

### 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

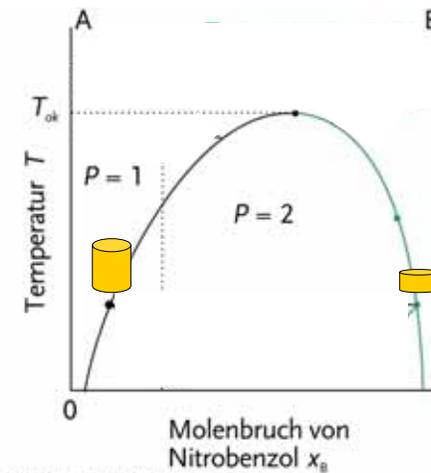
Mischkristalle

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

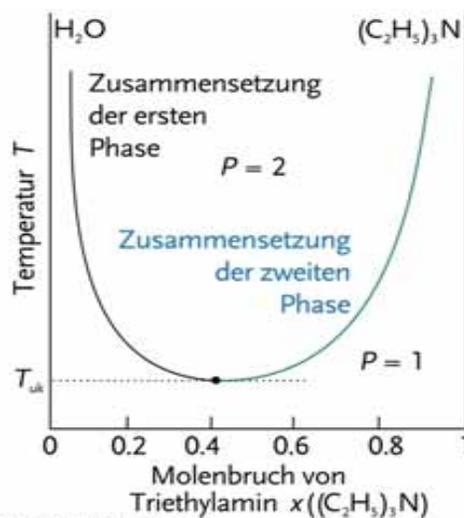
Oberhalb einer kritischen  
Entmischungstemperatur komplette  
Mischbarkeit, eine Phase

Darunter teilweise Entmischung,  
Bildung zweier flüssiger Phasen

Hebelgesetz liefert relative Mengen  
der beiden Phasen

### Flüssig/Flüssig - Phasendiagramme

Entmischung in zwei Komponenten



### Phasendiagramm Wasser/Triethylamin

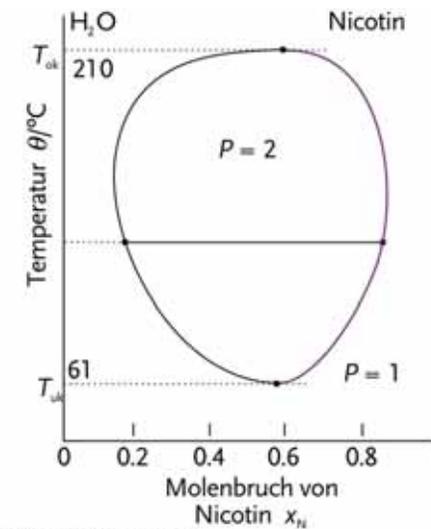
Komplett mischbar *unterhalb* einer  
kritischen Entmischungstemperatur  
(19°C),

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**

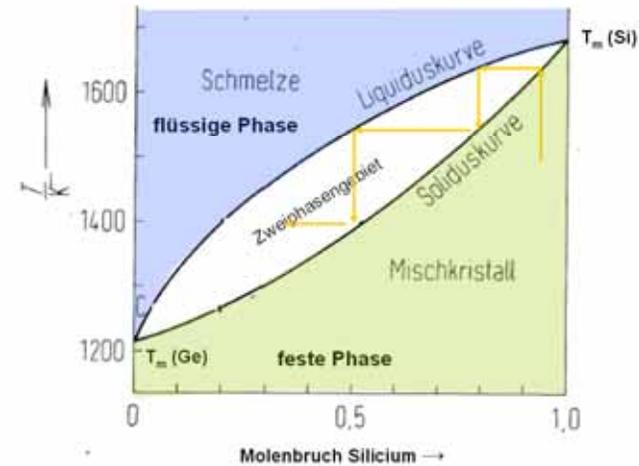
Mischkristalle

Eutektikum

Verbindungsbildung

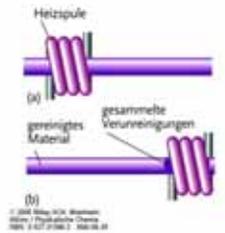
### Fest/Flüssig - Phasendiagramme

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



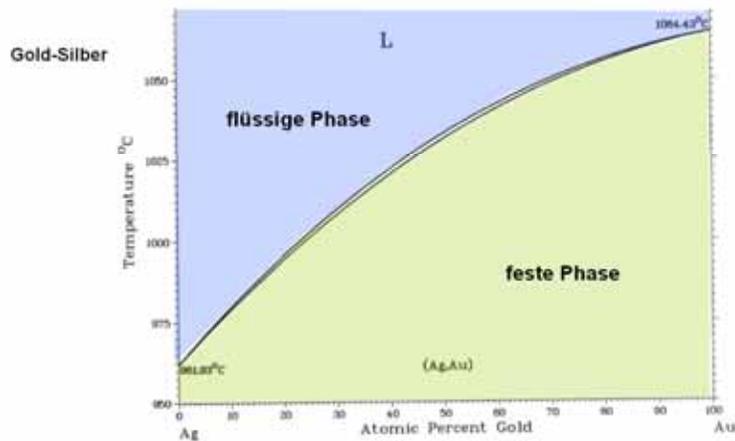
**Phasendiagramm  
Silicium/Germanium**

Zonenschmelzen  
(analog Destillation)



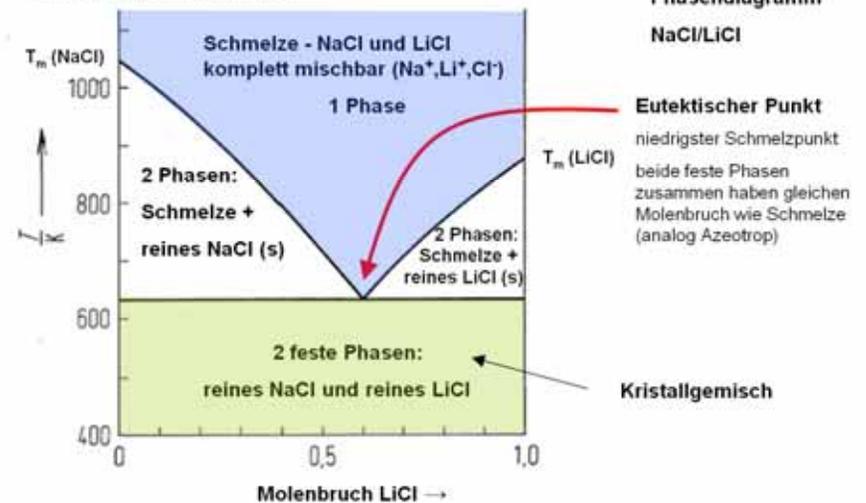
### Fest/Flüssig - Phasendiagramme

**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**



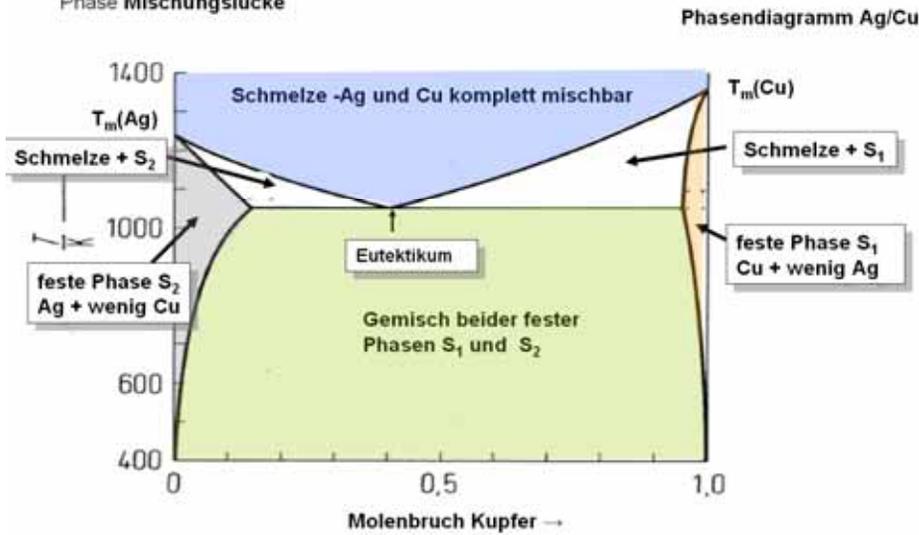
**Phasendiagramm  
NaCl/LiCl**

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

**Kristallgemisch**

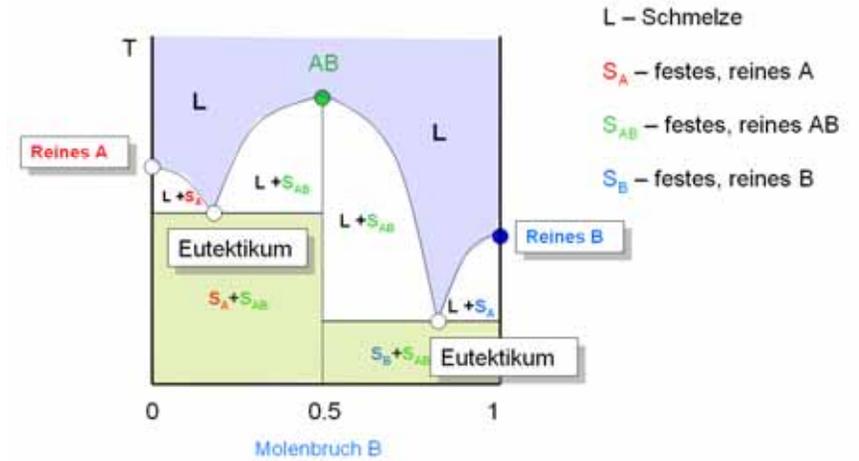
### Fest/Flüssig - Phasendiagramme

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



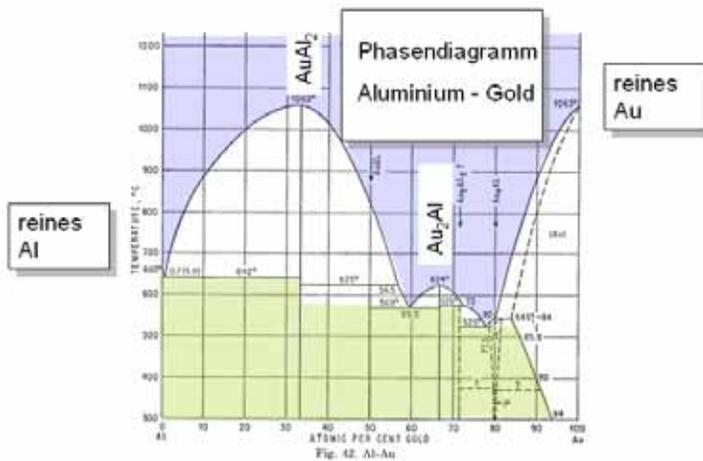
### Fest/Flüssig - Phasendiagramme

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)

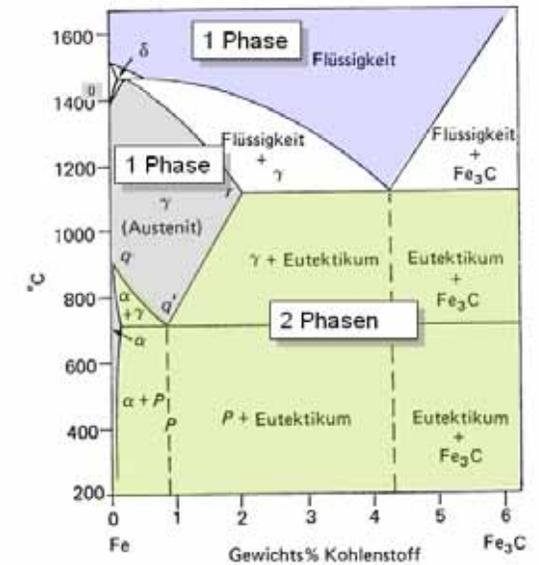


Abb. 7.24 Teil des Eisen-Kohlenstoff-Phasendiagramms (J. B. AUSTIN, *Metals Handbook*, Am. Soc. for Metals, Cleveland 1948).

## 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

$\mu_i^0$  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,  $\Phi$  Fugazitätskoeffizient

### reale kondensierte Mischphase:

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

Aktivität:  $a_i = x_i \cdot \gamma_i$

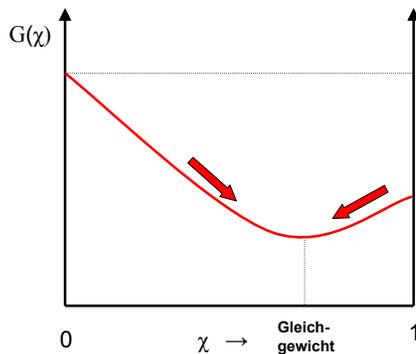
### verdünnte Lösung (i-Gelöstes):

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

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

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

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

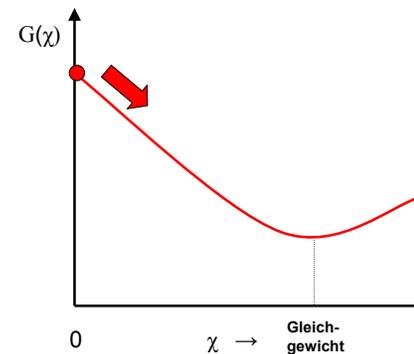
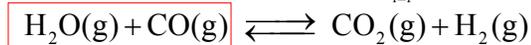
Reaktion läuft spontan weiter nach rechts

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

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

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

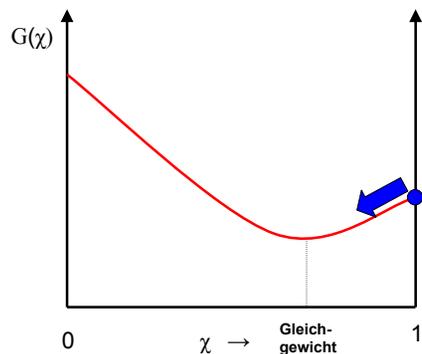
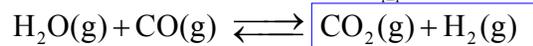
$$\Delta_R G = \left( \frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{p,T} > 0$$

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 H<sub>2</sub>O und CO vorgelegt:

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

b) zu Anfang nur H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> vorgelegt:

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

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

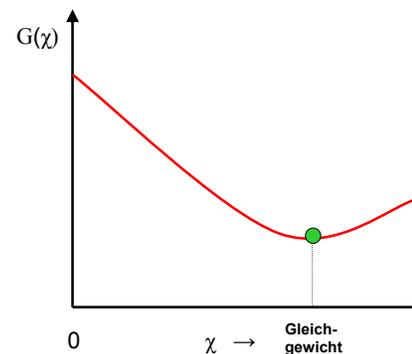
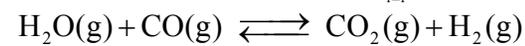
Reaktion läuft spontan weiter nach rechts

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 H<sub>2</sub>O und CO vorgelegt:

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

b) zu Anfang nur H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> vorgelegt:

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

c) im Gleichgewicht

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

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

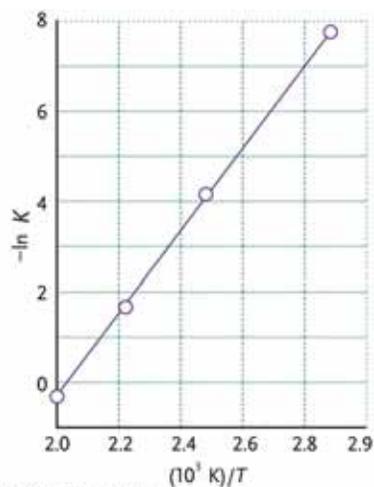
Reaktion läuft spontan weiter nach rechts

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.