

6.3. Die Grenzfläche Flüssigkeit/Gas

(gemeint ist die physikalische Grenzfläche, so wie eine Oberfläche im Kontakt mit einer Flüssigkeit oder einem Gas sein kann)

Oberflächen wollen möglichst klein sein → maximale Anzahl Teilchen im Inneren → Flüssigkeiten bilden Tropfen aus!

Def.: Die Arbeit, die notwendig ist, um die Oberfläche σ einer Probe um $d\sigma$ zu verändern ist

$$dw = \gamma d\sigma$$

wobei γ als Oberflächenspannung bezeichnet wird.

Table 16C.1* Surface tensions of liquids at 293 K, $\gamma/(\text{mN m}^{-1})$

	$\gamma/(\text{mN m}^{-1})$
Benzene	28.88
Mercury	472
Methanol	22.6
Water	72.75

* More values are given in the *Resource section*. Note that $1 \text{ N m}^{-1} = 1 \text{ J m}^{-2}$.

Bildet sich eine Gasblase in einer Flüssigkeit, herrscht in ihr, zusätzlich zum Außendruck, der Kapillardruck $2\gamma/r$:

$$p_{\text{in}} = p_{\text{ex}} + 2\gamma/r \quad (\text{Young-Laplace-Gleichung})$$

mit r = Krümmungsradius des Bläschens.

Satz: Der Dampfdruck einer Flüssigkeit, die in Form von Tropfen mit dem Radius r vorliegen, folgt der Kelvin-Gleichung:

$$p = p^* \exp(2\gamma V_m / rRT)$$



Thomas Young, 1773 – 1829, Mediziner und Physiker (z.B. Doppelspalt, Youngscher Modul)



Pierre-Simon Laplace, 1749-1827, Mathematiker, Physiker etc. (Astronomie, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Laplace-Operator u.v.m.)

7. Mischungen

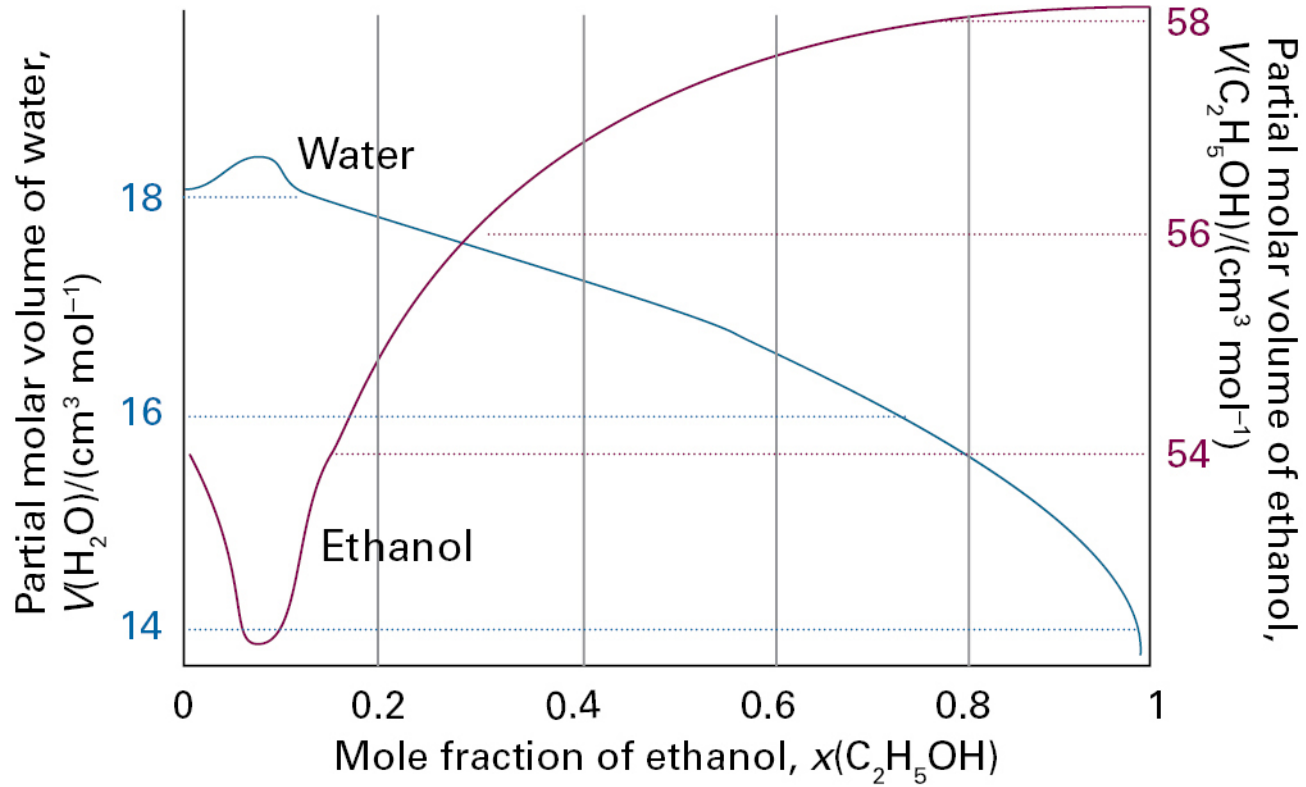
7.1. Partielle molare Größen

7.1.1. Das partielle molare Volumen

Def.: Das partielle molare Volumen einer Mischungskomponente A ist definiert als die Volumenänderung der Mischung, die bei Zugabe eines Mols A zu einem großen Überschuß der anderen Komponente auftritt.

Bsp.: Zugabe von einem Mol H_2O zu viel H_2O \rightarrow Zunahme des Volumens um 18 cm^3 .

Zugabe von einem Mol H_2O zu viel Ethanol \rightarrow Zunahme des Volumens um lediglich 14 cm^3 .



Def.: Formal wird das partielle molare Volumen V_J einer Mischungskomponente J definiert als:

$$V_J = \left(\frac{\partial V}{\partial n_J} \right)_{p, T, n'}$$

mit n_J = Stoffmenge von J

n' : alle anderen Stoffmengen werden konstant gehalten

(das ist also die Steigung des Graphen des Gesamtvolumens als Funktion der Stoffmenge n_J bei $T, p, n' = \text{konst.}$)

Anmerkung: partielle molare Volumina können negativ sein (MgSO₄ in Wasser → Abnahme des Volumens um 1.4 cm³/mol, weil freie Ionen hydratisiert werden und die Struktur des Wassers dadurch teilweise zerstört wird).

7.1.2. Partielle molare Freie Enthalpien

Das Konzept der partiellen molaren Größen kann auf alle extensiven Zustandsgrößen angewendet werden.

$$\sum_j n_j d\mu_j = 0$$

Gibbs – Duhem – Gleichung

Also: Die chemischen Potentiale der Bestandteile einer Mischung können sich nicht unabhängig voneinander ändern!



Pierre Maurice Marie Duhem (1861 – 1916)

Wenn in einem binären Gemisch das chemische Potential eines Bestandteils steigt, muss das Potential der anderen Komponente abnehmen:

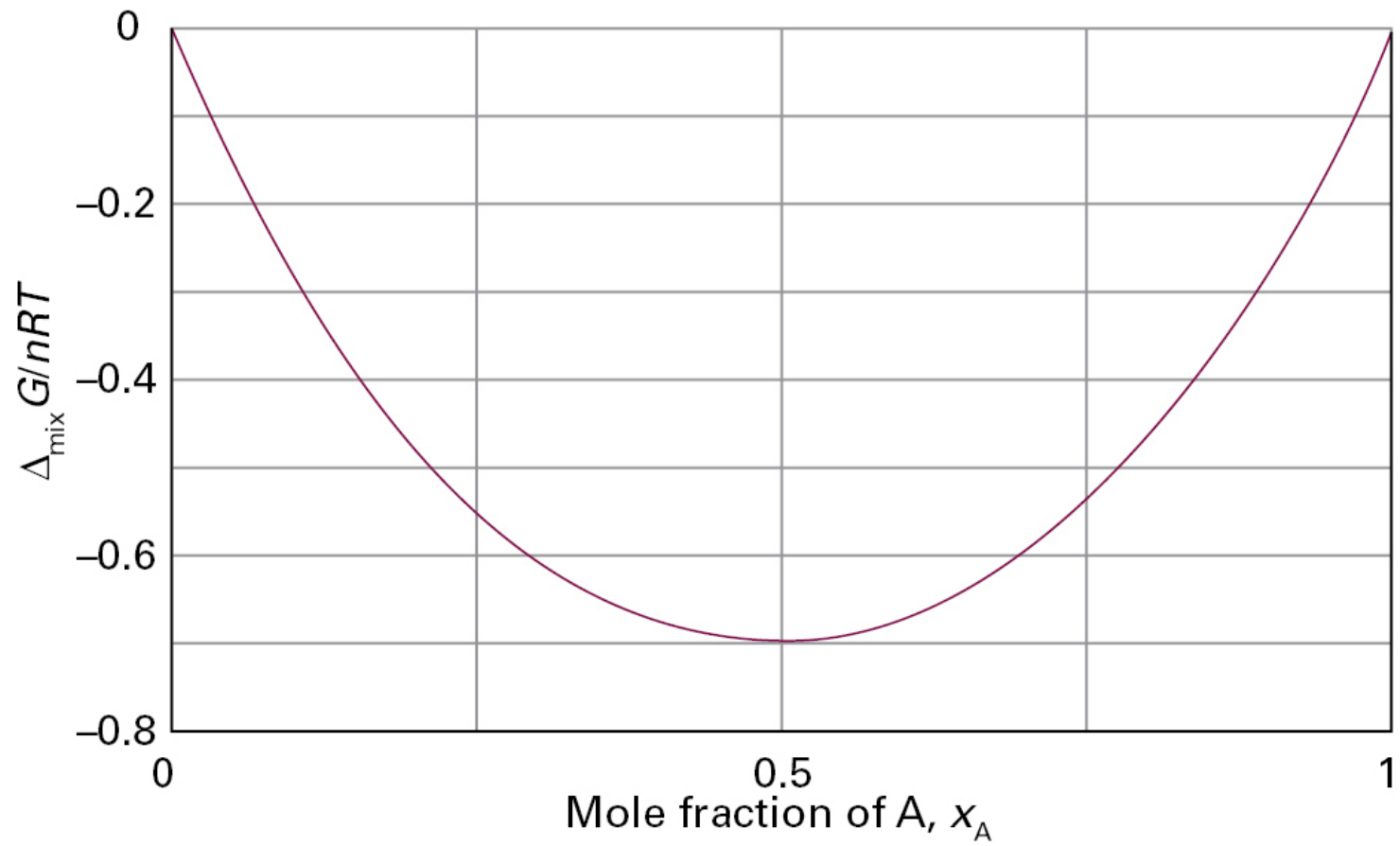
$$d\mu_B = -(n_A/n_B)d\mu_A$$

(gilt für alle anderen partiellen molaren Größen ebenfalls!)

7.2. Die Thermodynamik von Mischphasen

7.2.1. Gase

Zwei ideale Gase in zwei Behältern mit Stoffmengen n_A und n_B , T und p werden gemischt (spontan verlaufender Vorgang), daher muß $\Delta_{\text{mix}}G$ negativ sein!



7.2.2. Flüssigkeiten

Def.: Ideale Mischungen von Flüssigkeiten (ideale Lösungen) zeichnen sich dadurch aus, dass sie dem Raoult'schen Gesetz gehorchen:

$$p_A = x_A p_A^*$$

wobei p_A der Dampfdruck von A in der Gasphase ist, x_A der Molenbruch von A in der Flüssigkeitsmischung und p_A^* der Dampfdruck der reinen Substanz A ist.

Def.: Ideal verdünnte Lösungen nennt man solche Mischungen, in denen die in geringerer Konzentration vorliegende Komponente dem Henryschen Gesetz folgt:

$$p_B = x_B K_B$$



François Marie Raoult (1830 – 1901)



William Henry (1774 – 1836)

7.3. Kolligative Eigenschaften

(lateinisch: colligatio = Zusammenfassung)

Wird einem flüssigen Lösungsmittel ein gelöster Stoff beigegeben, sinkt das chemische Potential des Lösungsmittels. Dies führt zu Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung.

7.3.1. Die Siedepunktserhöhung

(unter der Voraussetzung, dass der gelöste Stoff B nicht flüchtig ist, also nicht zum Dampfdruck beiträgt):

7.3.2. Die Gefrierpunktserniedrigung

(unter der Voraussetzung, dass der gelöste Stoff B im festen Lösungsmittel A nicht löslich ist):

7.3.3. Osmose

(griechisch: osmos = der Stoß, das Stoßen)



Wilhelm Friedrich Philipp Pfeffer (1845 – 1920, Botaniker)



Jacobus Henricus van 't Hoff (1852 - 1911, erster Nobelpreis für Chemie (1901))

7.4. Aktivitäten

Erinnerung: Fugazität (6.1.1.) so eingeführt, dass das Verhalten realer Gase als Abweichung vom Verhalten idealer Gase beschreibbar ist

7.4.1. Die Aktivität des Lösungsmittels

Def.: Um die Abweichung des Verhaltens eines Lösungsmittel vom idealen (Raoultischen) Verhalten zu beschreiben, ersetzt man in

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

den Molenbruch x_A durch den „effektiven“ Molenbruch a_A , der Aktivität genannt wird.

7.4.2. Die Aktivität des gelösten Stoffes

Def.: Das chemische Standardpotential μ^\dagger eines gelösten Stoffes B, der dem Henryschen Gesetz gehorcht, ist definiert als:

$$\mu_B^\dagger = \mu_B^* + RT \ln(K_B/p_B^*) \quad \rightarrow \quad \mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln x_B$$

Für reale Lösungen:

Def.: Um die Abweichung vom ideal verdünnten Verhalten eines gelösten Stoffes (Henrysches Gesetz) zu beschreiben, ersetzt man in

$$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln x_B$$

den Molenbruch x_B durch die Aktivität a_B mit $a_B = p_B/K_B$

$$\rightarrow \mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln a_B$$