

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

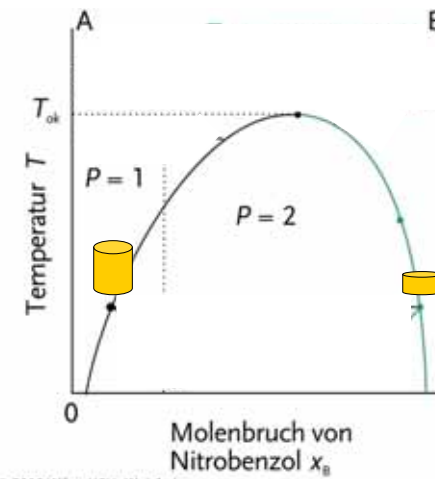
Entmischung

Fest-Flüssig Gleichgewichte

- Mischkristalle
- Eutektikum
- Verbindungsbildung

Flüssig/Flüssig - Phasendiagramme

Entmischung in zwei Komponenten



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Physikalische Chemie
ISBN: 3-527-31546-2 Abb-06-19

Phasendiagramm Hexan/Nitrobenzol bei 1 bar

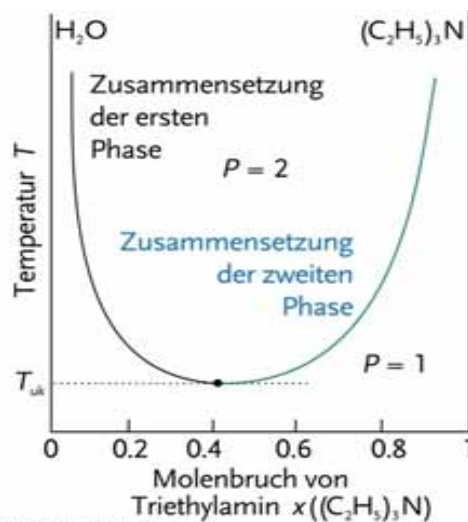
Oberhalb einer kritischen Entmischungstemperatur komplette Mischbarkeit, eine Phase

Darunter teilweise Entmischung, Bildung zweier flüssiger Phasen

Hebelgesetz liefert relative Mengen der beiden Phasen

Flüssig/Flüssig - Phasendiagramme

Entmischung in zwei Komponenten



Phasendiagramm Wasser/Triethylamin

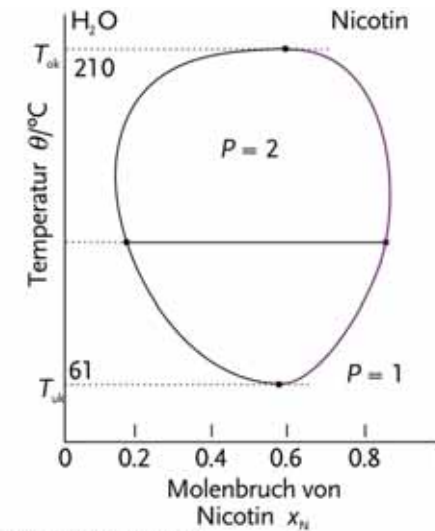
Komplett mischbar *unterhalb* einer kritischen Entmischungstemperatur (19°C),

Darüber Trennung in zwei flüssige Phasen

© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Physikalische Chemie
ISBN: 3-527-31546-2 Abb-06-24

Flüssig/Flüssig - Phasendiagramme

Entmischung in zwei Komponenten



Phasendiagramm Wasser/Nicotin (bei erhöhtem Druck)

Geschlossene Mischungslücke, obere und untere kritische Entmischungstemperatur

© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Physikalische Chemie
ISBN: 3-527-31546-2 Abb-06-25

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

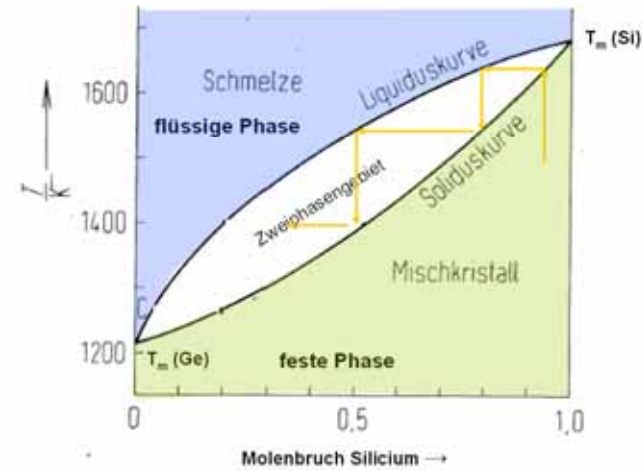
Mischkristalle

Eutektikum

Verbindungsbildung

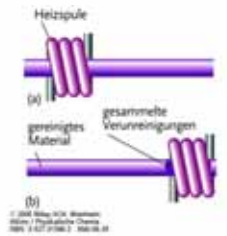
Fest/Flüssig - Phasendiagramme

1. Fall: beide Komponenten sowohl in der flüssigen, als auch in der festen Phase komplett mischbar (Mischkristalle)



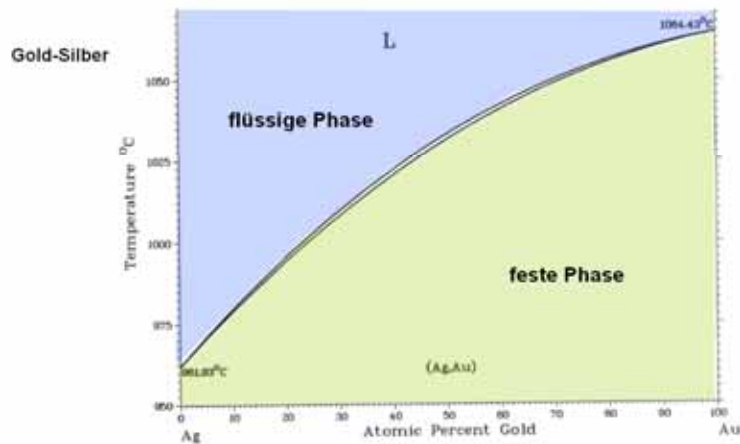
Phasendiagramm Silicium/Germanium

Zonenschmelzen (analog Destillation)



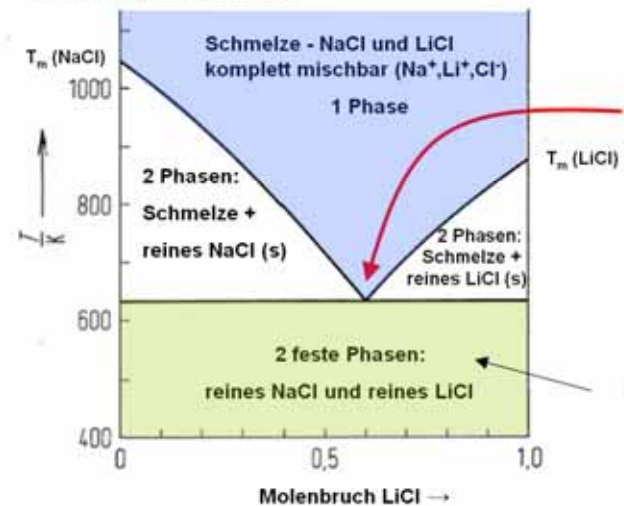
Fest/Flüssig - Phasendiagramme

1. Fall: beide Komponenten sowohl in der flüssigen, als auch in der festen Phase komplett mischbar (Mischkristalle)



Fest/Flüssig - Phasendiagramme

2. Fall: beide Komponenten in der flüssigen Phase komplett mischbar, in der festen Phase komplett unmischbar



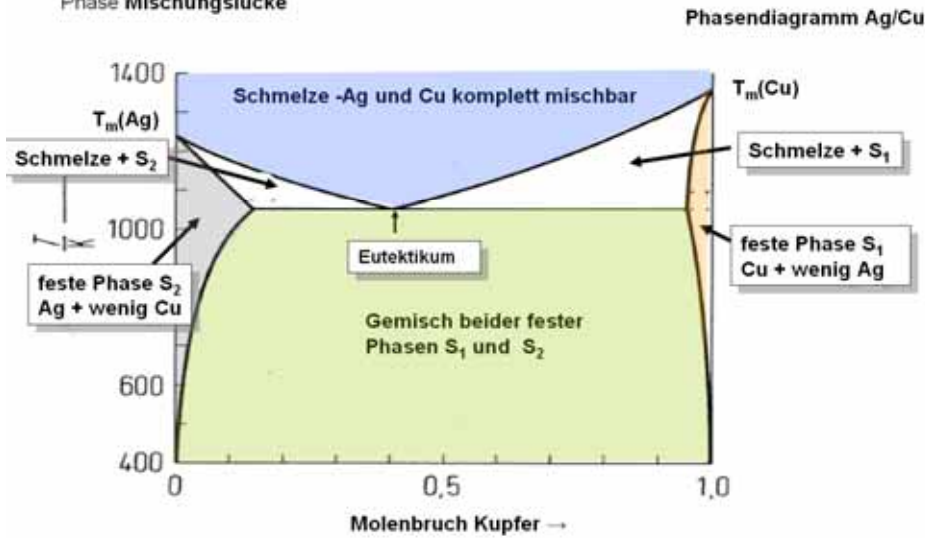
Phasendiagramm NaCl/LiCl

Eutektischer Punkt
niedrigster Schmelzpunkt
beide feste Phasen zusammen haben gleichen Molenbruch wie Schmelze (analog Azeotrop)

Kristallgemisch

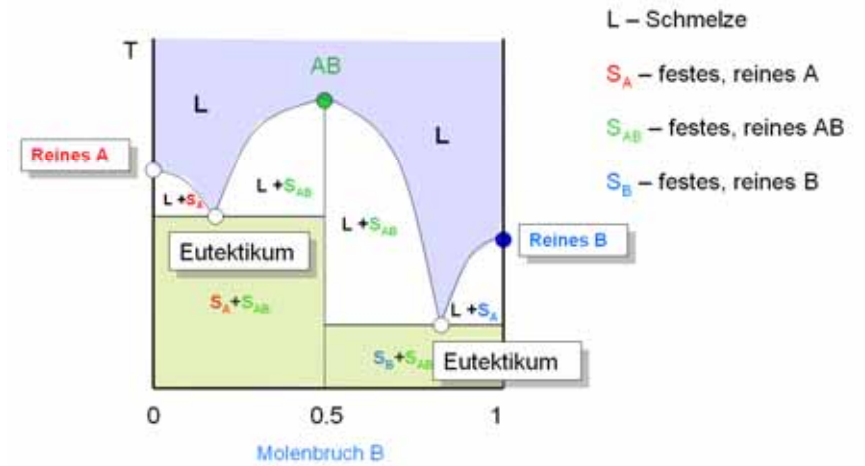
Fest/Flüssig - Phasendiagramme

3. Fall: beide Komponenten in der flüssigen Phase komplett mischbar, in der festen Phase **Mischungslücke**



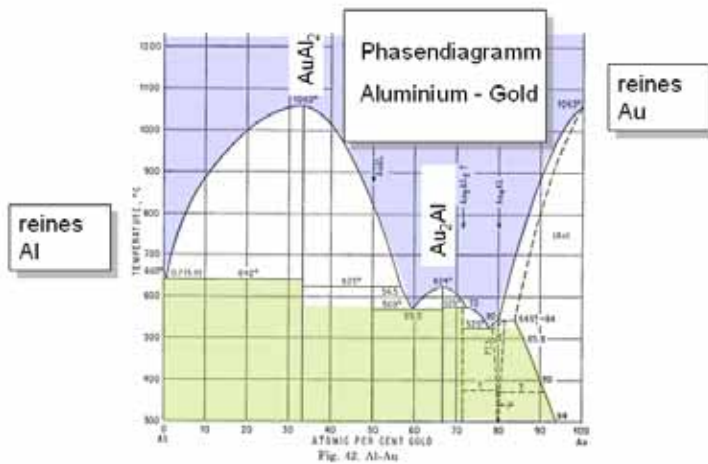
Fest/Flüssig - Phasendiagramme

4. Fall: beide Komponenten in der flüssigen Phase komplett mischbar, in der festen Phase **Verbindungsbildung**



Fest/Flüssig - Phasendiagramme

4. Fall: beide Komponenten in der flüssigen Phase komplett mischbar, in der festen Phase **Verbindungsbildung**



Hansen, Constitution of Binary Alloys

Eisen-Kohlenstoff-Phasendiagramm (Stahlherstellung)

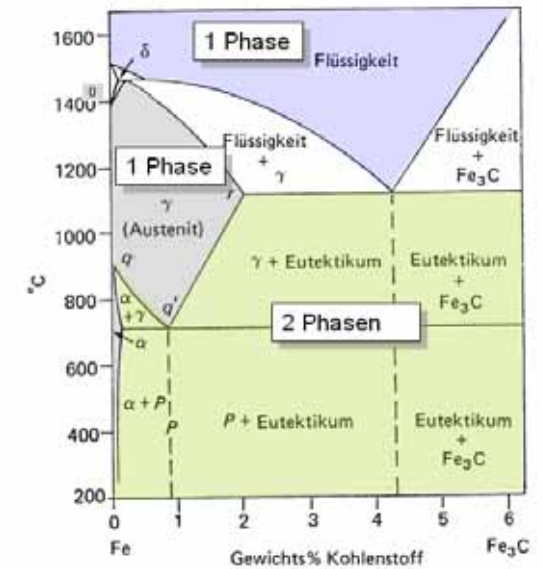


Abb. 7.24 Teil des Eisen-Kohlenstoff-Phasendiagramms (J. B. AUSTIN, *Metals Handbook*, Am. Soc. for Metals, Cleveland 1948).

14. Chemische Reaktionsgleichgewichte

Gleichgewichtskonstante

Massenwirkungsgesetz

Spezialfälle: Gasreaktionen

homogene Reaktionsgleichgewichte

heterogene Reaktionsgleichgewichte

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

van't Hoff-Gleichung

Prinzip von Le Chatelier

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

a_i Aktivität der Komponente i

μ_i^0 chemisches Potential der Komponente i im **jeweiligen** Standardzustand

reale Gasmischung:

Standardzustand: reine Komponente i bei Standarddruck p_0 , bei dem sich Gas ideal verhält

Aktivität: $a_i = \frac{f_i}{p_0} = \frac{\phi_i \cdot p_i}{p_0}$ f Fugazität, Φ Fugazitätskoeffizient

reale kondensierte Mischphase:

Standardzustand: reine Komponente i im gleichen Aggregatzustand wie die Mischphase bei gleichem T und p

Aktivität: $a_i = x_i \cdot \gamma_i$

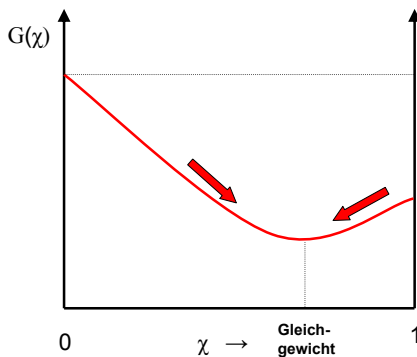
verdünnte Lösung (i-Gelöstes):

Standardzustand: Gelöstes im Zustand unendlicher Verdünnung

Aktivität: $a_i = x_i \cdot \gamma_i^\infty$

$$\Delta_R G = \left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i(\chi)$$

Summe der chemischen Potentiale, gewichtet mit den stöchiometrischen Koeffizienten



$\Delta_R G^0$ bezieht sich auf kompletten Umsatz

$$\Delta_R G = \left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} < 0$$

$$\Delta_R G = \left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} = 0$$

$$\Delta_R G = \left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} > 0$$

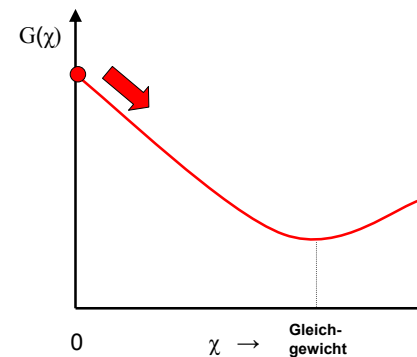
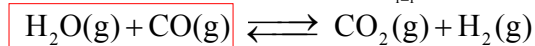
Reaktion läuft spontan weiter nach rechts

Reaktion ist im Gleichgewicht, läuft nicht spontan weiter

Reaktion läuft spontan zurück nach links

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln Q \quad Q = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$$

$$\Delta_R G^0 = -RT \ln K$$



$$Q = \frac{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2}}{a_{\text{CO}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

a) zu Anfang nur H_2O und CO vorgelegt:
 $\Rightarrow a_{\text{CO}_2} = a_{\text{H}_2} = 0, Q = 0, \ln Q = -\infty$

$$\Delta_R G = \left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} < 0$$

$$\Delta_R G = \left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} = 0$$

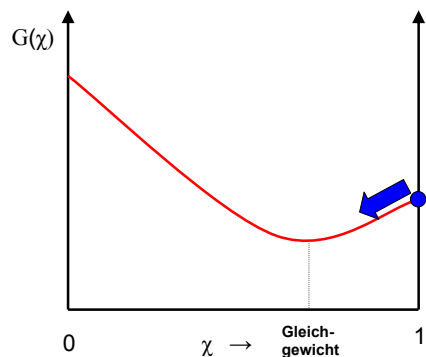
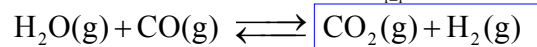
$$\Delta_R G = \left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} > 0$$

Reaktion läuft spontan weiter nach rechts

Reaktion ist im Gleichgewicht, läuft nicht spontan weiter

Reaktion läuft spontan zurück nach links

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln Q \quad Q = \prod_{i=1}^k a_i^{v_i} \quad \Delta_R G^0 = -RT \ln K$$



$$Q = \frac{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2}}{a_{\text{CO}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

a) zu Anfang nur H₂O und CO vorgelegt:

$$\Rightarrow a_{\text{CO}_2} = a_{\text{H}_2} = 0, Q = 0, \ln Q = -\infty$$

b) zu Anfang nur H₂ und CO₂ vorgelegt:

$$\Rightarrow a_{\text{CO}} = a_{\text{H}_2\text{O}} = 0, Q = \infty, \ln Q = \infty$$

$$\Delta_R G = \left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} < 0 \quad \Delta_R G = \left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} = 0$$

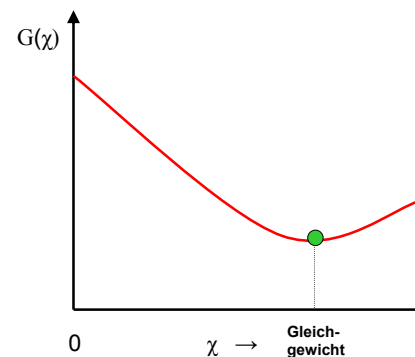
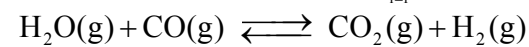
Reaktion läuft spontan weiter nach rechts

Reaktion ist im Gleichgewicht, läuft nicht spontan weiter

$$\Delta_R G = \left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} > 0$$

Reaktion läuft spontan zurück nach links

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln Q \quad Q = \prod_{i=1}^k a_i^{v_i} \quad \Delta_R G^0 = -RT \ln K$$



$$Q = \frac{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2}}{a_{\text{CO}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

a) zu Anfang nur H₂O und CO vorgelegt:

$$\Rightarrow a_{\text{CO}_2} = a_{\text{H}_2} = 0, Q = 0, \ln Q = -\infty$$

b) zu Anfang nur H₂ und CO₂ vorgelegt:

$$\Rightarrow a_{\text{CO}} = a_{\text{H}_2\text{O}} = 0, Q = \infty, \ln Q = \infty$$

c) im Gleichgewicht

$$\Rightarrow a_{\text{CO}} = (a_{\text{CO}})_{\text{eq}} \text{ usw.}, Q_{\text{eq}} = K, \Delta_R G = 0$$

$$\Delta_R G = \left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} < 0 \quad \Delta_R G = \left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} = 0$$

Reaktion läuft spontan weiter nach rechts

Reaktion ist im Gleichgewicht, läuft nicht spontan weiter

$$\Delta_R G = \left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} > 0$$

Reaktion läuft spontan zurück nach links

$$\ln K(T) = \ln K(T^0) - \frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right)$$

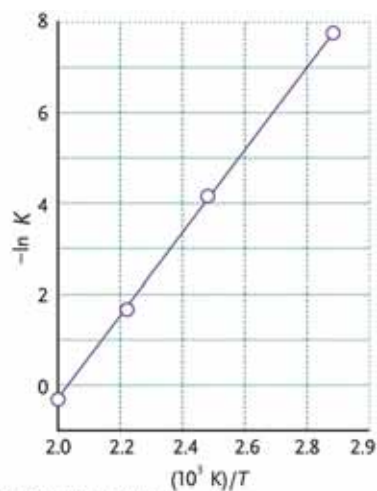


Abb. 7-9

Bei Auftragung von $-\ln K$ gegen $(1/T)$ erhält man eine Gerade mit der Steigung $(\Delta_R H^\ominus/R)$, sofern sich die Standardreaktionsenthalpie im betrachteten Temperaturbereich nicht ändert.

Für die Bestimmung von Reaktionsenthalpien ist dies eine Alternative zu kalorimetrischen Verfahren.