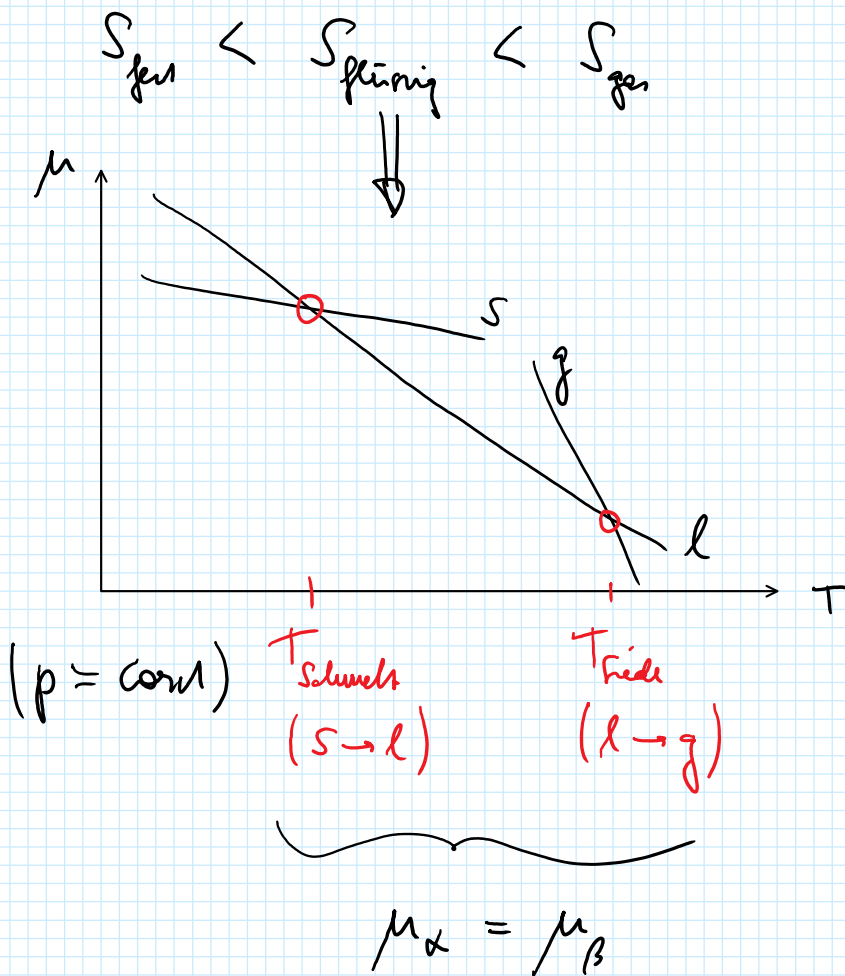
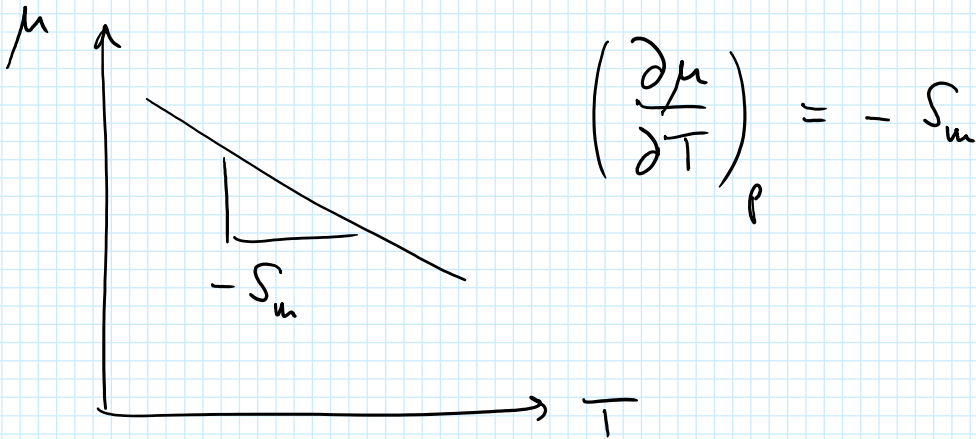


VI.6 Phasenübergänge einer Mischung

Annahme: gelöster Stoff trägt nicht zur Gasphase oder festen Phase bei



(am Phasenübergang)

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \cdot \ln x_A$$

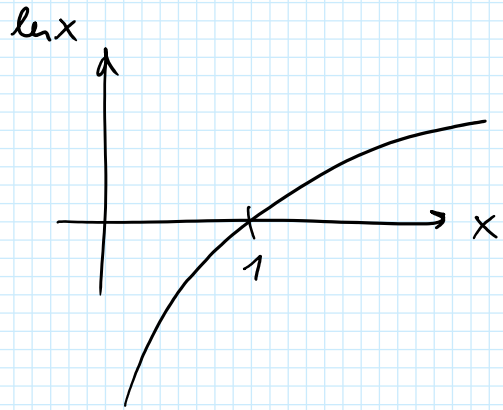
μ in der Mischung
 μ des reinen Substanz

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

(Raoult'sche Gesetz)
 (gilt weil $x_A \gg x_B$)
 (ideal verdünnte Lösung)

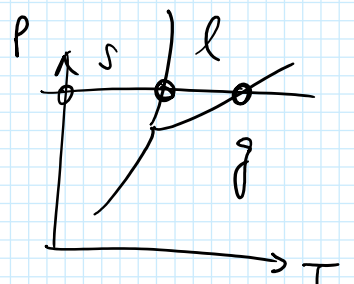
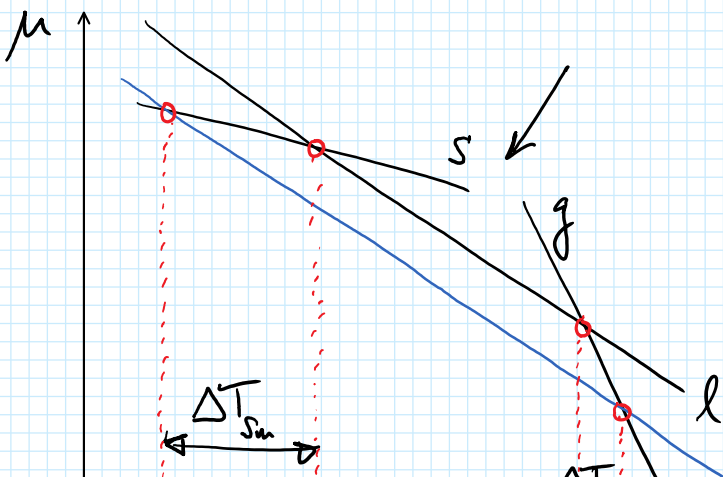
$x_A < 1$ muss gelten ($x_A = 1 \rightarrow$ reine Substanz A)

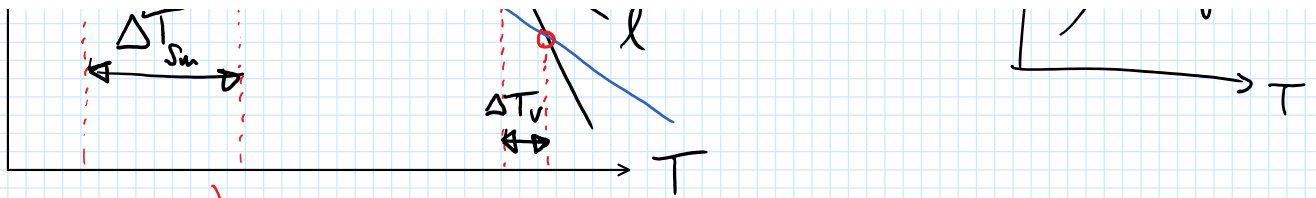
$\ln x_A < 0$



$$\mu_A < \mu_A^*$$

(chem. Potential sinkt durch Zugabe des gelösten Stoffes)





$(p = \text{const})$

T_{Sm} sinkt

"Gefrierpunktniedrigung"

T_v steigt

"Siedepunkterhöhung"

$$\Delta T_{Sm} > \Delta T_v$$

Bsp.: Nudelwanne mit Salz $\rightarrow T_v \approx 101^\circ\text{C}$

gesättigte Kochsalzlösung $\rightarrow T_v \approx 108^\circ\text{C}$

$T_{Sm} = -21^\circ\text{C}$

Verlauf von $\mu(T)$

Rotes Meer $\rightarrow T_{Sm} \approx -2^\circ\text{C}$

$$G = n\mu$$



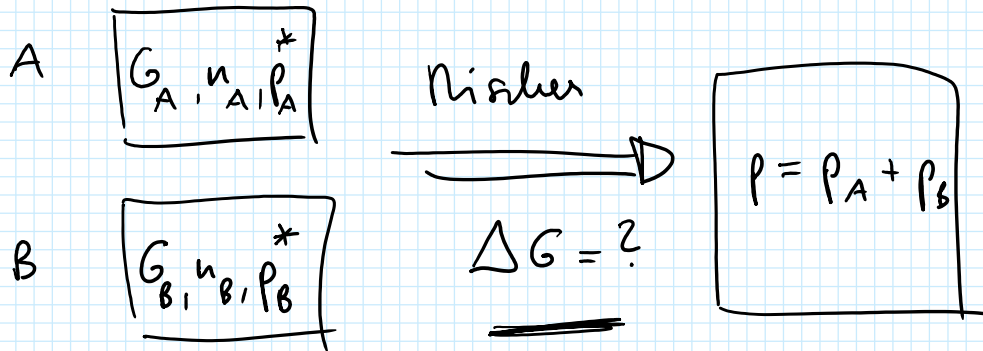
Freiwilligkeit einer Reaktion

Mischung zweier idealen Gase = freiwillig?

$$G_{\text{von den Mischern}} = G_A + G_B$$

$$G_{\text{vor dem Mischen}} = G_A + G_B$$

$$= n_A \left(\mu_A^\ominus + RT \cdot \ln \frac{p_A^*}{p^\ominus} \right) + n_B \left(\mu_B^\ominus + RT \cdot \ln \frac{p_B^*}{p^\ominus} \right)$$



$$G_{\text{nach Mischen}} = \underbrace{n_A \left(\mu_A^\ominus + RT \cdot \ln \frac{p_A}{p^\ominus} \right)}_{\text{Beitrag A}} + \underbrace{n_B \left(\mu_B^\ominus + RT \cdot \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \right)}_{\text{Beitrag B}}$$

$$\Delta G = G_{\text{nach}} - G_{\text{vor}}$$

$$\Delta G = n_A RT \cdot \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right) + n_B RT \cdot \ln \left(\frac{p_B}{p_B^*} \right)$$

$$n_A = x_A \cdot n_{\text{ges}}, \quad n_B = x_B \cdot n_{\text{ges}}$$

Result ^{plus} Gesetz (wird "ideale Gas"):

$$\frac{p_A}{p_A^*} = x_A, \quad \frac{p_B}{p_B^*} = x_B$$



$$\Delta G = n_{\text{ges}} RT (x_A \cdot \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$x_A < 1 \quad x_B < 1$$

$$\ln x_A < 0 \quad \ln x_B < 0$$

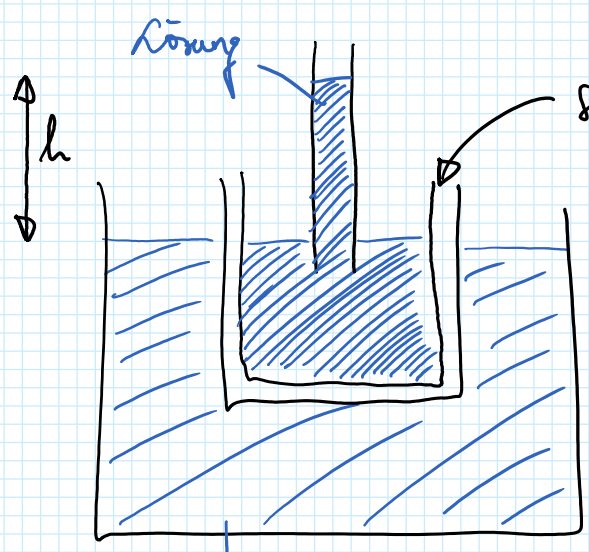


$$\Delta G < 0$$

⇒ ideale Gas mischen sich immer freiwillig

VI.7 Osmose

"kolligative" Eigenschaften (hängt mit der Zahl aber nicht der Art der gelösten Teilchen zusammen)



semipermeable (halb durchlässige) Membran
(nur für LM durchlässig, nicht für den gelösten Stoff)

$$\Delta p = \rho g h$$

"osmotischer Druck"

$$\rho = \frac{m}{V}$$

(Lösung)

reine Lösungsmittel

Gleichgewicht \Rightarrow Diffusion (innen \rightarrow außen) = Diffusion (außen \rightarrow innen)

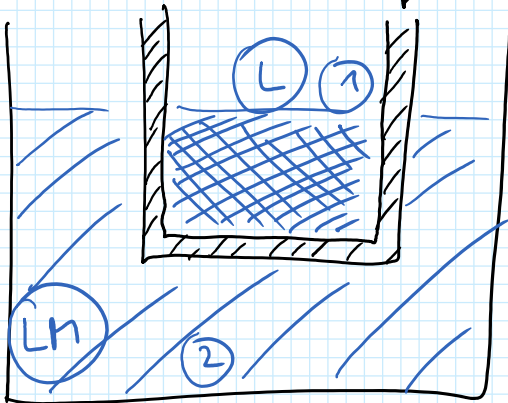
van't Hoff Gesetz:
$$p_{\text{osmos}} = \frac{n}{V} RT$$

n = Stoffmenge der gelösten Substanz

V = Volumen der Lösung

Betrachtung der chem. Potentiale μ

(auf beiden Seiten der Membran)



Diffusion: $dG = dG_{LH} + dG_L$

$$= \mu_{LH} du_{LH} + \mu_L du_L$$

||
- du_{LH}

$$dG = \mu_{LH} du_{LH} - \mu_L du_{LH}$$

$$dG = (\mu_{LH} - \mu_L) du_{LH}$$

Im Gleichgewicht: $dG = 0 \Rightarrow \mu_{LH} = \mu_L$

im Gleichgewicht : $dG = 0 \Rightarrow \boxed{\mu_{LN} = \mu_L}$

im Nicht-Gleichgewicht (also während der Diffusion) :

$$\mu_L < \mu_{LN} \quad \left(\begin{array}{l} \mu_A = \mu_A^* + RT \cdot \ln x_A \\ (\mu_A < \mu_A^*) \end{array} \right)$$

Um das Gleichgewicht zu erreichen muss

μ_L steigen und μ_{LN} sinken

μ hängt vom Druck ab : $\mu = \mu^\ominus + RT \cdot \ln \frac{p}{p^\ominus}$

p steigt $\Rightarrow \mu$ steigt
 p sinkt $\Rightarrow \mu$ sinkt

p_{LN} muss sinken
 p_L muss steigen

\Rightarrow Osmose (Diffusion von LN \rightarrow L)

VI. 8 Phasenregel

(auch: Gibbs'sche Phasenregel)

Anzahl der Phasen: P

→ in jeder Näherung Aggregatzustände

Eis: $P = 1$

Schneematsch: $P = 2$ (Wasser und Eis)

Dispersionen: $P = 2$ (z.B. Milch)

"Wieviele Phasen sind möglich?"

Phasenregel: $F = C - P + 2$ $F \geq 0$

C : Anzahl der Komponenten

F : Varians des Systems
Zahl der Freiheiten

F gibt die Anzahl der intensive Zustandsgrößen an die man unabhängig voneinander ändern kann ohne die Anzahl der Phasen zu verändern bzw. die zur Bestimmung des Gleichgewichtszustands nötig sind

* (T, p, V_m, \dots)

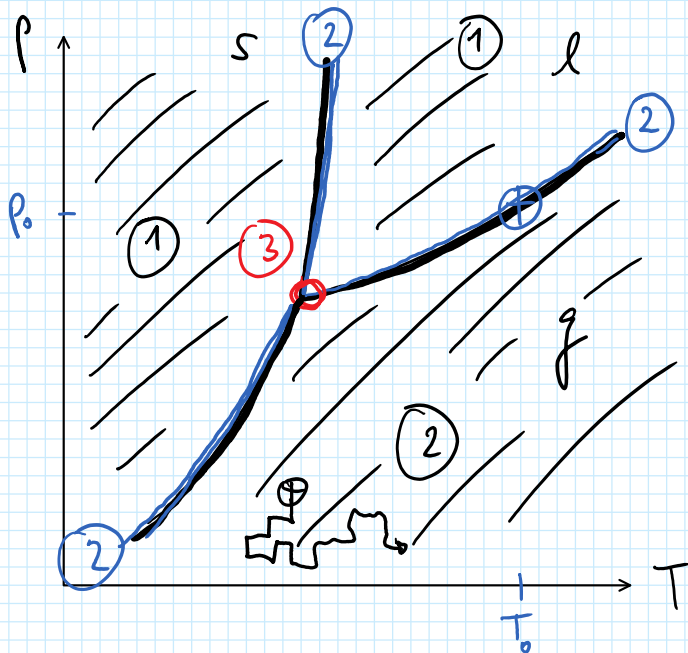
Beispiel: 1 Komponente $\rightarrow C = 1$

① $P = 1 \rightarrow F = 2$: bivariant

② $P = 2 \rightarrow F = 1$: univariant

③ $P = 3 \rightarrow F = 0$: invariant

- ① $F=2$: p und T können unabhängig voneinander verändert werden ohne P zu verändern



- ② $F=1$: Man kann 1 int. Zustandsgröße unabhängig vorgeben \rightarrow die anderen folgen daraus \Rightarrow Phasengrenzlinien
(Bsp.: T frei wählen $\rightarrow p$ ist vorgegeben)

- ③ $F=0$: keine int. Zustandsgröße mehr wählbar!
1 Punkt im Phasendiagramm ($P=3$)
mit 3 Phasen \Rightarrow Trippelpunkt

Woraus ergeben sich die Phasengrenzen?
(univariantes System: $F=1, P=2$)

$$\mu_\alpha = \mu_\beta$$

Bewegung entlang der Phasengrenzlinie : $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$

$$\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial p}\right)_T dp$$

$$-S_{\alpha,m} dT + V_{\alpha,m} dp = -S_{\beta,m} dT + V_{\beta,m} dp$$

$$(S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}) dT = (V_{\beta,m} - V_{\alpha,m}) dp$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}}$$

Clapeyron'sche Gleichung

(Steigung \rightarrow Verlauf der Phasengrenzlinie)