zurück zu einfacherem System

α	β
1,2	1
fl	gas

Lösung in der eine Komponente nicht in die Gasphase übergeht

aus Dampfdruckerniedrigung folgt

Siedepunktserhöhung & Gefrierpunktserniedrigung

Siedepunktserhöhung
(Ebullioskopie)

vorher: Bei Dampfdruckbetrachtung: Wahl von x_1 und T legt p fest

jetzt analog:
wir wählen x_1 und p
→ damit ist T durch das System festgelegt und wir betrachten die Siedepunktserhöhung dT beim Lösevorgang

es gilt wieder im GG: $\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta} = \mu_1^{\beta *}$

$$\mu_1^{\alpha *} + RT \ln a_1 = \mu_1^{\beta *}$$

$$\frac{\mu^{\alpha *}}{T} + R \ln a_1 = \frac{\mu_1^{\beta *}}{T}$$

$$\Rightarrow d\left(\frac{\mu_1^{\alpha *}}{T}\right) + R\, d \ln a_1 = d\left(\frac{\mu_1^{\beta *}}{T}\right)$$

NR:
$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \underbrace{\left(\frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial T}\right)_p}_{-\frac{H_m}{T^2}} dT + \underbrace{\cancel{\left(\frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial p}\right)_T} dp}_{=0 \text{ da } p=\text{const}}$$

da wir wissen:

$$\boxed{\text{Gibbs-Helmholtz-Gl.} \quad \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2}}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G_m}{T}\right) = -\frac{H_m}{T^2}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{H_m}{T^2}$$

$$\Rightarrow -\frac{H_{m,1}^{\alpha *}}{T^2} dT + R\, d\ln a_1 = -\frac{H_{m,1}^{\beta *}}{T^2} dT$$

$$\Rightarrow \frac{H_{m,1}^{\alpha *} - H_{m,1}^{\beta *}}{RT^2} dT = -\frac{\underbrace{\Delta_v H_m}_{\text{Verdampfungsenthalpie}}}{RT^2} dT = d\ln a_1$$

Lösung durch Integration in den Grenzen von Reinstoff zum gewünschten Mischverhältnis

$$-\int_{T_s^*}^{T_s} \frac{\Delta_v H_m}{RT^2} dT = \int_1^{\tilde{a}_1} d\ln a_1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta_v H_m}{R}\left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_s^*}\right) = \underbrace{\ln \underbrace{\tilde{a}_1}_{<1}}_{<0} - \underbrace{\ln 1}_{0}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_s^*} < 0 \qquad \frac{1}{T_s} < \frac{1}{T_s^*}$$

Siedepunktserhöhung $\boxed{T_s > T_s^*}$