

Chemische Thermodynamik

Kapitel 11: Mischen

20. November 2019

Gliederung

- 1 Ideale Mischungen
 - Ideales Gas
 - Flüssigkeiten
- 2 Reale Mischungen
 - Partielles molares Volumen
 - Enthalpische Effekte

Der Angelpunkt der chemischen Thermodynamik ist die Darstellung der Gibbs'schen Enthalpie und der chemischen Potenziale

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

als Funktion von p , T und den Molzahlen.

In dem generellen Teil der Thermodynamik ging es darum, Zustandsgleichungen für p , V , T sowie die Potentiale U , H , F und G aufzustellen, d.h. um deren Abhängigkeit von den Variablen darzustellen. Zudem haben wir gesehen, wie ein Minimumsprinzip das Gleichgewicht festlegt.

Die chemischen Potenziale hängen von der Mischung ab. Da die μ_i von G abgeleitet sind, haben sie ebenfalls zwei Beiträge:

- (i) einen enthalpischen (H)
- (ii) einen entropischen (TS).

Ideales Gas: keine Ww

→ H bleibt konstant

→ $\mu_i(p, T, n_1, \dots, n_k)$ ändert sich mit der Zusammensetzung nur aufgrund der Entropie

Reales Gas: unterschiedliche molekulare WW A-A, B-B und A-B

→ auch H ändert sich

Wichtige Größen, um das Mischen von Stoffen i mit k unterschiedlichen Molzahlen n_i zu beschreiben:

- **Molenbruch :**

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots n_k}, \quad (1)$$

der die Menge einer Komponente in Bezug auf die Gesamtmenge darstellt. Die Gesamtmolzahl:

$$n = \sum_1^k n_i$$

ist eine Konstante.

Wichtige Größen, um das Mischen von Stoffen i mit k unterschiedlichen Molzahlen n_i zu beschreiben:

- **Molenbruch** :

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots n_k}, \quad (1)$$

der die Menge einer Komponente in Bezug auf die Gesamtmenge darstellt. Die Gesamtmolzahl:

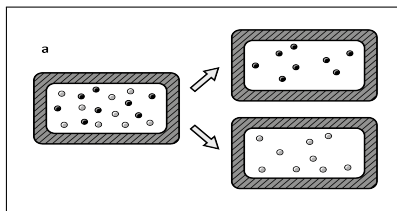
$$n = \sum_1^k n_i$$

ist eine Konstante.

- **Partialdruck**

Partialdruck

Der **Partialdruck** p_i in einem Gemisch aus idealen Gasen ist der Druck, der einer Komponente zugeordnet werden kann. Die beiden Komponenten wechselwirken nicht miteinander (ideales Gas), d. h. jede Komponente übt für sich einen Druck auf die Wand aus.



Man kann sich die beiden Gase auch in getrennten Behältern vorstellen, nun mit jeweils nur dem Partialdruck p_i . Wegen der Linearität des idealen Gasgesetzes,

$$\begin{aligned} pV = nRT &= (n_1 + \dots + n_k)RT = n_1RT + \dots + n_kRT = & (2) \\ &= p_1V + \dots + p_kV = (p_1 + \dots + p_k)V, \end{aligned}$$

kann man den Gesamtdruck als Summe der Partialdrücke daher als

$$p = \sum_i p_i \quad (3)$$

darstellen.

Mit $\sum_i x_i = 1$ erhält man zudem wegen

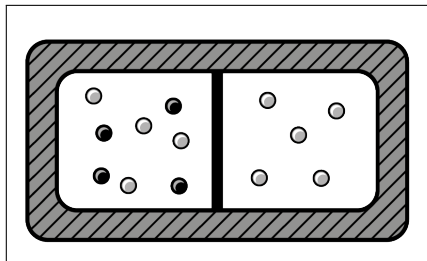
$$p = p \sum_i x_i = \sum_i x_i p$$

die Darstellung

$$p_i = x_i p. \quad (4)$$

Die Messung von Partialdrücken

Die semi-permeable Membran ist nur für die eine Teilchensorte durchlässig. Für diese wird sich nun rechts und links derselbe Druck einstellen, was allerdings nur für das ideale Gas gilt, da dieses keine Wechselwirkung der Teilchen untereinander hat. Damit kann man den Partialdruck dieser Teilchensorte über den Druck in der rechten Kammer messen.



Wir wollen die Mischungsenthalpie berechnen:

Nun ist

$$G = H - TS, \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

H besteht aus der Energie der Moleküle, und deren Wechselwirkung untereinander. Da das ideale Gas den wechselwirkungsfreien Fall beschreibt, gilt $\Delta H = 0$.

In Kap. 7 wurde die Entropie des Mischens schon einmal über die Expansion hergeleitet. Da die Mischungsentropie von zentraler Bedeutung ist, wollen wir sie nochmals, aber diesmal über die chemischen Potentiale, berechnen.

Mischungsenthalpie

Berechne die freie Enthalpie

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

für den Anfangs- und den Endzustand berechnen, und dann einfach die Differenz nehmen,

$$\Delta G = G_{\text{end}} - G_{\text{anf}}.$$

Berechnung von ΔG

Vor dem Mischen: Vor der Mischung sind die Komponenten in getrennten Kammern bei gleichem Druck p . Die Gase stehen bei Standardbedingungen unter dem Druck p^\ominus und haben die chemischen Potenziale μ_i^\ominus . Das chemische Potenzial für den Druck p ist

$$\mu_i(p) = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus},$$

d. h., wir erhalten für die freie Enthalpie vor dem Mischen:

$$G_{anf}(p) = \sum_i n_i \mu_i^\ominus + RT \sum_i n_i \ln \frac{p}{p^\ominus}. \quad (5)$$

Gemischter Zustand:

Das Gemisch steht unter dem Druck p , die einzelnen Komponenten allerdings nur unter dem Partialdruck p_i . Wir wollen nun das chemische Potenzial für die Komponente mit dem Partialdruck p_i berechnen.

$$\mu_i(p) = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{x_i p}{p^\ominus}. \quad (6)$$

Die Gesamtenthalpie pro mol für den gemischten Zustand ist durch

$$G_{\text{end}} = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i \mu_i^\ominus + RT \sum_i n_i \ln x_i + RT \sum_i n_i \ln \frac{p}{p^\ominus},$$

und die Differenz durch

$$\Delta G_{\text{mix}} = G_{\text{end}} - G_{\text{anf}} = RT \sum_i n_i \ln x_i = nRT \sum_i x_i \ln x_i < 0 \quad (7)$$

gegeben, da die $x_i < 1$ und damit $\ln(x_i) < 0$ sind.

Wie in Kap. 7 ausgeführt, wird beim irreversiblen Mischen die Entropie

$$\Delta S_{\text{mix}} = -\frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial T} = -nR \sum_i x_i \ln x_i > 0 \quad (8)$$

immer zunehmen. Die Komponenten werden irreversibel expandiert, diese Expansion ist durch die x_i repräsentiert.

Für die ideale Mischung erhält man die größte Mischungsenthalpie, wenn gleiche Stoffmengen $x_1 = x_2 = 0,5$ vorliegen, wie in Abb. 1 skizziert. Für Mischungen unterschiedlicher Stoffmengen ist diese geringer.

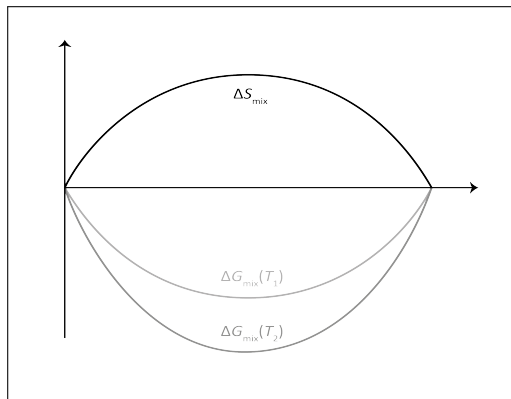


Abbildung: G und S bei idealer Mischung, abhängig von der Temperatur.

Es gilt

$$\Delta G_{mix} = -T \Delta S_{mix},$$

d.h., der Enthalpiebeitrag verschwindet erwartungsgemäß. Während der Entropiebeitrag konstant ist, ist die freie Enthalpie des Mischens linear von der Temperatur abhängig. Daher Mischen Stoffe besser bei höheren Temperaturen.

Referenzzustand

Beim Mischen haben wir also folgende Situation **(a)**: Wir haben zunächst den Reinstoff bei Druck p . Mit dem * in $\mu_i^*(p)$ wollen wir den Reinstoff bezeichnen. Nach Entfernen der Wand haben wir das Gemisch bei dem Druck p , der Druck der Komponenten ist nun durch die Partialdrücke gegeben.

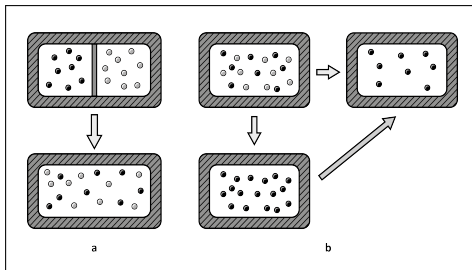


Abbildung: **(a)** Irreversibles Mischen, **(b)** Gemisch (oben links), Gas im Standardzustand mit μ_i^\ominus (unten links), Gas unter Partialdruck p_i (oben rechts)

Wichtig: Bezug auf Reinstoff bei Druck p

$$\mu_i(p) = \mu_i^*(p) + RT \ln x_i \quad (9)$$

Der Faktor $RT \ln x_i$ gibt also die Veränderung des chemischen Potentials durch das Mischen wieder.

- Dies resultiert aus der Expansion der Komponente.

Wichtig: Bezug auf Reinstoff bei Druck p

$$\mu_i(p) = \mu_i^*(p) + RT \ln x_i \quad (9)$$

Der Faktor $RT \ln x_i$ gibt also die Veränderung des chemischen Potentials durch das Mischen wieder.

- Dies resultiert aus der Expansion der Komponente.
- Das chemische Potential ist druckabhängig, die Veränderung des chemischen Potentials ist somit dem veränderten Druck der Komponente in der Mischung geschuldet.

$\mu_i(p)$ ist das chemische Potenzial von Komponente , i ' in der Mischung, wenn diese unter dem Druck p steht.

$$\mu_i(p) = \mu_i^*(p^\ominus) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln x_i.$$

- In der Mischung ist der Partialdruck niedriger, was durch das x_i ausgedrückt ist. Das führt zu einer Verkleinerung des chemischen Potenzials.

$\mu_i(p)$ ist das chemische Potenzial von Komponente ,i' in der Mischung, wenn diese unter dem Druck p steht.

$$\mu_i(p) = \mu_i^*(p^\ominus) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln x_i.$$

- In der Mischung ist der Partialdruck niedriger, was durch das x_i ausgedrückt ist. Das führt zu einer Verkleinerung des chemischen Potenzials.
- Wir können damit ideale Mischungseffekte als reine irreversible Expansion der Reinstoffe verstehen.

Auch bei Flüssigkeiten gibt es das Phänomen des idealen Mischens. Allerdings liegt das nicht daran, dass keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen vorliegt, wie beim idealen Gas. Die flüssige Phase gäbe es ohne Wechselwirkungen nicht, wie man am Modell des realen Gases sieht. Ohne Wechselwirkungen kondensiert das Gas nicht.

Wenn zwei Substanzen A und B mischen, gibt es die Wechselwirkungen zwischen A-A, A-B und B-B. Wenn diese Wechselwirkungen in etwa gleich sind, dann ist die Mischung eine ideale. Ein Beispiel hierfür ist das Mischen von Benzol und Toluol.

Wenn zwei Substanzen A und B mischen, gibt es die Wechselwirkungen zwischen A-A, A-B und B-B. Wenn diese Wechselwirkungen in etwa gleich sind, dann ist die Mischung eine ideale. Ein Beispiel hierfür ist das Mischen von Benzol und Toluol.

In Kap. 14 werden wir zeigen, dass für das Mischen idealer Flüssigkeiten eine Gleichung analog zum idealen Gas gilt:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i. \quad (10)$$

- In der idealen Mischung verändert sich das chemische Potenzial gegenüber dem Reinstoff entsprechend der Zusammensetzung, gegeben durch den Molenbruch. **Wie beim Gas ist der Effekt einfach der, dass die Flüssigkeit nun ein größeres Volumen zur Verfügung hat.** Es gibt **keine nennenswerten enthalpischen Effekte** beim Mischen, da die Wechselwirkungen sehr ähnlich sind. Insofern kann man die Gleichungen für die freie Enthalpie und Entropie der Mischung, wie für das ideale Gas hergeleitet, verwenden.

- In der idealen Mischung verändert sich das chemische Potenzial gegenüber dem Reinstoff entsprechend der Zusammensetzung, gegeben durch den Molenbruch. **Wie beim Gas ist der Effekt einfach der, dass die Flüssigkeit nun ein größeres Volumen zur Verfügung hat.** Es gibt **keine nennenswerten enthalpischen Effekte** beim Mischen, da die Wechselwirkungen sehr ähnlich sind. Insofern kann man die Gleichungen für die freie Enthalpie und Entropie der Mischung, wie für das ideale Gas hergeleitet, verwenden.
- Die Formeln für das ideale Mischen stellen den **Referenzpunkt** für reale Mischungen dar. Die Phänomene des realen Mischens werden wir im nächsten Abschnitt als **Korrekturfaktor** zu den Formeln für das ideale Mischen formulieren.

Wenn wir 1 mol H_2O zu einer großen Menge H_2O hinzufügen, so ändert sich das Volumen um 18 cm^3 . Wir schließen daraus, dass das sogenannte **Molvolumen** V_m von H_2O $V_m^{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ cm}^3$ ist.

- Wenn wir 1 mol Wasser zu einer großen Menge Alkohol geben, wie ändert sich das Volumen der Mischung?

Wenn wir 1 mol H_2O zu einer großen Menge H_2O hinzufügen, so ändert sich das Volumen um 18 cm^3 . Wir schließen daraus, dass das sogenannte **Molvolumen** V_m von H_2O $V_m^{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ cm}^3$ ist.

- Wenn wir 1 mol Wasser zu einer großen Menge Alkohol geben, wie ändert sich das Volumen der Mischung?
- Warum?

Wenn wir 1 mol H_2O zu einer großen Menge H_2O hinzufügen, so ändert sich das Volumen um 18 cm^3 . Wir schließen daraus, dass das sogenannte **Molvolumen** V_m von H_2O $V_m^{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ cm}^3$ ist. Wenn wir 1 mol Wasser jedoch zu einer großen Menge Alkohol geben, ändert sich das Volumen der Mischung um 14 cm^3 .

Dies kann man anhand der molekularen Wechselwirkungen verstehen. Offensichtlich kann H_2O in Alkohol dichter gepackt werden als in Wasser.

Daraus folgt zweierlei:

- Für einen Reinstoff ist das Volumen additiv, d. h., das Gesamtvolumen ändert sich proportional zum hinzugefügten Volumen, während das für Mischungen nicht so zutreffen muss:

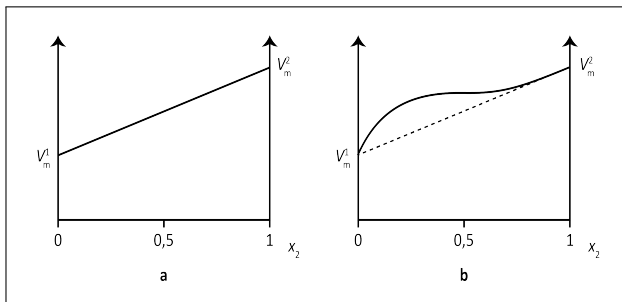


Abbildung: Molvolumen eines Gemischs in Abhängigkeit des Molenbruchs für (a) eine ideale Mischung und (b) eine Mischung realer Stoffe.

Daraus folgt zweierlei:

- Das Volumen einer realen Mischung ist offensichtlich von der Zusammensetzung abhängig, also eine Funktion nicht nur von p und T sondern auch der Molzahlen n_i .

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

Die Volumenänderung durch Hinzufügen einer Komponente ist dann durch die partielle Ableitung

$$\frac{\partial V(p, T, n_1, \dots, n_k)}{\partial n_i} dn_i$$

gegeben. Betrachten wir eine Mischung mit zwei Komponenten. Wie ändert sich nun das Gesamtvolumen bei Zugabe einer Komponente?

Dafür bilden wir das vollständige Differential von V :

$$dV = \frac{\partial V}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial V}{\partial n_2} dn_2 = V_1 dn_1 + V_2 dn_2. \quad (11)$$

Die V_i werden **partielle molare Volumina** genannt.

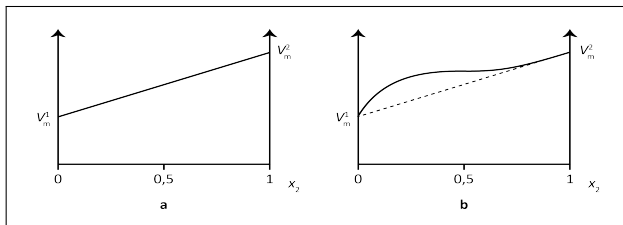
- Sie geben an, wie sich das Gesamtvolumen einer Mischung mit den Molzahlen n_i ändert, wenn man dn_i einer Komponente dazugibt. Die V_i hängen selbst von p , T und den n_i ab.

Dafür bilden wir das vollständige Differential von V :

$$dV = \frac{\partial V}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial V}{\partial n_2} dn_2 = V_1 dn_1 + V_2 dn_2. \quad (11)$$

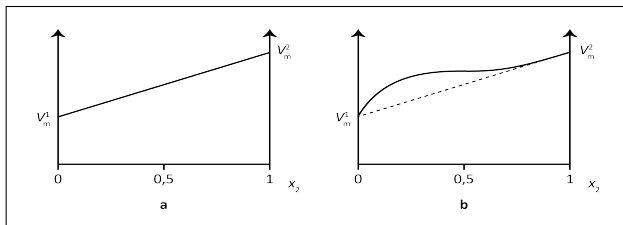
Die V_i werden **partielle molare Volumina** genannt.

- Sie geben an, wie sich das Gesamtvolumen einer Mischung mit den Molzahlen n_i ändert, wenn man dn_i einer Komponente dazugibt. Die V_i hängen selbst von p , T und den n_i ab.
- Sie können auch negativ sein, so verringert z. B. die Zugabe von 1 mol MgSO_4 das Gesamtvolumen um $1,4 \text{ cm}^3$, das entsprechende partielle molare Volumen ist negativ.



Die V_i ändern sich mit den x_i , da die unterschiedlichen molekularen Wechselwirkung, je nach Umgebung, zu einer Kompression oder Expansion des von einem Molekül eingenommenen Volumens führen.

- Wenn die A-B-Wechselwirkung stärker ist als die von A-A, kann es im Gemisch zu einer Kompression des Volumens kommen.



Die V_i ändern sich mit den x_i , da die unterschiedlichen molekularen Wechselwirkung, je nach Umgebung, zu einer Kompression oder Expansion des von einem Molekül eingenommenen Volumens führen.

- Wenn die A-B-Wechselwirkung stärker ist als die von A-A, kann es im Gemisch zu einer Kompression des Volumens kommen.
- Ist die A-B-Wechselwirkung schwächer, hat das Gemisch ein größeres Volumen als die ideale Mischung

Um das Gesamtvolumen zu erhalten, integrieren wir dV :

$$\begin{aligned} V(p, T, n_1, n_2) &= \int_0^{n_1} \frac{\partial V}{\partial n_1} dn_1 + \int_0^{n_2} \frac{\partial V}{\partial n_2} dn_2 = \quad (12) \\ &= \int_0^{n_1} V_1 dn_1 + \int_0^{n_2} V_2 dn_2. \end{aligned}$$

Wir wählen einen speziellen Integrationsweg, auf dem $\frac{n_1}{n_2} =$ konstant gilt, die Zusammensetzung x_i , p und T bleiben also gleich.

Damit sind auch die $V_i = \text{konst.}$, wir können die V_i vor die Integrale ziehen und erhalten

$$V(p, T, n_1, n_2) = V_1 \int_0^{n_1} dn_1 + V_2 \int_0^{n_2} dn_2 = V_1 n_1 + V_2 n_2. \quad (13)$$

Wenn wir dies formal ableiten, müssen wir die Produktregel anwenden:

$$dV = n_1 dV_1 + V_1 dn_1 + n_2 dV_2 + V_2 dn_2. \quad (14)$$

Da dies von der letzten Gleichung abweicht, sehen wir sofort, dass

$$n_1 dV_1 + n_2 dV_2 = 0 \quad (15)$$

oder allgemeiner

$$\sum_i n_i dV_i = 0 \quad (16)$$

gelten muss.

Dies ist die **Gibbs-Duhem**-Beziehung, die analog der Gleichung für G eine Verbindung der partiellen molaren Volumina herstellt. Die Änderung der einen Komponente bedingt eine Änderung der anderen.

Ebenso kann man die enthalpischen Effekte beim Mischen verstehen:

Wenn wir 1 mol Stoff A zu einer großen Menge A unter Standardbedingungen hinzufügen, so ändert sich die freie Enthalpie um μ_A^* . Das ist die zentrale Idee des chemischen Potentials

$$\mu_A^*(p^\ominus, T) = \frac{\partial G^*}{\partial n_A}$$

Egal, welche Menge wir zugeben, die Enthalpieänderung ist proportional zur hinzugefügten Menge.

Wenn wir 1 mol Stoff A zu einer großen Menge B unter Standardbedingungen hinzufügen, so schreiben wir immer noch

$$\mu_A(p^\ominus, T, n_A, n_B) = \frac{\partial G}{\partial n_A},$$

jedoch **hängt nun die Änderung der freien Enthalpie von der Zusammensetzung ab.**

Wenn wir 1 mol Stoff A zu einer großen Menge B unter Standardbedingungen hinzufügen, so schreiben wir immer noch

$$\mu_A(p^\ominus, T, n_A, n_B) = \frac{\partial G}{\partial n_A},$$

jedoch **hängt nun die Änderung der freien Enthalpie von der Zusammensetzung ab.**

- gilt allgemein für eine Mischung mit k Komponenten

Wenn wir 1 mol Stoff A zu einer großen Menge B unter Standardbedingungen hinzufügen, so schreiben wir immer noch

$$\mu_A(p^\ominus, T, n_A, n_B) = \frac{\partial G}{\partial n_A},$$

jedoch **hängt nun die Änderung der freien Enthalpie von der Zusammensetzung ab.**

- gilt allgemein für eine Mischung mit k Komponenten
- für ideale Mischungen nur durch die Molenbrüche beschrieben

Wenn wir 1 mol Stoff A zu einer großen Menge B unter Standardbedingungen hinzufügen, so schreiben wir immer noch

$$\mu_A(p^\ominus, T, n_A, n_B) = \frac{\partial G}{\partial n_A},$$

jedoch **hängt nun die Änderung der freien Enthalpie von der Zusammensetzung ab.**

- gilt allgemein für eine Mischung mit k Komponenten
- für ideale Mischungen nur durch die Molenbrüche beschrieben
- für reale Mischungen müssen Wechselwirkungen explizit berücksichtigt werden

- Wenn beispielsweise die Wechselwirkung A-B stärker ist als A-A und B-B, dann sind die Moleküle im Gemisch stärker gebunden.

- Wenn beispielsweise die Wechselwirkung A-B stärker ist als A-A und B-B, dann sind die Moleküle im Gemisch stärker gebunden.
- Beim Mischen wird Energie frei und das chemische Potenzial, das die freie Enthalpie der Stoffe angibt, muss das entsprechend wiedergeben.

- Wenn beispielsweise die Wechselwirkung A-B stärker ist als A-A und B-B, dann sind die Moleküle im Gemisch stärker gebunden.
- Beim Mischen wird Energie frei und das chemische Potenzial, das die freie Enthalpie der Stoffe angibt, muss das entsprechend wiedergeben.
- Es muss also, neben dem Effekt des idealen Mischens, der durch den Faktor $RT \ln x_i$ beschrieben wird, einen weiteren Faktor geben.

In Kap. 9.2 haben wir versucht, die Wechselwirkungen in einem realen Gas explizit einzubeziehen. Der Enthalpiebeitrag

$$\Delta G_i^{\text{ex}*} = nRT \ln \gamma_i^*(p, T)$$

kann als die Enthalpie der Wechselwirkungen bei Druck p im realen Gas als Reinstoff verstanden werden, wenn wir zur Bestimmung von γ^* von sehr kleinen Drücken $p_1 \approx 0$ bis p integrieren.

- p_1 wird so gewählt, dass der Realgasfaktor $z = 1$ ist.

In Kap. 9.2 haben wir versucht, die Wechselwirkungen in einem realen Gas explizit einzubeziehen. Der Enthalpiebeitrag

$$\Delta G_i^{\text{ex}*} = nRT \ln \gamma_i^*(p, T)$$

kann als die Enthalpie der Wechselwirkungen bei Druck p im realen Gas als Reinstoff verstanden werden, wenn wir zur Bestimmung von γ^* von sehr kleinen Drücken $p_1 \approx 0$ bis p integrieren.

- p_1 wird so gewählt, dass der Realgasfaktor $z = 1$ ist.
- Referenz ist also das ideale Gas, Wechselwirkungen wurden über den Korrekturfaktor γ^* berücksichtigt.

- Das Mischen von realen Gasen wollen wir nun ebenfalls mit Bezug auf die Referenz des idealen Mischens behandeln. Wir können die Enthalpieänderung bei einer Mischung in einen Beitrag des idealen Gases und einen Beitrag aufgrund der Änderung der Wechselwirkung aufspalten.

Idealer Beitrag: Molenbruch beschreibt Änderung des chemischen Potentials durch verringerte Partialdrücke im Gemisch

$$\mu_i^{id}(p) = \mu_i^{*id}(p) + RT \ln x_i \quad (17)$$

Realer Beitrag: Die Wechselwirkungen A-A, B-B und A-B sind unterschiedlich und werden über einen Korrekturfaktor beschrieben:

$$\gamma(p, T, x_1, \dots, x_k) \quad (18)$$

Realer Beitrag:

Der Korrekturfaktor wird von der Mischung abhängen, d. h. davon wie viele A und B Wechselwirkungspartner jeweils vorhanden sind

→ $\gamma(p, T, x_1, \dots, x_k)$ (im Gegensatz zu $\gamma^*(p, T)$)

Realer Beitrag:

Der Korrekturfaktor wird von der Mischung abhängen, d. h. davon wie viele A und B Wechselwirkungspartner jeweils vorhanden sind

→ $\gamma(p, T, x_1, \dots, x_k)$ (im Gegensatz zu $\gamma^*(p, T)$)

Für reale Mischungen kann man die Exzessenthalpie formal durch

$$\Delta G^{\text{ex}} = nRT \ln \gamma(p, T, x_1, \dots, x_k)$$

ausdrücken.

Änderung der Wechselwirkungen beim Mischen:

Man zieht die Wechselwirkungen im Reinstoff, $\gamma^*(p, T)$, ab, und addiert die Wechselwirkungen in der Mischung, $\gamma(p, T, x_1, \dots, x_k)$, d.h., man erhält

$$\begin{aligned}\Delta G_i^{\text{ex-misch}} &= nRT \ln \gamma(p, T, x_1, \dots, x_k) - nRT \ln \gamma_i^*(p, T) \\ &= nRT \ln \frac{\gamma(p, T, x_1, \dots, x_k)}{\gamma_i^*(p, T)}\end{aligned}$$

Dieser Term gibt an, wie sich die Enthalpie in der Mischung gegenüber dem Reinstoff durch die Wechselwirkungen verändert.

Chemische Potenziale in realer Mischung:

$$\mu_i^{re}(p) = \mu_i^{*id}(p) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma(p, T, x_1, \dots, x_k). \quad (19)$$

Das chemische Potenzial des **idealen Gases** als Reinstoff, $\mu_i^{*id}(p)$, wird durch den Molenbruch und die Wechselwirkungen in der Mischung, $\gamma(p, T, n_1, \dots, n_k)$, korrigiert.

Das chemische Potenzial des **realen Gases** als Reinstoff ist:

$$\mu_i^{*re}(p) = \mu_i^{*id}(p) + RT \ln \gamma^*(p, T). \quad (20)$$

Wenn wir diese Gleichung nach $\mu_i^{*id}(p)$ auflösen und in Gl. 19 einsetzen so erhalten wir:

$$\mu_i^{re}(p) = \mu_i^{*re}(p) + RT \ln x_i + RT \ln \frac{\gamma_i(p, T, n_1, \dots, n_k)}{\gamma_i^*(p, T)}. \quad (21)$$

Es bietet sich an, die **Aktivität**

$$a_i = x_i \frac{\gamma_i(p, T, n_1, \dots, n_k)}{\gamma_i^*(p, T)} \quad (22)$$

einzuführen.

Wichtig

Wir schreiben Gl. 21 damit allgemein:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i. \quad (23)$$

In den a_i sind die entropischen und enthalpischen Beiträge des Mischens zusammengefasst. Diese Gleichung hat die selbe Form wie die für das ideale Gas Gl. 9.

In der Thermodynamik arbeiten wir immer mit Referenzzuständen. Wieder bietet es sich an, die Aktivität bezüglich eines **Standardzustandes** zu definieren,

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (24)$$

für den $a_i(p^\ominus, T) = 1$ gilt.

μ_i^\ominus wird experimentell bestimmt,

- die a_i geben dann die Veränderungen gegenüber diesem Zustand bei Veränderung von p , T und der Zusammensetzung an.

μ_i^\ominus wird experimentell bestimmt,

- die a_i geben dann die Veränderungen gegenüber diesem Zustand bei Veränderung von p , T und der Zusammensetzung an.
- Für das ideale Gas gilt nach Gl. 22 $a_k = \frac{p_i}{p}$, die Aktivität gibt also die Änderung des Energiegehalts durch den geringeren Druck in der Mischung an.

μ_i^\ominus wird experimentell bestimmt,

- die a_i geben dann die Veränderungen gegenüber diesem Zustand bei Veränderung von p , T und der Zusammensetzung an.
- Für das ideale Gas gilt nach Gl. 22 $a_k = \frac{p_i}{p}$, die Aktivität gibt also die Änderung des Energiegehalts durch den geringeren Druck in der Mischung an.
- Für das reale Gas berücksichtigt es zusätzlich die Änderung der molekularen Wechselwirkungen in der Mischung.

Es gilt $a_i = x_i$

- für eine Mischung idealer Gase mit $\gamma_i = \gamma_i^* = 1$

Es gilt $a_i = x_i$

- für eine Mischung idealer Gase mit $\gamma_i = \gamma_i^* = 1$
- für eine ideale Mischung realer Gase mit $\gamma_i = \gamma_i^* \neq 1$

Es gilt $a_i = x_i$

- für eine Mischung idealer Gase mit $\gamma_i = \gamma_i^* = 1$
- für eine ideale Mischung realer Gase mit $\gamma_i = \gamma_i^* \neq 1$

Es gilt $a_i = x_i$

- für eine Mischung idealer Gase mit $\gamma_i = \gamma_i^* = 1$
- für eine ideale Mischung realer Gase mit $\gamma_i = \gamma_i^* \neq 1$

Mischungen realer Gase (Flüssigkeiten) können sich also wie ideale verhalten, wenn die Wechselwirkung der Komponenten untereinander ähnlich ist, also wenn A mit B eine ähnliche Wechselwirkung hat wie A mit A und B mit B.

Bemerkungen: Gleichung

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln a_j.$$

besagt, wie sich das chemische Potenzial eines Stoffes im Gemisch ändert, der Bezugspunkt ist der Reinstoff. Man kann das leicht interpretieren.

- Ausgehend vom Reinstoff, der die Wechselwirkungen dargestellt durch γ^* enthält, muss man diese zunächst abziehen

Bemerkungen: Gleichung

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln a_j.$$

besagt, wie sich das chemische Potenzial eines Stoffes im Gemisch ändert, der Bezugspunkt ist der Reinstoff. Man kann das leicht interpretieren.

- Ausgehend vom Reinstoff, der die Wechselwirkungen dargestellt durch γ^* enthält, muss man diese zunächst abziehen
- und dann die Wechselwirkungen im Gemisch, dargestellt durch $\gamma(p, T, n_1, \dots, n_k)$, addieren, was durch Gl. 19 ausgedrückt ist.

Bemerkungen:

Die Darstellung durch die a_i kombiniert die enthalpischen und entropischen Anteile beim Mischen in einer Formel.

- Der entropische Anteil in Gl. 21 ist durch $RT \ln x_i$ gegeben. Der physikalische Ursprung dieses Beitrags, die nichtgenutzte Arbeit bei der Expansion der Komponenten, wurde in Kap. 7 diskutiert.

Bemerkungen:

Die Darstellung durch die a_i kombiniert die enthalpischen und entropischen Anteile beim Mischen in einer Formel.

- Der entropische Anteil in Gl. 21 ist durch $RT \ln x_i$ gegeben. Der physikalische Ursprung dieses Beitrags, die nichtgenutzte Arbeit bei der Expansion der Komponenten, wurde in Kap. 7 diskutiert.
- Der enthalpische Anteil ist durch den Term $RT \ln \frac{\gamma(n_1, \dots, n_k)}{\gamma^*}$ gegeben. Er berücksichtigt die unterschiedlichen molekularen Wechselwirkungen des Gemischs gegenüber dem Reinstoff.

Flüssigkeiten

Für Flüssigkeiten verwenden wir den gleichen Formalismus.

- Hier ergibt der Bezug auf eine Situation ohne Wechselwirkungen, wie beim idealen Gas, wenig Sinn.

Flüssigkeiten

Für Flüssigkeiten verwenden wir den gleichen Formalismus.

- Hier ergibt der Bezug auf eine Situation ohne Wechselwirkungen, wie beim idealen Gas, wenig Sinn.
- Daher wird für Flüssigkeiten μ^\ominus für den Standardzustand des Reinstoffs definiert, die Aktivitäten a_i geben dann Veränderung der Enthalpie mit Veränderung von p , T und der Zusammensetzung x_i wieder, wobei Gl. 23 verwendet wird.

Flüssigkeiten

Für Flüssigkeiten verwenden wir den gleichen Formalismus.

- Hier ergibt der Bezug auf eine Situation ohne Wechselwirkungen, wie beim idealen Gas, wenig Sinn.
- Daher wird für Flüssigkeiten μ^\ominus für den Standardzustand des Reinstoffs definiert, die Aktivitäten a_i geben dann Veränderung der Enthalpie mit Veränderung von p , T und der Zusammensetzung x_i wieder, wobei Gl. 23 verwendet wird.
- Bei Flüssigkeiten kann der Molenbruch auch durch die Konzentrationen $c_i = \frac{n_i}{V}$ angegeben werden,

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i V}{n V} = \frac{c_i}{c}$$

Die chemischen Potenziale μ^\ominus werden üblicherweise auf die Standardkonzentration $c_\ominus = 1$ mol/Liter normiert, d. h. es wird

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln x_i = \mu^\ominus + RT \ln \frac{c_i}{c_\ominus} \quad (25)$$

verwendet.

Ideal verdünnte Lösungen

- Lösungen sind Mischungen eines Lösungsmittels B mit einem Solvat A (gasförmig, flüssig oder fest), wobei das Lösungsmittel den größten Teil der Lösung ausmacht.

Ideal verdünnte Lösungen

- Lösungen sind Mischungen eines Lösungsmittels B mit einem Solvat A (gasförmig, flüssig oder fest), wobei das Lösungsmittel den größten Teil der Lösung ausmacht.
- Betrachten wir eine 1 molare Lösung mit Wasser als Lösungsmittel. Hier hat man ein Verhältnis von etwa einem Solvatmolekül zu 55 Wassermolekülen, d.h., jedes Solvatmolekül ist von 55 Wassermolekülen umgeben.

Ideal verdünnte Lösungen

- Lösungen sind Mischungen eines Lösungsmittels B mit einem Solvat A (gasförmig, flüssig oder fest), wobei das Lösungsmittel den größten Teil der Lösung ausmacht.
- Betrachten wir eine 1 molare Lösung mit Wasser als Lösungsmittel. Hier hat man ein Verhältnis von etwa einem Solvatmolekül zu 55 Wassermolekülen, d.h., jedes Solvatmolekül ist von 55 Wassermolekülen umgeben.
- Damit sind zwei Solvatmoleküle durch mehrere Lagen von Wassermolekülen getrennt, für manche Solvate mag es nur eine sehr schwache molekulare Wechselwirkung zwischen den Solvatmolekülen geben, für geladene Moleküle allerdings kann diese Verdünnung dazu möglicherweise noch nicht ausreichen.

Ideal verdünnte Lösungen

- Lösungen sind Mischungen eines Lösungsmittels B mit einem Solvat A (gasförmig, flüssig oder fest), wobei das Lösungsmittel den größten Teil der Lösung ausmacht.
- Betrachten wir eine 1 molare Lösung mit Wasser als Lösungsmittel. Hier hat man ein Verhältnis von etwa einem Solvatmolekül zu 55 Wassermolekülen, d.h., jedes Solvatmolekül ist von 55 Wassermolekülen umgeben.
- Damit sind zwei Solvatmoleküle durch mehrere Lagen von Wassermolekülen getrennt, für manche Solvate mag es nur eine sehr schwache molekulare Wechselwirkung zwischen den Solvatmolekülen geben, für geladene Moleküle allerdings kann diese Verdünnung dazu möglicherweise noch nicht ausreichen.
- Um sicher zu gehen, verdünnen wir weiter bis hin zu einer idealisiert gedachten unendlichen Verdünnung. Dann werden in der Lösung sicher nur B-B und A-B Wechselwirkungen vorliegen.

Sei μ_A^\ominus das chemische Potenzial des Reinstoffs bei Standardbedingungen.

- Wenn man bei Standardbedingungen 1 mol A zu einer große Menge A hinzufügt, so ändert sich die Gibbs-Energie G genau um G_m .

Sei μ_A^\ominus das chemische Potenzial des Reinstoffs bei Standardbedingungen.

- Wenn man bei Standardbedingungen 1 mol A zu einer große Menge A hinzufügt, so ändert sich die Gibbs-Energie G genau um G_m .
- Wenn man nun 1 mol A zu einer riesigen Menge B hinzufügt, so werden alle A-A und einige B-B Wechselwirkungen aufgelöst und neue A-B Wechselwirkungen erzeugt.

Sei μ_A^\ominus das chemische Potenzial des Reinstoffs bei Standardbedingungen.

- Wenn man bei Standardbedingungen 1 mol A zu einer große Menge A hinzufügt, so ändert sich die Gibbs-Energie G genau um G_m .
- Wenn man nun 1 mol A zu einer riesigen Menge B hinzufügt, so werden alle A-A und einige B-B Wechselwirkungen aufgelöst und neue A-B Wechselwirkungen erzeugt.
- Dabei verändert sich das chemische Potenzial mit

$$\begin{aligned}\mu_A^\infty &= \mu_A^\ominus - RT \ln \gamma^*(p^\ominus, T) + RT \ln \gamma(p^\ominus, T, x_A \approx 0, x_B \approx 1) \\ &= \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{\gamma^\infty}{\gamma^*}\end{aligned}\quad (26)$$

gegenüber dem Referenzzustand.

Wir haben hier das gleiche Argument wie oben verwendet.

- In der verdünnten Lösung ziehen wir faktisch alle A-A Wechselwirkungen ab, und fügen die A-B Wechselwirkungen hinzu.

Wir haben hier das gleiche Argument wie oben verwendet.

- In der verdünnten Lösung ziehen wir faktisch alle A-A Wechselwirkungen ab, und fügen die A-B Wechselwirkungen hinzu.
- Solange man in einem Verdünnungsbereich arbeitet, bei dem die A-A Wechselwirkung nicht relevant ist, wird die Gibbs-Energie der Lösung mit jedem zugefügten mol A um μ_A^∞ zunehmen.

Wir haben hier das gleiche Argument wie oben verwendet.

- In der verdünnten Lösung ziehen wir faktisch alle A-A Wechselwirkungen ab, und fügen die A-B Wechselwirkungen hinzu.
- Solange man in einem Verdünnungsbereich arbeitet, bei dem die A-A Wechselwirkung nicht relevant ist, wird die Gibbs-Energie der Lösung mit jedem zugefügten mol A um μ_A^∞ zunehmen.
- Dies ist eine ähnliche Situation wie beim Reinstoff und motiviert, das chemische Potenzial μ_A^∞ der stark verdünnten Lösung als Referenz zu verwenden.

Wir haben hier das gleiche Argument wie oben verwendet.

- In der verdünnten Lösung ziehen wir faktisch alle A-A Wechselwirkungen ab, und fügen die A-B Wechselwirkungen hinzu.
- Solange man in einem Verdünnungsbereich arbeitet, bei dem die A-A Wechselwirkung nicht relevant ist, wird die Gibbs-Energie der Lösung mit jedem zugefügten mol A um μ_A^∞ zunehmen.
- Dies ist eine ähnliche Situation wie beim Reinstoff und motiviert, das chemische Potenzial μ_A^∞ der stark verdünnten Lösung als Referenz zu verwenden.
- Dies bedeutet dass man in einem Bereich der x_i arbeitet, für den $\gamma(p_0, T, x_A \ll 1, x_B \approx 1) = \gamma^\infty$ nahezu konstant bleibt.

Für diesen Verdünnungsbereich $x_A \ll 1$ lösen wir Gl. 26 nach μ_A^\ominus auf, setzen dies in Gl. 24 ein,

$$\begin{aligned}\mu_A &= \mu_A^\ominus + RT \ln a_A = \mu_A^\ominus + RT \ln x_A + RT \ln \frac{\gamma^\infty}{\gamma^*} \quad (27) \\ &= \mu_A^\infty + RT \ln x_A\end{aligned}$$

und erhalten quasi-ideales Verhalten, bezogen auf die unendlich verdünnte Lösung als Referenz.

- Man hat eine ähnliche Situation wie bei den idealen Mischungen Gl. 10. Dort findet man nahezu ideales Verhalten, weil die A-A-, A-B- und B-B-Wechselwirkungen ähnlich sind.

Für diesen Verdünnungsbereich $x_A \ll 1$ lösen wir Gl. 26 nach μ_A^\ominus auf, setzen dies in Gl. 24 ein,

$$\begin{aligned}\mu_A &= \mu_A^\ominus + RT \ln a_A = \mu_A^\ominus + RT \ln x_A + RT \ln \frac{\gamma^\infty}{\gamma^*} \quad (27) \\ &= \mu_A^\infty + RT \ln x_A\end{aligned}$$

und erhalten quasi-ideales Verhalten, bezogen auf die unendlich verdünnte Lösung als Referenz.

- Man hat eine ähnliche Situation wie bei den idealen Mischungen Gl. 10. Dort findet man nahezu ideales Verhalten, weil die A-A-, A-B- und B-B-Wechselwirkungen ähnlich sind.
- Im Fall der ideal verdünnten Lösung ist das Verhalten für einen Mischungsbereich nahezu ideal, da die Wechselwirkungen in dem Mischungsbereich nahezu unverändert bleiben.

- c_A^∞ ist nun für praktische Belange schlecht definiert, welche geringe Konzentration genau soll man nehmen?

- c_A^∞ ist nun für praktische Belange schlecht definiert, welche geringe Konzentration genau soll man nehmen?
- Deshalb wird der Standardzustand für Lösungen durch das chemische Potenzial $\mu_A^{\text{ref}}(c^\ominus)$ bei Standarddruck und der Standardkonzentration $c^\ominus = 1 \text{ mol/l}$ definiert.

- c_A^∞ ist nun für praktische Belange schlecht definiert, welche geringe Konzentration genau soll man nehmen?
- Deshalb wird der Standardzustand für Lösungen durch das chemische Potenzial $\mu_A^{\text{ref}}(c^\ominus)$ bei Standarddruck und der Standardkonzentration $c^\ominus = 1 \text{ mol/l}$ definiert.
- Diese Referenz kann man erhalten, wenn man Gl. 27 für die Standardkonzentration auswertet,

$$\mu_A^{\text{ref}}(c^\ominus) = \mu_A^\infty + RT \ln x_A = \mu_A^\infty,$$

da $x_A = 1$ für die Standardkonzentration gilt.

- c_A^∞ ist nun für praktische Belange schlecht definiert, welche geringe Konzentration genau soll man nehmen?
- Deshalb wird der Standardzustand für Lösungen durch das chemische Potenzial $\mu_A^{\text{ref}}(c^\ominus)$ bei Standarddruck und der Standardkonzentration $c^\ominus = 1 \text{ mol/l}$ definiert.
- Diese Referenz kann man erhalten, wenn man Gl. 27 für die Standardkonzentration auswertet,

$$\mu_A^{\text{ref}}(c^\ominus) = \mu_A^\infty + RT \ln x_A = \mu_A^\infty,$$

da $x_A = 1$ für die Standardkonzentration gilt.

- Man erhält dieses Referenzpotenzial also, indem man das chemische Potenzial μ_A^∞ auf eine Standardkonzentration extrapoliert unter der Annahme, dass es sich auch in diesem Konzentrationsbereich noch ideal verhält.

- c_A^∞ ist nun für praktische Belange schlecht definiert, welche geringe Konzentration genau soll man nehmen?
- Deshalb wird der Standardzustand für Lösungen durch das chemische Potenzial $\mu_A^{\text{ref}}(c^\ominus)$ bei Standarddruck und der Standardkonzentration $c^\ominus = 1 \text{ mol/l}$ definiert.
- Diese Referenz kann man erhalten, wenn man Gl. 27 für die Standardkonzentration auswertet,

$$\mu_A^{\text{ref}}(c^\ominus) = \mu_A^\infty + RT \ln x_A = \mu_A^\infty,$$

da $x_A = 1$ für die Standardkonzentration gilt.

- Man erhält dieses Referenzpotenzial also, indem man das chemische Potenzial μ_A^∞ auf eine Standardkonzentration extrapoliert unter der Annahme, dass es sich auch in diesem Konzentrationsbereich noch ideal verhält.
- $\mu_A^{\text{ref}}(c^\ominus)$ ist nicht das reale chemische Potenzial $\mu_A(c^\ominus)$ bei Standardbedingungen, es ist eine Referenz, die eine einheitliche Beschreibung zulässt.

Wichtig

In Bezug auf diese Referenz werden nun die a_i ermittelt, und man erhält das chemische Potenzial für andere Konzentrationen aus:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ref}} + RT \ln a_i \quad (28)$$

Durch diese Wahl ist insbesondere $a_i = 1$ für den Standarddruck und die Standardkonzentration.

Damit hat man wieder die gleiche Form wie bei den idealen gasförmigen und flüssigen Mischungen, die Korrektur für das reale Verhalten wird durch die Aktivität angegeben. Aktivitäten, bzw. die γ , können durch Abweichungen vom idealen Verhalten bei Mischungen bestimmt werden.

Feststoffe

Für reine Feststoffe bei Standardbedingungen gilt, entsprechend Gl. 24, $a_i = 1$. Wir werden dies bei der Diskussion elektrochemischer Anwendungen verwenden.