Kapitel 5 Phasengleichgewichte in Mischphasen

5.1 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf

- 5.1.1 Ideale und nichtideale Mischphasen
- 5.1.2 Gesetze von DALTON, RAOULT und HENRY
- 5.1.3 Wasserdampfdestillation
- 5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme
- 5.2 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Feststoff
- 5.3 Kolligative Eigenschaften
 - 5.3.1 Dampfdruckerniedrigung
 - 5.3.2 Siedepunkterhöhung
 - 5.3.3 Schmelzpunkterniedrigung
 - 5.3.4 Osmotischer Druck

Relevante Praktikumsversuche:

- Versuch Nr. 9: Wasserdampfdestillation
- Versuch Nr. 10: Siedediagramm
- Versuch Nr. 11: Schmelzdiagramm
- Versuch Nr. 12: Molmassebestimmung nach RAST

5.1.1 Ideale und nichtideale Mischphasen:

Für die korrekte Beschreibung solcher Phasengleichgewichte muss unterschieden werden zwischen

idealer Mischphase



Eigenschaften idealer Mischphasen:

 Die Teilchen der Komponenten sind sich in Größe und Gestalt so ähnlich, dass sie sich wechselseitig in der Mischung ersetzen können, ohne deren räumliche Struktur zu verändern. Als thermodynamische Größe ausgedrückt: Das Exzeßvolumen ist gleich Null:

$$\Delta \overline{V^{E,id}} = 0$$

 Die Wechselwirkungen zwischen Teilchen innerhalb einer Sorte (A-A) sind gleich denen innerhalb der zweiten Sorte (B-B) und damit auch untereinander gleich (A-B).
 Als thermodynamische Größe ausgedrückt: Die innere Exzeßenergie ist gleich Null:

$$\Delta \overline{U^{E,id}} = 0$$

Spezialfall ideale Gasmischung: Hier existieren keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen.

• Als Folge der beiden ersten Bedingungen ist auch die Exzeßenthalpie bei konstantem Druck gleich Null:

$$\Delta \overline{H^{E,id}} = \Delta \overline{U^{E,id}} + p \cdot \Delta \overline{V^{E,id}} = 0$$

5.1 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf

5.1.1 Ideale und nichtideale Mischphasen:

Eigenschaften idealer Mischphasen:

- Zur Erinnerung: Exzeßgrößen werden auch mittlere molare Mischungsgrößen genannt und kennzeichnen den Effekt, der beim Mischen der zuvor reinen Komponenten auftritt.
- Volumen V, innere Energie U, Enthalpie H und isobare Wärmekapazität C_p setzen sich additiv aus den Werten der einzelnen Komponenten zusammen:
 Beispiel Volumen:

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_k = n_1 V_{m,1} + n_2 V_{m,2} + \dots + n_k V_{m,k} = \sum_{i=1}^k n_i V_{m,i}$$

mit V_{m,i} – molares Volumen der Komponente i

5.1 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf

5.1.1 Ideale und nichtideale Mischphasen:

Eigenschaften nichtidealer (realer) Mischphasen:

- Wechselwirkungen zwischen Teilchen einer Sorte (A-A) unterscheiden sich von denen der anderen Sorte (B-B) und damit auch untereinander (A-B).
- Als Folge davon sind die Exzeßgrößen beim Mischungsvorgang von Null verschieden:

$$\Delta \overline{V^E} \neq 0 \qquad \Delta \overline{U^E} \neq 0 \qquad \Delta \overline{H^E} \neq 0$$

 Volumen V, innere Energie U, Enthalpie H und isobare Wärmekapazität C_p der Mischung werden nun als totales Differential geschrieben:

Beispiel Volumen:

$$(dV)_{T,p} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_{j\neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_{j\neq 2}} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial V}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_{j\neq k}} dn_k$$

$$(dV)_{T,p} = \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} dn_i$$

mit: $\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$ partielles molares Volumen der Komponente i

5.1 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf

5.1.1 Ideale und nichtideale Mischphasen:

Eigenschaften realer Mischphasen:

 Partielle molare Größen einer Komponente i in einer Mischung ändern sich, sobald sich die Konzentration irgendeiner Komponente ändert. Sie sind also nicht nur von Druck und Temperatur, sondern auch von der Zusammensetzung der Mischung abhängig.

Allgemein:



partielle molare Größe

• Die wichtigste partielle molare Größe ist das chemische Potential μ_i :

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

partielle molare freie Enthalpie

5.1.2 Gesetze von DALTON, RAOULT und HENRY:

Für alle folgenden Betrachtungen soll gelten, dass die Gasphase ideales Verhalten zeigt.
 Das ist im allgemeinen gerechtfertigt, wenn die Dampfdrücke so niedrig sind, dass für die partiellen Molvolumina der Komponenten in Gas- und flüssiger Phase gilt:

$$V_{m,i}^{(g)} \gg V_{m,i}^{(l)}$$

 Zentrale Größe zum Verständnis von Phasengleichgewichten ist das chemische Potential. Das chemische Potential einer Komponente i in einer idealen Gasmischung kann man wie folgt ausdrücken:



• Der Standardzustand für die Komponente i ist hier das chemische Potential des reinen, idealen Gases oder Dampfes bei der Temperatur *T* und dem Druck p^{\ominus} = 1 bar:

$$\mu_i^{\ominus}(T) = \mu_i^*(T)$$

5.1.2 Gesetze von DALTON, RAOULT und HENRY:

• Damit erhält man dann schließlich:

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

ideale Gasmischung $oldsymbol{p}^{\ominus}$ = 1 bar

- Dabei ist p_i der **Partialdruck** der Komponente i in der Mischung. Dieser ist keine Messgröße! Man kann lediglich den Gesamtdruck p experimentell bestimmen und p_i berechnen, wenn man die Zusammensetzung der Gasmischung kennt. Der Partialdruck ist der Druck, den das Gas i einnehmen würde, wenn ihm das Gesamtvolumen allein zur Verfügung stünde.
- Grundlage für die Bestimmung von p_i ist das **Gesetz von DALTON**:

$$p = \sum p_i$$
 (John Dalton, 1805)

In einer Mischung idealer Gase ergibt sich der Gesamtdruck p als die Summe der Partialdrücke der einzelnen Komponenten der Mischung.

5.1 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf

5.1.2 Gesetze von DALTON, RAOULT und HENRY:

• Man kann nun die ideale Gasgleichung nutzen:

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

und erhält dann:

$$p = \sum p_i = \sum \frac{n_i RT}{V} = \frac{RT}{V} \sum n_i = \frac{RT}{V} \cdot \frac{n}{n} \sum n_i = \frac{nRT}{V} \sum x_i^{(g)} = p \sum x_i^{(g)}$$

also:

$$\sum p_i = p \sum x_i^{(g)}$$

• Für jede einzelne Komponente i kann man nun also schreiben:

$$p_i = x_i^{(g)} \cdot p$$

Der Partialdruck der Komponente i ergibt sich als Produkt aus ihrem Molenbruch in der Gasphase und dem Gesamtdruck.

5.1.2 Gesetze von DALTON, RAOULT und HENRY:

- Für die flüssige Phase muss man grundsätzlich unterscheiden, ob sich diese ideal oder real • verhalten soll. Dementsprechend muss man auch das chemische Potential formulieren:
- Chemisches Potential der Komponente i in einer realen flüssigen Mischphase:

 $\begin{array}{lll} \mu_i(T,p) &=& \mu_i^*(T,p) + RT \ln a_i \\ \mu_i(T,p) &=& \mu_i^*(T,p) + RT \ln(f_i \cdot x_i) \end{array} \end{array} \begin{array}{lll} \mbox{reale flüssige Mischung} \\ \mbox{reale flüssige Mischung} \\ \mbox{a_i} - \mbox{Aktivität} \\ \mbox{f_i} - \mbox{Aktivitätskoeffizient} \end{array}$

Für ideale Mischungen gilt f_i = 1 und damit $a_i = x_i$. Das chemisches Potential der Komponente i ۲ in einer idealen flüssigen Mischphase ist dann definiert als:

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

ideale flüssige Mischung

- Der Standard- bzw. Bezugszustand ist das chemische Potential der reinen Komponente i bei der Temperatur T und dem Druck p.
- Demnach gilt für die Differenz zwischen realer und idealer flüssiger Mischung:

$$\mu_i(T, p) - \mu_i^{id}(T, p) = RT \ln f_i$$

Der Aktivitätskoeffizient f_i hängt wie das chemische Potential von T, p und Zusammensetzung ab.

5.1.2 Gesetze von DALTON, RAOULT und HENRY:

• Während das Gesetz von DALTON den Zusammenhang zwischen dem Partialdruck p_i und der Zusammensetzung der Gasphase $x_i^{(g)}$ liefert, beschreibt das **Gesetz von RAOULT** die Beziehung zwischen Partialdruck und der Zusammensetzung einer idealen flüssigen Phase, die sich mit dieser Gasphase im Gleichgewicht befindet.

Herleitung des Gesetzes von RAOULT:

• Man geht wie immer aus von der Bedingung für das Phasengleichgewicht:

$$\mu_i^{(g)} = \mu_i^{(l)} \\ \mu_i^{*,(g)} + RT \ln \frac{p_i}{p^{\ominus}} = \mu_i^{*,(l)} + RT \ln x_i$$

• Auch die Bedingung für währendes Gleichgewicht muss erfüllt sein:

$$d\left(\mu_{i}^{*,(g)} + RT\ln\frac{p_{i}}{p^{\ominus}}\right) = d\left(\mu_{i}^{*,(l)} + RT\ln x_{i}\right)$$

$$\left(\frac{\partial\mu_{i}^{*,(g)}}{\partial T}\right)_{p} dT + \left(\frac{\partial\mu_{i}^{*,(g)}}{\partial p}\right)_{T} dp + d\left(RT\ln\frac{p_{i}}{p^{\ominus}}\right) = \left(\frac{\partial\mu_{i}^{*,(l)}}{\partial T}\right)_{p} dT + \left(\frac{\partial\mu_{i}^{*,(l)}}{\partial p}\right)_{T} dp + d(RT\ln x_{i})$$

5.1 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf

5.1.2 Gesetze von DALTON, RAOULT und HENRY:

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{*,(g)}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_i^{*,(g)}}{\partial p}\right)_T dp + d\left(RT\ln\frac{p_i}{p^{\ominus}}\right) = \left(\frac{\partial \mu_i^{*,(l)}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_i^{*,(l)}}{\partial p}\right)_T dp + d(RT\ln x_i)$$

• Wir betrachten nun den Fall, dass die Temperatur im Gleichgewicht konstant sein soll (dT = 0). Damit fallen auf beiden Seiten die ersten Summanden weg. Ferner ist $\mu_i^{*,(g)}$ nicht vom Druck abhängig und die Druckabhängigkeit von $\mu_i^{*,(l)}$ ist vernachlässigbar klein, so dass auch die zweiten Summanden entfallen:

$$d\left(RT\ln\frac{p_i}{p^{\ominus}}\right) = d\left(RT\ln x_i\right)$$

bzw., da T = konst.

$$\begin{array}{rcl} RT \, d \ln \frac{p_i}{p^{\ominus}} & = & RT \, d \ln x_i \\ \\ d \ln \frac{p_i}{p^{\ominus}} & = & d \ln x_i \end{array}$$

• Die Integration erfolgt vom Anfangszustand "reine Komponente" bis zum Endzustand "Mischung":

$$\int_{p_i^*}^{p_i} d\ln \frac{p_i}{p^{\ominus}} = \int_{1}^{x_i} d\ln x_i$$
$$\ln \frac{p_i}{p_i^*} = \ln x_i$$

5.1 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf

5.1.2 Gesetze von DALTON, RAOULT und HENRY:

• Schließlich erhält man damit das **RAOULT'sche Gesetz**:

$$p_i = x_i^{(l)} \cdot p_i^*$$

ideale flüssige Mischung ideale Gasmischung

Gleichgewicht zwischen idealer Gasmischung und idealer flüssiger Phase: Beziehung zwischen Partialdruck einer Komponente und der Zusammensetzung der flüssigen Phase.



5.1.2 Gesetze von DALTON, RAOULT und HENRY:

- Man kann nun noch einen Spezialfall des Phasengleichgewichts zwischen Flüssigkeit und Gas betrachten, nämlich die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit.
 - Besonderheit: Das gelöste Gas kommt in der flüssigen Phase in deutlich kleinerer Konzentration vor als das Lösungsmittel und hat einen anderen Aggregatzustand als dieses. Hinsichtlich ihrer chemischen Potentiale müssen beide Komponenten also unterschiedlich betrachtet werden.

Der Dampfdruck des Lösungsmittels sei vernachlässigbar klein, d.h. das Lösungsmittel kommt in der Dampfphase nicht vor.

- Konvention: Das Lösungsmittel hat den Index 1, das Gelöste den Index 2.
- Die flüssige Phase soll weiterhin ideales Verhalten zeigen. Die Teilchen des Gelösten sind aufgrund seiner geringeren Konzentration nur von Lösungsmittelmolekülen umgeben.





5.1.2 Gesetze von DALTON, RAOULT und HENRY:

• Für das Gelöste braucht man nun einen anderen Bezugszustand als für das Lösungsmittel, nämlich die **ideal verdünnte Lösung**. Das chemische Potential des Gelösten in der flüssigen Phase wird wie folgt formuliert:

$$\mu_2^{(l)}(T,p) = \mu_2^{\infty,(l)}(T,p) + RT \ln x_2$$

Gelöstes in einer ideal verdünnten Lösung

 Bezugs- bzw. Standardzustand ist das chemische Potential des gelösten Gases in unendlicher Verdünnung, ein fiktiver Wert:

$$\mu_2^{\ominus,(l)}(T,p) = \mu_2^{\infty,(l)}(T,p) = \lim_{x_2 \to 0} \mu_2^{(l)}(T,p,x_2)$$

• Für das Lösungsmittel 1 hingegen gilt das Gleiche wie in einer idealen Mischung:

$$\mu_1^{id}(T,p) = \mu_1^*(T,p) + RT \ln x_1$$

5.1.2 Gesetze von DALTON, RAOULT und HENRY:

$$\mu_{2}^{(g)} = \mu_{2}^{(l)}$$

$$\mu_{2}^{*,(g)} + RT \ln \frac{p_{2}}{p^{\ominus}} = \mu_{2}^{\infty,(l)} + RT \ln x_{2}$$

$$RT \ln \frac{p_{2}}{x_{2} p^{\ominus}} = \mu_{2}^{\infty,(l)} - \mu_{2}^{*,(g)}$$

$$\frac{p_{2}}{x_{2} p^{\ominus}} = \exp\left(\frac{\mu_{2}^{\infty,(l)} - \mu_{2}^{*,(g)}}{RT}\right)$$

$$\frac{p_{2}}{x_{2}} = p^{\ominus} \exp\left(\frac{\mu_{2}^{\infty,(l)} - \mu_{2}^{*,(g)}}{RT}\right)$$

Die rechte Seite der Gleichung hängt nur von *p* und *T* ab, aber nicht von der Zusammensetzung der flüssigen Phase.

Im Gleichgewicht (p und T sind konstant) kann man also schreiben:

 $p_2 = x_2 \cdot \text{const.}$

5.1.2 Gesetze von DALTON, RAOULT und HENRY:

• Dieser Ausdruck ist das **HENRY'sche oder auch HENRY-DALTON'sche Gesetz**:

$$p_i = x_i^{(l)} \cdot k_{H,i}$$

gilt immer für das Gelöste ideal verdünnte Lösung ideale Gasmischung oder reines ideales Gas

Die Konzentration eines Gases in einer Flüssigkeit ist bei gegebener Temperatur direkt proportional zum Druck des entsprechenden Gases über der Flüssigkeit.

WILLIAM HENRY 1803

- Das Gesetz gilt gleichermaßen f
 ür eine Gasmischung (allerdings ohne das L
 ösungsmittel 1) und ein reines Gas. Die Ableitung erfolgte f
 ür eine Mischung (vgl. chemisches Potential), in Abb. 5.2 ist der Einfachheit halber ein reines Gas schematisch dargestellt.
- Die Größe k_{H,i} ist die sogenannte HENRY-Konstante. Sie hat die Dimension eines Druckes und hängt von T sowie geringfügig von p ab. Sie ist ein Maß für die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit.
- Für das Lösungsmittel (1) erhält man analog zur idealen Mischung das Gesetz von RAOULT:

$$p_1 = x_1^{(l)} \cdot p_1^*$$

5.1.2 Gesetze von DALTON, RAOULT und HENRY:

- In einer ideal verdünnten Lösung befolgt das Lösungsmittel das Gesetz von RAOULT und das Gelöste das Gesetz von HENRY.
- Beide Gesetze sind Grenzgesetze, denen sich die Komponente in einer realen Mischung annähert, je nachdem, welchen Bezugszustand man wählt.
- Betrachtet man Komponente 1 in Abb. 5.3 als Lösungsmittel, ist die ideale Lösung der Bezugszustand.
 Für x₁ → 1 nähert sich der reale Dampfdruck der Vorhersage der RAOULT'schen Geraden an.
- Betrachtet man Komponente 1 als Gelöstes, ist die ideal verdünnte Lösung der Bezugszustand. Für x₁ → 0 nähert sich der reale Dampfdruck der Vorhersage der HENRY'schen Geraden an.
- Eine Mischung gegebener Zusammensetzung mit dem real gemessenen Dampfdruck am Punkt B hat nach RAOULT den Dampfdruck am Punkt A und nach HENRY den Dampfdruck am Punkt C.



Abb. 5.3: RAOULT'sches und HENRY'sches Gesetz als Grenzgesetze für den Dampfdruck über einer realen Mischung.

5.1 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf

- Für die praktische Untersuchung von Phasengleichgewichten zwischen flüssigen und gasförmigen Phasen muss man nicht nur bedenken, ob eine ideale oder reale Mischphase vorliegt. Wichtig ist auch die Unterscheidung hinsichtlich der gegenseitigen Mischbarkeit der Komponenten.
- In der Gas- bzw. Dampfphase sind die Komponenten grundsätzlich miteinander mischbar. Es existieren keine Mischungslücken.
- In der flüssigen Phase unterscheidet man:
 - vollständige Mischbarkeit
 - partielle Mischbarkeit (Auftreten einer Mischungslücke)
 - vollständige Nichtmischbarkeit (mehrere reine flüssige Phasen koexistieren)
- Im Praktikum: Untersuchung binärer Gemische (zwei Komponenten)
 - vollständige Mischbarkeit



Versuch "Siedediagramm"

Versuch "Wasserdampfdestillation"

vollständige Nichtmischbarkeit

5.1.3 Wasserdampfdestillation:

- In der Vorstellung ist die Nichtmischbarkeit der beiden Komponenten gleichzusetzen mit zwei getrennten Behältern, die einen gemeinsamen Dampfraum besitzen. Die Gasphase soll wieder ideal sein.
- Für das DALTON'sche Gesetz ergibt sich damit folgende Situation:

$$p = \sum_{i} p_{i} \implies p = \sum_{i} p_{i}^{*}$$
$$p_{i} = x_{i}^{(g)} \cdot p \implies p_{i}^{*} = x_{i}^{(g)} \cdot p$$

An die Stelle der Partialdrücke p_i treten jetzt die Partialdrücke der reinen Komponenten p_i^* .



- Abb. 5.4: Schematische Darstellung der Destillation zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten wie z.B. bei der Wasserdampfdestillation.
- Die Mischung siedet, wenn die Summe der Dampfdrücke der reinen Komponenten den äußeren Druck überschreitet. Dies gilt unabhängig vom Mengenverhältnis beider Komponenten.
- Nutzen der Wasserdampfdestillation: Flüssigkeiten mit hohen Siedepunkten, die nicht mit Wasser mischbar sind, können so schonender destilliert werden. Warum?
 - ⇒ Da Wasser viel flüchtiger ist als die andere Komponente ($p_{H_2O}^* \gg p_x^*$), wird der Gesamtdampfdruck *p* vor allem durch $p_{H_2O}^*$ bestimmt. Das Gemisch siedet dann folglich in der Nähe des Siedepunkts von reinem Wasser. Der Wasserdampf "schleppt" die andere Komponente hinüber. Wegen der Summe der Dampfdrücke bewirkt die Anwesenheit der zweiten Komponente eine Senkung der Siedetemperatur.

5.1.3 Wasserdampfdestillation:

 Diesen Zusammenhang kann man auch nutzen, um die molare Masse der schwerflüchtigen Komponente x zu bestimmen:

$$p_{\mathrm{H_2O}}^* = x_{\mathrm{H_2O}} \cdot p$$
 und $p_{\mathrm{x}}^* = x_{\mathrm{x}} \cdot p$

• Division beider Gleichungen liefert:

$$\frac{p_{\rm x}^*}{p_{\rm H_2O}^*} = \frac{x_{\rm x}}{x_{\rm H_2O}} = \frac{n_{\rm x}}{n_{\rm H_2O}} = \frac{m_{\rm x} \cdot M_{\rm H_2O}}{M_{\rm x} \cdot m_{\rm H_2O}}$$

bzw.:

$$M_{\rm x} = \frac{p_{\rm H_2O}^*}{p_{\rm x}^*} \cdot \frac{m_{\rm x} \cdot M_{\rm H_2O}}{m_{\rm H_2O}}$$

- Die Dampfdrücke lassen sich aus den Siedetemperaturen reinen Wassers und des Gemisches bestimmen, wenn temperaturabhängige Dampfdruckdaten von Wasser bekannt sind. Die Massen beider Komponenten erhält man durch geeignetes Auffangen des Destillats und Auswägen.
- WICHTIG: Im Falle der Nichtmischbarkeit beider Komponenten gilt f
 ür die fl
 üssige Phase das Gesetz von RAOULT nicht, da zwei reine fl
 üssige Phasen nebeneinander existieren und die Angabe eines Molenbruchs in der fl
 üssigen Phase nicht sinnvoll ist.

5.1.3 Wasserdampfdestillation:

- Aus der Praxis: Bei diesem Versuch wird die Siedetemperatur mit einem sehr genauen Quecksilberthermometer gemessen. Dafür muss eine **Fadenkorrektur** erfolgen. Warum?
 - Ein solches Thermometer zeigt die Temperatur nur dann korrekt an, wenn es sich vollständig im Dampfraum der Destillationsapparatur befindet (Abb. 5.5). Das ist bauartbedingt nicht möglich.
- Da der Quecksilberfaden sich folglich nicht weit genug ausdehnt, muss zur Ablesetemperatur ϑ die Fadenkorrektur $\Delta \vartheta$ addiert werden:

$$\vartheta_{\text{korr.}} = \vartheta + \Delta \vartheta$$

• Die Fadenkorrektur $\Delta \vartheta$ ergibt sich wie folgt:

$$\Delta \vartheta = \alpha \cdot a \left(\vartheta - \vartheta_R \right)$$

mit: α – Ausdehnungskoeffizient von Hg in Glas ϑ_R – Raumtemperatur in der Nähe des Hg-Fadens a – Länge des Fadens außerhalb des Dampfraums in Grad Celsius (Skalenteile ablesen)



Abb. 5.5: Das linke Thermometer zeigt eine um die Fadenkorrektur zu berichtigende, kleinere Temperatur an.

5.1.3 Wasserdampfdestillation:

 Im Praktikumsversuch wurde ein Thermometer mit Hilfsskala benutzt. Wenn dieses korrekt in die Apparatur eingebaut wird, ergibt sich die Fadenlänge a außerhalb des Dampfraums wie folgt:



5.1.3 Wasserdampfdestillation:

Warum funktioniert die Wasserdampfdestillation nur bei nicht mit Wasser mischbaren Flüssigkeiten?

Wären beide Komponenten partiell oder vollständig miteinander mischbar, ergäbe sich zur Veranschaulichung des Phasengleichgewichts ein Siedediagramm. Dieses könnte im einfachsten Fall so aussehen:



Abb. 5.7: Siedediagramm eines binären Gemisches aus Wasser und einer mit Wasser mischbaren Komponente.

- Im Fall der Wasserdampfdestillation ist Wasser immer die niedriger siedende Komponente.
- Bringt man nun eine Mischung mit dem Molenbruch $x_{H_2O}^{(l)}$ zum Sieden, dann reichert sich das Wasser in der Dampfphase zum Molenbruch $x_{H_2O}^{(g)}$ an.
 - → Das aber bedeutet, dass der Molenbruch $x_{\chi}^{(g)}$ der Probe im Dampf noch kleiner würde, als er es aufgrund ihres niedrigen Partialdrucks ohnehin schon wäre.

Als Folge davon würde man ausschließlich Wasser destillieren und überhaupt keine Probe im Destillat auffangen.

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

- Sind **beide Komponenten** entweder vollständig oder partiell miteinander **mischbar**, so kann man das Phasengleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf mit Hilfe geeigneter Diagramme darstellen.
- Im Experiment hält man dazu entweder die Temperatur konstant und misst den Dampfdruck von Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung oder aber man hält den Druck konstant und misst die Siedetemperatur.

$$T = \text{konstant}$$
 $p = \text{konstant}$ $p = f(x_i)$ $T = f(x_i)$ DampfdruckdiagrammSiedediagramm

- Aus beiden Darstellungen lässt sich ein Gleichgewichtsdiagramm konstruieren. Dieses ist eine Darstellung des Molenbruchs einer Komponente in der Gasphase als Funktion des Molenbruchs der gleichen Komponente in der flüssigen Phase.
- Für alle folgenden Dampfdruck- und Siedediagramme gilt stets:
 - Es handelt sich um binäre Mischungen (zwei Komponenten).
 - Die Komponenten sind vollständig mischbar (keine Mischungslücke in der flüssigen Phase).
 - Die Gasphase verhält sich ideal.

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

Dampfdruckdiagramm einer idealen binären Mischung:



Abb. 5.8: Dampfdruckdiagramm einer idealen binären Mischung.

Das Diagramm enthält zwei Kurven: Die Siedekurve liefert den Zusammenhang zwischen Dampfdruck p und Molenbruch in der flüssigen Phase $x_2^{(l)}$. Sie ist eine Gerade:

$$p = p_1^* + x_2^{(l)} \cdot (p_2^* - p_1^*)$$
 Siedekurve

 Die Kondensationskurve beschreibt den Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Molenbruch in der Gasphase x₂^(g). Sie hat eine Hyperbelform:

$$p = \frac{p_1^*}{1 - \frac{p_2^* - p_1^*}{p_2^*} \cdot x_2^{(g)}} = \frac{p_1^* \cdot p_2^*}{p_2^* - (p_2^* - p_1^*) \cdot x_2^{(g)}}$$

Kondensationskurve

(Herleitung siehe Vorlesung PC II, Prof. Wagner)

 Oberhalb der Siedekurve liegt die flüssige Phase vor, unterhalb der Kondensationskurve die Gasphase. Dazwischen befindet sich das Zweiphasengebiet.

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

Dampfdruckdiagramm einer idealen binären Mischung:





In einer idealen binären Mischung folgen die Partialdrücke der Komponenten dem RAOULT'schen Gesetz:

$$p_i = x_i^{(l)} \cdot p_i^*$$

Für Komponente 2 resultiert die rote Gerade, für Komponente 1 die blaue.

• Ferner gilt das DALTON'sche Gesetz:

$$p = p_1 + p_2$$

Die Siedekurve ist also die Summe der beiden RAOULT'schen Geraden (vgl. auch Abb. 5.1).

- Ein Zustand innerhalb des Zweiphasengebiets ist instabil. Hier zerfällt die Mischung bei konstantem Druck in eine flüssige und eine Gasphase mit jeweils unterschiedlicher Zusammensetzung.
- In Abb. 5.8 ist Komponente 2 die flüchtigere der beiden, da p₂^{*} > p₁^{*} ist.

5.1 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

Siedediagramm einer idealen binären Mischung:



Abb. 5.9: Siedediagramm einer idealen binären Mischung.

- Siedediagramme sind experimentell einfacher zu bestimmen.
 Wie auch im Praktikum geschieht dies meist bei Atmosphärendruck.
- Im Falle einer idealen flüssigen Mischung ergibt sich die Form der Siedelinse.
- Im Vergleich zum Dampfdruckdiagramm (Abb. 5.8) liegen die Phasen und Phasengrenzlinien umgekehrt vor. Die Kondensationskurve liegt oberhalb der Siedekurve und die flüssige Phase befindet sich nun im unteren Bereich (bei niedrigen Temperaturen).
- Auch hier liegt zwischen beiden Kurven das Zweiphasengebiet.

5.1 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

Siedediagramm einer idealen binären Mischung:



Abb. 5.9: Siedediagramm einer idealen binären Mischung.

Beschreibung eines Siedevorgangs:

- Eine Mischung der Zusammensetzung am Punkt A wird erhitzt. Am Punkt B fängt diese an zu sieden.
- Die sich bildende Gasphase hat die Zusammensetzung C. Komponente 2 ist die flüchtigere, sie reichert sich im Dampf an.
- Gleichzeitig verarmt die flüssige Phase an Komponente 2. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur folgt die Zusammensetzung der Flüssigkeit dem Weg B → D und die der Gasphase dem Weg C → E.
- Am Punkt D schließlich verdampft die letzte Flüssigkeit. Die Gasphase hat nun die Zusammensetzung E, also die ursprüngliche Zusammensetzung der Flüssigkeit A.
- Nun ist alles vollständig verdampft. Die weitere Temperaturerhöhung erfolgt entlang der Strecke *EF*.
- Die Strecken \overline{BC} und \overline{DE} heißen Konoden.

5.1 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

Siedediagramm einer idealen binären Mischung:



Abb. 5.9: Siedediagramm einer idealen idealen binären Mischung.

Hebelgesetz der Phasenmengen:

- Für jeden Punkt P im Zweiphasengebiet gilt: Die Mischung zerfällt in eine flüssige Phase der Zusammensetzung $x_2^{(l)}$ sowie eine Gasphase der Zusammensetzung $x_2^{(g)}$.
- Je nachdem, wo sich P befindet, variiert diese Zusammensetzung. Mit Hilfe des Hebelgesetzes der Phasen kann sie zu jedem beliebigen Punkt P bestimmt werden:

$$n^{(l)}\left(x_2^{(l)} - x_2\right) = n^{(g)}\left(x_2 - x_2^{(g)}\right)$$

 Die Gesamtstoffmengen in flüssiger und Gasphase verhalten sich umgekehrt zueinander wie die Streckenlängen der jeweiligen Konodenabschnitte.

5.1 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

Siedediagramm einer idealen binären Mischung:



Abb. 5.9: Siedediagramm einer idealen binären Mischung.

- Im Praktikumsversuch wird eine Gleichgewichtsapparatur genutzt, bei der der Dampf kondensiert und wieder zurück-fließt.
- Mit jeder untersuchten Mischung werden die Endpunkte einer Konode bestimmt. Die Messgröße zur Bestimmung der Zusammensetzungen ist der Brechungsindex der Mischungen.
- Mit einer ausreichenden Zahl untersuchter Mischungen lässt sich so das Siedediagramm konstruieren.

Refraktometrie:

- Die **Refraktometrie** basiert auf den Gesetzen der geometrischen Optik und ist eine einfache und weitverbreitete Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung bzw. Reinheit von Flüssigkeiten und flüssigen Mischungen.
- Fällt ein Lichtstrahl aus dem Vakuum im Winkel α₀ zur Senkrechten auf die Oberfläche eines beliebigen Mediums, so wird ein Teil reflektiert. Der Reststrahl ändert beim Durchgang durch das Medium seine Richtung, er wird gebrochen. Das Gesetz von SNELLIUS beschreibt das Verhältnis zwischen Einfalls- und Brechungswinkel und definiert so den Brechungsindex n:

$$\frac{\sin \alpha_0}{\sin \alpha_m} = \frac{c_0}{c_m} = n$$
 n – Brechungsindex oder Brechzahl

- Die Brechung beruht auf den unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten des Lichtes im Vakuum (c_0) und im Medium (c_m) .
- Im allgemeinen Fall (Übergang zwischen beliebigen Medien 1 und 2) kann man schreiben:

 $\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{n_2}{n_1}$



Abb. 5.10: Brechungsgesetz von SNELLIUS.

Refraktometrie:

- Das Medium mit dem größeren Brechungsindex (Stoff 2 in Abb. 5.11) wird als das optisch dichtere bezeichnet.
- Beim Übergang vom optisch dünneren zum optisch dichteren Medium wird das Licht immer stärker gebrochen, je schräger es einfällt. Der maximale Einfallswinkel von α_1 = 90° (streifender Einfall) ist der Grenzfall. Der maximal mögliche Brechungswinkel, der Grenzwinkel α_g bestimmt sich aus dem SNELLIUS-Gesetz zu:

$$\frac{\sin 90^{\circ}}{\sin \alpha_g} = \frac{n_2}{n_1} \qquad \Longrightarrow \qquad \sin \alpha_g = \frac{n_1}{n_2}$$

- Für Winkel α₂ > α_g herrscht Totalreflexion, d.h. ein Durchtritt des Lichtstrahls durch das optisch dichtere Medium 2 ist dann nicht mehr möglich.
- In der Refraktometrie nutzt man diese Tatsache aus. Der Winkel α_g der Totalreflexion zwischen der Probe 1 und einem bekannten Medium 2 (ein Glasprisma) wird mit einem **Refraktometer** bestimmt.





Abb. 5.11: Grenzwinkel der Totalreflexion.

- Eines der gebräuchlichsten Geräte ist das ABBE-Refraktometer (nach ERNST ABBE).
- Die Probe befindet sich zwischen einem Beleuchtungs- und einem Messprisma. Durch die matte Oberfläche des Beleuchtungsprismas wird das durchtretende Licht in alle Richtungen in der Probe gestreut. Ist $n_{\text{Probe}} < n_{\text{Messprisma}}$, dann gibt es einen Grenzwinkel α_g für den Teil der Lichtstrahlen, der streifend einfällt (2 und 2' in Abb. 5.12).
- Für Brechungswinkel $\alpha < \alpha_g$ tritt Licht durch das Messprisma hindurch. ۲ Für Brechungswinkel $\alpha > \alpha_q$ erfolgt Totalreflexion, also kein Lichtdurchtritt.
- Alle Lichtstrahlen werden von der Linse L gesammelt und in der Brennebene der Linse erhält man ein Bild mit einer Hell-Dunkel-Grenze bei α_a .
- Gemessen wird nicht α_a selbst, sondern mit dem Messprisma ist eine Skala konstruktiv verbunden. Diese wird so eingestellt, dass der Brechungsindex der Probe direkt an ihr ablesbar ist.



Refraktometrie:

- Der Brechungsindex ist **abhängig von** der **Temperatur** und der **Wellenlänge** des durchtretenden Lichtes. Häufig nutzen ABBE-Refraktometer das gelbe Licht der Natrium-D-Linie (λ = 589 nm) und Literaturangaben findet man meist für eine Messtemperatur von 20 °C.
- Bei der Angabe von Brechungsindizes müssen die Messbedingungen angegeben werden, z.B. durch die Kennzeichnung n_D^{20}
- Die zuvor beschriebene Messmethode eignet sich nur für durchsichtige Flüssigkeiten mit kleinerem Brechungsindex als das Glas des Messprismas (optisch dünner). In einem anderen Messmodus fällt das Licht von schräg unten durch das Messprisma und misst den reflektierten Lichtanteil. Dieser eignet sich für alle festen und flüssigen Proben (auch farbige Stoffe).



- 1 Messprisma
- 2 Beleuchtungsprisma
- 3 Beobachtungsfernrohr
- (4) Stellrad zur Verschiebung der Hell-Dunkel-Grenze
- 5 Stellrad zur Dispersionskorrektur (Scharfstellung)
- 6 Beleuchtungsfenster
- 7 Beleuchtungsfenster
- (8) Okular

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

Wie sehen Dampfdruck- oder Siedediagramm aus, wenn sich die flüssige Phase nicht ideal verhält?

- Sind sich die Komponenten der Mischung chemisch ähnlich, so sind die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen gleicher Sorte (A-A, B-B) und verschiedener Sorte (A-B) vergleichbar groß. Dann liegt ideales Verhalten vor (Beispiel: Toluol/Benzol).
- Bei vielen Mischungen treten aufgrund verschiedener Wechselwirkungen zwischen den Teilchen Abweichungen vom idealen Verhalten auf. Diese wird mit Hilfe der Aktivität a_i bzw. des Aktivitätskoeffizienten f_i beschrieben:

$$a_1 = f_1 \cdot x_1^{(l)}$$
 bzw. $a_2 = f_2 \cdot x_2^{(l)}$

• Damit kann das RAOULT'sche Gesetz auf reale Mischungen erweitert werden:

$$p_1 = f_1 \cdot x_1^{(l)} \cdot p_1^*$$
 bzw. $p_2 = f_2 \cdot x_2^{(l)} \cdot p_2^*$

Da der Aktivitätskoeffizient seinerseits von der Zusammensetzung der Mischung abhängt, erhält man nun im Dampfdruckdiagramm keine Geraden mehr.

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

Mit dem erweiterten RAOULT'schen Gesetz können nun die Aktivitätskoeffizienten bestimmt werden.
 Dabei soll nach wie vor ideales Verhalten f
ür die Dampfphase angenommen werden:

$$p_i = f_i \cdot x_i^{(l)} \cdot p_i^* \qquad p_i = x_i^{(g)} \cdot p$$

• Gleichsetzen führt zu einem Ausdruck zur Berechnung von f_i aus den Daten des Dampfdruckoder Siedediagramms:

$$f_i = \frac{x_i^{(g)} \cdot p}{x_i^{(l)} \cdot p_i^*}$$

- Bis auf die Dampfdrücke p^{*}_i der reinen Komponenten erhält man alle Größen aus dem Experiment.
 Die p^{*}_i können aus Dampfdruckgleichungen gewonnen werden, im einfachsten Fall aus der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung.
- Für eine gute Genauigkeit der Daten reicht diese wegen ihrer N\u00e4herungsannahmen oft nicht aus. Bessere Resultate erzielt man z.B. mit der WAGNER-Gleichung, die Dampfdruckdaten im gesamten Bereich zwischen Tripelpunkt und kritischem Punkt pr\u00e4zise beschreiben kann:

$$p_i^* = p_c \cdot \exp\left[\frac{T_c}{T} \cdot \left(n_1 \tau + n_2 \tau^{1,5} + n_3 \tau^3 + n_4 \tau^6\right)\right] \quad \text{mit} \quad \tau = 1 - \frac{T}{T_c}$$
5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

$$p_i^* = p_c \cdot \exp\left[\frac{T_c}{T} \cdot \left(n_1 \tau + n_2 \tau^{1,5} + n_3 \tau^3 + n_4 \tau^6\right)\right] \quad \text{mit} \quad \tau = 1 - \frac{T}{T_c}$$

- Die WAGNER-Gleichung ist eine **empirische Gleichung**, d.h. sie wurde durch Anpassung einer mathematischen Funktion an eine ausreichend große Menge experimenteller Datensätze gewonnen.
- Sie ist **stoffspezifisch** wegen der darin enthaltenen kritischen Größen p_c , T_c und der Koeffizienten n_i . Die Exponenten an der Größe τ haben keinen dezidierten physikalischen Sinn, sondern ergeben sich aus der Anzahl und Güte der Messwerte p = f(T).
- Liegen andere bzw. bessere Daten vor, passt man die Grundgleichung erneut an und erhält ggf. aus der Anpassung neue Exponenten und Koeffizienten n_i. Ein Beispiel hierfür wäre die Modifikation der WAGNER-Gleichung von AMBROSE:

$$p_i^* = p_c \cdot \exp\left[\frac{T_c}{T} \cdot \left(n_1 \tau + n_2 \tau^{1,5} + n_3 \tau^{2,5} + n_4 \tau^5\right)\right] \qquad \text{mit} \qquad \tau = 1 - \frac{T}{T_c}$$

Solche empirischen Gleichungen bieten eine gute Möglichkeit, präzise physikalisch-chemische Stoffdaten zu gewinnen, wenn die Genauigkeit der gängigen Gleichungen nicht ausreicht. Um solche Gleichungen aufstellen zu können, benötigt man allerdings viele Messdaten von guter Genauigkeit.

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

Wie sehen Dampfdruck- oder Siedediagramm aus, wenn sich die flüssige Phase nicht ideal verhält?

- Es können zwei Fälle auftreten:
 - a) $f_1 > 1$ und $f_2 > 1$: positive Abweichungen vom RAOULT'schen Gesetz

Hier herrschen **zusätzliche abstoßende Wechselwirkungen** zwischen Teilchen A und B.

b) $f_1 < 1$ und $f_2 < 1$: negative Abweichungen vom RAOULT'schen Gesetz

Hier herrschen **zusätzliche anziehende Wechselwirkungen** zwischen Teilchen A und B.

• WICHTIG: Es müssen beide Aktivitätskoeffizienten entweder kleiner als Eins oder größer als Eins sein. Gemäß der GIBBS-DUHEM-Beziehung ist die Situation $f_1 < 1$ und $f_2 > 1$ oder umgekehrt nicht möglich.

Auch anschaulich ist das verständlich, denn es kann zwischen den Molekülen nicht gleichzeitig Anziehung und Abstoßung herrschen.

5.1 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

Dampfdruckdiagramm im Fall a) $f_1, f_2 > 1$



Dampfdruckdiagramm im Fall b) $f_1, f_2 < 1$



Abweichungen vom RAOULT'schen Gesetz.

Die Siedekurve ist im nichtidealen Fall keine Gerade mehr.

ideales Verhalten (RAOULT, DALTON)

5.1 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

Ist die Nichtidealität stark ausgeprägt, treten im Extremfall in den Dampfdruck- und Siedediagrammen Minima bzw. Maxima in den Siedekurven auf (v.a. bei Systemen mit ähnlichen Siedepunkten der reinen Stoffe). Dabei entspricht ein Minimum im Dampfdruckdiagramm einem Maximum im Siedediagramm.



5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

 Beim Auftreten von Extrema in den Dampfdruck- bzw. Siedediagrammen schneiden sich Siedeund Kondensationskurve in einem Punkt, dem azeotropen Punkt. Bei dieser Zusammensetzung des Gemisches spricht man von einem azeotropen Gemisch.

Azeotrop: Im Gleichgewicht haben Dampf und Flüssigkeit dieselbe Zusammensetzung.

positives Azeotrop

- positive Abweichung vom RAOULT'schen Gesetz
- Aktivitätskoeffizienten f_1 , $f_2 > 1$ (Fall a)
- Maximum im Dampfdruckdiagramm
- Minimum im Siedediagramm

- negative Abweichung vom RAOULT'schen Gesetz
- Aktivitätskoeffizienten f_1 , $f_2 < 1$ (Fall b)

negatives Azeotrop

- Minimum im Dampfdruckdiagramm
- Maximum im Siedediagramm
- Eine nichtideale Mischung muss nicht immer ein Azeotrop aufweisen (vgl. Abb. 5.14 und 5.15). Je weiter die Siedepunkte der reinen Komponenten voneinander entfernt sind, desto unwahrscheinlicher ist das Auftreten eines Azeotrops.

5.1 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

Fall b) $f_1, f_2 < 1$



Minimum des Dampfdrucks.

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

Wie kommt der Unterschied zwischen positiven und negativen Azeotropen zustande?

 Ein Beispiel f
ür ein positives Azeotrop ist das System Methanol/Tetrachlorkohlenstoff. Methanol ist ein polares Molek
ül mit der M
öglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbr
ücken. CCl₄ hingegen ist unpolar:



Die Wechselwirkungen zwischen Methanol-Molekülen (A-A) sind stärker als zwischen CCl₄-Molekülen (B-B) oder zwischen Methanol und CCl₄ (A-B). Die verschiedenen Teilchen sind sich sehr unähnlich und "mögen" sich nicht besonders. Als Folge davon steigt die Tendenz, sich voneinander zu entfernen. Die Teilchen neigen in der Mischung dazu, eher in die Dampfphase überzugehen. Der Dampfdruck einer Methanol/CCl₄-Mischung steigt gegenüber den reinen Stoffen bis zum Maximum an, die Siedetemperatur verhält sich entsprechend umgekehrt.

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

Wie kommt der Unterschied zwischen positiven und negativen Azeotropen zustande?

Ein Beispiel für ein negatives Azeotrop ist das System Aceton/Chloroform. In reinem Aceton existieren keine H-Brücken. Bei Zugabe von Chloroform können sich solche hingegen ausbilden, d.h. eine zusätzliche Wechselwirkung kommt nun hinzu:



• Die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Teilchen (A-B) ist aufgrund der zusätzlichen H-Brücke stärker als zwischen gleichen Teilchen (A-A, B-B). Es bilden sich **Assoziate**. Als Folge davon sinkt in der Mischung die Tendenz, in die Dampfphase überzugehen. Gegenüber den reinen Komponenten sinkt der Dampfdruck bis zum Minimum beim azeotropen Punkt, analog dazu steigt die Siedetemperatur an.

CH₂

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

• Negative Azeotrope sind seltener als positive. Neben dem vorangegangenen Beispiel findet man sie vor allem bei Mischungen von Wasser mit starken Säuren, z.B. mit Salpetersäure:

 $H_2O + HNO_3 \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$

 Durch die Dissoziation in Ionen entstehen geladene Teilchen. Gegenüber den reinen Komponenten kommt hier also eine elektrostatische Wechselwirkung hinzu. Diese ist sogar um einiges stärker als eine Wasserstoffbrücke, so dass hier das Dampfdruckminimum und Siedepunktmaximum des Azeotrops noch viel deutlicher ausgeprägt sind.

Komponente 1	Komponente 2	Գ _{b,1} / °C	Ֆ _{b,2} / °C	မာ _{azeo} / °C	w ₂ /%	Тур
Benzol	Toluol	80,2	110,8	-	-	ideale Mischung
<i>n</i> -Hexan	Cyclohexan	68,9	80,8	-	-	ideale Mischung
Methanol	Aceton	64,7	56,5	55,7	87,9	positives Azeotrop
Wasser	Ethanol	100,0	78,4	78,1	95,5	positives Azeotrop
Chloroform	Aceton	61,1	56,5	64,7	20,0	negatives Azeotrop
Wasser	Salpetersäure	100,0	86,0	120,5	68,0	negatives Azeotrop

Tab. 5.1: Auswahl binärer Mischungen mit unterschiedlichem Verhalten im Phasengleichgewicht.

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

- Für eines der wichtigsten thermischen Trennverfahren der Chemie, die Destillation, ist der Unterschied in der Zusammensetzung von flüssiger und Dampfphase entscheidend für die Güte der Trennung eines Komponentengemisches.
- Sowohl aus dem Dampfdruckdiagramm als auch aus dem Siedediagramm kann man ein Gleichgewichtsdiagramm (isobares bzw. isothermes GGW-Diagramm) konstruieren. Dieses gibt für eine gewählte Komponente die Zusammensetzung der Dampfphase als Funktion der Zusammensetzung der flüssigen Phase wieder:

$$x_2^{(g)} = f(x_2^{(l)})$$

• Für ein ideales System erhält man eine Kurve in Hyperbelform (Ableitung siehe Vorlesung PC II):

$$x_2^{(g)} = \frac{\alpha_0 \cdot x_2^{(l)}}{1 + (\alpha_0 - 1) \cdot x_2^{(l)}}$$

ideale Mischung

• Dabei ist die Größe α_0 als Verhältnis der Dampfdrücke der reinen Komponenten definiert:

$$\alpha_0 = \frac{p_2^*}{p_1^*}$$

$$x_0$$
 – relative Flüchtigkeit, Trennfaktor

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:



Abb. 5.20: Gleichgewichtsdiagramm einer idealen binären Mischung.

$$x_2^{(g)} = \frac{\alpha_0 \cdot x_2^{(l)}}{1 + (\alpha_0 - 1) \cdot x_2^{(l)}} \qquad \qquad \alpha_0 = \frac{p_2^*}{p_1^*}$$

• Die gestrichelte Linie ist die Winkelhalbierende des Diagramms. Für jeden Punkt auf dieser Linie gilt:

$$x_2^{(g)} = x_2^{(l)}$$

Entlang dieser Linie ist α_0 = 1, die Dampfdrücke der reinen Komponenten wären also gleich groß.

- Verläuft die Hyperbel der Gleichgewichtskurve über der Winkelhalbierenden, ist Komponente 2 die flüchtigere, also $p_2^* > p_1^*$ und $\alpha_0 > 1$.
- Verläuft die Hyperbel der Gleichgewichtskurve unter der Winkelhalbierenden, ist Komponente 1 die flüchtigere, also $p_2^* < p_1^*$ und $\alpha_0 < 1$.
- Je größer der Unterschied in den Dampfdrücken der Komponenten, desto stärker ist die Krümmung der Kurve.

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:



Abb. 5.21: Gleichgewichtsdiagramm einer nichtidealen binären Mischung mit Azeotrop. Tritt in einem System ein Azeotrop auf, dann schneiden sich Gleichgewichtskurve und die Winkelhalbierende in diesem Punkt.

$$x_2^{(g)} = x_2^{(l)}$$

 Gasphase und flüssige Phase haben hier die gleiche Zusammensetzung. Eine solche Mischung lässt sich destillativ nicht trennen.

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

- Bei einem positiven Azeotrop (Siedepunktminimum) geht die Mischung bei der azeotropen Zusammensetzung in die Dampfphase über. Zurück bleibt am Ende der Destillation diejenige Komponente, die in der Ausgangsmischung im Überschuss vorhanden war.
- Bei einem negativen Azeotrop (Siedepunktmaximum) destilliert die in Bezug auf die azeotrope Zusammensetzung überschüssige Komponente ab, weil sie niedriger siedet. Die Siedetemperatur im Kolben steigt bis zum Erreichen des Azeotrops an. Es verbleibt darin bei konstantem Siedepunkt die azeotrope Mischung.
 - Fazit: Man gewinnt höchstens eine Komponente in Reinform!

Wie lassen sich azeotrope Mischungen dennoch in zwei reine Komponenten trennen?

- Ausnutzen der **Druckabhängigkeit** des azeotropen Punktes, Destillation unter vermindertem Druck
- Ausnutzung sog. ternärer Azeotrope durch Zugabe einer dritten Komponente als "Schleppmittel" Beispiel: Trennung von Wasser/Ethanol durch Zugabe von Benzol, ternäres Azeotrop siedet schon bei 64,9 °C, dieses wird abdestilliert und schleppt das Wasser aus, zurück bleibt Benzol/Ethanol, ein Gemisch, das durch normale Destillation trennbar ist und man erhält wasserfreies Ethanol.
- Entfernung von Wasser durch **Molsiebe** oder ein geeignetes **Trockenmittel** (CaO, Na)
- Ausnutzen von **Membranprozessen**: Dampfpermeation oder Pervaporation

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

Zur Trennung von Stoffgemischen mit sehr ähnlichen Siedepunkten nutzt man das wichtige thermische Trennverfahren der **mehrstufigen Destillation** oder auch **Rektifikation**. Hierbei verwendet man im Labor, aber auch im großtechnischen Maßstab sogenannte **Kolonnen** als Instrumente. Ziel ist immer eine mehrfache Einstellung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts durch Vergrößerung der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf.



Abb. 5.22: VIGREUX-Kolonne.







Abb. 5.24: Füllkörperkolonne mit RASCHIG-Ringen.

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

Zur Beurteilung der Trennleistung einer Kolonne dient das sog. **MCCABE-THIELE-Diagramm**. Es basiert auf dem Gleichgewichtsdiagramm der zu trennenden Mischung und enthält eine zusätzliche Gerade, die **Austauschgerade**, welche die verwendete Kolonne charakterisiert.



- Zur Ermittlung dieser Geraden betrachtet man die Gleichgewichtseinstellung eines einzelnen Bodens (siehe Vorlesung PC II).
- Man kann nun das Rücklaufverhältnis v definieren, also das Verhältnis zwischen Stoffmenge des Rücklaufs und der Stoffmenge des entnommenen Destillats:

$$v = \frac{n^{(l)}}{n^{(g)} - n^{(l)}}$$

• Für die rote Gerade erhält man dann den Ausdruck:

$$x_2^{(g)} = \frac{v}{v+1} \cdot x_2^{(l)} + \frac{1}{v+1} \cdot x_2^{(l),K}$$

 $x_2^{(l),K}$: Molenbruch des Destillats am Kolonnenkopf.

Abb. 5.25: MCCABE-THIELE-Diagramm.

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

$$x_2^{(g)} = \frac{v}{v+1} \cdot x_2^{(l)} + \frac{1}{v+1} \cdot x_2^{(l),K}$$



- Für v → ∞ wird der Achsenabschnitt gleich Null und der Anstieg gleich Eins. Die Austauschgerade liegt dann genau auf der Winkelhalbierenden (------).
- Möchte man nun Komponente 2 vom Molenbruch $x_2^{(l),B}$ zum Molenbruch $x_2^{(l),K}$ destillativ anreichern, so lässt sich mit Hilfe des McCabe-Thiele-Diagramms die Zahl der **theoretischen Böden** ermitteln, die man hierfür benötigt. Sie entspricht der Anzahl der horizontalen Linien (im Beispiel links drei).
- Begriff "theoretischer Boden": Voraussetzung ist die ideale Einstellung des Gleichgewichts zwischen Dampf und Rücklauf an jedem Boden ohne Wärmeverluste nach außen.

5.1.4 Dampfdruck- und Siedediagramme:

$$x_2^{(g)} = \frac{v}{v+1} \cdot x_2^{(l)} + \frac{1}{v+1} \cdot x_2^{(l),K}$$



- Das MCCABE-THIELE-Diagramm verdeutlicht, dass die Effizienz einer Rektifikation sowohl von der verwendeten Kolonne als auch von den zu trennenden Substanzen abhängt.
- Die Trennung des Gemisches ist umso einfacher, je stärker die Krümmung der Gleichgewichtskurve ist. Diese wird vom Trennfaktor α₀ bestimmt.
- Die Trennung des Gemisches ist umso einfacher, je größer der Anstieg der Austauschgeraden ist. Dieser wird vom Rücklaufverhältnis v bestimmt.
- Je größer α₀ und ν, desto weniger theoretische Böden werden zur Trennung benötigt, bzw. desto größer ist die Reinheit des gewonnenen Destillats.
- Testanimation zum McCABE-THIELE-Diagramm unter:

http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/ thermodyn/phasen/destillation.vlu.html

Abb. 5.25: MCCABE-THIELE-Diagramm.

- Das Fest-Flüssig-Phasenverhalten von Mischungen zweier fester Substanzen wird in einem Schmelzdiagramm als (*T*,*x*)-Diagramm dargestellt. Da die Schmelztemperatur nur geringfügig vom Druck abhängt (vgl. Abb. 4.2, Phasendiagramm), werden auch Schmelzdiagramme meist druckunabhängig dargestellt.
- Die Kenntnis des Phasenverhaltens fester Stoffe ist von großer Bedeutung für viele industrielle Anwendungen, z.B.:
 - Herstellung und Verwendung metallischer Legierungen (Lötzinn)
 - Baustoffindustrie (Stahlsorten/Betonsorten)
 - Halbleiterindustrie (Zonenschmelzverfahren)
 - Flüssigkristalle

5.2 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Feststoff

- Abhängig vom Verhalten der Komponenten in der festen Phase können Schmelzdiagramme sehr unterschiedlich aussehen. Man kann u.a. folgende Fälle unterscheiden:
- 1. Beide Substanzen sind über den gesamten Molenbruch **vollständig mischbar**, d.h. sie bilden Mischkristalle.

Schmelzdiagramm mit lückenloser Mischkristallbildung

2. Beide Substanzen sind über den gesamten Molenbruch **vollständig unmischbar**, d.h. sie bilden keine Mischkristalle. (Praktikumsversuch Nr. 11)

Schmelzdiagramm mit einfachem Eutektikum

- 3. Beide Substanzen sind **partiell mischbar**, d.h. bei bestimmten Molenbrüchen bilden sich Mischkristalle. Schmelzdiagramm mit Eutektikum und Randlöslichkeit
- 4. Beide Substanzen können **miteinander reagieren** und eine Verbindung bilden.
- 5. Die aus den Komponenten gebildete Verbindung zerfällt, bevor sie schmilzt.
 - Schmelzdiagramm mit inkongruent schmelzenden Verbindungen
- In der flüssigen Phase sind die Komponenten in allen hier betrachteten Fällen vollständig mischbar.

5.2 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Feststoff

Fall 1 (Schmelzdiagramm mit lückenloser Mischkristallbildung):



Abb. 5.26: Schmelzdiagramm mit lückenloser Mischkristallbildung.

- Dieses tritt bei Stoffen mit sehr ähnlicher Kristallstruktur auf. Mischkristalle bilden sich durch Ersetzen von Teilchen im Kristall durch Teilchen der jeweils anderen Komponente und sind i.a. nicht stöchiometrisch.
- Beispiele: Cu/Ni oder Si/Ge

- Die Phasengrenzlinien werden als Solidus- bzw. Liquiduskurve bezeichnet. Dazwischen befindet sich ein Zweiphasengebiet.
- Der Form nach entspricht dieses Diagramm der Siedelinse beim Siedediagramm. Demnach gilt das Hebelgesetz analog:

$$n^{(l)}\left(x_B^{(l)} - x_B\right) = n^{(s)}\left(x_B - x_B^{(s)}\right)$$

 rote Pfeile: Schmelzvorgang blaue Pfeile: Abkühlvorgang

Fall 1 (Schmelzdiagramm mit lückenloser Mischkristallbildung):



Abb. 5.26: Schmelzdiagramm mit lückenloser Mischkristallbildung.

- Bei Fest-Flüssig-Systemen hängt die Gleichgewichtseinstellung wesentlich von der Heizbzw. Abkühlgeschwindigkeit ab.
- Ein Erstarrungs- oder Schmelzvorgang kann analog zum Siedevorgang beim Siedediagramm beschrieben werden.
- Beim Erstarren haben frisch abgeschiedene Schichten auf den Kristallen eine andere Zusammensetzung als der Kristall selbst. Dieser Unterschied gleicht sich durch Diffusionsprozesse im Kristall langsam aus.
- Kühlt man die Schmelze zu schnell ab, so kann dieser Prozess nicht Schritt halten und der Feststoff in Abb. 5.26 hat z.B. bei der Temperatur T_{sol} eine zu große Konzentration an B (Punkt b), während die Konzentration von B in der Schmelze zu niedrig ist (Punkt a).
- Bis die Schmelze vollständig erstarrt ist, muss sie ggf. bis zur Temperatur T_{dep} unterkühlt werden, die unterhalb des theoretischen Erstarrungspunkts T_{sol} liegt.

5.2 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Feststoff

Fall 2 (Schmelzdiagramm mit einfachem Eutektikum):



Abb. 5.27: Schmelzdiagramm mit einfachem Eutektikum.

GIBBS'sche Phasenregel: F = K - P + 2

Wegen Druckunabhängigkeit des Schmelzdiagramms gilt hier: F = K - P + 1Eutektischer Punkt: F = 2 - 3 + 1 = 0

- Bei Zugabe von etwas A zu reinem Stoff B oder von etwas B zu reinem Stoff A kommt es zur Schmelzpunkterniedrigung (kolligative Eigenschaft)
- Bei einer bestimmten Zusammensetzung, der eutektischen Mischung erreicht diese ein Minimum, die eutektische Temperatur *T*_E.
- Griechisch: "eutektisch" = "leicht schmelzbar"
- Am eutektischen Punkt stehen drei Phasen miteinander im Gleichgewicht (Schmelze, festes A und festes B). Für jede binäre Mischung ist dieser Punkt gemäß der GIBBS'schen Phasenregel ein invarianter Punkt:

Fall 3 (Schmelzdiagramm mit Eutektikum und Randlöslichkeit):



Abb. 5.28: Schmelzdiagramm mit Eutektikum und Randlöslichkeit.

- Hier ist die Kristallstruktur beider Stoffe gegenüber geringen Verunreinigungen tolerant, d.h. bis zu einem bestimmten Molenbruch löst sich etwas B in A und umgekehrt.
- Man erhält drei Bereiche für den festen Zustand:
 - α : Stoff B ist im Kristallgitter von A gelöst.
 - β : Stoff A ist im Kristallgitter von B gelöst.
 - $\alpha + \beta$: Zwei gesättigte feste Lösungen (A in B und B in A) existieren nebeneinander.
- Beispiele: Cu/Ag oder Cu/Au

Fall 4 (Schmelzdiagramm mit Verbindungsbildung):



Abb. 5.29: Schmelzdiagramm mit Verbindungsbildung.

 Auch das Dystektikum ist ein invarianter Punkt. Hier liegt eine Komponente (die Verbindung A_xB_y) in zwei Phasen (fest + flüssig) vor:

 $x_D = 0,33$: Verhältnis A:B = 2:1, Verbindung A₂B

- Das Schmelzdiagramm setzt sich aus zwei Diagrammen mit einfachem Eutektikum zusammen, die jeweils die eutektische Temperatur T_{E1} und T_{E2} aufweisen.
- Die Liquiduskurve zeigt bei x_D ein lokales Maximum, das sog. Dystektikum.
- Beispiele: Mg/Zn oder Ameisensäure/Formamid
- Auch Schmelzdiagramme mit mehreren Verbindungen und demzufolge mehreren Dystektika sind möglich.

$$F = K - P + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$$

Fall 5 (Schmelzdiagramm mit inkongruent schmelzenden Verbindungen):



- Hier bilden zwei nicht mischbare Stoffe eine Verbindung, die zerfällt, bevor sie als Reinstoff schmilzt.
- Beispiele: CaF₂/CaCl₂ oder Na/K
- Es tritt ein zusätzlicher invarianter Punkt, das sog.
 Peritektikum auf. Hier koexistieren ähnlich wie beim Eutektikum drei Phasen (Schmelze, reines kristallines CaF₂ und die 1:1-Verbindung aus CaF₂ und CaCl₂).
- 1: Schmelze

•

- (2): Schmelze + reines festes CaF₂
- (3): Schmelze + 1:1-Verbindung
- (4): Schmelze + reines festes CaCl₂
- (5): reines festes CaF_2 + 1:1-Verbindung
- 6: reines festes CaCl₂ + 1:1-Verbindung

5.2 Phasengleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Feststoff

 Thermodynamische Effekte beim Abkühlen einer Schmelze lassen sich mit Hilfe von Abkühlkurven, also einem Temperatur-Zeit-Diagramm, verstehen. Durch experimentelle Bestimmung solcher Kurven, die thermische Analyse, kann das Phasenverhalten von binären Mischungen ebenfalls charakterisiert werden. Zwischen Schmelzdiagramm und Abkühlkurven besteht ein direkter Zusammenhang.



Abb. 5.31: Zusammenhang zwischen einem Schmelzdiagramm mit einfachem Eutektikum und den Abkühlkurven für beide Reinstoffe A und B, die eutektische Mischung und eine beliebige nicht-eutektische Mischung.

 In allen vier Kurven in Abbildung 5.31 kühlt die Schmelze zunächst ab. Die Temperatur-Zeit-Kurve folgt dabei einem exponentiellen Verlauf der durch das sog. NEWTON'sche Abkühlungsgesetz gegeben ist.

$$-\frac{dT}{dt} = k \cdot (T - T_U)$$

- k Abkühlungskonstante T_U – Umgebungstemperatur
- Reinstoffe A und B: Sobald die Erstarrungstemperatur des jeweiligen Reinstoffes erreicht wird, beginnt dieser auszukristallisieren. Es bildet sich ein Kristallgitter aus, dabei wird Kristallisationswärme frei. Dieser exotherme Prozess wirkt der Abkühlung entgegen, so dass während des Vorgangs der Kristallisation die Temperatur konstant bleibt. Sobald die Probe vollständig erstarrt ist, kühlt der Festkörper gemäß dem obigen Gesetz weiter ab.
- Für die **eutektische Mischung** x_B^E beobachtet man das gleiche Verhalten, allerdings liegt der Haltepunkt in diesem Fall bei der eutektischen Temperatur, dem sog. **eutektischen Halt**.
- Bei einer nicht-eutektischen Mischung x^M_B kristallisiert bei Erreichen der Liquiduskurve zunächst die höherschmelzende der beiden Komponenten. Hierbei wird Kristallisationswärme frei, die den Abkühlvorgang verlangsamt. Man beobachtet einen Knickpunkt und die Abkühlrate verlangsamt sich. Bei Erreichen der eutektischen Temperatur kristallisiert auch der Rest der Schmelze vollständig aus und man beobachtet wieder den eutektischen Halt.

Schließlich kühlt auch hier der Festkörper wieder gemäß dem NEWTON'schen Gesetz ab.

5.3 Kolligative Eigenschaften

- Der Begriff "kolligative Eigenschaften" bezeichnet messbare Effekte in Lösungen oder Mischungen, die nur von der Menge des gelösten Stoffes, aber nicht von dessen chemischer Natur abhängen.
- Diese Annahme ist in **ideal verdünnten Lösungen** gerechtfertigt, die somit den Bezugszustand für das Gelöste darstellen.
- Lateinisch: "colligere" = sammeln, "colligatus" = zusammengebunden
- Zu den kolligativen Eigenschaften zählen insbesondere die folgenden:
 - die Dampfdruckerniedrigung eines Lösungsmittels in einer Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel
 - die **Siedepunkterhöhung** bei gegebenem Druck
 - die **Gefrierpunkterniedrigung** bei gegebenem Druck
 - der osmotische Druck
- Für alle diese Eigenschaften gilt immer, dass das Gelöste nur in einer der beteiligten Phasen auftritt. Man betrachtet also im Sinne der Thermodynamik ein Phasengleichgewicht zwischen einer Mischphase und einer reinen Phase.
 - Annahme für Dampfdruckerhöhung und Siedepunkterniedrigung: Gelöstes trägt nicht zum Dampfdruck der Lösung bei.

Annahme für Gefrierpunkterniedrigung: Gelöstes löst sich nur in der Schmelze, nicht im festen Lösungsmittel, d.h. keine Mischkristallbildung (wichtig für die Methode nach K. RAST).

5.3.1 Dampfdruckerniedrigung:

• Bei Zugabe von zu lösender Substanz zu einem Lösungsmittel sinkt der Dampfdruck über der Lösung relativ zum Dampfdruck des reinen Lösungsmittels.

Beispiel: Lösen von Kochsalz in Wasser

- Das Gleichgewicht zwischen Mischphase und reiner Phase ist dadurch gewährleistet, dass das Gelöste (z.B. Kochsalz) einen so kleinen Dampfdruck hat, dass es nicht in die Gasphase übergeht. (Annahme 1), d.h. das Gelöste ist nicht flüchtig, es trägt nicht zum Gesamtdampfdruck bei.
- Zur quantitativen Beschreibung des Effektes betrachtet man immer das chemische Gleichgewicht zwischen beiden Phasen für das Lösungsmittel:

Festlegung: Index "1" für das Lösungsmittel, Index "2" für das Gelöste.

$$\mu_1^{(l)} = \mu_1^{(g)}$$

$$\mu_1^{*,(l)} + RT \ln a_1 = \mu_1^{*,(g)}$$

$$d\mu_1^{*,(l)} + d(RT \ln a_1) = d\left(\mu_1^{*,(g)}\right)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1^{*,(l)}}{\partial p}\right)_T dp + RT \, d\ln a_1 = \left(\frac{\partial \mu_1^{*,(g)}}{\partial p}\right)_T dp$$

5.3 Kolligative Eigenschaften

5.3.1 Dampfdruckerniedrigung:

- Mit zwei weiteren Näherungsannahmen,
 - Molvolumen der flüssigen Phase ist gegenüber dem der Gasphase vernachlässigbar klein.
 - Die Gasphase wird als ideales Gas behandelt.

erhält man folgenden Ausdruck (siehe Vorlesung PC II) :

$$\frac{p_1}{p_1^*} = a_1 = f_1 \cdot x_1$$

• Für den Grenzfall der ideal verdünnten Lösung $(x_1 \rightarrow 1 \text{ und } x_2 \rightarrow 0)$ gilt immer:

$$\lim_{x_1 \to 1} f_1 = 1$$

$$\frac{p_1}{p_1^*} = x_1 = 1 - x_2$$

$$1 - \frac{p_1}{p_1^*} = x_2$$

$$\frac{p_1^* - p_1}{p_1^*} = x_2$$

relative Dampfdruckerniedrigung als Funktion der Menge des Gelösten RAOULT'sches Gesetz

5.3.1 Dampfdruckerniedrigung:

- Zu dieser Gleichung kommt man alternativ auch über einfache Überlegungen: Für das Lösungsmittel in einer ideal verdünnten Lösung gilt das Gesetz von RAOULT (analog das Gesetz von HENRY für das Gelöste).
- Die Verringerung des Dampfdruckes einer Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel kann man nun schreiben als:

$$\Delta p = p - p_1^* = p_1 - p_1^* = x_1 \, p_1^* - p_1^* = (x_1 - 1) \, p_1^*$$

• Ist nur ein einziger Stoff (Komponente 2) gelöst, gilt:

$$x_1 - 1 = -x_2$$

Damit erhält man:

$$\Delta p = p_1 - p_1^* = -x_2 \, p_1^*$$

$$\frac{p_1^* - p_1}{p_1^*} = x_2$$

5.3 Kolligative Eigenschaften

5.3.1 Dampfdruckerniedrigung:

- Wegen der Voraussetzung $x_1 \rightarrow 1$ bzw. $x_2 \rightarrow 0$ ist dieses Gesetz ein **Grenzgesetz für unendliche Verdünnung**. U.a. wurde bei der Herleitung das Molvolumen der Flüssigkeit vernachlässigt und die Gasphase als ideal angesehen.
- Für kleine Konzentrationen des Gelösten, also kleine Molenbrüche x_2 , gilt dieser lineare Zusammenhang noch, man beobachtet bei realen Messungen jedoch schnell Abweichungen.



5.3 Kolligative Eigenschaften

 Die Dampfdruckerniedrigung durch Lösen eines Feststoffes führt dazu, dass die Lösung erst bei höheren Temperaturen siedet (Sieden: Dampfdruck der Lösung entspricht dem äußeren Umgebungsdruck). Hier bedingen also zwei kolligative Eigenschaften einander. Dieses Verhalten kann man auch im Phasendiagramm erkennen:



- Die Dampfdruckkurve der Lösung liegt im Phasendiagramm unterhalb der Dampfdruckkurve des reinen Lösungsmittels.
- Als Folge davon beobachtet man eine Erhöhung des Siedepunkts und eine Erniedrigung des Schmelzpunkts bei einem gewählten Druck.
- Der Effekt der Schmelzpunkterniedrigung ist i.a. größer als derjenige der Siedepunkterhöhung.

$$|T_M - T_M^*| > |T_V - T_V^*|$$

Abb. 5.33: Auswirkung der Dampfdruckerniedrigung auf das Phasendiagramm.

5.3.2 Siedepunkterhöhung:

 Ausgehend von der Situation im Phasendiagramm lässt sich nun auch die Siedepunkterhöhung quantitativ beschreiben. Ausgangspunkt ist der zuvor gefundene Ausdruck für die Erniedrigung des Dampfdrucks:

$$\frac{p_1^* - p_1}{p_1^*} = 1 - \frac{p_1}{p_1^*} = x_2$$

 Erhöht man den Anteil des Gelösten um eine infinitesimale Menge (dx₂ > 0), so sinkt der Dampfdruck über der Lösung. Der Zähler im oberen Ausdruck wird größer. Für kleine Molenbrüche lässt sich dies ausdrücken als

$$\frac{dp}{p_1^*} = dx_2$$

• Für die linke Seite der Gleichung verwenden wir nun die CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung, da der Dampf nur aus reinem Lösungsmittel besteht und sich wie ein ideales Gas verhalten soll:

$$\frac{dp}{p_1^*} = \frac{\Delta_V H_m}{R T_V^{*2}} \, dT$$

Gleichsetzen beider Terme:

$$dx_2 = \frac{\Delta_V H_m}{RT_V^{*2}} \, dT$$

5.3.2 Siedepunkterhöhung:

 Man erhält damit eine Beziehung f
ür den Zusammenhang zwischen der Änderung der Siedetemperatur und der Änderung des Molenbruchs:

$$\frac{dT}{dx_2} = \frac{RT_V^{*\,2}}{\Delta_V H_m}$$

• Diese Gleichung wird nun integriert. Anfangszustand ist das reine Lösungsmittel, Endzustand die Lösung. Für die Verdampfungsenthalpie setzt man die molare Verdampfungsenthalpie des reinen Lösungsmittels am Siedepunkt T_V^* ein:

$$\int_{T_V}^{T_V} dT = \frac{RT_V^{*2}}{\Delta_V H_m^*} \cdot \int_{0}^{x_2} dx_2$$
$$T_V - T_V^* \equiv \Delta T = \frac{RT_V^{*2}}{\Delta_V H_m^*} \cdot x_2$$

• Die Menge des Gelösten wird anstelle des Molenbruchs x_2 oft mit Hilfe der Molalität b_2 formuliert. Für kleine Molenbrüche kann man näherungsweise schreiben:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{M_1 \cdot n_2}{m_1} = M_1 \cdot b_2$$

5.3.2 Siedepunkterhöhung:

• Mit der Molalität b_2 lautet der Ausdruck für die Siedepunkterhöhung nun also:

$$T_V - T_V^* \equiv \Delta T = \frac{M_1 \cdot R \cdot T_V^{*2}}{\Delta_V H_m^*} \cdot b_2$$

 Man sieht, dass das Ausmaß der Siedepunkterhöhung gemäß der Definition einer kolligativen Eigenschaft nur von der Menge des Gelösten abhängt. Die Größen im Bruch sind allesamt Konstanten, die man zweckmäßig zu einer neuen Konstanten zusammenfasst:

$$K_E = rac{M_1 \cdot R \cdot T_V^{*\,2}}{\Delta_V H_m^*}$$
 K_E – ebullioskopische Konstante

- Lateinisch: "ebullire" = hervorsprudeln; Ein Ebullioskop war eine früher genutzte Apparatur zur Bestimmung des Alkoholgehalts von Wein.
- Der obige Ausdruck für die Siedepunkterhöhung lässt sich analog zur Dampfdruckerniedrigung ebenfalls aus dem Ansatz "Gleichheit der chemischen Potentiale" herleiten (vgl. Vorlesung PC II).
5. Phasengleichgewichte in Mischphasen

5.3.3 Schmelzpunkterniedrigung:

 Nach dem gleichen Ansatz lässt sich auch die Schmelzpunkterniedrigung quantitativ beschreiben. Die resultierende Gleichung sieht ganz ähnlich aus (vgl. Vorlesung PC II). Da hier ein Phasenübergang fest/flüssig erfolgt, handelt es sich bei der Enthalpie dieses Phasenübergangs nun aber um die Schmelzenthalpie. Gleichzeitig ändert sich das Vorzeichen, denn es muss zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes gegenüber dem reinen Lösungsmittel kommen.

$$T_M - T_M^* \equiv \Delta T = -\frac{M_1 \cdot R \cdot T_M^{*2}}{\Delta_M H_m^*} \cdot b_2$$

• Auch hier kann man die im Bruch enthaltenen Größen zu einer Konstanten zusammenfassen:

$$K_f = \frac{M_1 \cdot R \cdot T_M^{*2}}{\Delta_M H_m^*}$$

 K_f – kryoskopische Konstante

5.3.3 Schmelzpunkterniedrigung:

 Im Praktikum wurde dieser Effekt u.a. dazu genutzt, die molare Masse einer unbekannten kristallinen Substanz zu bestimmen, indem man kleine Mengen davon zu einem Lösungsmittel (hier Campher) hinzugibt und die Erniedrigung des Schmelzpunkts gegenüber reinem Campher misst.

$$\Delta T = -K_f \cdot b_2 = -K_f \cdot \frac{n_2}{m_1} = -K_f \cdot \frac{m_2}{M_2 \cdot m_1}$$
$$M_2 = -K_f \cdot \frac{m_2}{m_1 \cdot \Delta T}$$

- Die untere Gleichung entspricht Gleichung (12.8) im Praktikumsmanuskript.
- Da immer gilt: $\Delta T < 0$ (Gefrierpunktserniedrigung!) und die Massen sowie die kryoskopische Konstante positive Größen sind, resultiert aufgrund des Minuszeichens in der Gleichung wie zu erwarten ein positiver Wert für die molare Masse M_2 .
- Praktisch erfolgt die Messung nach dem Verfahren von KARL RAST (1922). Wenngleich schwierig zu handhaben, war die Methode zur damaligen Zeit sehr fortschrittlich, da man nur Mikromengen der zu bestimmenden Substanz benötigt und damals spektroskopische Verfahren zur Strukturaufklärung noch nicht bekannt waren.

5. Phasengleichgewichte in Mischphasen

5.3 Kolligative Eigenschaften

5.3.3 Schmelzpunkterniedrigung:

 Ähnlich wie bei der Diskussion der Dampfdruckerniedrigung in Abb. 5.32 kann man den Effekt der Schmelzpunkterniedrigung im Schmelzdiagramm f
ür sehr kleine Molenbr
üche durch eine Geradengleichung ann
ähern:

$$T_M = T_M^* - a_1 \cdot x_2$$



Abb. 5.27: Schmelzdiagramm mit einfachem Eutektikum.

Vergleich von Siedepunkterhöhung und Schmelzpunkterniedrigung:

Siedepunkterhöhung

Messverfahren: Ebullioskopie

 $\Delta T > 0$

$$\Delta T = \frac{M_1 \cdot R \cdot T_V^{*\,2}}{\Delta_V H_m^*} \cdot b_2$$

ebullioskopische Konstante K_E:

$$K_E = \frac{M_1 \cdot R \cdot T_V^{*\,2}}{\Delta_V H_m^*}$$

Schmelzpunkterniedrigung

Messverfahren: Kryoskopie

 $\Delta T < 0$

$$\Delta T = -\frac{M_1 \cdot R \cdot T_M^{*2}}{\Delta_M H_m^*} \cdot b_2$$

kryoskopische Konstante K_f :

$$K_f = \frac{M_1 \cdot R \cdot T_M^{*2}}{\Delta_M H_m^*}$$

 Beide Verfahren können zur experimentellen Bestimmung der molaren Masse des Gelösten genutzt werden. Da kryoskopische Konstanten meist größer sind als ebullioskopische, ist der Effekt der Schmelzpunkterniedrigung auch größer und damit besser messbar (vgl. auch Abb. 5.33). Je größer die ebullioskopische bzw. kryoskopische Konstante des Lösungsmittels, desto besser eignet es sich für das Experiment.

5.3.4 Osmotischer Druck:

 Eine Lösung steht über eine semipermeable Membran mit dem reinen Lösungsmittel im Gleichgewicht. Durch die Membran können nur die Lösungsmittelmoleküle, nicht aber die des Gelösten hindurchtreten. Ein solcher Versuchsaufbau ist die sog. PFEFFER'sche Zelle.



Abb. 5.34: Messung des osmotischen Druckes mit einer PFEFFER'schen Zelle.

 Um den Konzentrationsunterschied zwischen Lösungsmittel und Lösung auszugleichen, treten Lösungsmittelmoleküle in die rechte Zellenkammer über. Der Flüssigkeitsmeniskus im linken Rohr sinkt, der im rechten Rohr steigt, da ein zusätzlicher Druck aufgebaut wird. Bis zum Erreichen des Gleichgewichts steigt der hydrostatische Druck um den Betrag Δp an.

5.3.4 Osmotischer Druck:

- Diesen zusätzlichen hydrostatischen Druck Δp bezeichnet man als **osmotischen Druck** Π .
- Auch dieser hängt wie alle kolligativen Eigenschaften von der Menge des Gelösten ab. Ein quantitativer Ausdruck dafür lässt sich analog ableiten, da im Gleichgewicht das chemische Potential des reinen Lösungsmittels in der linken Kammer beim Druck *p* gleich dem chemischen Potential des Lösungsmittels in der Lösung (rechte Kammer) beim Druck *p* + Π sein muss:

$$\mu_1^{(\beta)}(p, a_1 = 1) = \mu_1^{(\alpha)}(p + \Pi, a_1)$$

• Die Ableitung (siehe Vorlesung PC II) liefert für eine ideal verdünnte Lösung den Ausdruck:

$$\Pi_{\rm id} \cdot V_{\rm id} = n_2 \cdot RT$$
$$\Pi_{\rm id} = c_{2,\rm id} \cdot RT$$

VAN'T-HOFF-Gleichung

• Sie lässt sich unter Berücksichtigung der zuvor gemachten Näherungen auch mit dem Molenbruch oder der Molalität als Konzentrationsmaß formulieren:

$$\Pi_{\rm id} \cdot V_{m,1}^{(\alpha)} = x_2 \cdot RT$$
$$\Pi_{\rm id} \cdot V_{m,1}^{(\alpha)} = b_2 \cdot M_1 RT$$

5.3.4 Osmotischer Druck:

- Die VAN'T-HOFF'sche Gleichung ist wieder ein Grenzgesetz f
 ür eine ideal verd
 ünnte L
 ösung, also unendliche Verd
 ünnung. Analog zu der Situation bei der Diskussion der Dampfdruckerniedrigung (vgl. Abb. 5.32) erh
 ält man bei der Messung des osmotischen Drucks schon bei sehr kleinen Konzentrationen c₂ Abweichungen von diesem Grenzgesetz.
- Die Kurve in Abb. 5.35 lässt sich z.B. mit Hilfe einer Virialgleichung beschreiben:

 $\Pi = c_2 \cdot RT + B \cdot c_2^2 + \cdots$

B wird oft als zweiter osmotischer Virialkoeffizient bezeichnet.

 Linearisierung und Auftragung von Π/c₂ gegen c₂ liefert den Grenzwert *RT* f
ür unendliche Verd
ünnung. Aus diesem wiederum kann die Molmasse M₂ des Gel
östen bestimmt werden.



Abb. 5.35: Osmotischer Druck einer Lösung als Funktion der Konzentration c_2 des Gelösten.

5.3.4 Osmotischer Druck:

- Von allen kolligativen Eigenschaften zeigt der osmotische Druck den größten messbaren Effekt. Eine Lösung der Konzentration 0,1 mol/l liefert bei 25 °C nach der VAN'T-HOFF-Gleichung einen osmotischen Druck von ca. 2,5 bar.
- Deswegen und weil semipermeable Membranen insbesondere für große Makromoleküle undurchlässig sind, wird die PFEFFER'sche Zelle oder ähnliche Aufbauten insbesondere zur Bestimmung der molaren Masse von Polymeren genutzt. Das Verfahren ist die sog. **Osmometrie**.
- Man misst dabei für Lösungen verschiedener Konzentrationen c_2 den osmotischen Druck Π und trägt die Daten linearisiert auf. Die Extrapolation auf den Grenzwert des osmotischen Druckes für unendliche Verdünnung ($c_2 \rightarrow 0$) liefert dann einen Wert für die molare Masse M_2 des Gelösten.
- Enorme technische Bedeutung hat das Verfahren der Umkehrosmose, bei dem unter Anwendung von Druck Lösungsmittelmoleküle aus der Lösung in Richtung reines Lösungsmittel gezwungen werden. Auf diesem Prinzip basieren u.a. Meerwasserentsalzungsanlagen zur Gewinnung von Trinkwasser.