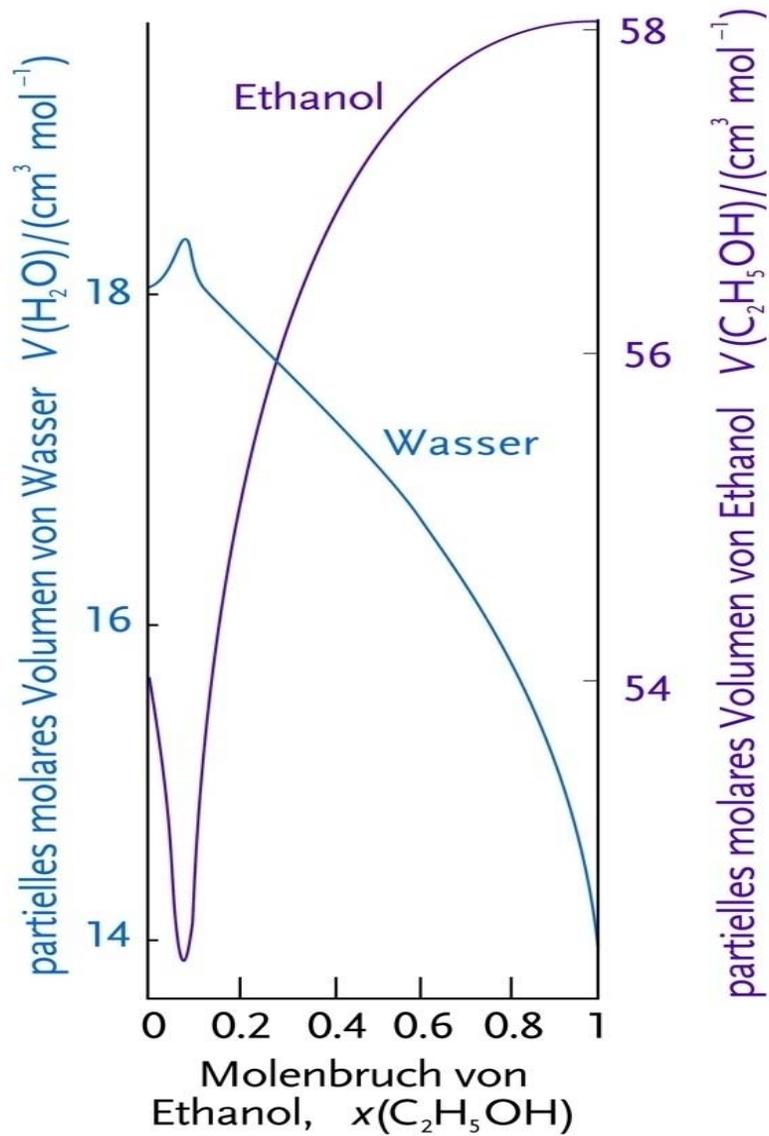
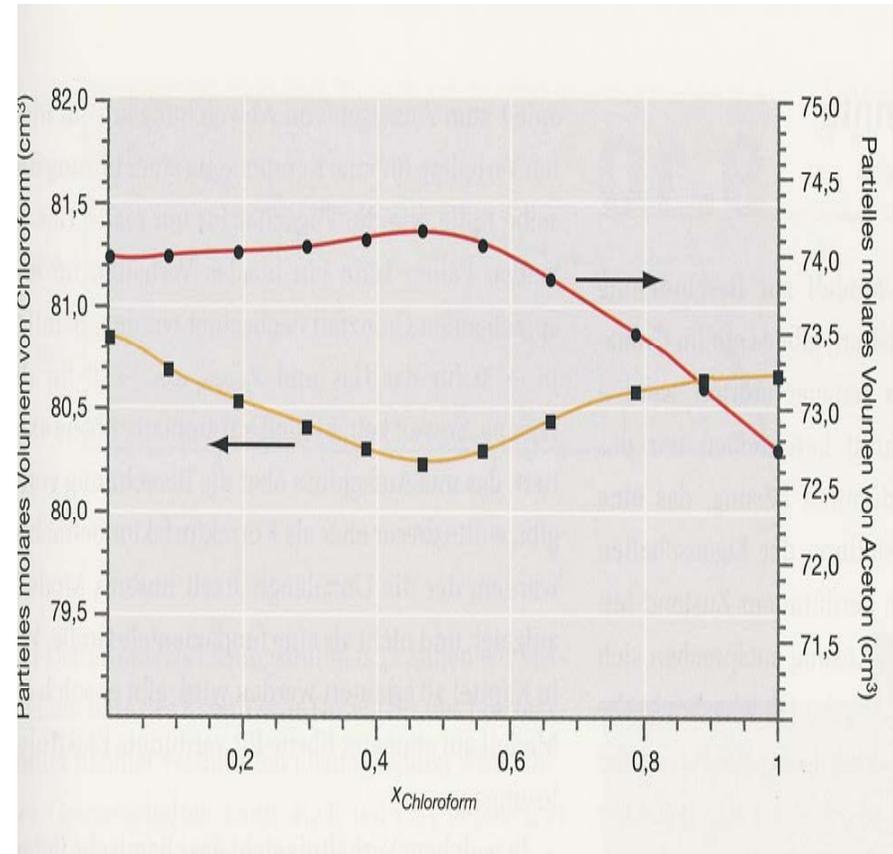


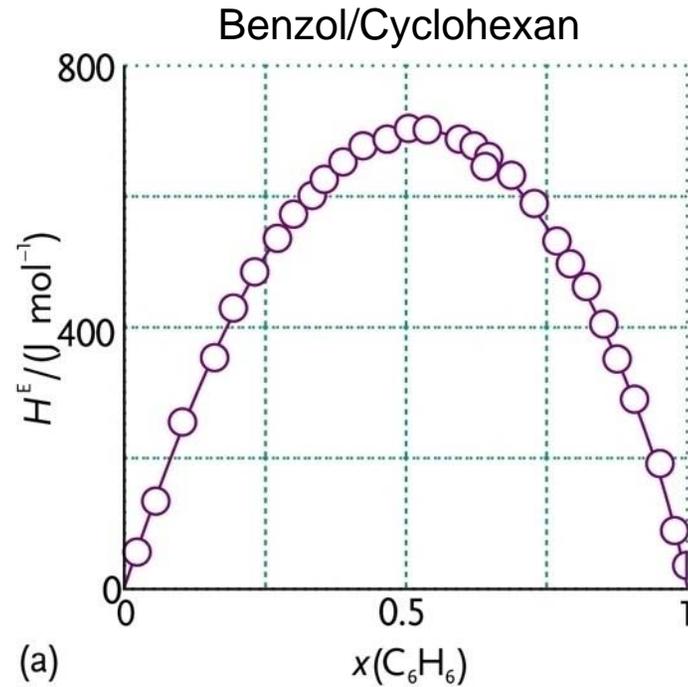
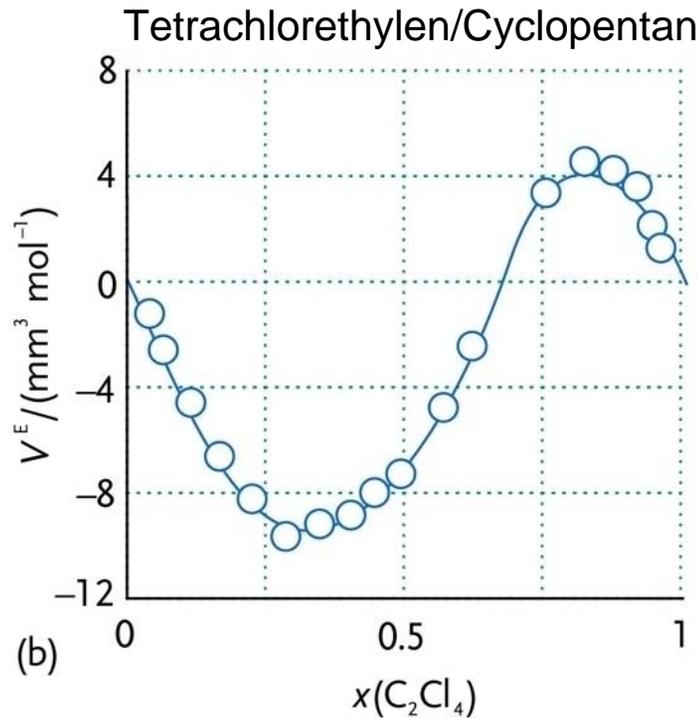
Partielle molare Volumina



Chloroform/Aceton



Exzessgrößen



$$\begin{aligned} \Delta V^E &= \Delta V_{\text{Mix}}(\text{real}) - \Delta V_{\text{Mix}}(\text{ideal}) = \\ &= n_1(\bar{V}_1^0 - V_{m,1}^0) + n_2(\bar{V}_2^0 - V_{m,2}^0) \\ &= n_1\Delta V_1^E + n_2\Delta V_2^E \end{aligned}$$

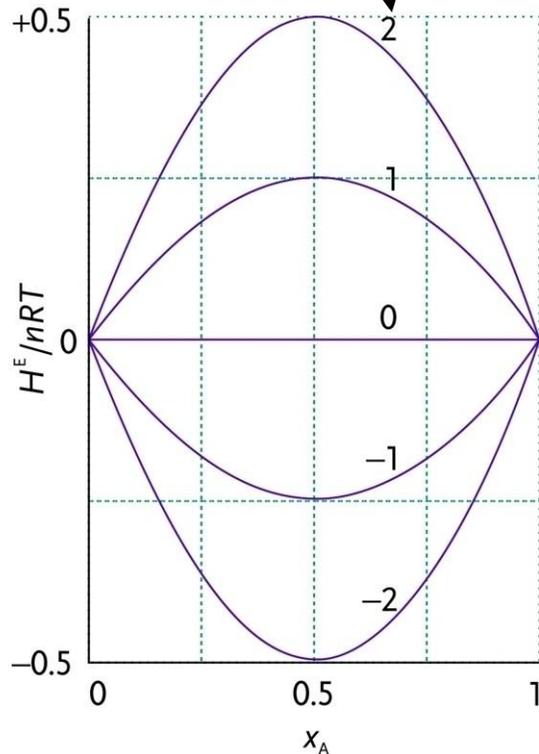
$$\begin{aligned} \Delta H^E &= \Delta H_{\text{Mix}}(\text{real}) - \Delta H_{\text{Mix}}(\text{ideal}) = \\ &= n_1\Delta H_1^E + n_2\Delta H_2^E \end{aligned}$$

Modell der regulären Lösung

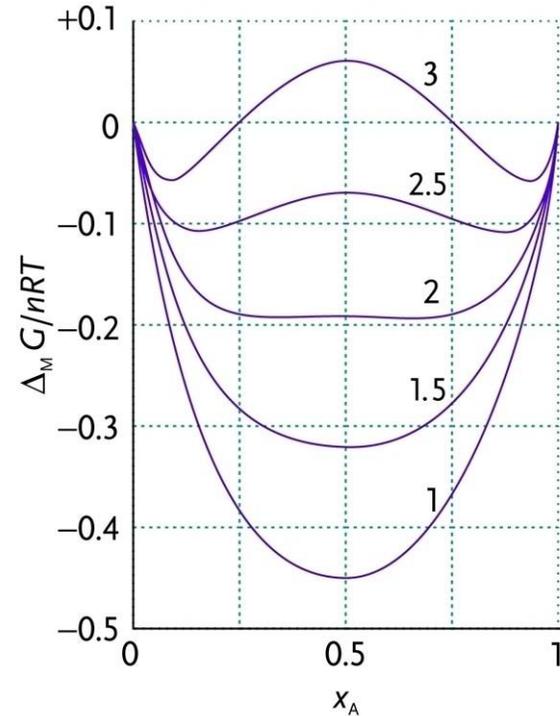
$$\Delta S^E = 0$$

$$\Delta H^E = n\beta RT x_A x_B$$

$$\Delta_M G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \beta x_A x_B)$$

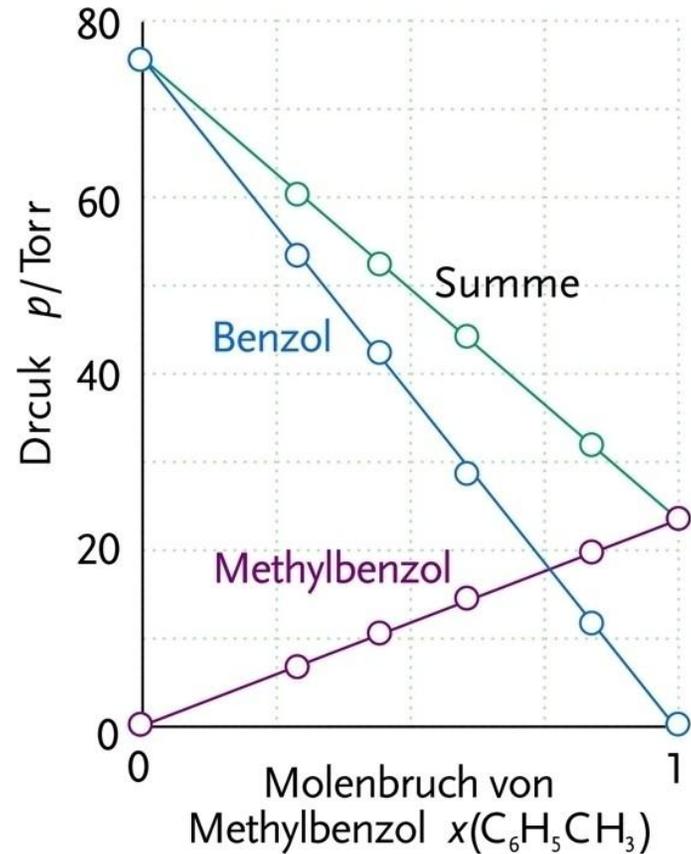
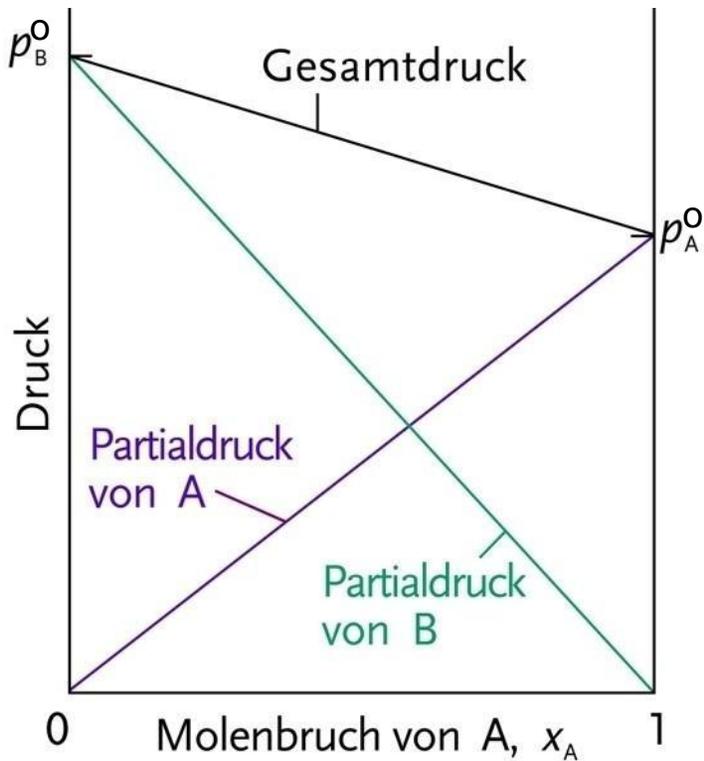


$$\beta \propto \epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})$$



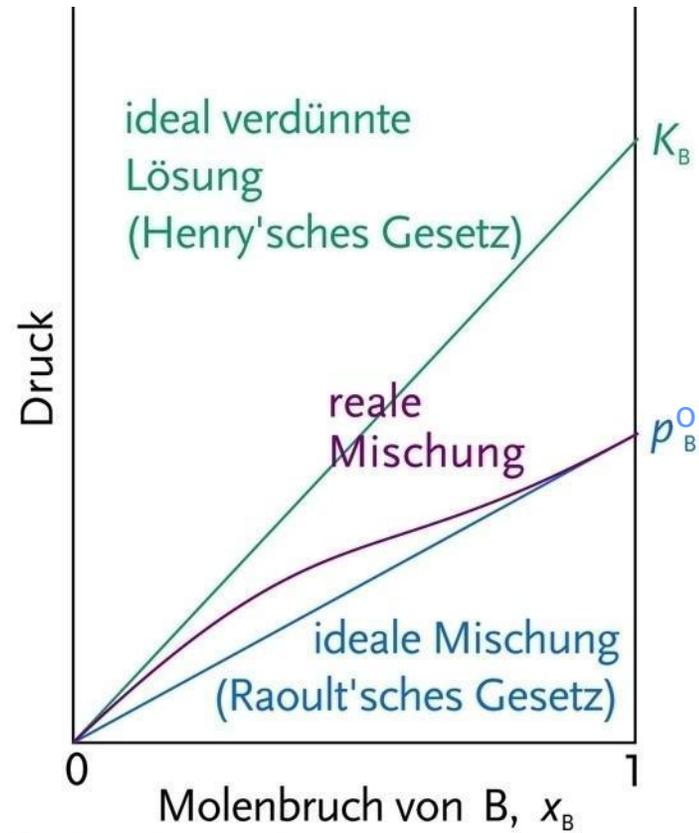
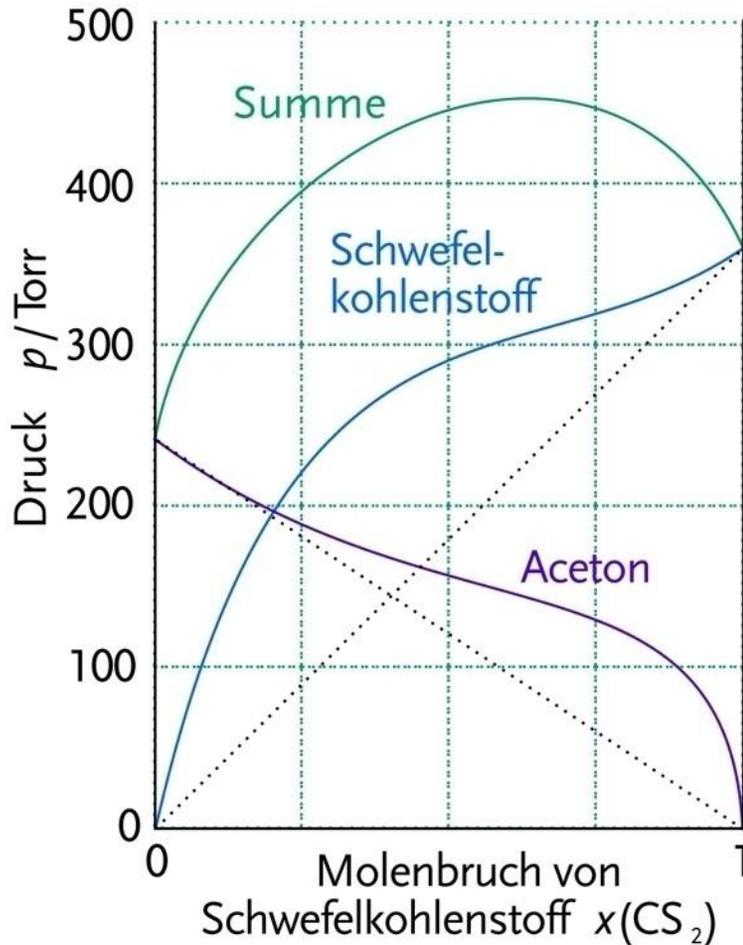
$\Delta_M G > 0 \Rightarrow$ Entmischung

Dampfdruck über idealen Mischungen

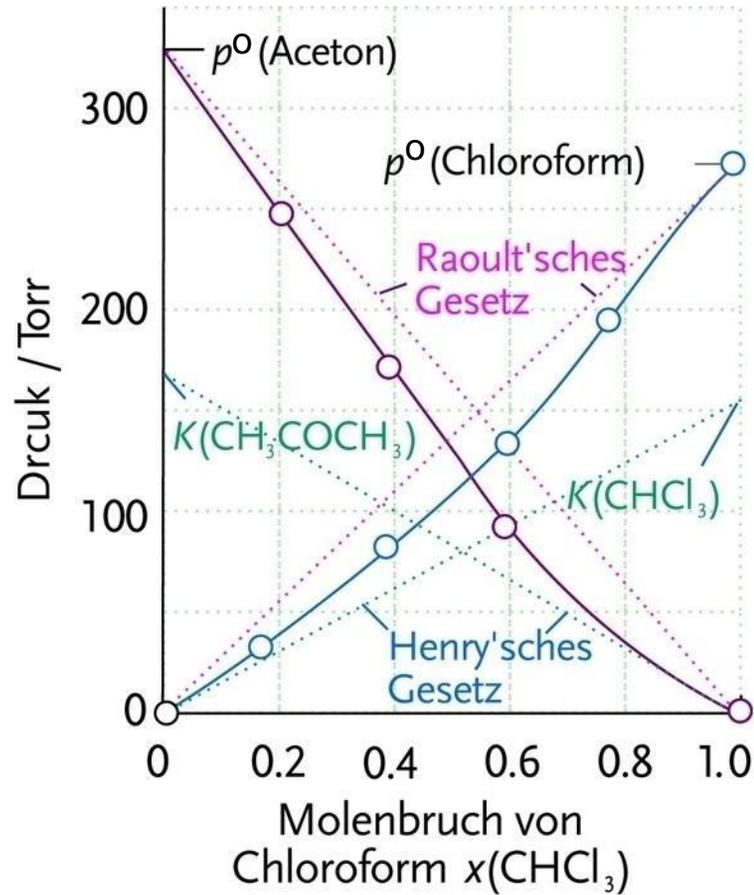


Raoult: $p_A = x_A p_A^o$ $p_B = x_B p_B^o$ $p = p_A + p_B$

Dampfdruck über realen Mischungen



Dampfdruck über realen Mischungen



Aktivität und Dampfdruck – Modell der regulären Lösung

Reguläre Lösung:

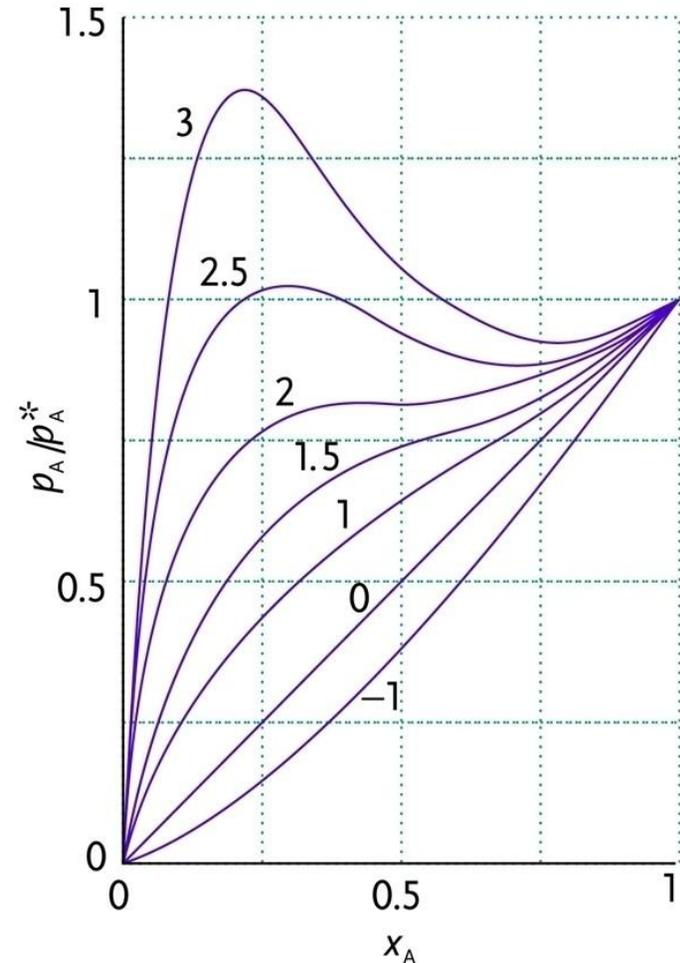
$$\Delta S^E = 0$$

$$\Delta H^E = \Delta_M H = nRT\beta x_A x_B$$

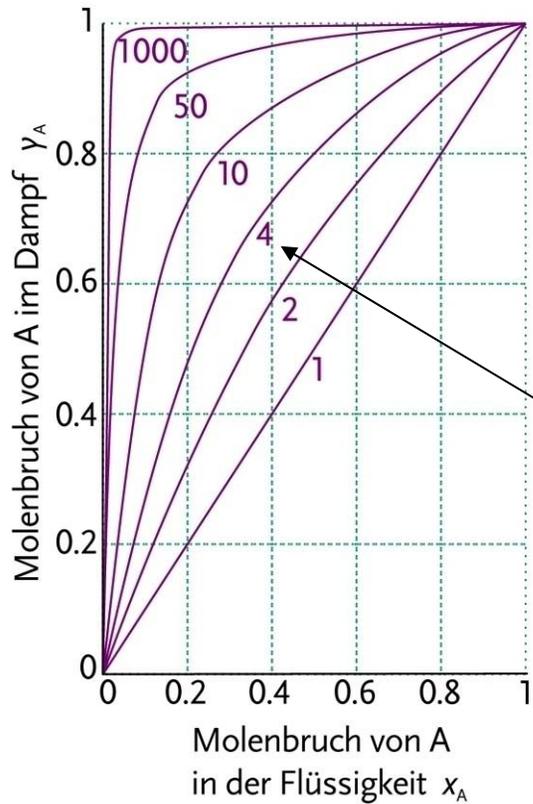
$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta_M G &= nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \beta x_A x_B) = \\ &= nRT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \ln f_A = \beta x_B^2 \Rightarrow a_A = x_A e^{\beta(1-x_A)^2}$$

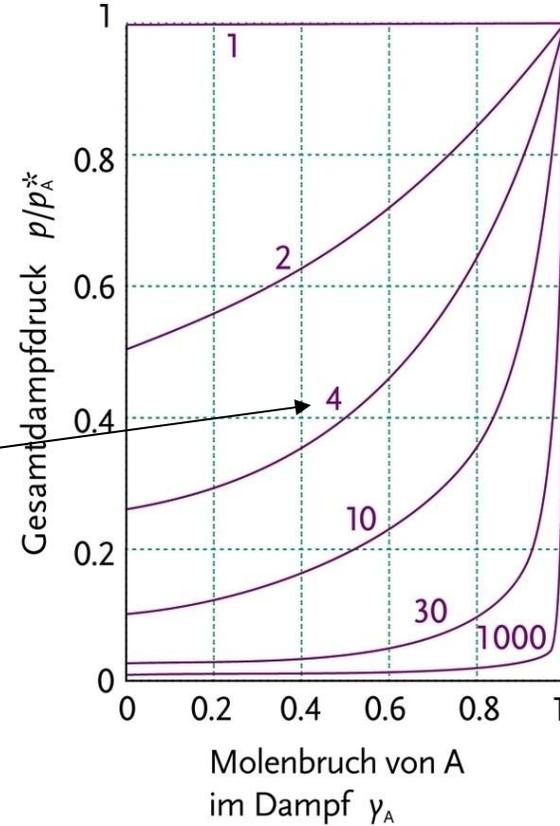
$$\Rightarrow p_A(\text{real}) = a_A p_A^o = x_A e^{\beta(1-x_A)^2} p_A^o$$



Dampfdruckdiagramm binärer Mischungen



$$\frac{p_A^o}{p_B^o}$$

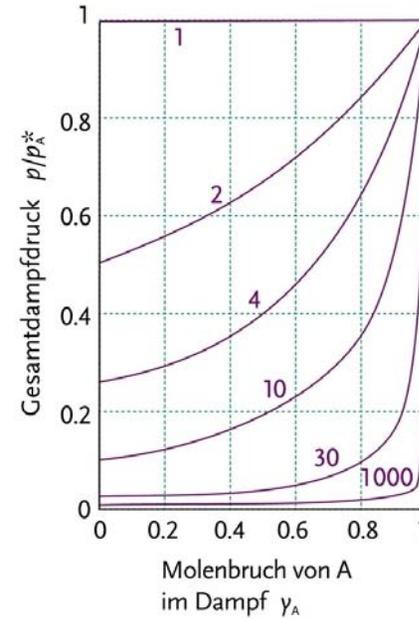
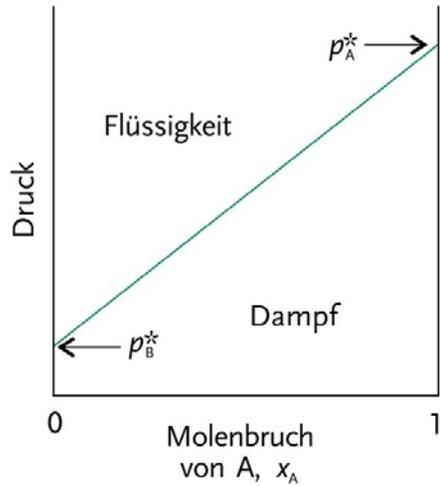


$$y_A = \frac{x_A p_A^o}{p_B^o + x_A (p_A^o - p_B^o)}$$

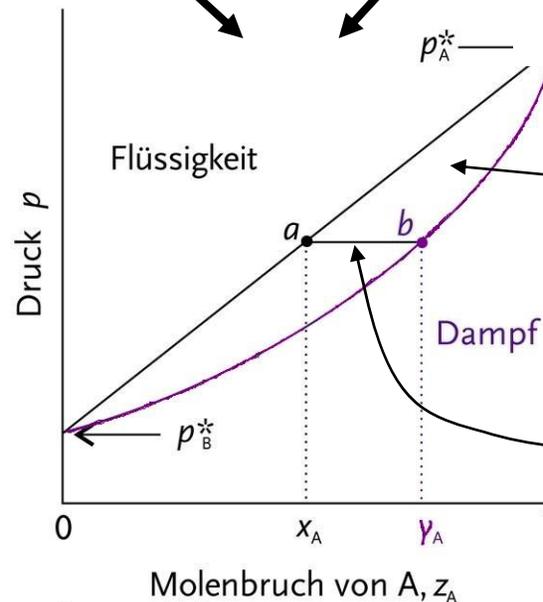


$$p_{ges} = \frac{p_A^o p_B^o}{p_A^o + (p_B^o - p_A^o) y_A}$$

Dampfdruckdiagramm binärer Mischungen



Dampfdruckdiagramm:
 $z = x_A = y_A =$
 Zusammensetzung



Zwei-Phasen-
Gebiet

Konnode
(engl.: tie-line)

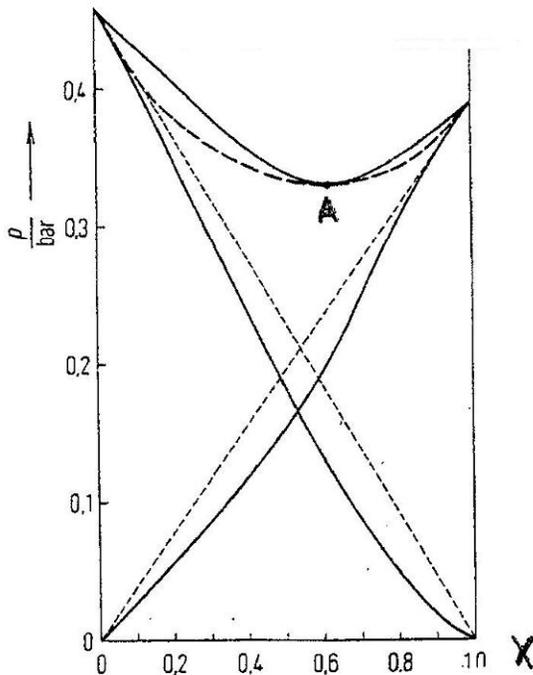
Dampfdruckdiagramm binärer Mischungen

Bsp: $f_1 < 1, f_2 < 1,$

Dampfdruckminimum

Beispiel: Propanon/ CHCl_3

$T = 308 \text{ K}$

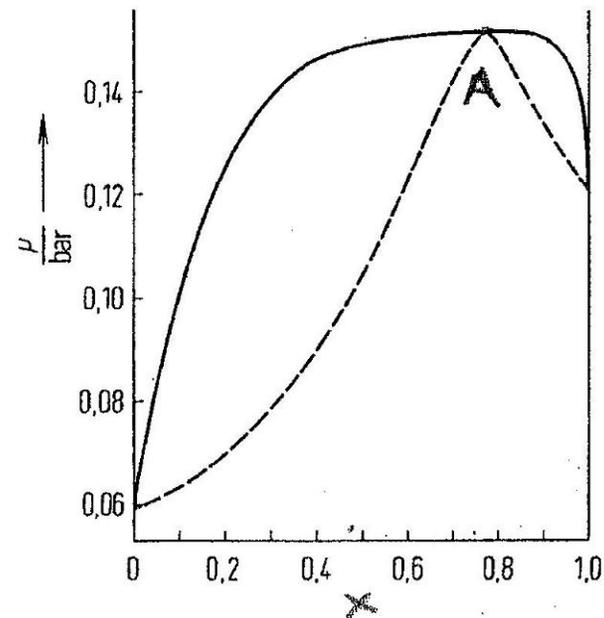


$f_1 > 1, f_2 > 1$

Dampfdruckmaximum

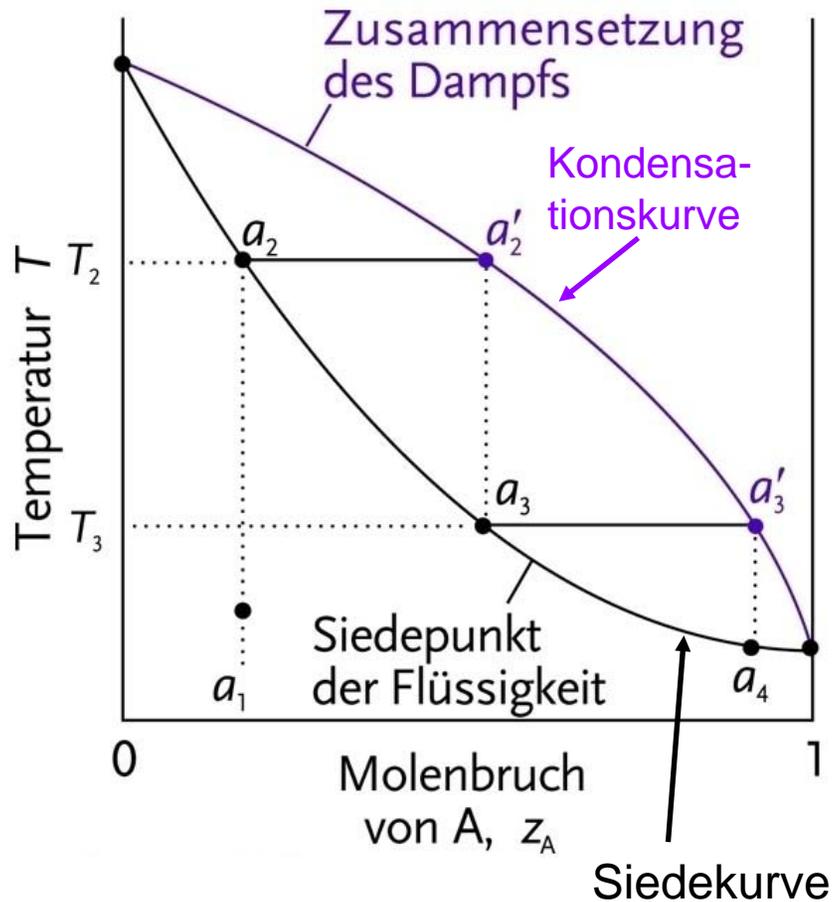
Beispiel: Ethanol/ CCl_4

$T = 293 \text{ K}$



A = Azeotroper Punkt (= Azeotrop): Zusammensetzung von Gasphase und Flüssigkeit identisch.

Siedediagramm binärer Mischungen



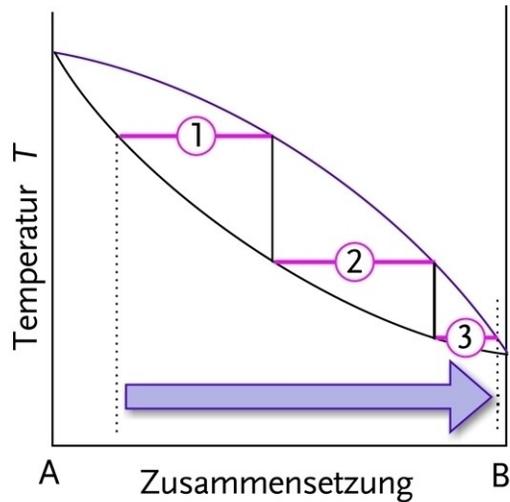
Destillation: ein Siede- und Kondensations-schritt ($a_1 \rightarrow a_2 \rightarrow a'_2 \rightarrow a_3$)

Trennung einer flüchtigen Flüssigkeit von einem nicht flüchtigen, gelösten Stoff oder von einem Feststoff

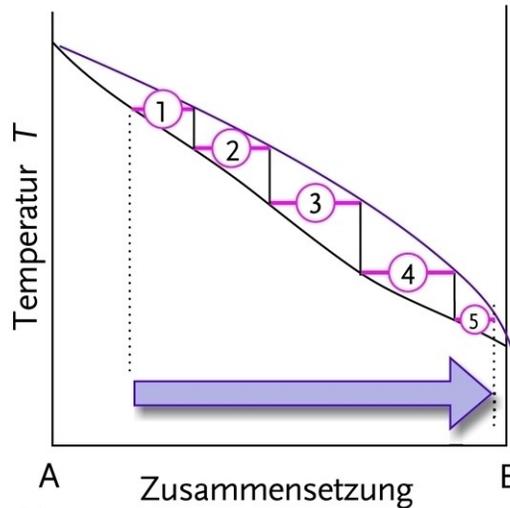
Rektifikation

Rektifikation = Abfolge von Siede- und Kondensations-
schritten zur Auftrennung von Mischungen mehrerer
flüchtiger Flüssigkeiten

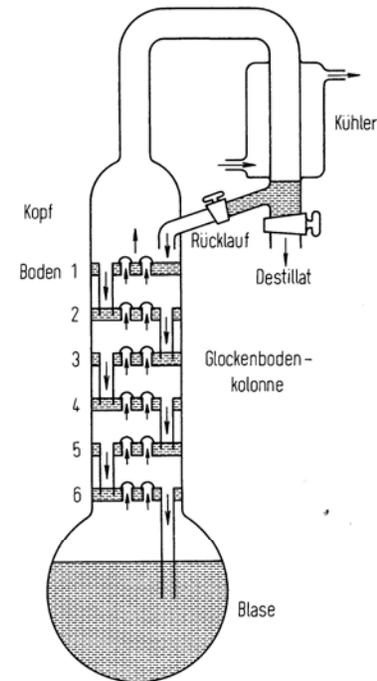
Rektifizier-Kolonnen:



(a)

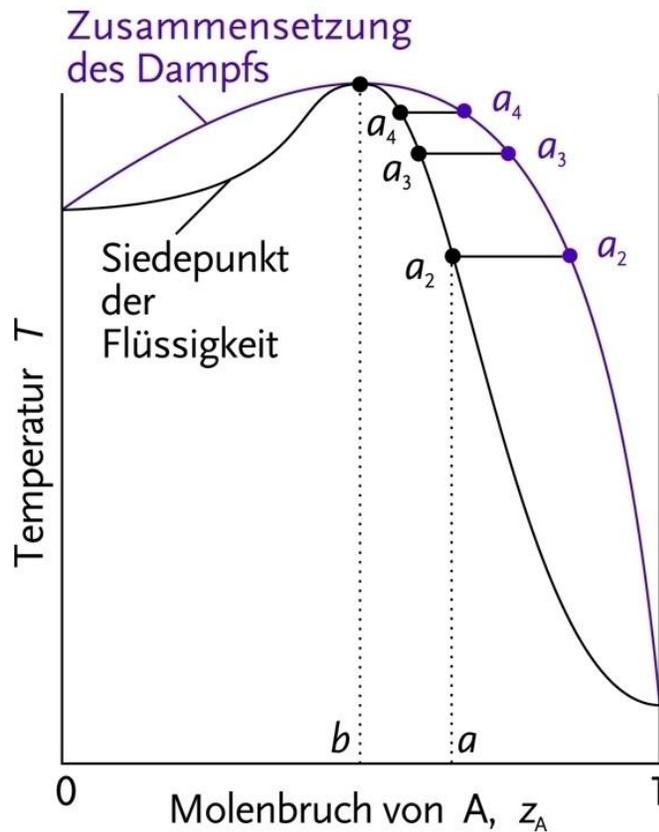


(b)

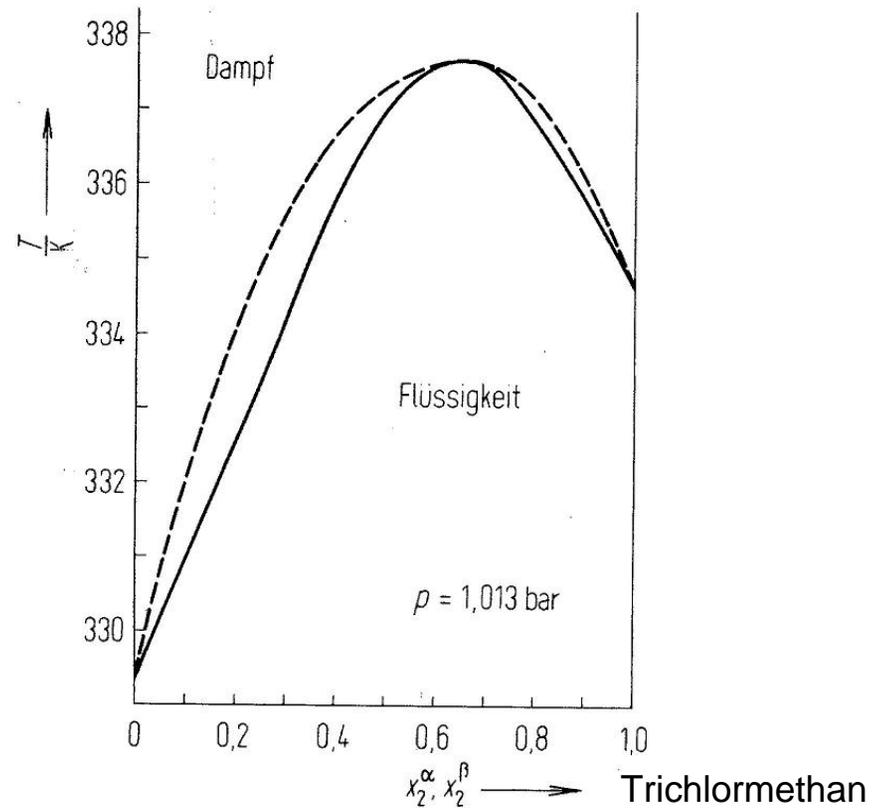


Trennleistung \leftrightarrow Zahl der theoretischen Böden

Siedediagramm mit Siedepunktsmaximum

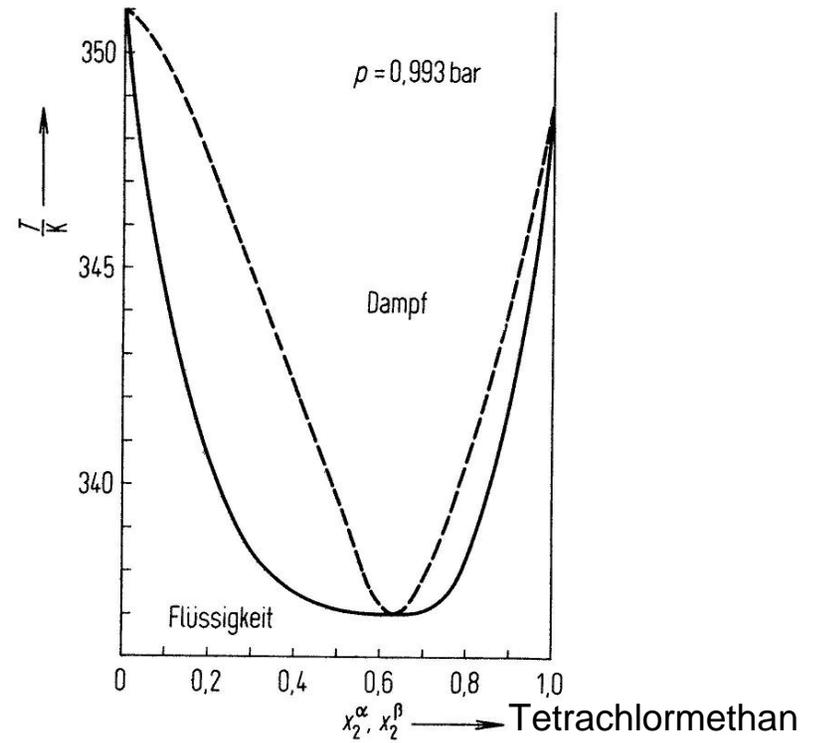
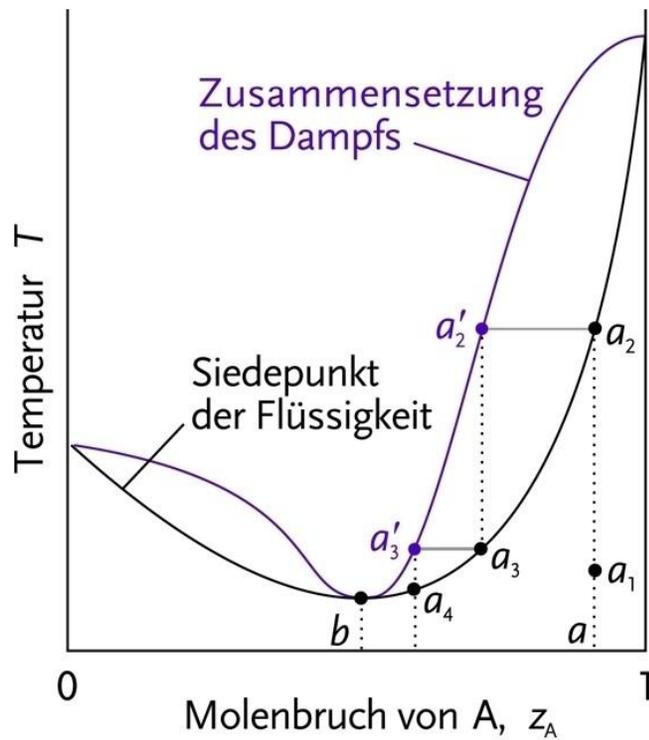


Beispiel: Propanon/Trichlormethan
 $p = 1 \text{ atm}$



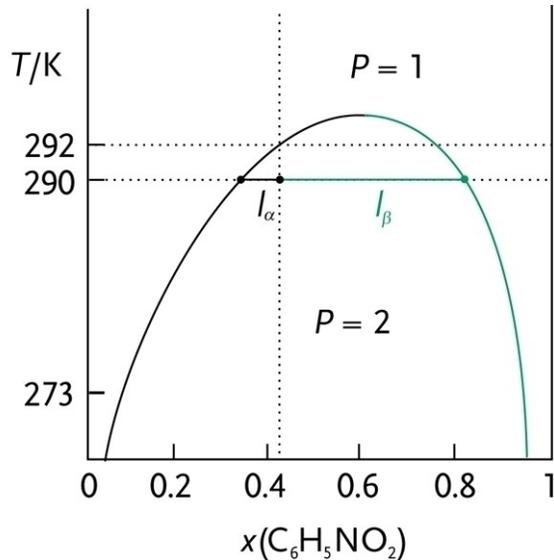
Siedediagramm mit Siedepunktsminimum

Beispiel: Ethanol/Tetrachlormethan
 $p = 0.993 \text{ bar}$

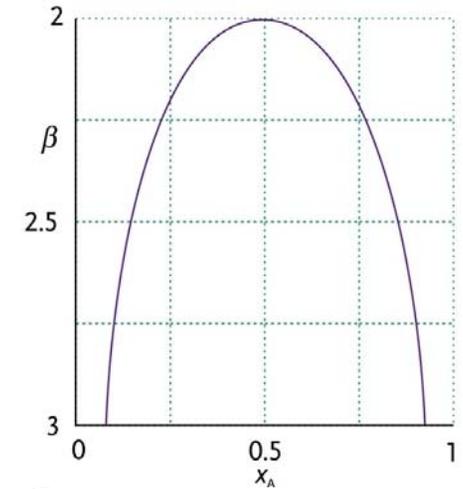
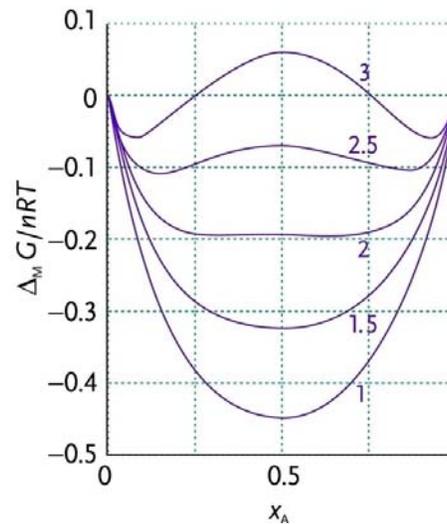


Flüssige Mischungen mit Mischungslücken

(i) Obere kritische Mischungstemperatur: Hexan/Nitrobenzol



Beschreibung durch Modell der regulären Lösung



Bestimmung der koexistierenden Phasen:

$$\partial \Delta_M G / \partial x = 0 \Rightarrow \ln \frac{x}{1-x} + \beta(1-2x) = 0$$

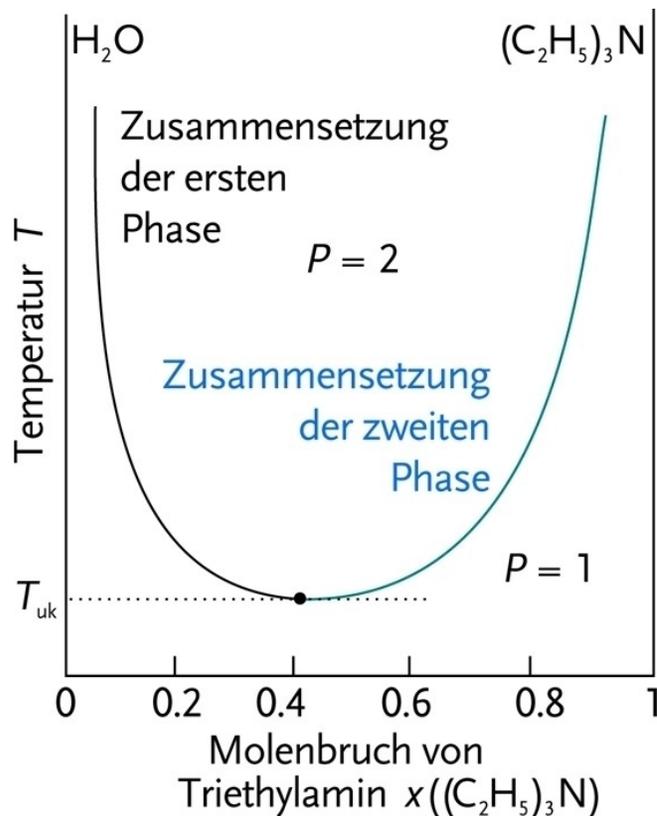
Abnahme von β



Zunahme von T

Flüssige Mischungen mit Mischungslücken

(ii) Untere kritische Mischungstemperatur: Wasser/Triethylamin

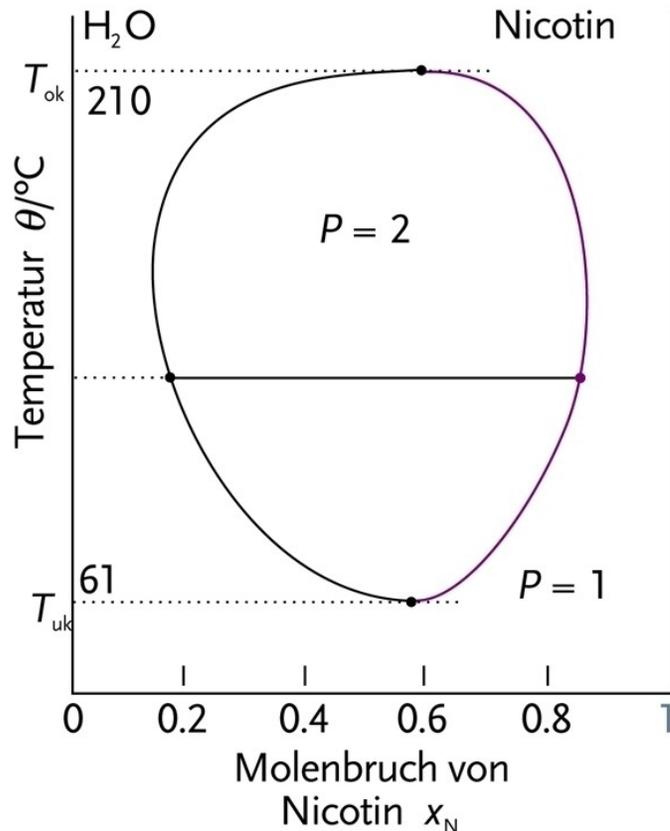


Bildung eines schwach gebundenen Komplexes bei niedrigen Temp.

Zerfall des Komplexes bei hohem Temperaturen

Flüssige Mischungen mit Mischungslücken

(iii) Obere und Untere kritische Mischungstemperatur: Wasser/Nikotin bei hohem Druck



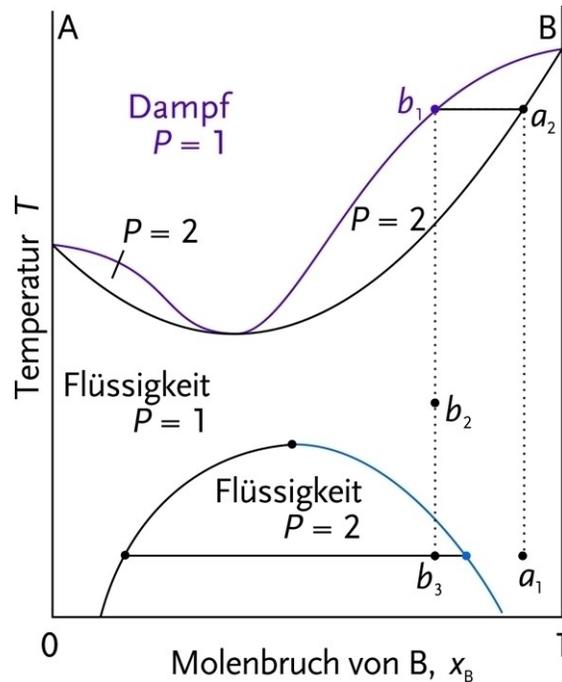
Bildung eines schwach gebundenen Komplexes bei niedrigen Temp.

Zerfall des Komplexes bei Temperaturerhöhung

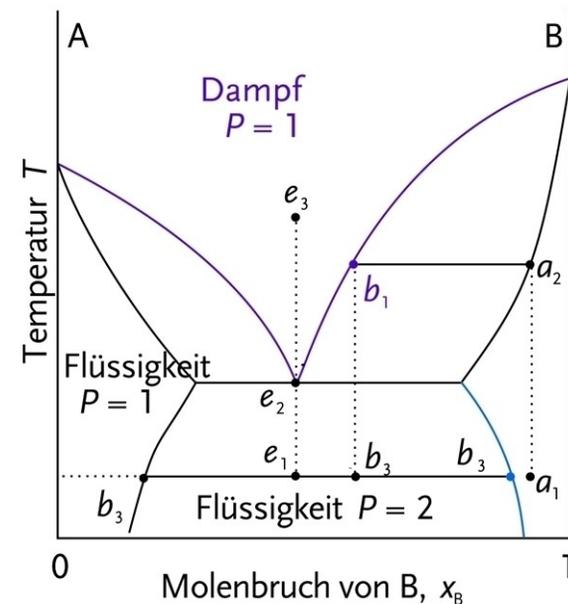
Dominanz der kinetischen Energie über Molekül-WW bei hohen Temp.

Siedediagramme von Mischungen mit Mischungslücken

„Repulsive WW“ \Rightarrow $\left\{ \begin{array}{l} \text{Siedepunktminimum} \\ + \\ \text{Mischungslücke} \end{array} \right.$

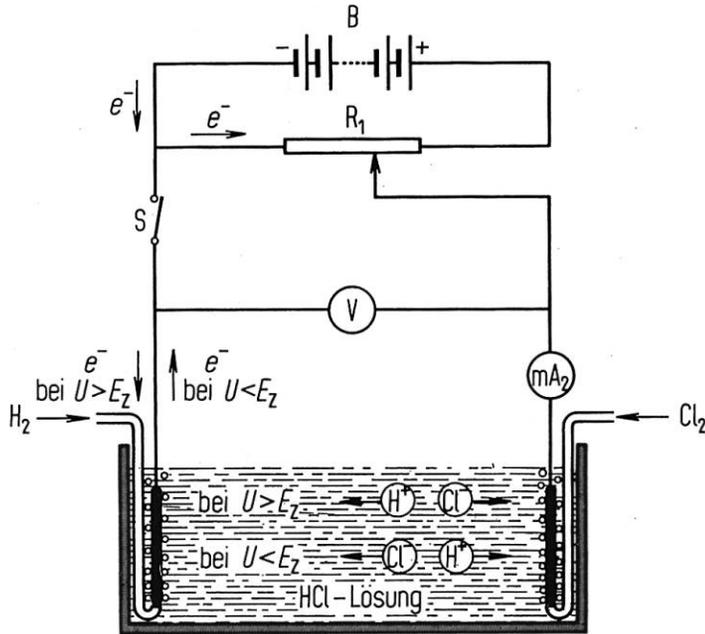


$T_{OK} < \text{Siedetemperatur}$



$T_{OK} > \text{Siedetemperatur}$

Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen - Wiederholung



$U < E_z$: Input: H_2 und Cl_2 ; Output: Strom I
= Galvanische Zelle (Prinzip d. Batterie)

$U > E_z$: Input: Strom I ; Output: H_2 und Cl_2
= Elektrolyse-Zelle

Elektrolyse-Zelle wirkt wie Widerstand R :

$$I = \frac{F \cdot A \cdot c}{l} (\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- |z_-| u_-) \cdot U$$

$$\Rightarrow \frac{1}{R} = \frac{F \cdot A \cdot c}{l} (\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- |z_-| u_-) = L \doteq \text{Leitfähigkeit}$$

$u_{+/-} = \text{Ionenbeweglichkeit} \quad K_{\nu_+}^{z_+} A_{\nu_-}^{z_-}$

Spezifische Leitfähigkeit $\kappa = \frac{L \cdot l}{A} = F \cdot c (\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- |z_-| u_-) = \text{const} \cdot c$

Molare Leitfähigkeit $\Lambda = \frac{\kappa}{c} = \frac{L \cdot l}{A} = F \cdot (\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- |z_-| u_-) \neq f(c)$

Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit

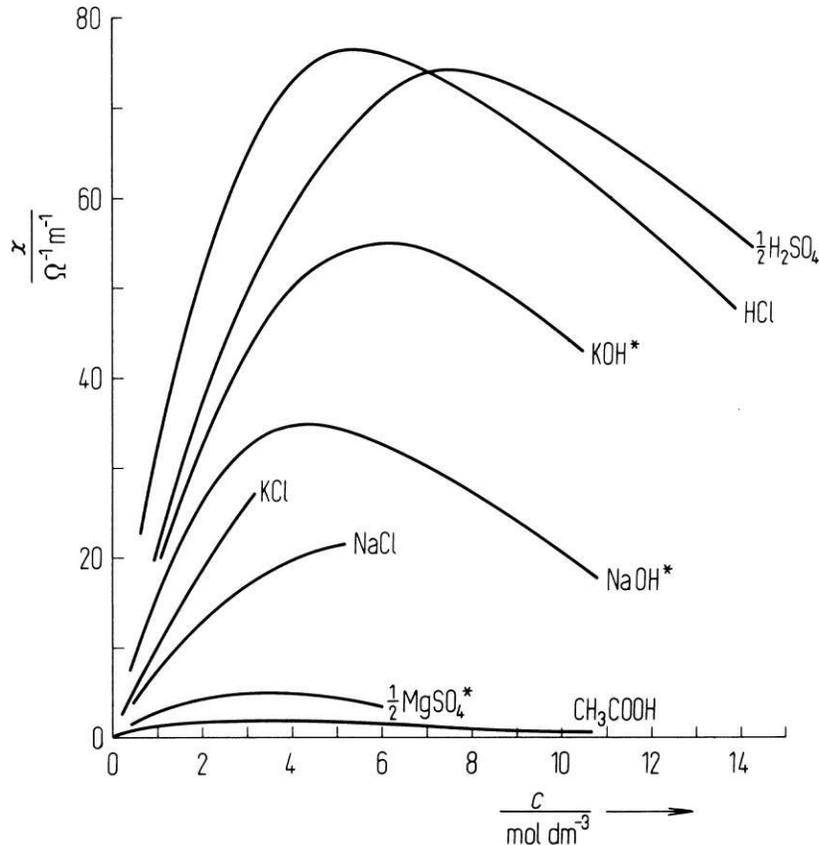
Vorhersage:

$$\kappa = Fc(v_+z_+u_+ + v_-z_-u_-) = \text{const} \cdot c$$

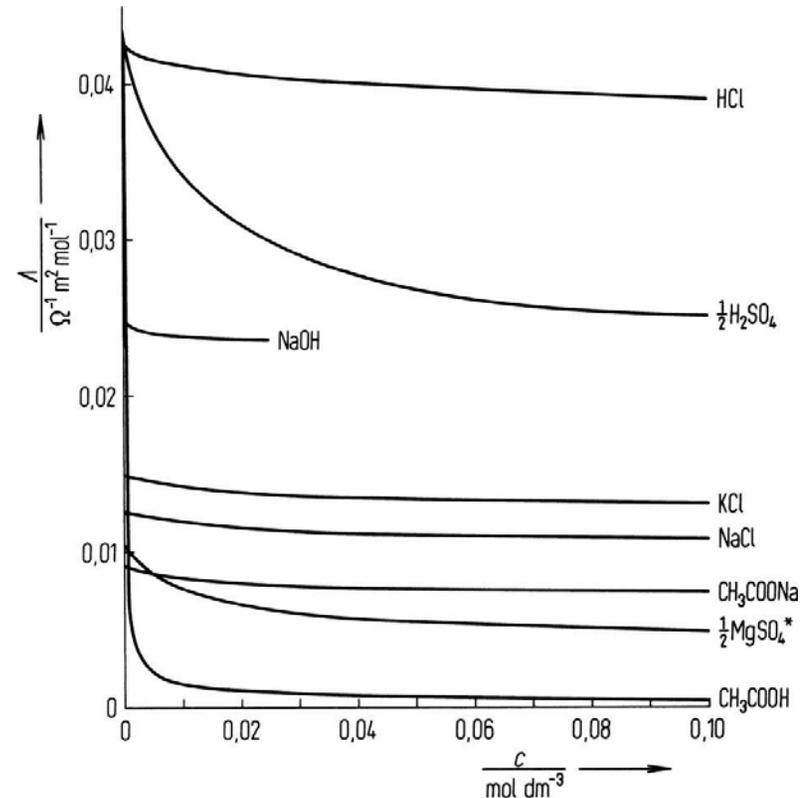
$$\Lambda = \nu_+\Lambda_+ + \nu_-\Lambda_- \neq f(c)$$

1. Kohlrausch-Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung

Experiment: T=281 K; * T=288 K



Experiment: T=281 K; * T=288 K



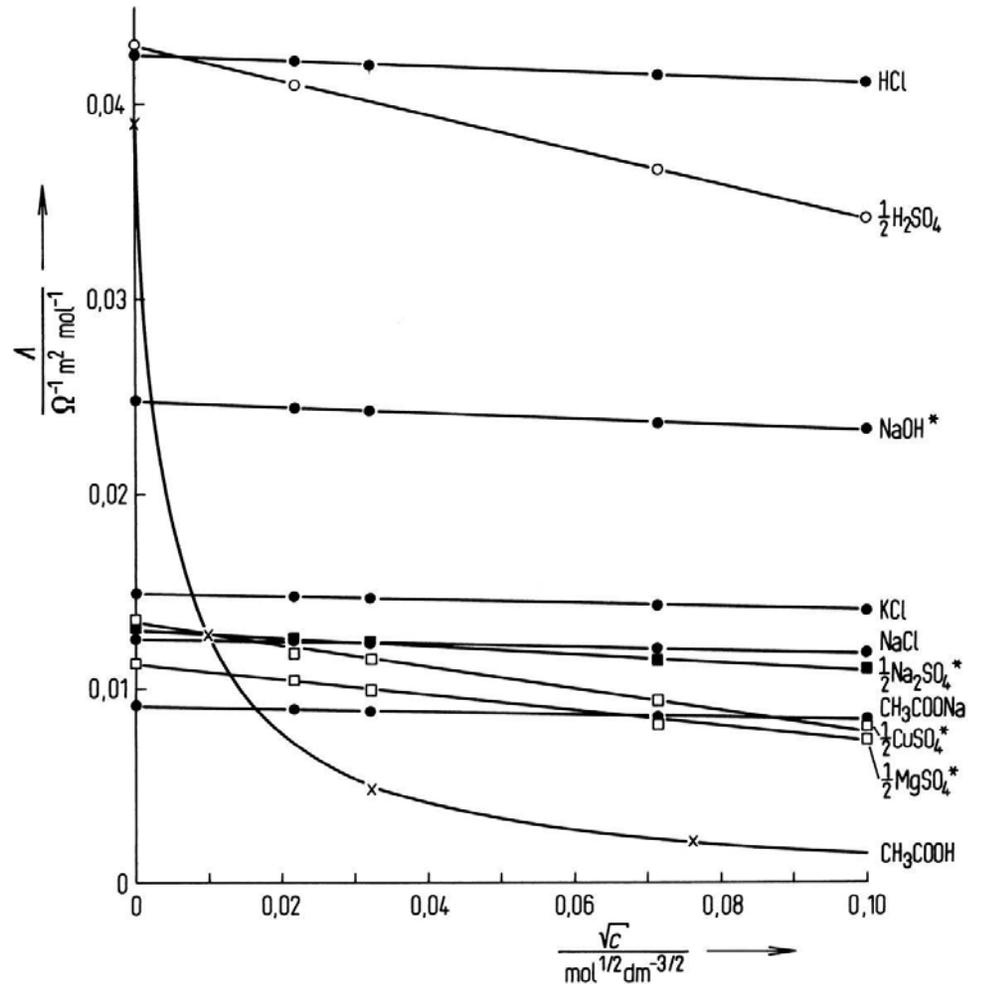
Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit

Kohlrauschsches Quadratwurzel-Gesetz:

$$\Lambda_c = \Lambda_o - k\sqrt{c}$$

Experiment: T=281 K; * T=288 K

Empirisches Quadratwurzelgesetz
sehr gut erfüllt für kleine c.
Ausnahme: Essigsäure



Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung

Tab. 1.6-3. Prüfung des Gesetzes der unabhängigen Ionenwanderung ($T = 298\text{K}$; Λ in $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$).

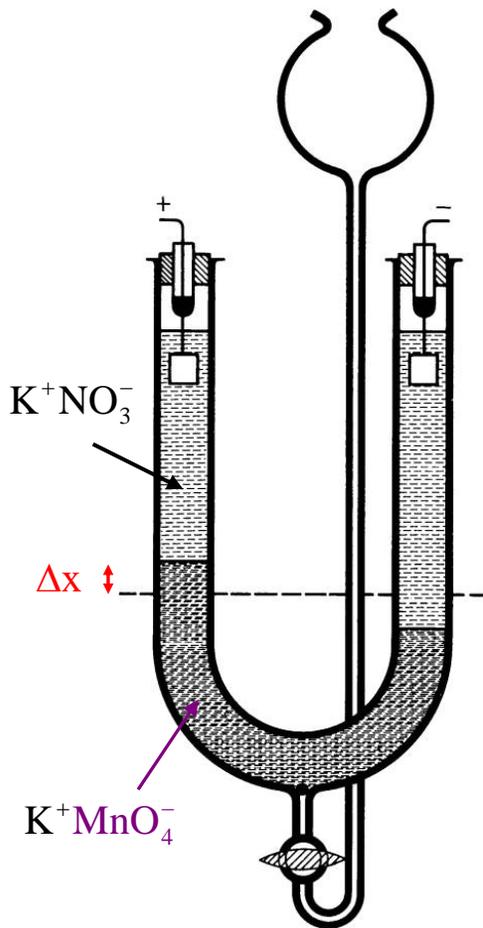
	$\Lambda(\text{KCl})$ $\Lambda(\text{K}^+) - \Lambda(\text{Na}^+)$	$\Lambda(\text{NaCl})$ $\Lambda(\text{K}^+) - \Lambda(\text{Na}^+)$	$\Lambda(\text{KI})$ $\Lambda(\text{K}^+) - \Lambda(\text{Na}^+)$	$\Lambda(\text{NaI})$ $\Lambda(\text{K}^+) - \Lambda(\text{Na}^+)$	$\Lambda(\text{KClO}_4)$ $\Lambda(\text{K}^+) - \Lambda(\text{Na}^+)$	$\Lambda(\text{NaClO}_4)$ $\Lambda(\text{K}^+) - \Lambda(\text{Na}^+)$
$c =$ 0.1 mol dm^{-3}	128.96 22.22	106.74	131.11 22.33	108.78	115.20 16.77	98.43
$c \rightarrow$ 0 mol dm^{-3}	149.86 23.41	126.45	150.38 23.44	126.94	140.04 22.56	117.48

	$\Lambda(\text{KI})$ $\Lambda(\text{I}^-) - \Lambda(\text{ClO}_4^-)$	$\Lambda(\text{KClO}_4)$ $\Lambda(\text{I}^-) - \Lambda(\text{ClO}_4^-)$	$\Lambda(\text{NaI})$ $\Lambda(\text{I}^-) - \Lambda(\text{ClO}_4^-)$	$\Lambda(\text{NaClO}_4)$ $\Lambda(\text{I}^-) - \Lambda(\text{ClO}_4^-)$
$c =$ 0.1 mol dm^{-3}	131.11 15.91	115.20	108.78 10.35	98.43
$c \rightarrow$ 0 mol dm^{-3}	150.38 10.34	140.04	126.94 9.46	117.48

Gesetz streng gültig nur für molare Grenzleitfähigkeiten:

$$\Lambda_0 = \nu_+ \Lambda_{0+} + \nu_- \Lambda_{0-} = \nu_+ z_+ u_{0+} F + \nu_- z_- u_{0-} F$$

Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten u. molaren Leitfähigkeiten einzelner Ionen



Direkte Messung bei farbigen Ionen: z.B. MnO_4^-

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = v_{\text{MnO}_4^-} = v_- = \mathbf{u_-} \cdot |\vec{E}| = u_- \frac{U}{l}$$

Ionenbeweglichkeit

$$\left. \begin{array}{l} \text{Bsp.: } v_- = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1} \\ |\vec{E}| = 1 \text{ V cm}^{-1} \end{array} \right\} \Rightarrow u_- = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}}{1 \text{ V cm}^{-1}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

Molare Leitfähigkeit des MnO_4^-

$$\Lambda_{\text{MnO}_4^-} = \Lambda_- = F |z_-| u_- = 96500 \text{ C mol}^{-1} \cdot 1 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Lambda_- = 48.25 \text{ A s} \cdot \text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 48.25 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Bestimmung von Ionenleitfähigkeiten nichtfarbiger Ionen

Prinzip der Hittdorfschen Überföhrungszahlen

Gesamtstrom = Strom durch Kationen + Strom durch Anionen: $I = I_+ + I_-$

Bruchteil des durch Kationen bewirkten Stroms: $\left| \frac{I_+}{I} \right| = t_+$ Überföhrungszahl der Kationen

Bruchteil des durch Anionen bewirkten Stroms: $\left| \frac{I_-}{I} \right| = t_-$ Überföhrungszahl der Anionen

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\nu_+ \Lambda_+}{\nu_+ \Lambda_+ + \nu_- \Lambda_-} = \frac{\nu_+ \Lambda_+}{\Lambda} \quad t_+ + t_- = 1$$

$I = Q \cdot t$

$$I = \frac{F \cdot A \cdot c}{\ell} (\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- z_- u_-) U$$

$\Lambda_+ = F z_+ u_+$

$\Lambda_- = F z_- u_-$

$|z_+ \nu_+| = |z_- \nu_-| \Leftrightarrow K_{\nu_+}^{z_+} A_{\nu_-}^{z_-}$ z.B. $\text{AlCl}_3 : z_+ = 3; \nu_+ = 1$

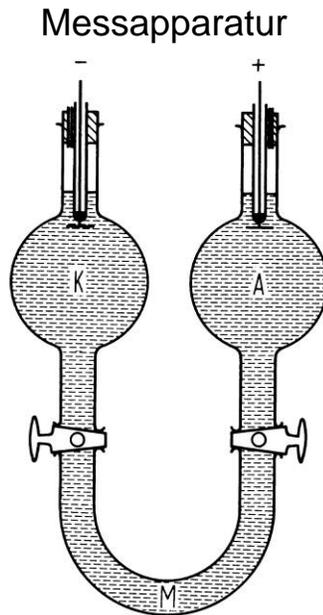
$z_- = -1; \nu_- = 3$

Prinzip der Hittdorfschen Überföhrungszahlen

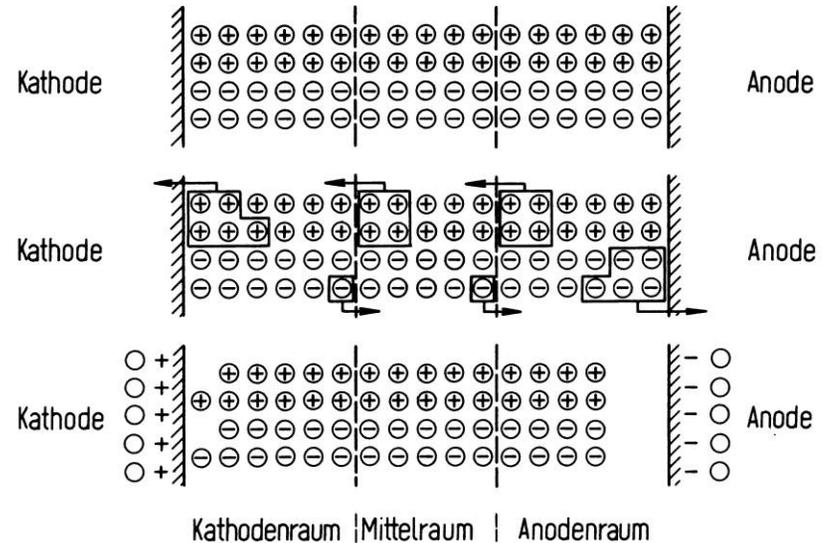
Es gilt:
$$I = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \cdot I + \frac{u_-}{u_+ + u_-} \cdot I = \frac{\nu_+ \Lambda_+}{\Lambda} \cdot I + \frac{\nu_- \Lambda_-}{\Lambda} \cdot I$$

Schnellere Ionen tragen mehr zum Stromtransport bei

$u_+ : u_- = 4 : 1 \Rightarrow 4/5$ des Stromtransports über Kationen



Beobachtete Konzentrationsänderungen



Unterschiedliche Ionenbeweglichkeiten \Rightarrow Unterschiedlicher Anteil der Ionen an der Gesamtleitfähigkeit \Rightarrow Unterschiedlicher Elektrolytverbrauch in den Elektrodenräumen \Rightarrow Rückschluss auf Λ_+ und Λ_-

Prinzip der Hittdorfschen Überföhrungszahlen: Resultat der Elektrolyse

Lösung hat 5 mol Elektrolyt verloren – 1 mol im Kathodenraum
– 4 mol im Anodenraum

Verhältnis der gemessenen Konzentrationsabnahmen:

$$\frac{\Delta c_{\text{Kathodenraum}}}{\Delta c_{\text{Anodenraum}}} = \frac{1}{4} = \frac{u_{-}^{\text{Anion}}}{u_{+}^{\text{Kation}}} = \frac{u_{-}}{u_{+} + u_{-}} \cdot \frac{u_{+} + u_{-}}{u_{+}} = \frac{t_{-}}{t_{+}} = \frac{1 - t_{+}}{t_{+}}$$

Auflösen nach t_{+} bzw. nach t_{-} :

$$t_{+} = \frac{\Delta c_{\text{Anodenraum}}}{\Delta c_{\text{Anodenraum}} + \Delta c_{\text{Kathodenraum}}}; \quad t_{-} = \frac{\Delta c_{\text{Kathodenraum}}}{\Delta c_{\text{Anodenraum}} + \Delta c_{\text{Kathodenraum}}}$$

Kenntnis von t_{+} bzw. $t_{-} \Rightarrow u_{+}$ bzw. u_{-} ; Λ_{+} bzw. Λ_{-}

Extrapolation von t_{+} bzw. t_{-} auf $c = 0$: $t_{+}, t_{-} \xrightarrow{c \rightarrow 0} t_{0+}, t_{0-} \Rightarrow u_{0+}, u_{0-}; \quad \Lambda_{0+}, \Lambda_{0-}$

Molare Ionengrenzleitfähigkeiten und ihre Interpretation

Molare Ionengrenzleitfähigkeiten Λ_0^+ und Λ_0^- in wässrigen Lösungen bei 298 K

Ion	$r_+(\text{Salz})$ nm	Λ_0^+ $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	Ion	Λ_0^- $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
H ⁺		349,8	OH ⁻	198,6
Li ⁺	0.068	38,7	F ⁻	55,4
Na ⁺	0.097	50,1	Cl ⁻	76,4
K ⁺	0.133	73,5	Br ⁻	78,1
Rb ⁺	0.147	77,8	I ⁻	76,8
Cs ⁺	0.167	77,2		
Ag ⁺		61,9	NO ₃ ⁻	71,5
			ClO ₃ ⁻	64,6
NH ₄ ⁺		73,6	BrO ₃ ⁻	55,7
N(CH ₃) ₄ ⁺		44,9	ClO ₄ ⁻	67,4
N(C ₃ H ₅) ₄ ⁺		32,7	HCO ₃ ⁻	44,5
N(C ₃ H ₇) ₄ ⁺		23,4		
N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺		19,5	HCOO ⁻	54,6
			CH ₃ COO ⁻	40,9
1/2 Be ²⁺		45	C ₂ H ₅ COO ⁻	35,8
1/2 Mg ²⁺		53,1	C ₃ H ₇ COO ⁻	32,6
1/2 Ca ²⁺		59,5		
1/2 Sr ²⁺		59,5	1/2 SO ₄ ²⁻	80,0
1/2 Ba ²⁺		63,6	1/2 CO ₃ ²⁻	69,3
1/2 Cu ²⁺		56,6		
			1/3 Fe(CN) ₆ ³⁻	100,9
1/3 La ³⁺		69,7		
1/3 Ce ³⁺		69,8	1/4 Fe(CN) ₆ ⁴⁻	110,5

i) Modellvorhersage:

$$\Lambda_{0+(-)} \propto \frac{1}{r_{+(-)}(\text{Salz})}$$

Leitfähigkeit nimmt mit dem Ionenradius zu!

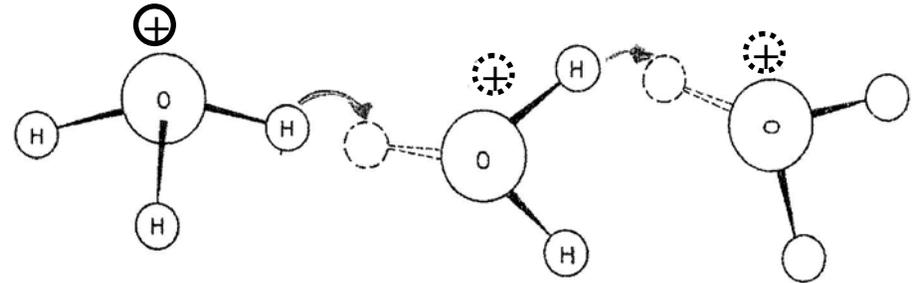
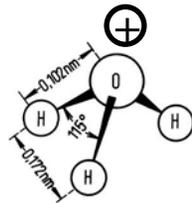
ii) Extrem hohe Leitfähigkeit von H⁺ und OH⁻

Mechanismus?

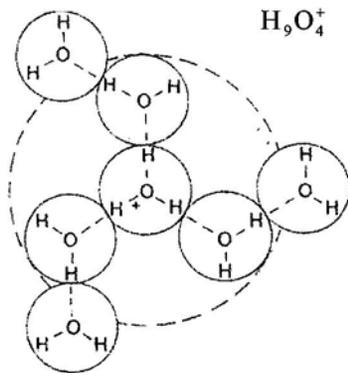
Grotthuß-Mechanismus der schnellen Protonenleitung

Ursprüngliche Vorstellung: schnelle Bindungsumlagerung des H_3O^+ -Ions

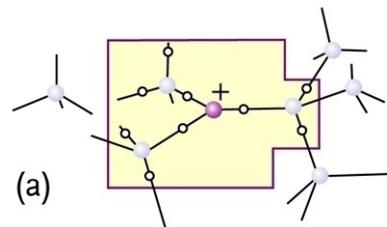
Zentrale Einheit:
 H_3O^+ -Ion



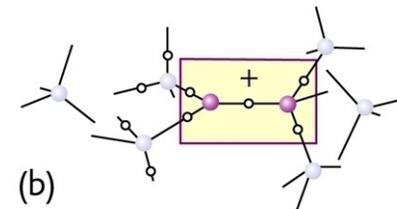
Derzeitige Vorstellung: Strukturdiffusion des H_9O_4^+ -Ions



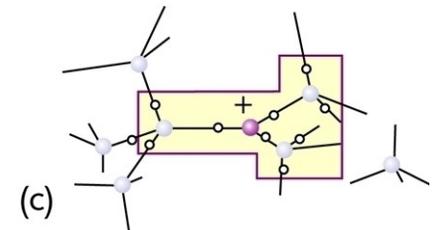
Zentrale Einheit:
 H_9O_4^+ -Ion



Geschw.best. Schritt:
„Dissoziation“ eines
schwach gebundenen
 H_2O



Zwischenzustand mit
„falscher“ Symmetrie



Rotation und
Bindungsum-
organisation

Mechanismus: quantenmech. Tunneleffekt