

## **Inhalt von Abschnitt 3.3**

### **3.3 Phasenübergänge und Phasengleichgewichte**

#### **3.3.1 Phasenübergang bei reinem Stoff**

#### **3.3.2 Phasengleichgewichte reiner Stoffe**

#### **3.3.3 Phasengleichgewichte von Stoffgemischen**

- Chemisches Potential der idealen Gasphase:**
- Chemisches Potential einer Flüssigkeit**

#### **3.3.4 Koexistenz binärer Gas- und Flüssigphasen**

##### **3.3.4.1 Phasengleichgewichte idealer Gemische**

##### **3.3.4.2 Phasengleichgewichte nichtidealer Gemische**

### 3.3.1 Phasenübergang bei reinem Stoff

Wir wollen unsere folgenden Betrachtung auf die drei Phasen

- fest,
- flüssig,
- gasförmig

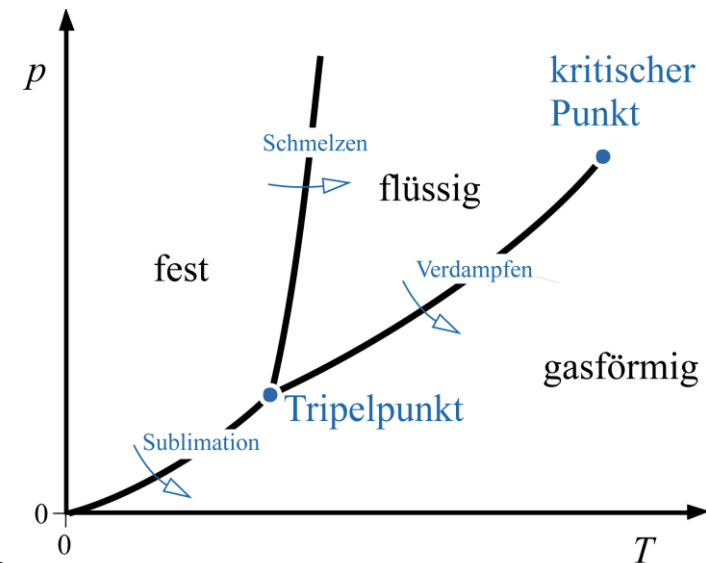
beschränken.

Die Erfahrung zeigt:

Setzen wir einen Stoff einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck aus, so wird sich **im Gleichgewicht** immer derselbe, eindeutig definierte Zustand einstellen. Es gibt keine Freiheit <sup>1)</sup>.

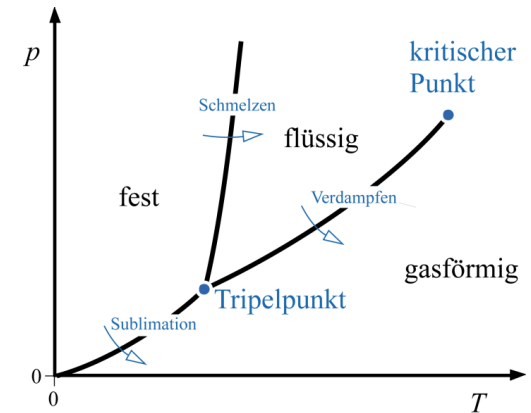
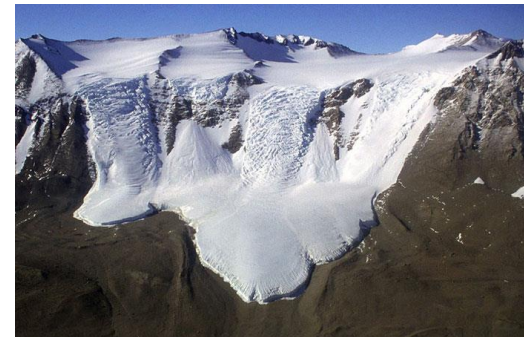
Je nach Druck und Temperatur bestehen folgende Möglichkeiten für den Stoff:

- Er befindet sich in genau einem einzigen Aggregatzustand (fest oder flüssig oder gasförmig)
- Es besteht Koexistenz zweier Aggregatzustände
  - ← **Phasengleichgewicht**
  - entweder fest-flüssig, fest-gasförmig, flüssig-gasförmig:
    - *Dampf- oder Schmelzdruckkurven*
- Es besteht Koexistenz aller drei Aggregatzustände
  - ← **Phasengleichgewicht**
  - *Tripelpunkt*



# Beispiele: Antarktische Trockentäler (dry valleys) \*)

Frage: Wieso existieren langfristig schnee- und eisfreie Flächen in der Antarktis?



## Qualitative Betrachtung des Phasenübergangs flüssig nach gasförmig

Wir wissen:

Bei vorgegebener Temperatur und vorgegebenem Druck gilt für Gleichgewicht:

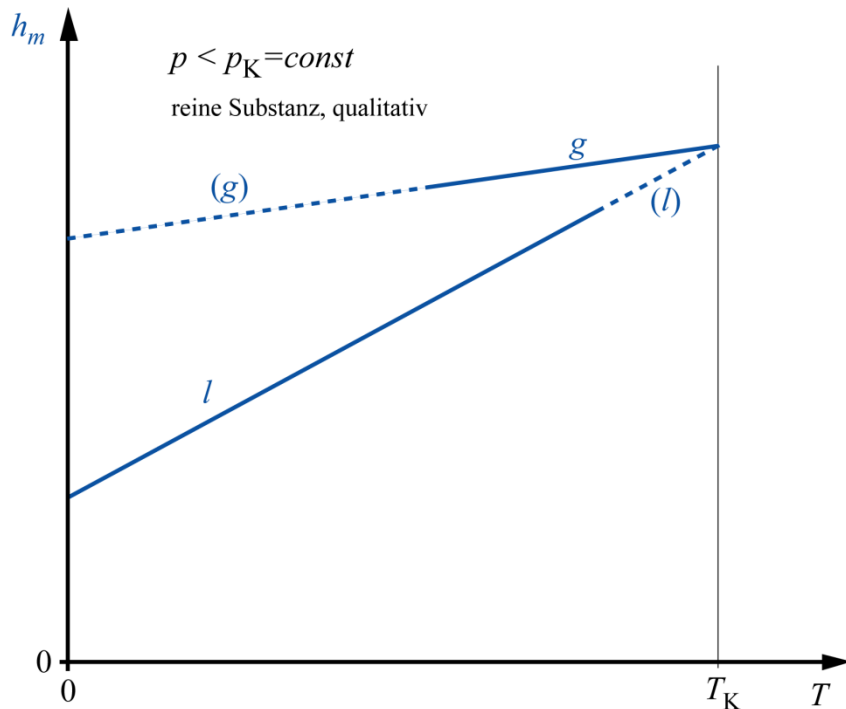
Die Freie Enthalpie nimmt ein Minimum an.

Wir wollen aus dieser Erkenntnis die **Existenz einer Siedetemperatur** begründen.

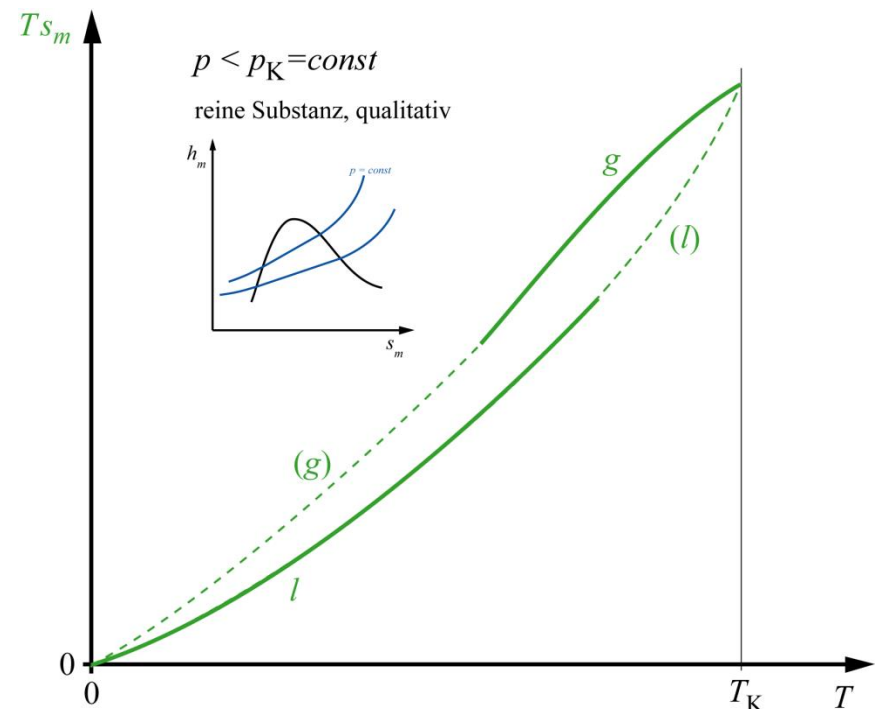
Ähnliches gilt dann auch für Schmelzen und Sublimieren.

Variation (qualitativ) von Enthalpie und Entropie mit Temperatur  $T$  bei  $p=const$  für gasförmigen ( $g$ ) und flüssigen Aggregatzustand ( $l$ ), so, als ob der jeweilige Aggregatzustand im gesamten Temperaturbereich auftreten könne.

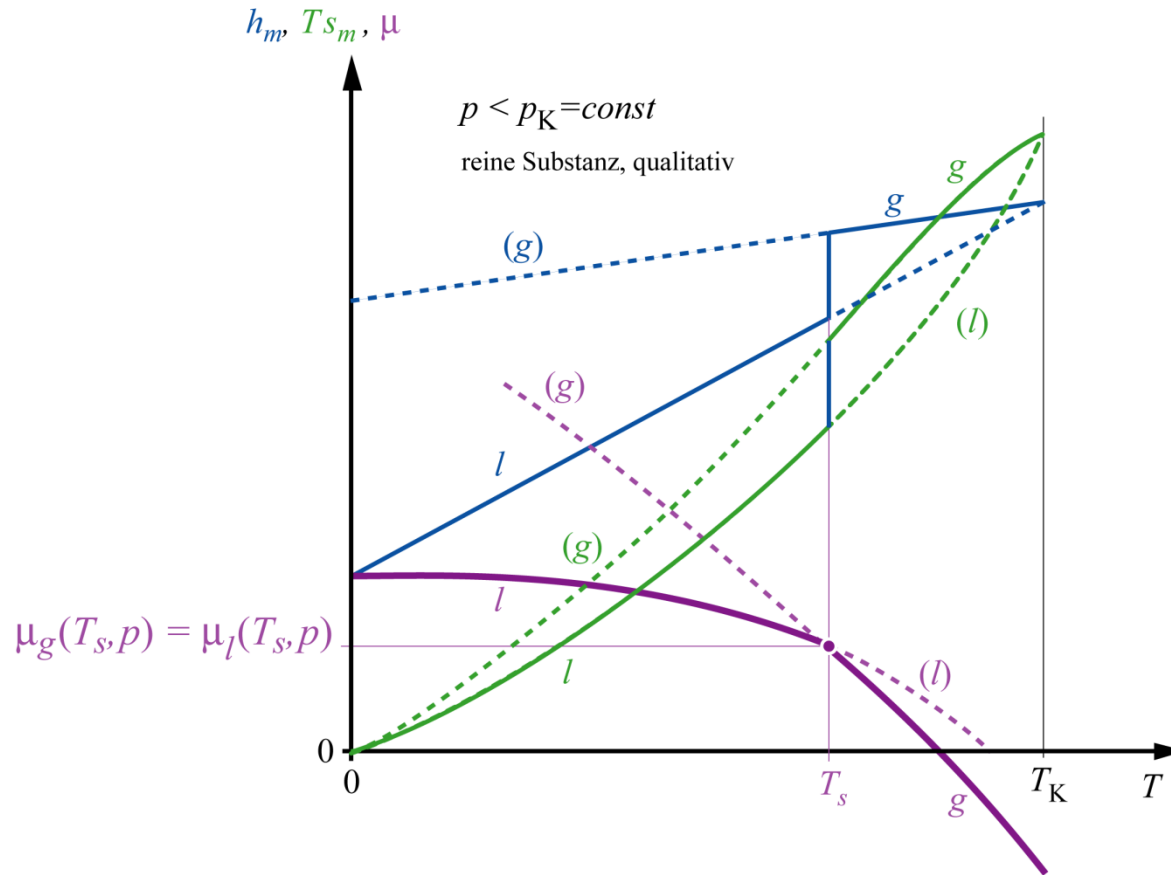
Enthalpie:  $h_m$



Entropie:  $s_m$



Freie Enthalpie oder Chemisches Potential:  $\mu = g_m = h_m - T s_m$



Ab dem Schnittpunkt der Kurven besitzt für höhere Temperatur der gasförmige Zustand die niedrigere Freie Enthalpie ← Siedetemperatur  $T_s$

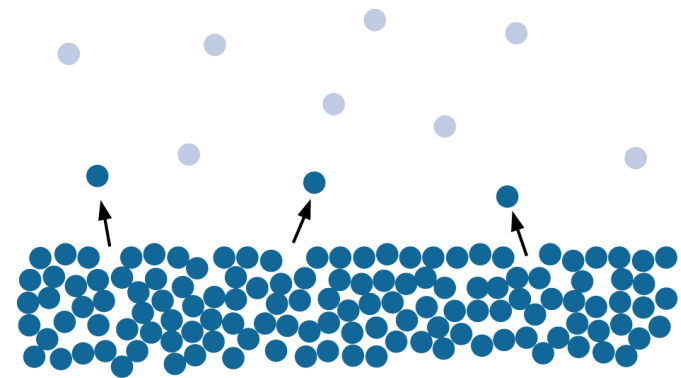
### 3.3.2 Phasengleichgewichte reiner Stoffe

Die mittlere kinetische Energie der Teilchen in einer Flüssigkeit oder einem Gas wird von der Temperatur bestimmt.

Einige Teilchen haben höhere andere niedrigere kinetische Energie als die mittlere.

Teilchen höherer kinetischer Energie können die Anziehungskräfte innerhalb der Flüssigkeit überwinden und in die Gasphase übergehen. (Im Nichtgleichgewicht: Abnahme der Temperatur in der Flüssigkeit: **Verdampfungskälte**).

Aus der Dampfphase gehen Teilchen mit geringerer Energie als der mittleren mit erhöhter Wahrscheinlichkeit in die Flüssigphase über, wenn sie sich der Oberfläche nähern.



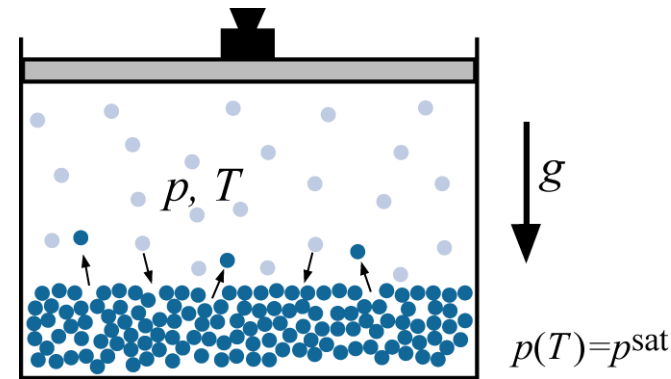


Wird der Flüssigkeit ein hinreichend großes Volumen in einem Behälter zur Verfügung gestellt, koexistieren flüssige Phase und Gasphase bei einem von der Temperatur abhängigen Druck, dem **Dampfdruck**.

Die sich in der Gasphase stabilisierende Zahl der Teilchen bestimmt den Dampfdruck  $p=p^{sat}(T)$ .

Offenbar bildet sich ein **Gleichgewicht** heraus.

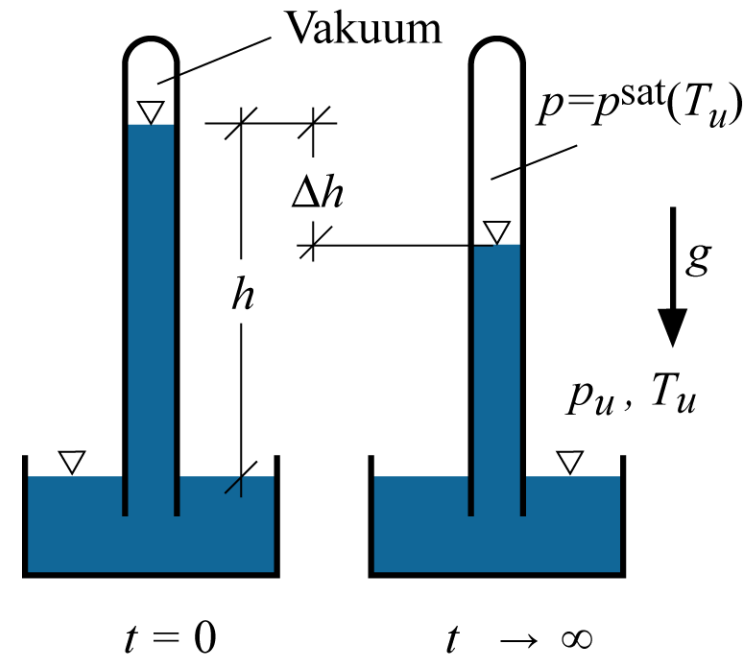
Bei diesem Dampfdruck ist unter den gegebenen Bedingungen die Freie Enthalpie minimal. Es ist bei diesem Druck kein Potential für einen Netto-Stoffaustausch zwischen den Phasen mehr vorhanden. Die Chemischen Potentiale von Dampf- und Flüssigphase sind gleich.\*)



## Einfache statische Messung des Dampfdrucks

Nebenstehende Apparatur stellt ein einfaches Prinzip dar, um den Dampfdruck zu messen.

Zu Beginn wird ein Rohr mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt und mit der Öffnung nach unten in ein Gefäß gestürzt, in dem sich ein See aus der gleichen Flüssigkeit befindet. Die Steighöhe  $h$  ist dem Druck  $p_u$  proportional. Nachdem sich der Dampfdruck eingestellt hat, sinkt der Flüssigkeitsspiegel. Die Abnahme  $\Delta h$  ist dem Dampfdruck proportional.



Bem.: Bei Umgebungsdrucks wird die Höhe  $h$  sehr hoch. In der Praxis wird deshalb mit einer Trennflüssigkeit mit hohem spezifischen Gewicht und verschwindendem Dampfdruck gearbeitet (Quecksilber) und die zu untersuchende Flüssigkeit im Rohr auf der Oberfläche der Trennflüssigkeit aufgebracht.

## Gibbssche Phasenregel für reine Stoffe

Phasenübergänge wie Schmelzen, Sublimieren und Sieden lassen sich aus der Größe der Freien Enthalpie des jeweiligen Aggregatzustandes begründen.

Aus den Forderungen für Gleichgewicht wollen wir nun für die reine Substanz auch die Koexistenz mehrerer Phasen in bestimmten Temperaturbereichen begründen.

Festlegungen:

- Anzahl möglicher Phasen, in denen ein reiner Stoff in einem Gleichgewichtssystem vorliegen kann:  $P$
- Anzahl der Freiheitsgrade:  $F$

Nach dem Zustandspostulat bestimmen zwei Zustandsvariablen zum Beispiel  $T$  und  $p$  den Zustand eines einfachen Systems vollständig.

Wir denken uns Temperatur und Druck jeder Phase zunächst unabhängig.

⇒ Anzahl der Variablen im System  $n_V$ :  $n_V = 2P$

Für Gleichgewicht sind die Bedingungen für das mechanische, das thermische und das stoffliche Gleichgewicht zwischen allen Phasen ( $P-1$  Phasengrenzen) einzuhalten.

⇒ Anzahl der mech., therm. und stoffl. Zwangsbedingungen  $n_B$ :  $n_B = 3(P-1)$

Daraus ergibt sich die Anzahl der Freiheitsgrade  $n_V - n_B = 2P - 3(P-1)$  zu:

$$\mathbf{F = 3 - P}$$

Da mindestens eine Phase vorliegt ist die maximale Zahl von Freiheitsgraden  $F_{\max} = 2$ .

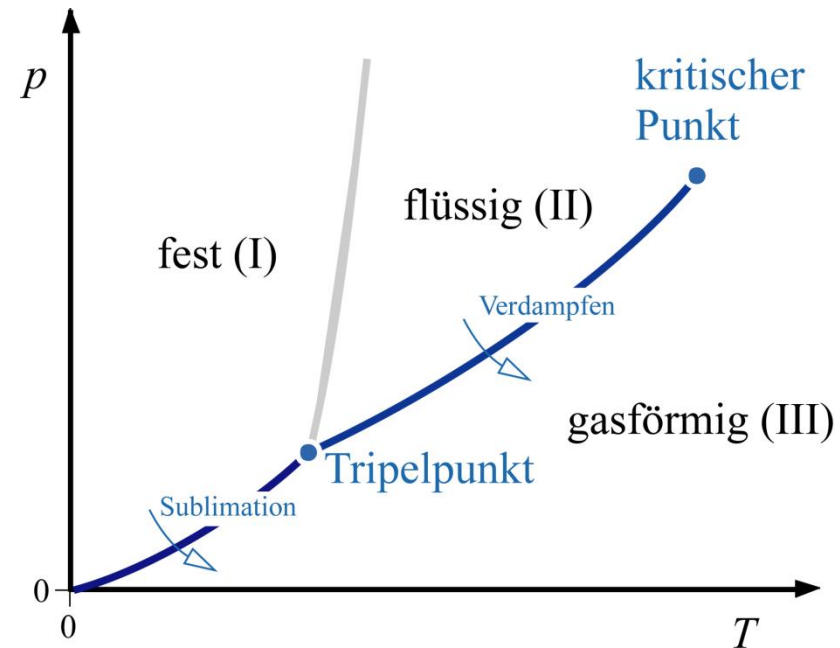
## Beispiel: Diskussion des $p, T$ -Diagramms eines reinen Stoffes

Befindet sich die Substanz nur in einem der drei möglichen Aggregatzustände, so folgt aus der Phasenregel mit  $P = 1$ , dass es zwei Freiheitsgrade  $F = 2$  gibt.

⇒ Temperatur  $T$  und Druck  $p$  sind frei wählbar

Dies trifft auf die **2-dimensionalen Gebiete** I, II und III zu.

Diese Gebiete werden durch die Kurven des  $p, T$ -Diagramms voneinander abgegrenzt.



## Beispiel: Diskussion des $p, T$ -Diagramms eines reinen Stoffes (kont.)

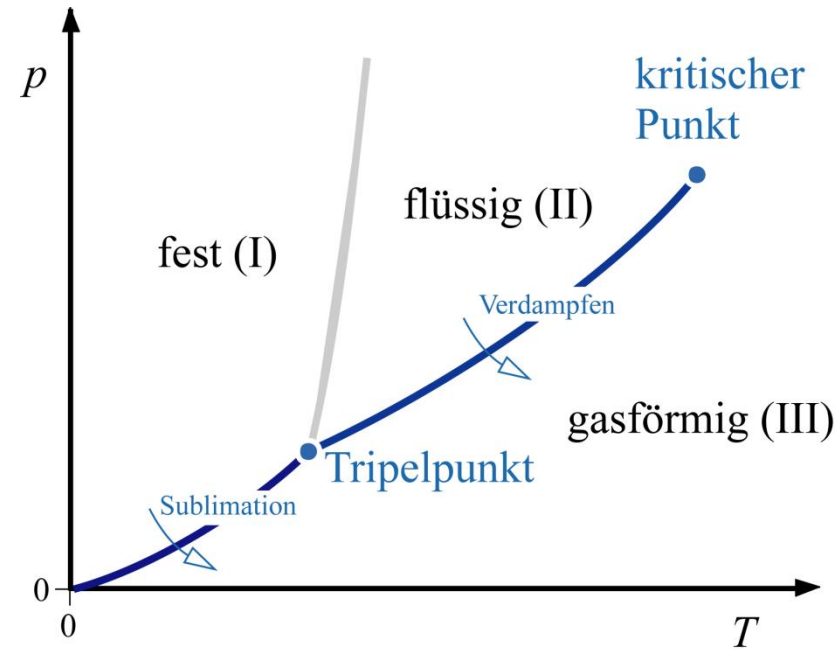
Stehen zwei Phasen in Koexistenz,  $P = 2$ , gilt  $F = 1$ .

⇒ Temperatur und Druck sind gekoppelt

$$f_{kt}(p, T) = 0$$

Variiert man Druck oder Temperatur liegen die möglichen Zustandspunkte auf **1-dimensionalen Linien**.

Sublimationskurve, Schmelzkurve und Siedeline werden dadurch festgelegt.



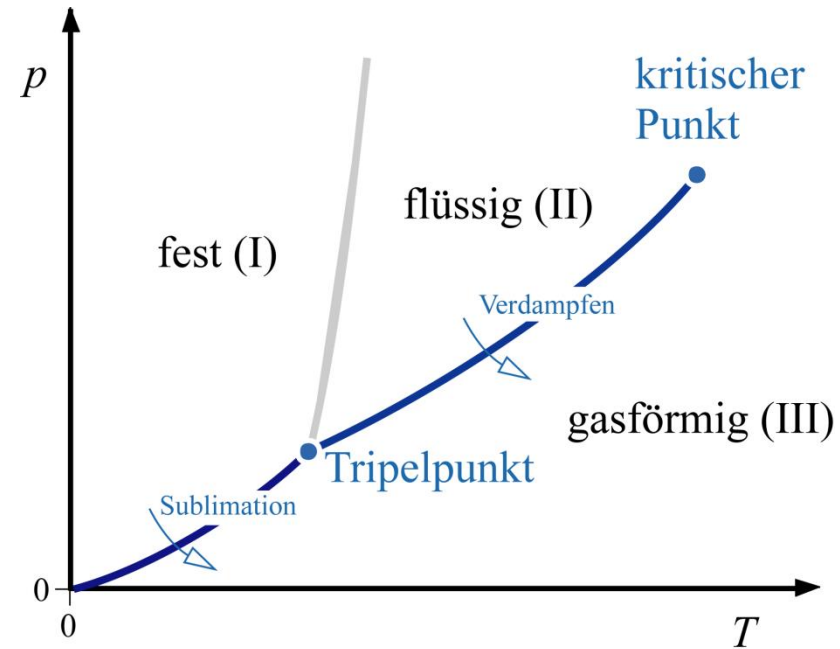
## Beispiel: Diskussion des $p, T$ -Diagramms eines reinen Stoffes (kont.)

Drei Phasen in Koexistenz,  $P = 3$ , bedeutet  $F = 0$ :

⇒ Druck und Temperatur eindeutig festgelegt

Drei Phasen können nur an einem **Punkt** (0- dim.) Koexistieren.

Druck und Temperatur besitzen die Werte des **Tripelpunktes**.



# Verlauf von Sublimations-, Schmelz- und Dampfdruckkurve

An einem Punkt auf den Phasengrenzen sind

$T$  und  $p$  aneinander gekoppelt:  $p = p(T)$ .

Verbleibende Bedingung für Gleichgewicht:

$$\mu'(T, p) = \mu''(T, p)$$

Kleine Änderung des Chemischen Potentials:

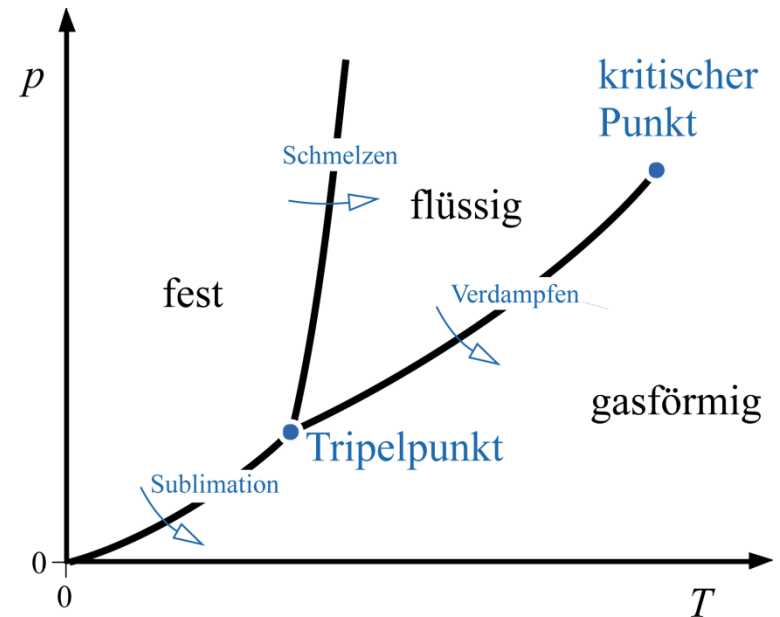
$$d\mu = dg_m = v_m dp - s_m dT$$

Gleiche Änderung des Chemischen Potentials in den beiden Phasen auf den Kurven (sog. *währendes* Gleichgewicht):

$$v'_m dp - s'_m dT = v''_m dp - s''_m dT$$

⇒ Steigung der Kurven:

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{sat}} = \frac{s''_m - s'_m}{v''_m - v'_m} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'}$$





Mit der Fundamentalgleichung  $dh = T ds + v dp$  und der Nebenbedingung  $p = const$  gilt für alle Phasenübergänge der Zusammenhang:

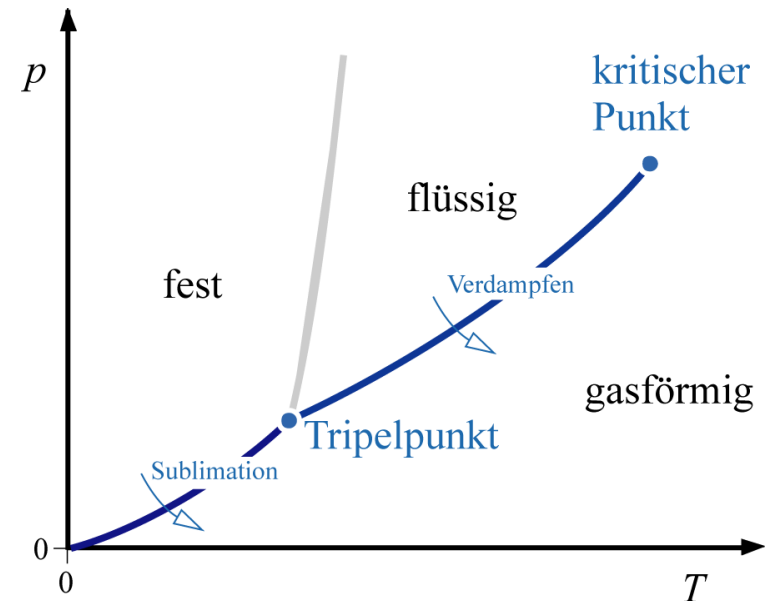
$$T (s'' - s') = h'' - h'$$

$$\Rightarrow \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{sat}} = \frac{h'' - h'}{T (v'' - v')}$$

**Vereinfachung für Sublimation und Verdampfen**  
 $\Rightarrow$  **Clausius-Clapeyron:**

Das spezifische Volumen der Flüssigkeit oder des Feststoffes ist sehr viel kleiner als dasjenige des Gases:

$$v' \ll v'' = \frac{RT}{p} \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{sat}} = \frac{h'' - h'}{T v''}$$



## Clausius-Clapeyron-Gleichung (1)

Mit idealem Gasgesetz folgt: 
$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{sat}} = \frac{h'' - h'}{T v''} = \frac{(h'' - h')p}{RT^2}$$

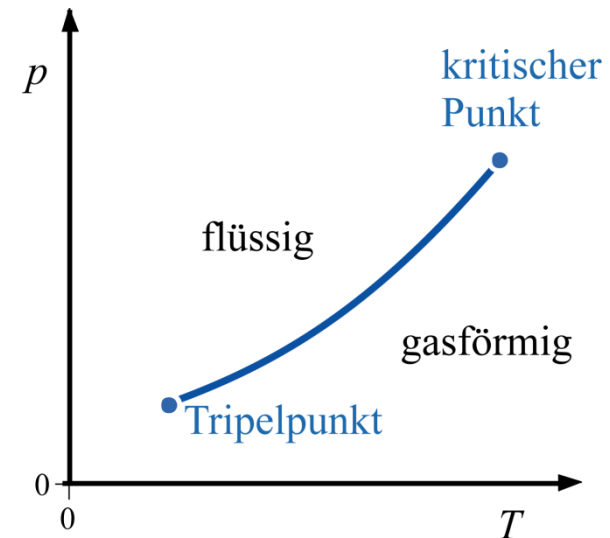
$$\left( \frac{dp}{p} \right)_{\text{sat}} = -\frac{(h'' - h')}{R} d \left( \frac{1}{T} \right)$$

Integriert zwischen  $T_1$  und  $T_2$ , bzw.  $p_1$  und  $p_2$  unter der Annahme, dass die Verdampfungsenthalpie  $h'' - h'$  im Integrationsintervall näherungsweise konstant ist

$$h'' - h' \approx \text{const}$$

folgt 
$$\ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)_{\text{sat}} = -\frac{(h'' - h')}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

oder 
$$\left( \frac{p_2}{p_1} \right)_{\text{sat}} = \exp \left( -\frac{(h'' - h')}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right)$$



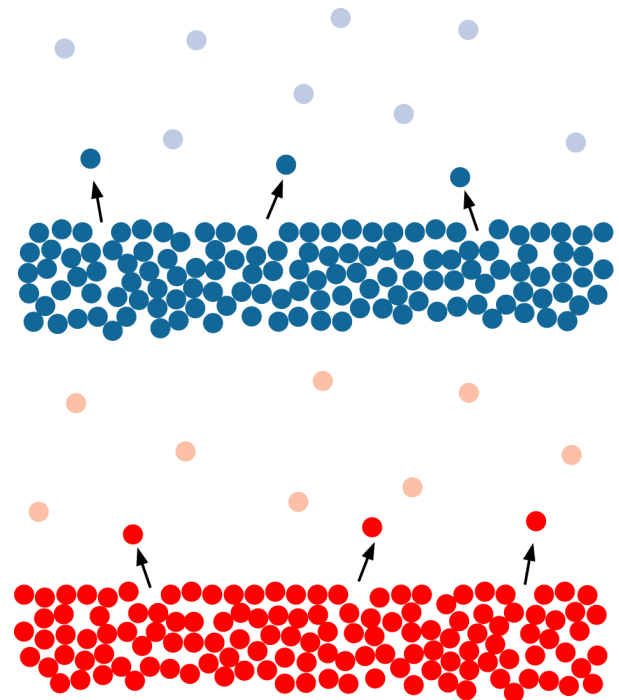
### 3.3.3 Phasengleichgewichte von Stoffgemischen

In einer reinen Flüssigkeit überwinden einige der höher energetischen Moleküle die molekularen Anziehungskräfte und entweichen in die Gasphase.

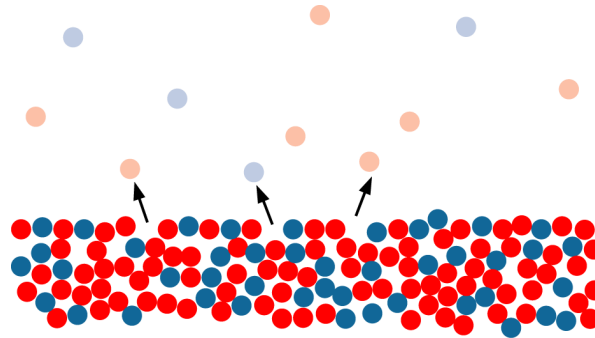
Je kleiner die intermolekularen Kräfte, desto mehr Moleküle können bei einer bestimmten Temperatur entweichen.

Umgekehrtes gilt für die Gasphase (dynamisches Gleichgewicht).

Für eine zweite Flüssigkeit gilt das gleiche.



Wenn zwei Stoffe mischbar sind und Dampf- und Flüssigphase koexistieren, so erhalten wir in beiden Phasen Mischungen, wobei sich die Konzentrationen der Stoffe in beiden Phasen im Allgemeinen unterscheiden.



Die sich einstellenden Dampfdrücke sind außerdem nicht identisch mit denjenigen, die wir in den Reinstoffsystemen bei der entsprechenden Temperatur messen.

Die beim Stoffübergang zur Gas- und Flüssigphase auftretenden Mischungsentropien begünstigen das Verdampfen bzw. die Kondensation zusätzlicher Moleküle.

## Siede- und Schmelztemperatur in Mischphasen

Qualitativ können wir diesen Sachverhalt mit den geänderten Chemischen Potentialen der Reinstoffe durch Beimischung von Verunreinigungen erklären.

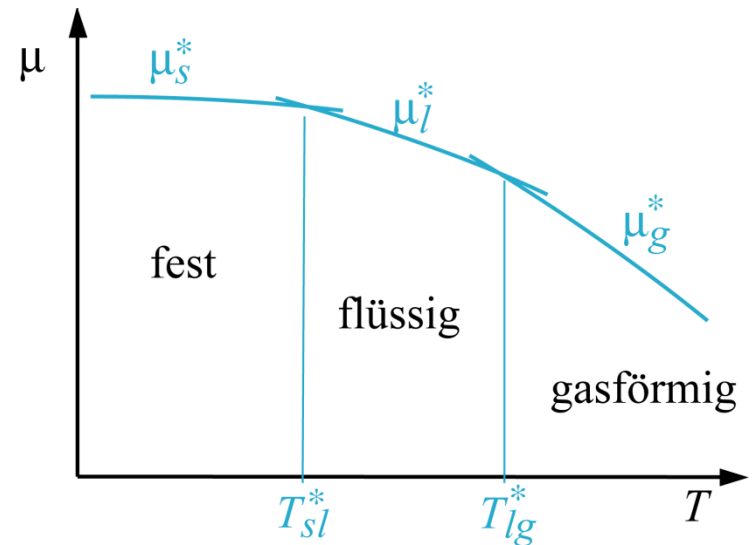
Der Effekt soll nur von der beigemischten Stoffmenge abhängen. Dies ist unter dem Begriff **kolligative Eigenschaft** bekannt.

Die Chemischen Potentiale der reinen Komponenten, Index \* (blau dargestellt), nehmen in den drei Aggregatzuständen mit der Temperatur ab (hier vereinfachend als linear angenommen).

Für die reinen Stoffe ergeben sich daraus

Schmelztemperatur  $T_{sl}^*$  und Siedetemperatur  $T_{lg}^*$ .

(vergl. auch 3.3-5 für die Siedetemperatur).

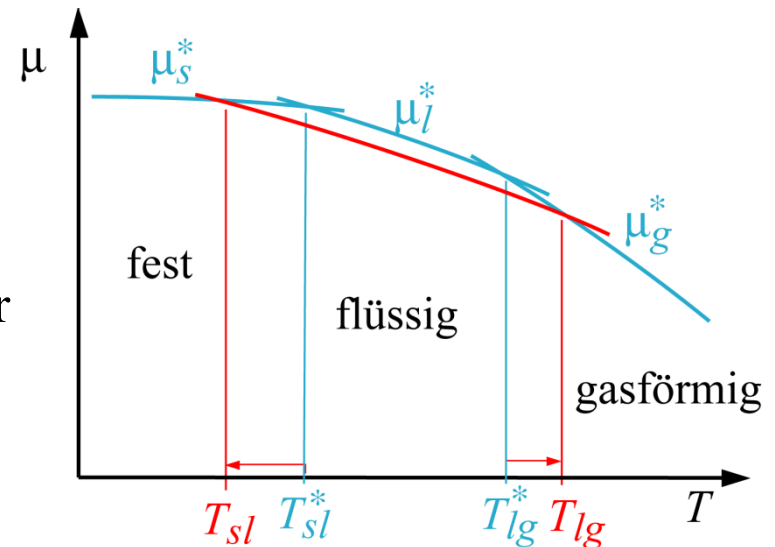


Wird nun in der flüssigen Phase eine Verunreinigung gelöst, die sich nicht in der Gasphase und der festen Phase findet, zum Beispiel Salz im flüssigen Wasser, so verringert sich nur das Chemische Potential der flüssigen Phase:  $\mu_l \downarrow$ .

Der neue Verlauf des Chemischen Potentials ist im Diagramm **rot** dargestellt.

Die Verunreinigung führt zu einer Verschiebung sowohl von Schmelztemperatur und Siedetemperatur.

Man erkennt, dass die Schmelztemperatur erniedrigt wird (Schmelzen von Eis mit Salzwasser), wogegen sich die Siedetemperatur erhöht (Sieden von Salzwasser)<sup>1)</sup>.



<sup>1)</sup> Quantitative Betrachtung folgt später.

## Mehrphasiges Mehrkomponentengemisch

Verdampft beispielsweise ein flüssiges Gemisch mehrerer Komponenten teilweise, so bildet sich ein zweiphasiges Mehrkomponentengemisch heraus.

Dabei stellt sich heraus, dass Gas- und Flüssigphase im Gleichgewicht im Allgemeinen über den gesamten Konzentrationsbereich unterschiedliche Zusammensetzungen haben.

Dieses Verhalten zeigen schon **ideale Gemische**.

### **Definition ideale Gemische:**

die Gasphase ist Mischung idealer Gase

die flüssige Phase ist ein Gemisch inkompressibler Flüssigkeiten, bei denen die molekulare Struktur und die intermolekularen Kräfte der Komponenten sich nur wenig unterscheiden.

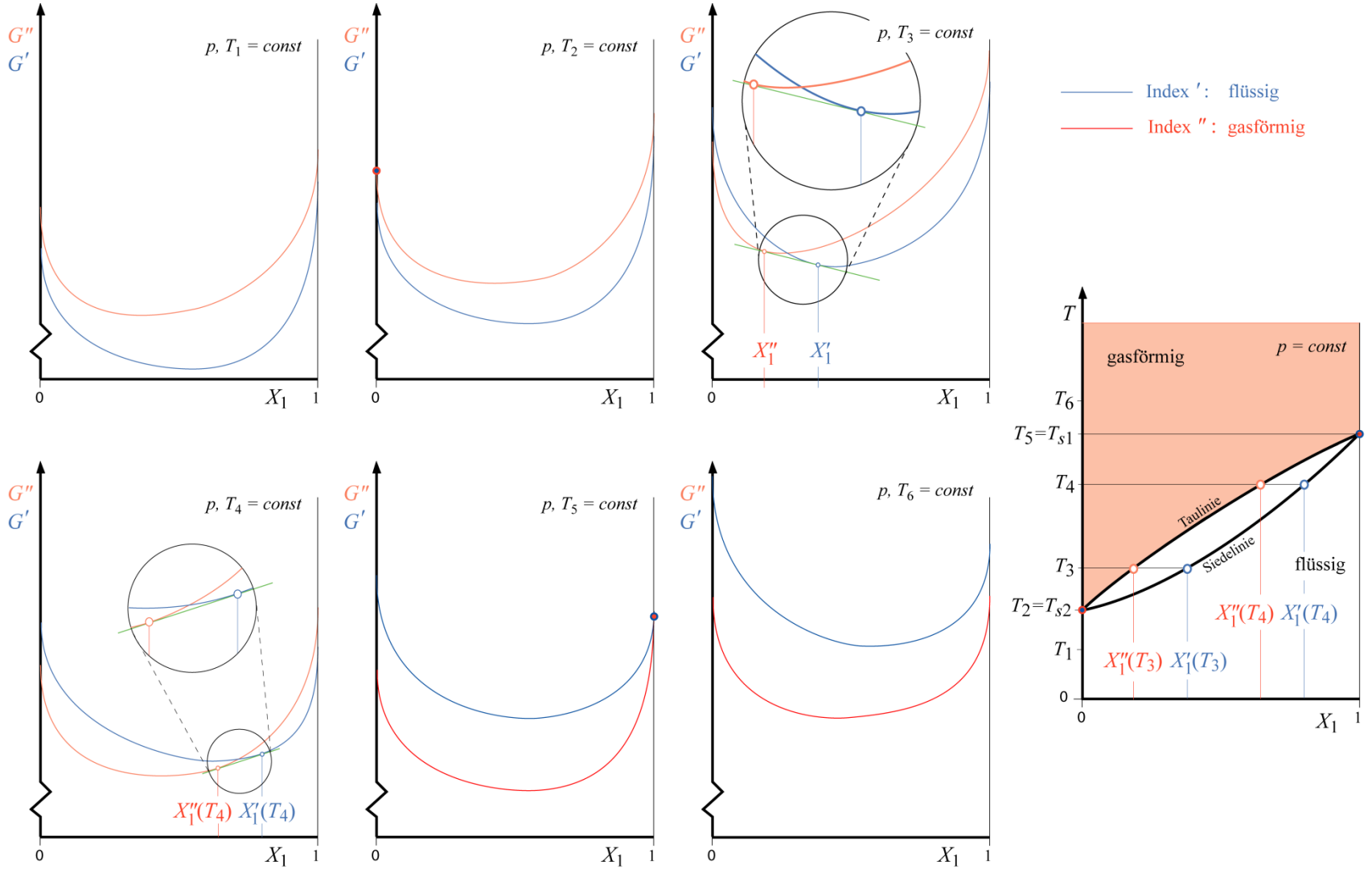
## Qualitative Diskussion des Verhaltens von mehrphasigen Mehrkomponentengemischen anhand eines Zweikomponentengemisch

- Konstruktion des Siedediagramms ( $T, X$ -Diagramm)
- Herangehensweise:
  - Betrachtung der Freien Enthalpie der beiden Mischphasen
  - Gleichgewichtsaussage:

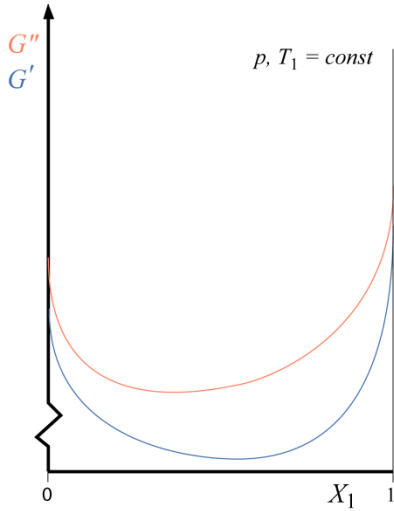
Freie Enthalpie des Gesamtsystems nimmt Minimum an!



# Qual. Diskussion des Zweiphasengleichgewichts für ein Zweikomponentengemisch



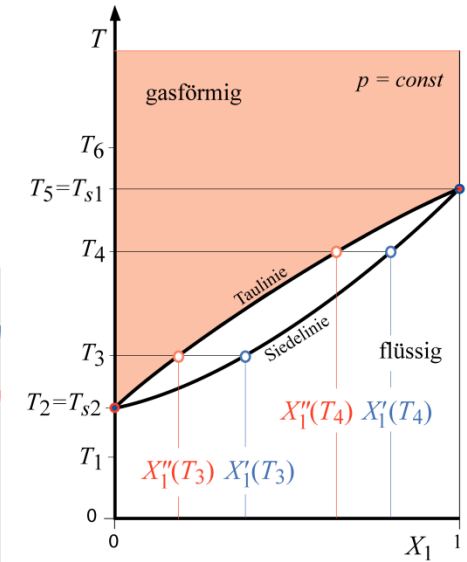
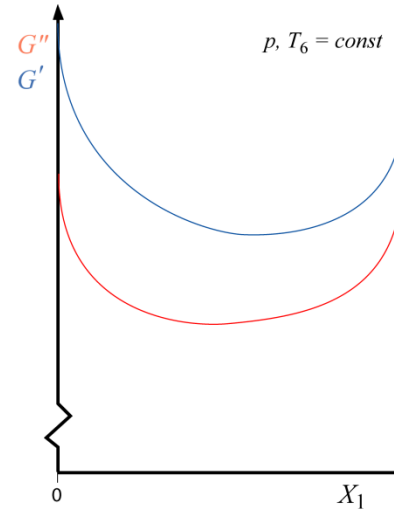
# Diskussion (Detail)



$T = T_1 < T_{s1} < T_{s2}$ :  $G' < G''$  nur flüssige Phase

— Index ' : flüssig  
— Index '' : gasförmig

$T = T_6 > T_{s1}$ :  $G' > G''$  nur gasförmige Phase



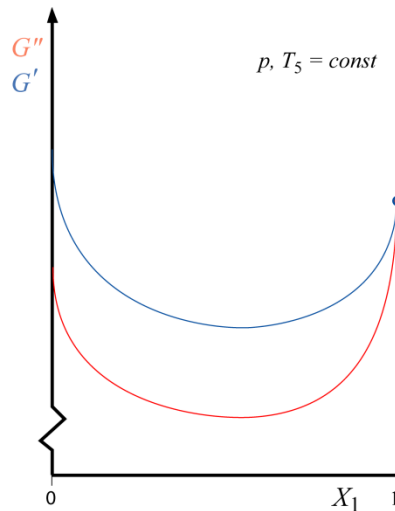
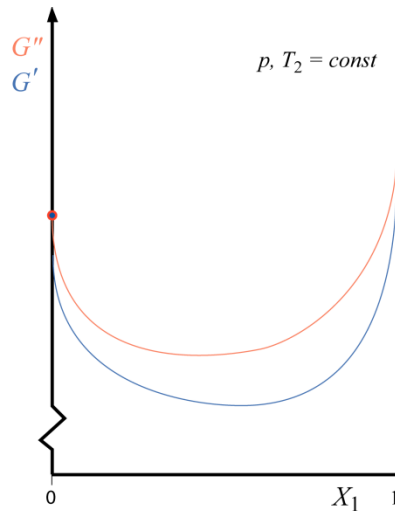
# Diskussion (Detail)

$T = T_2 = T_{s2}$ :

$0 < X_1 < 1$ : nur flüssige Phase

Speziell  $X_1 = 0$ :

Reine Komp. 2 im Phasengleichgewicht



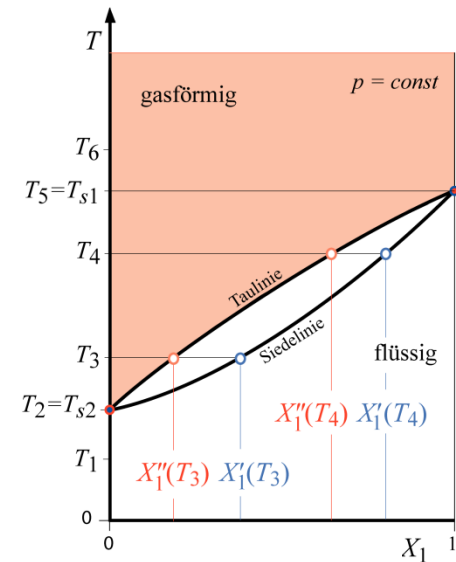
$T = T_5 = T_{s1}$ :

$0 < X_1 < 1$ : nur gasförmige Phase

Speziell  $X_1 = 1$ :

Reine Komp. 1 im Phasengleichgewicht

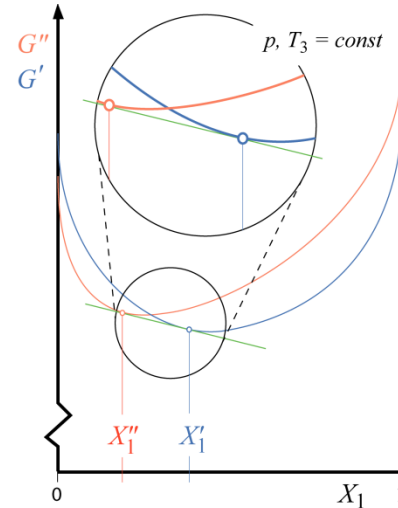
— Index ' : flüssig  
— Index '' : gasförmig



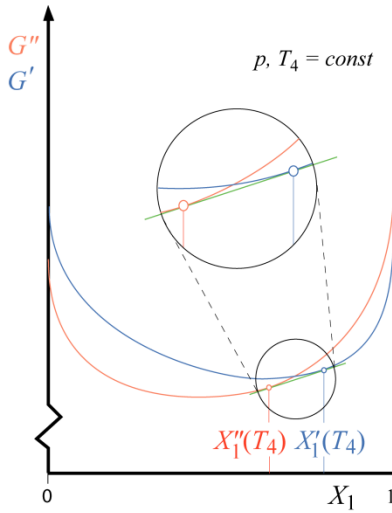
# Diskussion (kont.)

$$T_{s2} < T = T_3 < T_{s1}:$$

Zweiphasengleichgewicht anteilig aus flüssiger Mischphase mit  $X_1'(T_3)$  und gasförmiger Mischphase mit  $X_1''(T_3)$

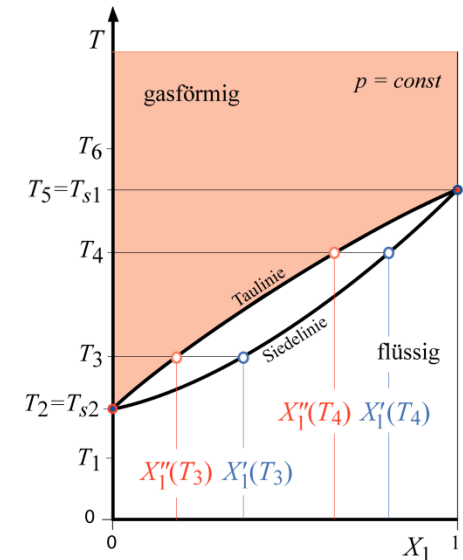


— Index ' : flüssig  
— Index '' : gasförmig



$$T_{s2} < T = T_4 < T_{s1}:$$

Zweiphasengleichgewicht anteilig aus flüssiger Mischphase mit  $X_1'(T_4)$  und gasförmiger Mischphase mit  $X_1''(T_4)$



## Gibbssche Phasenregel für Stoffsysteme

Wie für den reinen Stoff:

- Anzahl der möglichen Phasen:  $P$
- Anzahl der möglichen Freiheitsgrade:  $F$
- Zustandsvariablen zum Beispiel Druck  $p$  und Temperatur  $T$

Zusätzlich:

- Anzahl der Komponenten:  $k$
- Molenbrüche der Komponenten:  $X_i$

Neben den Zustandsvariablen  $T$  und  $p$  müssen jetzt die Molenbrüche  $X_i$  der  $k$  Komponenten in jeder Phase als zusätzliche Variablen eingeführt werden.

$$\Rightarrow \text{Anzahl der Variablen im System } n_V: \quad n_V = 2P + kP$$

Gleichgewicht:

Die Bedingungen für das mechanische, das thermische und das stoffliche Gleichgewicht zwischen allen Phasen sind einzuhalten.

Anzahl der Phasengrenzen:  $P-1$

$$\Rightarrow \text{Anzahl der mech. und therm. Zwangsbedingungen } n_{MT}: \quad n_{MT} = 2(P-1)$$

$$\Rightarrow \text{Anzahl der stoffl. Zwangsbedingungen } n_{\mu}: \quad n_{\mu} = k(P-1)$$

Nebenbedingungen:

$$\Rightarrow \text{Anzahl der nicht frei wählbaren Molenbrüche wg. } \sum X_i = 1: \quad n_X = P$$

Daraus ergibt sich die Anzahl der Freiheitsgrade in Mehrkomponentensystemen:

$$F = n_V - (n_{MT} + n_\mu + n_X) \Rightarrow F = k - P + 2$$

Diese Phasenregel bleibt auch dann unverändert, wenn nicht alle Komponenten in allen Phasen auftreten.

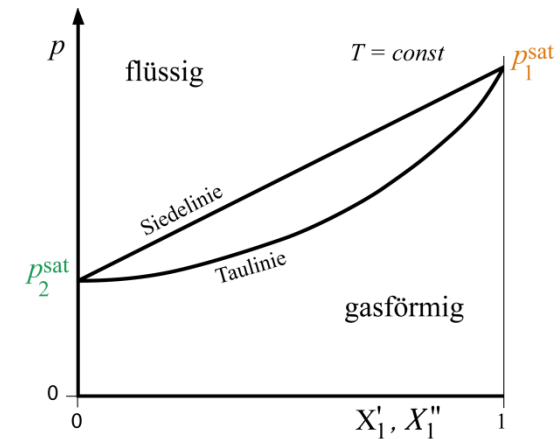
Denn:

Wenn eine Komponente in einer Phase nicht auftritt, entfällt nämlich eine Variable und zwar der Molenbruch der Komponente, aber damit auch genau eine Gleichgewichtsbedingung.

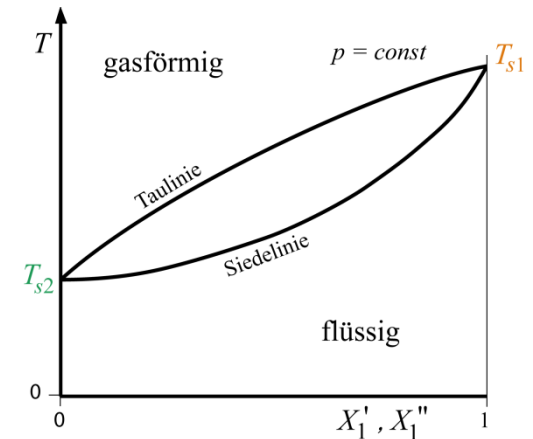
## Beispiel: Binäres System mit zwei Phasen

Maximale Anzahl der Komponenten in beiden Phasen  $k = 2$ :  $F = k - P + 2 \Rightarrow F = 2$

Wird nur die Temperatur vorgegeben, verbleibt ein Freiheitsgrad und wir können das **Dampfdruckdiagramm** ( $p, X$ -Diagramm) aufstellen.



Wird nur der Druck vorgegeben, bleibt ebenfalls ein Freiheitsgrad und wir können ein **Siedediagramm** ( $T, X$ -Diagramm) betrachten.



Solche Stoffsysteme werden wir weiter unten im Detail betrachten.

Werden Druck und Temperatur fest vorgegeben, dann liegt die Zusammensetzung der Mischung in beiden Phasen eindeutig fest.

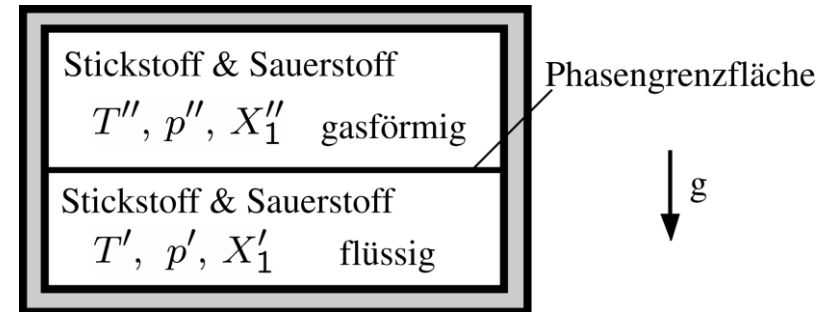


## Beispiel: Zweiphasiges Zweikomponentengemisch im Nassdampfgebiet

Anzahl der Phasen:  $P = 2$

Anzahl der Komponenten:  $k = 2$

$$\Rightarrow F = k - P + 2 = 2$$



- Wählen wir als die zwei Zustandsgrößen Druck und Temperatur so sind die Molenbrüche in der Gas- und Flüssigphase eindeutig festgelegt.

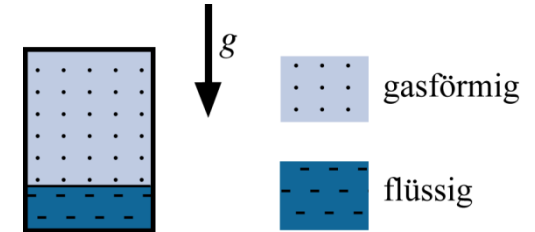
- Wählen wir als die zwei Zustandsgrößen den Druck und den Molenbruch in einer Phase, so ist für ein Zweiphasengleichgewicht die Temperatur und die Zusammensetzung der anderen Phase eindeutig festgelegt.

## Berechnung von Verdampfungs- und Kondensations-Gleichgewichten

Molenbruch:

$$X_1'' + X_2'' + \dots + X_k'' = 1 \quad (\text{Gasphase})$$

$$X_1' + X_2' + \dots + X_k' = 1 \quad (\text{Flüssigphase})$$



Molenbrüche in der Gas- und der Flüssigkeitsphase sind unterschiedlich.

Thermisches und mechanisches Gleichgewicht:

$$T' = T'', \quad p' = p''$$

Aus  $\sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = 0$  folgt für das stoffliche Gleichgewicht:

$$\mu_1' = \mu_1'', \quad \mu_2' = \mu_2'', \quad \dots, \quad \mu_k' = \mu_k''$$

Das Chemische Potential jeder Komponente für sich muss also in Flüssigkeits- und Gasphase gleich sein.

Das Chemische Potential ist definiert als

$$\mu_i(T, p, n_1, \dots, n_k) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_i} \quad \text{mit} \quad G = H - TS$$

Die partiellen molaren Enthalpien und Entropien von Gemischen sind im Allgemeinen abhängig von Druck und Temperatur und der Zusammensetzung:

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

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

## Modellbildung

Es sollen Gas- und Flüssigphase aus einem **Gemisch idealer Gase** bzw. einem **Gemisch idealer Flüssigkeiten** bestehen.

Ferner soll die Voraussetzung getroffen werden, dass sich die intermolekularen Kräfte für die betrachteten Komponenten nur wenig voneinander unterscheiden, so dass die Unterschiede vernachlässigt werden können

→ **ideale Lösung**.

Beispiel:

Flüssiges Gemisch aus zwei sehr verwandten Molekülen Hexan  $C_6H_{14}$  und Heptan  $C_7H_{16}$ .

Zusammenfassend:

**Gas- und Flüssigphase sollen beide ideales Verhalten aufweisen.**

## Chemisches Potential der idealen Gasphase:

Beim idealen Gas gilt, dass sich jede Komponente  $i$  so verhält, als würde sie das zur Verfügung stehende Volumen allein, ohne die Existenz der anderen Gase, ausfüllen

← Satz von Gibbs, d. h. sie steht unter dem Partialdruck  $p_i$

Definition des Chemischen Potentials:  $\mu_i'' = h_{i,m}'' - T s_{i,m}''$

Enthalpie idealer Gase (nur temperaturabhängig)

$$H'' = H''(T, p, n_1'', \dots, n_k'') = \sum_{i=1}^k n_i h_{i,m}''(T) \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial H''}{\partial n_i''} \right) = h_{i,m}''(T) \stackrel{!}{=} h_{i,m}^{*''}(T)$$

Entropie idealer Gase (temperatur- und druckabhängig)

$$S'' = S''(T, p, n_1'', \dots, n_k'') = \sum_{i=1}^k n_i s_{i,m}''(T, p, n_1'', \dots, n_k'')$$

mit

$$s_{i,m}''(T, p, n_1'', \dots, n_k'') \stackrel{!}{=} s_{i,m}^{*''}(T, p) - \mathcal{R} \ln \left( \frac{p_i}{p} \right) \quad \text{mit} \quad \frac{p_i}{p} = \frac{n_i''}{\sum_{i=1}^k n_i''} = X_i''$$

Wir erhalten

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial n_i''} \right)_{T,p,n_j \neq n_i} = s_{i,m}''(T,p,X_i'') = s_{i,m}^{*''}(T,p) - \mathcal{R} \ln(X_i'')$$

und für das Chemische Potential der Gasphase:

$$\mu_i''(T,p,X_i'') = h_{i,m}'' - T s_{i,m}'' = h_{i,m}^{*''} - T s_{i,m}^{*''} + \mathcal{R}T \ln X_i''$$

Letzlich:

$$\mu_i''(T,p,X_i'') = \mu_i^{*''}(T,p) + \mathcal{R}T \ln X_i''$$

Das Chemische Potential einer Komponente  $i$  in der Mischung ist gegenüber der reinen Komponente vermindert.

Übung:

Zeigen Sie, dass für ideale Gase Folgendes gilt:

$$\mu_i''(T, p, n_1'', n_2'', \dots, n_k'') \stackrel{iG}{=} \mu_i''^*(T, p_i)$$

1. Schritt:

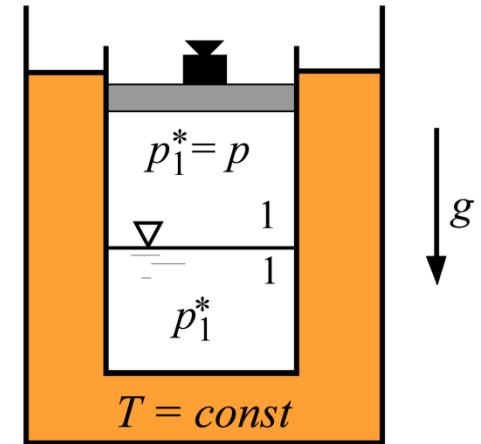
Phasengleichgewicht für reine Komponente beim

Dampfdruck  $p_1^*$

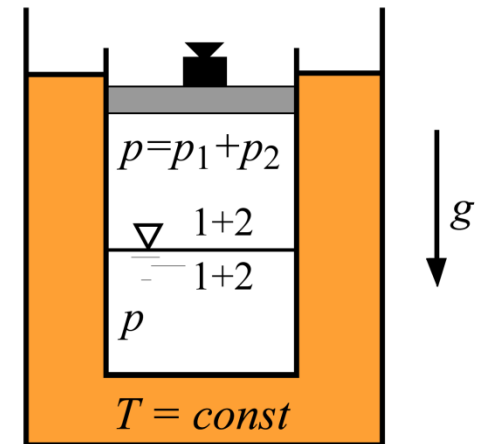
$$\mu_1^{*'}(T, p_1^*) \stackrel{!}{=} \mu_1^{*''}(T, p_1^*)$$

$$\mu_1^{*''}(T, p_1^*) = \mu_1^{*''}(T, p^\circ) + \mathcal{R}T \ln \left( \frac{p_1^*}{p^\circ} \right)$$

Reine Flüssigkeit (Komponente 1)



Flüssigkeit und Dampf als Mischung der Komponenten (1+2)



2. Schritt

Phasengleichgewicht für Mischung:

$$\mu_1'(T, p, n_1', n_2') \stackrel{!}{=} \mu_1''(T, p, n_1'', n_2'')$$

$$\mu_1''(T, p, n_1'', n_2'') = \mu_1^{*''}(T, p^\circ) + \mathcal{R}T \ln \left( \frac{p_1}{p^\circ} \right)$$



Um das Chemische Potential der verunreinigten Flüssigkeit mit demjenigen der reinen Flüssigkeit vergleichen zu können, eliminieren wir in

$$\mu_1^{*'}(T, p_1^*) = \underline{\mu_1^{*''}(T, p^\circ)} + \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_1^*}{p^\circ} \right)$$

und

$$\mu_1'(T, p, n'_1, n'_2) = \underline{\mu_1^{*''}(T, p^\circ)} + \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_1}{p^\circ} \right)$$

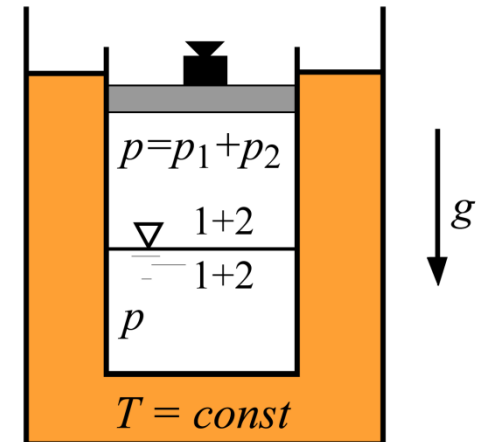
das Chemische Potential der reinen Gasphase.

Das liefert :

$$\mu_1'(T, p, n'_1, n'_2) = \mu_1^{*'}(T, p_1^*) + \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_1}{p_1^*} \right)$$

Es ist bemerkenswert, dass in der Formel des Chemischen Potentials einer Flüssigkeit die Allgemeine Gaskonstante auftaucht!

Flüssigkeit und Dampf als Mischung der Komponenten (1+2)



In

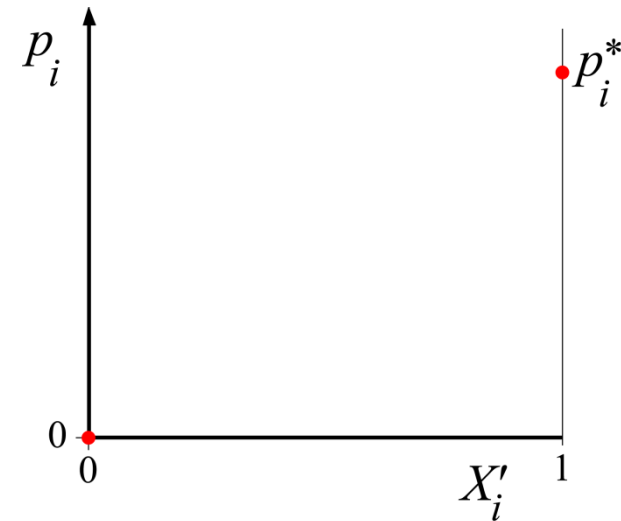
$$\mu'_i(T, p, n'_1, \dots, n'_k) = \mu_i^{*'}(T, p_i^*) + \mathcal{R}T \ln \left( \frac{p_i}{p_i^*} \right)$$

taucht das Verhältnis des Partialdruckes  $p_i$  im Dampfgemisch zum Partialdruck der reinen Komponente  $p_i^*$  auf.

Das Verhältnis  $p_i / p_i^*$  soll durch die Konzentration der Komponente  $i$  in der Flüssigkeit ausgedrückt werden.

Exakt gelten folgende Grenzfälle:

- keine Komponente  $i$  im Gemisch:  $X_i = 0$ ,  $p_i = 0$
- nur die Komponente  $i$  im Gemisch:  $X_i = 1$ ,  $p_i = p_i^*$



Es liegt nahe, zwischen diesen beiden sicheren Punkten eine lineare Verteilung des Partialdruckes über dem Molenbruch anzunehmen.

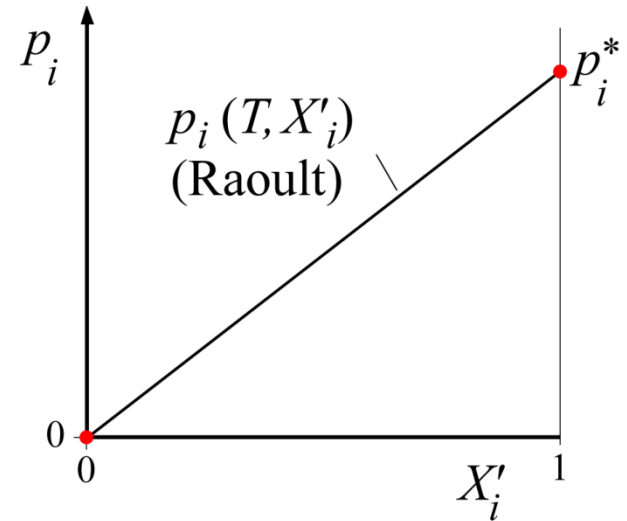
Raoult hat einen solchen Zusammenhang für ähnliche Flüssigkeiten experimentell gefunden wie beispielsweise für Benzol und Toluol.

Raoult'sches Gesetz:

$$\frac{p_i}{p_i^*} = X'_i$$

Damit folgt:

$$\mu'_i(T, p, n'_1, n'_2) \equiv \mu'_i(T, p, X'_i) \quad \text{mit} \quad \mu'_i(T, p, X'_i) = \mu_i^{*'}(T, p_i^*) + \mathcal{R} T \ln X'_i$$



Vergleichbar mit der Entropie einer Mischung idealer Gase hängt das Chemische Potential der Flüssigkeit nur vom Molenbruch der betrachteten Komponente ab!

## Verallgemeinerung auf $k$ Komponenten im Gemisch

Die Abhängigkeit

$$\mu'_i(T, p, X'_i) = \mu_i^{*'}(T, p_i^*) + \mathcal{R} T \ln X'_i$$

erlaubt es unmittelbar auf Mischungen mit  $k$  flüssigen Komponenten zu verallgemeinern.

Es gilt also für das Chemische Potential der idealen Flüssigkeit in einer Mischung mit  $k$  Komponenten die für zwei Komponenten abgeleitete Formel:

$$\mu'_i(T, p, n'_1, \dots, n'_k) \equiv \mu'_i(T, p, X'_i) \quad \text{mit} \quad \mu'_i(T, p, X'_i) = \mu_i^{*'}(T, p_i^*) + \mathcal{R} T \ln X'_i$$

Wegen der Gleichgewichtsbedingung für jede Komponente  $i$

$$\mu'_i(T, p, n'_1, \dots, n'_k) \stackrel{!}{=} \mu''_i(T, p, n''_1, \dots, n''_k)$$

folgt für das Phasengleichgewicht bei idealen Gemischen bisher:

$$\mu_i^{*'}(T, p_i^*) + \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_i}{p_i^*} \right) = \mu_i^{*''}(T, p) + \mathcal{R} T \ln X_i''$$

Störend:

Ungleiche Drücke in den Argumenten der Chemischen Potentiale der reinen Komponenten.

Druckabhängigkeit des Chemischen Potentials bei isothermer Zustandsänderung in Flüssig- und Gasphase:

$$\left( \frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right)_T = v_{i,m}^*(T, p)$$

Damit erhalten wir für Flüssig- und Dampfphase

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial p}\right)_T = v_{i,m}^*(T, p) \quad \Rightarrow \quad d\mu_i^* = v_{i,m}^*(T, p) dp$$

aus

$$\mu_i^{*'}(T, p_i^*) + \mathcal{R}T \ln\left(\frac{p_i}{p_i^*}\right) = \mu_i^{*''}(T, p) + \mathcal{R}T \ln X_i''$$

durch Differentiation die differentielle Gleichgewichtsbedingung<sup>\*)</sup> (sog. währendes Gleichgewicht):

$$(v_{i,m}^{*''} - v_{i,m}^{*'}) dp = \mathcal{R}T d\left(\ln\left(\frac{p_i}{p_i^*}\right)\right) - \mathcal{R}T d\left(\ln X_i''\right) = \mathcal{R}T d\left(\ln\left(\frac{p_i}{p_i^* X_i''}\right)\right)$$

## Integration:

Um in dem Ausdruck

$$\int \left( v_{i,m}^{*''}(T, p) - v_{i,m}^{*'}(T, p) \right) dp = \int \mathcal{R} T d \left( \ln \left( \frac{p_i}{p_i^* X_i''} \right) \right)$$

das Integral der linken Seite berechnen zu können, müssen die Zustandsfunktionen  $v_{i,m}^*(T, p)$  der reinen Phasen bekannt sein.

Für die Gasphase haben wir bereits ideale Gase vorausgesetzt, für die Flüssigphase wollen wir das molare Volumen gegenüber der Gasphase vernachlässigen:

$$v_{i,m}^{*'} \ll v_{i,m}^{*''}, \quad v_{i,m}^{*''} = \frac{\mathcal{R} T}{p} : \int \left( v_{i,m}^{*''} - v_{i,m}^{*'} \right) dp \approx \int v_{i,m}^{*''}(T, p) dp \approx \mathcal{R} T \int \frac{dp}{p}$$

Ausrechnung des verbleibenden Integrals:

$$\int \frac{dp}{p} \approx \int d \left( \ln \left( \frac{p_i}{p_i^* X_i''} \right) \right) \quad \text{liefert} \quad \frac{p}{\tilde{p}} = \frac{p_i}{p_i^* X_i''} \quad \text{mit Integrationskonstanten} \quad \tilde{p} = \text{const}$$

Die Integrationskonstante der unbestimmten Integration bestimmt sich aus:

$$X_i'' = 1 : \quad p_i = p_i^* \quad \text{und} \quad p = p_i^* : \quad \Rightarrow \quad \tilde{p} = p_i^*$$

Wir erhalten als Ergebnis das **Daltonsche Gesetz** für den Partialdruck  $p_i$  der Komponente  $i$  in der Gasphase:

$$X_i'' p = p_i$$



Auf der rechten Seite kann der Dampfdruck der reinen Komponente eingeführt werden.

$$X_i'' p = \frac{p_i}{p_i^*} p_i^*$$

Das Verhältnis des Partialdrucks  $p_i$  zum Dampfdruck der Reinkomponente  $p_i^*$  erfordert weitreichende Kenntnis von Stoffeigenschaften realer Komponenten.\*

Bereits eingeführte Vereinfachung für ideale Gemische: **Raoult'sches Gesetz**

$$\frac{p_i}{p_i^*} = X_i'$$

⇒ **Raoult-Dalton'sches Gesetz** für stoffliches Gleichgewicht bei **idealen Mischungen**

$$X_i'' p = p_i = X_i' p_i^*$$

Beispiel:

Verminderung des Dampfdrucks durch Zusatz einer geringen Menge einer nicht-flüchtigen Flüssigkeit (Verunreinigung der Flüssigphase).

Lösung:

Die Flüssigkeit 1 ist als Lösungsmittel im Überschuss vorhanden, deshalb gilt für diese mit guter Näherung das Raoultsche Gesetz.

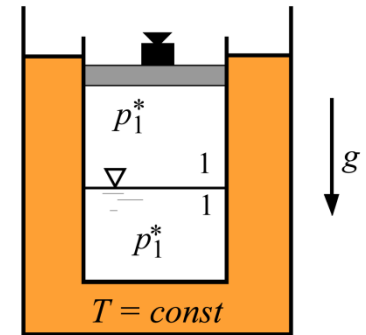
Die Gasphase soll auch ideales Verhalten aufweisen.

Wegen der nichtflüchtigen Komponente 2 gilt:  $X_2'' = 0$ ,  $X_1'' = 1$

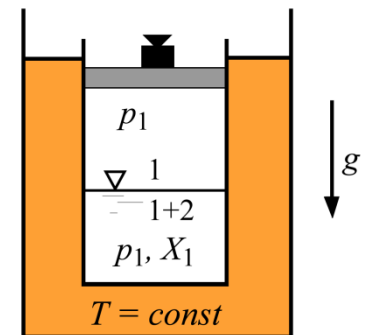
Raoult-Dalton'sches Gesetz im Endzustand mit Druck  $p$ :

$$p_1 = X_1'' p = p = X_1' p_1^*$$

Reine Flüssigkeit (Komponente 1)



verunreinigte Flüssigkeit



# Dampfdruckerniedrigung und Siedetemperaturerhöhung

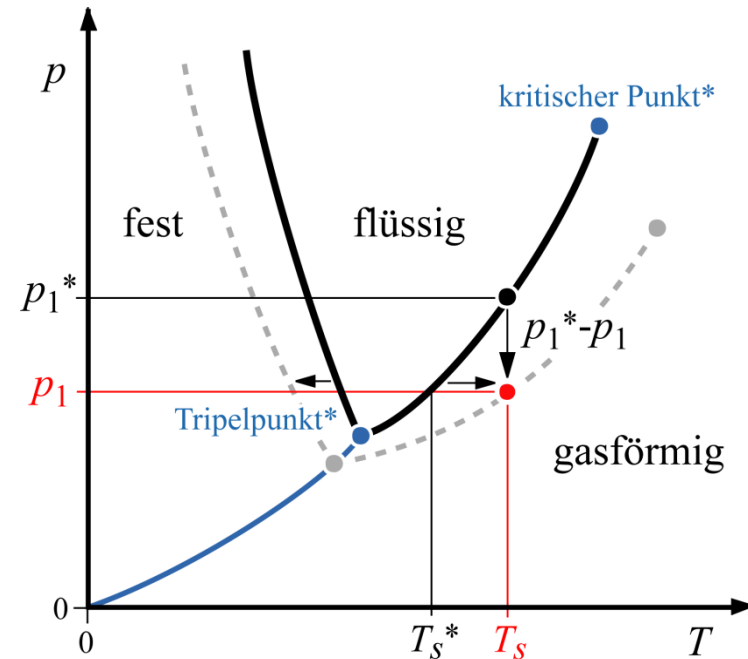
Differenz zwischen Dampfdruck der verunreinigten Flüssigkeit und dem Dampfdruck der reinen Flüssigkeit:

$$p_1 - p_1^* = -(1 - X_1') p_1^* = -X_2' p_1^*, \quad p_1 - p_1^* < 0$$

Das Ergebnis ist unter den getroffenen vereinfachenden Annahmen unabhängig vom verunreinigenden Stoff und unabhängig von der Temperatur .

## Verschiebung der Dampfdruckkurve

- Erniedrigung des Dampfdruckes  
⇒ Erhöhung der Siedetemperatur
- Verschiebung des Tripelpunktes  
⇒ Absenkung der Schmelztemperatur



Zahlenbeispiel: Kochen mit Salzwasser, 20g NaCl in 1000g Wasser gelöst

$$M_{\text{NaCl}} = 58,444 \text{ kg/kmol}, \quad M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,0152 \text{ kg/kmol}$$

$$n_{\text{NaCl}} = 20/58,444 \text{ mol} = 0,342 \text{ mol}, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = 1000/18,0152 \text{ mol} = 55,509 \text{ mol}$$

In der Lösung dissoziiert NaCl zu  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , so dass zusammen  $2 \cdot 0,342 = 0,684 \text{ mol Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  entstehen.

$$\text{Molzahl des 3-Komponenten-Gemisches: } n = 0,684 \text{ mol} + 55,509 \text{ mol} = 56,193 \text{ mol}$$

$$\text{Molenbruch der Salzionen: } X_{\text{Na}^+} + X_{\text{Cl}^-} = 0,684 / 56,193 = 0,0122$$

$$\text{Siededruckabsenkung } \Delta p \text{ lt. Formel: } p_1^* - p_1 = (1 - X_1') p_1^* = X_2' p_1^*$$

$$\text{Abschätzung mit der Tabelle für reines Wasser } p_1^* = 1,0135 \text{ bar: } \Delta p \approx 0,01236 \text{ bar}$$

$$\text{Clausius-Clapeyron: } (dT/dp)_{\text{sat}} = RT^2/(h''-h')/p = 8,3143 \cdot 372,15^2/40661 \text{ K/bar} \approx 28,34 \text{ K/bar}$$

$$\Rightarrow \Delta T_s \approx 0,35 \text{ K}$$

## Alternative Herangehensweise: Modell der idealen Lösung

Definition der idealen Lösung (iL) über das **Chemische Potential der idealen Lösung**

$$\mu'_i(T, p, n'_1, \dots, n'_k) \stackrel{\text{iL}}{=} \mu'_i(T, p, n'_i)$$

mit

$$\mu'_i(T, p, n'_i) \stackrel{\text{iL}}{=} \mu_i^{*'}(T, p) + \mathcal{R} T \ln X'_i$$

Dies unterscheidet sich von der bisherigen Darstellung:

$$\mu'_i(T, p, n'_i) = \mu_i^{*'}(T, p_i^*) + \mathcal{R} T \ln X'_i$$

a) Zeigen Sie, dass die Definition

$$\mu'_i(T, p, n'_i) \stackrel{\text{iL}}{=} \mu_i^{*'}(T, p) + \mathcal{R} T \ln X'_i$$

der idealen Lösung für das Zweiphasengleichgewicht zwischen Gas und Flüssigphase

1. gleichbedeutend ist damit, dass beim Mischen solcher Flüssigkeiten kein Exzessvolumen auftritt
2. dass sie auf das Raoult'sche Gesetz führt!

b) Welche Vereinfachung in der Herleitung des Raoult'schen Gesetzes im Unterpunkt a) erlaubt im Unterschied dazu auch für das Chemische Potential

$$\mu'_i(T, p, n'_i) = \mu_i^{*'}(T, p_i^*) + \mathcal{R} T \ln X'_i$$

anzusetzen?

### 3.3.4 Koexistenz binärer Gas- und Flüssigphasen

Gemische von Gasen gehorchen bei üblichen Drücken und Temperaturen sehr gut den Gesetzmäßigkeiten idealer Gase.

Flüssigkeiten sind wesentlich dichter gepackt und **intermolekulare Kräfte** werden auf jeden Fall wirksam.

Reale Flüssigkeitsgemische:

In **hydrophilen** Flüssigkeiten, die sich gut mit Wasser mischen, sind dafür meist **Wasserstoffbrücken** verantwortlich.

Bei **lipophilen** Flüssigkeiten, die sich gut mit Öl mischen, sind **Van-der-Waals-Kräfte** maßgebend.

### 3.3.4.1 Phasengleichgewichte idealer Gemische

Wir können trotz der intermolekularen Kräfte Flüssigkeitsgemische idealisieren, falls die intermolekularen Kräfte zwischen den verschiedenen Molekülsorten A und B nahezu gleich sind, so dass es unbedeutend ist, ob ein Molekül A mit einem gleichartigen Molekül A oder einem Molekül B wechselwirkt. → **ideale Lösung**

Geeignete Kandidaten sind Substanzen, deren molekularer Aufbau sich sehr stark ähnelt.



Falls Gas- und Flüssigphase beide ideales Verhalten aufweisen, gilt:

- Für die Partialdrücke  $p_1$  und  $p_2$  der Gasphase in Abhängigkeit der Zusammensetzung der flüssigen Phase gilt der lineare Zusammenhang nach dem **Raoultischen Gesetz**

$$\frac{p_i}{p_i^*} = X_i'$$

- Für die Partialdrücke und den Gesamtdruck steht das **Daltonsche Gesetz** zur Verfügung.

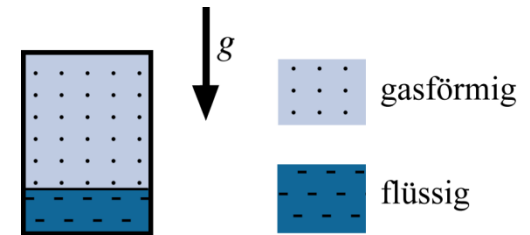
$$p_i = X_i'' p, \quad \sum_{i=1}^k p_i = p$$

Wir betrachten im Folgende **binäre, zweiphasige ideale Gemische**

Molenbrüche:

$$X_1'' + X_2'' = 1 \quad (\text{Gasphase})$$

$$X_1' + X_2' = 1 \quad (\text{Flüssigphase})$$



Molenbrüche in der Gas- und der Flüssigkeitsphase sind stets unterschiedlich.

## Daltonsches Gesetz

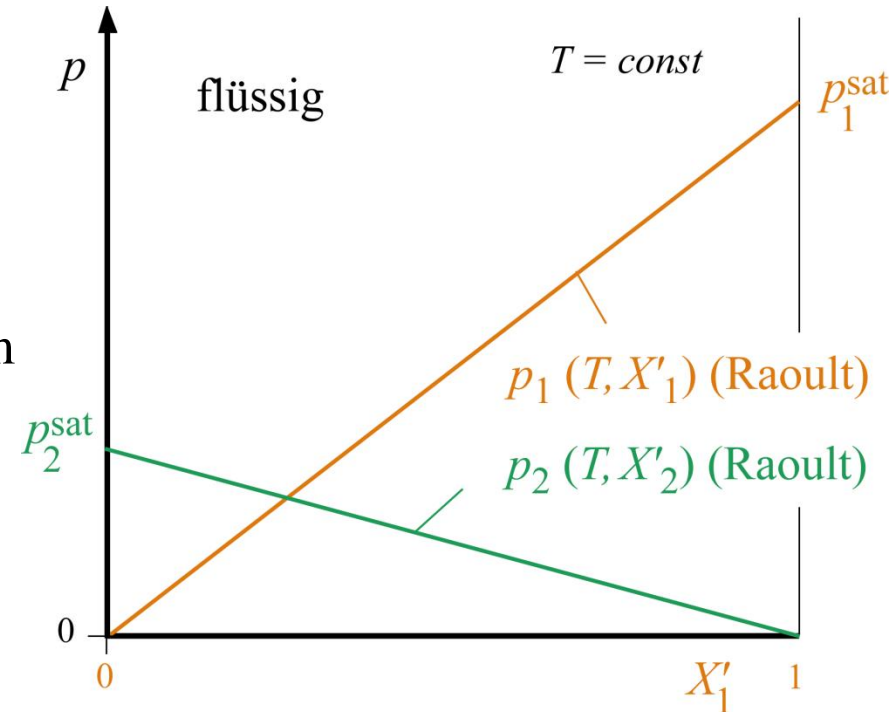
$$p_1 = X_1'' p, \quad p_2 = X_2'' p, \quad p_1 + p_2 = p$$

## Raoult'sches Gesetz für ideales binäres System

$$p_1 = X'_1 p_1^*(T)$$

$$p_2 = X'_2 p_2^*(T) = (1 - X'_1) p_2^*(T)$$

Dies sind die zwei Geraden im  $p, X$ -Diagramm (Dampfdruckdiagramm), farbig dargestellt.



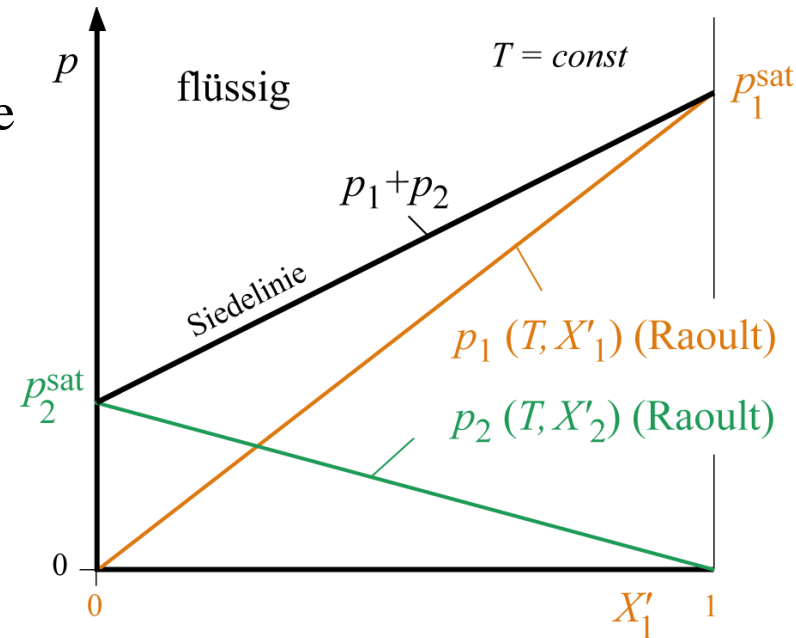
Die Summe  $p_1 + p_2$  ist dann ebenfalls eine Gerade, und zwar diejenige, welche die Sättigungsdrücke der reinen Komponenten verbindet.

## Siedelinie für ein ideales binäres Gemisch

Nimmt man für die Gasphase Gemisch idealer Gase an, so gilt für den Gesamtdruck nach Dalton:

$$p = p_1 + p_2$$

Die Gerade markiert dann für jede Zusammensetzung den Siedebeginn.



Der Druck  $p$  im Systems ist also der Siededruck der flüssigen Mischung

→ Siedelinie

## Gleichung der Siedelinie für ideales binäres Gemisch

Die Siedelinie grenzt an das Gebiet des flüssigen Gemischs.

⇒ Der Siededruck  $p_s$  hängt deshalb von der Zusammensetzung der Flüssigphase und den Dampfdrücken der reinen Komponenten ab

$$p = p_s = \text{fkt}(X'_1; p_1^*, p_2^*)$$

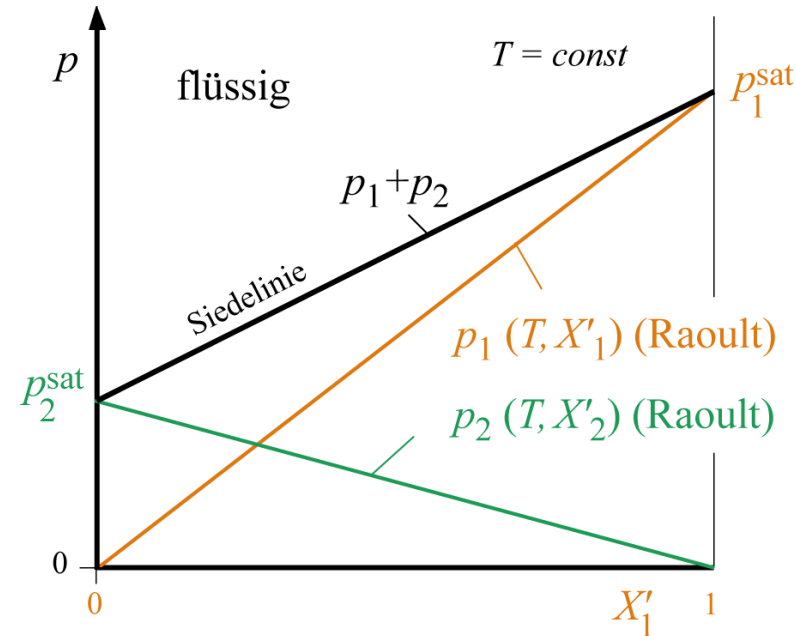
Dalton: 
$$p = p_1 + p_2$$

Raoult'schen Gesetz: 
$$p_1 = X'_1 p_1^*, \quad p_2 = X'_2 p_2^* = (1 - X'_1) p_2^*$$

⇒ Gleichung der Siedelinie

$$p = X'_1 p_1^* + (1 - X'_1) p_2^* = p_2^* + X'_1 (p_1^* - p_2^*)$$

linear im idealen  $p, X$ -Diagramm



Die Kombination des Raoult'schen Gesetzes mit dem Daltonschen Gesetz

$$p_1 = X_1'' p, \quad p_2 = X_2'' p, \quad p_1 + p_2 = p$$

liefert das [Raoult-Dalton-Gesetz](#) für ideale binäre Mischungen

$$\begin{array}{l} p_1 = p X_1'' = X_1' p_1^*(T) \\ p_2 = p X_2'' = X_2' p_2^*(T) \end{array}$$

Ganz unmittelbar verknüpft das Raoult-Dalton'sche Gesetz die Konzentrationen der Komponenten in Gas- und Flüssigphase für vorgegebenen Druck  $p$  miteinander.

$$X_i'' = \frac{p_i(T)}{p} X_i' \quad i = 1, 2$$

## Taulinie für ideale binäre Gemische

Anders als die Siedelinie grenzt die **Taulinie** an den Gaszustand an.

Auf der Taulinie wird daher die jeweilige Zusammensetzung der Gasphase abgelesen.

Deshalb stellt die Taulinie folgende Funktion dar

$$p = p_t = \text{fkt}(X_1''; p_1^*, p_2^*)$$

mit der der Druck  $p_t$  auf der Taulinie festgelegt ist.

## Gleichung der Taulinie für ideale binäre Gemische

Aus

$$X_1'' + X_2'' = 1 \quad \text{Gasphase}$$

$$X_1' + X_2' = 1 \quad \text{Flüssigphase}$$

und dem Raoult-Daltonschen Gesetz

$$p_1 = p X_1'' = X_1' p_1^*(T)$$

$$p_2 = p X_2'' = X_2' p_2^*(T)$$

folgt durch Elimination des Druckes  $p$  für die Verknüpfung der Molenbrüche in der Dampf- und Gasphase:

$$X_1' = \frac{X_1''}{p_1^*/p_2^* (1 - X_1'') + X_1''}$$



Diesen Zusammenhang

$$X_1' = \frac{X_1''}{p_1^*/p_2^* (1 - X_1'') + X_1''}$$

in

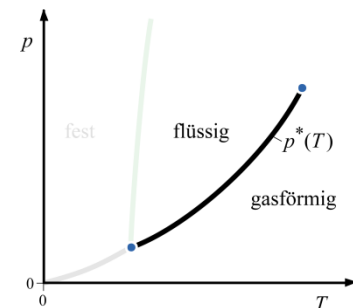
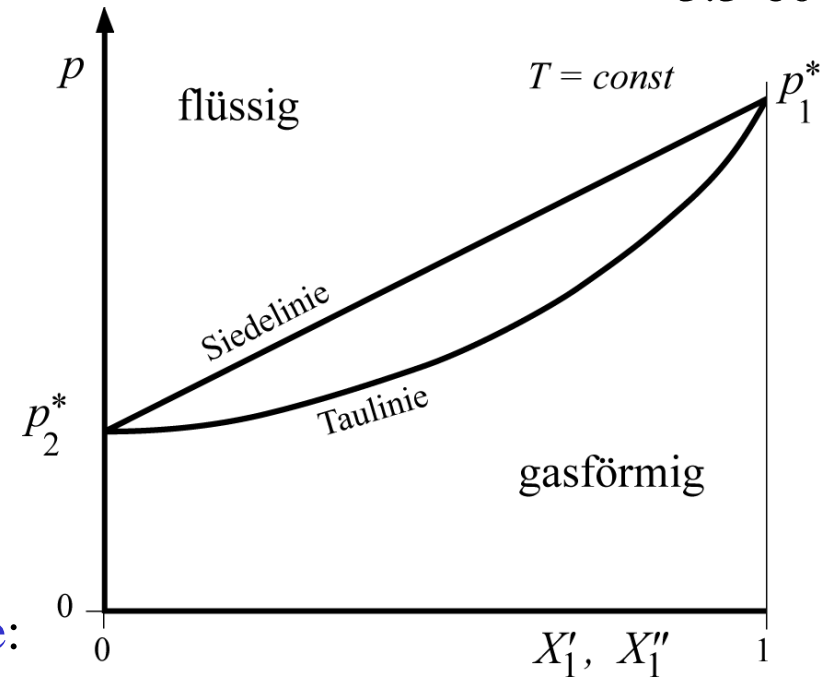
$$p_1 = p X_1'' = X_1' p_1^*(T)$$

eingesetzt, liefert die Gleichung für die **Taulinie**:

(Gesamtdruck in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gasphase)

$$p = \frac{p_1^*}{p_1^*/p_2^* (1 - X_1'') + X_1''}$$

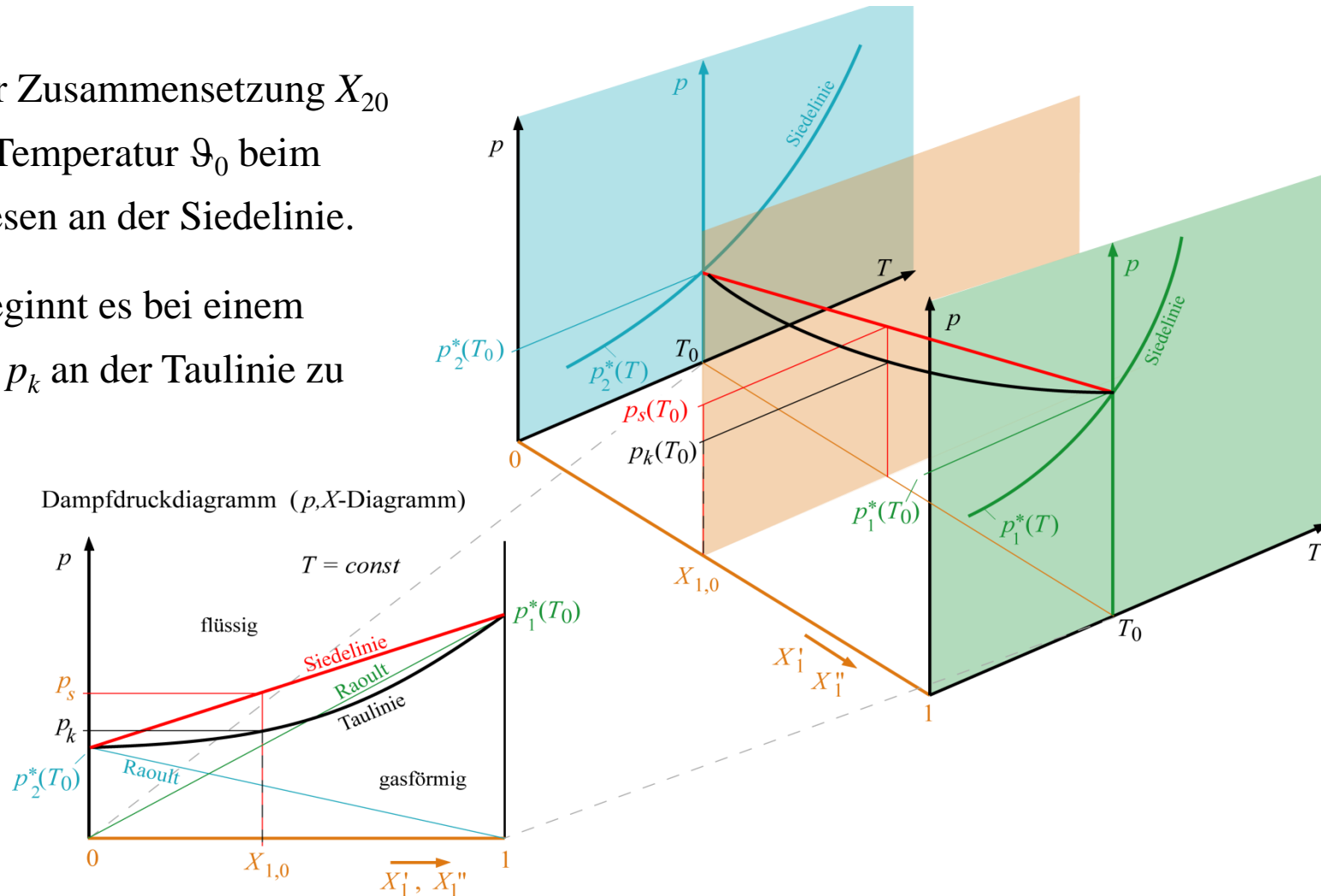
Siede- und Taulinie unterscheiden sich bei Gemischen im Unterschied zu Reinstoffen.



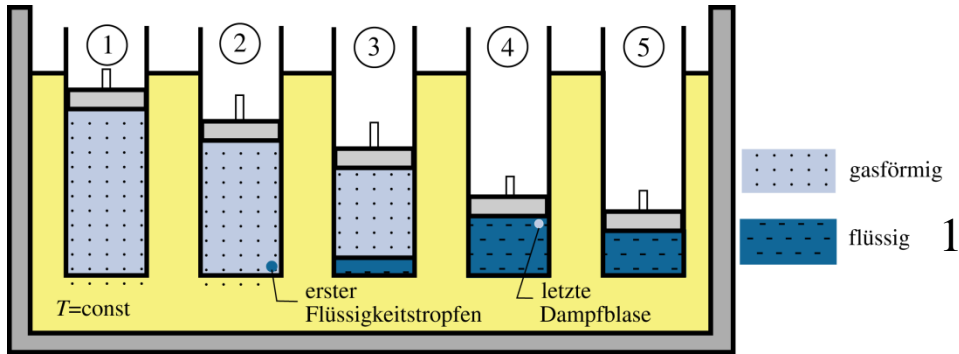
# Zusammenhang zwischen den Dampfdruckkurven der reinen Stoffe und dem Dampfdruckdiagramm von idealen binären Gemischen

Ein Gemisch der Zusammensetzung  $X_{20}$  siedet bei einer Temperatur  $\vartheta_0$  beim Druck  $p_s$ , abzulesen an der Siedelinie.

Entsprechend beginnt es bei einem kleineren Druck  $p_k$  an der Taulinie zu kondensieren.



# Beispiel: Kondensation durch Druckerhöhung bei konstanter Temperatur



Anfangszustand gasförmiges Gemisch mit Molenbruch  $X''$

2', 2'' erster Flüssigkeitstropfen erscheint

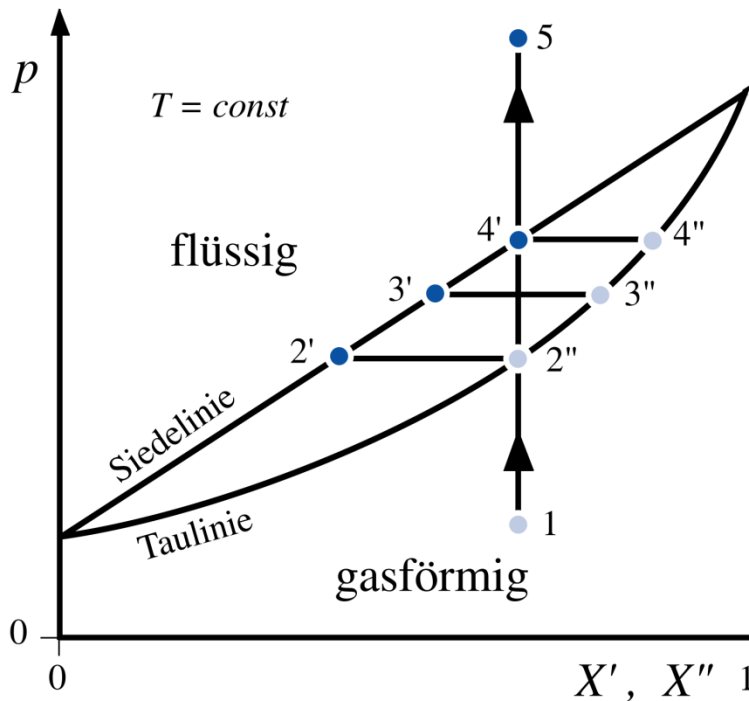
Molenbruch  $X'$  in der Flüssigkeit bei 2',  $X''$  im Gas bei 2'' abgreifen

3', 3'' Gas – Flüssigkeit liegen gleichzeitig vor

Molenbruch  $X'$  in der Flüssigkeit bei 3',  $X''$  im Gas bei 3'' abgreifen

4', 4'' letzte Dampfblase mit Molenbruch  $X''$  bei 4''

5 Flüssigkeit hat Molenbruch  $X'$ , den die Gasphase im Anfangszustand 1 als  $X''$  hatte

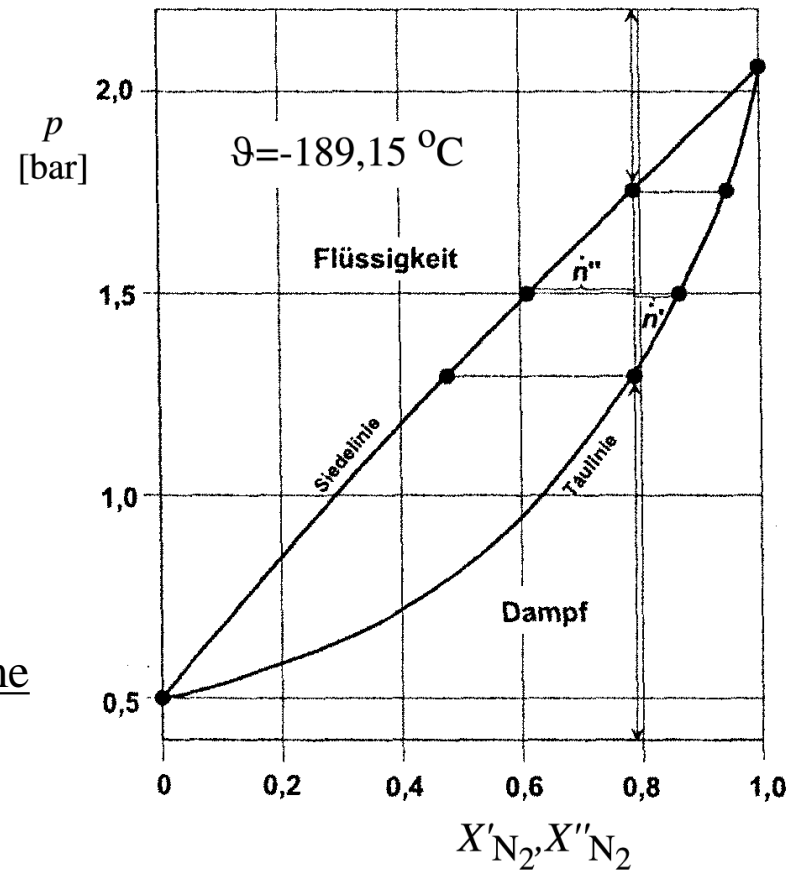


**Beispiel:****Dampfdruckdiagramm von  $N_2 - O_2$  bei  $\vartheta = -189,15\text{ °C}$  oder  $T = 84\text{ K}$** 

Der Stickstoff ist die leichter flüchtige Komponente.

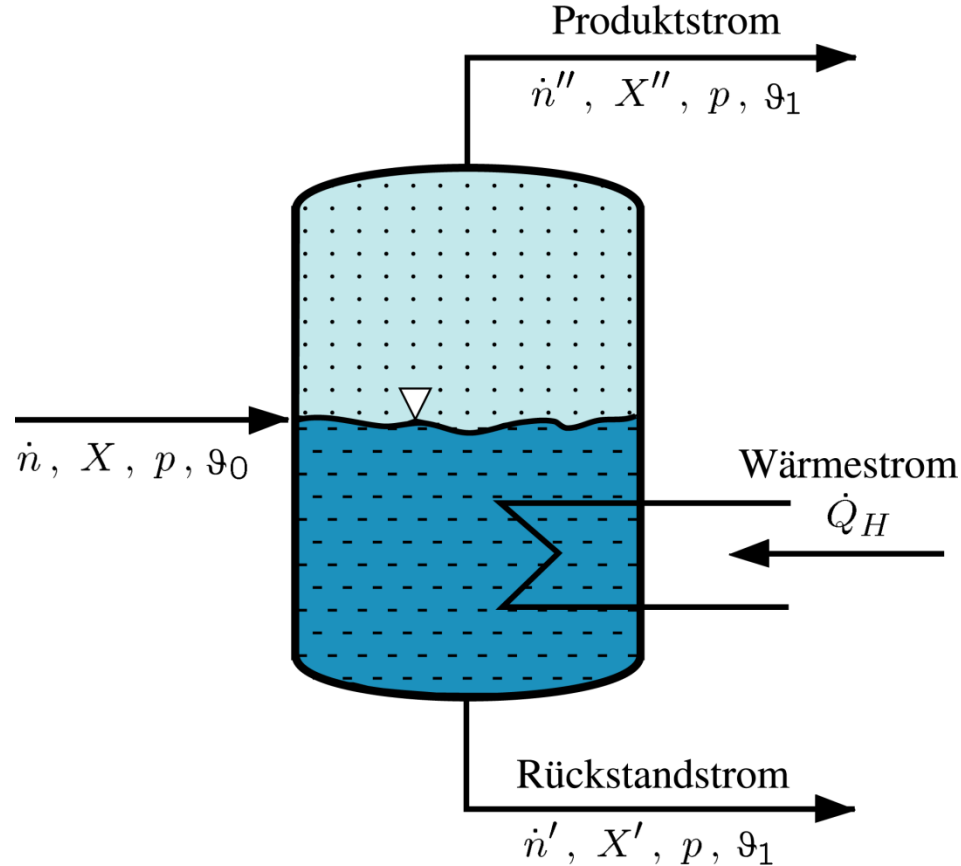
Er reichert sich bevorzugt in der Dampfphase an, solange noch flüssiges Gemisch zugegen ist.

Berechnung der Mengenanteile in Flüssig- und Gasphase mit dem Gesetz der abgewandten Hebelarme (Herleitung in der Übung).



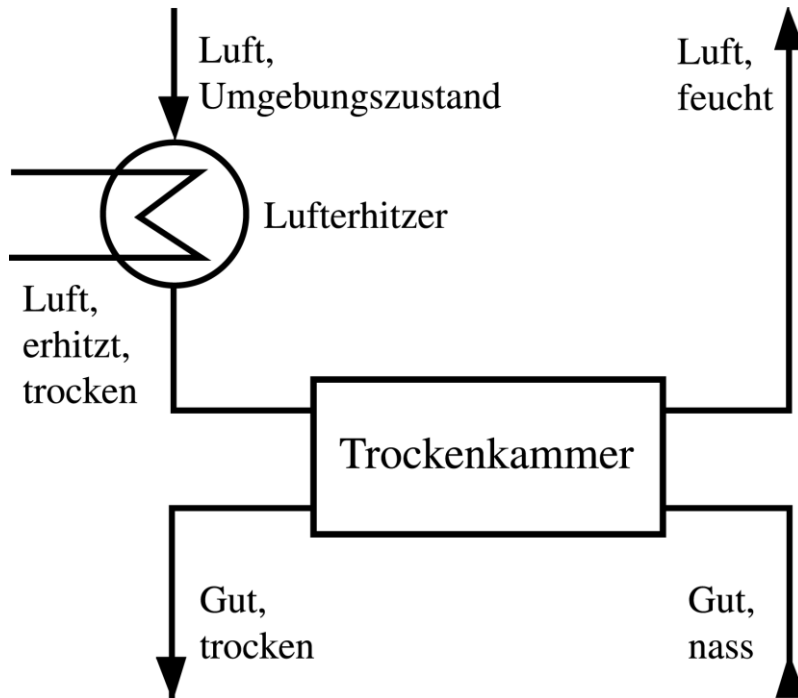
# Anwendung Stofftrennung bei konstantem Druck durch Wärmezufuhr

→ Destillation

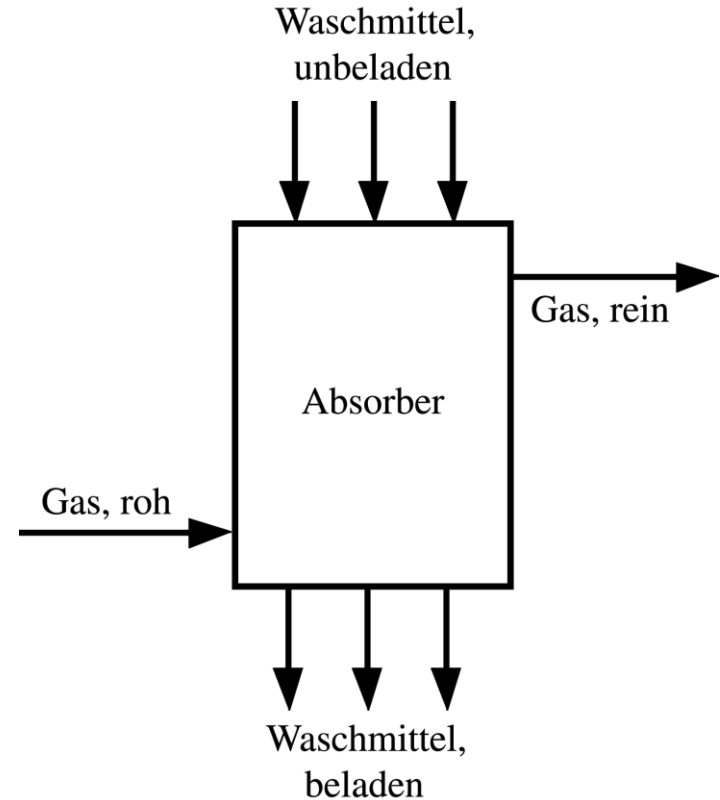


Die Konzentrationen im Produktstrom und Rückstandsstrom unterscheiden sich untereinander und von der Konzentration im Zulauf.

# Anwendung: Verdunstung und Absorption



Luft nimmt Wasserdampf auf.



Flüssigkeit absorbiert lösliche Gase.

Beispiel: Rauchgasentschwefelung durch wässrige Kalzium-Karbonat-Lösung

Mischungen realer Stoffe weichen von idealen Gemischen ab.

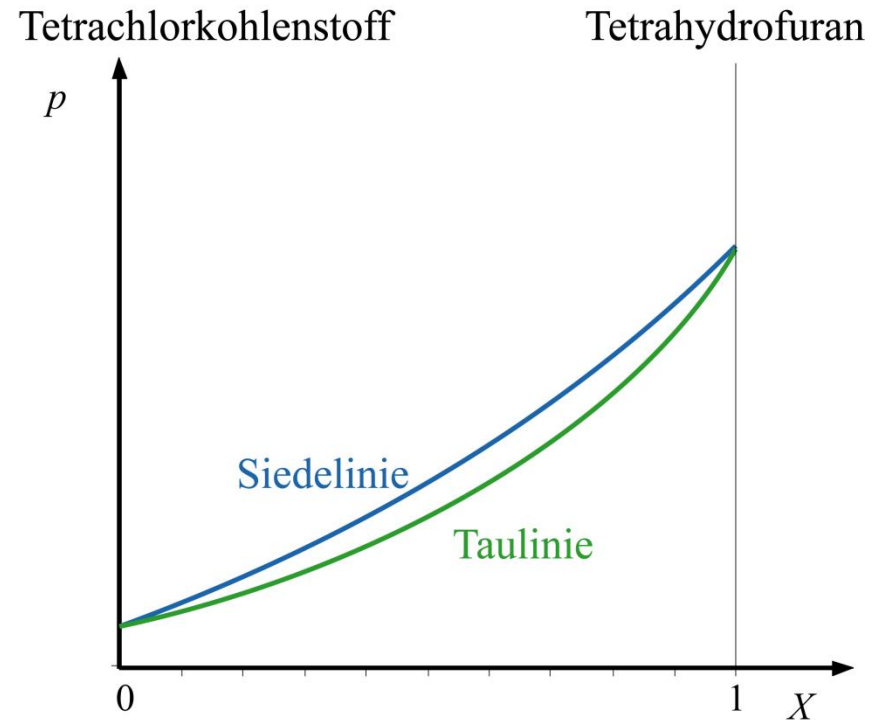
Beispiel:

Mischung aus Tetrachlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$   
und Lösungsmittel Tetrahydrofuran  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

$p, X$ -Diagramm (qualitativ) siehe  
nebenstehendes Diagramm

Die Siedelinie ist nun keine Gerade mehr.

Entsprechend weicht auch die Taulinie vom idealen Verlauf ab



# Mathematische Beschreibung der Abweichung vom Raoult'schen Gesetz

Ideale Lösung, Raoult:

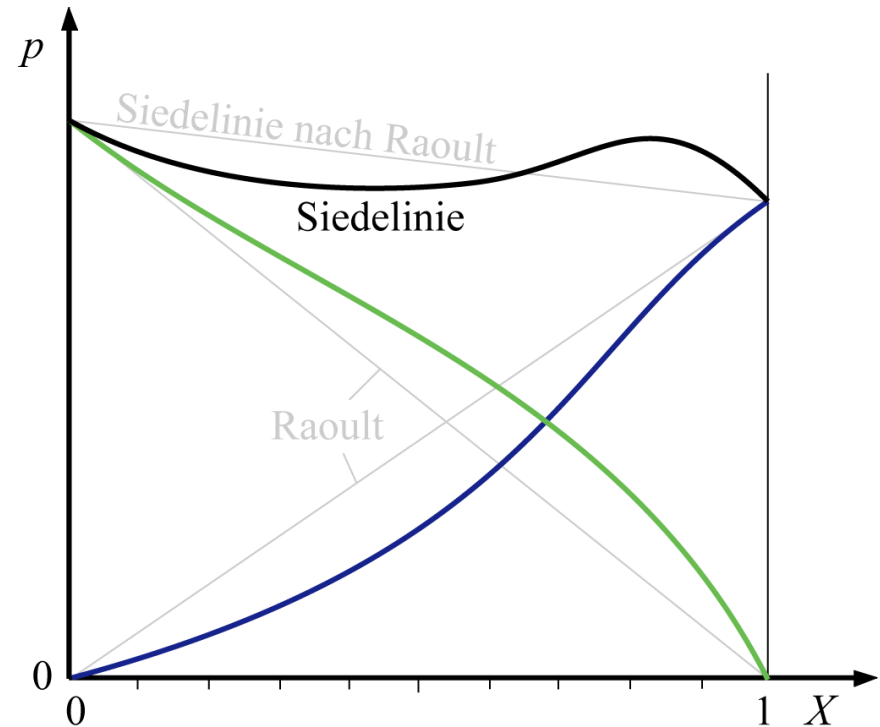
$$p_{i\text{Raoult}} = X'_i p_i^*(T)$$

Reale Lösung:

$$p_i = \gamma_i X'_i p_i^*(T)$$

Das Verhältnis

$$\gamma_i = \frac{p_i}{p_{i\text{Raoult}}}$$



wird **Aktivitätskoeffizient** der Komponente  $i$  genannt.

Aktivitätskoeffizient: Vergleich zwischen realem und idealem Verhalten



# Chemisches Potential einer realen Lösung mit Aktivität der Komponenten

Allgemeine Form des Chemischen Potentials:

$$\mu'_i(p, T) = \mu_i^{*'}(p, T) + \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_i}{p_i^*} \right)$$

Ideale Lösung, Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes:  $p_i = p_{i\text{Raoult}} = X'_i p_i^*$

$$\Rightarrow \mu'_i(p, T) = \mu_i^{*'}(p, T) + \mathcal{R} T \ln \left( \frac{p_{i\text{Raoult}}}{p_i^*} \right) = \mu_i^{*'}(p, T) + \mathcal{R} T \ln X'_i$$

Reale Lösung, Ansatz mit **Aktivität**  $a_i$ :

$$\mu'_i(p, T) = \mu_i^{*'}(p, T) + \mathcal{R} T \ln a_i$$

Konstruktion so, dass für ideale Lösung (Raoult)  $a_i = X'_i$

Zusammenhang zwischen Aktivität  $a_i$  und Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$ :

$$a_i = \gamma_i X_i'$$

Darstellung des chemischen Potentials mit dem Aktivitätskoeffizienten:

$$\mu_i'(p, T) = \mu_i^*(p, T) + \mathcal{R} T \ln X_i' + \mathcal{R} T \ln \gamma_i'$$

Die Abweichung vom idealen Verhalten ist im Term  $\mathcal{R} T \ln \gamma_i'$  zusammengefasst.

$$\mu_i'(p, T) - \mu_i^{\text{id}}(p, T) = \mathcal{R} T \ln \gamma_i'$$

Einfache experimentelle Bestimmung der Aktivität und damit des Aktivitätskoeffizienten durch Messung des Partialdruckes einer Komponente über dem Lösungsmittel:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^*} \Rightarrow \gamma_i = \frac{a_i}{X_i}$$

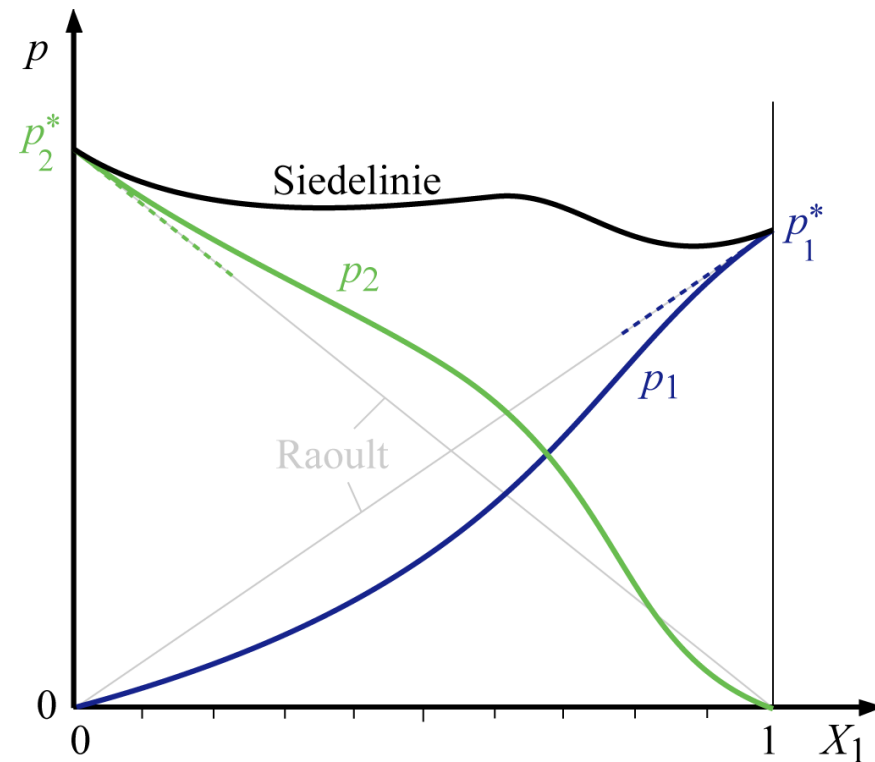
Aber auch in realen Lösungen wird das Raoult'sche Gesetz vom Lösungsmittel, das ist diejenige Komponente, die im Überschuss vorkommt, näherungsweise erfüllt.

Man beachte die Tangenten an die Dampfdruckkurve bei  $X_1 = 1$  und für  $X_2 = 1$  entsprechend.

Je mehr man sich dem reinen Lösungsmittel annähert, desto besser gilt das Raoult'sche Gesetz.

$$X_i' \rightarrow 1 \quad a_i \approx 1, \quad p_i \approx p_{i\text{Raoult}} = X_i' p_i^*(T)$$

Für wenig verunreinigte Lösungsmittel ist das Raoult'sche Gesetz eine gute Näherung für den Dampfdruck des **Lösungsmittels**.



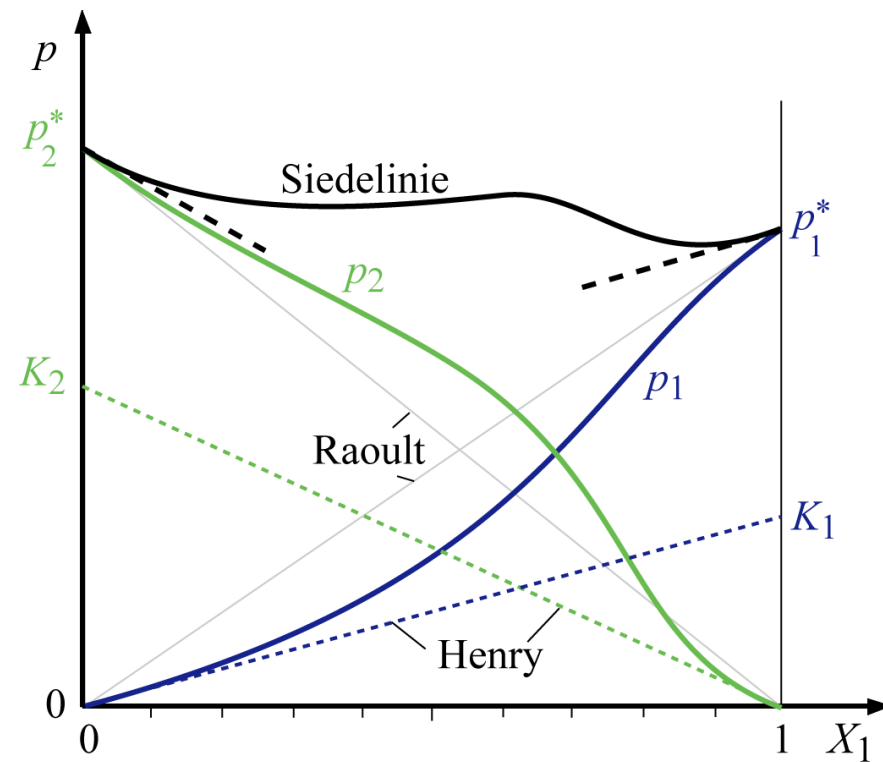
Am jeweils anderen Ende der Kurven bei  $X_1 = 0$  und für  $X_2 = 0$  entsprechend haben die Tangenten an die Dampfdruckkurven dagegen typischerweise eine andere Steigung als die Raoult'schen Geraden.

Die Komponente, die jeweils nur in geringer Konzentration in einem Lösungsmittel vorhanden ist, folgt näherungsweise dem **Henry'schen Gesetz**.

### Ideal verdünnte Lösungen

Der **Dampfdruck der gelösten Komponente** ist wieder der Konzentration proportional, aber mit **anderem** Proportionalitätsfaktor, der **Henry'schen Konstanten  $K_i$** :

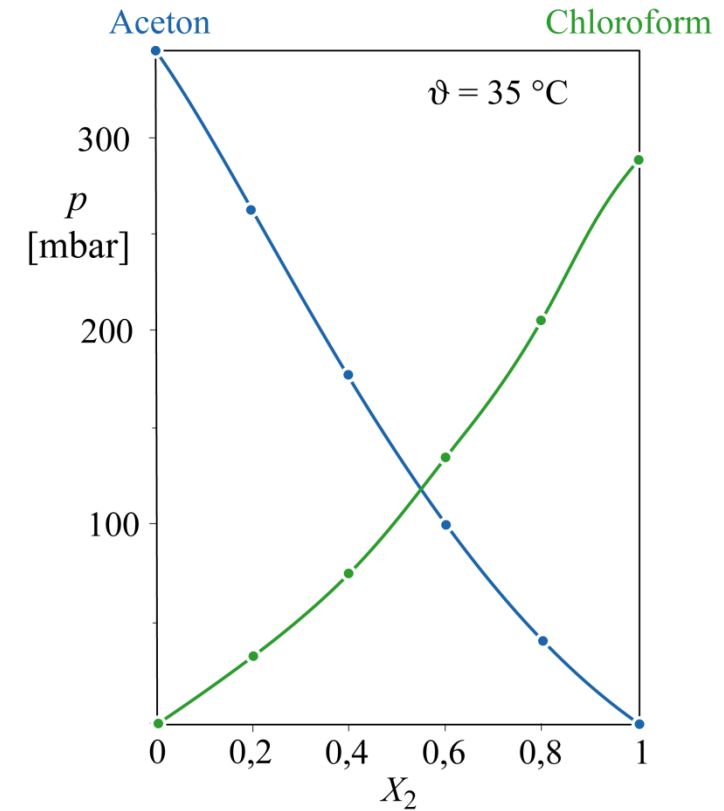
$$X_i' \rightarrow 0 \quad p_i \stackrel{!}{=} K_i X_i' \Rightarrow a_i = \frac{K_i}{p_i^*}$$



Beispiel:

Gemessene Partialdrücke einer Mischung aus  
Aceton und Chloroform

$X_2$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$p_1$ / [mbar]	463	360	247	136	49	0
$p_2$ / [mbar]	0	47	109	189	292	391

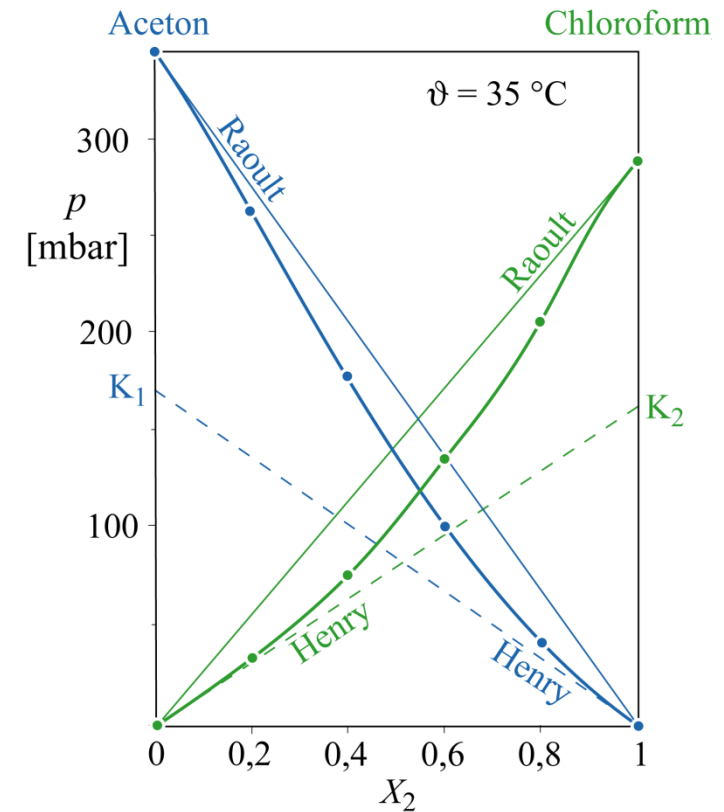


## Raoult'sche Geraden

Diese tangieren die Dampfdruckkurve des jeweils nur gering verunreinigten Stoffes.

## Henrysche Geraden

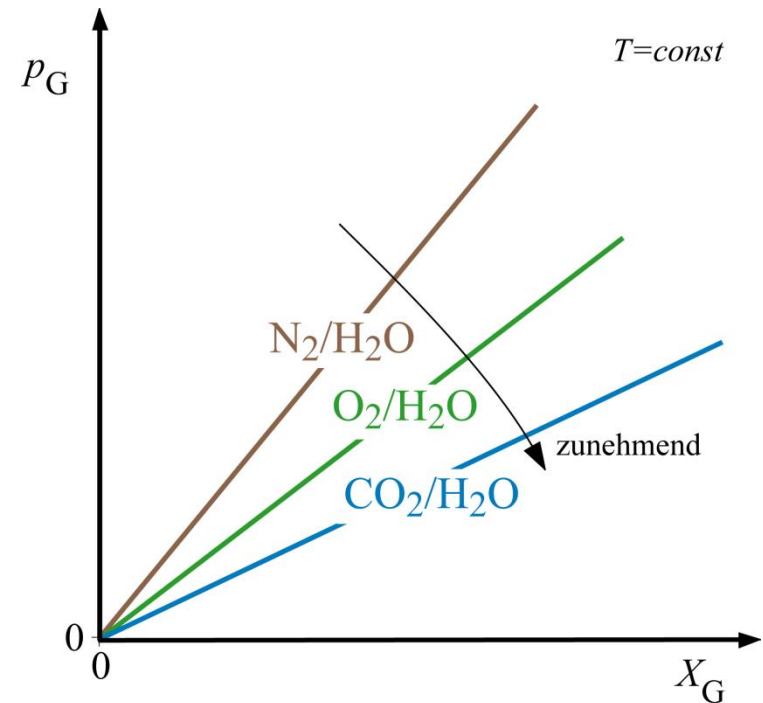
Diese tangieren die Dampfdruckkurve des jeweils nur geringfügig gelösten Stoffes.



## Beispiel: Löslichkeiten verschiedener Gase in Wasser

Trägt man die im Wasser gelöste Gasmenge für kleine Konzentrationen der Gaskomponenten  $X_G$  auf, so folgen diese näherungsweise einem linearen Verlauf, der durch das Henrysche Gesetz ausgedrückt werden kann:

$$p_G = K X'_G$$



Hoher Dampfdruck geht dabei mit geringerer Löslichkeit einher.

Die Löslichkeit von  $O_2$  in Wasser ermöglicht sauerstoffatmendes Leben im Wasser. Die Löslichkeit des Klimagases  $CO_2$  ist besonders hoch, so dass die Ozeane die  $CO_2$ -Belastung der Atmosphäre durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe zur Energieerzeugung dämpfen, dies aber nur um den Preis einer Versauerung des Meerwassers.



Zahlenwerte:

Henrysche Konstanten für die Löslichkeit einiger Gase in Wasser bei 298 K:

	$K$ [mbar]
H <sub>2</sub>	$7,12 \cdot 10^7$
N <sub>2</sub>	$8,68 \cdot 10^7$
O <sub>2</sub>	$4,40 \cdot 10^7$
CO <sub>2</sub>	$1,67 \cdot 10^6$

Beispiel:

Wieviel Gramm Sauerstoff ist in einem Kilogramm Wasser bei 298 K gelöst, wenn der Partialdruck von Sauerstoff in der Gasphase 253 mbar beträgt?

Lösung: Es gilt nach dem Henryschen Gesetz:

$$X'_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{K} \quad \text{mit} \quad X'_{\text{O}_2} = \frac{n'_{\text{O}_2}}{n'_{\text{O}_2} + n'_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{n'_{\text{O}_2}}{n'_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\Rightarrow m'_{\text{O}_2} = M_{\text{O}_2} n'_{\text{O}_2} = M_{\text{O}_2} X'_{\text{O}_2} n'_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{O}_2} \frac{p_{\text{O}_2}}{K} \frac{m'_{\text{H}_2\text{O}}}{M'_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Zahlenwert:

$$m'_{\text{O}_2} = 32 \frac{0,253}{4,4 \cdot 10^4} \frac{1}{18} \text{ kg} = 10,2 \text{ mg} \quad (n'_{\text{O}_2} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol})$$

Der Zahlenwert ist tatsächlich sehr klein, so dass die Näherung bei der Berechnung des Molenbruchs gerechtfertigt ist.

## Azeotrope Punkte

Manche Dampfdruckdiagramme weisen die Besonderheit auf, dass ein Punkt existiert, bei dem Zusammensetzung von Flüssig- und Gasphase identisch ist.

Dies führt zu einem Mischungsverhältnis  $X_A$ , bei dem Dampf- und Flüssigphase die gleiche Zusammensetzung haben.

Solche Mischungen können durch einfache Destillation des binären Gemisches nicht vollständig getrennt werden.

