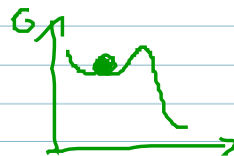


PCI

2017.06.23

Umgangung zu vorher Stunde:  
 $\xi \rightarrow -IV$  ist metastabil



Phasen: Phasendiagramm von  $H_2O$  hat mehrere Tripelpunkte (!)

M.Z. Binäre Mischungen

$\rightarrow$  Festkörper, Flüssigkeiten, Gase, z.B. Benzol/Toluol  
 $H_2$  in Pd  
 $Zn$  in Cu

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

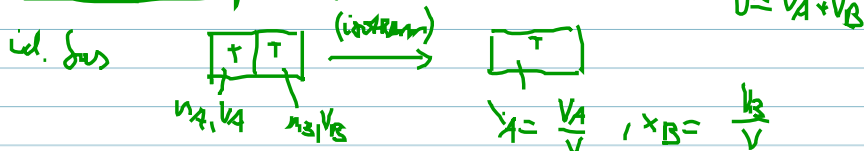
Mischungsenthalpie  $\Delta H$

Teilen A + B

$\downarrow$  Mittelwert als Näherung

- 1) Wechselwirkungsenergie  $W_{AB} = \frac{1}{2} (W_{AA} + W_{BB}) \rightarrow \Delta H = 0$
- 2)  $W_{AB} > \frac{1}{2} (W_{AA} + W_{BB}) \rightarrow \Delta H < 0$
- 3)  $W_{AB} < \frac{1}{2} (W_{AA} + W_{BB}) \rightarrow \Delta H > 0$

Mischungsentropie  $\Delta S$

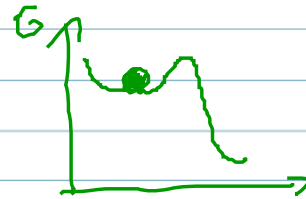


bei Wärmeaustausch:  $\Delta S_{\text{Umggebung}} = 0$

# PCI

2017-06-23

Urgierung zu Folge Stunde:  
 $\xi_{\rightarrow} = IV$  ist metastabil



Platz: Phasendiagramm von  $H_2O$  hat mehrere Tripelpunkte (!)

## MZ Binäre Mischungen

→ Festkörper, Flüssigkeiten, Gase ; z.B. Benzol / Toluol  
 $H_2$  in Pd  
Zn in Cu

$$N, T: \boxed{\Delta G = \Delta H - T \Delta S}$$

## Mischungsenthalpie $\Delta H$

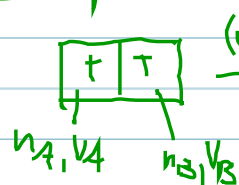
Teilchen A + B

↙ Antivertikales Mittel

- 1) Wechselwirkungsenergie  $W_{AB} = \frac{1}{2} (W_{AA} + W_{BB}) \rightarrow \Delta H = 0$
- 2)  $W_{AB} > \frac{1}{2} (W_{AA} + W_{BB}) \rightarrow \Delta H < 0$
- 3)  $W_{AB} < \frac{1}{2} (W_{AA} + W_{BB}) \rightarrow \Delta H > 0$

## Mischungsentropie $\Delta S$

id. Gas



(isotherm)



$$x_A = \frac{V_A}{V} \quad , \quad x_B = \frac{V_B}{V}$$

$$V = V_A + V_B$$

kein Wärmeaustausch:  $\Delta S_{\text{Umwelt}} = 0$

$$-w_{\text{rev}}^A = q_{\text{rev}}^A = n_A RT \ln\left(\frac{V}{V_A}\right) \quad \text{analog für B}$$

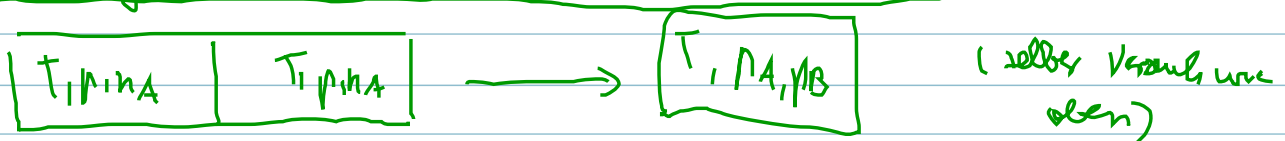
$$\Delta S_{\text{system}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = R \left( n_A \ln\left(\frac{1}{x_A}\right) + n_B \ln\left(\frac{1}{x_B}\right) \right)$$

$$\hookrightarrow \Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_{\text{sys}} + \underbrace{\Delta S_{\text{umg}}}_{=0} = -R \left( n_A \ln(x_A) + n_B \ln(x_B) \right) > 0$$

Näherung von A und B

$$\hookrightarrow \Delta S_{\text{sys}} = \boxed{\Delta S_{\text{mix}}^{\text{id}} = -nR (x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B))}$$

Ableitung der Mischungsentropie über chemisches Potenzial



$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

Wo hängt  $\mu$  vom Druck ab?  $\rightarrow$  Idee

$$d\mu = \tilde{V} dp \quad (\text{für } T = \text{const})$$

$$\hookrightarrow \begin{array}{l} \text{"Ende"} \nearrow \\ \text{"Anfang"} \nearrow \end{array} \mu(E) = \mu(A) + \int_{n_A}^{n_E} \tilde{V} dp \quad \left| \tilde{V} = \frac{RT}{p} \right.$$

$$= \mu(A) + RT \ln\left(\frac{p_E}{p_A}\right)$$

$$n_A \equiv p^\ominus \quad (p^\ominus = 1 \text{ bar, Standardzustand})$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu = \mu^\ominus + RT \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)}$$

Vor der Mischung:

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

Nach dem Mischen:

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

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{Misch}}^{\text{ul}} = G_N - G_V$$

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

$$= nRT (x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)) < 0$$

$$\Delta S_{\text{Misch}}^{\text{ul}} = - \left( \frac{\partial \Delta G_{\text{Misch}}^{\text{ul}}}{\partial T} \right)_{p_1, x_A, x_B} > 0$$

$$\rightarrow \Delta S_{\text{Misch}}^{\text{ul}} = -nR (x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B))$$

(wie oben bereits gezeigt)

$\Delta G$ ?

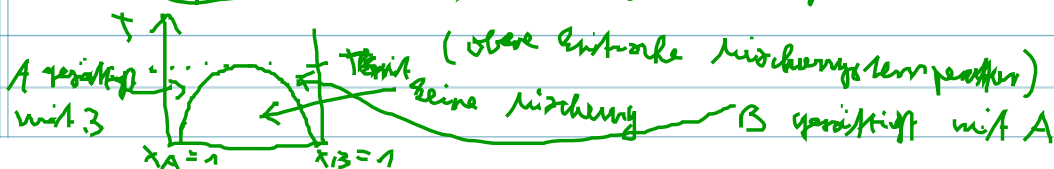
1)  $\Delta H = 0 \rightarrow \Delta G = -T\Delta S < 0 \rightarrow$  Mischung

2)  $\Delta H < 0 \rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \rightarrow$  Mischung

3)  $\Delta H > 0$  mit  $|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow$  keine Mischung

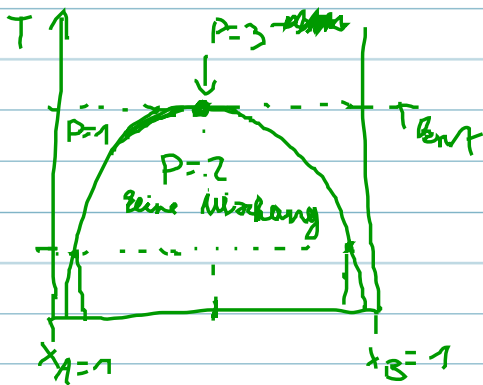
Mischungsgleichheit vor allem in  $\Delta H$   $\Delta H$  Mischungen von Flüssigkeiten

Bsp. Hexan  $\rightarrow$  A Nitrobenzol  $\rightarrow$  B  $| \mu = \text{konst}$



$z=2 \rightarrow$  Phasenregel:  $P + F = z + 2 = 4$   
 $\Leftrightarrow F = 4 - P$

Beim Phasendiagramm ist der Druck festgelegt  
 $\rightarrow F = 3 - P$



### Ideale Mischungen & Lösungen

extensive Größe: von der "Menge" abhängig

$\rightarrow$  extensive Eigenschaften setzen sich additiv aus denen der Komponenten zusammen

Bsp.:  $V = n_A \tilde{V}_A + n_B \tilde{V}_B$

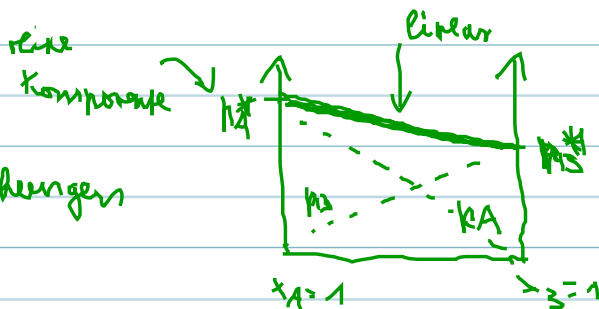


- z.B. • Isotopenmischung  $H_2O / D_2O$
- homotope Gemischte Kohlenwasserstoffe ( $NeO_4 / U_4O_{10}$ )

### Raoult'sches Gesetz

Dampfdruck idealer Mischungen

z.B. Benzol / Toluol  
 "A" "B"



$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^*$$

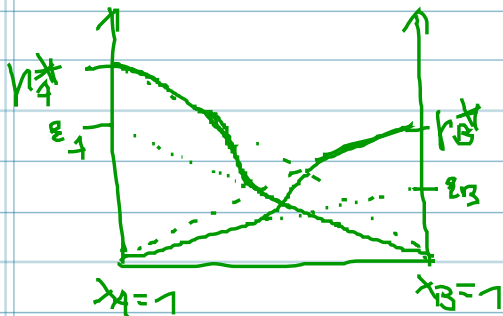
$$\begin{cases} p_A = x_A p_A^* \\ p_B = x_B p_B^* \end{cases}$$

$p_B^*$ : Dampfdruck der reinen Komponente B

## Henry'sches Gesetz

Dampfdruck ideal verdünnter Lösungen

z.B. Aceton - Chloroform  
A B



--- : Raoult  
 ..... : Henry  
 — : Anteilshuber Verlauf

$$\begin{cases} p_A = x_A \varepsilon_A \\ p_B = x_B \varepsilon_B \end{cases}$$

$\varepsilon_B$ : Henry-Konstante  $\rightarrow [\varepsilon] = p_A$   
 (der Komponente B)