

# PC I

# Thermodynamik und Transportprozesse

## Kapitel 5

# V. Lösungen und Mischungen

Im Winter des Jahres 1729 setzte ich Bier, Wein, Essig und Salzwasser in großen offenen Gefäßen dem Frost aus; dieser verwandelte nahezu alles Wasser in diesen Flüssigkeiten in eine weiche, schwammige Art von Eis und vereinigte so den starken Geist der vergorenen Flüssigkeit. Nach dem Durchstoßen des Eises konnte der Spiritus abgegossen werden und so von dem Wasser getrennt werden, das zuvor den Geist verdünnt hatte. Je intensiver der Frost ist, um so vollkommener ist diese Trennung: So können wir sehen, dass die Kälte das Wasser unfähig macht, Alkohol und den Geist des Essigs zu lösen; es ist wahrscheinlich, dass die stärkstmögliche Kälte in der Natur dem Wasser all seine lösenden Kraft rauben würde.

Hermann Boerhaave  
Elemente der Chemie, 1723

## Molenbruch $x$

ist die Stoffmenge einer Komponente bezogen auf die Gesamtstoffmenge des Systems

$$x_A = n_A / (n_A + n_B + n_C + \dots)$$

## Molalität $m$

ist die Stoffmenge einer Komponente bezogen auf die Gesamtmasse des Systems

$$m_b = n_b / (m_A + m_B + m_C + \dots)$$

Umrechnung Molarität in Molalität in binärem System

$$x_B = m_B / ((1/M_A) + m_B) = m_B M_A / (1 + m_B M_A)$$

## Molarität $c$

ist die Stoffmenge einer Komponente bezogen auf das Volumen des Systems.

$$c_b = n_b / V$$

Umrechnung Molarität in Molalität

$$x_B = c_B / ((\rho - c_B M_B) / M_A + c_B) = c_B M_A / (\rho + c_B (M_A - M_B))$$

Für verdünnte wässrige Lösungen gilt die Näherung

$$x_B \approx c_B M_A / \rho_A ,$$

da  $\rho_A \approx \rho$  und  $c_B (M_A - M_B) \ll \rho_A$

# Ideale Gasmischungen

Chemisches Potential einer Spezies in einer Mischung

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(p_i/p^\circ)$$

unter Verwendung des Molenbruchs mit  $P$  als Gesamtdruck

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i P/p^\circ)$$

wobei die Partialdrücke  $p_i$  der Spezies  $i$  über  $p_i = x_i P$  definiert sind.

Für die **Gibbs-Energie  $G$  einer idealen Mischung** gilt

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

$$\begin{aligned} G &= \sum_i n_i \mu_i^\circ + RT \sum_i n_i \ln x_i + \sum_i n_i RT \ln p_i/p^\circ \\ &= n_t \left[ \sum_i x_i \mu_i^\circ + RT \sum_i x_i \ln x_i + RT \ln p/p^\circ \right] \end{aligned}$$

wobei  $n_t = \sum_i n_i$  die Gesamtmenge des Gases im System repräsentiert

# Betrachtung des Mischungs- vorgangs: Verlauf von G und S

Vor der Mischung sollen sich die Gase in *getrennten* Kammern bei gleichem Druck  $P$  befinden. Als Änderung der Freien Enthalpie durch die Mischung  $\Delta_{\text{mix}}G$  erhalten wir:

$$\Delta_{\text{mix}}G = G_{\text{nachher}} - G_{\text{vorher}} = n_t RT \sum_i x_i \ln x_i$$

Da die  $x_i < 1$  sind, wird  $\Delta_{\text{mix}}G < 0$ .

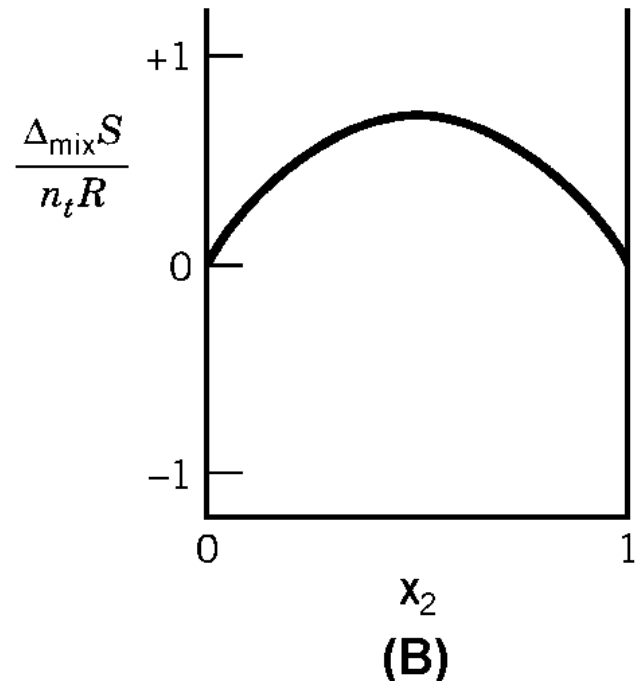
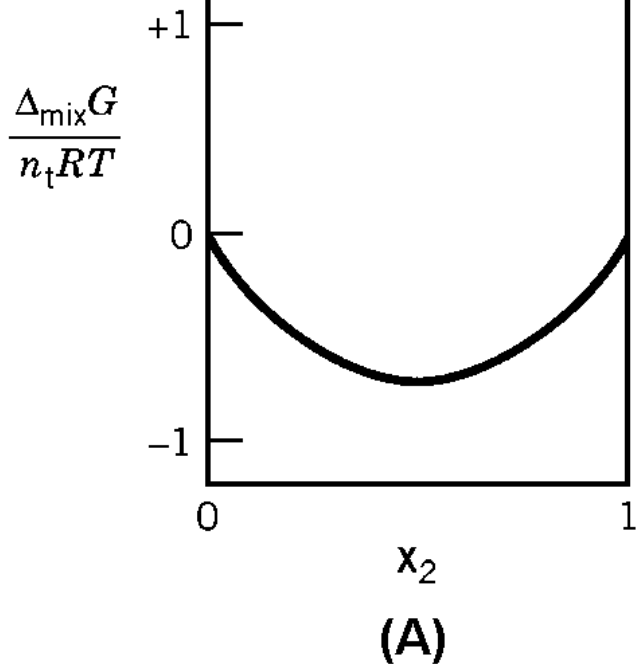
Wegen  $(\partial G/\partial T)_{p,n} = -S$  erhalten wir für eine Mischung idealer Gase

$$\Delta_{\text{mix}}S = -(\partial \Delta_{\text{mix}}G/\partial T) = -nR \sum_i x_i \ln x_i$$

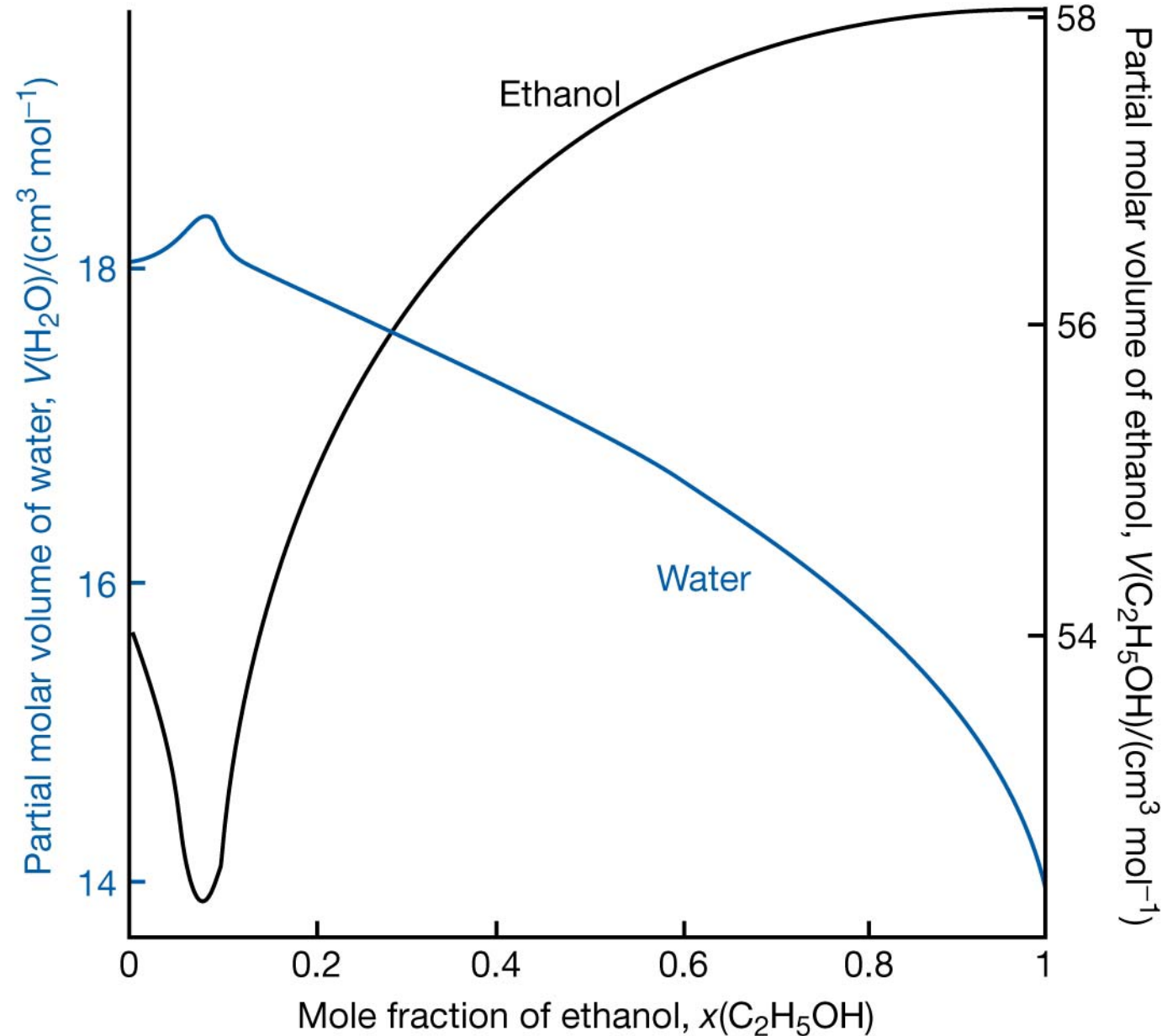
Für zwei Komponenten liegt das Maximum bei  $x_1 = x_2 = 1/2$ .

Die Mischungsenthalpie  $\Delta_{\text{mix}}H$  können wir über  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  berechnen:

$$\Delta_{\text{mix}}H = \Delta_{\text{mix}}G + T\Delta_{\text{mix}}S = 0.$$



# Partielle molare Größen



Das Volumen einer Mischung ist in der Regel nicht gleich der Summe der Volumina der Einzelkomponenten

# Partielle molare Größen

Das Volumen einer Mischung ist in der Regel nicht gleich der Summe der Volumina der Einzelkomponenten.

Wenn wir  $dn_A$  Mol eines Stoffes A und  $dn_B$  Mol eines Stoffes B zu einer Lösung geben [ $V = (n_A, n_B)$ ], dann gilt für die Volumenzunahme  $dV_{p,T}$  bei konstanter Temperatur und konstantem Druck das vollständige Differential:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{n_A} dn_B$$

Diese auf ein Mol A bezogene Volumenzunahme nennen wir das **partielle Molvolumen von A** in der Lösung. Das partielle Molvolumen erhält das Symbol  $V_A$ .

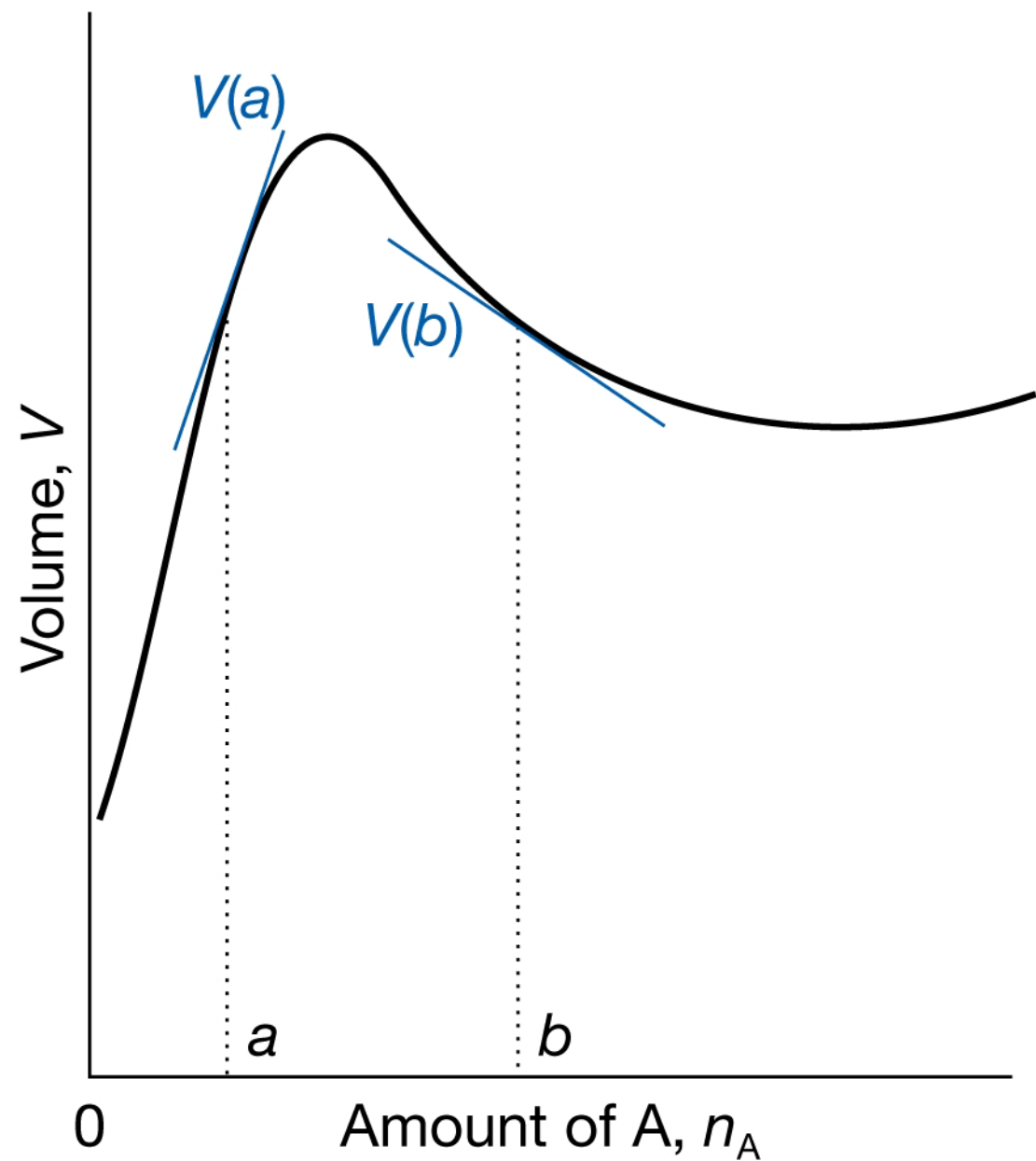
$$V_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_B} \quad \text{und} \quad V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_A}$$

Für die Volumenzunahme gilt dann

$$dV = V_A dn_A + V_B dn_B$$

Molare Volumina sind stets positiv. Für die entsprechenden partiellen Größen gilt dies nicht. Zugabe von einem Mol  $\text{MgSO}_4$  zu einer großen Menge Wasser verringert das Gesamtvolumen um  $1,4 \text{ cm}^3$ .

# Partielle molare Größen





# Gibbs-Duhem-Gleichung

Gesamtvolumen  $V(n_A, V_A, n_B, V_B)$

Durch Differenzierung erhalten wir:

$$dV = V_A dn_A + n_A dV_A + V_B dn_B + n_B dV_B$$

Durch Gleichsetzen mit der Gleichung  $dV = V_A dn_A + V_B dn_B$  erhalten wir

$$n_A dV_A + n_B dV_B = 0$$

als eine spezielle Form der **Gibbs-Duhem-Gleichung**.

Allgemein erhält man für über  $G$ :  $\sum_i n_i d\mu_i = 0$

Analog können für weitere extensive Zustandsfunktionen *partielle molare Größen* definiert werden. Diese sind auf die Menge eines Mols bezogene Kapazitätsfaktoren, also intensive Größen.

$$S_A = \left(\frac{\partial S}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_B} \quad H_A = \left(\frac{\partial H}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_B} \quad \mu_A \equiv G_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_B}$$

# Allgemeine thermodynamische Theorie der Lösungen

$$\begin{aligned}(\partial G_A / \partial P)_T &= (\partial \mu_A / \partial P)_T = V_A \\(\partial \mu_A / \partial T)_P &= -S_A \\(\partial H_A / \partial T)_P &= C_{pA}\end{aligned}$$

Die allgemeine thermodynamische Theorie der Lösungen wird in diesen partiellen molaren Funktionen und ihren Ableitungen ausgedrückt, genauso, wie die Theorie der reinen Substanzen auf den gewöhnlichen thermodynamischen Funktionen beruht.

# Aktivität – Reale Lösungen

**Definition der Aktivität  $a_i$**  einer Substanz  $i$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

**Aktivität eines *idealen* Gases**

$$a_i = p_i/p^\circ$$

**Aktivität eines *realen* Gases** ist über die Fugazität  $f_i$  der Substanz  $i$  festgelegt:

$$a_i = f_i/p^\circ \quad \gamma_i = a_{i(\text{real})}/a_{i(\text{ideal})} = f_i/p_i$$

**Aktivität einer *idealen* Lösung**

$$a_i = x_i$$

$$\mu_i^\circ = \mu_i^*$$

# Ideale Lösungen – Das Raoult'sche Gesetz

Größen, die sich auf **reine Substanzen** beziehen, markieren wir mit einem Stern (\*).  $\mu_A^*$  ist dann das chemische Potential der reinen Flüssigkeit A. Ihr Dampfdruck ist  $p_A^*$

Das chemische Potential von A im Dampf ist  $\mu_A^*(g) = \mu_A^\circ + RT \ln(p_A^*/p^\circ) = \mu_A^*(l)$ , und wir können daher schreiben

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^\circ + RT \ln(p_A^*/p^\circ).$$

Wenn **mehrere Komponenten** vorhanden sind, dann hat die Substanz A jetzt den Dampfdruck  $p_A$ , und daher ist  $\mu_A(g) = \mu_A^\circ + RT \ln(p_A/p^\circ)$ ; damit gilt

$$\mu_A(l) = \mu_A(g) = \mu_A^\circ + RT \ln(p_A/p^\circ). \quad (\text{Ersetzen von } \mu_A^\circ \text{ aus 1. Gl.})$$

wir erhalten

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln(p_A/p_A^*)$$

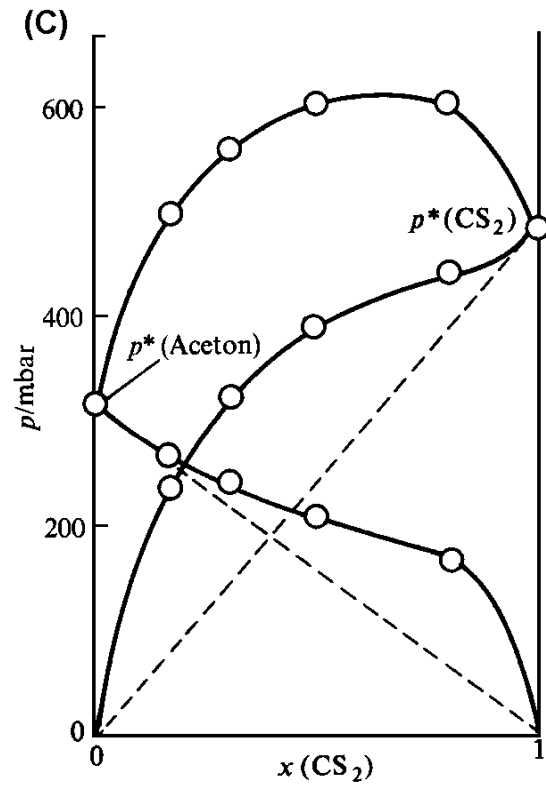
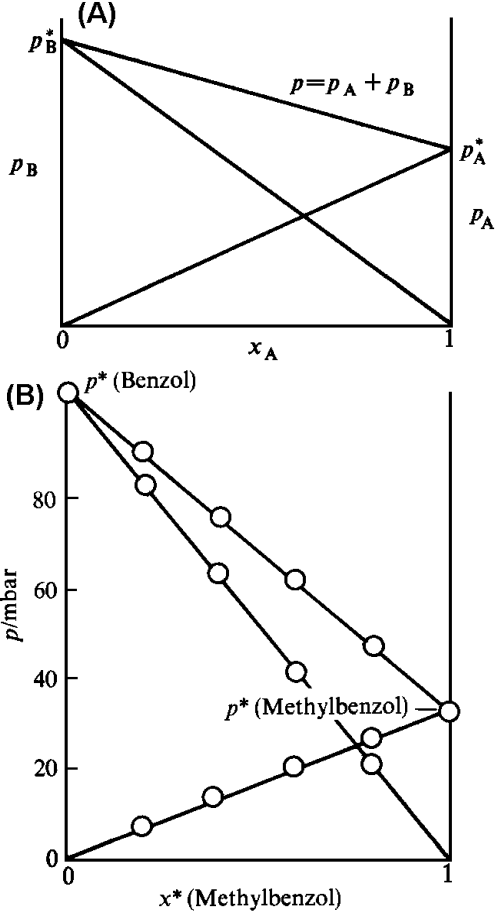
Die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Zusammensetzung einer Flüssigkeit beschreibt das Raoult'sche Gesetz

$$p_A = x_A p_A^*.$$

# Das Raoult'sche Gesetz: $p_A = x_A p_A^*$

Mischungen, die dieses Gesetz für alle Mischungsverhältnisse von A und B erfüllen, nennt man ideale Lösung (links). Für diese gilt:  $\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$ .

Bei realen Mischungen stellt das Raoult'sche Gesetz für  $x_i \rightarrow 1$  (der Komponente i), also für das Lösungsmittel, eine gute Näherung dar.



(A) Der Gesamt-Dampfdruck und die beiden Partialdampfdrücke sind in einer idealen binären Mischung den Molenbrüchen der Komponenten proportional.

(B) Zwei chemisch ähnliche Flüssigkeiten (z.B. Benzol und Methylbenzol) bilden eine nahezu ideale Mischung.

(C) Eine Mischung aus chemisch unterschiedlichen Flüssigkeiten (hier  $CS_2$  und Aceton) zeigt starke Abweichungen vom idealen Verhalten.

# Ideal verdünnte Lösung – Das Henrysche Gesetz

Betrachtet wird die Lösung einer Komponente B in A. Bei hinreichender Verdünnung ist jedes Molekül B vollständig von Molekülen der Komponente A umgeben. Für den Dampfdruck der Substanz B gilt dann:

$$p_B = K_H x_B \quad \text{für } x_B \ll 1$$

Gesetz wurde aufgestellt von William Henry.  $K_H$  ist die Henrysche Konstante.

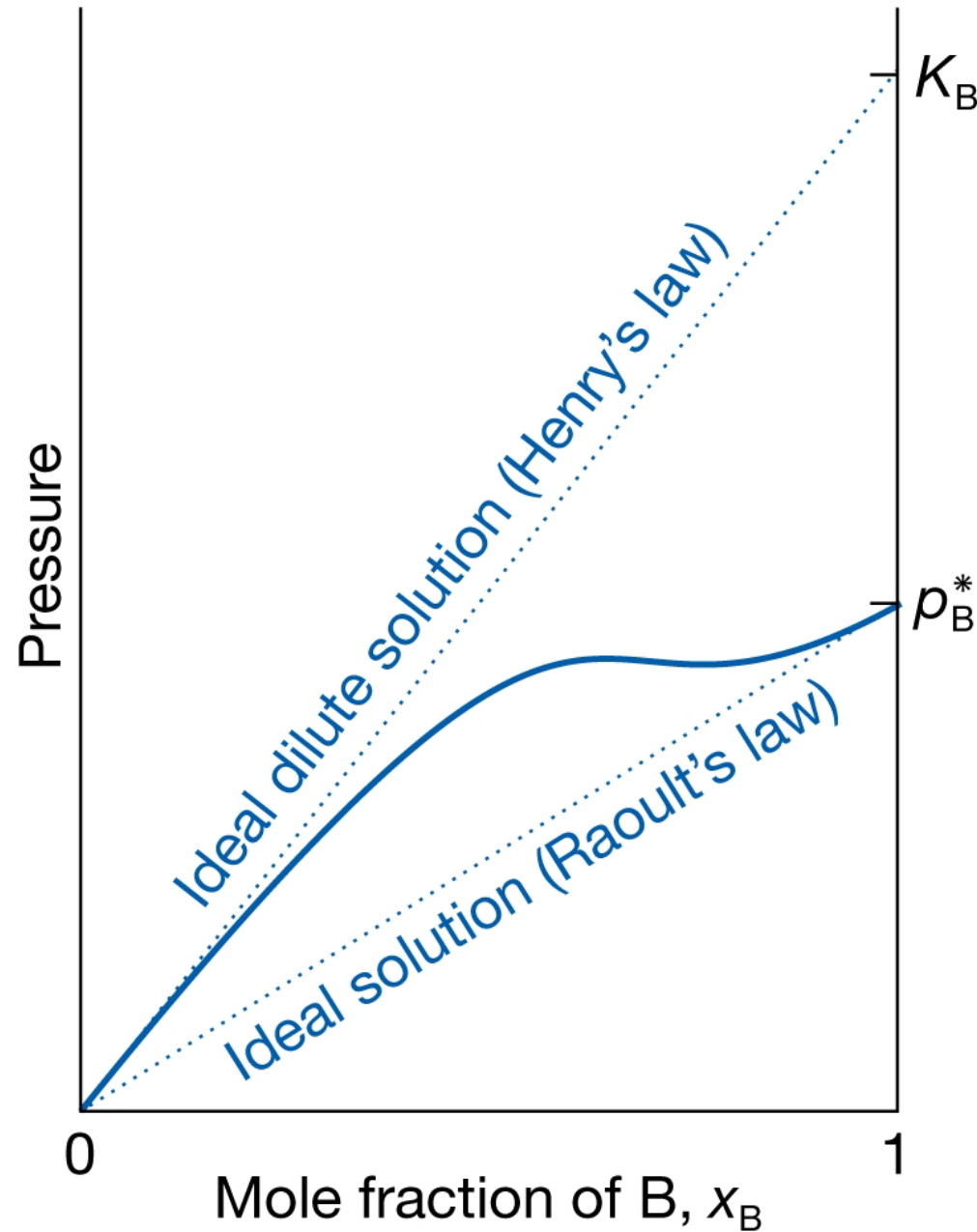
Wenn das chemische Potential im Standardzustand als

$$\mu_{i,H}^\circ = \mu_i^\circ(g) + RT \ln(K_{H,i}/p^\circ)$$

definiert ist und  $K_{H,i}$  Henry-Konstante für die Substanz i ist, folgt allgemein für das chemische Potential der Komponente i einer ideal verdünnten Lösungen

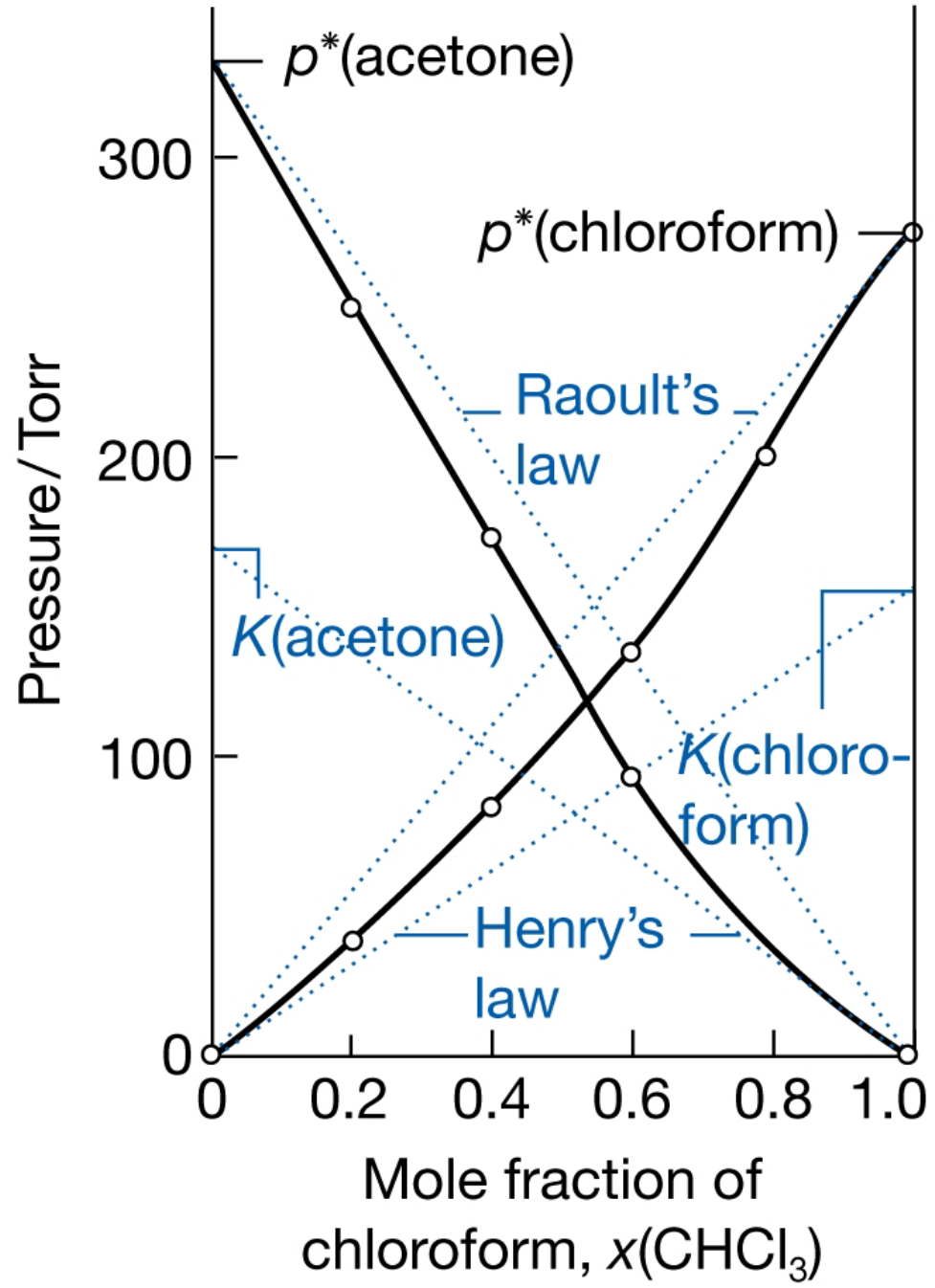
$$\mu_i = \mu_{i,H}^\circ + RT \ln x_i$$

# Ideal verdünnte Lösung Das Henrysche Gesetz



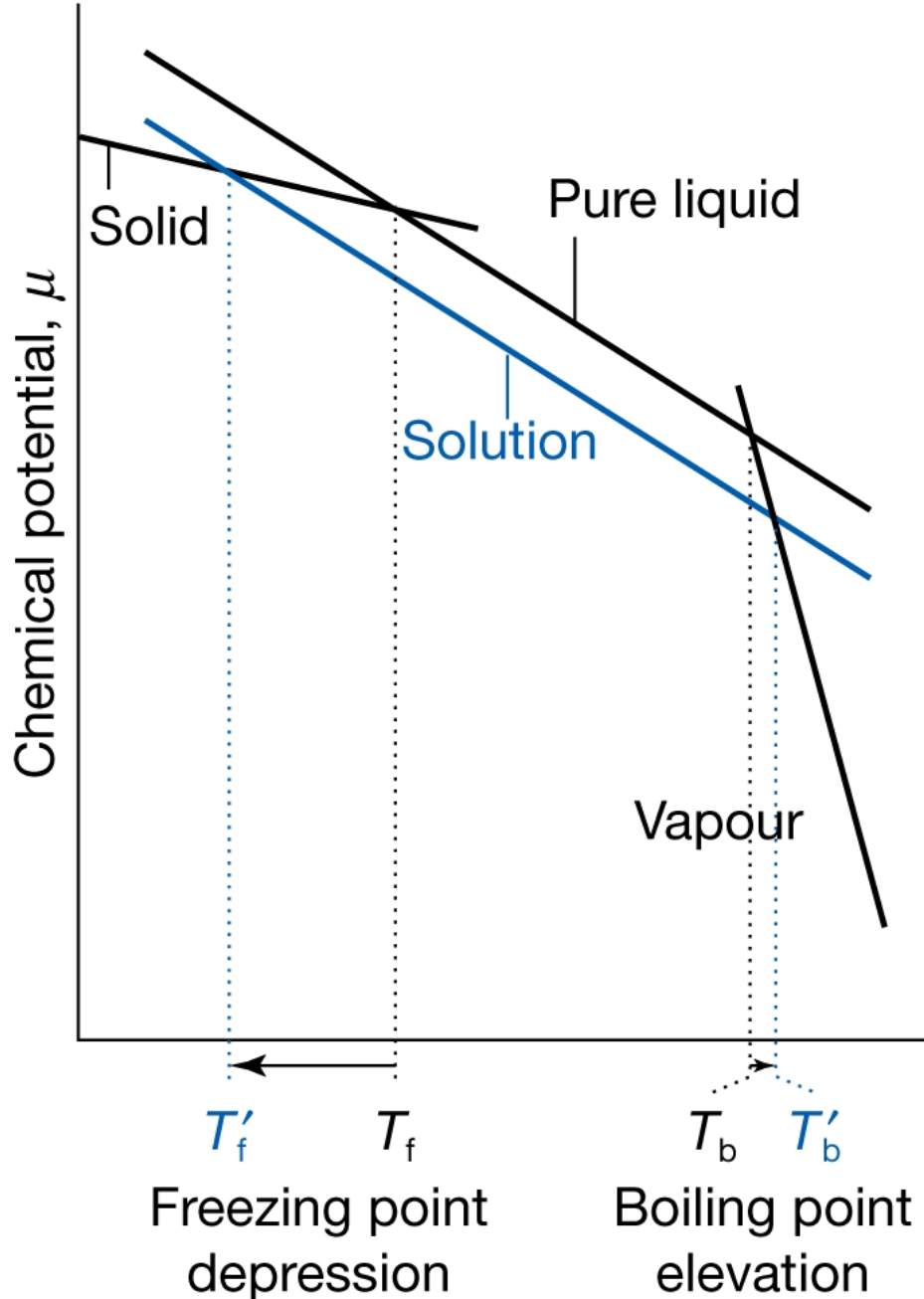
Das Henrysche Gesetz beschreibt sehr gut den Dampfdruck bei niedrigen Konzentrationen des gelösten Stoffes (auch für reale Systeme); das Raoult'sche Gesetz beschreibt sehr gut den Dampfdruck bei hohen Konzentrationen des Lösungsmittels und gibt eine „erste Näherung“ für den Dampfdruck an.

# Das Henrysche und das Raoult'sche Gesetz in realen Systemen





# Gefrier- und Siedepunkt einer Mischung



**Temperaturerhöhung**  $\Delta T = T - T^*$ :

$$\Delta T = \left( \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{V}}H_{\text{m}}} \right) x_{\text{B}}$$

**Gefrierpunktniedrigung**  $\Delta T = T^* - T$ :

$$\Delta T = \left( \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{Sm}}H_{\text{m}}} \right) x_{\text{B}}$$

**Siedepunkterhöhung:**  $\Delta T = K_{\text{eb}} m_{\text{B}}$

ebullioskopische Konstante  $K_{\text{eb}}$  des Lösungsmittel

**Gefrierpunkterhöhung:**  $\Delta T = K_{\text{Kr}} m_{\text{B}}$

kryoskopische Konstante  $K_{\text{Kr}}$

$T^*$  ist die Temperatur des reinen Stoffes;  
 $m_{\text{B}}$  ist die Molalität

# Phasengleichgewicht Flüssigkeit / Dampf im Zweistoffsystem

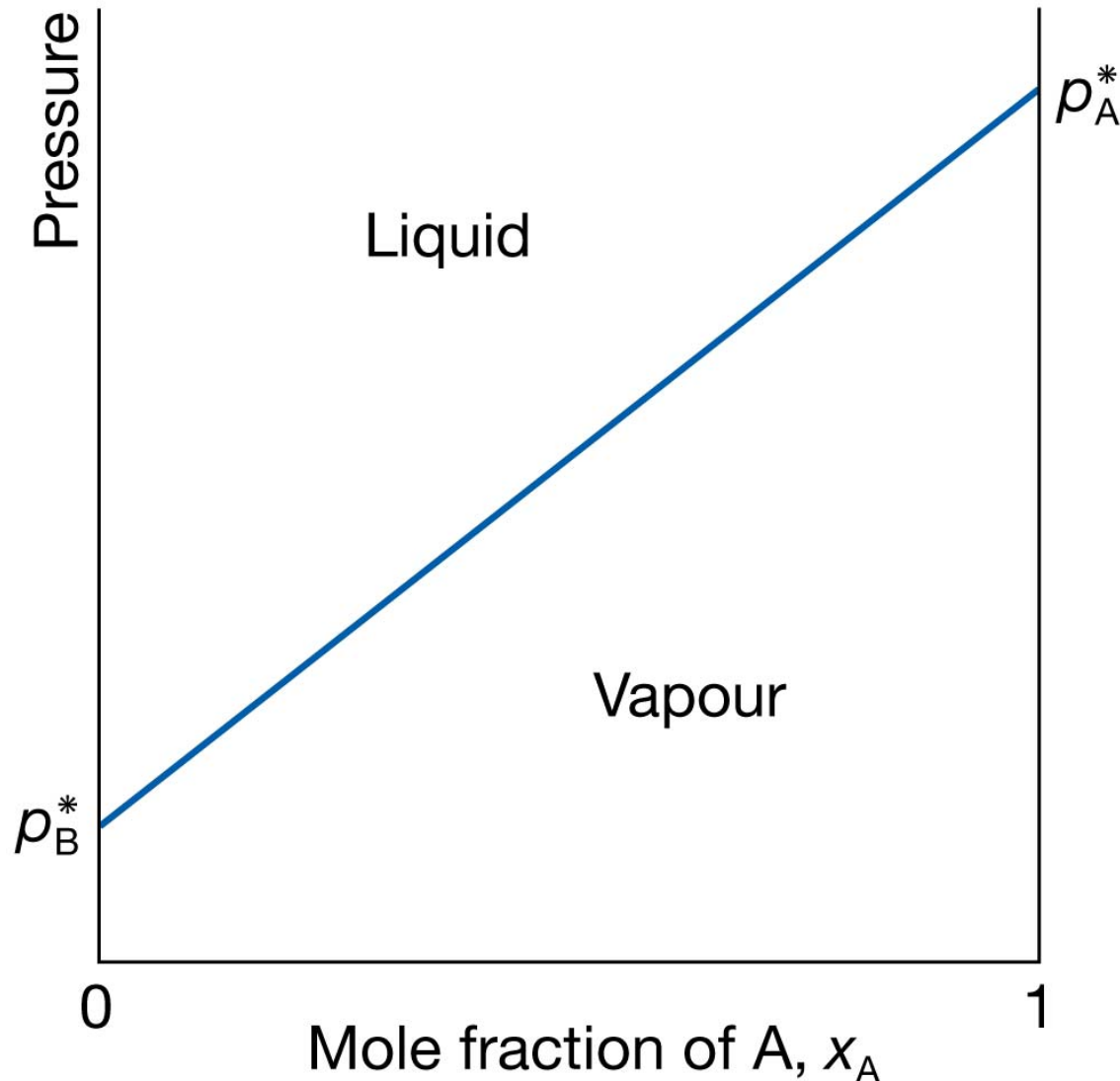
Sind in einem System zwei Komponenten vorhanden,  $K = 2$ , dann ist nach der Gibbschen Phasenregel,  $F = K - P + 2$ , die Anzahl der Freiheitsgrade

$$F = 4 - P.$$

Bei konstanter Temperatur bleiben noch  $(3 - P)$  - Freiheitsgrade, also maximal **2** für **eine** Phase, übrig. Dies sind der Druck und die Zusammensetzung, d.h. der Molenbruch.

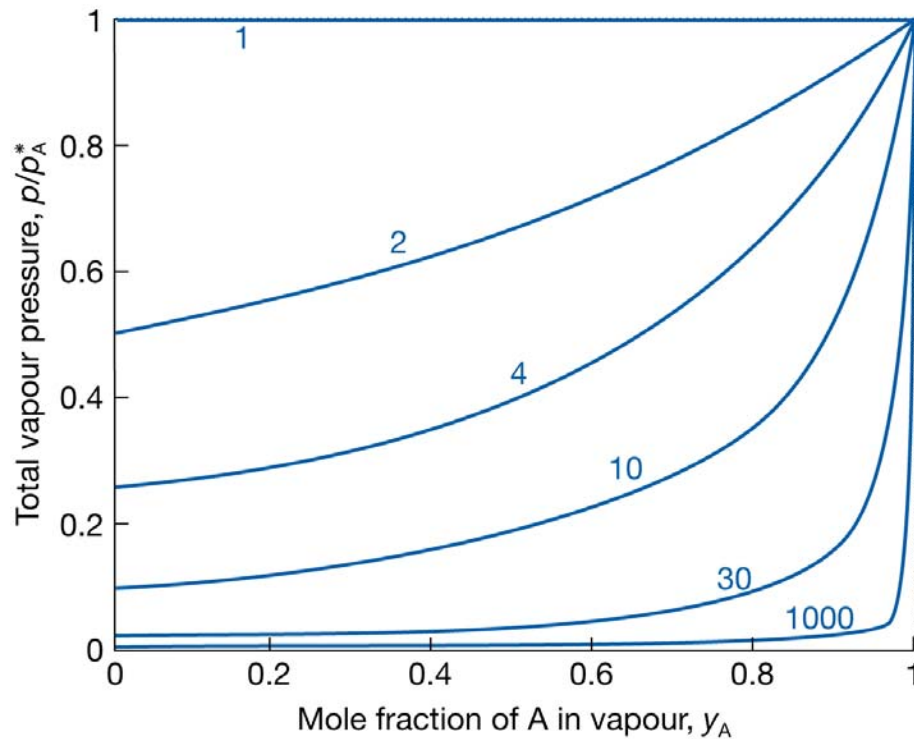
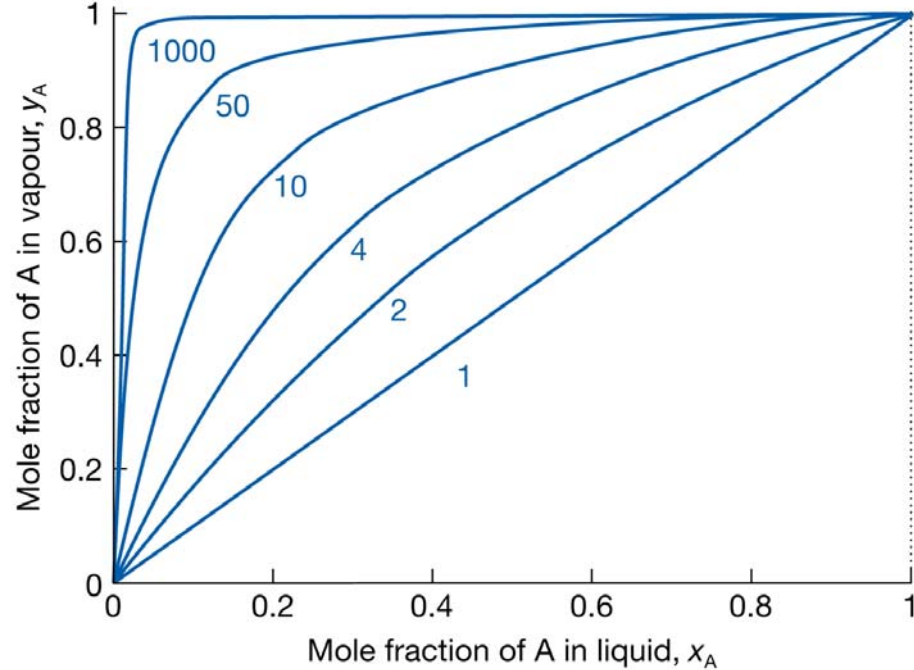
In Zukunft steht der Stern \* für die reine Substanz, also keine Mischung

# Phasengleichgewicht Flüssigkeit / Dampf im Zweistoffsystem



Ideale Mischung. Der Dampfdruck der reinen Substanz wird durch einen Stern \* markiert, d.h. bei  $x_A = 0$  (nur Substanz B liegt vor) ist der Dampfdruck von B gleich  $p_B^*$ .

# Phasengleichgewicht Flüssigkeit/Dampf im Zweistoffsystem Dampfdruckdiagramme



$$p_A = x_A p_A^*; \quad p_B = x_B p_B^*$$

$$x_A + x_B = 1$$

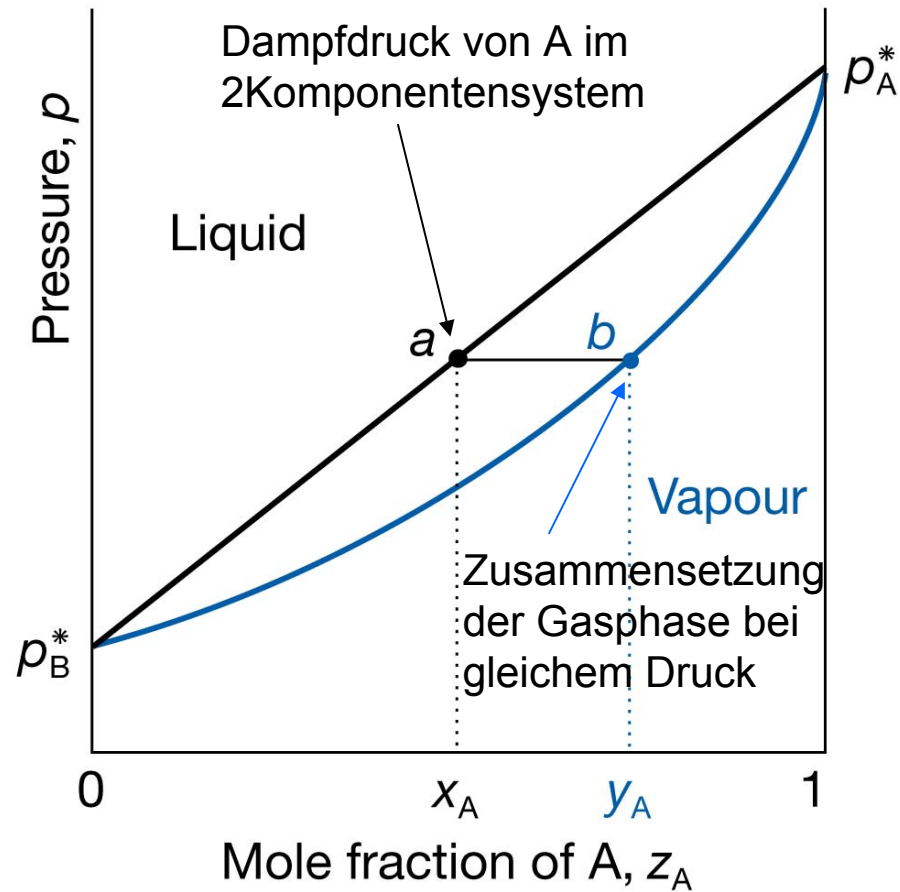
$$y_A = p_A/p; \quad y_B = p_B/p$$

$$p(x_A) = p_A^* [1 + (r - 1) x_A]$$

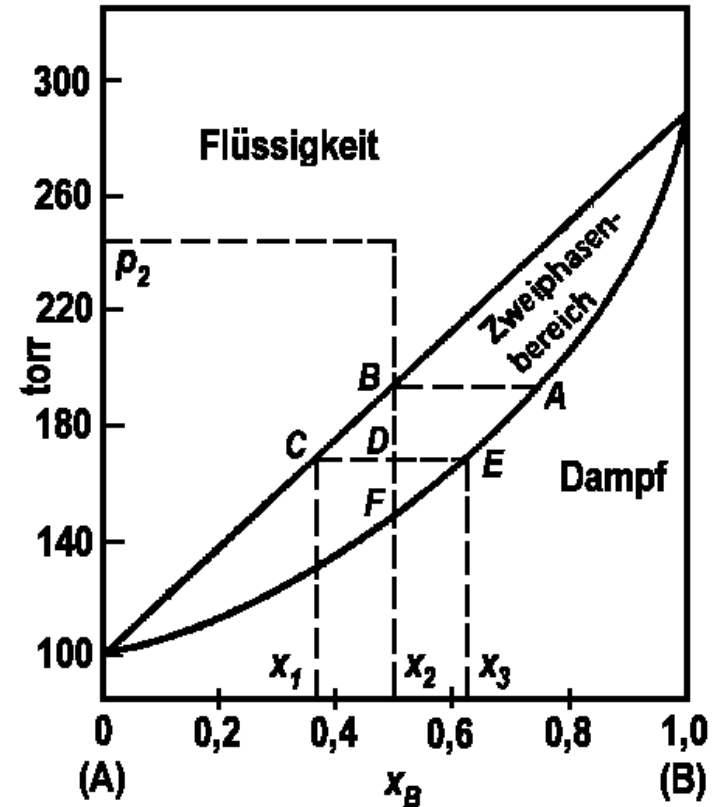
$$p(y_A) = p_A^* / [r + (1 - r) y_A]$$

Der Parameter  $r$  ist das Druckverhältnis  $r = p_A^*/p_B^*$ , wobei oBdA angenommen wurde, dass  $p_A^* > p_B^*$  ist.

# Dampfdruckdiagramm



$$y_A = p_A / p$$

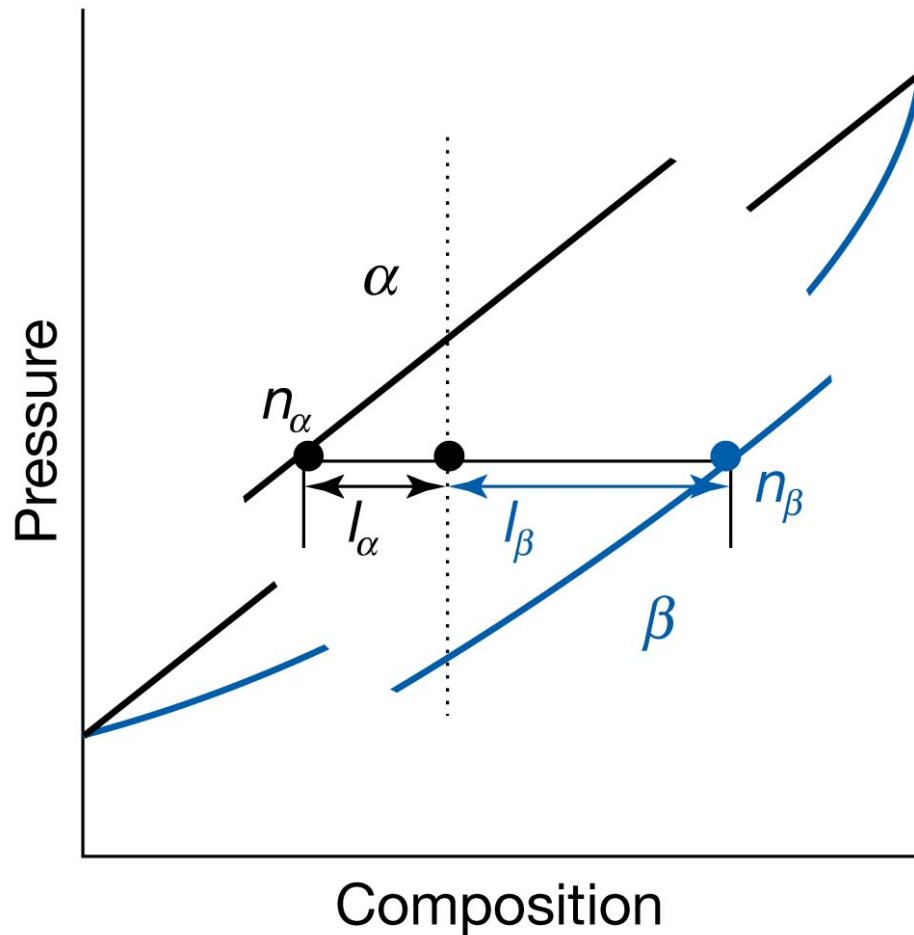


$$p(x_B) = p_A^* [1 + (r - 1) x_B]$$

$$p(y_B) = p_B^* / [r + (1 - r) y_B]$$

$$r = p_A^* / p_B^* , \text{ wobei } p_B^* > p_A^*$$

# Hebelgesetze für Phasendiagramme

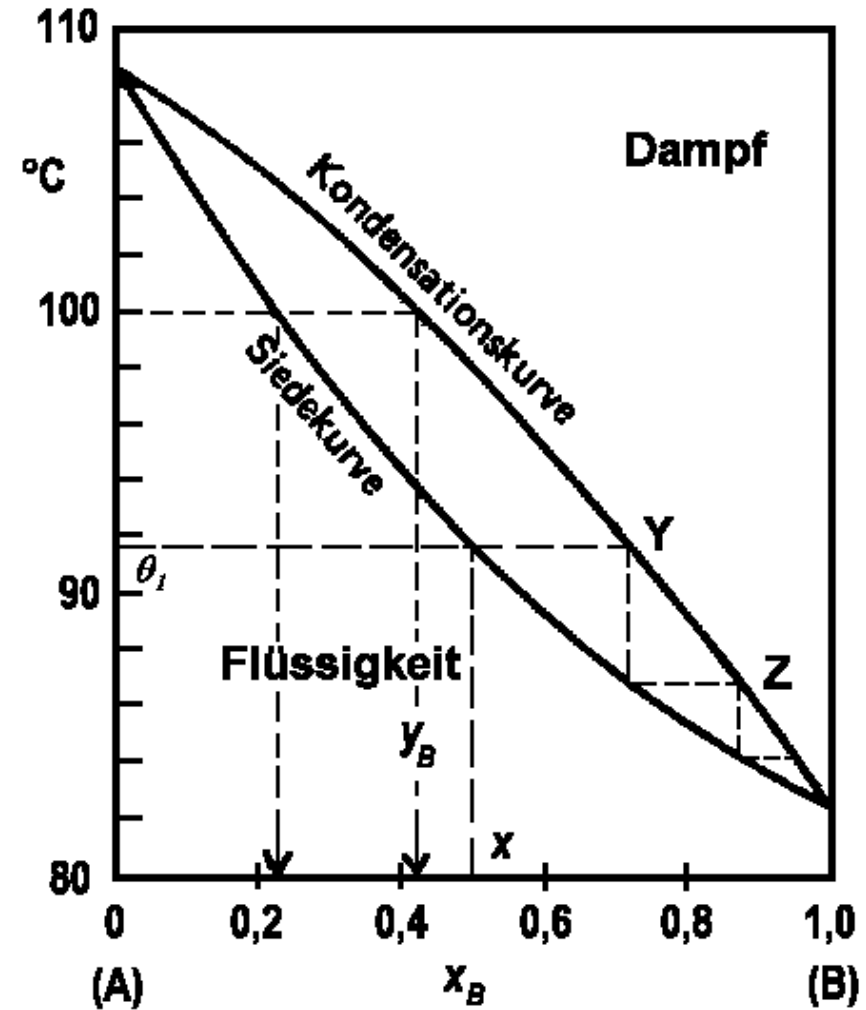
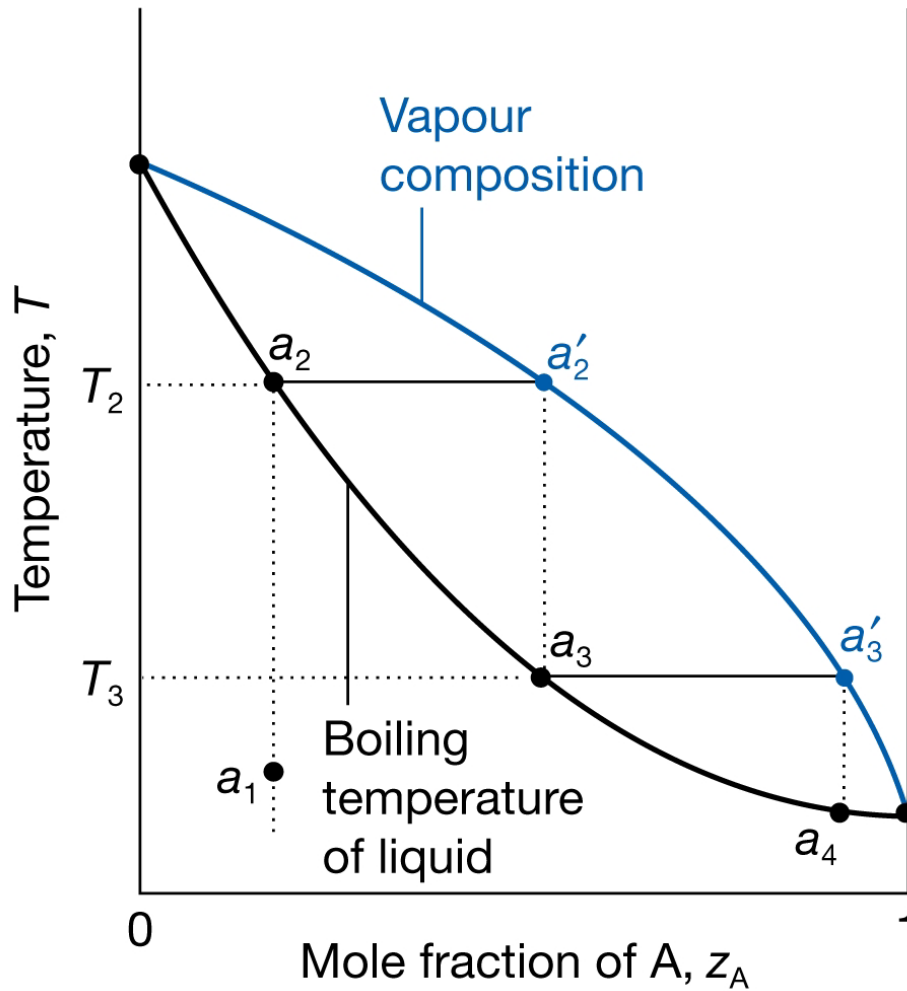


Das Mengenverhältnis von der  $\alpha$ -Phase (z.B. Dampf) zur  $\beta$ -Phase (z.B. Flüssigkeit) entspricht im Gleichgewicht gerade den Längenverhältnissen:

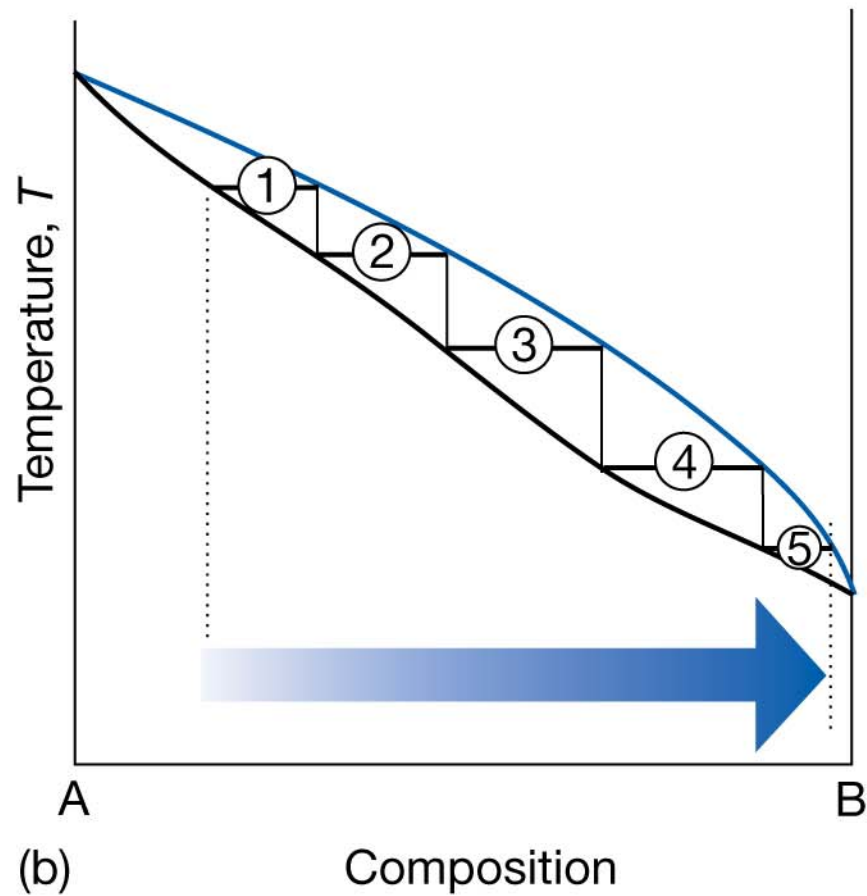
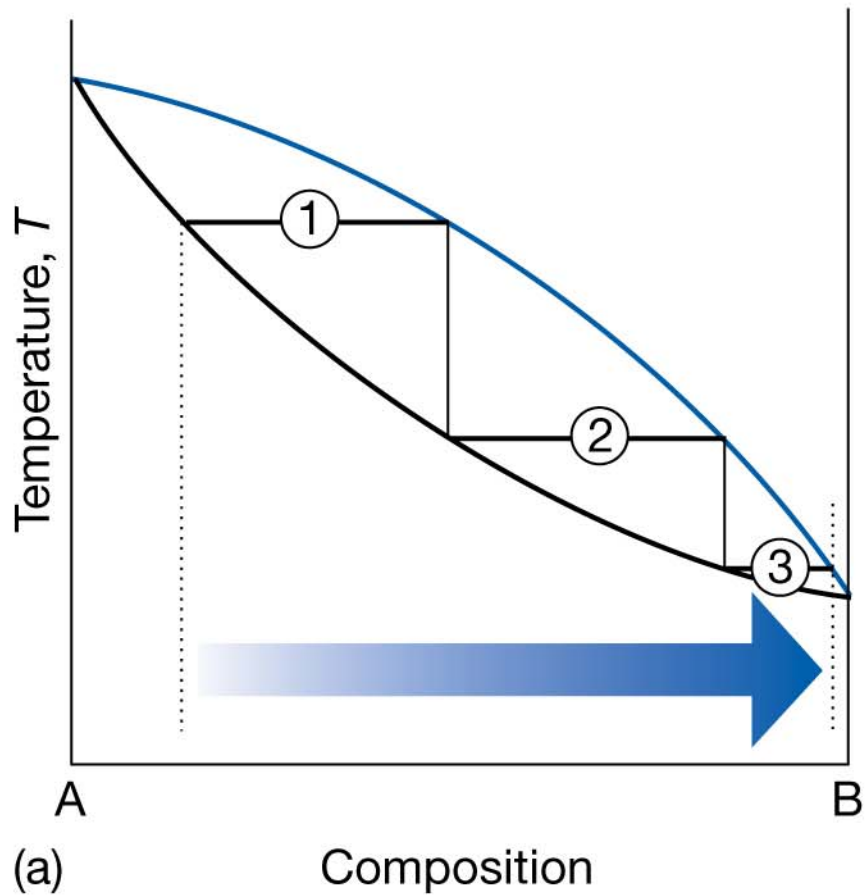
$$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$$

Durch Messung von  $l_\alpha$  und  $l_\beta$  im Diagramm kann man die Mengenverhältnisse der beiden Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  bestimmen.

# Siedediagramme - Destillation

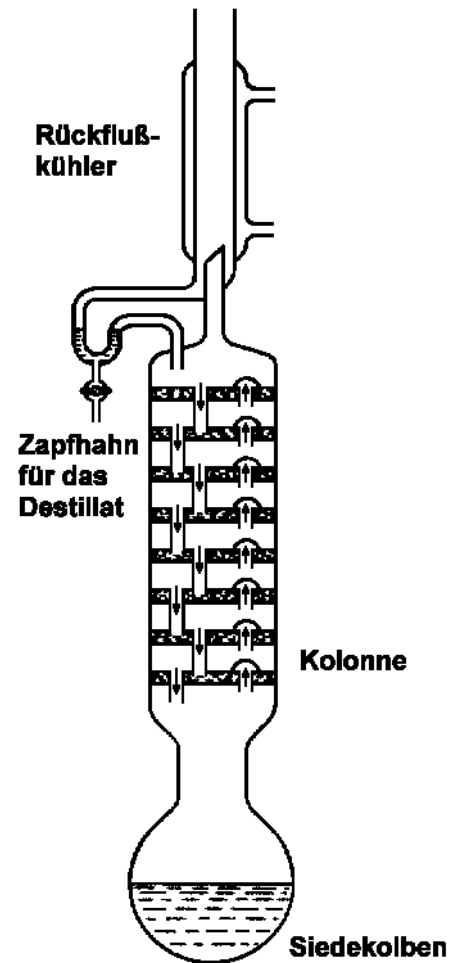
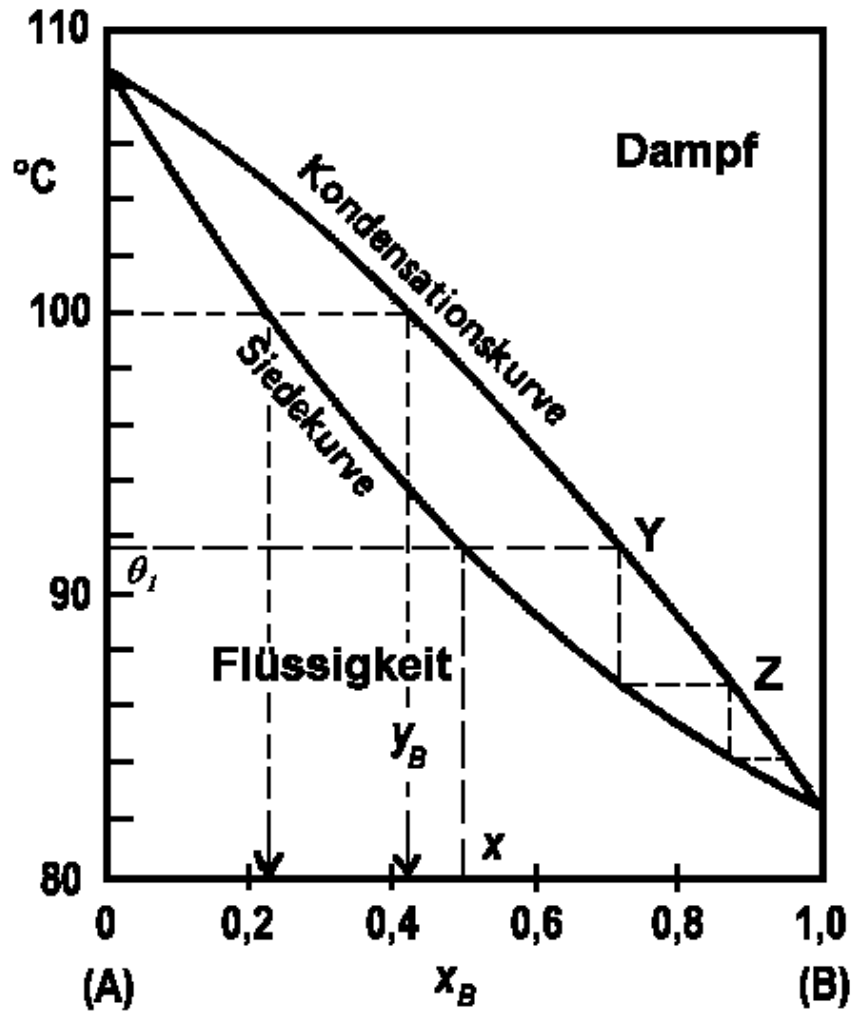


Wird die Zusammensetzung  $a_1$  mehrmals erhitzt und wieder kondensiert, dann erhält man schließlich reines A.



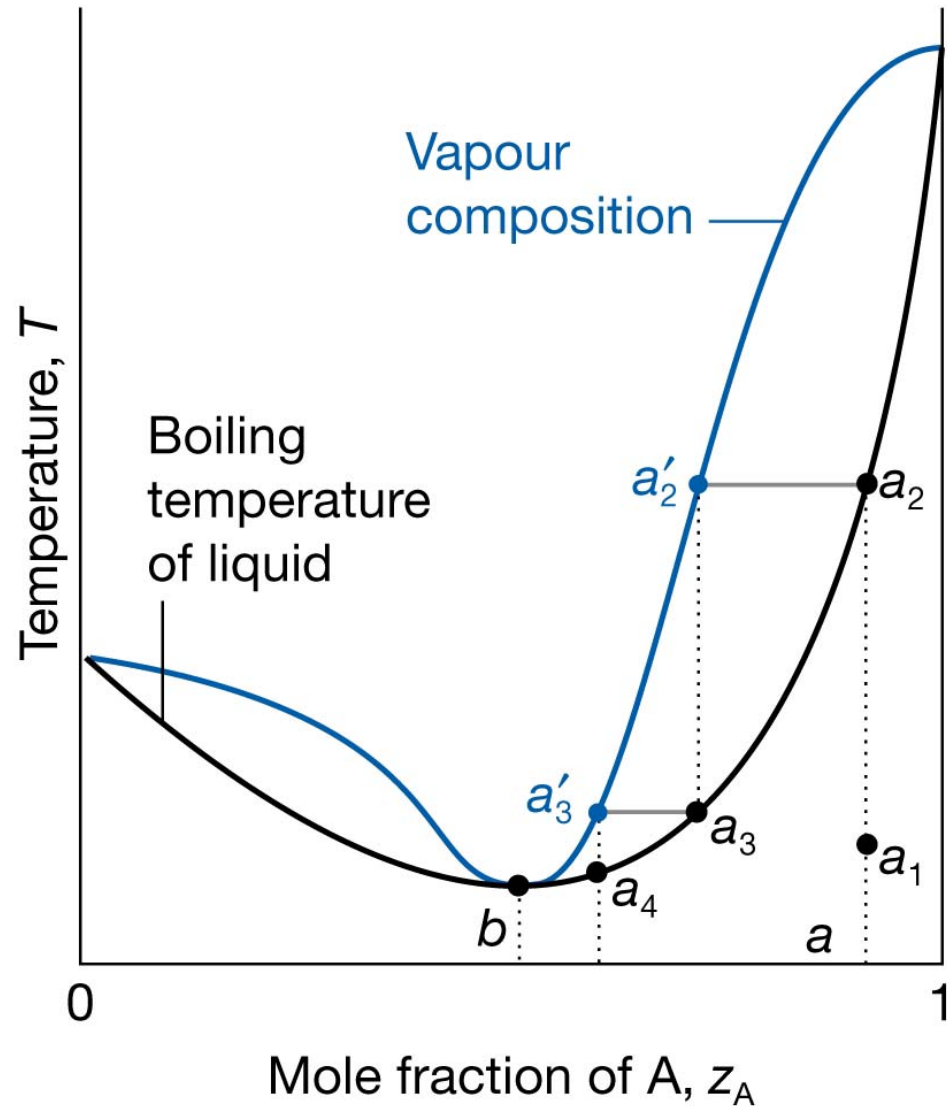
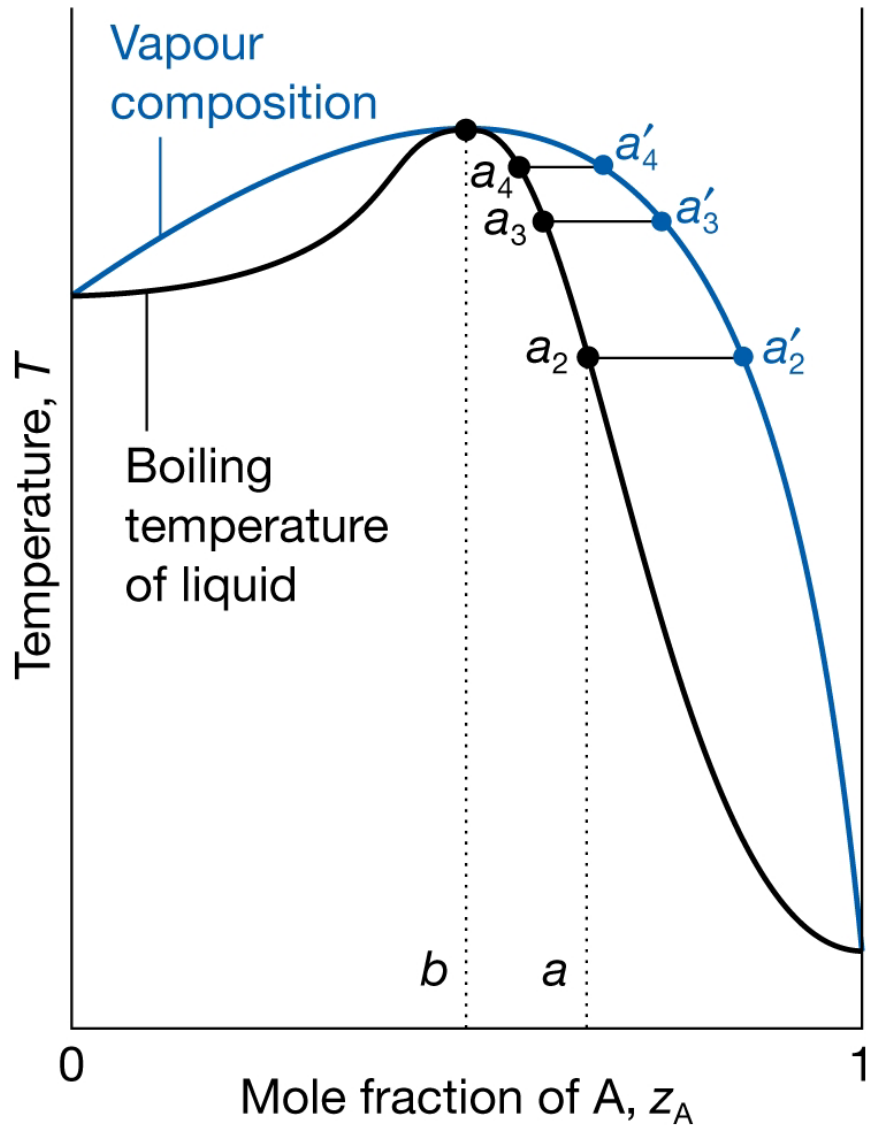


## 2. Siedediagramm

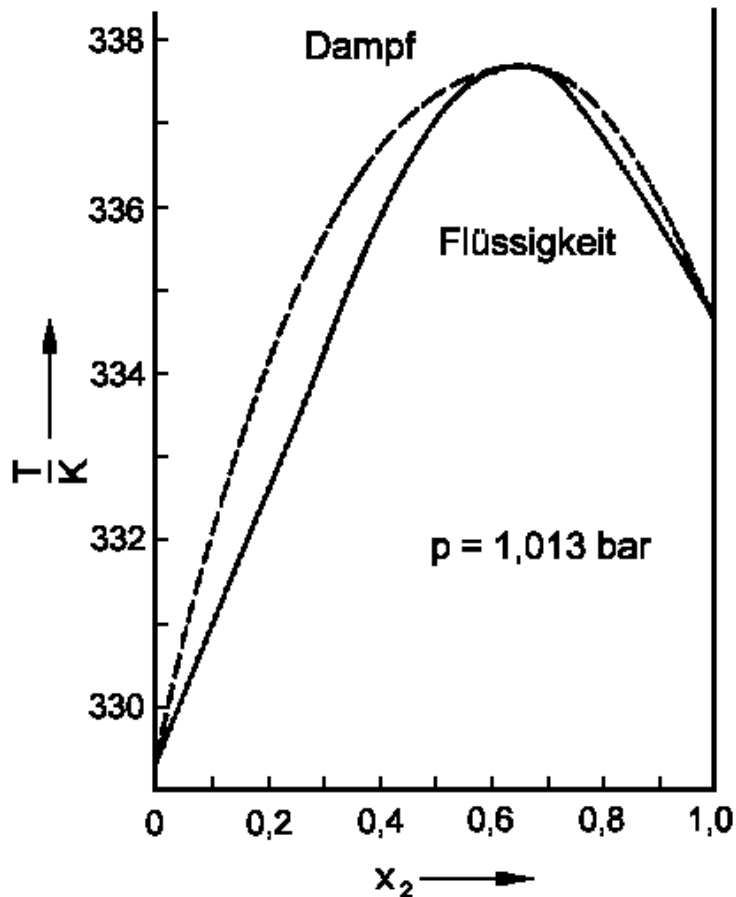


Überlaufkolonne zur fraktionierten Destillation

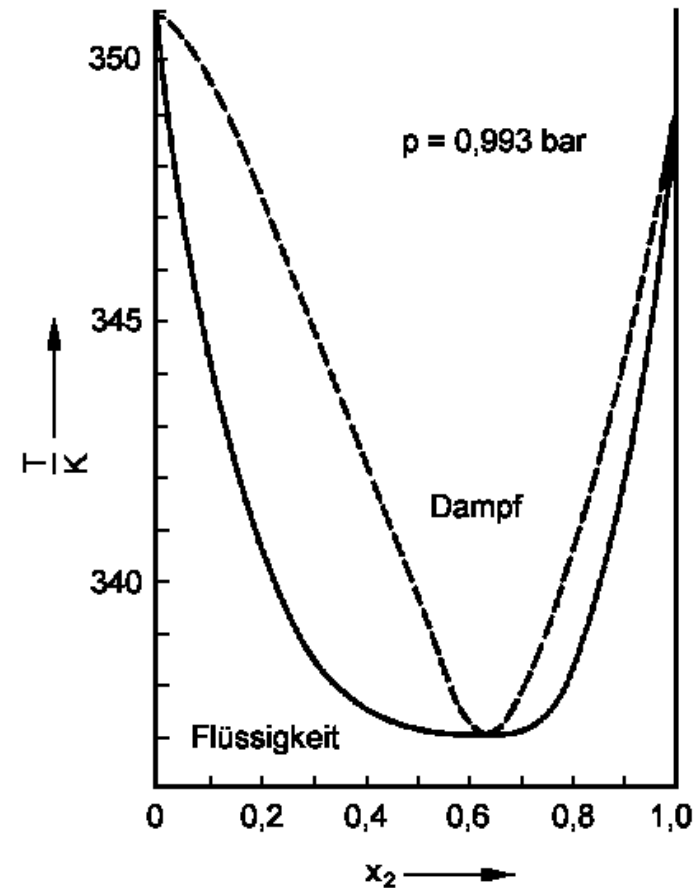
# Azeotrope Gemische: T,x - Diagramme



# Azeotrope Gemische: T,x - Diagramme

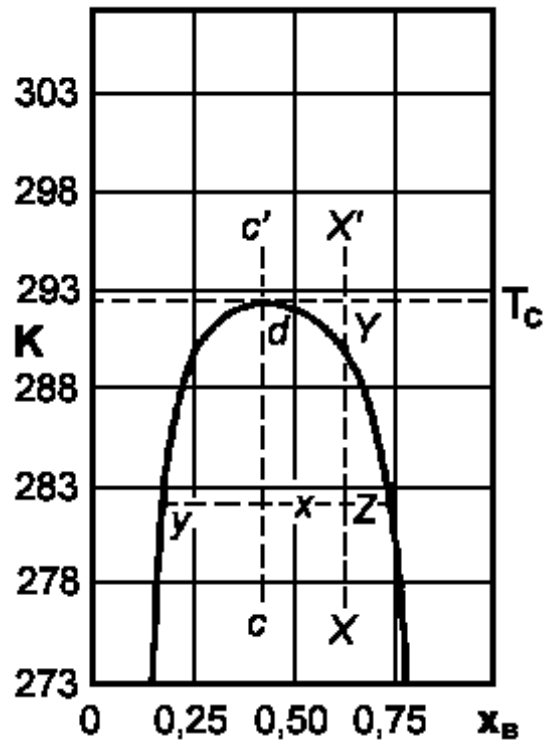


System Propanon / Trichlormethan  
(Index 2) bei  $p = 1,013$  bar.

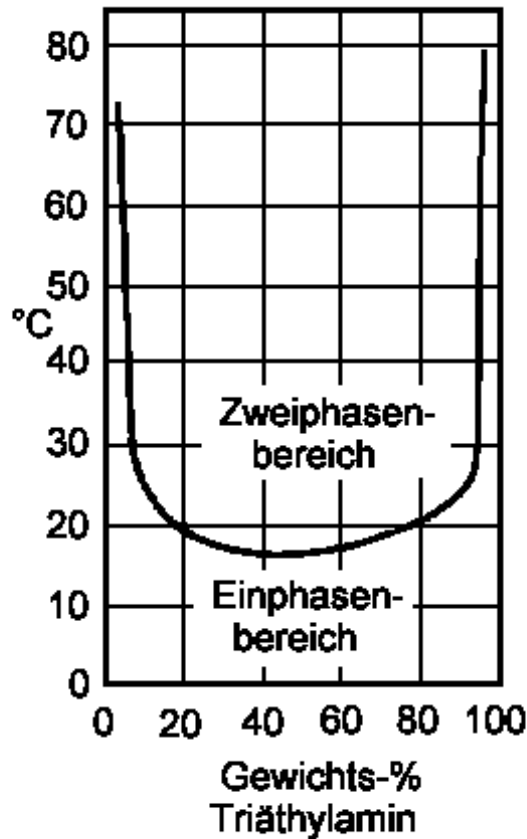


System Ethanol / Tetrachlormethan  
(Index 2) bei  $p = 0,993$  bar.

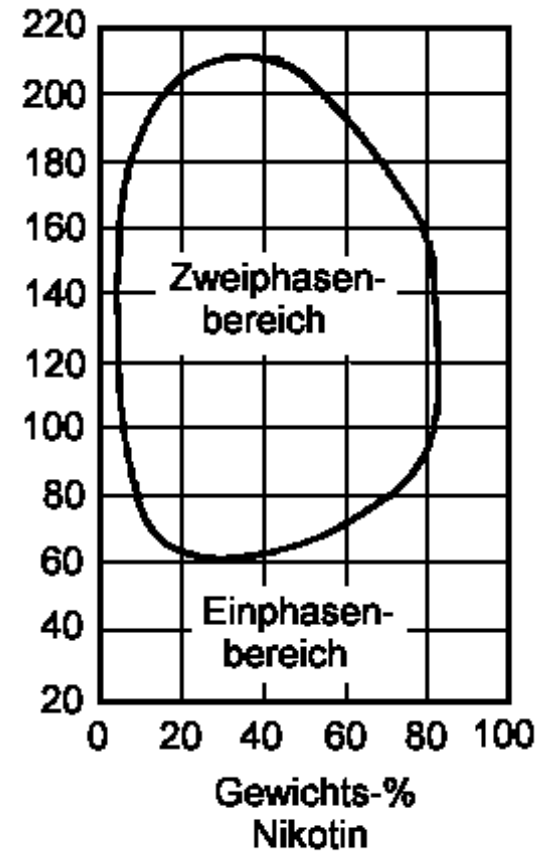
# Partielle Mischbarkeit von Flüssigkeiten



(A)



(B)



(C)

(a) n-Hexan/Nitrobenzol; (b) Triäthylamin/Wasser; (c) Nikotin/Wasser

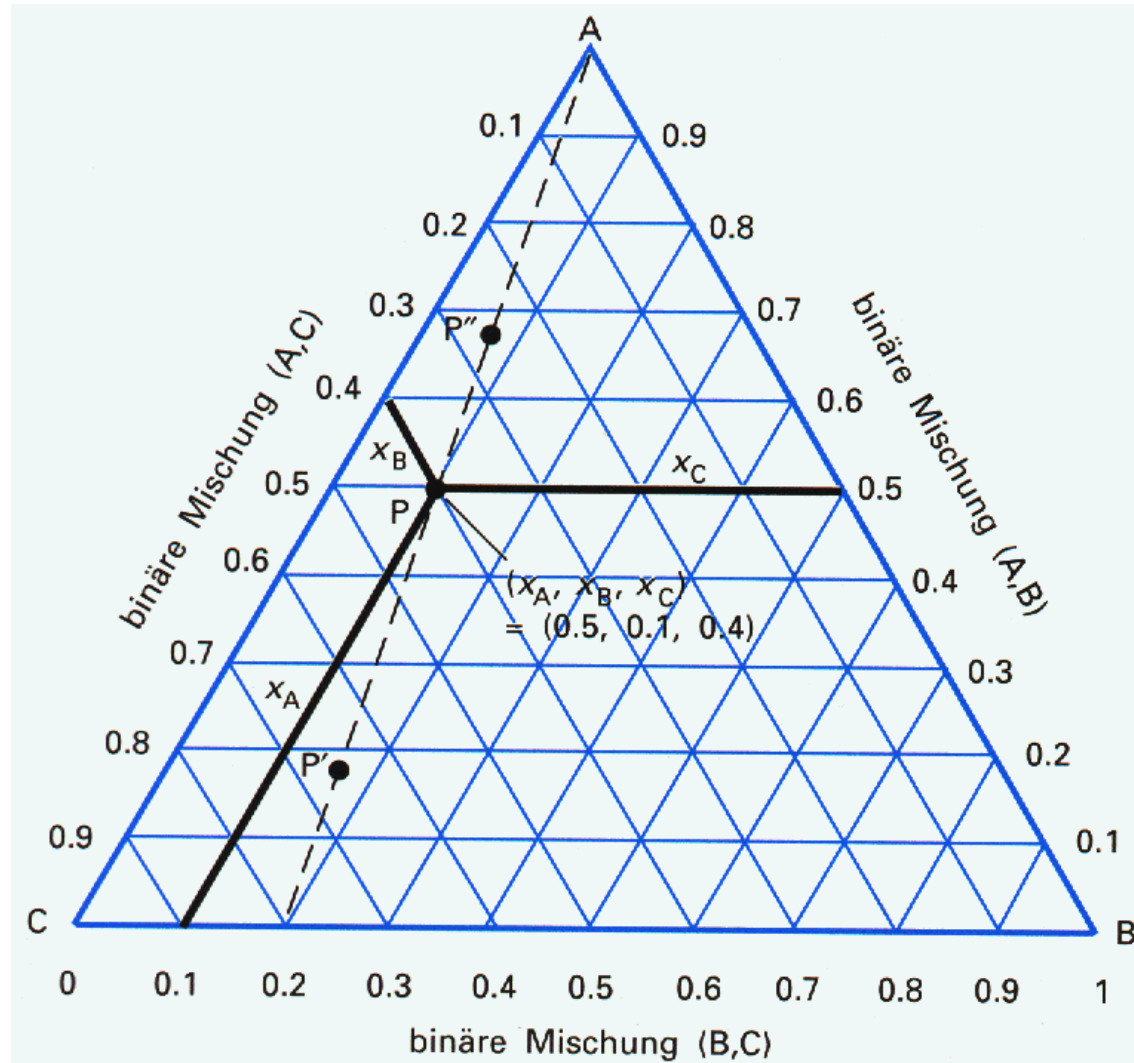
# Dreikomponentensysteme

Für Systeme, die aus drei Komponenten ( $K = 3$ , „ternäre Mischung“) bestehen, ist  $F = 5 - P$ , so dass vier Freiheitsgrade möglich sind. Wenn Temperatur und Druck konstant gehalten werden, bleiben zwei Freiheitsgrade (die Molenbrüche von zwei Komponenten) übrig.

Da die Molenbrüche der drei Komponenten die Beziehung

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

erfüllen, eignet sich ein Dreieckskoordinatensystem zur Beschreibung solcher Systeme.



Die Seiten entsprechen jeweils binären Systemen. An jedem Punkt entlang der gestrichelten Linie liegen B und C im selben molaren Verhältnis vor.