

30.06.2017

{Folie, Phasengleichgewichte}

Kolligative Eigenschaften

hängen ^{von} von der Anzahl der Teilchen eines gelösten Stoffes ab und nicht von der Art

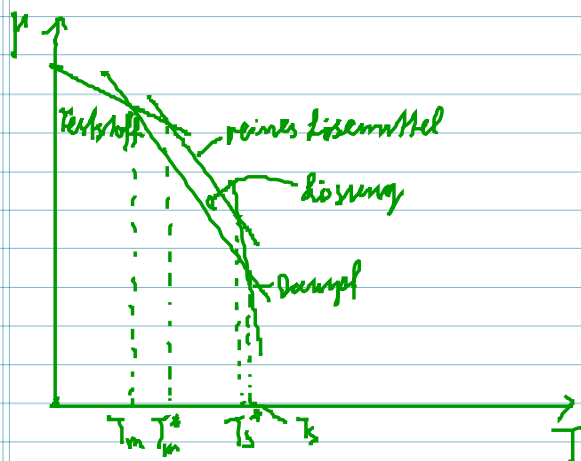
chemisches Potential reines Lösemittel: $\mu_A^*(l)$
+ gelöster Stoff: $\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$

ausführlich:
Gleichgewicht Flüssigkeit - Gas: $\mu_A^*(l) = \mu_A^*(g)$

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus}$$

+ gelöster Stoff: $\mu_A(g) = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus}$

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$



Lösung (A), in dem nicht flüchtige Stoff (B) ~~was~~ gelöst \rightarrow
 \rightarrow relative Dampfdruckerniedrigung

30.06.2017

(Folie: Phasengleichgewichte)

Kolligative Eigenschaften

hängen ^{nur} von der Anzahl der Teilchen eines gelösten Stoffes ab und nicht von der Art

chemisches Potential reines Lösemittel: $\mu_A^*(l)$
+ gelöster Stoff: $\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln X_A$

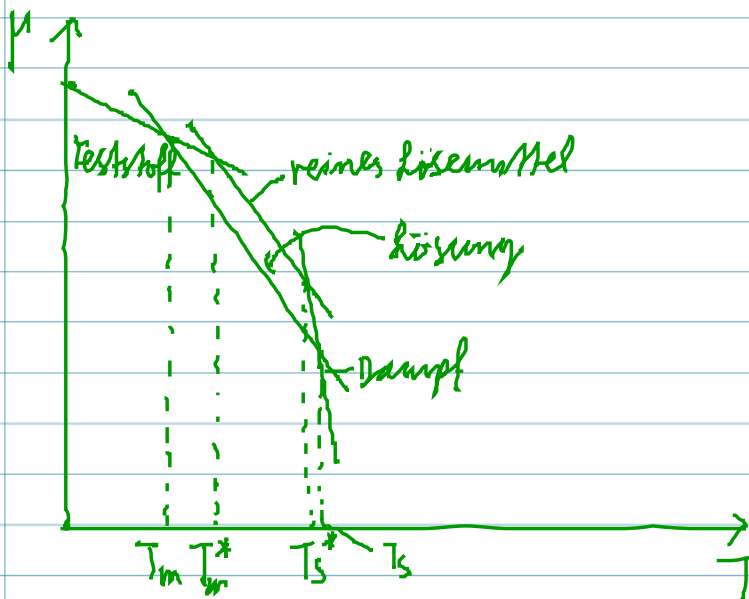
ausführlich:
Gleichgewicht Flüssigkeit - Gas: $\mu_A^*(l) = \mu_A^*(g)$

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\ominus}$$

$$+ \text{gelöster Stoff: } \mu_A(g) = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus}$$

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

X_A

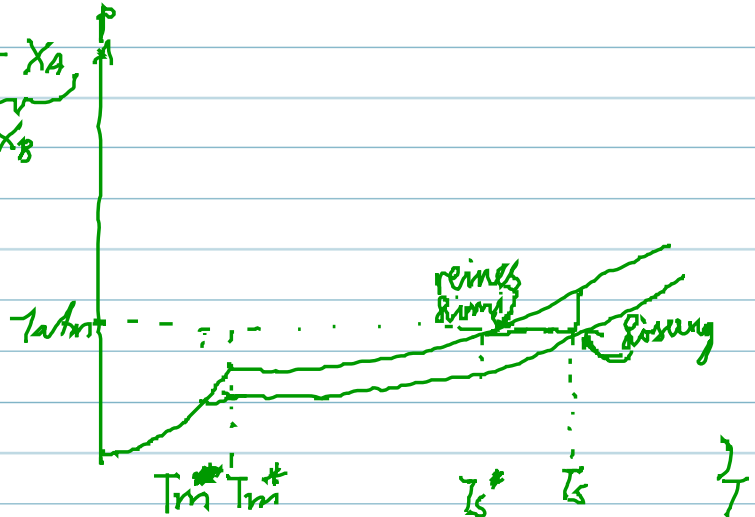


Lösung (A), in dem nicht flüchtige Stoff (B) ~~was~~ gelöst \rightarrow
 \rightarrow relative Dampfdruckerniedrigung

relative Dampfdruckerniedrigung

$$\frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = 1 - \frac{p_A}{p_A^*} = 1 - \underbrace{X_A}_{X_B}$$

$$\Delta p = X_B p_A^*$$



$$\frac{d \ln p^*}{dT} = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{1}{p^*} = \frac{\Delta_v H}{RT_s^{*2}}$$

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} \frac{1}{p^*} = \frac{X_B p^*}{\Delta T p^*} \approx \frac{\Delta_v H}{RT_s^{*2}} \quad (\text{für kleine Konzentrationen})$$

$$\Delta T = T_s - T_s^* = \frac{\frac{RT_s^{*2}}{\Delta_v H}}{K} X_B$$

Siedepunkt-
erhöhung

analog

$$\Delta T = T_m^* - T_m = \frac{\frac{RT_m^{*2}}{\Delta_m H}}{K'}$$

Gefrierpunkt-
erniedrigung

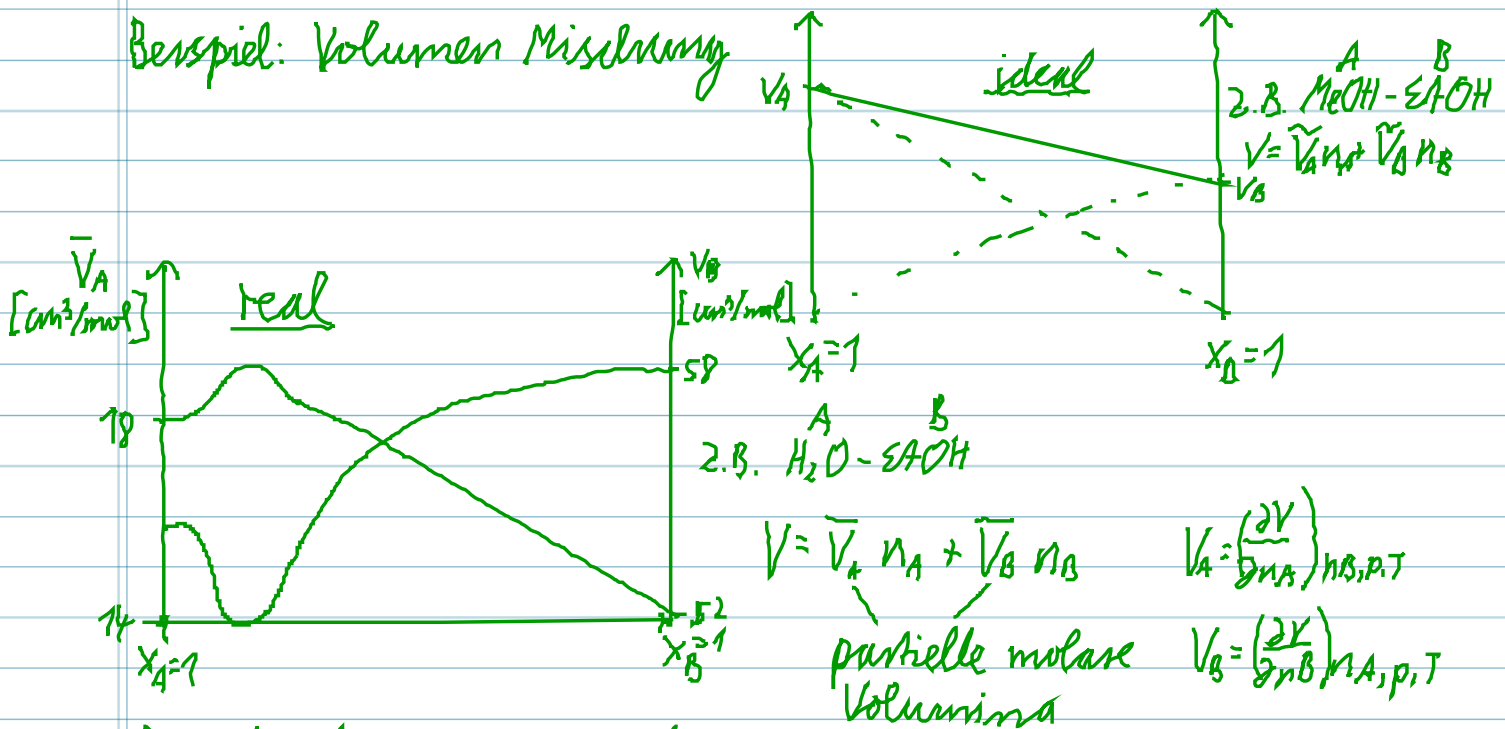
Anwendungen:

- 1) Molekulargewicht-Bestimmung
- 2) Frostschutzmitteln
- 3) Streusalz

(Pingu)

Reale Mischungen und Lösungen

Beispiel: Volumen Mischung



konstante Zusammensetzung (x_A, x_B)

$$dV = \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B \quad (1)$$

$$V = \int_0^{n_A} \bar{V}_A dn_A + \int_0^{n_B} \bar{V}_B dn_B$$

const.

$$V = \bar{V}_A n_A + \bar{V}_B n_B$$

$$dV = d\bar{V}_A n_A + \bar{V}_A dn_A + d\bar{V}_B n_B + \bar{V}_B dn_B \quad (2)$$

$$(1) = (2)$$

$$\left\{ d\bar{V}_A n_A + d\bar{V}_B n_B = 0 \right\} \text{ Gibbs-Duhem-Gleichung}$$

Verallgemeinern

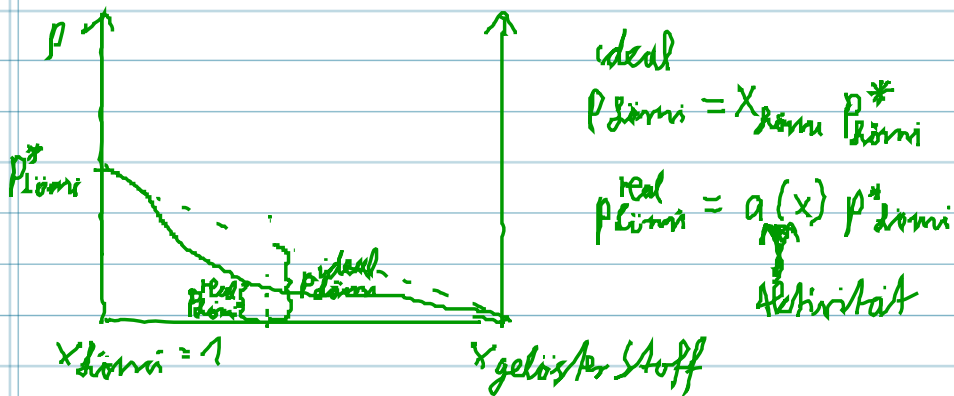
$$\sum_i d\mu_i n_i = 0$$

Gibbs-Duhem-Gleichung

partielle molare Größen ändern sich nicht unabhängig voneinander

Aktivität und Aktivitätskoeffizienten:

Ziel: Gesetze für ideale Systeme erhalten



Aktivität: $a(x) = \frac{p_{\text{Lösung}}^{\text{real}}}{p_{\text{Lösung}}^*}$

Grenzfälle: $a(x) \rightarrow x_{\text{Lösung}}$ für $x_{\text{Lösung}} \rightarrow 1$
 $a(x) \rightarrow 1$ für $x_{\text{Lösung}} \rightarrow 0$

Aktivitätskoeffizient: $\gamma = \frac{p_{\text{Lösung}}^{\text{real}}}{p_{\text{Lösung}}^{\text{ideal}}} = \frac{a(x)}{x_{\text{Lösung}}}$ Grenzfälle: $\gamma \rightarrow 1$ für $x_{\text{Lösung}} \rightarrow 1$

Bemerkung:

1) Deutung: γ beschreibt die Abweichung vom Idealverhalten

2) Anwendung: chemisches Potential

$$\text{id. Lsg. } \mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

$$\text{reale Lsg. } \mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$$

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

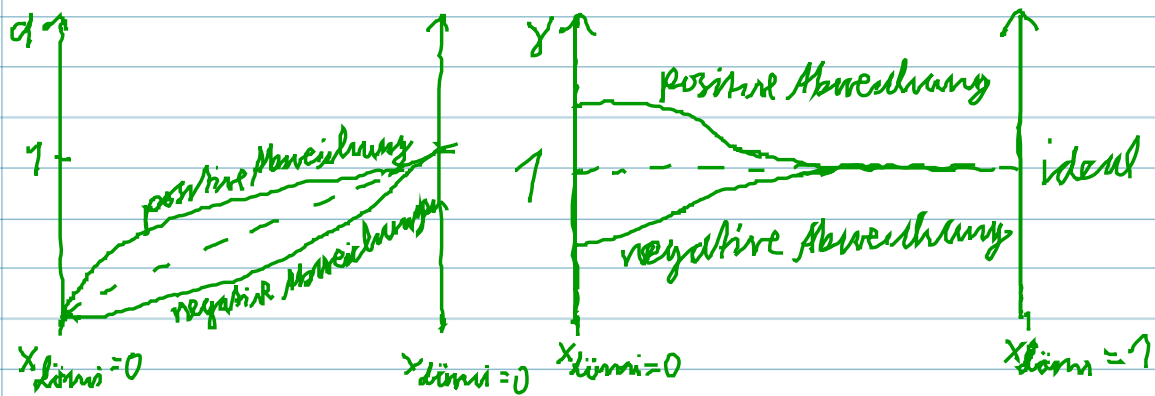
Zusammenhang von Aktivitäten in einer Mischung

Gibbs-Duhem-Gleichung $(d\mu_A)n_A + (d\mu_B)n_B = 0$ $\cdot \frac{1}{n_A+n_B}$ multiplizieren

$$(d\mu_A)x_A + (d\mu_B)x_B = 0$$

$$\boxed{(d \ln a_A)x_A + (d \ln a_B)x_B = 0}$$

Zusammenhang von „a“ und „y“



- 2 Fälle:
- 1) $\frac{p_{\text{real}}}{p_{\text{ideal}}} > \frac{p_{\text{ideal}}}{p_{\text{ideal}}}$
 - 2) $\frac{p_{\text{real}}}{p_{\text{ideal}}} < \frac{p_{\text{ideal}}}{p_{\text{ideal}}}$