

13. Phasengleichgewichte in Mischphasen

kolligative Eigenschaften - „zwei Komp. in einer Phase, eine in einer anderen“

Dampfdruckerniedrigung

Siedepunkterhöhung

Gefrierpunktniedrigung

Osmotischer Druck

Flüssig-Gas Phasendiagramme in Zweistoffsystemen „zwei Komp. in zwei Phasen“

Dampfdruckdiagramme – ideale, reale Systeme – Azeotroper Punkt

Siedediagramme – ideale, reale Systeme

Destillation, Hebelgesetz

Flüssig-Flüssig Gleichgewichte

Entmischung

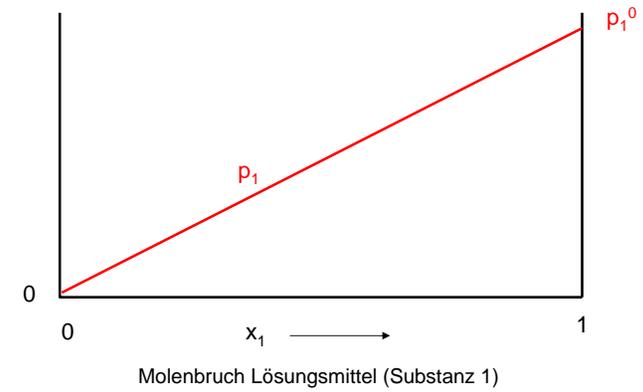
Fest-Flüssig Gleichgewichte

Mischkristalle

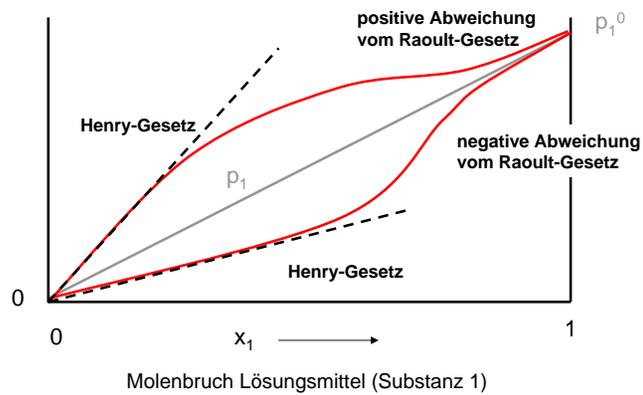
Eutektikum

Verbindungsbildung

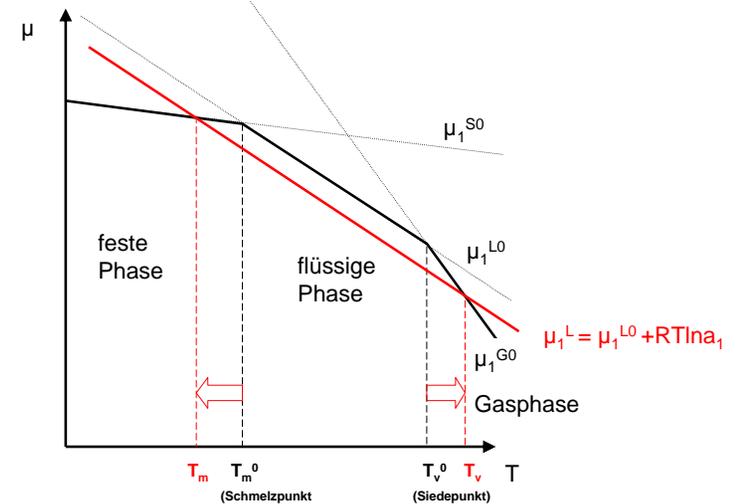
Ideale Lösung: Raoult'sches Gesetz



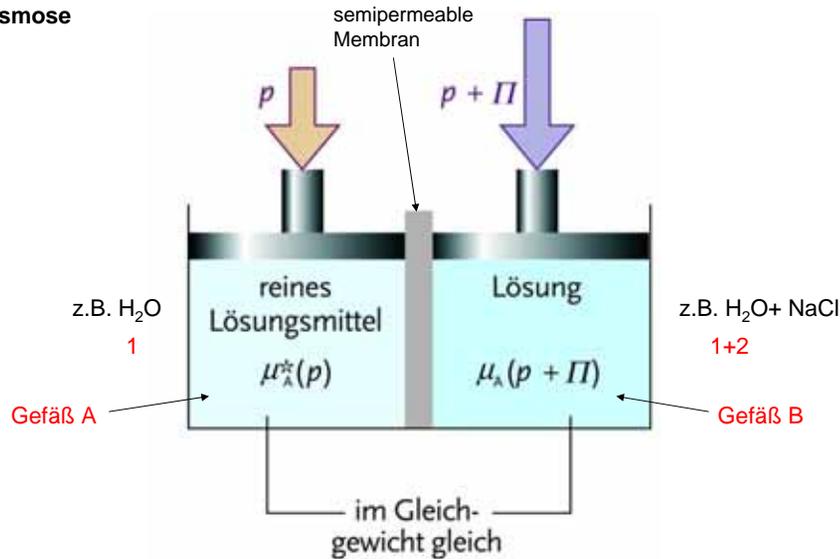
Reale Lösung:



Phase mit kleinstem μ jeweils am stabilsten !



Osmose



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Physikalische Chemie
ISBN: 3-527-31546-2 Abb-05-27

13. Phasengleichgewichte in Mischphasen

kolligative Eigenschaften - „zwei Komp. in einer Phase, eine in einer anderen“

- Dampfdruckerniedrigung
- Siedepunkterhöhung
- Gefrierpunkterniedrigung
- Osmotischer Druck

Flüssig-Gas Phasendiagramme in Zweistoffsystemen „zwei Komp. in zwei Phasen“

Dampfdruckdiagramme – ideale, reale Systeme – Azeotroper Punkt

Siedediagramme – ideale, reale Systeme

Destillation, Hebelgesetz

Flüssig-Flüssig Gleichgewichte

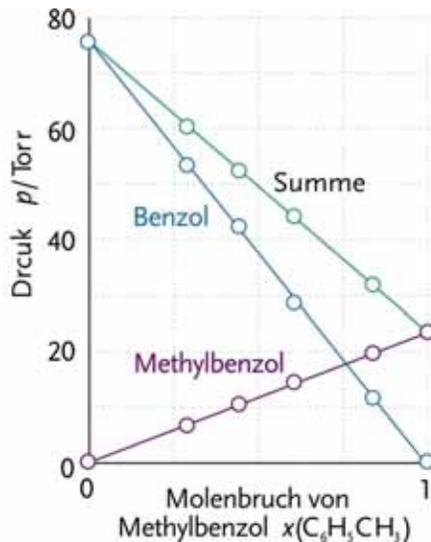
Entmischung

Fest-Flüssig Gleichgewichte

Mischkristalle

Eutektikum

Verbindungsbildung



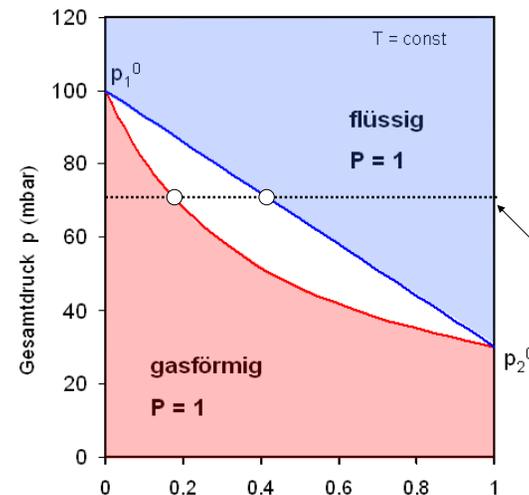
Benzol/Toluol

„ideal“ – Raoult'sches Gesetz gilt über gesamten Konzentrationsbereich

© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Physikalische Chemie
ISBN: 3-527-31546-2 Abb-05-12

Dampfdruckdiagramm einer idealen Mischung

(am Bsp. Benzol/Toluol)



Druck als Funktion des Molenbruchs in der flüssigen Phase:

$$p = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) x_2^L$$

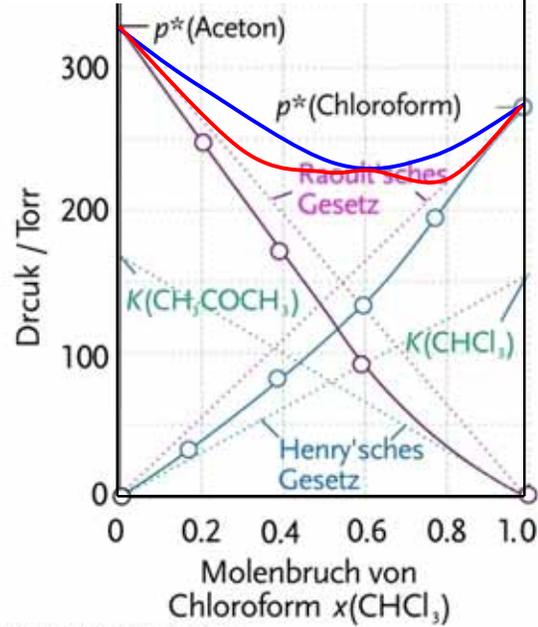
Druck als Funktion des Molenbruchs in der Gasphase:

$$p = \frac{p_1^0 \cdot p_2^0}{p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0) x_2^G}$$

Die flüchtigere Komponente (hier Benzol, "1") ist in der Dampfphase angereichert

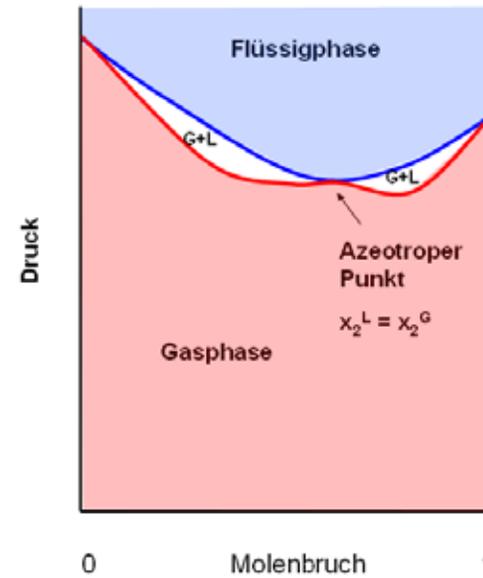
(in Gasphase und flüssiger Phase)

Dampfdruckdiagramm einer realen Mischung



Aceton/Chloroform
negative Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz

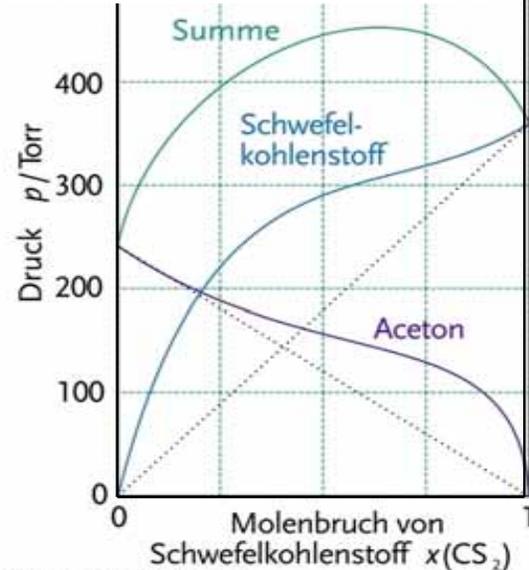
Dampfdruckdiagramm einer realen Mischung



Aceton/Chloroform
negative Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz

Gemisch verhält sich am azeotropen Punkt bzgl. des Dampfdrucks so, als ob ein reiner Stoff vorliegen würde:
 $x_2^L = x_2^G$

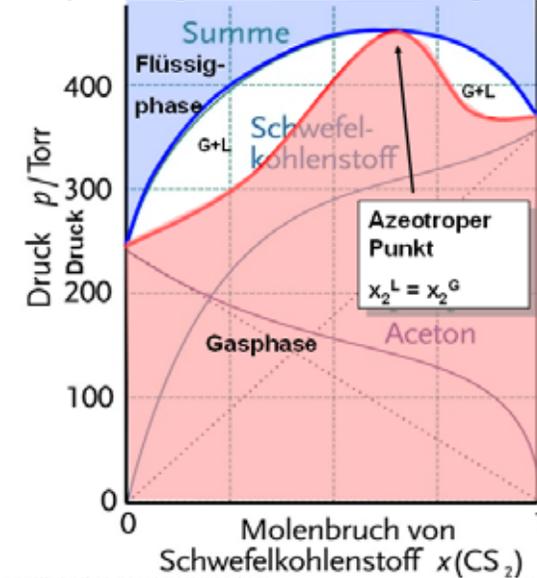
Dampfdruckdiagramm einer realen Mischung



Aceton/CS₂
positive Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz

Gemisch verhält sich am azeotropen Punkt bzgl. des Dampfdrucks so, als ob ein reiner Stoff vorliegen würde:
 $x_2^L = x_2^G$

Dampfdruckdiagramm einer realen Mischung



Aceton/CS₂
positive Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz

Gemisch verhält sich am azeotropen Punkt bzgl. des Dampfdrucks so, als ob ein reiner Stoff vorliegen würde:
 $x_2^L = x_2^G$

ideales Zweikomponentensystem:

$$\ln\left(\frac{x_1^g}{x_1^l}\right) = \frac{\Delta_v H_1^0}{R} \left(\frac{T - T_1^0}{T \cdot T_1^0} \right)$$

Zwei Gleichungen
(f. i= 1,2)

$$\ln\left(\frac{x_2^g}{x_2^l}\right) = \frac{\Delta_v H_2^0}{R} \left(\frac{T - T_2^0}{T \cdot T_2^0} \right)$$

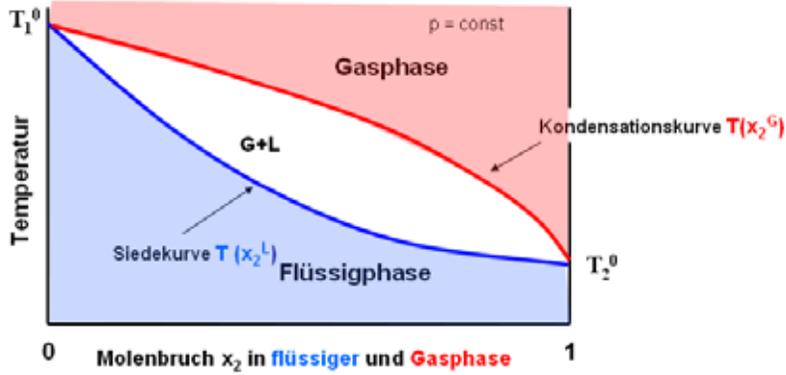
T_1^0 und T_2^0 Siedepunkte der Reinstoffe,

T Siedepunkt der Mischung

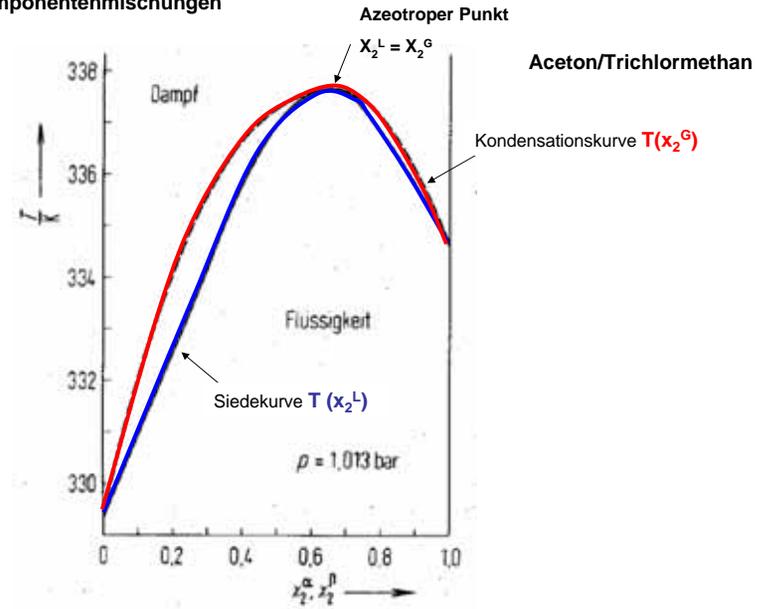
Im Prinzip vier Unbekannte ($x_1^l, x_1^g, x_2^l, x_2^g$), pro T
wg. $x_1^l + x_2^l = 1$ und $x_1^g + x_2^g = 1$ jedoch nur zwei Unbek.

$$\ln\left(\frac{1-x_2^g}{1-x_2^l}\right) = \frac{\Delta_v H_1^0}{R} \left(\frac{T - T_1^0}{T \cdot T_1^0} \right)$$

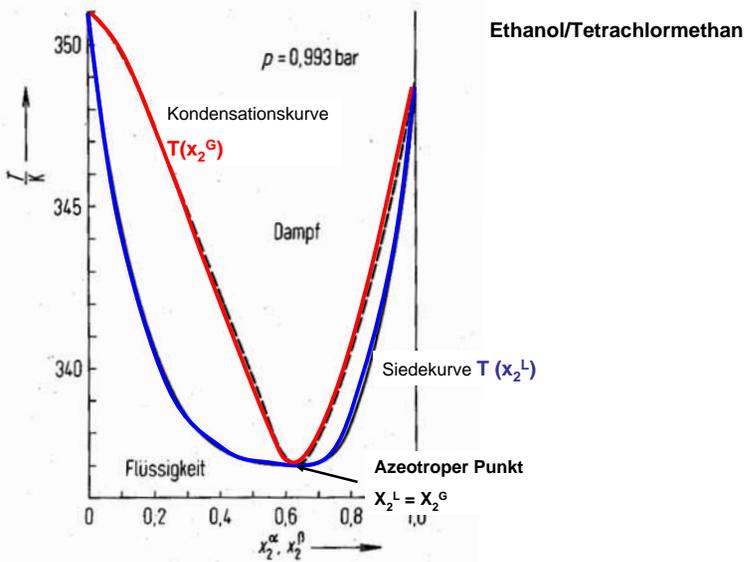
Lösen für T (x_2^l) und $T(x_2^g)$



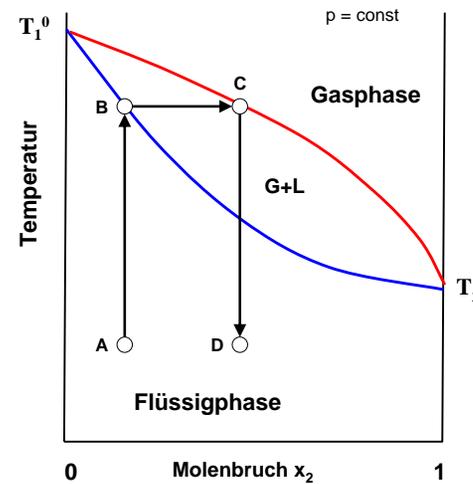
Siedediagramme realer Zweikomponentenmischungen



Siedediagramme realer Zweikomponentenmischungen

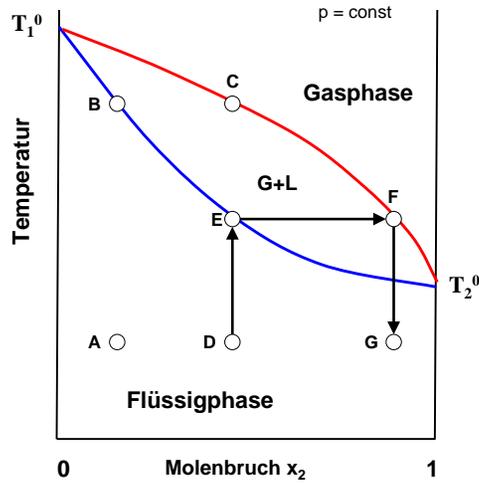


Destillation (ideale Mischung)



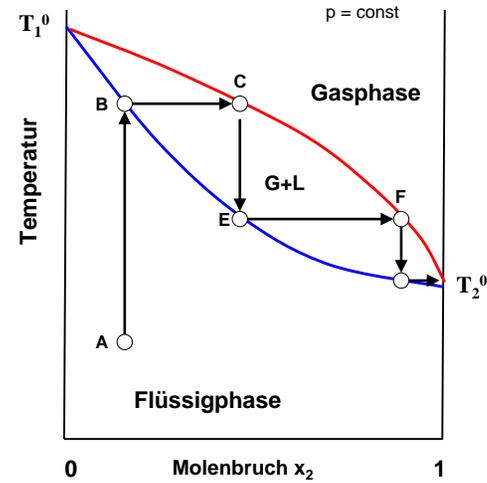
- A-B Erwärmen der Flüssigphase (von Raumtemperatur) bis zum Siedepunkt
- C Zusammensetzung der Gasphase
- C-D Kondensation der Gasphase, (Abkühlung bis zu Raumtemp.)

Destillation (ideale Mischung)



- A-B Erwärmen der Flüssigphase (von Raumtemperatur) bis zum Siedepunkt
- C Zusammensetzung der Gasphase
- C-D Kondensation der Gasphase, (Abkühlung bis zu Raumtemp.)
- D-E Erwärmen der Flüssigphase (von Raumtemperatur) bis zum Siedepunkt
- F Zusammensetzung der Gasphase
- F-G Kondensation der Gasphase, (Abkühlung bis zu Raumtemp.)

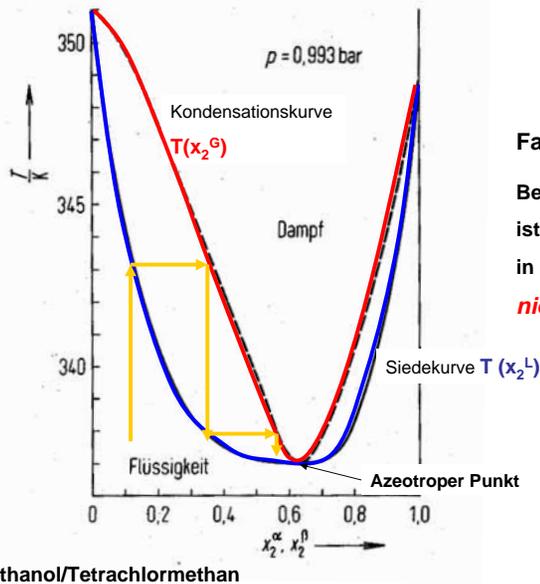
Destillation (ideale Mischung)



Fazit:

Durch sukzessive Wiederholung von Sieden und Kondensation der jeweiligen Gasphase ist eine Trennung des Gemischs in die reinen Komponenten möglich.

Destillation (reale Mischung)

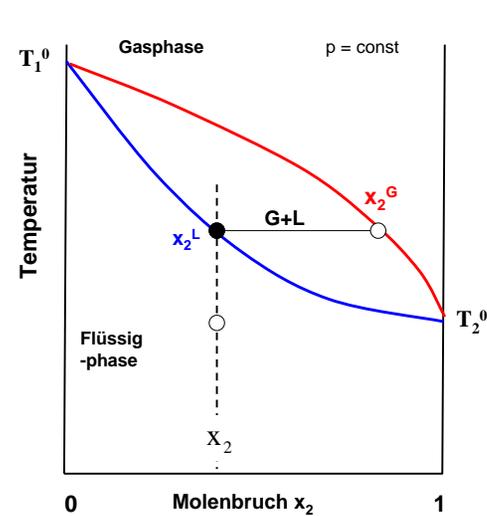


Fazit:

Beim Vorliegen eines Azeotrops ist eine Trennung des Gemischs in die reinen Komponenten oft **nicht** möglich.

Destillation

Hebelgesetz (relative Mengen von Gasphase und Flüssigkeit)

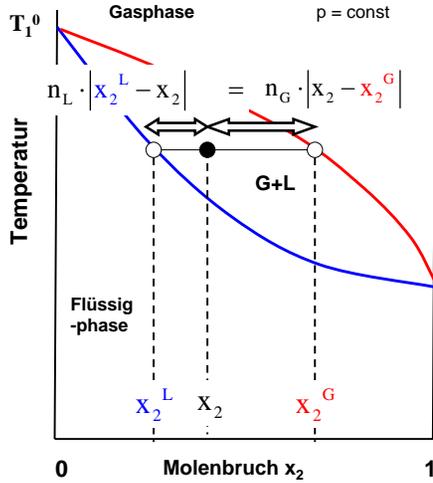


Gesamtmenge der flüssigen Mischung: n mol
Gesamtzusammensetzung x_2

Zusammensetzung der Gasphase x_2^G
Zusammensetzung der Flüssigphase x_2^L

Destillation

Hebelgesetz (relative Mengen von Gasphase und Flüssigkeit)



Gesamtmenge der flüssigen Mischung: n mol
Gesamtzusammensetzung x_2

Zusammensetzung der Gasphase x_2^G
Zusammensetzung der Flüssigphase x_2^L

Gesucht:

relative Mengen in der Gas- und Flüssigphase
 n_G und n_L

Randbedingung $n_G + n_L = n$

$$n \cdot x_2 = n_G \cdot x_2^G + n_L \cdot x_2^L$$

$$= (n - n_L) \cdot x_2^G + n_L \cdot x_2^L$$

$$\Rightarrow n_L = n \cdot \frac{x_2 - x_2^G}{x_2^L - x_2^G}$$

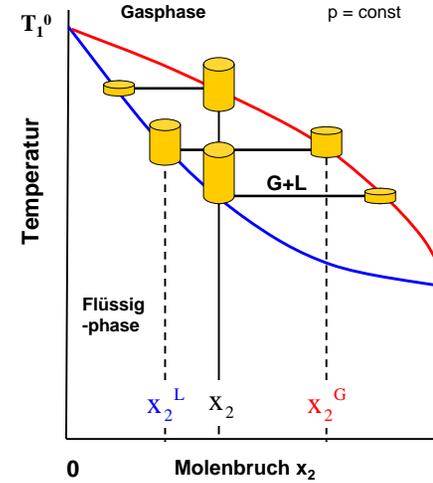
$$\Rightarrow n_G = n \cdot \frac{x_2^L - x_2}{x_2^L - x_2^G}$$

Hebelgesetz

$$\frac{n_L}{n_G} = \frac{x_2 - x_2^G}{x_2^L - x_2}$$

Destillation

Hebelgesetz (relative Mengen von Gasphase und Flüssigkeit)



Gesamtmenge der flüssigen Mischung: n mol
Gesamtzusammensetzung x_2

Zusammensetzung der Gasphase x_2^G
Zusammensetzung der Flüssigphase x_2^L

Gesucht:

relative Mengen in der Gas- und Flüssigphase
 n_G und n_L

Randbedingung $n_G + n_L = n$

$$n \cdot x_2 = n_G \cdot x_2^G + n_L \cdot x_2^L$$

$$= (n - n_L) \cdot x_2^G + n_L \cdot x_2^L$$

$$\Rightarrow n_L = n \cdot \frac{x_2 - x_2^G}{x_2^L - x_2^G}$$

$$\Rightarrow n_G = n \cdot \frac{x_2^L - x_2}{x_2^L - x_2^G}$$

Hebelgesetz

$$\frac{n_L}{n_G} = \frac{x_2 - x_2^G}{x_2^L - x_2}$$