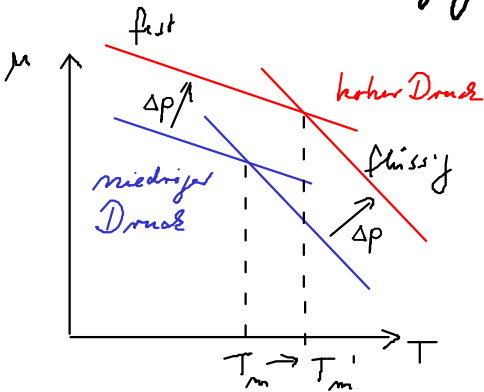


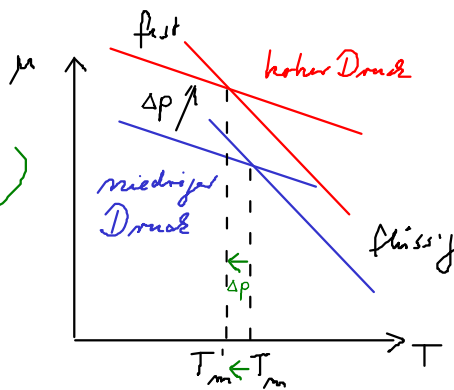
## Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m \rightarrow \text{Steigerung von } \mu \sim V_m (>0)$$

- $\mu$  steigt immer mit  $p$
- meist  $V_m(\text{fl}) > V_m(\text{fest})$
- $T_m$  steigt mit  $p$ !

Ausnahme  $\text{H}_2\text{O}$   
(Dichteanomalie)



dh bei  $\text{H}_2\text{O}$  sinkt  $T_m$  mit steigendem  $p$

Druckerhöhung begünstigt Schmelzvorgang  
(→ Schlittschuhlaufen)

Analog: Druckabhängigkeit des Dampfdruckes: Siedepunkterhöhung

## Lage von Phasengrenzlinien

Phasengrenze: 2 Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  im GG  $\rightarrow \mu_\alpha(p,T) = \mu_\beta(p,T)$

Steigung im  $p/T$ -Diagramm:  $\frac{\partial p}{\partial T}$

Entlang der Phasengrenzlinie gilt:

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

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

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

$$\boxed{\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}}$$

Clapeyron-Gleichung

$\Delta S_m$   
 $\Delta V_m$  } Änderung der molaren { Entropie }  
 { Volumen } beim Phasenübergang

GG zwischen Phasen  $\Rightarrow$  reversibler Phasenübergang  $\Rightarrow$   $\Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{Koeex} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$

Clausius-Clapeyronsche Gleichung

a) fest  $\rightarrow$  flüssig

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta_{sm}H}{T \Delta_{sm}V}$$

Änderung des Molvolumens beim Schmelzen

-  $\Delta_{sm}H$  immer positiv

-  $\Delta_{sm}V$  meist positiv (klein)

$\frac{\partial P}{\partial T}$  positiv, (steil)

Ausnahme  $H_2O$  (Dichte anomalie)

$$V_m(\text{fest}) \approx V_m(\text{fl}) \ll V_m(\text{g})$$

b) flüssig  $\rightarrow$  gasförmig

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta_v H}{T \Delta_v V}$$

Änderung des Molvolumens beim Verdampfen

-  $\Delta_v H$  immer positiv

-  $\Delta_v V$  immer positiv (groß)

$\frac{\partial P}{\partial T}$  positiv, (flacher)

Näherung:

$$V_m(\text{g}) \gg V(\text{fl})$$

$$\Rightarrow \Delta_v V \approx V_m(\text{g})$$

$$= \frac{RT}{P} \text{ (id. gas)}$$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta_v H}{T \Delta_v V} = \frac{\Delta_v H P}{T RT}$$

mit  $\frac{dp}{p} = d \ln p$

$$\Rightarrow \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2}$$

Clausius-Clapeyronsche Gleichung für fl  $\rightarrow$  gas

Integrieren für  $\Delta_v H \neq f(T)$

$$\int_{p^*}^p d \ln p = \int_{T^*}^T \frac{\Delta_v H}{RT^2} dT \rightarrow \ln p - \ln p^* = \frac{\Delta_v H}{R} \left[ -\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) \right]$$

$$\Rightarrow \frac{p}{p^*} = e^{-\frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)}$$

$$\Rightarrow p = p^* \cdot e^{-x}$$

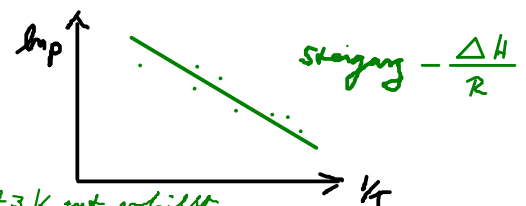
mit  $x = \frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)$

$p^*$ : Dampfdruck bei  $T^*$

Dampfdruckkurve

PCI-Praktikum: Messung der Dampfdruckkurve

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{Koeex} = \frac{\Delta_v H p}{RT^2} \rightarrow \frac{\partial \ln p}{\partial \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta H}{R}$$



Zeit wegl. v. krit. Punkt:  $\Delta H \neq f(T)$  (bei  $H_2O$  zu 273K und 373K gut erfüllt)

Phasengrenzlinie endet bei  $T_{krit}$   
 → keine fl. Phase mehr

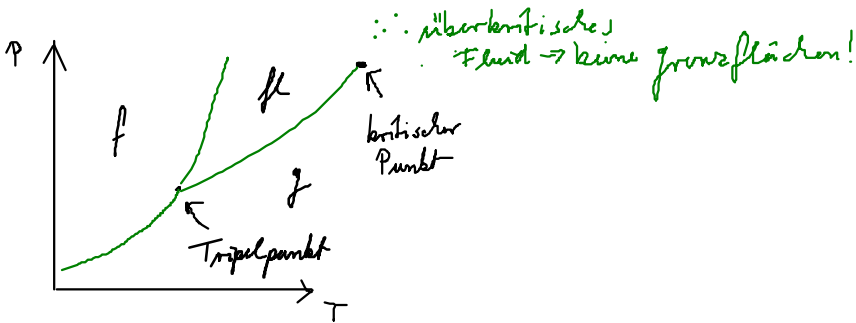
c) fest / flüssig

$\Delta_{sub} H > \Delta_v H$   
 Sublimationsdruckkurve  $\rightarrow$  Dampfdruckkurve

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2}$$

$$\Rightarrow p = p^* \cdot e^{-x}$$

mit  $x = \frac{\Delta_{sub} H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$



## Eigenschaften von Mischungen

Partielle molare Größen

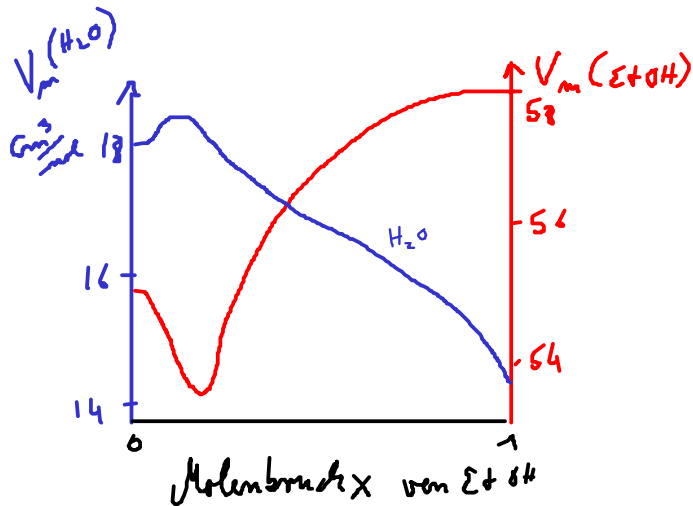
z.B. partielles molares Volumen

$$V_j = \left( \frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_i}$$

Stoffmengen aller anderen Mischungskomponenten

z.B. binäre Mischung:

$$V = n_A V_A + n_B V_B$$



analog chem Pot:  $\mu_j = \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P, T, n'}$

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

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

(chem GG)

Gibbsche Fundamentalgleichung:  $dG = \cancel{Vdp} - \cancel{SdT} + \sum_i \mu_i dn_i$

*p const T const*

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

brzus allg:  $\sum_j n_j d\mu_j = 0$  Gibbs Duhem Gleichung

Bedeutung: chem Pot der Mischungsbestandteile können sich nicht unabhängig voneinander ändern

## Freie Mischungsenthalpie $\Delta G_{\text{misch}}$ (id gas)

$$dG = \sum_j n_j d\mu_j \longrightarrow G = \sum_j n_j \mu_j$$

möglich, wenn

- keine chem. Reaktion
- keine freien Ionen (nicht el. leitend)

bimäre Mischung:

2 gas, getrennt

→ Mischung

initial

$n_A$	$n_B$
$p, T$	$p, T$

final

$T, p_A, p_B$
---------------

mit  $p_A + p_B = p$

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

$$n_A \left[ \mu_A^\sigma + RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \right] + n_B \left[ \mu_B^\sigma + RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \right]$$

p: gesamt druck

$$G_f = n_A \left[ \mu_A^\sigma + RT \ln \left( \frac{p_A}{p_0} \right) \right] + n_B \left[ \mu_B^\sigma + RT \ln \left( \frac{p_B}{p_0} \right) \right]$$

$p_A, p_B$   
Partialdruck

$$\Delta G_{\text{misch}} = \Delta G_F - \Delta G_i$$

$$= n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p}$$

$\underbrace{\qquad\qquad}_{< 1}$   
 $< 0$

$$\Delta G_{\text{misch}} = n RT (x_A \cdot \ln x_A + x_B \cdot \ln x_B)$$

$x_A, x_B < 1 \rightarrow \underline{\Delta G_{\text{misch}} < 0!}$

$\Rightarrow$  ideale Gase mischen sich freiwillig  
und in jedem Verhältnis

Dalton'sches Gesetz:

$\frac{\text{Partialdruck } i}{\text{Gesamtdruck}} = \text{Molenbruch } i$

$$\frac{p_i}{p} = x_j$$

