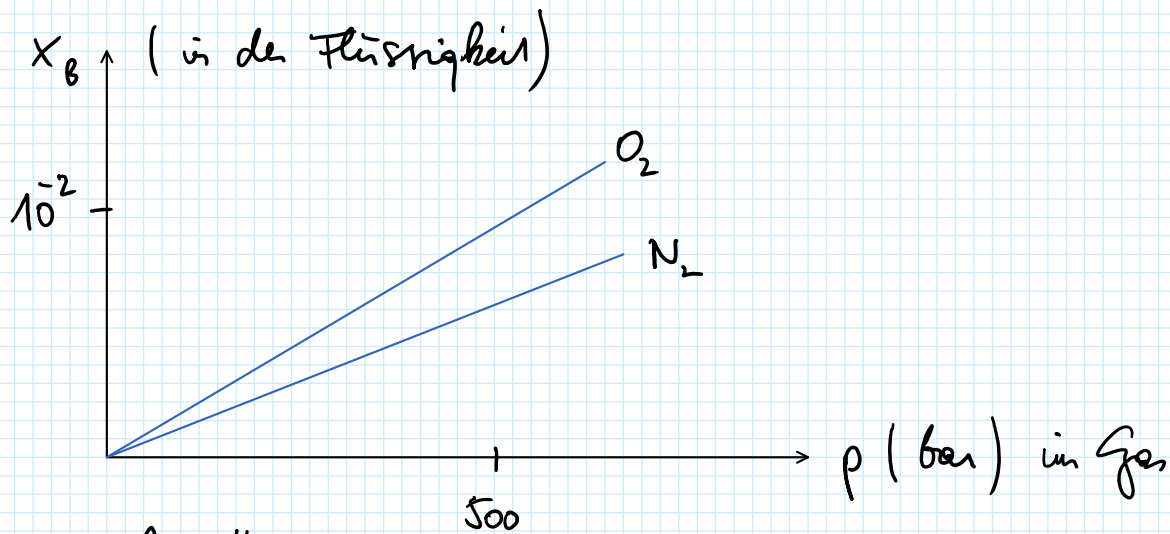
osmotische
Lösung

(A = Lösungsmittel
B = gelöster Stoff)

(B = Lösungsmittel
A = gelöster Stoff)

Löslichkeit von Gasen als $f(p)$ in Flüssigkeit A

$$p_B = x_B \cdot K_B$$

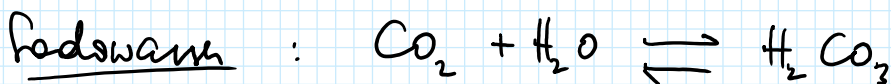


A = H₂O

T = 25°C

(Gas wird flüchtig wenn gelöst)

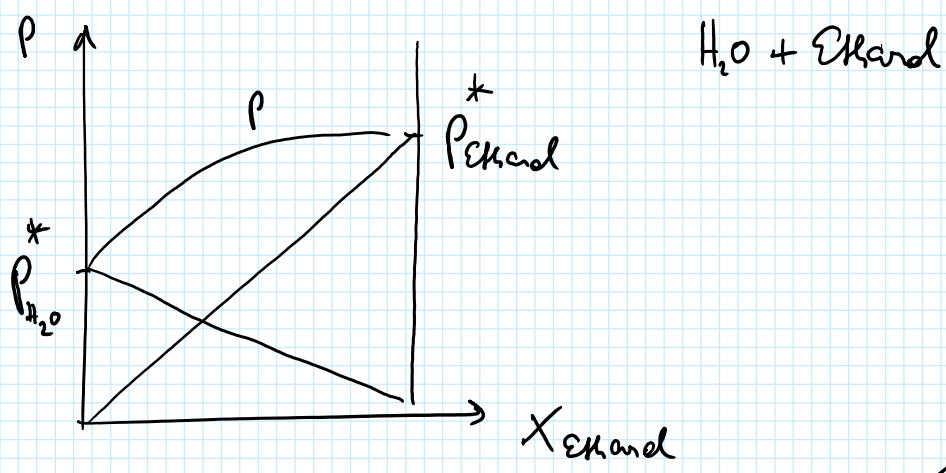
Wichtig kein Taucher!
→ "Stickstofftaucher"



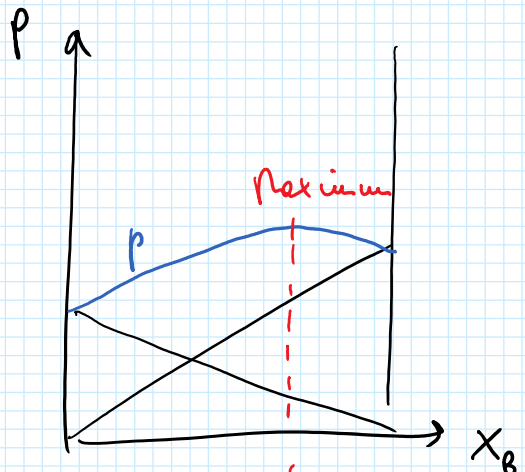
Destillation

i. allg. : $\rho^* \neq \rho_s^*$

i. allg.: $P_A^* \neq P_B^*$



$P_{Ethanol}^* > P_{H_2O}^* \Rightarrow$ mehr Ethanol in der Gasphase
 ↓ Gasphase wird extremer
 Kondensation (g → l)



azeotropes Gemisch
 ↓
 95,6 % Ethanol
 4,4 % Wasser

Mischung wird immer mehr mit Ethanol angereichert
 ⇒ Destillation