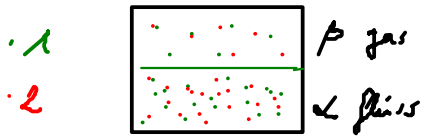


Bisher: 2 Komponenten, 2 Phasen, eine Komponente nur in einer Phase
jetzt: beide Komponenten in beiden Phasen

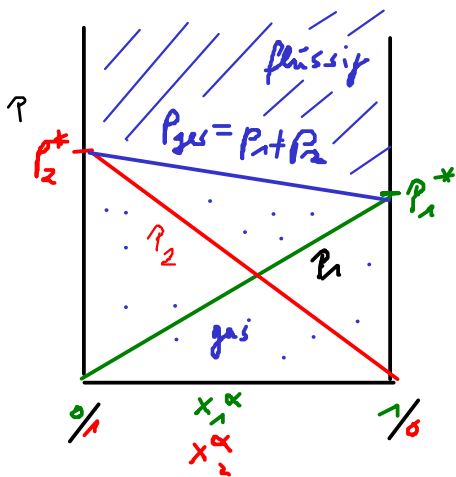


Gibbs'sche Phasenregel
Freiheitsgrade $F = 2 - 2 + 2 = \underline{\underline{2}}$
 \Rightarrow frei wählbar z.B. p, T oder $p, x_1^\alpha / p, x_1^\beta$

Gesamtdruck eines binären Flüssigkeits: (Raoult'sches Gesetz)

Dampfdruck der Komponenten in der Flüssigkeit $p(x_1^\alpha)$:

Für $T = \text{const.}$
 $\hookrightarrow p = p(x_1^\alpha)$ oder $p = p(x_1^\beta) \rightarrow p = p_1 + p_2 = x_1^\alpha p_1^* + x_2^\alpha p_2^*$ (ideale Mischung)



$$= x_1^\alpha p_1^* + (1 - x_1^\alpha) p_2^*$$

$$= p_2^* + (p_1^* - p_2^*) x_1^\alpha$$

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= p_1^* \cdot x_1^\alpha \\ p_2 &= p_2^* \cdot x_2^\alpha \end{aligned} \right\}$$

Dampfdruck der
Komponenten
in der Flüssigkeit

Dampfdruck der Komponenten im Gas $p(x_1^\beta)$:

im Allgemeinen $x_1^\alpha \neq x_1^\beta \rightarrow$ Zusammensetzung in Gas + Flüssigphase unterschiedlich für Komponenten mit unterschiedlichem Dampfdruck

für id Gas

$$n^\beta \frac{RT}{V} = p = p_1 + p_2 = n_1^\beta \frac{RT}{V} + n_2^\beta \frac{RT}{V}$$

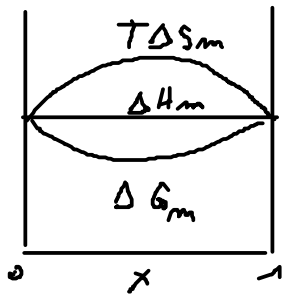
ideale / reale Mischungen

Result ist gut erfüllt für möglichst ideale Lösungen / Mischungen
 \Rightarrow WW A-A \approx WW B-B $\Rightarrow \approx$ WW A-B

dafür gilt: $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$

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

ideale Lösung / id gas



id gas: Mischenthalpie $\Delta H_m = 0$
da WW zw A-B = A-A = B-B

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S$$

$$\mu = \mu^* + RT \ln x$$
$$G = \sum_i n_i \mu_i$$
$$n_i = x_i \cdot n$$

Freie Enthalpie der Mischung

$$\Delta G_m = G_{\text{nach}} - G_{\text{vor}} = n RT \sum_i x_i \ln x_i$$

$\underbrace{\sum_i x_i \ln x_i}_{< 0}$ \rightarrow freiwillige Mischung in jedem Verhältnis

$$\Rightarrow \text{Mischungsentropie } \Delta S_m = - \frac{\Delta G_m}{T}$$
$$= - n R \sum_i x_i \ln x_i$$

treibende Kraft der Vermischung: Entropiezunahme

mikroskopisch: Result durch Entropieerhöhung erklärbar:

reines Lösmi: gewisse Anordnung der Moleküle $\hat{=}$ gewisse Entropie

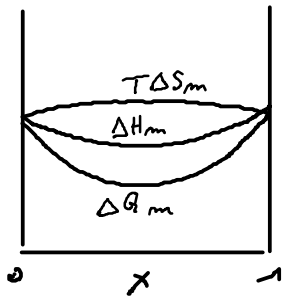
Dampfdruck sorgt für Entropieerhöhung.

Lösung: gelöster Stoff \rightarrow größere Anordnung \rightarrow größere Entropie
 \rightarrow Erhöhung der Entropie durch Dampfdruck nicht nur so stark "nötig" \rightarrow Dampfdruckerniedrigung

$$p_i = p_i^* \cdot x_i$$

$\underbrace{x_i}_{< 1} \Rightarrow p_i < p_i^*$

reale Mischung



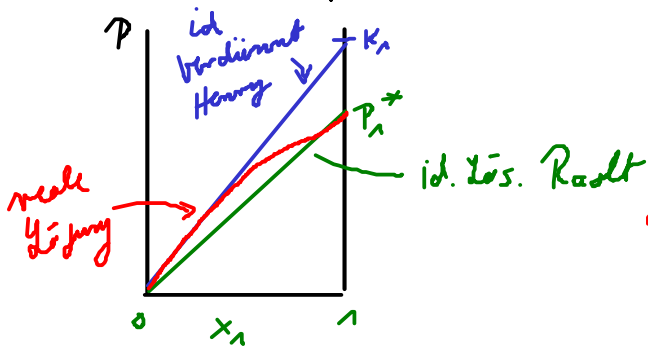
molekular: z.B. Ausbildung von H-Brücken
 $\Rightarrow \Delta H_m \neq 0$

reale Mischungen weichen oft v. Raoult ab. (WW der Lösung + Lömi)
 dann nur gültig für Komponente im Überschuss
 $x_i \approx 1$ (kaum gelöster Stoff)

für $x \approx 0$ Henry Gesetz

$$p_i = x_i K_i$$

x_i Molbruch gelöster Stoff
 K_i Henry konstante



also: Beschreibung (Grenzfall)
 Lömi: Raoult $\lim_{x_i \rightarrow 1} p_i = p_i^* \cdot x_i$
 gelöster Stoff: Henry $\lim_{x_i \rightarrow 0} p_i = k_i x_i$

Bsp Mischung von Flüssigkeiten mit sehr verschiedenen Eigenschaften

