

3. Mehrkomponentensysteme

3.1 Partielle molare Zustandsgrößen

3.2 Thermodynamische Gleichgewichte in Mehrkomponentensystemen

Das Chemische Potential reiner Stoffe und von Stoffen in Mischungen,

Temperatur- und Druckabhängigkeit des Chemischen Potentials,

Abhängigkeit des Chemischen Potentials von der Gemischzusammensetzung

3.3 Ausgleichsprozesse in abgeschlossenen und nichtabgeschlossenen Systemen - thermodynamisches Gleichgewicht und thermodynamische Potentiale; Extremalprinzipien

3.4 Phasenübergänge und Phasengleichgewichte für reine Stoffe und Mischungen

Phasenübergang und Phasengleichgewichte reiner Stoff

Phasengleichgewichte von Stoffgemischen

Phasengleichgewichte nichtidealer Mischungen

3.5 Das Reaktionsgleichgewicht für einphasige Reaktionen

Die Änderung der freien Enthalpie und die Reaktionslaufzahl

Das Massenwirkungsgesetz

Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung mittels der Reaktionslaufzahl

3.6 Thermodynamik der Grenzflächen

Grenzflächengleichgewichte reiner Stoffe

Grenzflächengleichgewichten von Mehrstoffsystemen

3.1 Partielle molare Zustandsgrößen

Experiment 1 unter Umgebungsdruck p :

n Mole Wasser der Temperatur T mit Volumen V (molares Volumen $v_m = V/n$)

Zusammenschütten mit

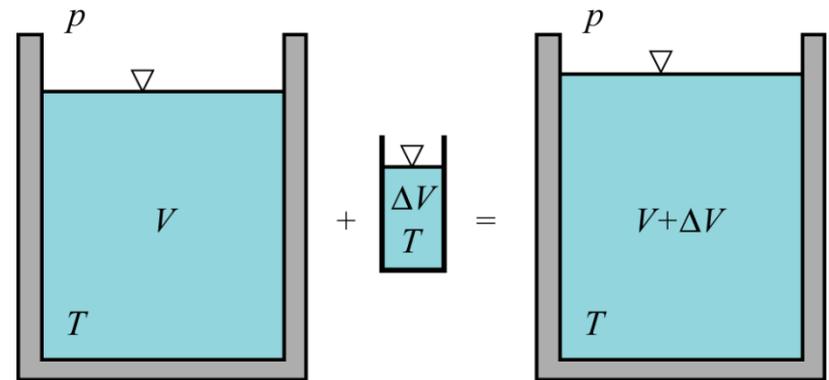
Δn Molen Wasser der Temperatur T mit einem Volumen ΔV ($v_m = \Delta V / \Delta n = V/n$)

\Rightarrow Gesamtvolumen der Wassermenge genau $V + \Delta V$.

\Rightarrow Die Temperatur T ändert sich beim Zusammenschütten nicht.

$$\Rightarrow v_m = \frac{V}{n} = \frac{\Delta V}{\Delta n} = \frac{V + \Delta V}{n + \Delta n}$$

$$\begin{aligned} V + \Delta V &= \frac{V}{n} n + \frac{\Delta V}{\Delta n} \Delta n \\ &= v_m(T, p) (n + \Delta n) \end{aligned}$$



Experiment 2 unter Umgebungsdruck p :

n Mole Wasser der Temperatur T mit Volumen V_W ($v_{m,W} = V/n$)

Zusammenschütten mit

Δn Molen Alkohol der Temperatur T mit einem Volumen ΔV_A ($v_{m,A} = \Delta V / \Delta n$) hinzu, so misst man ein Gesamtvolumen V_{ges} , das **kleiner** ist als die Summe der Teilvolumina und die Temperatur ändert sich:

$$\Rightarrow V_{\text{ges}} < V_W + \Delta V_A$$

$$\Rightarrow \bar{T} \neq T$$

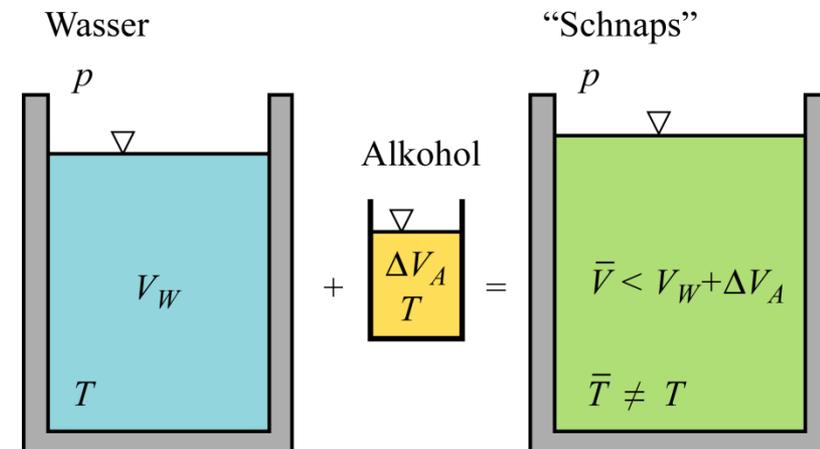
Es ergibt sich:

$$\bar{V} = V_W + \Delta V_A + \delta V \quad (\neq V_W + \Delta V_A)$$

$$\delta V < 0$$

mit

$$\bar{v}_m = \frac{\bar{V}}{n + \Delta n} \neq \frac{v_{m,W} n + v_{m,A} \Delta n}{n + \Delta n}$$



Anschauliche Erklärung:

Die Tatsache, dass $\delta V_{\text{ex}} < 0$ ist, kann man sich dadurch erklären, dass die kleineren Wassermoleküle Zwischenräume zwischen den größeren Alkoholmolekülen ausnutzen können. Die Mischung wird so kompakter.

Diese rein geometrische Erklärung ist allerdings nicht vollständig, da auch Kräfte zwischen den Molekülen Einfluss haben ← Energetische und volumetrische Effekte. Eventuelle Abstoßung zwischen den Molekülen weist in Richtung Volumen- und Temperaturzunahme in der Mischung bei adiabater Prozessführung.

Folgerung:

Das Volumen V eines beliebigen Gemisches hängt nicht nur Temperatur T und Druck p ab, sondern auch von der Zusammensetzung!

Bei k Komponenten und den Molmengen n_1, n_2, \dots, n_k im Gemisch ergibt sich der funktionale Zusammenhang

$$V = V(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

Zustandsgrößen von Gemischen:

$$V = V(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

Vollständiges Differential:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_i, i=1, \dots, k} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, n_i, i=1, \dots, k} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, j=1, \dots, k, j \neq i} dn_i$$

Verallgemeinert für andere Zustandsgrößen:

$$Z = Z(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_i, i=1, \dots, k} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_i, i=1, \dots, k} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, j=1, \dots, k, j \neq i} dn_i$$

Definition:

Die partiellen Ableitungen nach den Stoffmengen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j,j=1,\dots,k,j \neq i}$$

werden als das **partielle molare Volumen** $v_{i,m}$ der Komponente i im Gemisch bezeichnet.

$$v_{i,m}(T, p, n_1, \dots, n_k) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j,j=1,\dots,k,j \neq i}$$

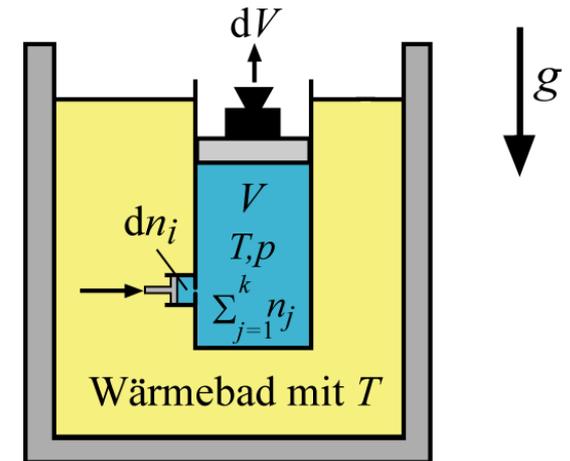
$$\Rightarrow dV \Big|_{T,p} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j,j=1,\dots,k,j \neq i} dn_i = v_{1,m} dn_1 + \dots + v_{k,m} dn_k$$

Anschauliche Deutung:

Wir sorgen in unserem Gedankenexperiment für eine Versuchsanordnung, bei der durch ein Wärmebad die Temperatur und durch einen frei beweglichen Kolben der Druck konstant bleibt.

Das partielle molare Volumen der Komponente i

$$v_{i,m}(T, p, n_1, \dots, n_k) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, j=1, \dots, k, j \neq i}$$



gibt an, wie sich das Volumen V ändert ($\rightarrow dV$), wenn

eine infinitesimale Menge der Komponente i unter den Bedingungen von konstanter Temperatur und konstantem Druck zu einem Gemisch gegebener Zusammensetzung hinzugefügt wird.

Bemerkung:

Partielle molare Volumina reiner Komponenten werden kurz mit einem Index * notiert:

$$v_{i,m}(T, p, 0, \dots, n_i, \dots, 0) = v_{i,m}^*(T, p), \quad i = 1, \dots, k$$

Diese sind mit den molaren Volumina von Reinstoffen identisch:

$$v_{i,m}^*(T, p) = v_{m,i}(T, p), \quad i = 1, \dots, k$$

Die Verwendung des hochgestellten Index * ist nützlich um die Nomenklatur einfach zu halten, und wird im Folgenden bei allen molaren Zustandsgrößen reiner Komponenten Verwendung finden.

Es gilt die Beziehung:

$$V(T, p, n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k v_{i,m}(T, p, n_1, \dots, n_k) n_i$$

Herleitung:

Wir wollen zwei Mischungen genau gleicher Zusammensetzung zusammenbringen.

Als extensive Zustandsgröße gilt für das Volumen V der Zusammenhang

$$\lambda V(T, p, n_1, \dots, n_k) \equiv V(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k)$$

Dies bedeutet das extensive Zustandsgrößen -hier V - homogen vom Grade 1^{*)}

Wir untersuchen die Variation von λ durch Ableitung der Identität

$$\lambda V(T, p, n_1, \dots, n_k) \equiv V(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k)$$

nach λ :

$$V(T, p, n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k)}{\partial (\lambda n_i)} \right)_{T, p, n_j, j=1, \dots, k, j \neq i} n_i$$

Dies gilt für alle λ , also auch für $\lambda = 1$.

Damit ist nachgewiesen:

$$V(T, p, n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V(T, p, n_1, \dots, n_k)}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, j=1, \dots, k, j \neq i} n_i = \sum_{i=1}^k v_{i,m} n_i$$

Folgerung:

Das Volumen V einer Mischung bei gegebener Temperatur T und bekanntem Druck p kann aus der Kenntnis aller partiellen molaren Volumina $v_{i,m}$ der Komponenten der Mischung durch

$$V(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k v_{i,m}(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) n_i$$

oder kurz

$$V = \sum_{i=1}^k v_{i,m} n_i$$

berechnet werden.

Nötig ist also die Kenntnis der partiellen molaren Volumina der Komponenten in Abhängigkeit von Temperatur und Druck und der Zusammensetzung des Gemisches.

Verteilung des molaren Volumens einer binären realen Mischung im Vergleich zur idealen Mischung (schematisch*)

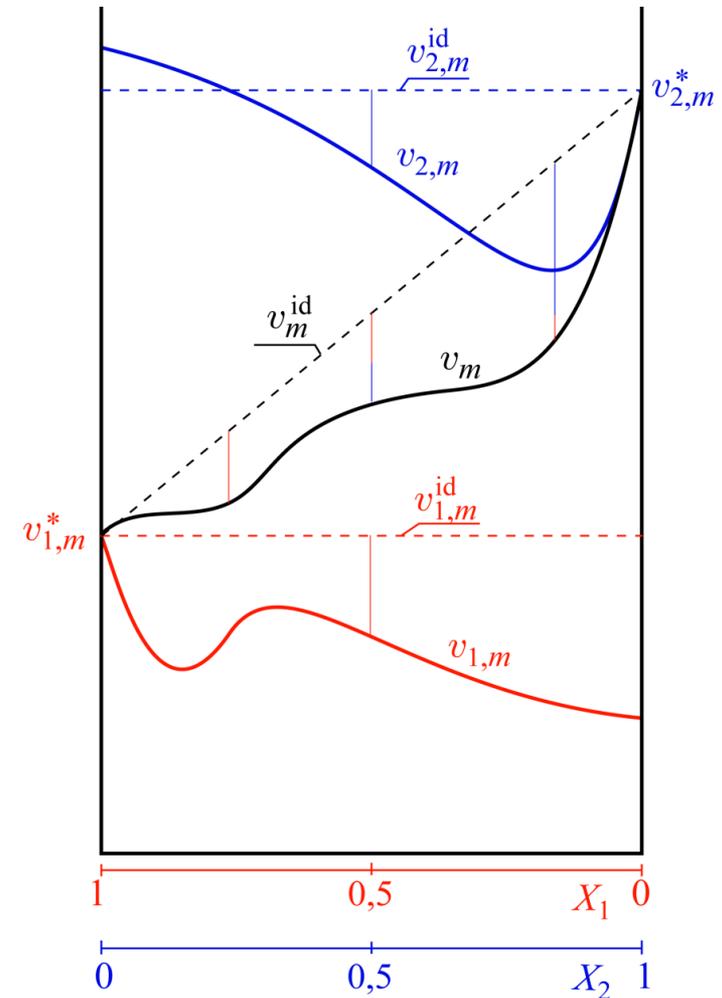
Ideale Mischung:

$$v_m^{\text{id}} = X_1 v_{1,m}^* + (1 - X_1) v_{2,m}^*$$

mit den partiellen molaren Volumina reiner Komponenten, Index *.

Reale Mischung:

$$v_m = X_1 v_{1,m} + (1 - X_1) v_{2,m}$$



*) Die Abb. ist unphysikalisch, da Zusammenhänge der partiellen molaren Volumina untereinander noch unberücksichtigt sind! (Siehe weiter unten.)

Bringen wir zwei verschiedene Reinstoffe oder zwei Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck zusammen, so gilt für das Gesamtvolumen, wenn keine chemischen Reaktionen stattfinden:

$$V^{(c)}(T, p, n_1^{(c)}, \dots, n_k^{(c)}) = V^{(a)}(T, p, n_1^{(a)}, \dots, n_k^{(a)}) + V^{(b)}(T, p, n_1^{(b)}, \dots, n_k^{(b)}) + V_{\text{ex}}$$

mit

$$n_i^{(c)} = n_i^{(a)} + n_i^{(b)}, \quad i = 1, \dots, k$$

Die Abweichung V_{ex} wird **Exzessvolumen** genannt.

Sie ist mit den partiellen molaren Volumina der Mischungen a, b und c gegeben durch:

$$V_{\text{ex}} = V^{(c)} - (V^{(a)} + V^{(b)}) = \sum_{i=1}^k (v_{i,m}^{(c)} - v_{i,m}^{(a)}) n_i^{(a)} + (v_{i,m}^{(c)} - v_{i,m}^{(b)}) n_i^{(b)}$$

Ein Exzessvolumen nach Formel

$$V_{\text{ex}} = V^{(c)} - (V^{(a)} + V^{(b)}) = \sum_{i=1}^k \left(v_{i,m}^{(c)} - v_{i,m}^{(a)} \right) n_i^{(a)} + \left(v_{i,m}^{(c)} - v_{i,m}^{(b)} \right) n_i^{(b)}$$

tritt insbesondere dann nicht auf, wenn sich die partiellen molaren Volumina nicht von den molaren Volumina der reinen Komponenten unterscheiden (ideale Mischung):

$$v_{i,m}^{(c)} = v_{i,m}^{(a)} = v_{i,m}^{(b)} = v_{i,m}^*(T, p), \quad i = 1, \dots, k$$

Man kann sich denken, dass dies zum Beispiel für ideale Gase, bei denen die Moleküle keine Ausdehnung und keine Interaktion untereinander besitzen, der Fall ist.

Die theoretische Bestimmung der partiellen molaren Größen realer Gemische ist eine schwierige Aufgabe. In der Vergangenheit wurden diese im Allg. durch Experimente ermittelt (siehe nachfolgendes Beispiel).

Beispiel Wasser-Ethanol-Gemisch

Bei Umgebungstemperatur und -druck werden 0,7 Liter Wasser und 0,3 Liter Ethanol miteinander gemischt. Welches Gesamtvolumen hat die Mischung?

Ein Diagramm zu den partiellen molaren Volumina für das Wasser-Ethanol-Gemisch sei gegeben.

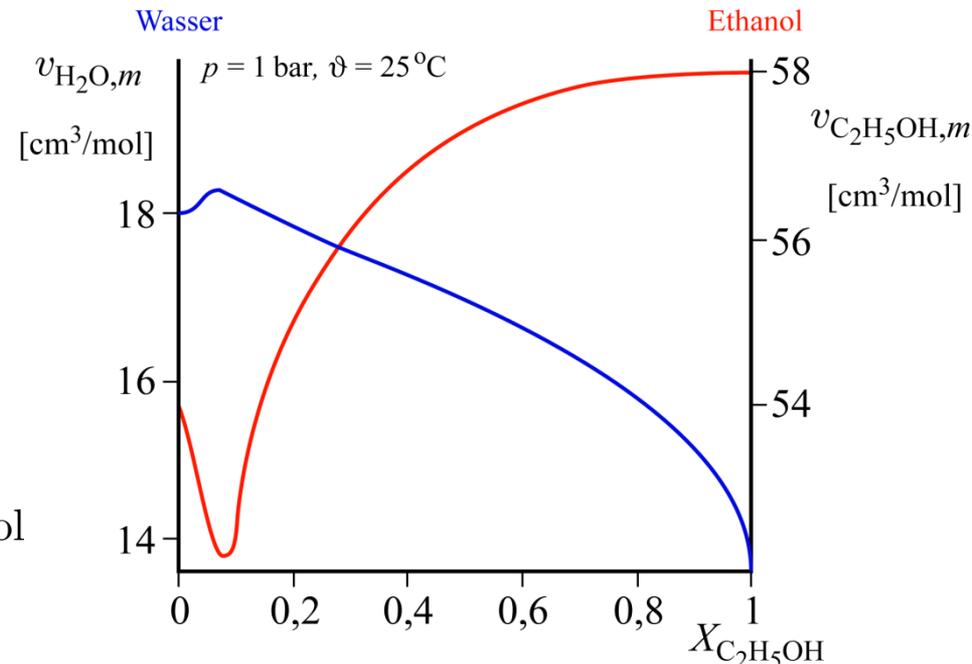
Lösung:

Wir bestimmen die Molmengen von Wasser und Ethanol:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{v_{\text{H}_2\text{O},m}^*} \approx \frac{700 \text{ cm}^3}{18 \text{ cm}^3/\text{mol}} \approx 38,9 \text{ mol}$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{v_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},m}^*} \approx \frac{300 \text{ cm}^3}{58 \text{ cm}^3/\text{mol}} \approx 5,2 \text{ mol}$$

$$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{1}{1 + \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} \frac{v_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},m}^*}{v_{\text{H}_2\text{O},m}^*}} = 0,12$$



Aus dem Diagramm werden die partiellen molaren Volumina abgelesen.

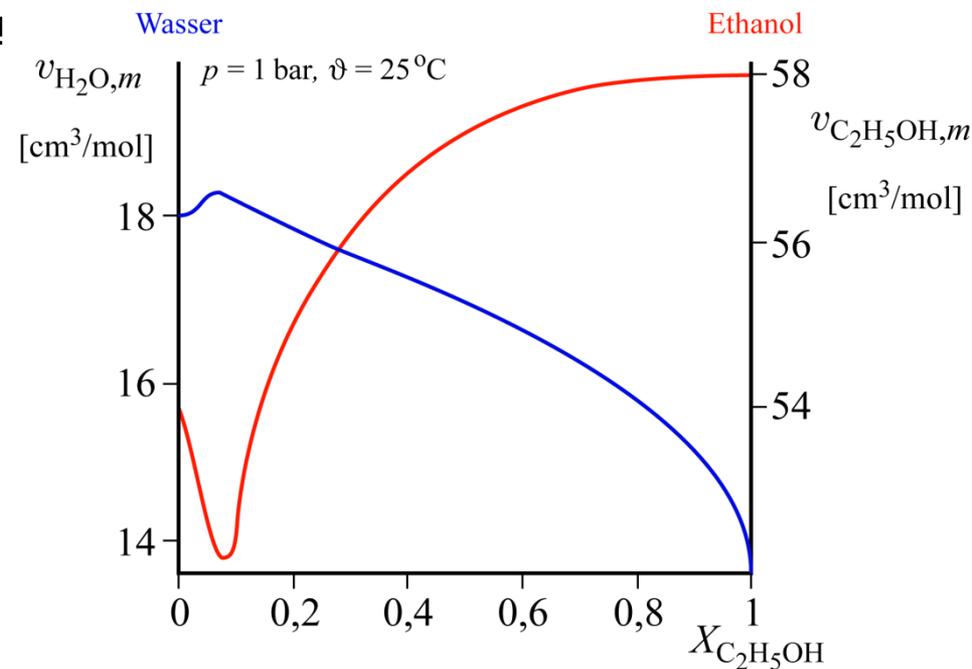
$$X_{\text{CH}_5\text{OH}} = 0,12 \quad \Rightarrow \quad v_{\text{H}_2\text{O},m} = 18,1 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}, \quad v_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},m} = 53,6 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}},$$

$$V_{\text{ex}} = V - (V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})$$

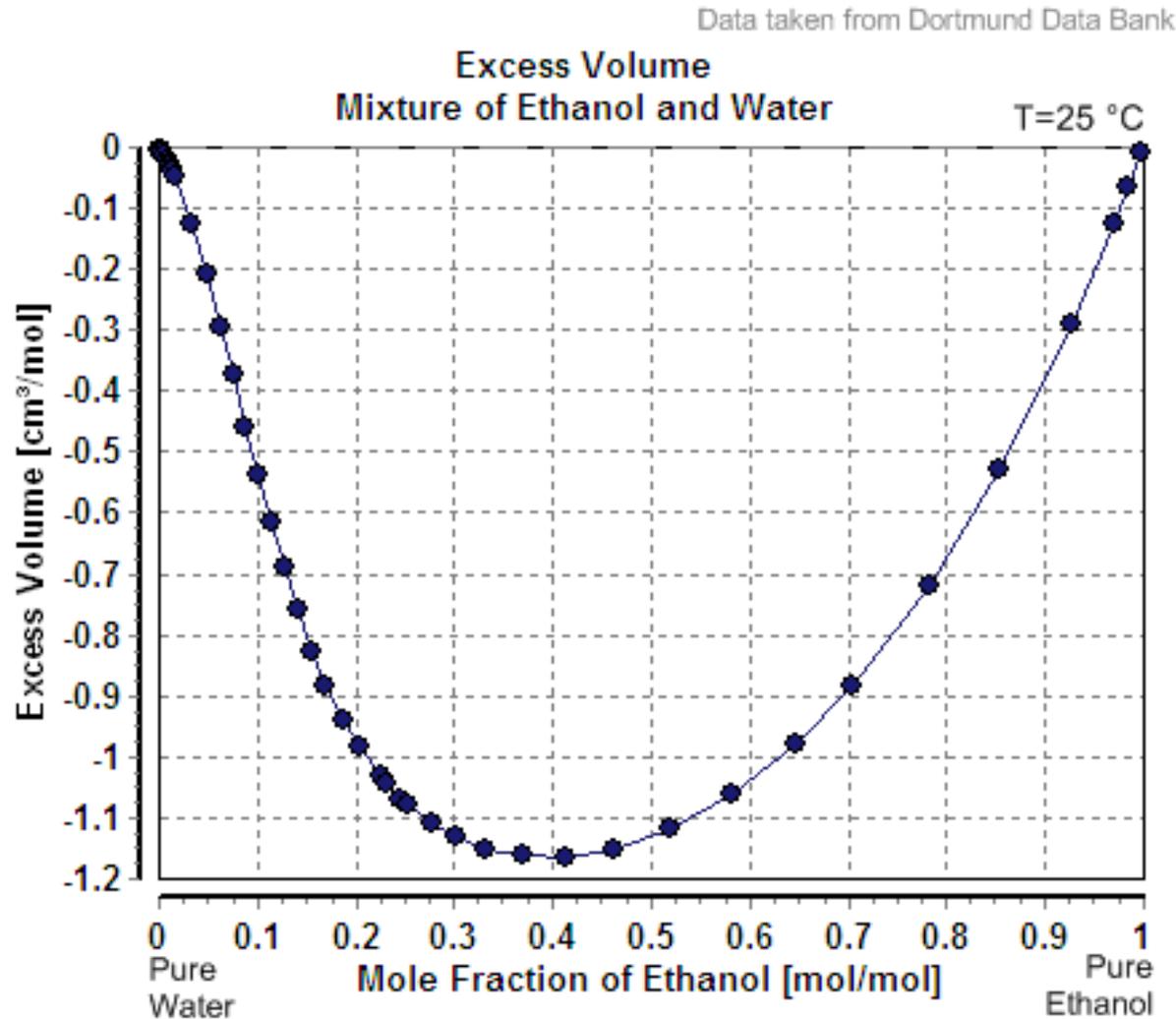
$$= v_{\text{H}_2\text{O},m} n_{\text{H}_2\text{O},m} + v_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},m} n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},m} - (V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})$$

$$\approx 982,8 \text{ cm}^3 - 1000 \text{ cm}^3 = -17,2 \text{ cm}^3 < 0!$$

Um also tatsächlich einen Liter Schnapps mit 30 Vol % zu erhalten, müsste man eine in der Summe größere Menge reinen Alkohol und reines Wasser zusammenschütten.



Führt man die Auswertung für viele Mengenverhältnisse durch oder misst man das Exzessvolumen direkt erhält man folgendes Diagramm.



Wichtig:

Das soeben berechnete Exzessvolumen V_{ex} ist nicht mit dem Volumen δV nach Folie 3.1-2 identisch.

Der Vorgang dort wurde zwar bei konstantem Druck, aber nicht bei konstanter Temperatur durchgeführt:

Kein Wärmebad \rightarrow Wärmetönung!

Exotherme Mischung \rightarrow Temperaturzunahme im adiabaten System

Endotherme Mischung \rightarrow Temperaturabnahme im adiabaten System

Wegen der möglichen Wärmetönung beim adiabaten Vermischen verschiedener Substanzen muss im Allgemeinen noch gekühlt (exotherme Mischung) oder geheizt (endotherme Mischung) werden, um die vorausgesetzt isotherme Zustandsänderung zu erhalten. Dabei ändert sich das Volumen noch, so dass δV in V_{ex} übergeht.

Folgerungen aus der beobachteten Wärmetönung:

- Exzessgrößen treten nicht nur für das Volumen, sondern auch für energetische Größen wie Innere Energie, Enthalpie auf.

Dies betrifft sicherlich auch die Entropie.

Beispielsweise ist die Wärmetönung bei $p = \text{const}$ in einem adiabaten System eine Folge des Exzessenthalpie H_{ex} .

Analog zum Volumen müssen wir passende partielle molare Größen definieren, um solche Zusammenhänge rechnerisch erfassen zu können.

- Kritik des Hessschen Satzes

Bei der Energiebilanz chemischen Stoffumwandlungen hatten wir den **Hessschen Satz** formuliert.

Dessen Aussage beruhte bisher auf dem alleinigen und richtigen Argument, dass die Enthalpie eine Zustandsgröße ist und deshalb vom Prozessweg unabhängig sein muss.

Damit hatten wir zum Beispiel von den Standard-Bildungsenthalpien aller an einer Reaktion beteiligten Komponenten auf die Reaktionsenthalpie der Reaktion geschlossen.

Oder wir hatten unbekannte Standard-Bildungsenthalpien einzelner Komponenten aus bekannten Standard-Reaktionsenthalpien von Reaktionen ermittelt, an denen diese Komponenten beteiligt sind.

Problem:

Auf den verschiedenen Prozessfaden tauchen aber stets Mischungen und bei realen Substanzen damit auch Exzessenthalpien auf, die bei der Bestimmung der Enthalpieniveaus unberücksichtigt blieben!

Da sich die Stoffzusammensetzung bei chemischen Stoffumwandlungen jedoch immer ändert, müssen wir die Gültigkeit des Hessschen Satzes demnach einschränken oder die Exzessenthalpien genau wie die Bildungsenthalpien mit berücksichtigen.

⇒ **Zusätzliche Forderung:**

Der Hesssche Satz gilt so, wie in Abschnitt 2.2 verwendet, nur, wenn alle beteiligten Komponenten bei ihrer Mischung keine Exzessenthalpien aufweisen!*)

*) Diese Bedingung war in Abschnitt 2.2 stillschweigend dadurch erfüllt, dass wir den Hessschen Satz nur auf die Gasphase, genauer nur auf die Mischung idealer Gase angewendet haben.

Bei einem Mehrkomponentengemisch hängen alle extensiven Zustandsgrößen Z von der Zusammensetzung des Gemisches ab.

Es gilt also stets: $Z = Z(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$

Mit dem vollständigen Differential nach:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, j=1, \dots, k, j \neq i} dn_i$$

Darin sind die partiellen molaren Zustandsgröße für $i = 1, 2, \dots, k$ durch

$$z_{i,m}(T, p, n_1, \dots, n_k) = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, j=1, \dots, k, j \neq i}$$

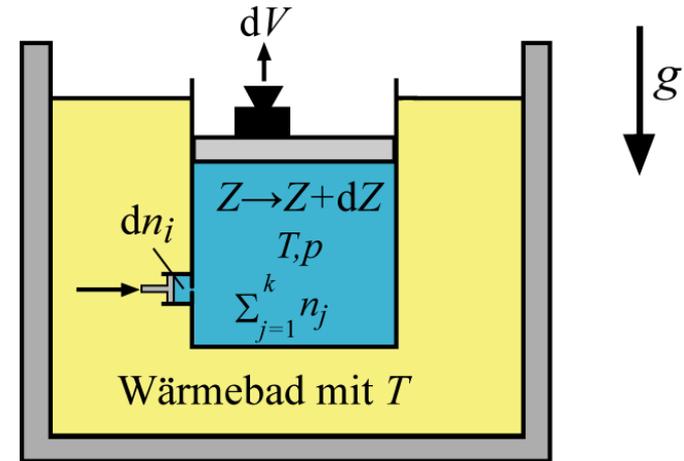
definiert, und es gilt wegen der Homogenität der extensiven Zustandsfunktionen

$$Z(T, p, n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k z_{i,m} n_i$$

Die Interpretation der partiellen Ableitung

$$z_{i,m}(T, p, n_1, \dots, n_k) = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, j=1, \dots, k, j \neq i}$$

folgt derjenigen der partiellen molaren Volumina.



Die partielle Ableitung gibt wieder an, wie sich die betreffende Zustandsgröße des Gemisches bei konstanter Temperatur und konstantem Druck durch Hinzufügen einer infinitesimalen Menge einer Komponente i ändert.

Beim Zusammenfügen verschiedener Mischung werden Mischungsgrößen beobachtet:

$$\Delta Z_M = Z^{(c)} - (Z^{(a)} + Z^{(b)}) = \sum_{i=1}^k (z_{i,m}^{(c)} - z_{i,m}^{(a)}) n_i^{(a)} + (z_{i,m}^{(c)} - z_{i,m}^{(b)}) n_i^{(b)}$$

Diese Mischungsgrößen beinhalten im Allgemeinen zwei Anteile:

Die Änderung der Zustandsgröße bei idealer Mischung ΔZ_M^{id} und den Anteil durch Abweichung vom idealen Verhalten Z_{ex} !

$$\Delta Z_M = \Delta Z_M^{\text{id}} + Z_{\text{ex}}$$

Dabei ist die Änderung ΔZ_M^{id} zurückzuführen auf die Mischungsentropie ΔS_M^{id} , die auch bei idealer Mischung stets entsteht!

Dies werden wir am nachfolgenden Beispiel verdeutlichen.

Besonders wichtig ist die **partielle molare Freie Enthalpie** G , da deren natürliche Variablen die thermischen Variablen Temperatur T und Druck p sind, die in Experimenten leicht kontrolliert werden können oder typischerweise als Betriebsbedingungen eines Reaktors vorgegeben werden.

Definition der **Freien Enthalpie**: $G = H - T S$

Bei Mehrkomponentengemischen hängt die Freie Enthalpie von der Zusammensetzung des Gemisches ab:

$$G = G(T, p, n_1, \dots, n_k)$$

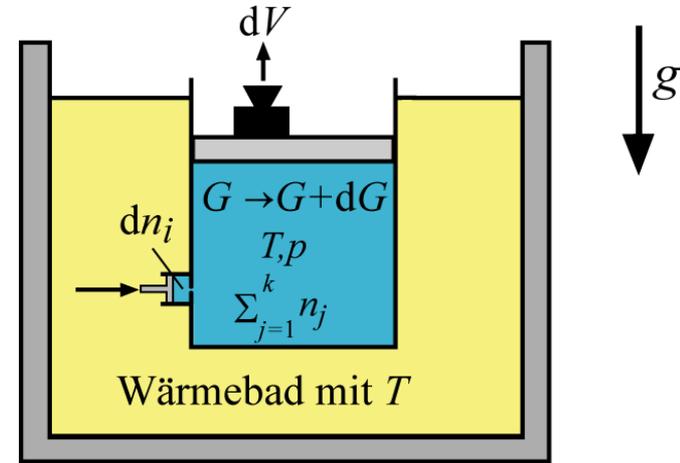
Ihr vollständiges Differential lautet:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, j=1, \dots, k, j \neq i} dn_i$$

Die partielle Ableitung

$$g_{i,m}(T, p, n_1, \dots, n_k) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, j=1, \dots, k, j \neq i}$$

gibt an, wie sich die Freie Enthalpie des Gemisches bei konstanter Temperatur und konstantem Druck durch Hinzufügen einer infinitesimalen Menge der Komponente i ändert.



Die partielle molare Freie Enthalpie hat einen eigenen Namen erhalten hat.

Sie wird als **Chemisches Potential** μ_i der Komponente i bezeichnet:

$$\mu_i(T, p, n_1, \dots, n_k) \equiv g_{i,m}(T, p, n_1, \dots, n_k)$$

$$1. \quad G(T, p, n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k g_{i,m}(T, p, n_1, \dots, n_k) n_i = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i$$

2. Beim Zusammenfügen verschiedener Mischungen wird eine Freie Mischungsenthalpie ΔG_M beobachtet:

$$\begin{aligned} \Delta G_M &= G^{(c)} - (G^{(a)} + G^{(b)}) \\ &= \sum_{i=1}^k \mu_i^{(c)} n_i^{(c)} - \left(\sum_{i=1}^k \mu_i^{(a)} n_i^{(a)} + \sum_{i=1}^k \mu_i^{(b)} n_i^{(b)} \right) \end{aligned}$$

3. Definiert man die Freie Mischungsgrößen als Abweichung zu den reinen Komponenten, Index *, dann gilt:

$$\Delta G_M = G_M - G^* = \sum_{i=1}^k (\mu_i - \mu_i^*) n_i^{(c)}$$

Die Freie Mischungsenthalpie ΔG_M enthält zwei Anteile.

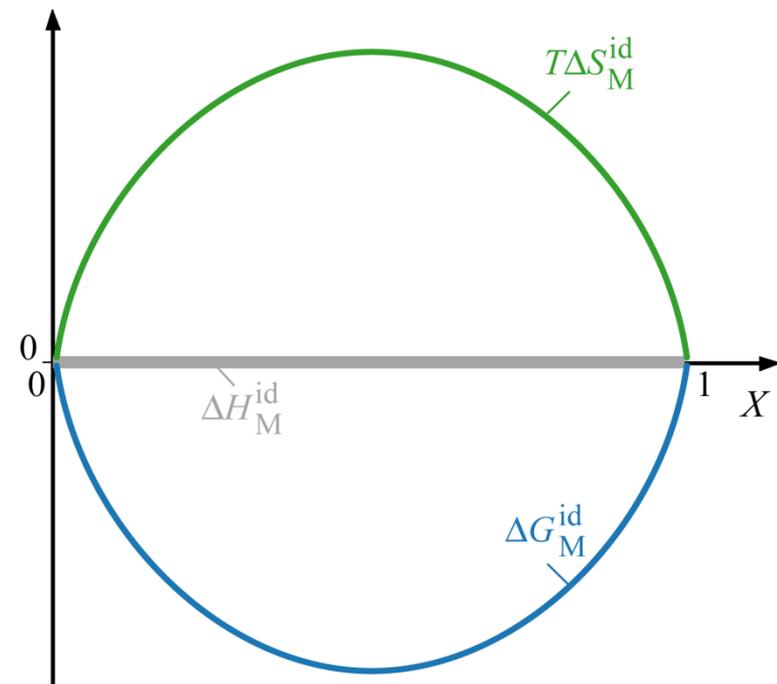
- die Mischungsenthalpie der idealen Mischung, Index ^{id}
- eine **Exzessenthalpie** als Abweichung zur idealen Mischung, Index _{ex} :

$$\Delta G_M = \Delta G_M^{\text{id}} + G_{\text{ex}}$$

Erstere ergibt sich aus der Mischungsentropie der idealen Mischung (siehe Abb.)

$$\Delta G_M^{\text{id}} = \overset{0}{\Delta} H_M^{\text{id}} - T \Delta S_M^{\text{id}} = -T \Delta S_M^{\text{id}}$$

Mischungsgrößen für ein **ideales** binäres Gemisch



Die treibende Kraft für die ideale Mischung ist die Entropiezunahme durch Mischen.

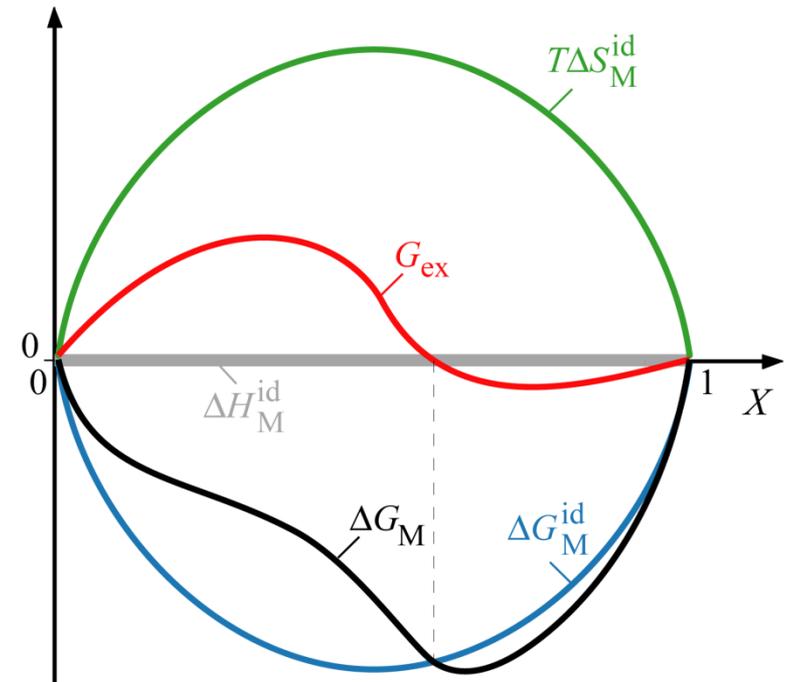
Reale Mischungen besitzen eine zusätzliche freie Mischungsenthalpie G_{ex} , die Exzessenthalpie.

Diese kann negativ, aber auch positiv sein (vergl. auch Mischungslücke, Kap. 3.3).

In der Summe ergibt sich:

$$\Delta G_M = \Delta G_M^{\text{id}} + G_{\text{ex}}$$

Mischungsgrößen für ein **reales** binäres Gemisch



Die allgemeine Definition von Exzessgrößen lautet:

$$Z_{\text{ex}} = \Delta Z_{\text{M}} - \Delta Z_{\text{M}}^{\text{id}}$$

Für molare Exzessgrößen (bezogen auf die Gesamtmolzahl der Komp. im System):

$$z_{m,\text{ex}} = \Delta z_{m,\text{M}} - \Delta z_{m,\text{M}}^{\text{id}}$$

Beispiel molares Exzessvolumen:

$$v_{m,\text{ex}} \equiv \Delta v_{m,\text{M}} \quad \text{wegen} \quad \Delta v_{m,\text{M}}^{\text{id}} \equiv 0$$

Ähnlich verhalten sich molare Innere Energie und molare Enthalpie:

$$u_{m,\text{ex}} \equiv \Delta u_{m,\text{M}} \quad h_{m,\text{ex}} \equiv \Delta h_{m,\text{M}} \quad \text{wegen} \quad \Delta u_{m,\text{M}}^{\text{id}} = \Delta h_{m,\text{M}}^{\text{id}} = 0$$

Wegen der Mischungsentropie idealer Mischungen gilt dagegen:

$$s_{m,\text{ex}} = \Delta s_{m,\text{M}} - \Delta s_{m,\text{M}}^{\text{id}} \quad \text{mit} \quad \Delta s_{m,\text{M}}^{\text{id}} = -\mathcal{R} \sum_{i=1}^k X_i \ln X_i \quad \text{stets} > 0$$

Dies wirkt sich auf molare freie Zustandsgrößen wie Freie Energie und Freie Enthalpie aus.

Wegen $a_m = u_m - T s_m$ bzw. $g_m = h_m - T s_m$ folgt:

$$a_{m,\text{ex}} = \Delta a_{m,\text{M}} - \mathcal{R} T \sum_{i=1}^k X_i \ln X_i, \quad g_{m,\text{ex}} = \Delta g_{m,\text{M}} - \mathcal{R} T \sum_{i=1}^k X_i \ln X_i$$

Partielle molare Größen in einem Gemisch sind nicht unabhängig voneinander.

Ausgangspunkt:

$$Z = Z(p, T, n_1, \dots, n_k) \quad \Rightarrow \quad dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j, j \neq i}} dn_i$$

$$Z(T, p, n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k n_i z_{i,m}(T, p, n_1, \dots, n_k) \quad \Rightarrow \quad dZ = \sum_{i=1}^k n_i dz_{i,m} + \sum_{i=1}^k z_{i,m} dn_i$$

Vergleich der vollständigen Differentiale \rightarrow **Gibbs-Duhem-Gleichung**

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT - \sum_{i=1}^k n_i dz_{i,m} = 0$$

Unter isothermen und isobaren Bedingungen gilt für die Verknüpfung der partiellen molaren Größen untereinander

$$\sum_{i=1}^k n_i dz_{i,m} = 0 \quad \text{falls} \quad T, p = \text{const}$$

bzw. mit den Molenbrüchen X_i :

$$\sum_{i=1}^k X_i dz_{i,m} = 0 \quad \text{falls} \quad T, p = \text{const}$$

Gemessene Daten lassen sich damit auf ihre thermodynamische Konsistenz überprüfen!

Für ein binäres Gemisch ergibt sich zum Beispiel

$$dz_{1,m} = -\frac{n_2}{n_1} dz_{2,m} \quad \text{oder} \quad \frac{dz_{1,m}}{dX_i} = -\frac{n_2}{n_1} \frac{dz_{2,m}}{dX_i}, \quad i = 1, 2$$

Verknüpfung der Steigungen der partiellen molaren Zustandsgrößen:

$$dz_{1,m} = -\frac{n_2}{n_1} dz_{2,m} \quad \text{oder} \quad \frac{dz_{1,m}}{dX_i} = -\frac{n_2}{n_1} \frac{dz_{2,m}}{dX_i}, \quad i = 1, 2$$

⇓

- Vorzeichenwechsel der Steigungen:

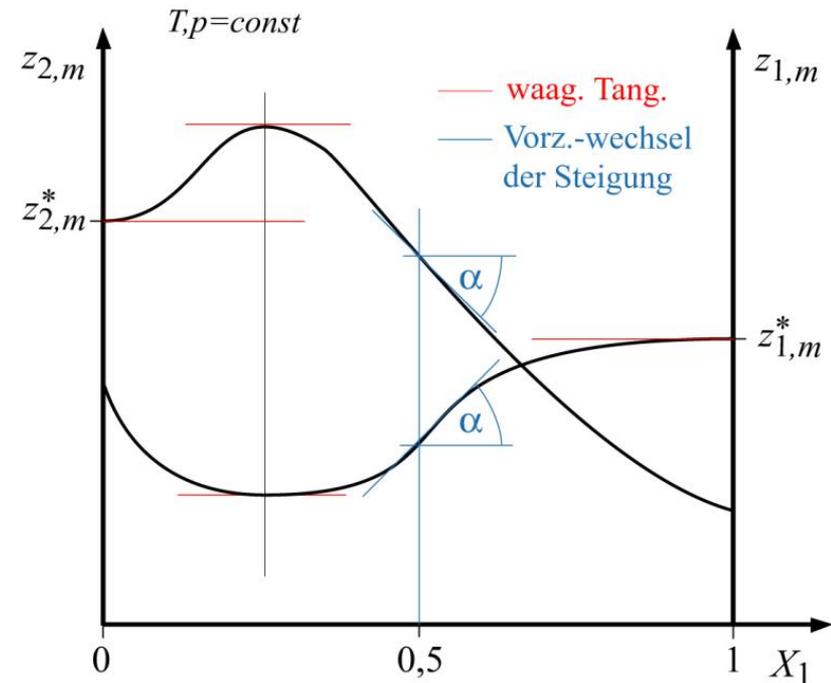
$$\frac{dz_{1,m}}{dX_i} / \frac{dz_{2,m}}{dX_i} = -\frac{n_2}{n_1}, \quad i = 1, 2$$

- Extrema an gleicher Stelle X für $0 < X < 1$:

$$0 < X_i < 1: \quad \frac{dz_{1,m}}{dX_i} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dz_{2,m}}{dX_i} = 0$$

- und waagerechte Tangenten bei:

$$\lim_{X_1 \rightarrow 1} \left(\frac{dz_{1,m}}{dX_1} \right)_{T,p} = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{X_2 \rightarrow 1} \left(\frac{dz_{2,m}}{dX_2} \right)_{T,p} = -\lim_{X_1 \rightarrow 0} \left(\frac{dz_{2,m}}{dX_1} \right)_{T,p} = 0$$



Beispiel: Wasser-Ethanol-Gemisch

- Vorzeichenwechsel der Steigungen:

$$\left(\frac{dz_{1,m}}{dX_1} \right)_{T,p} / \left(\frac{dz_{2,m}}{dX_1} \right)_{T,p} < 0$$

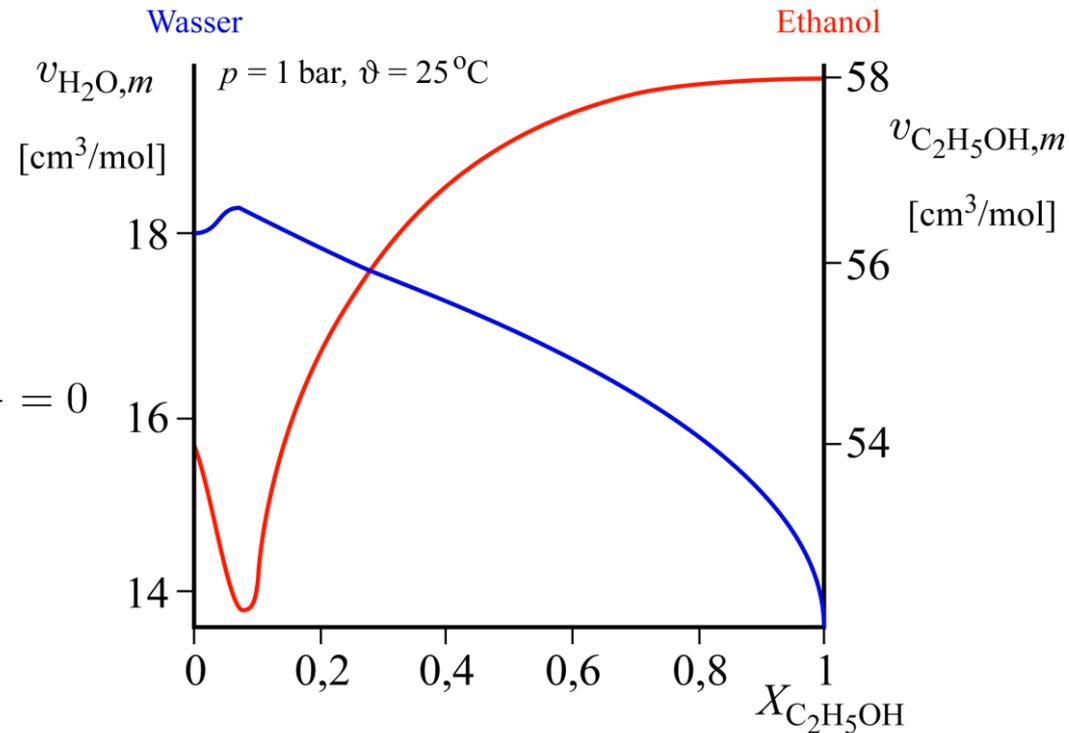
- Extrema im Inneren für $0 < X_i < 1$:

$$0 < X_i < 1 : \quad \frac{dz_{1,m}}{dX_i} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dz_{2,m}}{dX_i} = 0$$

- waagerechte Tangenten an den Rändern:

$$\lim_{X_1 \rightarrow 1} \left(\frac{dz_{1,m}}{dX_1} \right)_{T,p} = 0,$$

$$\lim_{X_2 \rightarrow 1} \left(\frac{dz_{2,m}}{dX_2} \right)_{T,p} = - \lim_{X_1 \rightarrow 0} \left(\frac{dz_{2,m}}{dX_1} \right)_{T,p} = 0$$



Die partiellen molaren Größen können aus der einfacher durchzuführenden Messung der Zustandsgrößen der Mischung bestimmt werden.

Für binäre Mischungen $X_1 + X_2 = 1$ führt dies auf die [Achsenabschnittsmethode](#).

$$z_m = \frac{Z}{n_1 + n_2} = X_1 z_{1,m} + X_2 z_{2,m}$$

$$\Rightarrow dz_m = X_1 dz_{1,m} + X_2 dz_{2,m} + z_{1,m} dX_1 + z_{2,m} dX_2$$

$$= X_1 dz_{1,m} + X_2 dz_{2,m} + (z_{1,m} - z_{2,m}) dX_1$$

Wegen Gibbs-Duhem $X_1 dz_{1,m} + X_2 dz_{2,m} = 0$ falls $T, p = \text{const}$

folgt

$$\frac{dz_m}{dX_1} = z_{1,m} - z_{2,m}$$

Die Gleichung

$$\frac{dz_m}{dX_1} = z_{1,m} - z_{2,m}$$

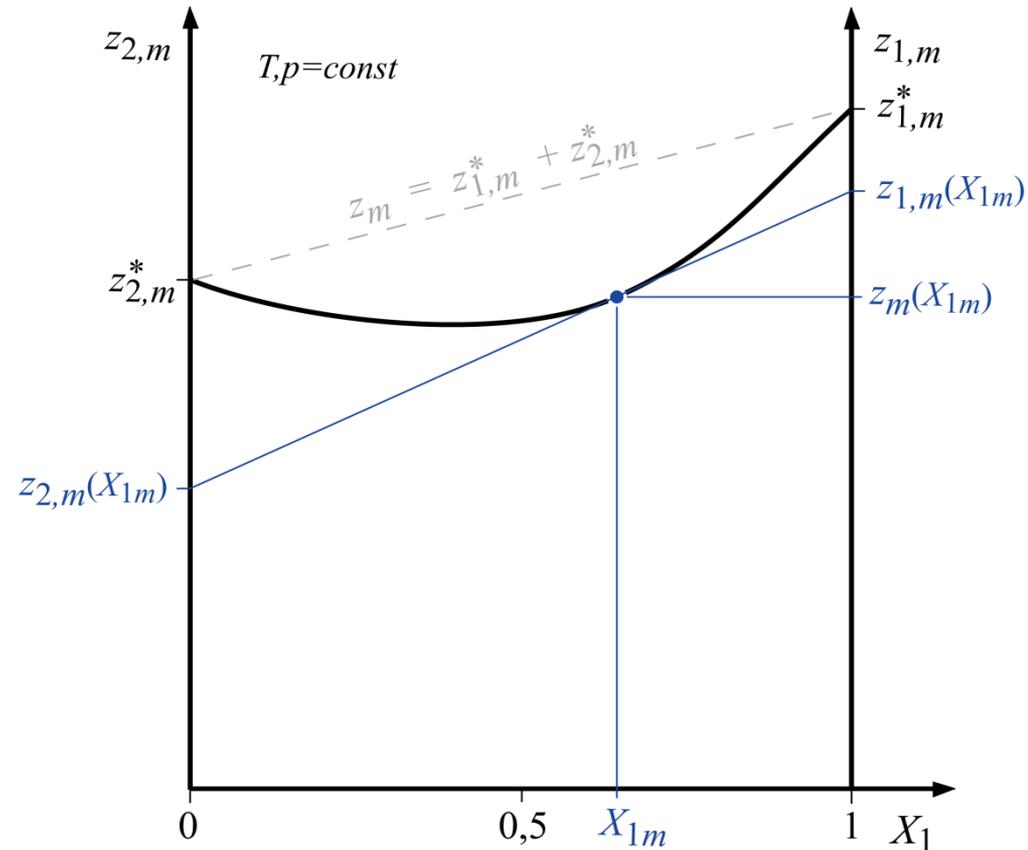
besagt:

Die Steigung der Kurve des mittleren molaren Zustandsgröße z_m ist für jedes Mischungsverhältnis gleich der Differenz der partiellen molaren Zustandsgrößen bei diesem Mischungsverhältnis.

Grafische Veranschaulichung:

$$\left. \frac{dz_m}{dX_1} \right|_{X_{1m}} = z_{1,m}(X_{1m}) - z_{2,m}(X_{1m})$$

- Binäre Mischung mit X_{1m}
- Die partiellen molaren Größen dieser Mischung können auf den Achsen der reinen Komponenten abgelesen werden.

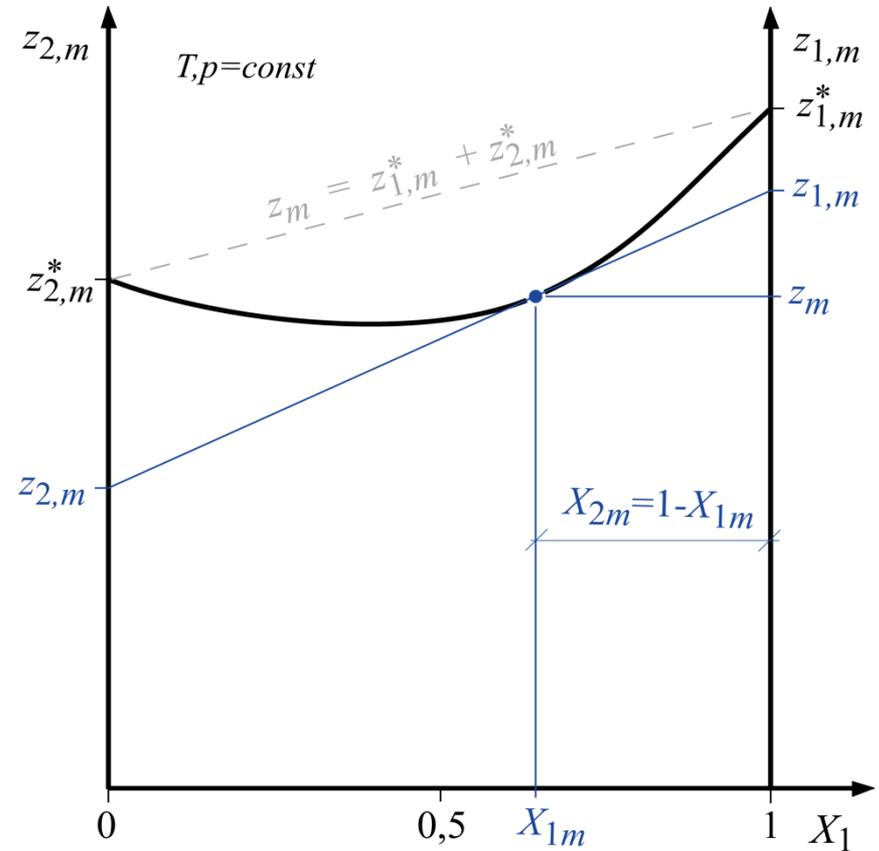


Rechnerisch:

Es ergeben sich damit folgende Geradengleichungen:

$$z_{1,m}(X_{1m}) = z_m + X_{2m} \left. \frac{dz_m}{dX_1} \right|_{X_{1m}}$$

$$z_{2,m}(X_{1m}) = z_m - X_{1m} \left. \frac{dz_m}{dX_1} \right|_{X_{1m}}$$



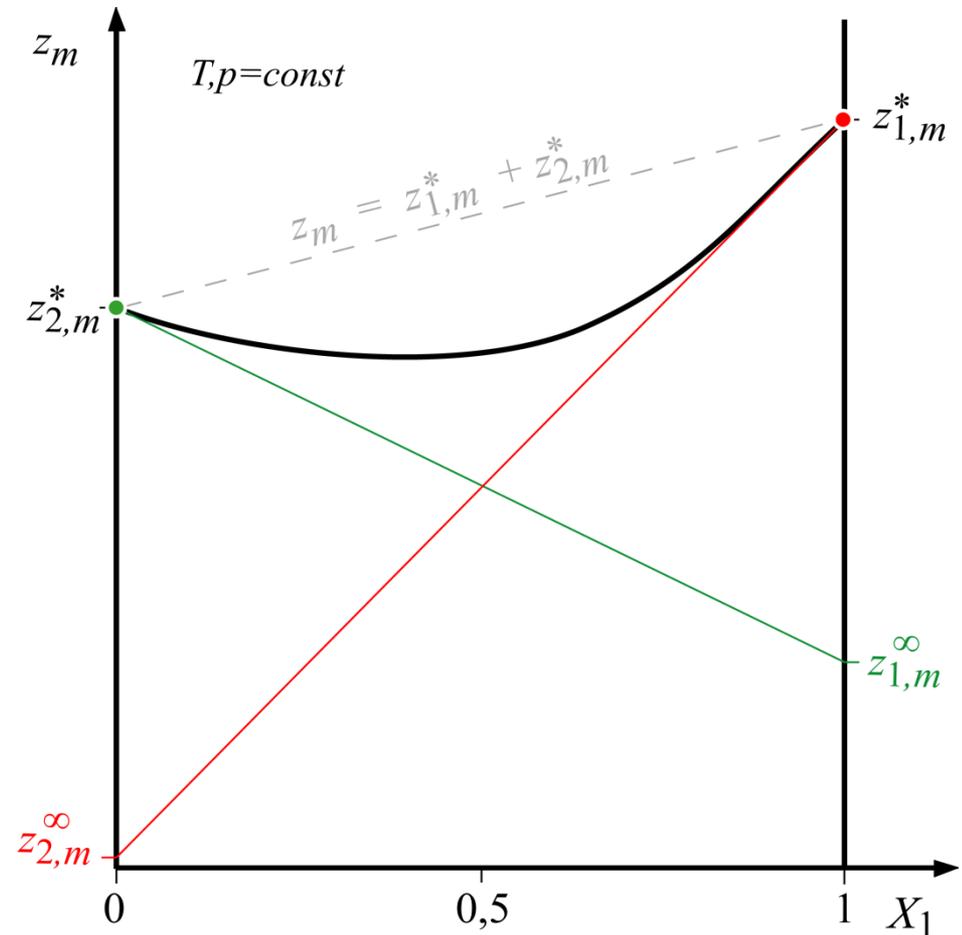
Unendliche Verdünnung, Index ∞ :

Die partiellen molaren Zustandsgrößen der Komponenten bei unendlicher Verdünnung ergeben sich aus

$$\lim_{z_m \rightarrow z_{1,m}^*} z_{2,m} = z_{2,m}^{\infty}$$

bzw.

$$\lim_{z_m \rightarrow z_{2,m}^*} z_{1,m} = z_{1,m}^{\infty}$$



Zusammenfassung

Nichtreaktive Mischungen von verschiedenen Komponenten, Index M, ohne chemische Reaktionen verhalten sich bezüglich der Massen und Stoffmengen rein additiv.

$$m_M = m_1 + m_2 + \cdots + m_k, \quad n_M = n_1 + n_2 + \cdots + n_k,$$

Alle andere extensiven Zustandsgrößen verhalten sich im Allgemeinen nicht rein additiv.

$$Z_M \neq Z_1 + Z_2 + \cdots + Z_k$$

Zusammenfassung (Forts.)

Ideale Mischungen:

Ideale Mischungen verhalten sich wie ideale Gase!

Das Volumen V , die Innere Energie U , die Enthalpie H verhalten sich additiv:

$$V_M^{\text{id}} = V_1 + V_2 + \dots + V_k, \quad U_M^{\text{id}} = U_1 + U_2 + \dots + U_k, \quad H_M^{\text{id}} = H_1 + H_2 + \dots + H_k$$

Die Entropie S idealer Mischungen verhält sich **nicht** additiv:

$$S_M = S_1 + S_2 + \dots + S_k + \Delta S_M^{\text{id}} \quad \text{mit} \quad \Delta S_M^{\text{id}} = \sum_{i=1}^k -\mathcal{R} n_i \ln X_i > 0$$

Partielle molare Entropie einer Komponente i in der idealen Mischung:

$$s_{i,m}^{\text{id}}(T, p, n_1, \dots, n_k) = s_{i,m}(T, p, X_i) = s_{i,m}^*(T, p) - \mathcal{R} \ln X_i$$

Zusammenfassung (Forts.)

Ideale Mischungen:

Wegen der Mischungsentropie verhalten sich die Freie Energie oder Helmholtz-Energie A und die Freie Enthalpie oder Gibbs-Energie G **nicht** additiv:

$$A_M = A_1 + \cdots + A_k + \Delta A_M^{\text{id}} \quad \text{mit} \quad \Delta A_M^{\text{id}} = \sum_{i=1}^k +\mathcal{R} T n_i \ln X_i < 0$$

$$G_M = G_1 + \cdots + G_k + \Delta G_M^{\text{id}} \quad \text{mit} \quad \Delta G_M^{\text{id}} = \sum_{i=1}^k +\mathcal{R} T n_i \ln X_i < 0$$

Zusammenfassung (Forts.)

Reale Mischungen

Partielle molare Größen sind stets bei konstantem Druck und konstanter Temperatur durch die partielle Ableitung

$$z_{i,m}(T, p, n_1, \dots, n_k) = \left(\frac{\partial Z(T, p, n_1, \dots, n_k)}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, j \neq i}$$

definiert.

Berechnung der extensiven Zustandsgröße Z in einer Mischung aus:

$$Z(T, p, n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k z_{i,m} n_i$$

Zusammenfassung (Forts.)

Reale Mischungen (Forts.)

Partielle molare Zustandsgrößen unterscheiden sich im Allgemeinen von den molaren Zustandsgrößen reiner Komponenten:

$$z_{i,m}(T, p, n_1, \dots, n_k) \neq z_{m_i}(T, p) \stackrel{!}{=} z_{i,m}^*(T, p)$$

Um die funktionale Abhängigkeit nicht ausschreiben zu müssen, sollen im Folgenden die molaren Größen reiner Komponenten immer mit einem Index * gekennzeichnet werden, und es ist im Allgemeinen:

$$z_{i,m} \neq z_{i,m}^*$$

Zusammenfassung (Forts.)

Reale Mischungen (Forts.)

Verknüpfung zwischen den partiellen molaren Zustandsgrößen (**Gibbs-Duhem**):

$$\sum_{i=1}^k n_i dz_{i,m} = 0 \quad \text{falls } T, p = \text{const}$$

Definition von Exzessgrößen:

$$z_{m,\text{ex}} = \Delta z_{m,M} - \Delta z_{m,M}^{\text{id}}$$

Zusammenfassung (Forts.)

Reale Mischungen (Forts.)

Speziell gilt für die molare Entropie mit der

Mischungsentropie der idealen Mischung:

$$s_{m,\text{ex}} = \Delta s_{m,\text{M}} - \Delta s_{m,\text{M}}^{\text{id}}, \quad \Delta s_{m,\text{M}}^{\text{id}} > 0$$

$$\Delta s_{m,\text{M}}^{\text{id}} = -\mathcal{R} \sum_{i=1}^k X_i \ln X_i \quad \Rightarrow \quad s_{m,\text{ex}} = \Delta s_{m,\text{M}} + \mathcal{R} \sum_{i=1}^k X_i \ln X_i$$