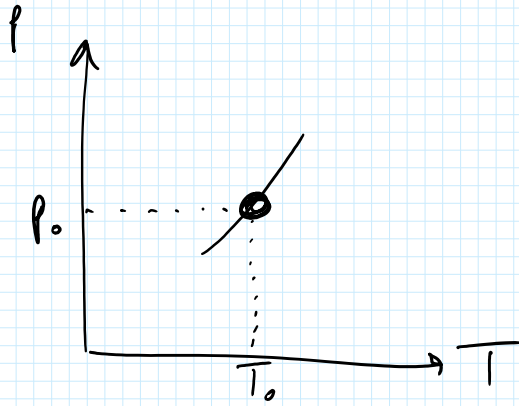


$p(T)$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{trans}}}{\Delta V_{\text{trans}}}$$

(Clausius-Clapeyron-Gleichung)



an der Phasengrenzlinie :- Gleichgewicht

→ reversiblen Vorgang

$$Q_{\text{rev}} = T \cdot \Delta S$$

-  $p = \text{const} : Q_{\text{rev}} = \Delta H$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trans}} H_m}{T \cdot \Delta_{\text{trans}} V_m}$$

Clausius-Clapeyron-Gleichung

( $l \rightarrow g$ ;  $s \rightarrow g$ ;  $s \rightarrow l$ )

Steigung der Phasengrenzlinie (nahe dem Tripelpunkt)

$\downarrow$   
 $\frac{dp}{dT}$

Vergleich: Sublimation ( $s \rightarrow g$ )

$\updownarrow$

Verdampfen ( $l \rightarrow g$ )

dT

Verdampfen (l → g)

$$\Delta_{\text{trav}} H_m$$

$$T$$

$$\Delta_{\text{trav}} V_m$$

folgt man den:  $\Delta_{\text{Sublimation}} H = \Delta_{\text{Schmelzen}} H + \Delta_{\text{Verdampfen}} H$

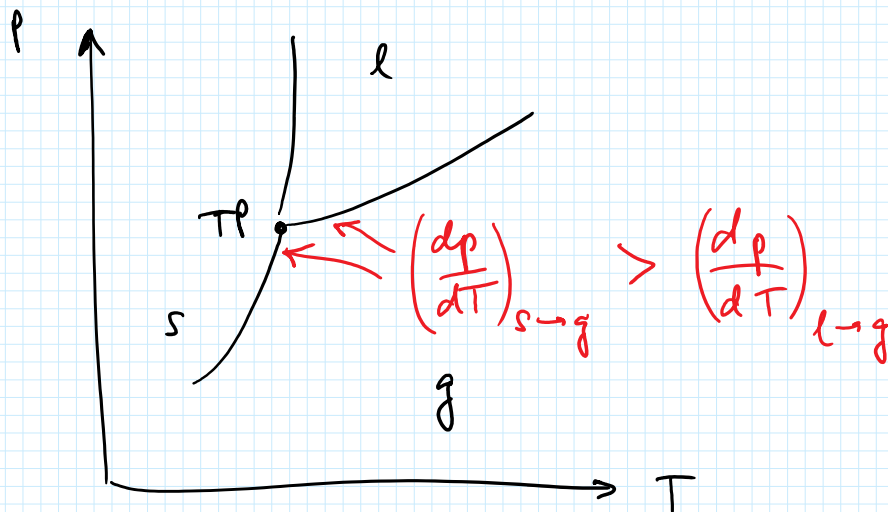
$$\Delta_{\text{Sublimation}} H > \Delta_{\text{Verdampfen}} H$$

$$\Delta_{\text{Sublimation}} V \approx \Delta_{\text{Verdampfen}} V$$

(weil  $\rho_s \approx \rho_l$  und  $\rho_g \ll \rho_s, \rho_l$ )

$$\Rightarrow \left( \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} \right)_{\text{Sublimation}} > \left( \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} \right)_{\text{Verdampfen}}$$

$$\Rightarrow \left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{Sublimation}} > \left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{Verdampfen}}$$



# VI.9 Zweikomponentensystem

$$\left. \begin{array}{l} C = 2 \\ F = C - P + 2 \end{array} \right\} F = 4 - P$$

$P = 1 : F = 3 \rightarrow$  trivariants System

$P = 2 : F = 2 \rightarrow$  bivariants System

$P = 3 : F = 1 \rightarrow$  univariants System

$P = 4 : F = 0 \rightarrow$  invariants System

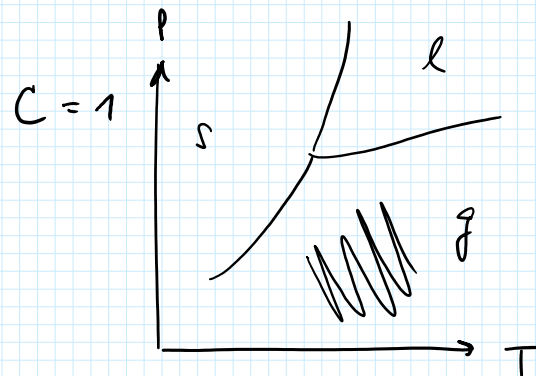
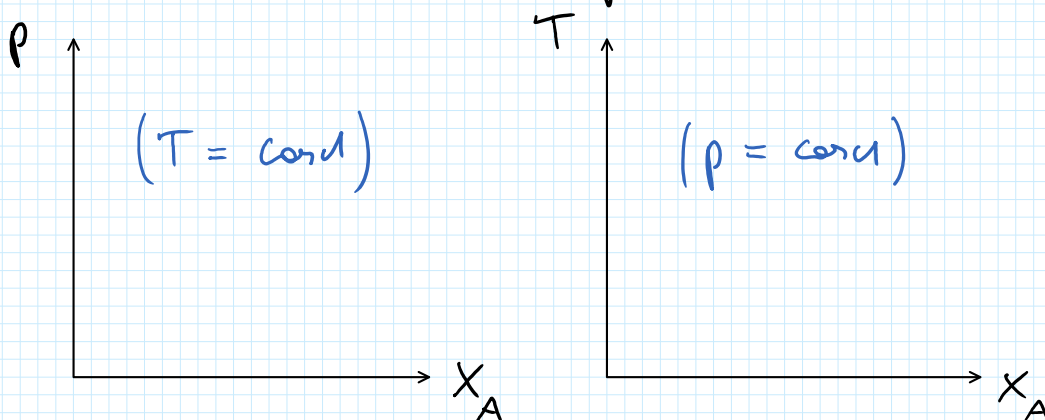
$P, T, x_i$

$$\downarrow F = 3$$

3 frei wählbare intensive Zustandsgrößen

man fixiert eine davon und stellt die anderen 2D dar

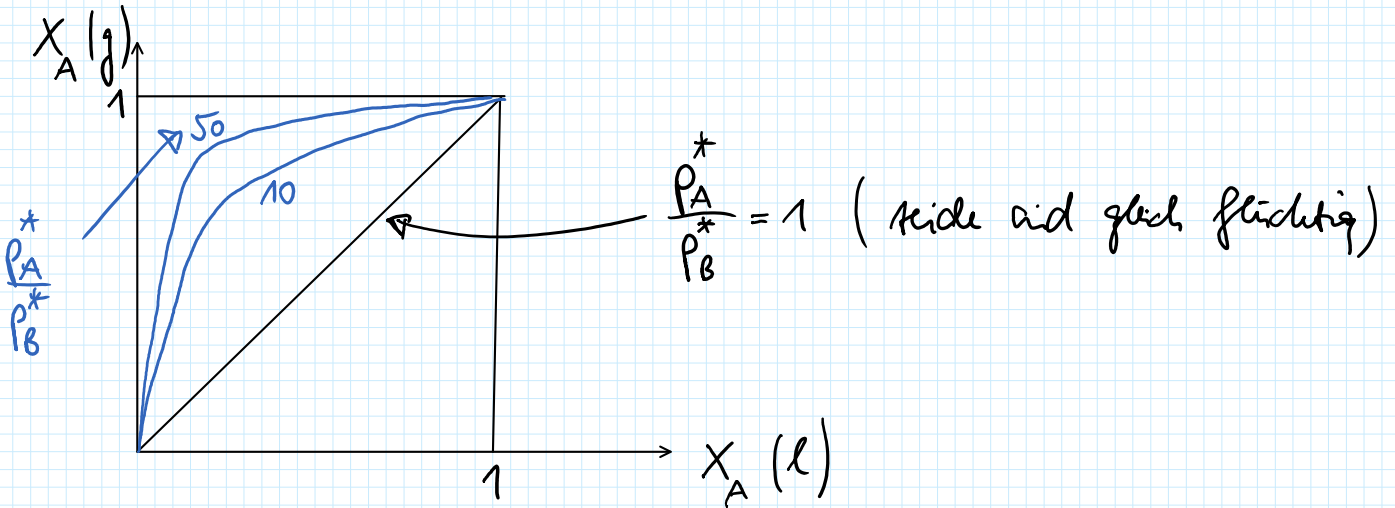
"Pfelediagramme" eine Richtung:



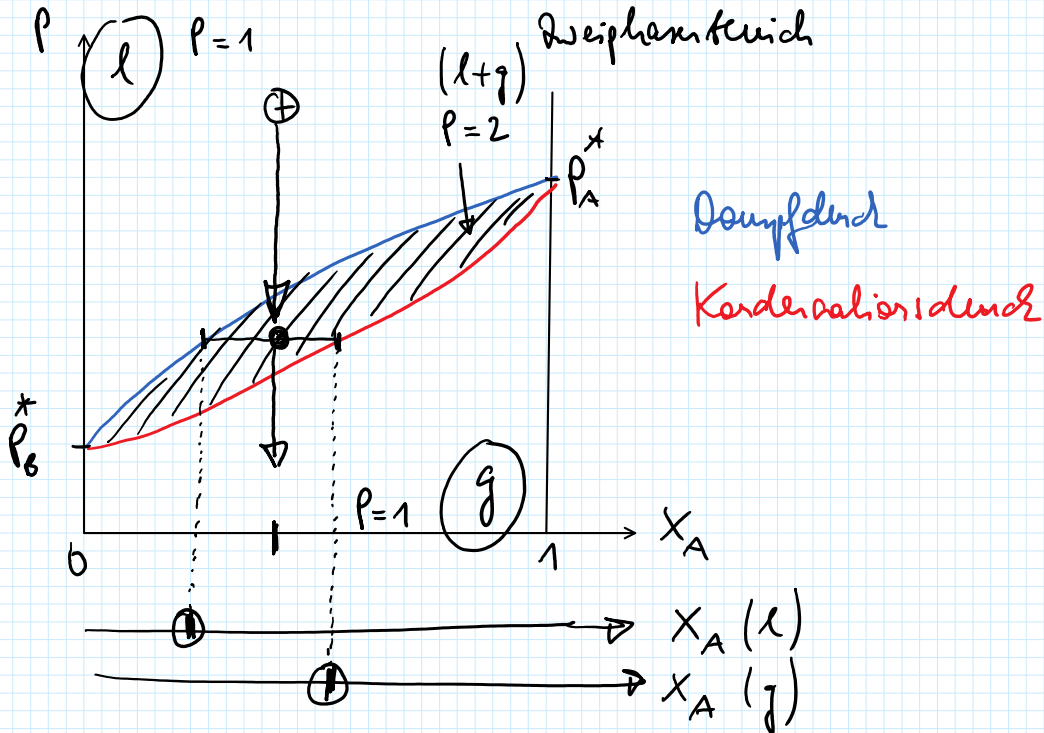
$\xrightarrow{\quad\quad\quad} X_A \quad \xrightarrow{\quad\quad\quad} X_A$

Komponenten A + B :

$\uparrow$   
 flüchtiger ( $P_A^* > P_B^*$ )

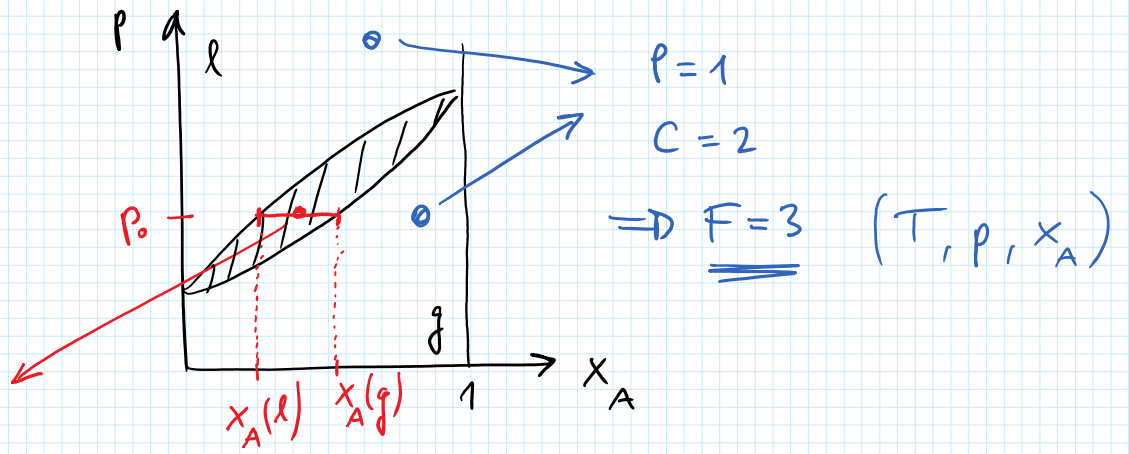


Bediendiagramm  $p(x_A)$  ( $T = const$ )



Variante:  $P \uparrow$

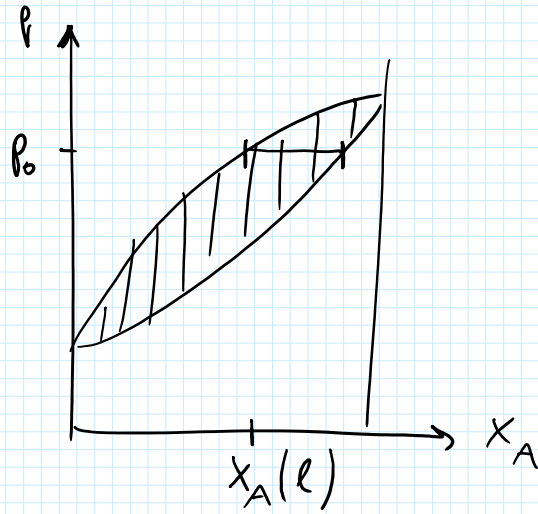
Variante:



$C = 2$

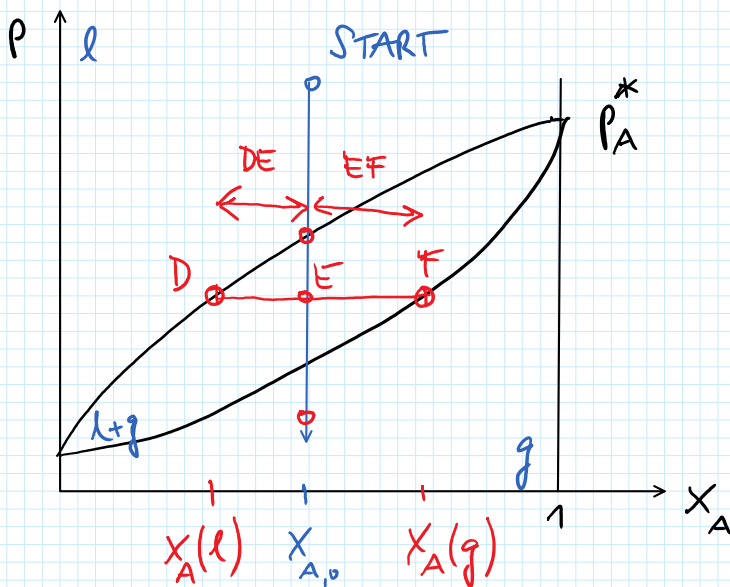
$P = 2$

$\Rightarrow F = 2 \quad (T, p)$



$F = 2 : (T, x_A)$

Geplankeexperiment



(schwache Linien: Tropfenher

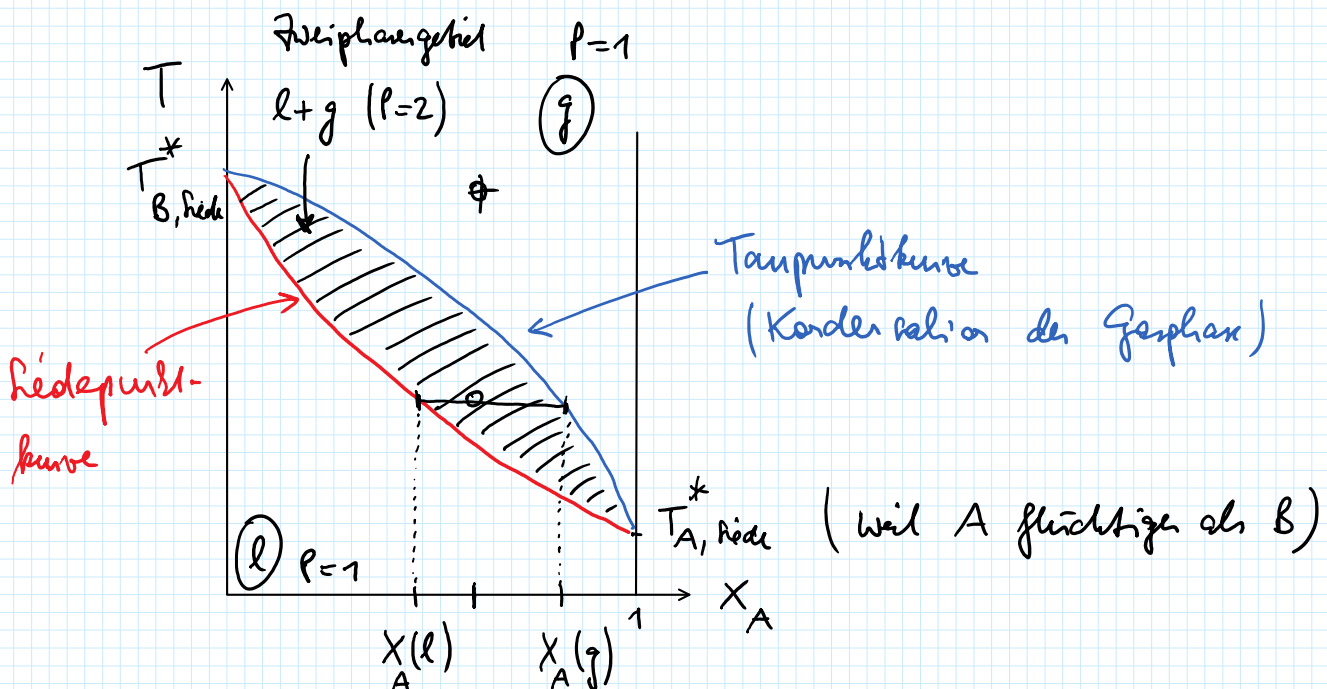
wasgechte Linien: Kommoder)

Anteile der beiden Phasen: Hebelgesetz

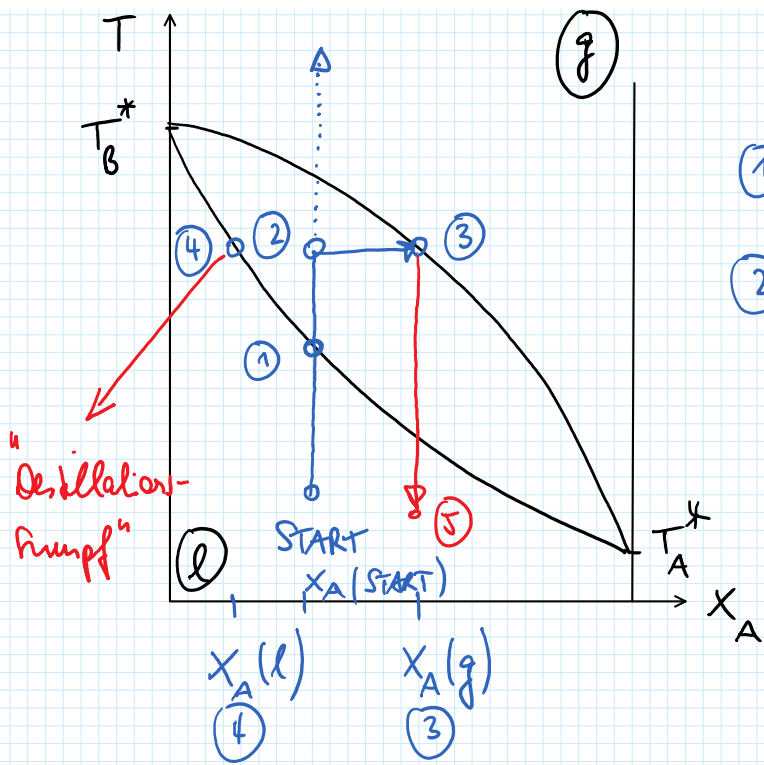
$$\frac{n(\text{flüssig})}{n(\text{gas})} = \frac{EF}{DE}$$

→  
Stoffmengen beide  
Komponenten (A+B)

Siedepunktcurve  $T(x_A)$  ( $p = \text{const}$ )



Destillation



① Siedepunkt erreicht

② Abbruch des Aufwärmens

→ Entnahme des Gases

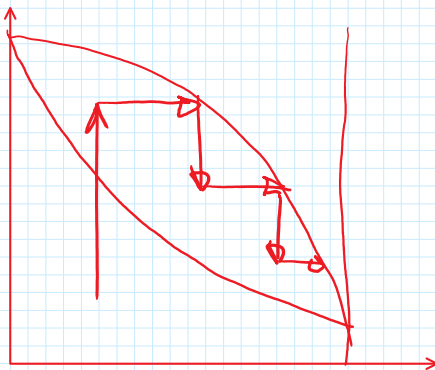
(höherer Anteil von A!)

$$(x_A(g) > x_A(START) > x_A(l))$$

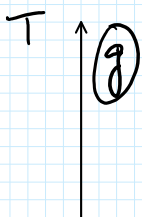
⇒ Gasphase ist mit A angereichert

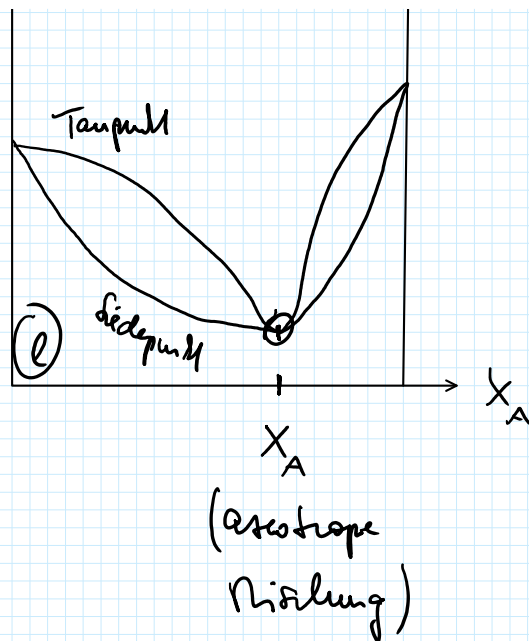
⑤ Abkühlung des Gasphasen → Flüssigkeit mit A angereichert

immer weiter so... Rektifikation



Azeotrope





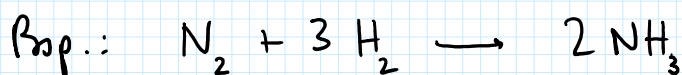
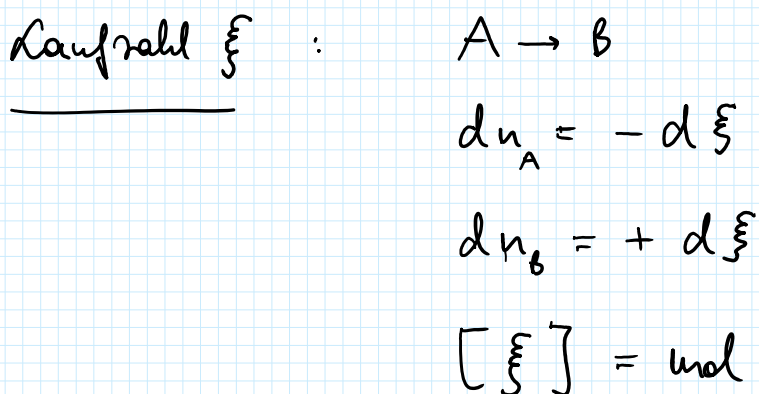
## VII Chemisches Gleichgewicht

$$G = H - TS$$

$\Delta G > 0$  : Energie in das System fließt (endergon  $\rightarrow$  <sup>Arbeit</sup>verbrauchend)

$\Delta G < 0$  : Prozess läuft spontan ab (exergon  $\rightarrow$  Arbeit abgebend)

" $-\Delta G$ " ist die treibende Kraft der Reaktion

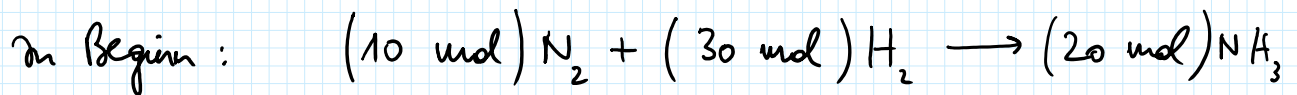




$$n(\text{H}_2) = n_0(\text{H}_2) - 3 \Delta \xi$$

$$n(\text{N}_2) = n_0(\text{N}_2) - \Delta \xi$$

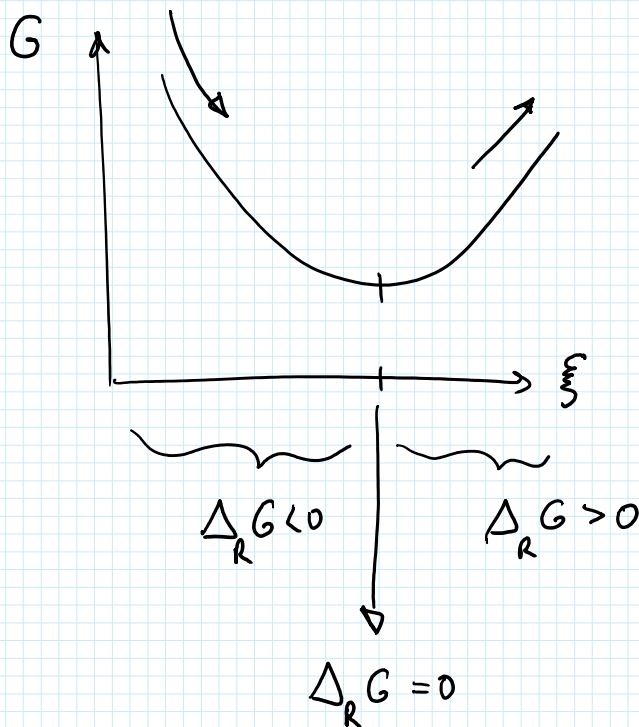
$$n(\text{NH}_3) = n_0(\text{NH}_3) + 2 \Delta \xi$$



$$\Delta \xi = 2 \text{ mol} : \quad n(\text{H}_2) = 24 \text{ mol}$$

$$n(\text{N}_2) = 8 \text{ mol}$$

$$n(\text{NH}_3) = 4 \text{ mol}$$



$$\Delta_R G \equiv \left( \frac{dG}{d\xi} \right)_{p, T}$$

"freie Reaktionsenthalpie"

$$A \rightarrow B : \quad dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$dG = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi$$

$$dG = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

$$dG = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

$$\frac{dG}{d\xi} = \boxed{\Delta_R G = \mu_B - \mu_A}$$

$\mu_A > \mu_B : \Delta_R G < 0 : A \rightarrow B$  läuft freiwillig ab

$\mu_A < \mu_B : \Delta_R G > 0 : B \rightarrow A$  ————— " —————

$\mu_A = \mu_B : \Delta_R G = 0 : \underline{\underline{\text{Gleichgewicht}}}$

Zwei ideale Gas A + B :

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

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \cdot \ln \frac{p_B}{p_B^\ominus}$$

$$\Delta_R G = \mu_B - \mu_A = \underbrace{\mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus}_{\Delta_R G^\ominus} + RT \left( \underbrace{\ln \frac{p_B}{p_B^\ominus} - \ln \frac{p_A}{p_A^\ominus}}_{\ln \frac{p_B}{p_A}} \right)$$

(frei Standardaktionsenthalpie)

$$\boxed{\Delta_R G = \Delta_R G^\ominus + RT \cdot \ln \frac{p_B}{p_A}}$$

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\ominus + RT \cdot \ln \frac{p_B}{p_A}$$

$p_{A,B}$  = Dampfdruck in der Mischung

$$\Delta_R G^\ominus = G_{B,m}^\ominus - G_{A,m}^\ominus = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus$$

aus Tabellen