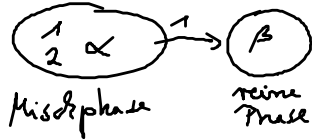
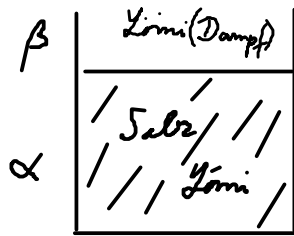


Phasen gleichgewicht im 2-Komponentensystem



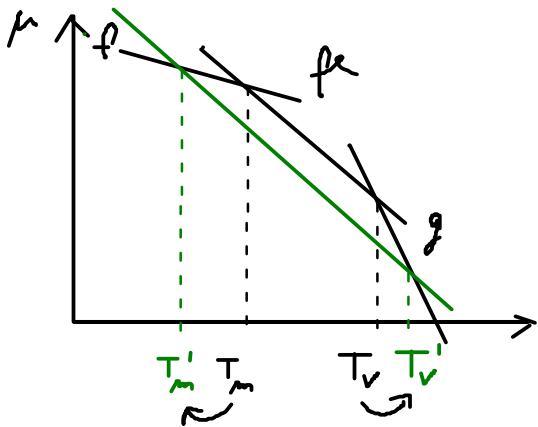
Mischphase \leftrightarrow reine Phase

(Löslichkeit d. Substanz im Dampf so gering, daß kein Einfluß)

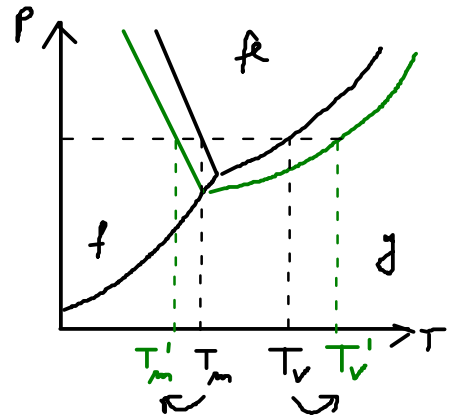
Effekte

- ① Dampfdruck erniedrigung
- ⇒ Siedepunktserhöhung
- Schmelzpunkt erniedrigung

→ Kolligative Eigenschaften



— Reinstoff
— Lösung



- Dampfdruckkurven liegen niedriger
- Tripelpunkt wird verschoben

Kolligative Eigenschaften sind nur von der Konzentration des gelösten Stoffes abhängig!

Gibbsche Phasenregel

Phase P:

homogene chem. Zusammensetzung und physikalischer Aggregatzustand

Komponente K

minimale Anzahl chem. Spezies in einer Mischung, die die Zusammensetzung aller Phasen beschreiben

ohne chem. Reaktion : Bestandteil = Phase
mit chem. Reaktion : unterschiedlich



3 Bestandteile, nur 1 Komponente (da NH_4Cl auch die Anteile von NH_3 und HCl bestimmt)

Freiheitsgrad F kleinste Anzahl von intensiven Variablen ($p, T, \text{conc.}$), die den Zustand vollständig beschreiben

Freiheitsgrade beim Phasenübergang (PÜ):

a) rein PÜ (ohne chem. Reaktion)

K Komponenten, Zustand eindeutig für p, T, x_i bestimmt
1 Molbruch durch $\sum_{i=1}^K x_i = 1$ bekannt $\underbrace{\quad}_{K+2}$

? Phasen :

$\rightarrow K+1$ unabhängig

$\Rightarrow P \cdot (K+1)$ Parameter

Gleichgew.bedingungen

$$T_{P_1} = T_{P_2} = \dots = T_{P_p}$$

(p-1) Gleichungen

$$P_{P_1} = P_{P_2} = \dots = P_{P_p}$$

(p-1) Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \mu_{P_1}^1 &= \mu_{P_2}^1 = \dots = \mu_{P_p}^1 \\ \vdots & \\ \mu_{P_1}^K &= \mu_{P_2}^K = \dots = \mu_{P_p}^K \end{aligned} \right\}$$

K(p-1) Gleichungen

$\Sigma: (p-1)(K+2)$

\Rightarrow insgesamt $p(K+1)$ freie Parameter
eingeschränkt durch $(p-1)(K+2)$ Gleichungen

Anzahl echter Freiheitsgrade

$$F = p(K+1) - (p-1)(K+2)$$
$$= pK + p - pK - 2p + K + 2$$

$$F = K - P + 2$$

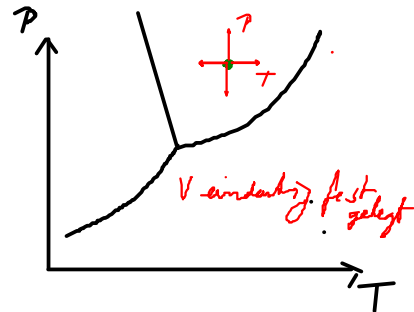
Gibb'sche Phasenregel

→ max. mögliche Freiheitsgrade (unabhängig variierbare intens. Variablen) für bestimmten Punkt im Phasendiagramm

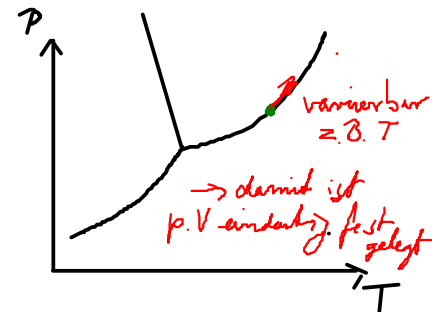
das heißt: im TD-Gleichgewicht können nicht beliebig viele Phasen gleichzeitig nebeneinander vorliegen

Beispiele Einkomponentensystem

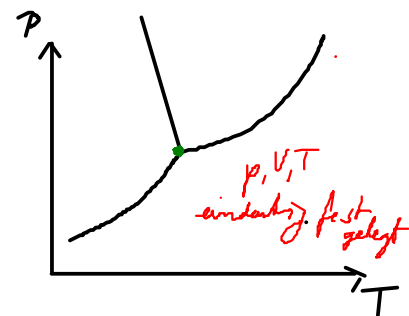
a) 1 Phase $P=1$
1 Komponente $K=1$ } $F = 1 - 1 + 2 = \underline{\underline{2}}$
divariantes System



b) 2 Phasen $P=2$
 $K=1$ } $F = 1 - 2 + 2 = \underline{\underline{1}}$
univariantes System



c) Phasen $P=3$
 $K=1$ } $F = 1 - 3 + 2 = \underline{\underline{0}}$
invariantes System



Gibbssche Phasenregel mit Ionenreaktion

P = Phasen

N = Anzahl der Stoffe pro Phase

R = Anzahl der unabhängigen chem. GGB-Bedingungen für Reaktionen zwischen den Stoffen

$$F = N - R - P + 2$$

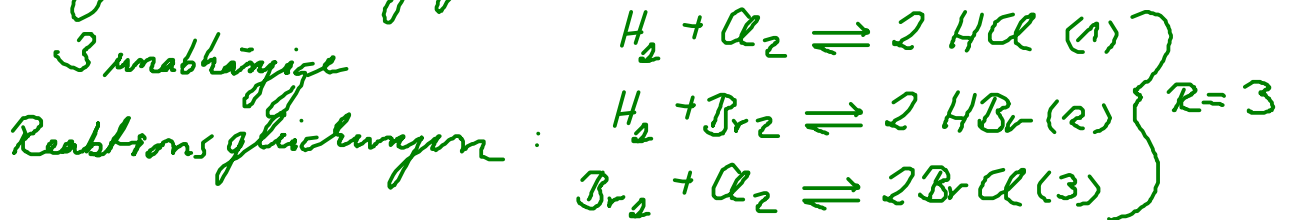
Bsp ein System enthält folgende Stoffe



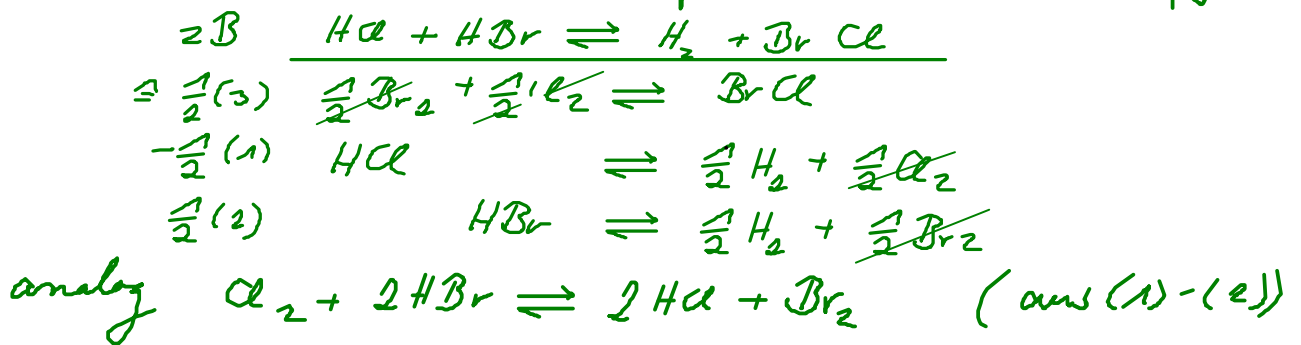
Wir untersuchen den Fall wenn P = 3

gesucht: R:

Bestimmung der unabhängigen Reaktionen



denn alle anderen Reaktionen können auf (1)-(3) zurückgeführt werden



damit folgt aus $N=6$ $R=3$ $P=3 \rightarrow F = 6 - 3 - 3 + 2 = \underline{\underline{2}}$

Dampfdruckerniedrigung (quantitativ)

ideale Mischung: Wechselwirkung zwischen versch. Teilchen ist gleich [A-A, A-B, B-B]

reale Mischung: Teilchen wechselwirken unterschiedlich [A-A ≠ A-B]

→ Mischungen / Lösungen zeigen Abweichungen vom idealen Verhalten

daher Einführung eines "Korrekturfaktors" für reale Mischungen

Aktivität a
"effektiver Molbruch"

$$a_1 = f \cdot x_1$$

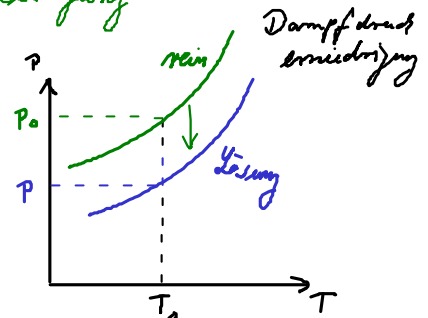
Korrektur der Konzentration
≡ Abweichung vom idealen Verhalten

Lösung von 2 Komponenten

α	β
1, 2	1
fl.	gas

Lösung in der eine Komponente nicht in die gasphase übergeht
wir betrachten nur die Komponente 1 die in beiden Phasen vorliegt

wir wählen x_1 und T
→ damit ist p durch das System festgelegt und wir betrachten die Dampfdruckänderung dp beim Lösevorgang



im GG: $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta$

Mischphase $\leftarrow \mu_1^\alpha(T, p) = \mu_1^{\alpha*} + RT \ln \frac{p_1}{p} = \mu_1^{\alpha*} + RT \ln a_1$
 $\mu_1^{\alpha*}$ reine Phase
 $\frac{p_1}{p} \rightarrow x_1$ Dalton

Reine Phase $\beta \quad \mu_1^\beta(T, p) = \mu_1^{\beta*}(T, p)$

im Gleichgewicht: $d\mu_1^\alpha = d\mu_1^\beta$

$$d\mu_1^{\alpha*} + d(RT \ln a_1) = d\mu_1^{\beta*}(T, p)$$

$$\begin{aligned} \text{Wir wissen } d\mu &= dG_m \\ &= \left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T dp \\ &= -S_m dT + \underbrace{V_m dp}_{\text{relevant für } T = \text{const.}} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial G_{m,1}^{\alpha*}}{\partial p} \right)_T dp + RT d \ln a_1 = \left(\frac{\partial G_{m,1}^{f*}}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\left(V_{m,1}^{f*} - V_{m,1}^{\alpha*} \right) dp = RT d \ln a_1$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial \ln a_1} \right)_T = \frac{RT}{V_{m,1}^{f*} - V_{m,1}^{\alpha*}}$$

$V_{m,1}^{f*}(g) \gg V_{m,1}^{\alpha*}(fl)$
 $\Rightarrow V_m^{\alpha*}$ vernachlässigbar

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial \ln a_1} \right)_T = p \quad p = \frac{RT}{V_m^{\alpha*}}$$

Lösung durch Integration
 in den Grenzen von Reinstoff zum
 gesättigten Mischverhältnis

$$\frac{\partial p}{p} = d \ln a_1 = \frac{d a_1}{a_1}$$

$$\int_{p_1^*}^{p_1} \frac{1}{p} dp = \int_1^{\tilde{a}_1} d \ln a_1 \rightarrow \ln p_1 - \ln p_1^* = \ln \tilde{a}_1 - \ln 1$$

$$\ln \frac{p_1}{p_1^*} = \ln \tilde{a}_1$$

$$\rightarrow \frac{p_1}{p_1^*} = a_1 = f \cdot x_1$$

$$\tilde{p}_1 = a_1 \cdot p_1^*$$

beobachteter Druck ist niedriger
 als beim Reinstoff (abh. v. Aktivität)

bei großer Verdünnung gilt $f=1 \mid a_1=x_1$ (Abweichung vom idealen Mischverhältnis minimal)
 \rightarrow ideal verdünnte Lösung

$$\Rightarrow p_1 = x_1 p_1^* = (1-x_2) p_1^* \quad (\text{mit } x_1 + x_2 = 1)$$

$$\frac{p_1^* - p_1}{p_1^*} = x_2$$

Raoult'sches Gesetz

Die relative Abnahme des Dampfdruckes hängt nur vom
 Molbruch des gelösten Stoffes ab! Nicht vom Stoff!

\rightarrow Kolligative Eigenschaft

relevant ist die Teilchenanzahl

dissoziiert ein Stoff beim Lösungsvorgang, wird jede Ion/
 Teilchen berücksichtigt!