

## 9 Phasengleichgewicht in heterogenen Mehrkomponentensystemen

### 9.1 Gibbs'sche Phasenregel

$\alpha = 1 \dots \nu$  Phasen

$i = 1 \dots k$  Komponenten  $Y_i$

$n_i^{(\alpha)}$  -Molzahl der Komponente  $Y_i$  in der Phase  $\alpha$ .

Für jede Phase gilt eine Gibbs-Duhem-Margules Gleichung:

$$-V^{(\alpha)} dp^{(\alpha)} + S^{(\alpha)} dT^{(\alpha)} + \sum_i n_i^{(\alpha)} d\mu_i^{(\alpha)} = 0 \quad ; \quad \alpha = 1 \dots \nu \quad (1)$$

Zahl der frei wählbaren Variablen in jeder Phase:

$$p^{(\alpha)}, T^{(\alpha)}, n_1^{(\alpha)}, n_2^{(\alpha)}, \dots, n_k^{(\alpha)} \rightarrow k + 2 \quad (2)$$

Gibbs-Duhem-Margules Gleichung: Reduktion der freien Variablen in jeder Phase um  $1 \rightarrow k+1$  - bei  $\nu$  Phasen:  $\nu(k + 1)$

Gleichgewichtsbedingungen an den Phasengrenzen

deformierbare Phasengrenze;

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(\nu)} \Rightarrow (\nu - 1) \text{ Bedingungen} \quad (3)$$

wärmeleitende Phasengrenze:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\nu)} \Rightarrow (\nu - 1) \text{ Bedingungen} \quad (4)$$

permeable Phasengrenze:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\nu)}; \quad i = 1, \dots, k \Rightarrow k(\nu - 1) \text{ Bedingungen} \quad (5)$$

insgesamt: Zahl der Freiheitsgrade:

$$\nu(k + 1) - (k + 2)(\nu - 1) = k + 2 - \nu = f \quad (6)$$

### 9.2 Aktivitätskoeffizienten und GDM Gleichungen

Für jede Phase gilt eine Gibbs-Duhem-Margules- (GDM) Gleichung.

Beispiel: flüssige Phase:

$$-V^{(l)} dp + S^{(l)} dT + \sum_{i=1}^k n_i^{(l)} d\mu_i^{(l)} = 0 \quad (7)$$

Für  $p = const$  und  $T = const$  wird

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(l)}(p, T) = \mu_i^* + RT * \ln(a_i) \quad ; \quad a_i = x_i f_i \quad (8)$$

Für ein binäres System wird die GDM- Gleichung unter diesen Bedingungen:

$$x_1 d[\mu_1^* + RT * \ln(a_1)] + x_2 d[\mu_2^* + RT * \ln(a_2)] = 0 \quad (9)$$

oder, da  $d\mu_1^* = d\mu_2^* = 0$

$$x_1 d\ln(a_1) + x_2 d\ln(a_2) = 0 \quad (10)$$

Die Aktivitäten der Komponenten in einer Mischung sind voneinander abhängig.

Beispiel: Eine Komponente  $Y_1$  in einer binären Mischung verhalte sich ideal ( $f_1 = 1 \rightarrow a_1 = x_1$ ).

$$x_1 d \ln(x_1) = -(1 - x_1) d \ln(a_2) \quad (11)$$

$$d \ln(a_2) = -\frac{x_1}{(1 - x_1)} \frac{dx_1}{x_1} = -\frac{dx_1}{(1 - x_1)} \quad (12)$$

Integration:

$$\ln(a_2) = -\int_0^{x_1} \frac{dx'_1}{(1 - x'_1)} = \ln(1 - x_1) = \ln(x_2) \quad (13)$$

D.h. auch die Komponente  $Y_2$  verhält sich ideal!

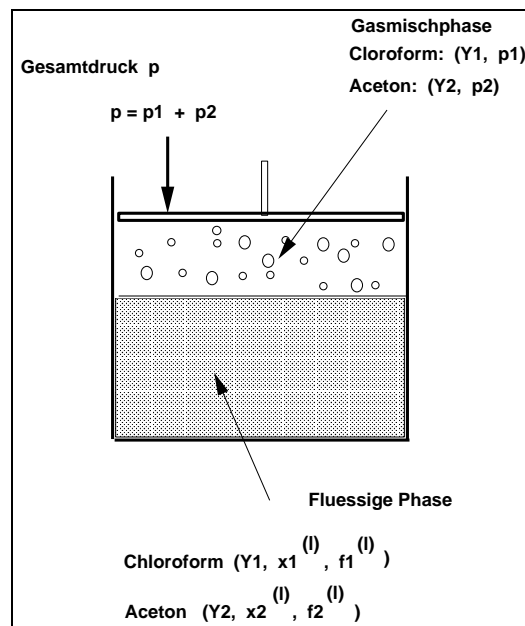
### 9.3 Dampf- Flüssigkeits- Gleichgewichte

#### Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten

Beispiel: Mischung von Chloroform ( $CHCl_3$ ), ( $n_1$  Mol der Komponente  $Y_1$ ) mit Aceton ( $CH_3COCH_3$ ), ( $n_2$  Mol der Komponente  $Y_2$ ).

In der Gasphase sei  $f_i = 1$  (ideales Verhalten).

Aufgabe: Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten in der flüssigen Phase  $f_1^{(l)}, f_2^{(l)}$  durch Dampfdruckmessung unter Ausnutzung des Phasengleichgewichts  $(l) \rightleftharpoons (g)$ .



**Abb. 9.1** Dampf- Flüssigkeits- Gleichgewicht in einem Mehrkomponentensystem

Zusammensetzung der flüssigen Phase:

$$x_1^{(l)} = \frac{n_1^{(l)}}{n_1^{(l)} + n_2^{(l)}} = 1 - x_2^{(l)} \quad (14)$$

Gleichgewichtsbedingung:

$$\mu_1^{(l)}(p, T) = \mu_1^{(g)}(p, T) \quad ; \quad \mu_2^{(l)}(p, T) = \mu_2^{(g)}(p, T) \quad (15)$$

oder allgemein

$$\mu_i^{(l)}(p, T) = \mu_i^{(g)}(p, T) \quad ; \quad i = 1, \dots, k \quad (16)$$

**Raoult'sches Gesetz**

Chemische Potentiale in der flüssigen Phase:

$$\mu_i^{(l)}(p, T) = \mu_i^{*,(l)}(p, T) + RT * \ln(x_i^{(l)}) + RT * \ln(f_i^{(l)}) \quad (17)$$

in der Gasphase (ideales Gas):

$$\mu_i^{(g)}(p, T) = \mu_i^{o,(g)}(T) + RT * \ln(p_i) \quad (18)$$

Gleichgewicht:

$$\mu_i^{(l)}(p, T) = \mu_i^{(g)}(p, T) \quad (19)$$

$$\mu_i^{*,(l)}(p, T) - \mu_i^{o,(g)}(T) + RT * \ln(x_i^{(l)} f_i^{(l)}) - RT * \ln(p_i) = 0 \quad (20)$$

Konzentrationsunabhängig ist

$$\frac{\mu_i^{*,(l)}(p, T) - \mu_i^{o,(g)}(T)}{RT} = -\ln\left(\frac{x_i^{(l)} f_i^{(l)}}{p_i}\right) = -\ln\left(\frac{1}{K_i}\right) \quad (21)$$

Bestimmung der Konstanten

$$K_i(p, T) = \frac{p_i}{x_i^{(l)} f_i^{(l)}} \quad (22)$$

durch den Grenzübergang

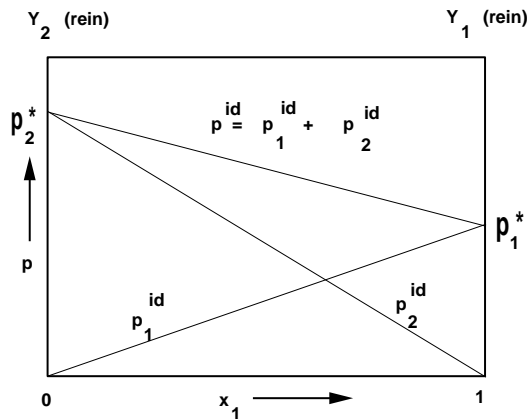
$$\lim_{x_i^{(l)} \rightarrow 1} \frac{p_i}{x_i^{(l)} f_i^{(l)}} = p_i^* = K_i(p, T) \quad (23)$$

Es folgt:

$$\frac{p_i}{p_i^*} = x_i^{(l)} f_i^{(l)} \quad ; \quad i = 1, 2 \quad (24)$$

Mit der Annahme, daß die flüssige Mischphase sich ideal verhalte ( $f_i = 1$ ), folgt das Raoult'sche Gesetz:

$$p_i^{id} = x_i^{(l)} p_i^* \quad ; \quad i = 1, 2 \quad (25)$$

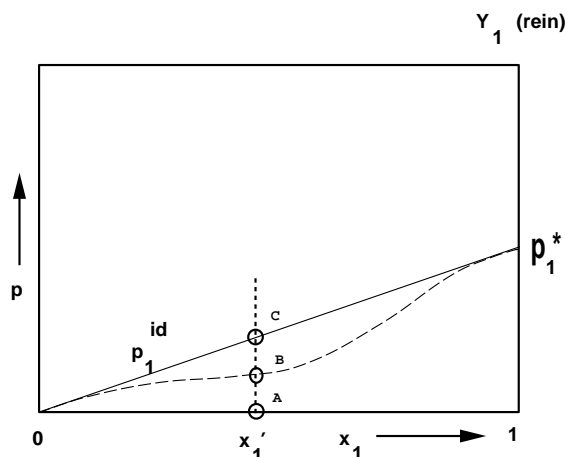


**Abb. 9.2** Zum Raoult'schen Gesetz in idealen Mischphasen

**Aktivitätskoeffizienten in realen Mischungen**

Konzentrationsabhängigkeit von  $f_1^{(l)}$ :

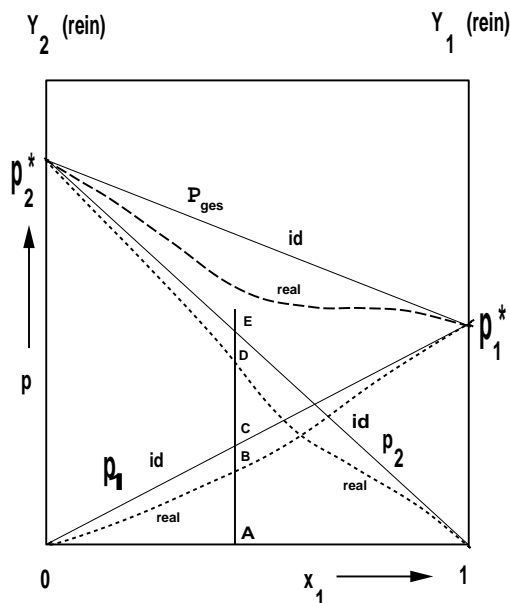
$$p_1^{id} = x_1^{(l)} p_1^* \quad ; \quad p_1^{real} = x_1^{(l)} p_1^* f_1^{(l)} \quad ; \quad f_1^{(l)} = \frac{p_1^{real}}{p_1^{id}} = \frac{\overline{AB}}{\overline{AC}} \quad (26)$$



**Abb. 9.3** Zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten aus Dampfdruckmessungen

Binäre Mischung:  $x_1^{(l)} = x_{CHCl_3}$ ,  $x_2^{(l)} = x_{CH_3COCH_3} = 1 - x_1^{(l)}$ . Die Aktivitätskoeffizienten entsprechen Streckenabschnitten:

$$f_1^{(l)} = \frac{\overline{AB}}{\overline{AC}} \quad ; \quad f_2^{(l)} = \frac{\overline{AD}}{\overline{AE}} \quad (27)$$

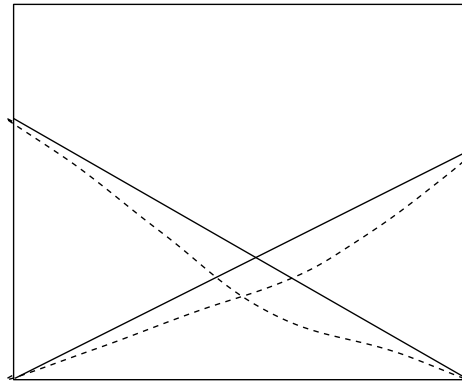


**Abb. 9.4** Dampfdrücke in idealen und in realen binären Mischungen

Aktivitätskoeffizienten in realen Mischungen

Positive und negative Abweichungen der realen Dampfdruckkurven von den Raoult'schen Geraden. Für binäre Mischungen gilt, daß beide Abweichungen entweder stets positiv oder stets

negativ sind (- eine Folge der GDM-Gleichungen!).  
 Fall:  $f_1 < 1$  und  $f_2 < 1$



**Abb. 9.5** Dampfdrücke in realen binären Mischungen - Tendenz zur Verbindungsbildung

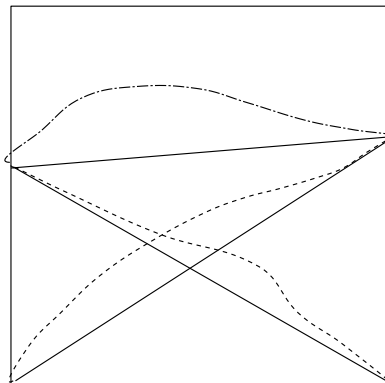
$$\Delta_{Misch}\overline{G} = x_1(\mu_1 - \mu_1^*) + x_2(\mu_2 - \mu_2^*) \quad (28)$$

$$= x_1RT * \ln(x_1f_1) + x_2RT * \ln(x_2f_2) < 0 \quad (29)$$

Tendenz zur Verbindungsbildung der Mischungspartner.

Fall:  $f_1 > 1$   $f_2 > 1$

Dies bedeutet eine Tendenz zur Entmischung.



**Abb. 9.6** Dampfdrücke in realen binären Mischungen - Tendenz zur Entmischung

$$\Delta_{Misch}\overline{G} = x_1(\mu_1 - \mu_1^*) + x_2(\mu_2 - \mu_2^*) \quad (30)$$

$$= x_1RT * \ln(x_1f_1) + x_2RT * \ln(x_2f_2) \quad (31)$$

kann  $> 0$  sein. Es entsteht in diesem Falle eine Mischungslücke.

Aktivitätskoeffizienten in realen Mischungen

Beispiel: Chloroform-Aceton

Aktivitätskoeffizienten

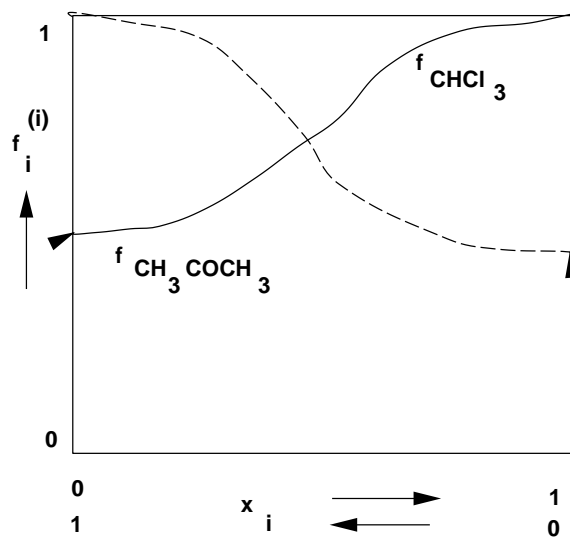


Abb. 9.6 Aktivitätskoeffizienten im System Chloroform-Aceton

Aktivitäten

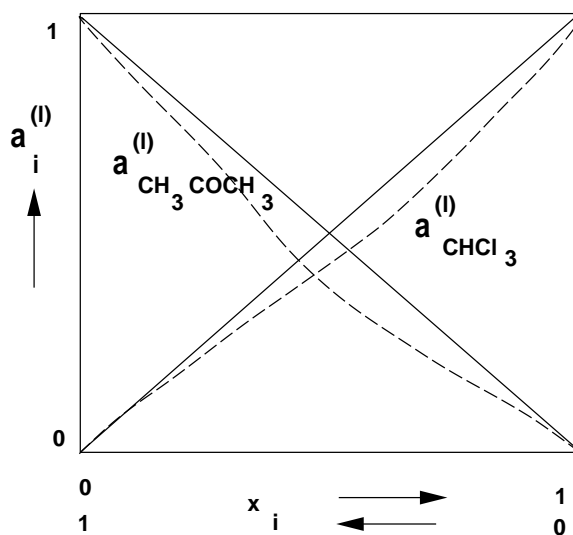


Abb. 9.7 Aktivitäten im System Chloroform-Aceton

## 9.4 Binäre Mischungen und Lösungen

Die reine Komponente, deren Aggregatzustand dem der Mischphase entspricht, heißt Lösungsmittel ( $Y_1$ )

Tab. 9.1 Mischungen und Lösungen in verschiedenen Aggregatzuständen

$Y_1(rein)$	$Y_2(rein)$	Mischphase	Bezeichnung
(g)	(g)	(g)	Mischung
(l)	(l)	(l)	Mischung, Lösung
(l)	(g)	(l)	Lösung
(l)	(s)	(l)	Lösung
(s)	(g)	(s)	Lösung

## Lösungen

Bekannt: Lösungswärmen (von Salzen in LM) aus der Kalorimetrie. Sie liefern die Standardbildungsenthalpien der Ionen- z.B. in wäßriger Lösung

$$\Delta_B H_{298}^o(H^+(aq) + Cl^-(aq)) \quad (32)$$

$$= \Delta_B H_{298}^o(HCl(g)) + \Delta_{L\ddot{o}s} H_{298}^o(HCl(g) \text{ in } \infty H_2O) \quad (33)$$

ebenso für Standardentropien und Gibbs'sche Standardbildungsenergien. Folgerung: Die so erhaltenen Gibbs'schen Standardbildungsenergien  $\Delta_B G_{298}^o$  der Ionen in Lösung geben nicht den Energieinhalt pro Mol der reinen Elektrolyt-Komponente, sondern den Energieinhalt pro Mol einer unendlich verdünnten Lösung der Komponente  $Y_2$  im Lösungsmittel  $Y_1$  an.

$$\Delta_B G_{298}^o = \mu_2^\infty(1 \text{ atm}, 298K) \quad \text{nicht} \quad \mu_2^*(1 \text{ atm}, 298K) \quad (34)$$

Für das Lösungsmittel gilt weiterhin:

$$\Delta_B G_{298}^o = \mu_1^*(1 \text{ atm}, 298K) \quad (35)$$

## Chemische Potentiale in ideal verdünnten Lösungen

$$\mu_1(p, T) = \mu_1^*(p, T) + RT * \ln(x_1) \quad \text{Lösungsmittel} \quad (36)$$

$$\mu_2(p, T) = \mu_2^\infty(p, T) + RT * \ln(x_2) \quad \text{gelöster Stoff} \quad (37)$$

## Chemische Potentiale in realen Lösungen

$$\mu_1(p, T) = \mu_1^*(p, T) + RT * \ln(x_1) + \mu_1^{Ex}(p, T) \quad \text{Lösungsmittel} \quad (38)$$

$$\mu_2(p, T) = \mu_2^\infty(p, T) + RT * \ln(x_2) + \mu_2^{Ex}(p, T) \quad \text{gelöster Stoff} \quad (39)$$

Die Exzeßpotentiale werden durch Aktivitätskoeffizienten beschrieben:

$$\mu_1^{Ex}(p, T) = RT * \ln(f_1) \quad \text{Lösungsmittel} \quad (40)$$

$$\mu_2^{Ex}(p, T) = RT * \ln(f_{02}) \quad \text{gelöster Stoff} \quad (41)$$

Vergleich zur Mischungsdarstellung:

$$\mu_{2,Mischung}(p, T) = \mu_2^*(p, T) + RT * \ln(x_2) + RT * \ln(f_2) \quad (42)$$

$$\mu_{2,L\ddot{o}sung}(p, T) = \mu_2^\infty(p, T) + RT * \ln(x_2) + RT * \ln(f_{02}) \quad (43)$$

Die chemischen Potentiale der Komponente 2 müssen unabhängig von der Darstellung sein:

$$\mu_{2,Mischung}(p, T) = \mu_{2,L\ddot{o}sung}(p, T) \quad (44)$$

Hieraus folgt der Zusammenhang zwischen den Aktivitäts-koeffizienten  $f_2$  und  $f_{02}$ :

$$\frac{\mu_2^*(p, T) - \mu_2^\infty(p, T)}{RT} = \ln\left(\frac{f_{02}}{f_2}\right) \quad (45)$$

oder

$$f_{02} = f_2 \exp\left(\frac{\mu_2^*(p, T) - \mu_2^\infty(p, T)}{RT}\right) \quad (46)$$

Standardzustand unendlicher Verdünnung:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} f_{02} = \lim_{x_1 \rightarrow 1} f_{02} = 1 \quad (47)$$

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} [\mu_2(p, T) - RT * \ln(x_2)] = \lim_{x_1 \rightarrow 1} [\mu_2(p, T) - RT * \ln(x_2)] = \mu_2^\infty(p, T) \quad (48)$$

$\mu_2^\infty(1 \text{ atm}, 298 \text{ K})$  ist das Bezugspotential der gelösten Komponente im Standardzustand der unendlich verdünnten Lösung  $\Delta_B G_{298}^o(Y_2)$

Mischungs- und Lösungsprozeß:

$$\Delta_{Misch} G = n_1(\mu_1 - \mu_1^*) + n_2(\mu_2 - \mu_2^*) \quad (49)$$

$$\Delta_{Misch} G = n_1(\mu_1 - \mu_1^*) + n_2(\mu_2 - \mu_2^\infty) + n_2 \Delta_{Lös} G_2^\infty \quad (50)$$

$\Delta_{Lös} G_2^\infty = \mu_2^\infty - \mu_2^*$  ist die Gibbs'sche Energie der Überführung von 1 Mol der Komponente  $Y_2$  aus der reinen Phase in die unendliche Verdünnung.

## 9.5 Henry's Gesetz

Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten  $f_{02}$  aus Dampfdruckmessungen.

Gleichgewicht:

$$\mu_{2,Lösung}^{(l)}(p, T) = \mu_2^{(g)}(p, T) \quad (51)$$

$$\mu_2^\infty(p, T) + RT * \ln(x_2^{(l)}) + RT * \ln(f_{02}^{(l)}) = \mu_2^o(T) + RT * \ln(p_2) \quad (52)$$

Nicht von der Zusammensetzung abhängige Konstante

$$\ln(K') = \frac{\mu_2^\infty(p, T) - \mu_2^o(T)}{RT} = \ln\left(\frac{p_2}{x_2^{(l)} f_{02}^{(l)}}\right) \quad (53)$$

Bestimmung des Dampfdrucks des gelösten Stoffes:

$$p_2^{real} = K' x_2^{(l)} f_{02}^{(l)} \quad (54)$$

Für ideal verdünnte Lösungen  $f_{02}^{(l)} = 1$  folgt das Henry'sche Gesetz:

$$p_2^{id.Lsg.} = K' x_2^{(l)} \quad (55)$$

Bei hinreichender Verdünnung ist der Dampfdruck eines gelösten Stoffes proportional seinem Molenbruch in der Flüssigkeit.

Die Konzentration eines flüchtigen Stoffes in verdünnter Lösung ist proportional zu seinem Dampfdruck über der Lösung  $\rightarrow$  Gaslöslichkeiten

### Raoult's und Henry's Gesetz

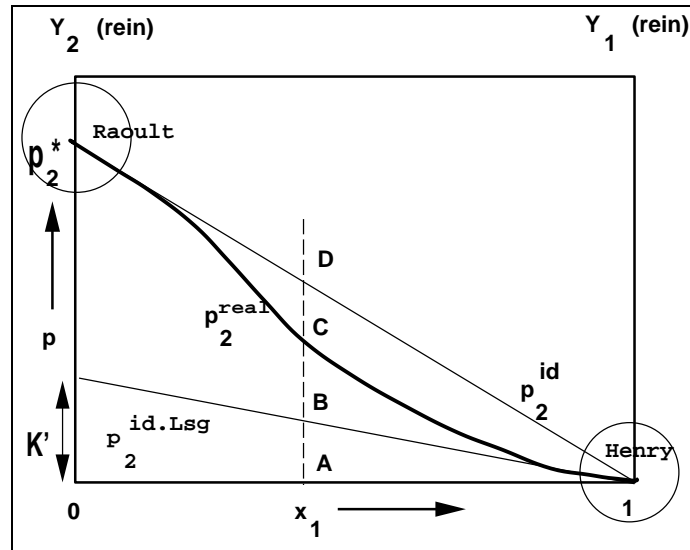
Raoult's Gesetz ist

$$p_2^{id} = p_2^* x_2^{(l)} \quad (56)$$

Henry's Gesetz ist

$$p_2^{id.Lsg.} = K' x_2^{(l)} \quad (57)$$

Man kann die beiden Gesetzmäßigkeiten gut in der folgenden Abbildung vergleichen:



**Abb. 9.8** Zum Raoult'schen und zum Henry'schen Gesetz

Raoult'scher und Henry'scher Aktivitätskoeffizient

$$\frac{p_2^{real}}{p_2^{id}} = \frac{\overline{AC}}{\overline{AD}} = f_2 \quad ; \quad \frac{p_2^{real}}{p_2^{id.Lsg}} = \frac{\overline{AC}}{\overline{AB}} = f_{02} \quad (58)$$

Raoult'scher Bereich ( $x_1 \rightarrow 0$ )

$$\lim_{x_2 \rightarrow 1} f_2 = 1 \quad ; \quad p_2^{real} \approx p_2^{id} \quad (59)$$

Henry'scher Bereich ( $x_1 \rightarrow 1$ )

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} f_{02} = 1 \quad ; \quad p_2^{real} \approx p_2^{id.Lsg} \quad (60)$$

## 9.6 Absorption von Gasen in Flüssigkeiten

Die Konzentration eines flüchtigen Stoffes in verdünnter Lösung ist proportional zu seinem Dampfdruck über der Lösung  $\rightarrow$  Gaslöslichkeiten

Löslichkeitskoeffizient  $L$  : Kehrwert der Henry - Konstanten  $K'$  :

$$L = \frac{1}{K'} = \frac{x_2^{(l)}}{p_2^{real}} \approx \frac{x_2^{(l)}}{p_2^{id.Lsg}} \quad (61)$$

mit

$$p_2^{real} = f_{02} p_2^{id.Lsg} \quad \text{und} \quad f_{02} \approx 1 \quad (62)$$

Beispiel: Löslichkeit von  $O_2$  und  $N_2$  in Wasser:

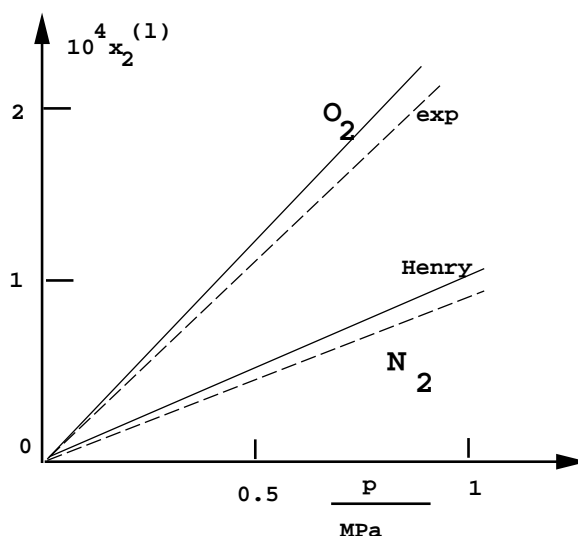


Abb. 9.9 Zur Löslichkeit von  $O_2$  und  $N_2$  in Wasser

$$K'_{O_2} = 4.4 * 10^4 \text{ bar} \quad ; \quad p_{O_2}^{(g)} = 0.2 \text{ bar} \quad \rightarrow \quad x_{O_2}^{(l)} = 4.5 * 10^{-6} \quad (63)$$

Molarität  $c_2 = x_2/V_{mol}$ :

$$c_{O_2}^{(l)} = 2.5 * 10^{-4} \text{ mol} * \text{dm}^{-3} \quad (64)$$

## 9.7 Aktivitätskoeffizient und Gibbs - Duhem - Gleichung

Es geht dabei um Dampfdruckmessungen für Komponenten mit nichtmeßbar kleinem Dampfdruck

Beispiele: Lösung von Zucker oder Kochsalz (Komponente 2) in Wasser (Index LM)

Da  $p_2 = 0$ , ist der gemessene Dampfdruck über der Lösung  $p^{real} = p_{LM} + p_2 = p_{LM}$ . Er liefert den Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels

$$\frac{p^{real}}{p_{LM}^*} = \frac{p_{LM}}{p_{LM}^*} = x_{LM} f_{LM} \quad (65)$$

Aus den Gibbs-Duhem-Margules-Gleichungen folgt

$$x_{LM} d \ln(a_{LM}) = -x_2 d \ln(a_2) \quad (66)$$

$$x_{LM} d \ln(x_{LM}) + x_{LM} d \ln(f_{LM}) = -x_2 d \ln(x_2) - x_2 d \ln(f_{02}) \quad (67)$$

Nach Umformung mit  $x_{LM} + x_2 = 1$  und  $dx_2 = -dx_{LM}$  folgt

$$\int_{x_2=0}^{x_2} d \ln[f_{02}] = \ln[f_{02}(x_2)] \quad (68)$$

$$= - \int_{x_{LM}=1}^{x_{LM}} \frac{x'_{LM}}{1 - x'_{LM}} \frac{d \ln(f_{LM})}{dx'_{LM}} dx'_{LM} \quad (69)$$

## 9.8 Dampf - Flüssigkeits - Gleichgewichte

### Dampfdruckdiagramm idealer binäre Mischungen

Freiheitsgrade:

$$k = 2 \quad ; \quad \nu = 2 \quad ; \quad f = k + 2 - \nu = 2 \quad (70)$$

Gleichgewichtsbedingungen

$$p^{(1)} = p^{(2)} = p \quad ; \quad T^{(1)} = T^{(2)} = T \quad ; \quad \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} \quad (71)$$

Bedingung für wärendes Gleichgewicht

$$d\mu_i^{(1)} = d\mu_i^{(2)} \quad (72)$$

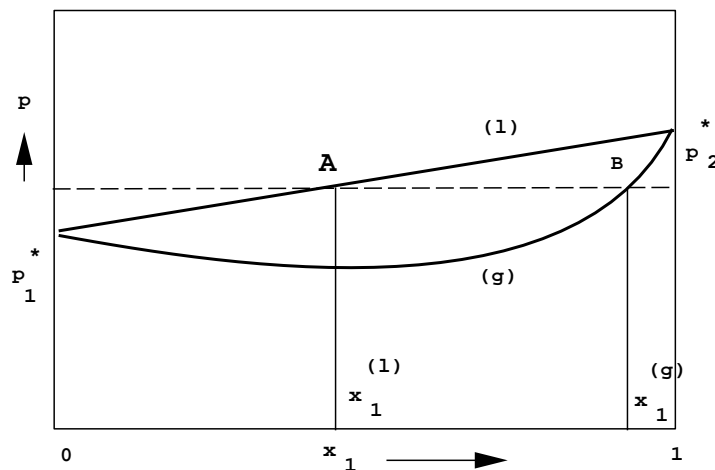
Gebräuchliche Darstellungsmethoden:

p-x- Diagramm (Dampfdruckdiagramm, T=const) mit Siede- und Kondensationskurve

T-x- Diagramm (Siedediagramm, p=const) mit Siede- und Kondensationskurve

$x_1^{(l)} - x_1^{(g)}$  - Diagramm (Gleichgewichtsdiagramm)

Dampfdruckdiagramm:



**Beispiel Benzol-Toluol**

**Abb. 9.10** Dampfdruckdiagramm des Systems Benzol - Toluol

Es handelt sich dabei um eine ideale binäre Mischung. Die Siedekurve (1) ist gegeben durch

$$p = p_2^* + (p_1^* - p_2^*)x_1^{(l)} \quad (73)$$

und liefert den Dampfdruck der flüssigen Mischung zum Molenbruch  $x_1^{(l)}$ . Die Siedekurve ist eine lineare Funktion von  $x_1^{(l)}$ . Mit bekanntem Summendruck ergibt sich die Zusammensetzung der Gasphase aus dem Dalton'schen Partialdruckgesetz:

$$p_1 = x_1^{(l)} p_1^* = x_1^{(g)} p \quad (74)$$

Die Gleichung der Kondensationskurve (g) gibt den Dampfdruck in Abhängigkeit vom Molenbruch in der Gasphase  $x_1^{(g)}$  an

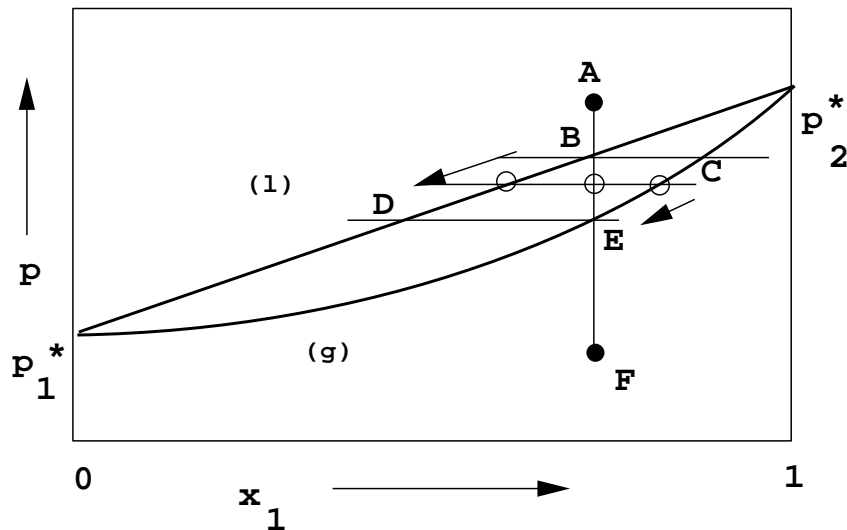
$$p = p_2^* + (p_1^* - p_2^*) \frac{p}{p_1^*} x_1^{(g)} \quad (75)$$

Umformung:

$$p = \frac{p_1^* p_2^*}{p_1^* - (p_1^* - p_2^*) x_1^{(g)}} \quad (76)$$

Die Konode (Strecke  $\overline{AB}$ ) verbindet ein Paar koexistierender Phasen. Der Verteilungskoeffizient ist

$$\frac{p}{p_i^*} = \frac{x_i^{(l)}}{x_i^{(g)}} \quad (77)$$



**Abb. 9.11** Dampfdruckdiagramm - zum Verdampfungsprozeß

Der Verdampfungsprozeß:

Ein Flüssiggemisch im Zustand A ( $x_1^{(l)}$ , (A)) wird einer isothermen Druckerniedrigung ausgesetzt. Bei Erreichen von B bildet sich Dampf der Zusammensetzung C ( $x_1^{(g)}$ , (C)). Die flüssige Phase verarmt an Komponente 1. Bei weiterer Druckerniedrigung geht die Zusammensetzung der Gasphase von C nach E, die der flüssigen Phase von B nach D. Nach Ende des Verdampfungsprozesses gibt es nur mehr Gasphase der Zusammensetzung E, die sich bei weiterer Druckerniedrigung (E nach F) nicht mehr ändert.

Siedediagramm idealer binärer Mischungen

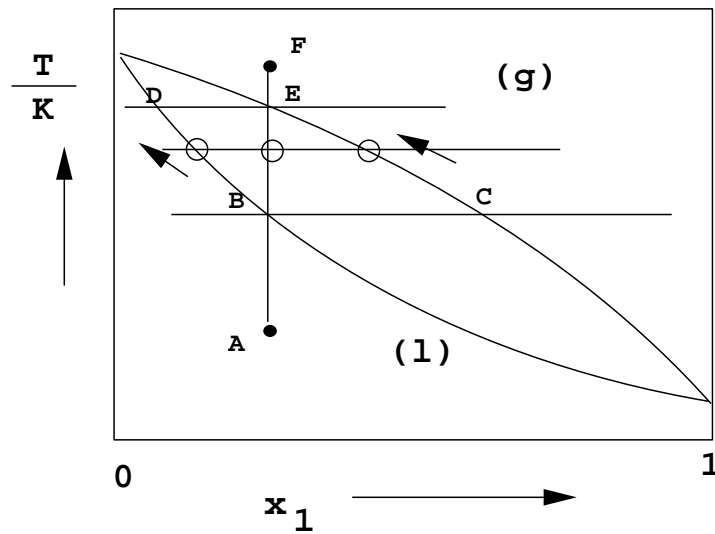


Abb. 9.12 Siedediagramm - zum Siedeprozess

Der Siedeprozess:

Ein Flüssiggemisch im Zustand A ( $x_1^{(l)}$ , (A)) wird einer isobaren Temperaturerhöhung unterworfen. Bei Erreichen von B bildet sich Dampf der Zusammensetzung C ( $x_1^{(g)}$ , (C)). Die flüssige Phase verarmt an Komponente 1. Bei weiterer Temperaturerhöhung geht die Zusammensetzung der Gasphase von C nach E, die der flüssigen Phase von B nach D. Nach Ende des Verdampfungsprozesses gibt es nur mehr Gasphase der Zusammensetzung E, die sich bei weiterer Temperatursteigerung (E nach F) nicht mehr ändert.

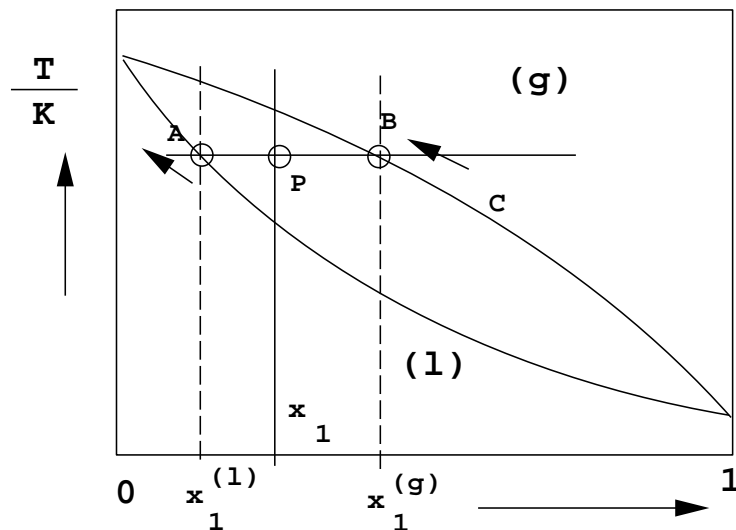


Abb. 9.13 Siedediagramm - Zweiphasengebiet

Zwischen der Siedekurve (1) und der Kondensationskurve (g) liegt ein Zweiphasengebiet. Der Punkt P im Zweiphasengebiet gibt den mittleren Molenbruch  $x_1 = 1 - x_2$  des Systems. Die Konode (Verbindungsline im Zweiphasengebiet) liefert die Molenbrüche  $x_1^{(l)}$  und  $x_1^{(g)}$  sowie das relative Mengenverhältnis Dampf - Flüssigkeit, wenn insgesamt  $n = n_1 + n_2$  Mol Mischung vorhanden sind.

In P sind  $nx_1$  Mol der Komponente 1

$$nx_1 = n^{(g)}x_1^{(g)} + n^{(l)}x_1^{(l)} = n^{(g)}x_1^{(g)} + (n - n^{(g)})x_1^{(l)} \quad (78)$$

Hieraus folgt

$$n^{(g)} = n \frac{x_1 - x_1^{(l)}}{x_1^{(g)} - x_1^{(l)}} \quad ; \quad n^{(l)} = n \frac{x_1^{(l)} - x_1}{x_1^{(g)} - x_1^{(l)}} \quad (79)$$

und damit ein Hebelgesetz:

$$\frac{n^{(g)}}{n^{(l)}} = \frac{x_1 - x_1^{(l)}}{x_1^{(g)} - x_1} \quad (80)$$

### Gleichgewichtsdiagramme

Gleichgewichtsdiagramme sind  $(x_i^{(g)} - x_i^{(l)})$  - Diagramme.

Nimmt man Idealität für flüssige und gasförmige Phase an, so folgt

$$x_i^{(g)} = \frac{p_i}{p} \quad ; \quad x_i^{(l)} = \frac{p_i}{p_i^*} \quad \rightarrow \quad \frac{x_i^{(g)}}{x_i^{(l)}} = \frac{p_i^*}{p} \quad (81)$$

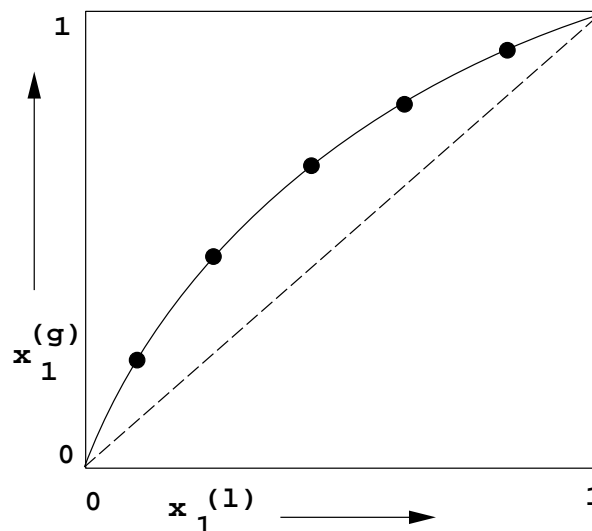
Für die Komponente 1:

$$\frac{x_1^{(g)}}{x_1^{(l)}} = \frac{p_1^*}{p} = \alpha_0 \frac{1 - x_1^{(g)}}{1 - x_1^{(l)}} \quad (82)$$

Hierbei ist  $\alpha_0 = p_1^*/p_2^*$  der Trennfaktor oder die relative Flüchtigkeit des Gemisches. Nach Umformung folgt

$$x_1^{(g)} + (\alpha_0 - 1)x_1^{(g)}x_1^{(l)} - \alpha_0x_1^{(l)} = 0 \quad (83)$$

im Diagramm:



**Abb. 9.14** Gleichgewichtsdiagramm

### Reale binäre Mischungen - Dampfdruckdiagramme

Siedekurve (l):

$$p(x_1^{(l)}) = p_1 + p_2 = x_1^{(l)} f_1^{(l)} p_1^* + (1 - x_1^{(l)}) f_2^{(l)} p_2^* \quad (84)$$

Zu beachten:  $f_1^{(l)}$  und  $f_2^{(l)}$  sind ebenfalls von  $x_1^{(l)}$  abhängig, deshalb ist  $p$  keine lineare Funktion mehr.

Kondensationskurve (g): Ersetze in der Siedekurve  $x_1^{(l)}$  durch

$$x_1^{(l)} = \frac{p x_1^{(g)}}{f_1^{(l)} p_1^*} \quad (85)$$

und forme um zu

$$p(x_1^{(g)}) = \frac{f_1^{(l)} p_1^* f_2^{(l)} p_2^*}{f_1^{(l)} p_1^* - (f_1^{(l)} p_1^* - f_2^{(l)} p_2^*) x_1^{(g)}} \quad (86)$$

Solange eine Dampfdruckkurve der Mischung kein Maximum oder Minimum hat, wird der leichter flüchtige Bestandteil in der Gasphase angereichert.

In den Siede- und Kondensationskurven realer binärer Mischungen können Extrema auftreten. Diese Extrema liegen in beiden Kurven an gleicher Stelle. Die Zusammensetzung von Dampf- und Flüssigkeit ist gleich (azeotrope Mischung) -  $(x_1^{(g)})_A = (x_1^{(l)})_A = (x_1)_A$

$$\left( \frac{\partial p(x_1^{(g)})}{\partial x_1^{(g)}} \right)_{(x_1)_A} = \left( \frac{\partial p(x_1^{(l)})}{\partial x_1^{(l)}} \right)_{(x_1)_A} = 0 \quad (87)$$

Hat ein Dampfdruckdiagramm im azeotropen Punkt ein Minimum, so hat das Siedediagramm dort ein Maximum und umgekehrt.

Elemente der Gleichungen:

Siedekurve (l):

$$p_1 = x_1^{(l)} f_1^{(l)} p_1^* \quad ; \quad p_2 = x_2^{(l)} f_2^{(l)} p_2^* \quad ; \quad x_1^{(l)} + x_2^{(l)} = 1 \quad (88)$$

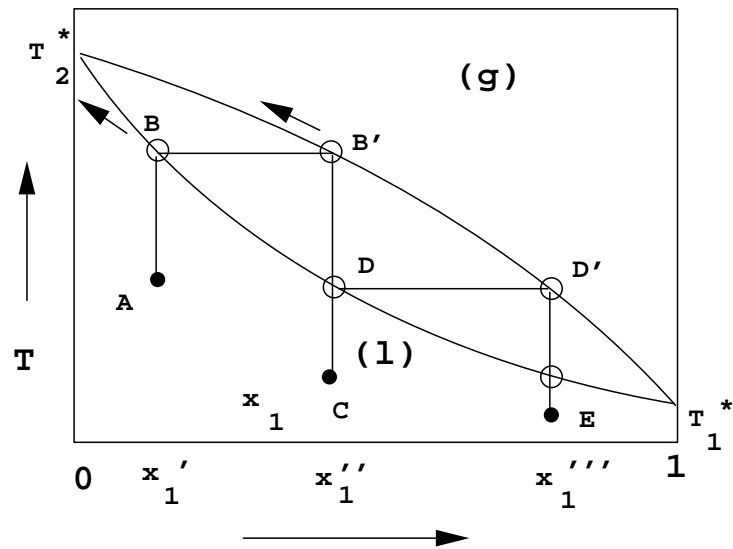
Kondensationskurve (g): (Ideales Verhalten der Gasphase vorausgesetzt)

$$p_1 = x_1^{(g)} p \quad ; \quad p_2 = x_2^{(g)} p \quad ; \quad x_1^{(g)} + x_2^{(g)} = 1 \quad (89)$$

3 Fälle sind möglich:

- $f_1^{(l)} < 1, f_2^{(l)} < 1$  : Mischung mit Tendenz zur Verbindungsbildung
- $f_1^{(l)} = 1, f_2^{(l)} = 1$  : ideale Mischung
- $f_1^{(l)} > 1, f_2^{(l)} > 1$  : Mischung mit Tendenz zur Entmischung (die Wechselwirkungen zwischen 1 und 2 sind schwächer als die Wechselwirkungen von 1 mit 1 oder von 2 mit 2).

Destillation



**Abb. 9.15** Siedediagramm und Destillationsprozeß

Siedediagramme sind von Bedeutung für die Trennung eines Flüssigkeitsgemisches durch Destillation. Dabei kann ein normaler Siedevorgang, bei dem Dampf und Flüssigkeit des binären Systems ständig im Gleichgewicht sind, nicht zur Stofftrennung benutzt werden (Dampf und Flüssigkeit haben nach Abschluß des Siedevorganges wieder gleiche Zusammensetzung). Ein gewisser Trenneffekt wird durch einfache Destillation erhalten, wenn durch Kondensation ständig Gleichgewichtsdampf aus der Mischung entfernt wird. Die einfache Destillation gelingt umso besser, je weiter die Siedepunkte der beiden Komponenten auseinanderliegen. In der Dampfphase wird stets die Komponente mit dem größeren Dampfdruck angereichert. Vollständigere Trennung erreicht man durch Einfügen eines Fraktionieraufsatzes (Rektifiziersäule) zwischen Kolben und Kühler. In diesem findet eine vielfach wiederholte Kondensation und Wiederverdampfung statt. Da das Kondensat stets reicher an höher siedendem Stoff ist, gelangt bei hinreichender Länge der Kolonne praktisch nur der niedriger siedende Stoff in den Kühler, während der höhersiedende als Rückfluß in den Kolben zurückläuft. Fraktionierte Destillation: Verschiedene Stufen des Destillats werden abgeführt.

Wirkungsweise einer Glockenbodenkolonne

Im stationären Betrieb gilt

- Es treten in der flüssigen und in der Gasphase keine Stoffverluste auf  $dn^{(g)} = dn^{(l)} = 0$ .
- Es treten keine Wärmeverluste nach außen auf: Die Kondensationswärme aus der teilweisen Verflüssigung des Rücklaufs wird gleich der Verdampfungswärme für einen Teil des Rücklaufs.
- Die Verdampfungsenthalpie wird als konzentrationsunabhängig angenommen (realistisch, da enges Konzentrationsintervall).
- Die Massenbilanz für die Komponente  $i$  ist:

$$dn_i^{(g)} = dn_i^{(l)} \tag{90}$$

Berücksichtigung der Massenerhaltung und Vernachlässigung von Termen 2. Ordnung führt auf

$$n^{(l)} dx_i^{(l)} - n^{(g)} dx_i^{(g)} = x_i^{(g)} dn^{(g)} - x_i^{(l)} dn^{(l)} = 0 \tag{91}$$

- Im Kolonnenkopf (Index K) kondensiert der gesamte Dampf. Dort ist  $x_i^{(g),K} = x_i^{(l),K}$  Integriert man zwischen einem beliebigen Boden mit den Molenbrüchen  $x_i^{(l)}$  und  $x_i^{(g)}$  und dem Kopf der Kolonne

$$\int_{x_i^{(l)}}^{x_i^{(l),K}} n^{(l)} dx_i^{(l)} = \int_{x_i^{(g)}}^{x_i^{(g),K}} n^{(g)} dx_i^{(g)} \quad (92)$$

folgt vereinfacht

$$n^{(l)}(x_i^{(l),K} - x_i^{(l)}) = n^{(g)}(x_i^{(g),K} - x_i^{(g)}) \quad (93)$$

### Siedediagramme bei realen binären Mischungen

Elemente der Gleichungen:

Siedekurve (l):

$$p_1 = x_1^{(l)} f_1^{(l)} p_1^* \quad ; \quad p_2 = x_2^{(l)} f_2^{(l)} p_2^* \quad ; \quad x_1^{(l)} + x_2^{(l)} = 1 \quad (94)$$

Kondensationskurve (g): (Ideales Verhalten der Gasphase vorausgesetzt)

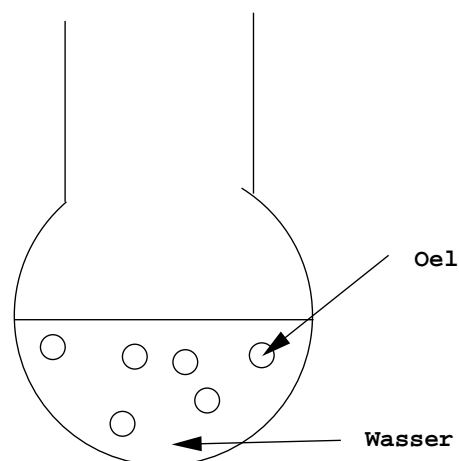
$$p_1 = x_1^{(g)} p \quad ; \quad p_2 = x_2^{(g)} p \quad ; \quad x_1^{(g)} + x_2^{(g)} = 1 \quad (95)$$

3 Fälle sind möglich:

- $f_1^{(l)} < 1, f_2^{(l)} < 1$  : Mischung mit Tendenz zur Verbindungsbildung
- $f_1^{(l)} = 1, f_2^{(l)} = 1$  : ideale Mischung
- $f_1^{(l)} > 1, f_2^{(l)} > 1$  : Mischung mit Tendenz zur Entmischung (die Wechselwirkungen zwischen 1 und 2 sind schwächer als die Wechselwirkungen von 1 mit 1 oder von 2 mit 2).

### Destillation zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten

Beispiel: System Öl - Wasser



**Abb. 9.16** Zur Destillation zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten

Wasser: Partialdruck  $p_2^*$ , Öl: Partialdruck  $p_1^*$ . Der Gesamtdruck ist  $p_1^* + p_2^*$ .

Das System siedet, wenn  $p = 101325 \text{ Pa}$  ( Atmosphärendruck), lange bevor seine Komponenten ihren Siedepunkt erreicht haben.

Anwendung: (Wasser)dampfdestillation erlaubt, wärmeempfindliche organische Substanzen bei Temperaturen zu destillieren, die weit unter ihrem eigentlichen Siedepunkt liegen.

Nachteil: Die Zusammensetzung des Destillats hängt von den Dampfdrücken der Komponenten ab. Wenig flüchtige Öle gehen nur langsam über.

Anwendung: Grundlage einer Molmassenbestimmung