

Chemische Thermodynamik

Kapitel 14: Phasengleichgewichte in Mischungen

4. Dezember 2019

Gliederung

- 1 Gesetz von Raoult und Henry
- 2 Aktivität einer Lösung
- 3 Kolligative Eigenschaften
 - Siedepunktverzögerung und Schmelzpunkterniedrigung
 - Osmose
- 4 Flüssig-Gas-Gleichgewichte in Zweistoffsystemen
 - Zusammensetzung der flüssigen Phase
 - Zusammensetzung der Gasphase
 - Die Hebelgesetze
 - Destillation

Marcus Elstner

Institut für Physikalische Chemie

Karlsruher Institut für Technologie

Wintersemester 2018/2019

Vorlesung Physikalische Chemie I(A)

Nun betrachten wir Mischungen, die gleichzeitig in verschiedenen Phasen vorliegen können.

- Die Mischung verändert das chemische Potenzial μ_i der Komponenten,
- und dies hat Einfluss sowohl auf den Siedepunkt als auch auf den Gefrierpunkt,
- was die Grundlage der Destillation und des Phänomens der Osmose ist.

Wichtig dabei ist wieder das Konzept der idealen Mischung.

- Hier haben die Komponenten A und B in Lösung ähnliche Wechselwirkungen A-A, B-B und A-B.
- Dadurch treten keine enthalpischen Mischungseffekte auf und das Konzept der idealen, d. h. nicht durch Wechselwirkung veränderten, Mischung kann verwendet werden.
- Ein Beispiel für eine ideale Mischung ist das Gemisch Benzol/Toluol. Hier liegen sehr ähnliche intermolekulare Wechselwirkungen vor.
- Obwohl meist reale Mischungseffekte eine Rolle spielen, ist die ideale Mischung jedoch ein wichtiger Referenzpunkt für die thermodynamische Beschreibung.

Wir betrachten nun eine Mischung, wobei jede Komponente den Dampfdruck p_i^* als Reinstoff aufweist. Was ist nun der Dampfdruck p_i in einer Mischung, beschrieben durch den Molenbruch x_i ?

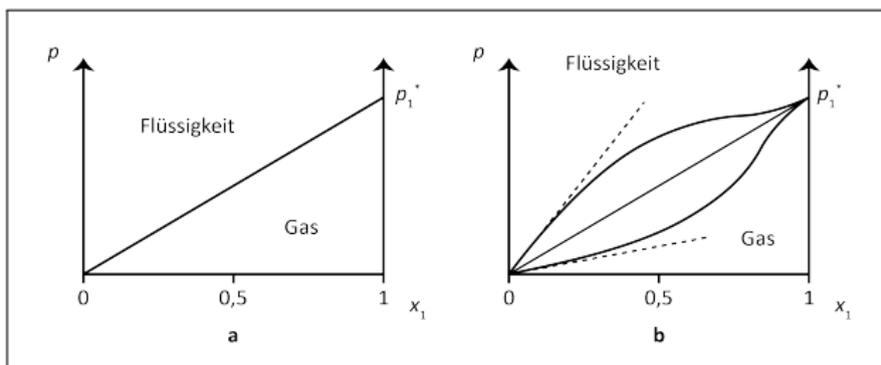


Abbildung: (a) Raoult'sches Gesetz. Gezeigt ist der Dampfdruck p der Komponente 1 über dem Molenbruch x_1 .

Ideale Mischung:

Mischung aus Benzol x_1 und Toluol x_2 :

- Für $x_1 = 1$ ist nur Benzol in der Gasphase, wir erwarten als Dampfdruck p_1^* , d. h. $p_2 = 0$.
- Für $x_2 = 1$ ist nur Toluol in der Gasphase, wir erwarten als Dampfdruck p_2^* , d. h. $p_1 = 0$. Für alle Werte dazwischen erwarten wir für eine ideale Mischung, dass die Dampfdrücke p_1 und p_2 linear von dem Molenbruch abhängen,
- d. h.

$$p_i = x_i p_i^*.$$

Dies ist als **Gesetz von Raoult** bekannt

$$x_i = \frac{p_i}{p_i^*}, \quad (1)$$

gilt nur für ideale Lösungen und ist in Abb. 3(a) dargestellt.

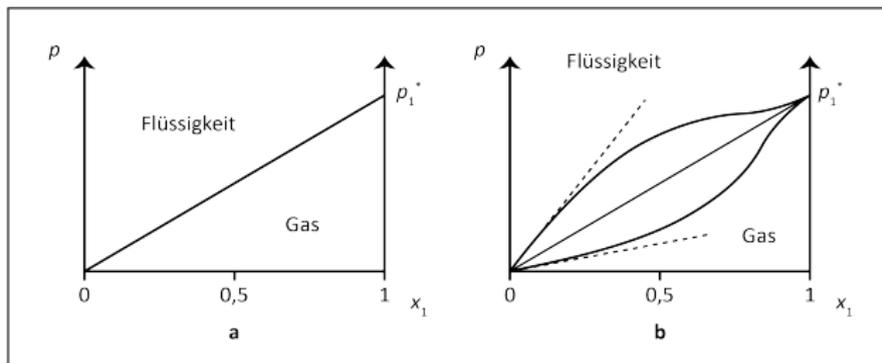


Abbildung: (a) Raoult'sches Gesetz. Gezeigt ist der Dampfdruck p der Komponente 1 über dem Molenbruch x_1 .

Reale Mischung:

Für reale Lösungen findet man für kleine x_i oft auch einen linearen Zusammenhang von Druck und Molenbruch, allerdings mit einer Proportionalitätskonstante K , die von p_i^* abweicht. Man nennt dies das **Henry'sche Gesetz**,

$$p_i = x_i K.$$

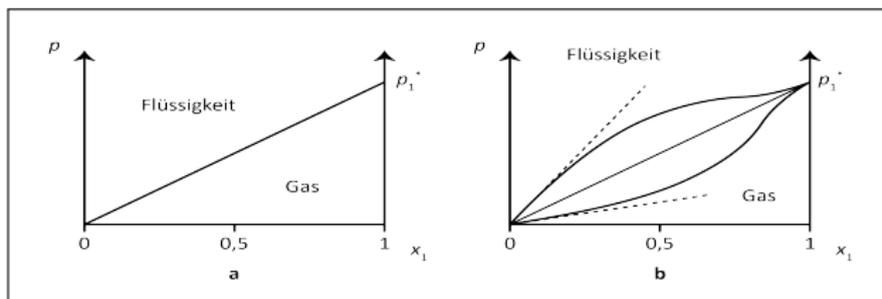


Abbildung: (b) Henry'sches Gesetz. Gezeigt ist der Dampfdruck p der Komponente 1 über dem Molenbruch x_1 .

K gibt an, wie stark die reale Lösung von der idealen abweicht.

- Siehe Kap. 11.2, A-B Mischung, betrachte $x_1 = x_A$
 - x_1 klein: keine A-A-Wechselwirkungen, sondern nur A-B und B-B.
 - Für kleine x_1 verändert sich μ_1 und p_1 linear mit x_1 .
 - Allerdings mit einer Steigung, die durch die Konstante K wiedergegeben wird. Diese markiert den Unterschied zwischen den B-B- und A-B-Wechselwirkungen.
 - Frage: wie hängen K und relative A-B WW zusammen?
 - Frage: warum der geschwungene Kurvenverlauf?

- K: negative/positive Abweichungen vom idealen Verhalten:
 - Wenn A-B-WW schwächer als A-A , wird A in der Mischung leichter siedend als der Reinstoff A, d. h. bei geringeren Temperaturen und höheren Drücken.
 - Wenn A-B-W stärker als A-A, ist es umgekehrt.
- Für $x_i = 1$ muss der Dampfdruck $p_i = p_i^*$ dem des Reinstoffes entsprechen, daher der ‚geschwungene‘ Kurvenverlauf, der Endpunkt p_1^* bleibt jedoch gleich.

In Kap. 11 (Gl. 11.9): Chem Pot für Lösung analog zu Gasphase

$$\mu_i^{\text{fl}} = \mu_i^{\text{fl}*} + R T \ln x_i. \quad (2)$$

Wie ist das begründet?

- Für Reinstoff: chemisches Potenzial in der Gasphase gleich der Flüssigkeit

$$\mu_i^{\text{fl}*}(p, T) = \mu_i^{\text{g}*}(p, T). \quad (3)$$

- Substanz i in Lösung, Partialdruck p_i in Gasphase

$$\mu_i^{\text{fl}} = \mu_i^{\text{g}}. \quad (4)$$

Gasphase (mit Raoult $p_i = x_i p_i^*$)

$$\mu_i^g = \mu_i^{*g} + RT \ln \frac{p_i}{p^*} = \mu_i^{*g} + RT \ln x_i.$$

Gl. 3 und Gl. 4 einsetzen:

$$\mu_i^fl = \mu_i^{*fl} + RT \ln x_i. \quad (5)$$

Reale Lösungen analog zum Gas ($a_i = \gamma_i x_i$)

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i. \quad (6)$$

a_i ist die Aktivität einer Komponente in Lösung.

Kolligative Eigenschaft

- Eigenschaft, die nur von x_i abhängt, und nicht von Material.
- zB.: Abnahme des Dampfdrucks hängt nur von dem Molenbruch ab
- Weitere kolligative Eigenschaften: **Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung, Osmose**

- Wir betrachten nun eine Mischung, bei der das Lösungsmittel durch x_1 und das Gelöste durch x_2 in der flüssigen Phase beschrieben werden.
- Zudem soll das Gelöste nur in der flüssigen Phase vorliegen, nicht aber in der Gasphase oder in der festen Phase.
- Dies ist beispielsweise durch das Lösen von Zucker oder Salz in Wasser gegeben.

Damit wird durch die Mischung nur das chemische Potenzial des Lösungsmittels in Lösung verändert, man findet für den Phasenübergang

$$\mu_i^{\text{fl}} = \mu_i^{\text{fl}*} + RT \ln a_i = \mu_i^{\text{g}*}.$$

Für den Reinstoff hat man:

$$\mu_i^{\text{fl}*} = \mu_i^{\text{g}*}.$$

Damit ist das chemische Potenzial in Lösung μ_i^{fl} gegenüber dem des Reinstoffs $\mu_i^{\text{fl}*}$ um $RT \ln a_i$ abgesenkt.

Den Effekt dieser Absenkung des chemischen Potentials sieht man in der Abb. 4.

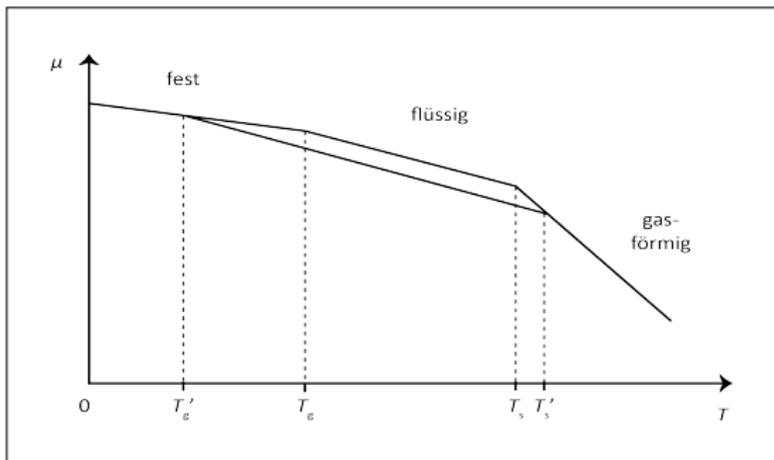


Abbildung: Erniedrigung des Schmelzpunktes und Erhöhung des Siedepunktes durch eine Mischung.

Das chemische Potenzial des Lösemittels wird nur in der Flüssigkeit abgesenkt, dadurch verschiebt sich der Schnittpunkt mit dem chemischen Potenzial des Festkörpers nach links, d. h. zu geringeren Temperaturen des Gefrierpunktes, man bekommt eine Temperaturabsenkung

$$\Delta T_g = T_g - T'_g.$$

Der Siedepunkt verschiebt sich nach ‚rechts‘ zu höheren Temperaturen mit

$$\Delta T_s = T_s - T'_s.$$

Wir erhalten für die **Siedepunkterhöhung**

$$\Delta T_s = \frac{R(T_s^*)^2}{\Delta_v H_{1m}^*} x_2. \quad (7)$$

T_s^* ist der Siedepunkt und $\Delta_s H_{1m}^*$ die molare Verdampfungsenthalpie des Reinstoffs.

Analog gilt für die **Gefrierpunktniedrigung**:

$$\Delta T_g = \frac{R(T_g^*)^2}{\Delta_g H_{1m}^*} x_2. \quad (8)$$

T_g^* ist der Gefrierpunkt und $\Delta_g H_{1m}^*$ die molare Schmelzenthalpie des Reinstoffs

Fragen

- Wie lassen sich die $\Delta_{\text{g}}H_{1\text{m}}^*$ bestimmen?
- Für reale Lösungen: Wie kann man daraus die Aktivitäten a_i bzw. γ_i bestimmen?

Antwort

- $\Delta_g H_{1m}^*$: Durch Clausius-Clapeyron!
- Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten: Diese beiden Gleichungen sind geeignet, die $a_i = \gamma_i x_i$, d.h. effektiv die γ_i , zu bestimmen. Die Abweichung von gemessener zu mit x_i berechneter Temperaturverschiebung wird durch γ_i verursacht.

- Semi-permeable Membran nur durchlässig für das Lösungsmittel.
- Lösungsmittel strömt in das Gefäß mit der Lösung.
- Man kann diesen Fluss unterbinden, wenn man einen Gegendruck π anlegt.

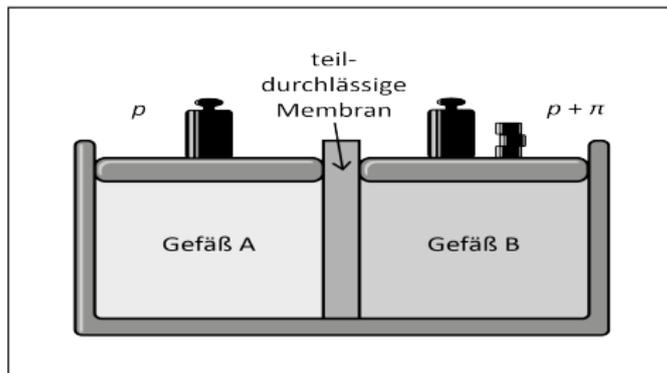


Abbildung: B: Lösung, A: nur Lösemittel

Im Gleichgewicht gilt:

$$\mu_1^*(p) = \mu_1(p + \pi) = \mu_1^*(p + \pi) + RT \ln a_1.$$

Für ideale Lösungen erhält man mit der Konzentration des Gelösten (mol/l):

$$\pi = RTc_2 \quad (9)$$

Mit $c_2 = n_2/V$ erhält man eine Gleichung

$$\pi = \frac{n_2 RT}{V},$$

die der idealen Gasgleichung ähnlich ist.

Beweis

$$\mu_1^*(p + \pi) = \mu_1^*(p) + \int_p^{p+\pi} \frac{\partial \mu}{\partial p} dp.$$

Für die Gibbs'sche freie Enthalpie gilt: $\frac{\partial \mu}{\partial p} = V_1^*$, und eine Lösung ist in guter Näherung inkompressibel, d. h. V_1^* ist druckunabhängig

$$\mu_1^*(p + \pi) = \mu_1^*(p) + V_1^* \pi.$$

Zur Vereinfachung nähern wir $\ln a_1 \approx \ln x_1 \approx x_1 - 1 \approx -x_2$,¹

$$\mu_1^*(p) = \mu_1(p + \pi) = \mu_1^*(p) + V_1^* \pi - RTx_2$$

¹Taylorreihe von $\ln(x)$

d. h.

$$V_1^* \pi = RTx_2$$

V_1^* ist das molare Volumen des Lösungsmittels, $n_1 V_1^* \approx V$ ist also in etwa das Gesamtvolumen. Mit $x_2 = n_2 / (n_1 + n_2) \approx n_2 / n_1$ und $c_2 = n_2 / V$ erhalten wir:

$$\pi = RTc_2.$$

Nun betrachten wir zwei Komponenten in zwei Phasen, wie z. B. die ideale Mischung Benzol/Toluol. Benzol hat einen höheren Dampfdruck und eine geringere Siedetemperatur als Toluol, verdampft also schneller und ist damit die flüchtigere Komponente dieser Mischung. Nach der Phasenregel haben wir dann zwei unabhängige Variable. Dies können z. B. p und T sein.

Mit dem Raoult'schen Gesetz finden wir für die beiden Komponenten:

$$p_1 = x_1 p_1^*, \quad p_2 = x_2 p_2^*.$$

Der Gesamtdruck ist durch ($x_1 + x_2 = 1$)

$$p = p_1 + p_2 = x_1 p_1^* + x_2 p_2^* = p_2^* + (p_1^* - p_2^*)x_1 = p_1^* + (p_2^* - p_1^*)x_2 \quad (10)$$

gegeben.

Gegensatz zu Abb. 3 ist der Dampfdruck über x_2 aufgetragen, p_1 nimmt mit x_2 ab.

- Der Dampfdruck der Komponente 1, $p_1 = x_1 p_1^*$, nimmt mit $x_2 = 1 - x_1$ ab bis er bei $x_2 = 1$ verschwindet,
- umgekehrt der Verlauf des Dampfdrucks der Komponente 2.
- Der Gesamtdruck $p = x_1 p_1^* + x_2 p_2^*$ ist die Verbindungsgerade zwischen p_1^* und p_2^* .
- Mit sinkendem Druck verändert sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit linear.
- Oberhalb dieser Gerade liegt nur die flüssige Phase vor.

- Verringert man in der flüssigen Phase z. B. von Punkt z aus den Druck, so wird die Phasengrenzlinie erreicht.
- Verringert man den Druck weiter, so folgt man der gestrichelten Kurve in Abb. 6, bis bei p_2^* und $x_2 = 1$ beide Komponenten vollständig verdampft sind.
- Das Gebiet oberhalb der Verbindungsgeraden markiert also die flüssige Phase, das Gebiet unterhalb der Geraden wird aber nicht erreicht, da die x -Achse den Molenbruch der Flüssigkeit x_2 angibt, und wenn diese bei $x_2 = 1$ und p_2^* vollständig verdampft ist, eine solche Angabe sinnlos ist.

Daher lohnt es sich, die Zusammensetzung y_i in der Gasphase zu betrachten. Diese ist nicht mit der Zusammensetzung der Lösung x_i identisch. Für die Stoffe i in der Gasphase schreiben wir:

$$y_1 = p_1/p \quad y_2 = p_2/p.$$

Nun kann man die Gleichung 10 für p einsetzen:

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{x_1 p_1^*}{p_2^* + (p_1^* - p_2^*)x_1} \quad y_2 = 1 - y_1. \quad (11)$$

- Gleichung 10 gibt den Druck in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x_i der Lösung an.
- Mit der letzten Gleichung kann man dies auch umschreiben und den Druck in Abhängigkeit von der Zusammensetzung y_i der Gasphase ausdrücken.
- Dazu löst man Gl. 11 nach x_1 auf und setzt dies in Gl. 10 ein,

$$p = \frac{p_1^* p_2^*}{p_1^* + (p_2^* - p_1^*) y_1}. \quad (12)$$

Nach y_1 aufgelöst:

$$y_1 = \frac{p_1^* p - p_1^* p_2^*}{(p_1^* - p_2^*) p}. \quad (13)$$

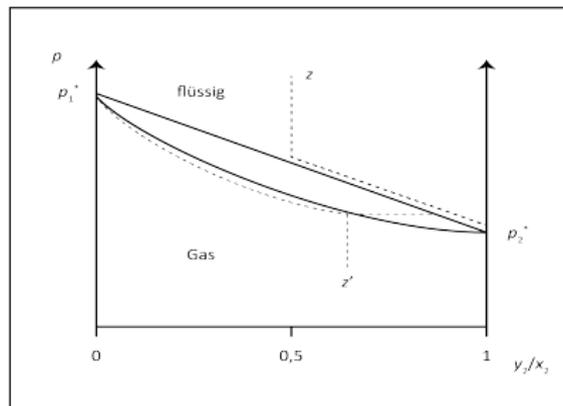


Abbildung: Dampfdruckkurve (obere Gerade) und Kondensationskurve (untere Kurve) für ein ideales Gemisch. Aufgetragen ist der Dampfdruck p des Gemisches vs. x_2 (obere Gerade) bzw. y_2 (untere Kurve). Diese unterschiedlichen Molenbrüche beziehen sich auf die jeweilige Phase. Für einen bestimmten Druck p kann man anhand der horizontal gestrichelten Linie sehen, dass die Zusammensetzung in der Gasphase (y_j -Kurve) sich von der in der Lösung (x_j -Gerade) unterscheidet.

Analoges findet man für y_2 . Abb. 7 kombiniert Gl. 10 und Gl. 13 in einem Diagramm. Die untere Kurve gibt die Konzentration der Gasphase y_2 wieder. Wie in der obigen Diskussion, ist für die Gasphase der Bereich oberhalb dieser Kurve nicht definiert.

- Startet man nämlich in der Gasphase im Punkt z' und erhöht den Druck, so wird bei Erreichen dieser Kurve die Kondensation einsetzen. An diesem Punkt im Zustandsraum gilt $y_2 < x_2$. x_2 findet man, wenn man bei konstantem p der gestrichelten Linie nach rechts folgt, bis man die Gerade erreicht, die die Zusammensetzung der Lösung beschreibt.
- Es unterscheiden sich also die Zusammensetzungen der Phasen, das wollen wir im Folgenden bei der Destillation ausnutzen. Die Punkte auf der y_i -Kurve geben die Zusammensetzung in der Gasphase an, die x_i -Gerade gibt die Zusammensetzung in der Lösung an.

- Horizontale Verbindungslinien zwischen den Kurven repräsentieren in dieser Auftragung keine physikalischen Zustände, sondern zeigen nur, wie sich bei einem bestimmten Druck p die x_i von den y_i unterscheiden.
- Erhöht man nun den Druck weiter, wird der Molenbruch y_2 kleiner, die Druckveränderung verändert die Zusammensetzung der Gasphase, das System folgt der unteren Kurve, bis die Komponente '2' bei p_1^* komplett kondensiert ist.

Nun wollen wir die Variablen

$$Z_i = \frac{n_i}{n}$$

eingeführen, wobei n_i die gesamte Stoffmenge der Komponente i angeben, d. h. die Stoffmengen in der flüssigen und der gasförmigen Phase zusammengenommen.

Wenn wir nun Z_i vs. p auftragen, ist damit das Gebiet zwischen den beiden Kurven definiert, im Gegensatz zu der Auftragung in Abb. 7, es ist das Koexistenzgebiet von flüssiger und gasförmiger Phase.

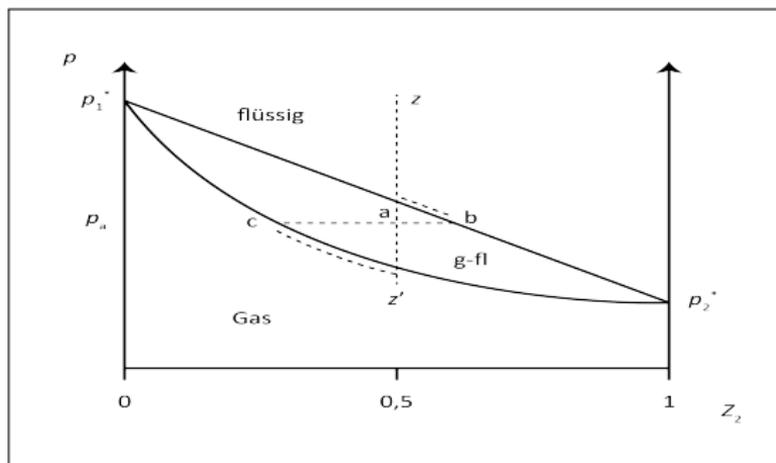


Abbildung: p - Z -Diagramm. Es sind zudem noch die Siedekurve, die die Werte des Molenbruchs in der Lösung x_i über p und die Kondensationskurve, die die Werte des Molenbruchs in der Gasphase y_i über p angeben, aufgetragen, wie schon in Abb. 7. Da $Z_2 = n_2/n$ der Molenbruch der Komponente 2 ist, gibt nun das Gebiet zwischen den beiden Kurven definierte thermodynamische Zustände an, es ist das Koexistenzgebiet, in dem gasförmige und flüssige Phase gemeinsam auftreten (g-fl).

Wir betrachten jetzt ($T = \text{konst.}$) eine Reduzierung des Drucks vom Punkt z zum Punkt z' . Die Zusammensetzung der Komponenten ist in diesem Punkt durch $Z_2 = x_2$ gegeben. Bitte beachten Sie, dass sich Z_2 bei Veränderung des Drucks entlang $z-z'$ nicht ändert, x_2 und y_2 aber sehr wohl. Es findet eine vollständige Umwandlung der Flüssigkeit in Gas statt. Nun wollen wir fragen, wie die Zusammensetzung im Punkt a ist. Dazu betrachten wir zwei Prozesse.

- Wir beginnen in der flüssigen Phase im Punkt z. Sobald die obere Gerade erreicht ist, folgt die Zusammensetzung der flüssigen Phase x_i der Geraden bis beim Druck p_a der Punkt b erreicht ist. Dieser gibt den Molenbruch x_2^a bei p_a an.
- Wir beginnen in der Gasphase im Punkt z' und erhöhen den Druck, bis die Kondensationskurve erreicht wird. Bei weiterer Erhöhung des Drucks bis p_a folgt die Zusammensetzung in der Gasphase y_2 dieser Kurve bis zum Punkt c, y_2^a gibt die Zusammensetzung der Gasphase für den Druck p_a an.

Der Abstand a-c ist dann durch

$$Z_2 - y_2^a = n_2/n - n_2^g/n^g$$

und der Abstand a-b ist durch

$$x_2^a - Z_2 = n_2^{\text{fl}}/n^{\text{fl}} - n_2/n$$

gegeben. $n = n^{\text{fl}} + n^g$ ist die gesamte Stoffmenge in gasförmiger und flüssiger Phase.

Damit findet man das sogenannte Hebelgesetz

$$\frac{n^{\text{fl}}}{n^{\text{g}}} = \frac{Z_2 - y_2}{x_2 - Z_2}, \quad (14)$$

Den Beweis sieht man sofort durch Einsetzen. Der Name kommt aus einer Analogie zu den mechanischen Hebelgesetzen, was man am einfachsten durch Umformung sieht:

$$n^{\text{fl}}(x_2 - Z_2) = n^{\text{g}}(Z_2 - y_2). \quad (15)$$

Die Analogie sieht man in Abb. 8, in der die Gerade c-b einen Hebel repräsentiert, der im Punkt a aufgehängt ist. Das Verhältnis der Stoffmengen in flüssiger und gasförmiger Phase ist durch die Länge der Hebelarme gegeben.

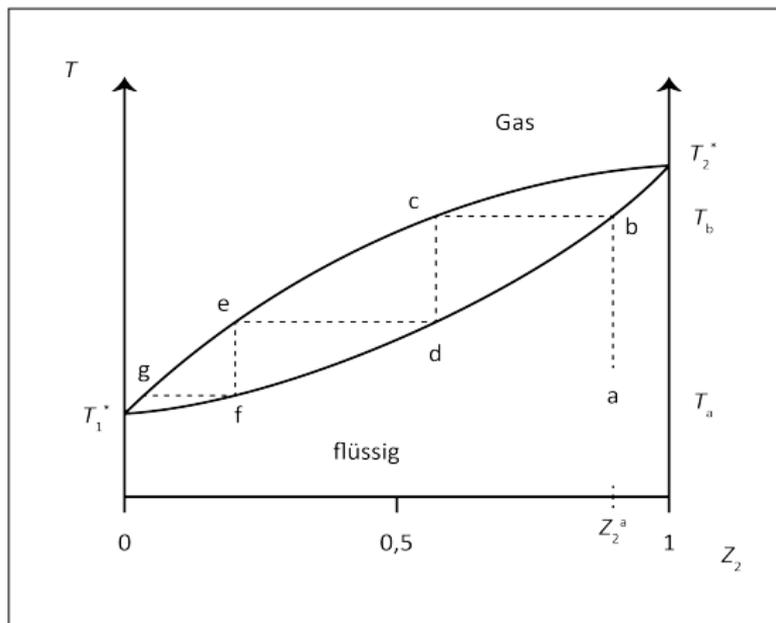


Abbildung: T - Z_2 -Diagramm für die Destillation.

Zur Beschreibung der Destillation halten wir nun den Druck p fest und betrachten ein T - Z_i -Diagramm in Abb. 9. Die flüchtigere Komponente mit dem höheren Dampfdruck p_1^* (Benzol) hat eine geringere Siedetemperatur (T_1^*) als die weniger flüchtige Komponente 2 (Toluol).

Im Vergleich zu dem p - Z -Diagramm Abb. 8 sehen wir im T - Z -Diagramm drei Unterschiede:

- Die Gasphase ist jetzt ‚oben‘, und die flüssige Phase ‚unten‘,
- die Kurven haben die entgegengesetzte Steigung, und
- die Siedekurve T - x ist nicht mehr wie bei der p - x -Auftragung eine Gerade, sondern hat eine Krümmung. Dies liegt daran, dass in der Flüssigkeit kein lineares Verhältnis von p und T besteht, insbesondere wenn es um die Abhängigkeit von der Zusammensetzung x_i geht.

Beachten Sie dazu nochmals die Diskussion in Kap. ???. Für das ideale Gas findet man eine lineare Abhängigkeit von p und T , für das reale Gas ist das aber schon nicht mehr so, und insbesondere die Phasengrenzlinien (Kap. ??) können eine komplexe Abhängigkeit $p(T, V)$ oder $T(p, V)$ aufweisen.

Bei der Destillation wird die unterschiedliche Flüchtigkeit der Komponenten ausgenutzt,

- die Komponente 1 hat die Siedetemperatur T_1^* , die kleiner ist als die Siedetemperatur T_2^* der Komponente 2.
- Die Komponente 2 hat am Punkt a einen relative großen Mengenanteil Z_2^a .
- Wenn wir die Temperatur der Mischung von T_a nach T_b anheben, ist am Punkt b der Molenbruch in der Lösung, x_2 , festgelegt.
- Der Molenbruch der Komponente 2 in der Gasphase, y_2 , ist am Punkt c festgelegt und ist kleiner als der Molenbruch in der Lösung, x_2 . In der Gasphase ist also die flüchtigere Komponente 1, d. h. die Komponente mit der geringeren Siedetemperatur angereichert.

- Nun scheidet man das Gas im Punkt c ab, kondensiert es durch Temperaturerniedrigung im Punkt d.
- Das Kondensat ist wieder im Gleichgewicht mit einer Gasphase, in der die Komponente 1 stärker angereichert ist, gegeben durch den Molenbruch $y_1^e = 1 - y_2^e$ im Punkt e.
- Wenn man das Verfahren iteriert, kann man somit die flüchtigere Komponente (Benzol) extrahieren.

Azeotrope

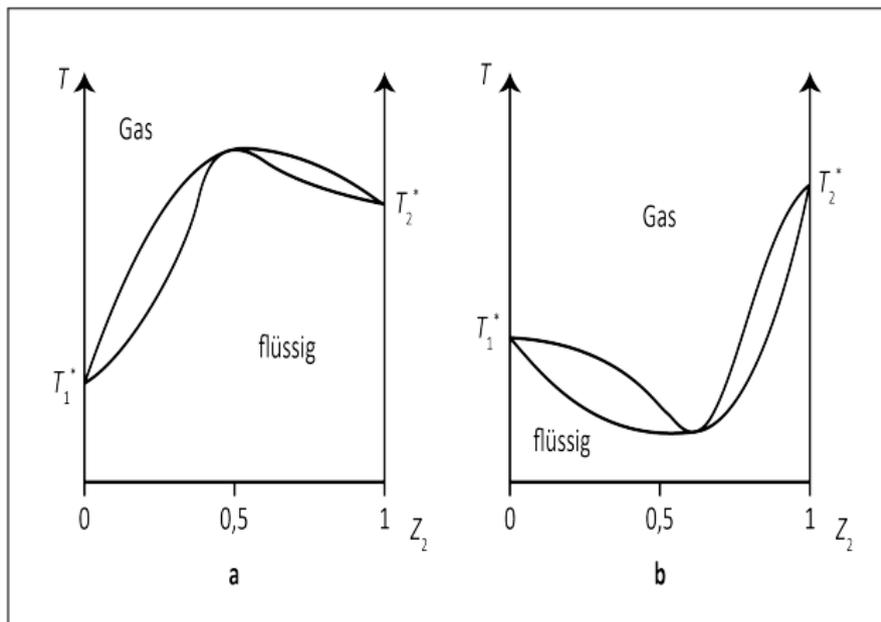


Abbildung: (a) Azeotrop mit erhöhter Siedetemperatur, (b) Azeotrop mit erniedrigter Siedetemperatur.

Für reale Mischungen weicht das Verhalten von den idealen ab, wie in Abb. 10 gezeigt. Wenn die Wechselwirkung A-B stärker ist als die von A-A und B-B, wird die Siedetemperatur steigen, wie in der (oberen) Verdampfungskurve in Abb. 10(a) gezeigt (z. B. Aceton/Chloroform). Wenn die A-B-Wechselwirkung schwächer ist die die der Reinstoffe wird die Siedetemperatur der Mischung erniedrigt, wie in Abb. 10(b) gezeigt (z. B. Ethanol/Wasser).

Azeotrope

Wenn sich die Siedekurve und die Kondensationskurve berühren, nennt man dies den **azeotropen Punkt**. An diesem Punkt verhält sich das Gemisch wie ein Reinstoff. Die Folge ist, dass eine Destillation, wie in Abb. 9 nicht mehr möglich ist. Wenn man analog die Destillation bei $Z_2 < 0,5$ startet, endet diese in dem azeotropen Punkt.