

Für reale Gase gilt: $\mu_r(p) = \mu^o + RT \ln\left(\frac{p}{p^o}\right) + RT \ln \varphi$

$$d\mu = V^m dp$$

ideale Gase: $V_i^m = \frac{RT}{p}, \varphi = 1 \left\} \int_{p_1}^{p_2} V_i^m dp = RT \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)\right.$

reale Gase: $V_r^m \left\} \int_{p_1}^{p_2} V_r^m dp = \mu_r(p_2) - \mu_r(p_1) = RT \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) + RT \ln\left(\frac{\varphi_2}{\varphi_1}\right)\right.$

Differenz beider Gleichungen:

$$\int_{p_1}^{p_2} (V_r^m - V_i^m) dp = RT \ln\left(\frac{\varphi_2}{\varphi_1}\right)$$

für $p_1 \rightarrow 0$: ideales Verhalten, d.h. $\varphi_1 = 1$

$$\ln \varphi = \frac{1}{RT} \int_0^p (V_r^m - V_i^m) dp$$

mit $V_i^m = \frac{RT}{p}$ und $V_r^m = \frac{RT}{p} + B$ (Virialansatz mit B 2. Virialkoeffizient)

$$\hookrightarrow \ln \varphi = \frac{B}{RT} p$$

andere Beschreibung mit $V_r^m = \frac{RTz}{p}$ $z = \text{Kompressionsfaktor}$

$$\hookrightarrow \ln \varphi = \int_0^p \frac{(z-1)}{p} dp$$

$$\mu_A(T, p, x_B) = \mu_A^*(T, p_A) + RT \ln\left(\frac{p}{p_A}\right) + RT \ln f_A(p, T, x_B)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p}\right)_{T, n_B} = V_A^m$$

$$\hookrightarrow RT \frac{\partial \ln f_A}{\partial p} + RT \frac{1}{p} = V_A^m$$

$$\ln f_A(p, T, x_B) = \frac{1}{RT} \int \underbrace{(V_A^m - V_{ideal}^m)}_{V_{Exzess}} dp$$

Wieder mit Ansatz $V_A^m = \frac{RT}{p} + B$

$$\hookrightarrow \left(\ln f_A = \frac{B}{RT} p \right)$$

Hier ist B jedoch der 2. Virialkoeffizient für die Mischung von Gasen A & B

$$B = \sum_{i=A}^B \sum_{j=A}^B x_i^g x_j^g B_{ij}$$

mit $B_{AA} = B$ von Reinstoff A

$B_{BB} = B$ von Reinstoff B

$B_{AB} = B$ für WW von A & B

Bestimmung von a_B aus a_A

Gibbs-Duheme: $X_A d\mu_A + X_B d\mu_B = 0$

$$X_A d \ln a_A + X_B d \ln a_B = 0$$

$$\boxed{d \ln a_A = - \frac{X_B}{X_A} \cdot d \ln a_B} \quad (1)$$

$$\frac{d \ln X_A}{d X_A} = \frac{1}{X_A}$$

$$\frac{d \ln X_B}{d X_B} = \frac{1}{X_B}$$

$$d \ln X_A = \frac{d X_A}{X_A}$$

$$\begin{aligned} d \ln X_B &= \frac{1}{X_B} d X_B \\ &= - \frac{d X_A}{X_B} \end{aligned}$$

$$\left\{ \text{da } d X_A = - d X_B \right\}$$

$$\hookrightarrow X_A d \ln X_A = - X_B d \ln X_B$$

und so: $\boxed{d \ln X_A = - \frac{X_B}{X_A} d \ln X_B} \quad (2)$

$$(1) - (2):$$

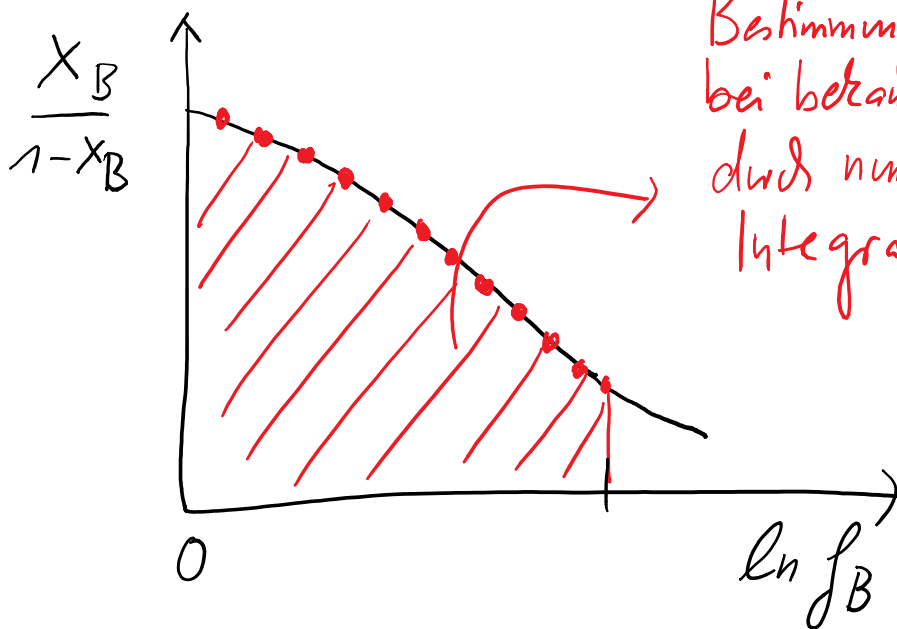
$$d \ln(f_A \cdot X_A) - \cancel{d \ln X_A} =$$

$$= - \frac{X_B}{X_A} \left\{ \cancel{d \ln(f_B X_B)} - \cancel{d \ln X_B} \right\}$$

$$d \ln f_A = - \frac{X_B}{X_A} d \ln f_B = - \frac{X_B}{(1-X_B)} d \ln f_B$$

$$\int_{\ln 1}^{\ln f_A} d \ln f_A = - \int_{\ln 1}^{\ln f_B} \frac{X_B}{1-X_B} d \ln f_B$$

$$\ln f_A = - \int_0^{\ln f_B} \frac{X_B}{1-X_B} d \ln f_B$$



Bestimmung von $\ln f_A$
bei bekanntem $\ln f_B$
durch numerische
Integration

dem aus natürlich

$\ln f_A$
 $\int \frac{X_B}{1-X_B} d \ln f_B$

genauso natürlich
umgekehrt: $\ln f_B = - \int_0^1 \frac{x_A}{1-x_A} dx_A$

Molare Volumina

$$n_A dV_A^m + n_B dV_B^m = 0$$

$$\int_{\text{I}}^{\text{II}} dV_A^m = - \int_{\text{I}}^{\text{II}} \frac{n_B}{n_A} dV_B^m$$

$$V_A^m(\text{II}) - V_A^m(\text{I}) = - \int_{\text{I}}^{\text{II}} \frac{n_B}{n_A} \cdot dV_B^m$$

genauso wie vorher für $\ln f_A$
 → numerische Integration liefert V_A^m bei bekanntem V_B^m

Einfacher ist jedoch oft die Auswertung über Steigungen:

$$n_A dV_A^m + n_B dV_B^m = 0$$

$$dV_A^m = \left(\frac{\partial V_A^m}{\partial n_A} \right)_{p,T} dn_A + \left(\frac{\partial V_A^m}{\partial n_B} \right)_{p,T} dn_B$$

$$dV_B^m = \left(\frac{\partial V_B^m}{\partial n_A} \right)_{p,T} dn_A + \left(\frac{\partial V_B^m}{\partial n_B} \right)_{p,T} dn_B$$

$$n_A \left\{ \left(\frac{\partial V_A^m}{\partial n_A} \right) dn_A + \left(\frac{\partial V_A^m}{\partial n_B} \right) dn_B \right\} + n_B \left\{ \left(\frac{\partial V_B^m}{\partial n_A} \right) dn_A + \left(\frac{\partial V_B^m}{\partial n_B} \right) dn_B \right\} = 0$$

$$+ n_B \left\{ \left(\frac{\partial V_B^m}{\partial n_A} \right) dn_A + \left(\frac{\partial V_B^m}{\partial n_B} \right) dn_B \right\} = 0$$

$$\left[n_A \left\{ \frac{\partial V_A^m}{\partial n_A} \right\} + n_B \left\{ \frac{\partial V_B^m}{\partial n_A} \right\} \right] dn_A$$

$$\left[n_A \left\{ \frac{\partial V_B^m}{\partial n_B} \right\} + n_B \left\{ \frac{\partial V_B^m}{\partial n_B} \right\} \right] dn_B = 0$$

$$\hookrightarrow n_A \left(\frac{\partial V_A^m}{\partial n_A} \right)_{P,T} + n_B \left(\frac{\partial V_B^m}{\partial n_A} \right) = 0$$

$$X_A \left(\frac{\partial V_A^m}{\partial X_A} \right)_{P,T} = - (1 - X_A) \left(\frac{\partial V_B^m}{\partial X_A} \right)_{P,T}$$

\hookrightarrow Steigung von $V_A^m(X_A)$

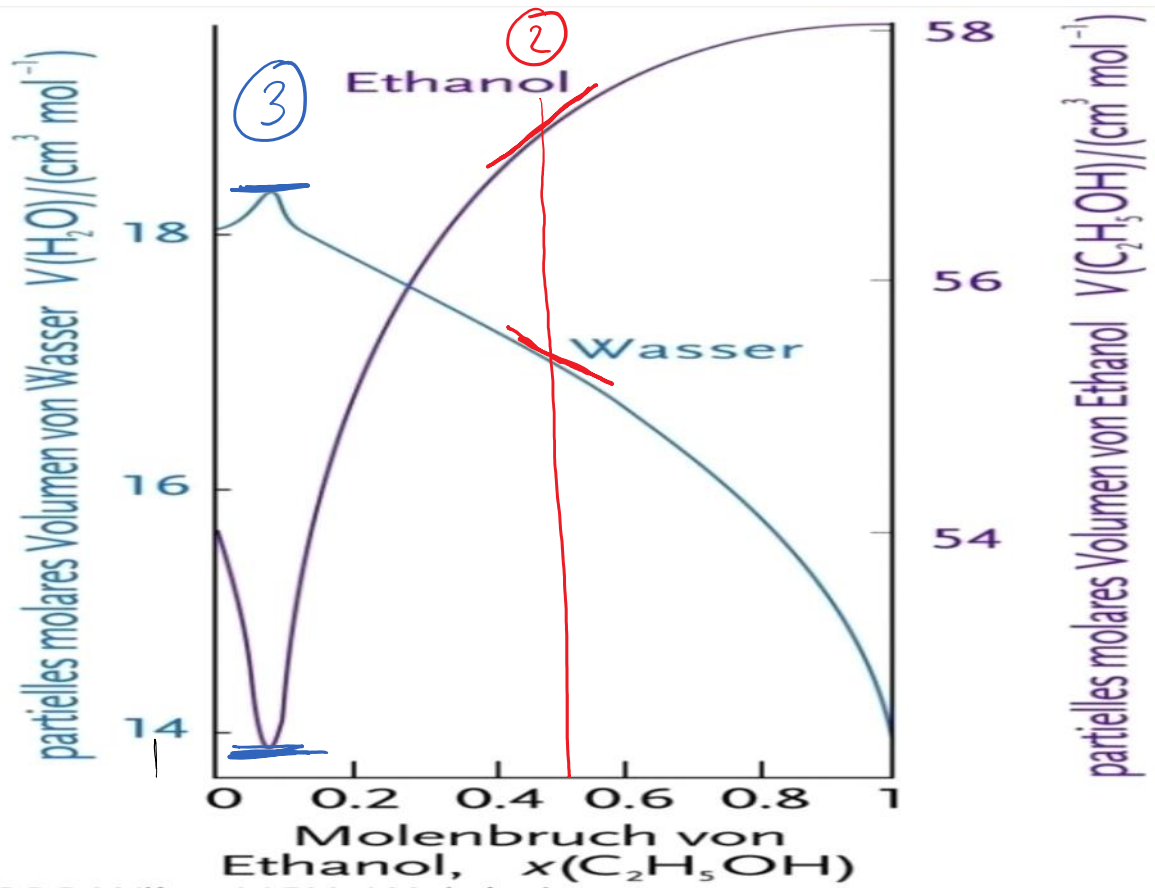
① Steigung von V_A^m und V_B^m haben für gegebenes X_A unterschiedliches Vorzeichen

② falls $X_A = 0.5 \rightarrow 1 - X_A = 0.5$
Betrag beider Steigungen ist gleich

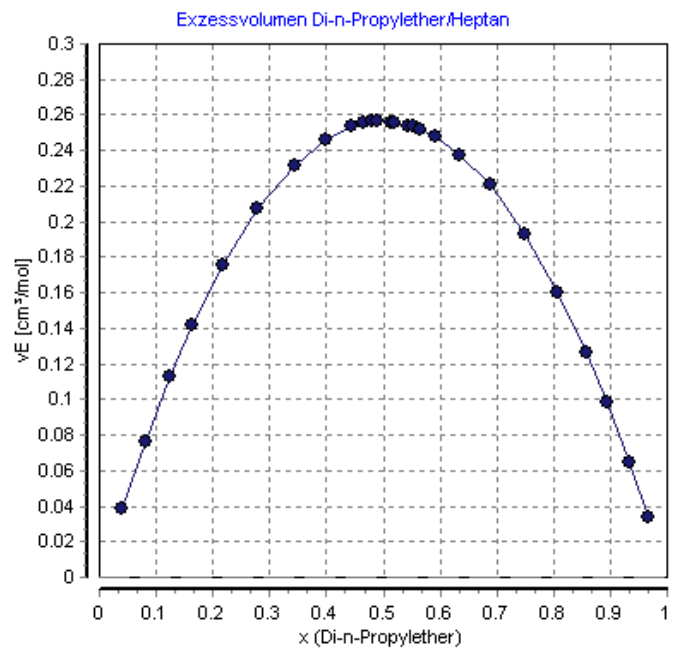
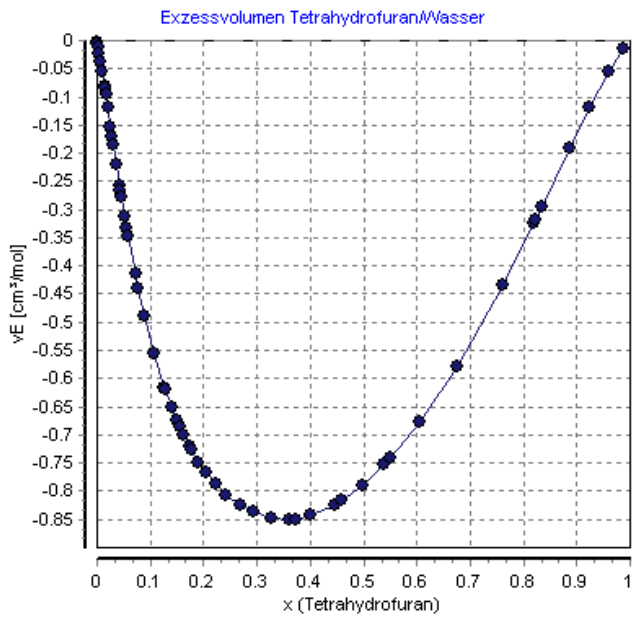
③ falls V_A^m Maximum oder Minimum für X_A besitzt, ist dort die

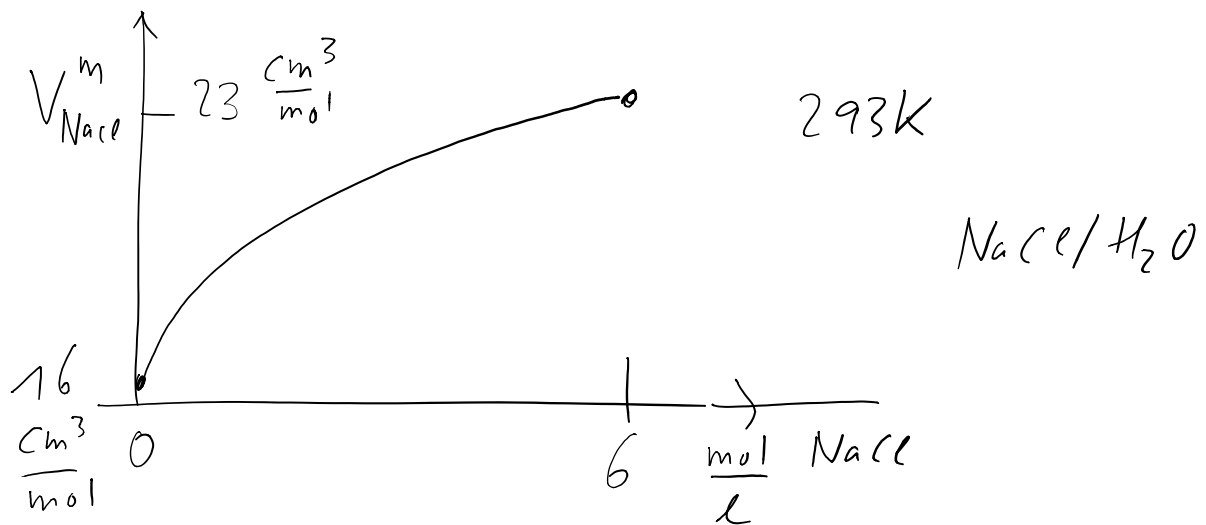
Steigung $\frac{dV_B^m}{dX_A}$ ebenfalls = 0

Beispiele



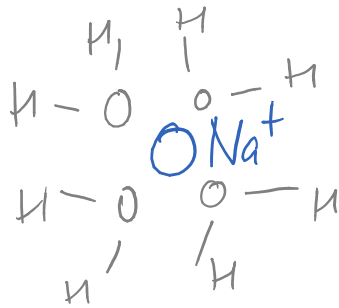
© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
 Atkins / Physikalische Chemie
 ISBN: 3-527-31546-2 Abb-05-01





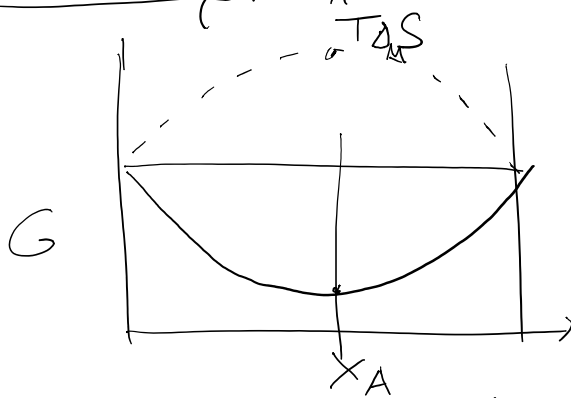
$$V_{NaCl}^m \text{ Satz} = 26.9 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} > V_{NaCl}^m \text{ in Lösung!}$$

Durch Hydrathülle der Ionen dichtere Packung
als in reinem H₂O



4-5 H₂O pro Ion
bei gesättigten Lösungen
keine vollständige Hydrathülle
↳ größeres V_{NaCl}^m

ideale Mischungen, $\Delta_m H = 0$, $\Delta_m V = 0$ (A-A = A-B = B-B) WW



$$\Delta_m S = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

für reale Mischungen (WW A-B \neq WWA-A, WW B-B)

gilt dies nicht mehr.

Reguläre Mischungen $\Delta_m H \neq 0$ aber $\Delta_m S$ immer noch wie für ideale Mischungen

Zusatzterm $H_{\text{exzess}} = e \cdot \frac{n_A \cdot n_B}{n} = e \frac{n_A \cdot n_B}{n_A + n_B}$

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{n_B} = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial n_A} \right)_{n_B}}_{\substack{\text{Zusatzterm} \\ \text{für reale} \\ \text{Mischung} \\ \sim RT \ln f_A}} - T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial n_A} \right)_{n_B}}_{\substack{\text{wie vorher für ideale} \\ \text{Mischung}}}$$

$$RT \ln f_A = e \frac{n_B (n_A + n_B) - n_A n_B}{(n_A + n_B)^2} = e \frac{n_B^2}{n^2} = e X_B^2$$

$$\boxed{\ln f_A = \frac{e}{RT} \{1 - X_A\}^2}$$

$$\text{oder: } f_A = \exp \left\{ \frac{e}{RT} (1 - X_A)^2 \right\}$$

Reale Raoult'sche Gesetze

Einsetzen von $f_A = \exp \left\{ \frac{e}{RT} (1-x_A)^2 \right\}$ in die Raoult-Gleichungen für reale Mischungen: ($P_A^* = P_B^* = 1$)

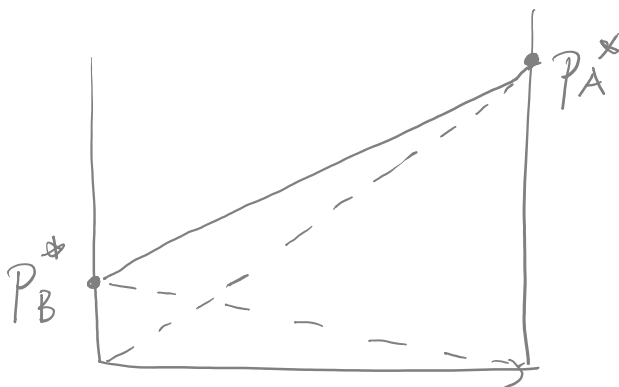
$$\exp \left\{ \frac{e}{RT} (1-x_A^\alpha)^2 \right\} x_A^\alpha P_A^*(T) = x_A^\beta \cdot P$$

$$\exp \left\{ \frac{e}{RT} (x_A^\alpha)^2 \right\} (1-x_A^\alpha) P_B^*(T) = (1-x_A^\beta) P$$

Summe beider Gleichungen:

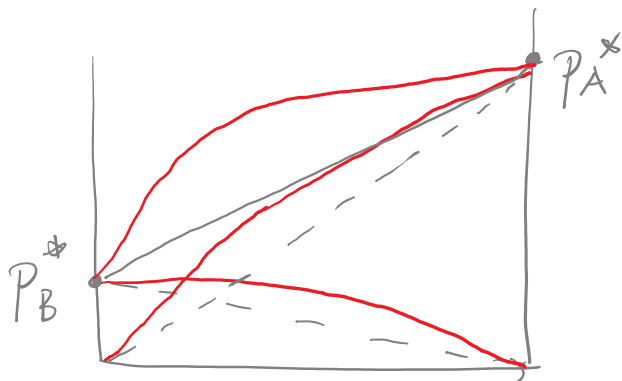
$$\exp \left\{ \frac{e}{RT} (1-x_A^\alpha)^2 \right\} x_A^\alpha P_A^* + \exp \left\{ \frac{e}{RT} (x_A^\alpha)^2 \right\} (1-x_A^\alpha) P_B^* = P$$

$e=0$: ideale Mischung $\rightarrow x_A^\alpha P_A^* + (1-x_A^\alpha) P_B^* = P$ Raoult

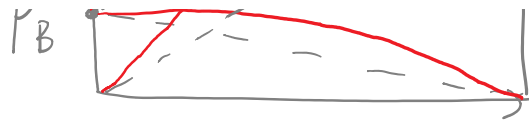


$$e > 0 \rightarrow \exp \left\{ \frac{e}{RT} (1-x_A^\alpha)^2 \right\} \cdot x_A^\alpha > x_A^\alpha \text{ für } 0 < x_A^\alpha < 1$$

$$\exp \left\{ \frac{e}{RT} (x_A^\alpha)^2 \right\} (1-x_A^\alpha) > x_A^\alpha \quad "$$

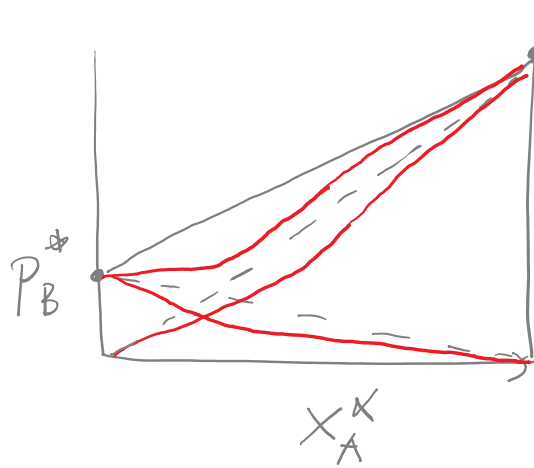


Destabilisierung von Flüssigphase



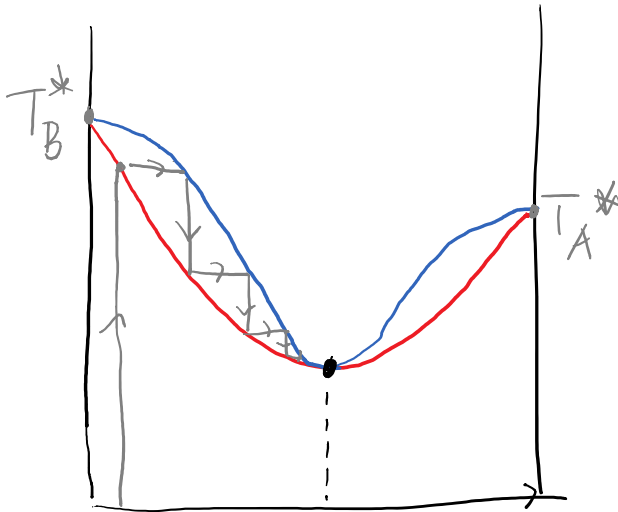
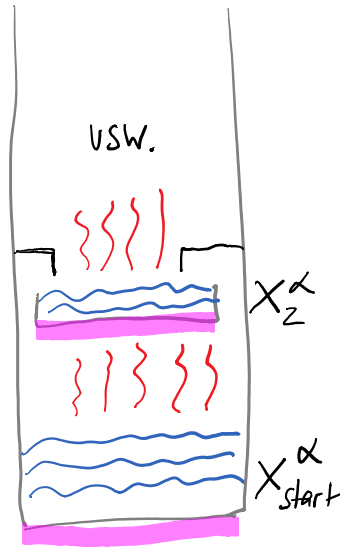
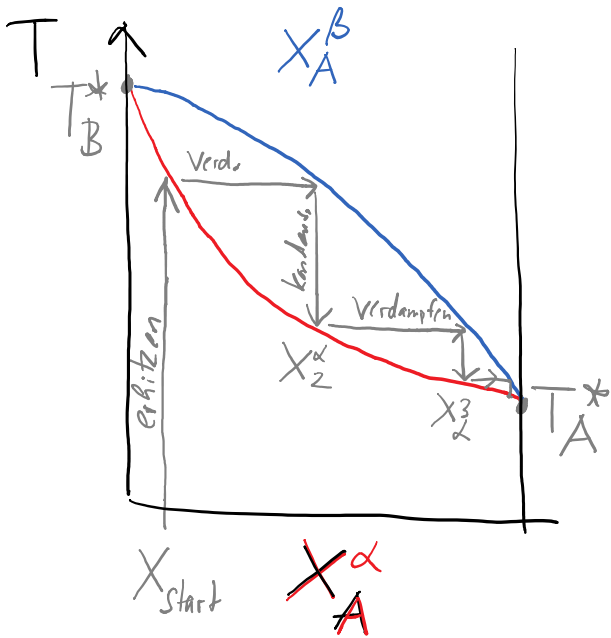
$$e < 0 \leadsto \exp\left\{\frac{e}{RT}(1-x_A^\alpha)^2\right\} \cdot x_A^\alpha < x_A^\alpha \quad 0 < x_A^\alpha < 1$$

$$\exp\left\{\frac{e}{RT}x_A^{\alpha 2}\right\} \cdot (1-x_A^\alpha) < (1-x_A^\alpha) \quad "$$



Stabilisierung der
Flüssigphase

Destillation



$e \gg 0, T_B^* \approx T_A^*$

Im Azeotropen Punkt berühren sich Siede & Kondensationskurve
Gasphase + Flüssigphase gleiche Zusammensetzung

Trennung nur bis

$X_A^\alpha = X_{Azeotrop}^\alpha$
möglich

Azeotroper Punkt $X_{Azeo}^\alpha = X_{Azeo}^\beta$

Bsp: $H_2O/Ethanol$
Azeotroper Gemisch für 4% H_2O
 $T_{Siede}^{Azeo} = 78^\circ C$