

Inhalt:

1 Grundlagen

- 1.1 Einleitung
- 1.2 Temperatur und Wärme
 - 1.2.1 Vorläufige Definition
 - 1.2.2 Temperaturmessung
 - 1.2.3 Spezifische Wärme und Wärmemessungen
 - 1.2.4 Wärmeleitung
 - 1.2.5 Der 0. Hauptsatz der Thermodynamik
- 1.3 Zustandsfunktionen
- 1.4 Das ideale Gas
 - 1.4.1 Phänomenologische Theorie
 - 1.4.2 Kinetische Gastheorie
- 1.5 Weitere Ergebnisse der kinetischen Gastheorie
 - 1.5.1 Freiheitsgrade, spezifische Wärme, Gleichverteilungssatz,
 - 1.5.2 Maxwellverteilung
 - 1.5.3 Freie Weglänge, Stoßhäufigkeit, Wärmeleitung von Gasen
- 1.6 Zustandsgleichungen realer Stoffe

2 Energieumsatz

- 2.1 Erster Hauptsatz
- 2.2 Enthalpie
- 2.3 Idealisierte Zustandsänderungen
- 2.4 Reaktionswärme

3 Entropieumsatz

- 3.1 Vorüberlegungen
- 3.2 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik
- 3.3 Dritter Hauptsatz, Absolutberechnung der Entropie
- 3.4 Reaktionsentropie
- 3.5 Partialdruckabhängigkeit der Entropie

4 Der Ablauf physikalisch-chemischer Prozesse

- 4.1 Freie Energie und Freie Enthalpie
- 4.2 Chemische Reaktionen

5 Freie Enthalpie und Gleichgewichte

- 5.1 Reaktionsgleichgewichte
- 5.2 Phasengleichgewichte
 - 5.2.1 Phasengleichgewichte reiner Stoffe
 - 5.4* Elektrolytgleichgewichte, Normalspannungen
 - 5.4.1 Löslichkeitsprodukt
 - 5.4.2 Säure-Base Gleichgewichte
 - 5.4.3 Normalspannungen
 - 5.4.4 Nernstsche Gleichung _____ bis hier erledigt in PTB3-PC

- 6** **Gemische**
- 6.1** **Ideale Mischungen**
- 6.1.1 Ideale Gasmische
- 6.1.2 Ideale Flüssigkeitsgemische
- 6.1.3 Gleichgewicht eines Stoffes bei zusätzlicher Komponente
- 6.1.3.1 Dampfdruckerniedrigung/Siedepunktserhöhung/Gefrierpunktserniedrigung.
- 6.1.3.2 Druckabhängigkeit des Dampfdrucks
- 6.1.3.3 Osmotischer Druck
- 6.1.4 Gibbssche Phasenregel

- 6.2** **Nichtideale, reale Mischungen**
- 6.2.1 Partielle molare Größen
- 6.2.1.1 Volumen
- 6.2.1.2 Mischungs- und Lösungsenthalpie
- 6.2.1.3 Partielle molare Freie Enthalpie = Chemisches Potential

- 6.3** **Destillation**

- 6.4** **Mischungen von FK und Schmelzen**
- 6.5** **Phasendiagramme ternärer Mischungen**

- 7** **Grenzflächengleichgewichte**
- 7.1** **Allgemeine Betrachtungen**
- 7.2** **Oberflächenspannung**
- 7.3** **Adsorption**

- 8** **Elektrochemie**
- 8.1** **Elektrolytgleichgewichte, Normalspannungen**
- 8.2** **Leitfähigkeit + Anwendungen**
- 8.3** **Elektrochemische Spannungen und Anwendungen (Titration)**

6 Gemische

Gemische bestehen per Definition aus vermischten verschiedenen Stoffen, zwischen welchen keine chemische Reaktion stattgefunden hat. Dennoch können WW (attraktiv oder repulsiv) existieren, die entscheidenden Einfluss auf z.B. die Phasengrenzlinien haben. Man unterscheidet daher zwischen ideale Gemischen (keine WW) und realen Gemischen (mit WW). Viele grundlegenden Effekte lassen sich bereits mit der Näherung idealer Gemische beschreiben, wie im Folgenden gezeigt werden soll.

6.1 Ideale Mischungen

Eine Mischung von verschiedenen Stoffen heißt *ideal*

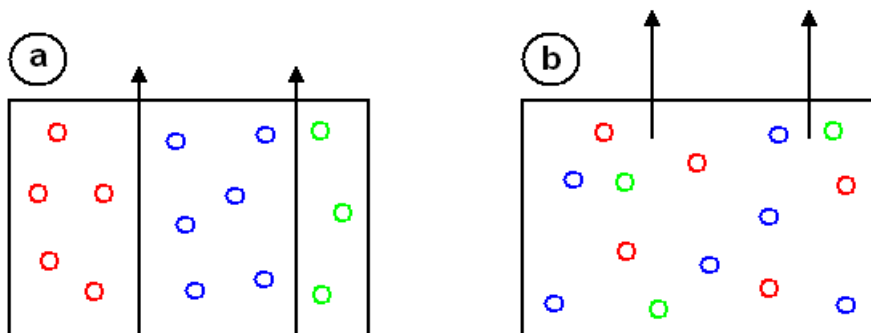
wenn gilt:

$$V = \sum_i V_i = \sum_i n_i \cdot V_{m,i}$$

$$H = \sum_i H_i = \sum_i n_i \cdot h_i$$

6.1.1 Ideale Gasgemische

Liegen mehrere Gase *getrennt* nebeneinander vor (a), so haben diese gleiche Temperatur und Druck, befinden sich aber jeweils in verschiedenen Volumina. Liegen sie *vermischt* vor (b), so haben sie die gleiche Temperatur, das gleiche Volumen aber verschiedene Partialdrücke.



Für den Molenbruch des Gesamtsystems gilt

im unvermischten Zustand (a) :

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{V_i}{V}$$

und im vermischten Zustand (b) : $x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{p_i}{p}$

Nach Dalton gilt:

$$p = \sum_i p_i = \sum_i n_i \cdot \frac{RT}{V} = n \cdot \frac{RT}{V}$$

Bei der Vermischung der Gase ändert sich die Enthalpie entsprechend Definition eines idealen Gemischs nicht, wohl aber die Entropie und damit die freie Enthalpie (vgl. hierzu auch Kap. 3.5, *Druckabhängigkeit der Entropie*):

Aus den Definitionen

$$\Delta_M S = \sum_{\text{Mischung}} n_i \cdot S_i - \sum_{\text{unvermischt}} n_i \cdot S_i$$

$$\Delta_M G = \sum_{\text{Mischung}} n_i \cdot G_i - \sum_{\text{unvermischt}} n_i \cdot G_i = \Delta_M H - T \cdot \Delta_M S$$

Folgt die molare Mischungsentropie und die

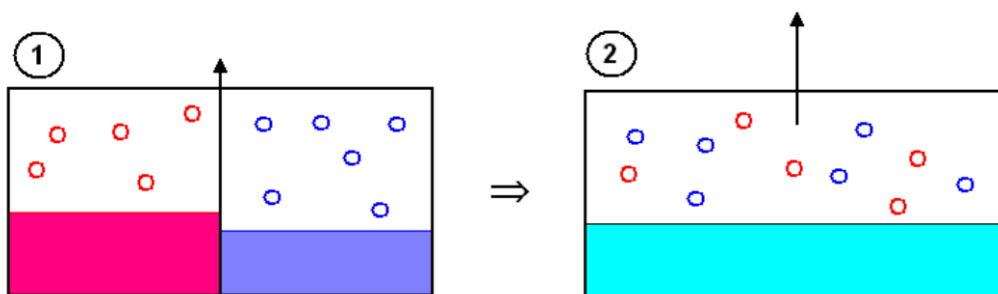
$$\Delta_M s^{id} = \Delta_M S = - \sum_i x_i \cdot R \cdot \ln x_i$$

molare Freie Mischungsenthalpie:

$$\Delta_M g^{id} = + \sum_i x_i \cdot RT \cdot \ln x_i$$

6.1.2 Ideale Flüssigkeitsgemische

Jetzt soll ein Gemisch von zwei Substanzen betrachtet werden, welches gleichzeitig in der flüssigen Phase und der gasförmigen Phase besteht. Die Komponenten der flüssigen Phase stehen dabei jeweils im Gleichgewicht mit ihrer Dampfphase:



Die Zusammensetzung der Gasphase ist abhängig von der flüssigen Phase. Es gilt in sehr guter Näherung das

Raoult'sche Gesetz

$$p_i = x_{li} \cdot p_{oi}$$

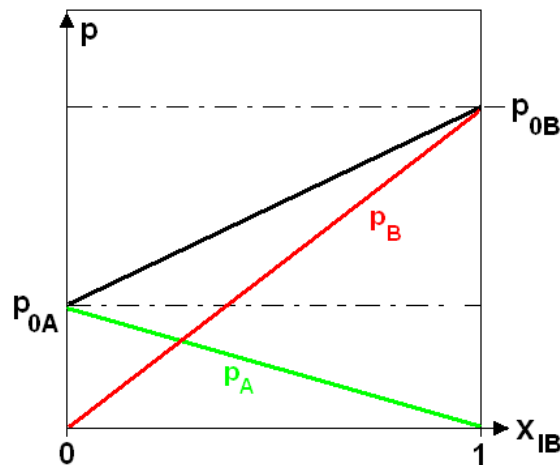
→

$$x_{gi} = x_{li} \cdot \frac{p_{oi}}{p}$$

womit die Partialdrücke und damit die Molenbrüche der Gasphase x_{gi} mit den Molenbrüchen der flüssigen Phase x_{li} verknüpft sind.

Nach Dalton ergibt sich der Gesamtdruck als Summe der Partialdrücke, womit der Gesamtdruck p letztlich eine eindeutige Funktion der Molenbrüche in der flüssigen Phase (und der Dampfdrücke p_{oi} der reinen Komponenten) ist. Für zwei Komponenten A und B gilt damit:

$$p = p_A + p_B = x_{IA} \cdot p_{oA} + x_{IB} \cdot p_{oB} = (1 - x_{IB}) \cdot p_{oA} + x_{IB} \cdot p_{oB}$$



Leichter messbar sind sicher die Drücke, Auflösen nach den Molenbrüchen x_{li} ergibt:

→ →

$$x_{IA} = \frac{p - p_{oB}}{p_{oA} - p_{oB}}$$

$$x_{IB} = \frac{p - p_{oA}}{p_{oB} - p_{oA}}$$

Für die Zusammensetzung der Gasphase des Gemischs folgt mit Dalton und Raoult:

→ →

$$x_{gA} = \frac{p_A}{p} = x_{IA} \cdot \frac{p_{oA}}{p}$$

$$x_{gB} = \frac{p_B}{p} = x_{IB} \cdot \frac{p_{oB}}{p}$$

Sind die Dampfdrücke p_{oi} der reinen Komponenten unterschiedlich, ergeben sich damit *unterschiedliche* Molenbrüche in der flüssigen und gasförmigen Phase, was auch die Grundlage für die Stofftrennung durch Destillation ist!

Da bei einem Verdampfungsprozess offensichtlich von der leichterflüchtigen Komponente (die mit dem größeren Dampfdruck) mehr als von der anderen in die Gasphase übergeht, wird dadurch ihre Konzentration in der flüssigen Phase geringer. Entsprechend obiger Gleichung für den Gesamtdruck fällt aber der Gesamtdampfdruck des Flüssigkeitsgemischs damit wieder. Aufgrund dieses Rückkopplungsmechanismus bzgl. der Molenbrüche kann sich bei Gemischen (ohne äußere Zwangsbedingung!) für einen Gesamtdruckbereich zwischen den Dampfdrücken der reinen Flüssigkeiten ein stabiles Gleichgewicht ausbilden!

Da sich die Molenbrüche der flüssigen und der Gasphase bei Ausbildung des Gleichgewichts je nach Gesamtdruck ändern, und evtl. wegen dem Fehlen einer Phase gar nicht definiert sind, beschreibt man das Gemisch sinnvoller Weise mit einem p-x-Diagramm, wobei mit x hier der Gesamtmolenbruch X beschrieben ist. Die Grenzlinien dieses Bereichs, d.h. des Zweiphasenmischgebiets, bestimmen sich aus den folgenden Forderungen:

1. Grenzlinie l + g (→ Siedelinie)

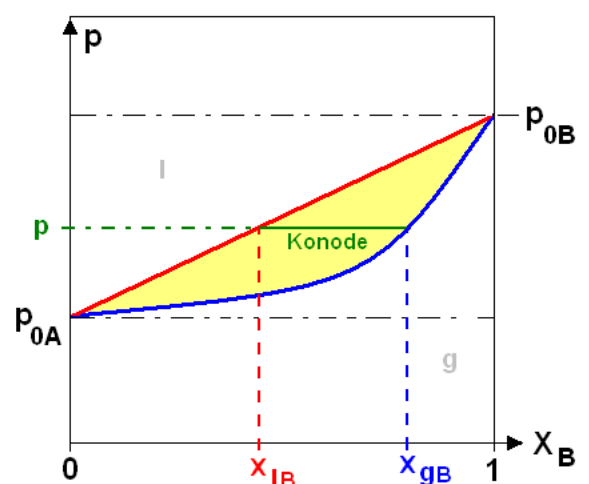
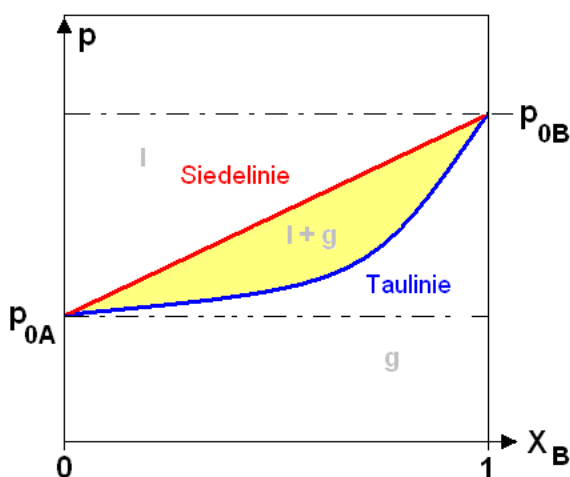
- (Fast) Alles ist noch flüssig, d.h. $X_B = x_{lB}$
- p ist der Gesamtdampfdruck des „ersten verdampften Tröpfchens“

$$\rightarrow p = p(X_B = x_{lB}) = p_{0A} + (p_{0B} - p_{0A})X_B$$

2. Grenzlinie l + g : g (→ Taulinie)

- (Fast) Alles ist schon gasförmig, d.h. $X_B = x_{gB}$
- p ist der Gesamtdampfdruck des „letzten verdampften Tröpfchens“

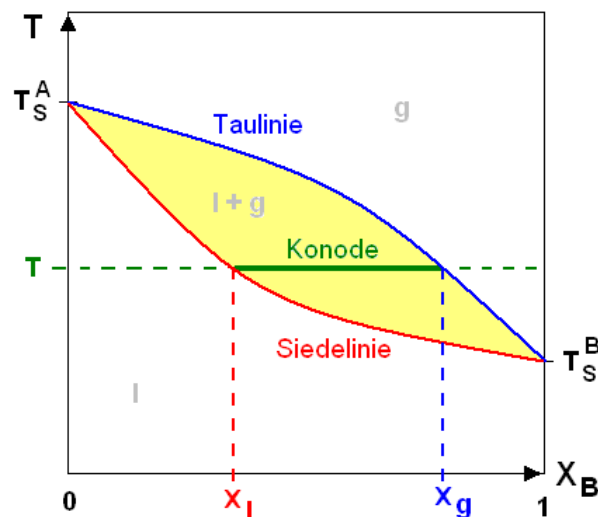
$$\rightarrow p = p(X_B = x_{gB}) = \frac{p_{0A}}{1 - (p_{0B} - p_{0A}) \frac{X_B}{p_{0B}}}$$



Entsprechend der Definition der Phasengrenzlinien, lässt sich für einen bestimmten Gesamtdruck p die Zusammensetzung der flüssigen Phase x_{lB} an der Siedelinie und die Zusammensetzung der Gasphase x_{gB} an der Taulinie direkt ablesen!

Die Verbindungslinie zwischen beiden Schnittpunkten für einen gegebenen Druck p heißt *Konode*.

Üblicherweise wird das dadurch entstehende Zwei-Phasen-Mischgebiet nicht bei $T = \text{const}$ in Abhängigkeit des Drucks, sondern bei $p = \text{const}$ in Abhängigkeit der Temperatur betrachtet; die Darstellung über den *Gesamt*molenbruch X einer Komponente in einem T - X -Diagramm nennt man *Siedediagramm*. Dieses folgt direkt aus Umrechnung der Phasengrenzlinien unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Dampfdruckkurven $p_{oi} = p_{oi}(T)$:



Bei gegebener Temperatur T (und konstantem Druck p) bildet sich längs der *Konode* ein Gleichgewicht aus, die Schnittpunkte mit Siedelinie und Taulinie beschreiben wieder definitionsgemäß die Molenbrüche der beiden Phasen.

- Mit Druck und Temperatur (sowie den Dampfdrücken/Siedetemperaturen der reinen Komponenten) ist die Zusammensetzung eines Zweikomponentengemischs also *eindeutig* festgelegt, soweit beide Phasen koexistieren.
- Die Aufteilung der Stoffmengen auf die zwei Phasen folgt aus dem Verhältnis der Molenbrüche x_{li} und x_{gi} zum Gesamtolenbruch X unter Aufstellung einer entsprechenden Mengenbilanz:

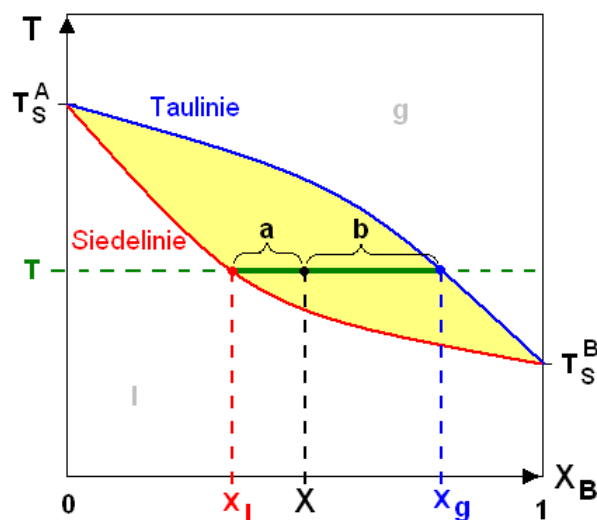
Wie auch schon bei einem reinen Stoff, wird bei einer großen Gesamtstoffmenge in einem Behälter weniger verdampfen, als bei einer kleinen, da der Gesamtdruck schneller erreicht ist. Bei einer großen Gesamtstoffmenge wird z.B. der Molenbruch der flüssigen Phase daher kaum verändert und ungefähr dem Gesamtmolenbruch entsprechen.

Aus $n = n_g + n_l$ und $n_B = X_B \cdot n = X_B \cdot (n_g + n_l)$ folgt das sog. *Hebelgesetz*, welches die Aufteilung der Stoffmengen auf die beiden Phasen beschreibt:

→ →

$$n_l \cdot (X - x_l) = n_g \cdot (x_g - X)$$

wobei hier der Übersichtlichkeit wegen der Index B bei den Molenbrüchen meist weggelassen wird. (Üblicherweise wird zur Beschreibung eines Zweikomponentengemischs der Molenbruch der leichterflüchtigen Komponente (LFK) verwendet.)



Wird also einem Gemisch wie im Diagramm dargestellt bei konstantem p und T eine Komponente zusätzlich zugegeben, ändert sich entsprechend der Gesamtmolenbruch *nicht* aber die Molenbrüche in den Phasen. Dies wird durch die unterschiedliche Aufteilung der Stoffmengen (Hebel) auf die l und g Phase ermöglicht.

Bei realen Mischungen müssen noch die WW zwischen den Mischungskomponenten (→Mischungswärmen) berücksichtigt werden, wobei diese i. A. nicht nur von p und T sondern auch vom Mischungsverhältnis in den einzelnen Phasen abhängig sind. Dadurch werden Siede- und Taulinie zum Teil stark verändert, die hier beschriebene Systematik und insbesondere das Hebelgesetz sind aber unverändert gültig!

6.1.3 Gleichgewicht eines Stoffes bei zusätzlicher Komponente

Ist die zusätzliche Komponente nur in einer Phase eines betrachteten Gleichgewichts vorhanden, so wird dieses entsprechend beeinflusst: Wird z.B. ein Salz in Wasser gelöst, so wird die Dampfphase darüber praktisch kein Salz enthalten; auch wird bei Abkühlung das Salz kaum in der festen Phase eingebaut, sondern verbleibt hauptsächlich in der flüssigen Phase (→heterogenes Gleichgewicht). Aus diesen „Extremfällen von nur teilweise ausgebildeten Mischungen“ folgen:

6.1.3.1 Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigung / Siedepunktserhöhung

Betrachte eine Lösung als Extremfall einer Mischung mit
 x_A Molenbruch der gelösten Komponenten (z.B. Salz)
 x_B Molenbruch des Lösungsmittels (z.B. Wasser)

dann gilt sicherlich $x_A \ll x_B$ und $p_{0A} \ll p_{0B}$

a) Dampfdruckerniedrigung (des Lösungsmittels)

Nach Dalton und Raoult gilt:

$$p = p_A + p_B = x_{IA} \cdot p_{0A} + x_{IB} \cdot p_{0B} \cong x_{IB} \cdot p_{0B} = (1 - x_{IA}) \cdot p_{0B}$$

d.h. für die Dampfdruckerniedrigung Δp_D gilt

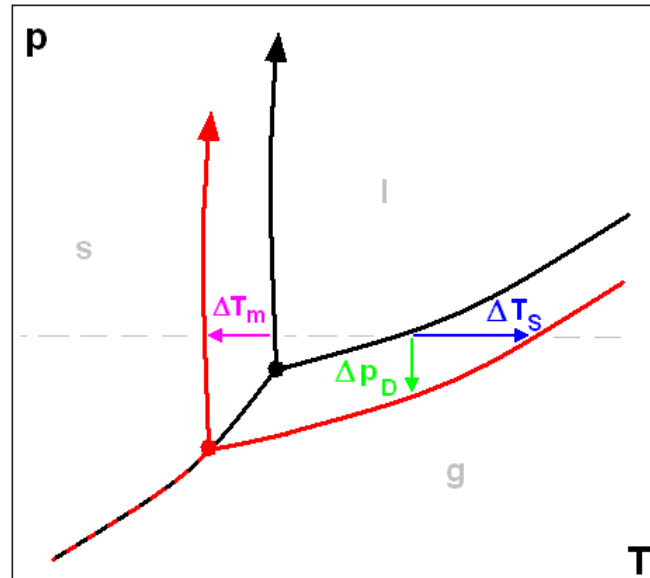
$$\Delta p_D = p_{0B} - p \cong p_{0B} - (1 - x_{IA}) \cdot p_{0B} = x_{IA} \cdot p_{0B} \cong X_A \cdot p_{0B}$$

$$\Delta p_D = X_{gel} \cdot p_{0L\ddot{o}sungsmittel}$$

Sie ist also nur vom Dampfdruck des Lösungsmittels und der Menge (*nicht* der Art) des gelösten Stoffes abhängig.

b) Siedepunktserhöhung (des Lösungsmittels)

Entsprechend untenstehender Grafik führt eine Dampfdruckerniedrigung je nach Steigung der Dampfdruckkurve zu einer Siedepunktserhöhung.



Für eine kleine Menge des gelösten Stoffes lässt sich die Steigung der Dampfdruckkurve mit der Gleichung von Clausius-Clapeyrone (vgl. Kap. 5.2.1.1) beschreiben. Die Dampfphase soll zudem näherungsweise als ideales Gas beschrieben werden:

Mit $\frac{\Delta p}{\Delta T} \cong \frac{dp}{dT} = \frac{h_u \cdot p_{0B}}{R \cdot T_S^2}$ und $\Delta p \cong X_A \cdot p_{0B}$ folgt $\Delta T_S \cong \frac{R \cdot T_S^2}{h_u} X_A$

Und mit Verwendung der Molalität m_A des gelösten Stoffes an Stelle des Molenbruchs:

$$\Delta T_S \cong \frac{R \cdot T_S^2 \cdot M_B}{h_u} \cdot m_A =: E_S \cdot m_A$$

Die sog. *Ebullioskopische Konstante* E_S fasst nur Eigenschaften des Lösungsmittels zusammen, und m_A beschreibt (lediglich) die Molalität des gelösten Stoffes. (vgl. Tab. I)

c) Gefrierpunktserniedrigung (des Lösungsmittels)

Bisher wurde mit $p_{0A} \ll p_{0B}$ angenommen, dass der gelöste Stoff nicht in der gasförmigen Phase vorkommt. Jetzt soll zusätzlich angenommen werden, dass das Lösungsmittel als reine Phase ausfriert, d.h. der gelöste Stoff soll immer in flüssigen Phase verbleiben. Damit bleibt die Sublimationsdruckkurve im Phasendiagramm zwangsläufig unverändert! Mit Absenkung der Dampfdruckkurve wird aber der Tripelpunkt des Gemischs nach unten links und damit auch die Schmelzdruckkurve nach links zu tieferen Temperaturen verschoben (vgl. Grafik oben). Da die Schmelzdruckkurve praktisch unverändert steil, d.h. fast senkrecht verbleibt entspricht die Verschiebung des Tripelpunktes auf der Temperaturskala der gesuchten Gefrierpunktserniedrigung ΔT_m .

Nach etwas Geometrie folgt:

$$\Delta T_m \cong \frac{R \cdot T_{Tr}^2}{h_m} \cdot X_A = \frac{R \cdot T_{Tr}^2 \cdot M_B}{h_m} \cdot m_A =: E_G \cdot m_A$$

T_{Tr} ist die Tripeltemperatur, h_m die Schmelzwärme, M_B das Molgewicht des Lösungsmittels, X_A der Molenbruch und m_A die Molalität des gelösten Stoffes.

E_G bezeichnet man als *Kryoskopische Konstante*.

(vgl. Tab. K)

6.1.3.2 Druckabhängigkeit des Dampfdrucks

Besteht andererseits die Gasphase aus zwei oder mehr eindeutig gasförmigen Komponenten (Luft), so werden diese sich kaum in der flüssigen Phase (Wasser) finden. Der Gesamtdruck ist daher deutlich größer als z.B. der Dampfdruck von H_2O bei 300 K. Das führt zu einer Druckabhängigkeit des Dampfdrucks bzw. zu einer Gesamtdruckabhängigkeit des Partialdruckes:

Betrachte also den Dampfdruck von Wasser bei anwesendem „Inertgas“ Luft, welches wegen sich wegen $p_{O,N_2} \quad p_{O_2} \gg p_{O,H_2O}$ nur in der Gasphase befinden soll.

Die Gleichgewichtsbedingung $\Delta g = 0$ für den Phasenübergang (vgl. Kap. 5.2) ist daher auch nur für die Komponente H_2O und nicht für die anderen anzuwenden:

„links“ reine Komponente H_2O , flüssig

„rechts“ H_2O in einem Gasgemisch

$$\rightarrow \quad g(H_2O, l) = g^0(H_2O, l) \stackrel{!}{=} g^0(H_2O, g) + RT \cdot \ln\left(\frac{p_D}{p}\right) = g(H_2O, g)$$

Mit der Bedingung für währendes Gleichgewicht, $dg^i = dg^{ii}$, folgt mit $T, V_{m,l} = \text{const}$:

$$\frac{\partial g^0(H_2O, l)}{\partial p} dp \stackrel{!}{=} \frac{\partial g^0(H_2O, g)}{\partial p} dp + dRT \cdot \ln\left(\frac{p_D}{p}\right)$$

und wegen $dG = V_m dp - S_m dT$ hier:

$$V_{m,l} \cdot dp \stackrel{!}{=} V_{m,g} \cdot dp + RT \cdot d \ln\left(\frac{p_D}{p}\right) \quad \rightarrow \quad \frac{V_{m,l} - V_{m,g}}{RT} \stackrel{!}{=} \frac{d}{dp} \ln\left(\frac{p_D}{p}\right)$$

Mit $V_{m,g} \stackrel{id}{=} \frac{RT}{p}$ geeigneter Substitution und partieller Integration folgt schließlich

$$\frac{V_{m,l}}{RT} (p - p_D^0) = \ln\left(\frac{p_D}{p_D^0}\right) \quad \text{und damit}$$

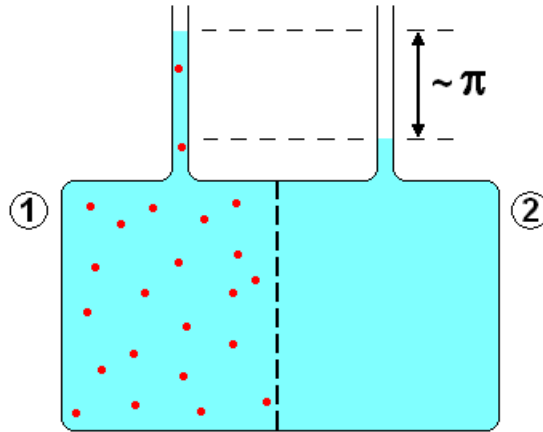
$$p_D = p_D^0 \cdot e^{\frac{V_{m,l}}{RT} \cdot \Delta p}$$

p_D ist der resultierende Dampfdruck, wenn „Inertgase“ mit einem Druck von insgesamt Δp vorliegen und p_D^0 den Dampfdruck der reinen Komponente beschreibt.

(Gleiches gilt bei einem zusätzlichen Druck z.B. durch Oberflächenspannungen, vgl. Kap. 7 !)

6.1.3.3 Osmotischer Druck

Eine ungleichmäßige Verteilung einer zweiten Komponente kann auch durch spezielle Strukturen erzeugt werden. Liegt z.B. eine gelöste Substanz nur auf einer Seite einer semipermeablen Membran vor, kann sich nur bzgl. des Lösungsmittels ein Gleichgewicht ausbilden. Die Folge ist der sog. osmotische Druck.



Auf der linken Seite (1) befinde sich das Lösungsmittel B und ein darin gelöster Stoff A, auf der rechten Seite nur das Lösungsmittel B.

Die Gleichgewichtsbedingung $\Delta g = 0$ für das Lösungsmittel lautet daher

$$g^1 = g_0^1 + RT \cdot \ln(x_B) \stackrel{!}{=} g_0^2 = g_0^2 + RT \cdot \ln(1) = g^2$$

und damit für währendes Gleichgewicht

$$dg^1 = dg_0^1 + d(RT \cdot \ln(x_B)) \stackrel{!}{=} dg_0^2 = dg^2$$

Mit $dg_0^{1,2} = V_m^{1,2} dp^{1,2} - SdT$; $T = \text{const}$ also $dT = 0$ und $V_m^1 \cong V_m^2$ folgt nach Integration der osmotische Druck π als Druckdifferenz:

$$p_1 - p_2 = -\frac{RT}{V_m} \ln(x_B) = -\frac{RT}{V_m} \ln(1 - x_A) =: \pi$$

Wegen $x_A \ll 1$ gilt $\ln(1-x_A) \cong -x_A \pm O(x_A^{n \geq 2})$ und damit in guter Näherung die

Van't Hoff'sche Gleichung

$$\pi \cong \frac{RT}{V_m} \cdot x_A = \frac{RT}{V} \cdot n_A$$

für den osmotischen Druck, welcher auch wieder nur von der Konzentration, nicht aber der Art des gelösten Stoffes auf der linken Seite abhängt.

6.1.4 Gibbssche Phasenregel

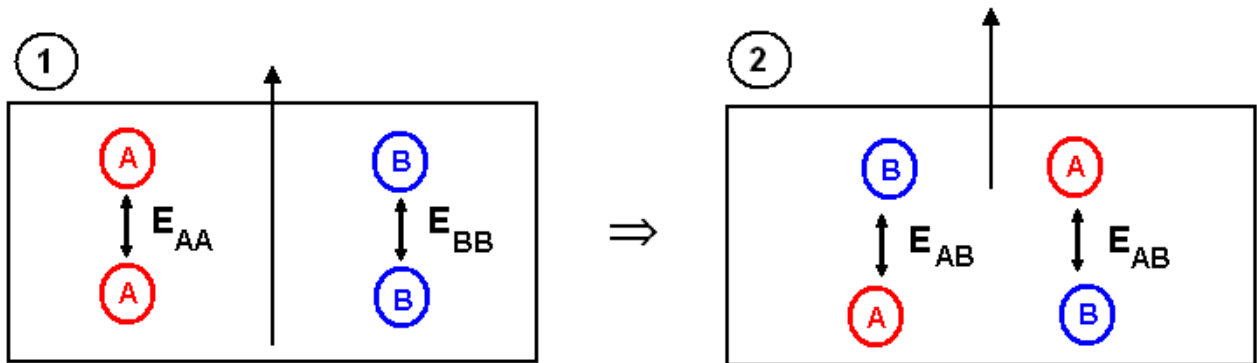
Nach der Gibbs'schen Phasenregel können bei einem Gemisch aus K Komponenten P Phasen mit F Freiheitsgraden koexistieren.

$$F = K - P + 2$$

Das führt u. a. dazu, dass auch ohne äußere Zwangsbedingung zwei oder mehrer Phasen im Gleichgewicht koexistieren können. Bei der Anwendung der Gleichgewichtsbedingung ist darauf zu achten, bzgl. welcher Komponente/Phasen sich ein Gleichgewicht ausbilden kann (→vgl. z.B. Osmose).

6.2 Nichtideale, reale Mischungen

Bei realen Mischungen sind die i.A. immer vorhandenen WW zwischen den Molekülen zu beachten. Dabei sind nicht nur die WW zwischen den verschiedenen Komponenten sondern auch die WW zwischen Teilchen einer Komponente zu berücksichtigen:



Grundsätzlich lassen sich folgende drei Fälle unterscheiden:

i) $2 \cdot E_{AB} < E_{AA} + E_{BB}$:

→ exotherm: Wärme wird frei

→ Volumen wird kleiner

→ Mischung begünstigt

(Bsp: Schwefelsäure-Wasser)

ii) $2 \cdot E_{AB} > E_{AA} + E_{BB}$:

→ endotherm: Mischung kühlt ab

→ Volumen wird größer

→ Mischung erschwert

(Bsp: Aceton-Schwefelkohlenstoff)

iii) $2 \cdot E_{AB} \gg E_{AA} + E_{BB}$:

→ stark endotherm:

→ Mischung unter Abkühlung und Volumenvergrößerung

nur durch z.B. starkes Umrühren realisierbar; i.A. aber

→ Mischungslücke

(Bsp: Phenol-Wasser)

Zu beachten ist, dass die Größe der WW auch vom Mischungsverhältnis und der Einfluss der Entropie auf die Mischbarkeit von der Temperatur abhängen!

Eine Mischung von verschiedenen Stoffen heißt *ideal*

wenn $V = \sum_i^{id} V_i = \sum_i n_i \cdot V_{m,i}$ und $H = \sum_i^{id} H_i = \sum_i n_i \cdot h_i$ gilt.

Aufgrund von i.A. immer vorhandenen WW zwischen den Molekülen, müssen wir für reale Mischungen für H und V allgemeiner

$$H = H^E + \sum_i H_i = H^E + \sum_i n_i h_i \quad V = V^E + \sum_i V_i = V^E + \sum_i n_i V_{m,i}$$

formulieren, wobei V^E ein aufgrund der WW auftretendes Zusatz- oder Excessvolumen und H^E eine Zusatz- oder Excessenthalpie beschreiben.

6.2.1 Partielle molare Größen

Um zu einer Darstellung ähnlich der bei idealen Mischungen zu gelangen, werden die vom Mischungsverhältnis abhängigen Zusatzterme auf sog. *partielle molare Größen* abgebildet. Grundsätzlich ist dies für jede Zustandsgröße möglich, das Vorgehen sei hier am Beispiel der Enthalpie H erläutert:

Wird die bei einer Mischung auftretende Excessenthalpie den einzelnen Komponenten zugeordnet gilt

$$H = H^E + \sum_i H_i = \sum_i n_i h_i^E + \sum_i n_i h_i = \sum_i n_i (h_i^E + h_i) = \sum_i n_i h_i^*$$

Erzeugt man eine Mischung „stückweise“ durch Zugabe sehr vieler sehr kleiner Anteile der Mischungskomponenten und hält man dabei das Mischungsverhältnis immer konstant so gilt demnach auch

$$dH = \sum_i h_i^* dn_i$$

Aus dem Vergleich mit dem totalen Differential für $H = H(p=\text{const}, T=\text{const}, n_i)$ folgt

$$dH = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right) dn_i \quad \text{folgt} \quad h_i^* = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,T,j \neq i}$$

was die Bezeichnung *partielle molare Größe* erklärt und letztlich h_i^* definiert. Betrachtet man nun h_i^* als zusätzliche Variable und schreibt das totale Differential für $H = H(h_i^*, n_i)$ so folgt daraus nach Koeffizientenvergleich unmittelbar die

Gleichung von Gibbs-Duhem,

$$\sum_i n \cdot dh_i^* = 0$$

welche für alle partiellen molaren Größe in analoger Weise gilt.

6.2.1.1 Partielles Molvolumen

Analog zum Beispiel Enthalpie gilt hier

$$V = V^E + \sum_i V_i = \sum_i n_i V_{m,i}^E + \sum_i n_i V_{m,i} = \sum_i n_i (V_{m,i}^E + V_{m,i}) = \sum_i n_i V_{m,i}^*$$

Erzeugt man wieder eine Mischung „stückweise“ durch Zugabe sehr vieler sehr kleiner Anteile der Mischungskomponenten und hält man dabei das Mischungsverhältnis immer konstant so gilt demnach auch

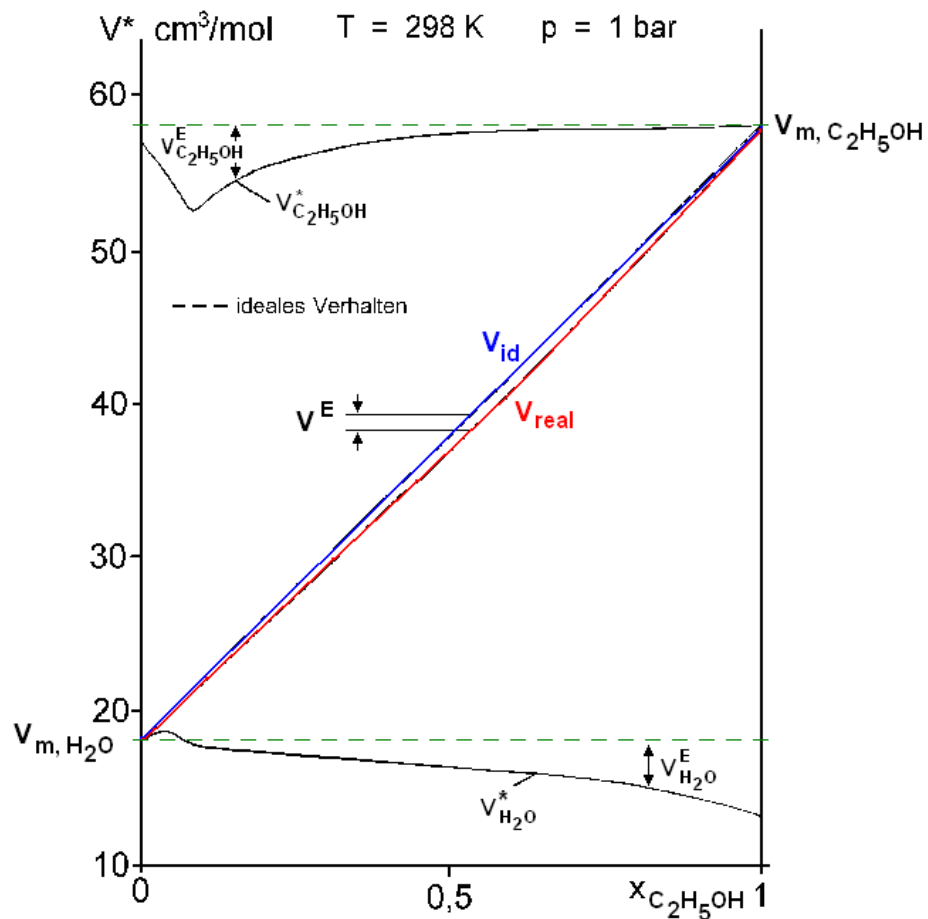
$$dV = \sum_i V_{m,i}^* dn_i$$

Aus dem Vergleich mit dem totalen Differential für $V = V(p=\text{const}, T=\text{const}, n_i)$ folgt

$$dV = \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right) dn_i \quad \text{mit} \quad V_{m,i}^* = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}}$$

was die Bezeichnung *partielle molare Größe* erklärt und letztlich h_i^* definiert.

Mischt man z.B. Alkohol und Wasser erhält man ein Gesamtvolumen was *nicht* der Summe der Einzelvolumina entspricht, sondern aufgrund der ‚unterm Strich‘ attraktiven WW kleiner ist (vgl. Grafik unten). Die partiellen molaren Volumina von Alkohol und Wasser für das jeweilige Mischungsverhältnis (und natürlich nur für diese Mischung) sind dementsprechend kleiner als die Molvolumina der reinen Komponenten, und offensichtlich deutlich vom Mischungsverhältnis abhängig.



6.2.1.2 Mischungs- und Lösungsenthalpie

Hier ist meist nicht die Gesamtenthalpie, sondern der Wärmeumsatz in Folge einer Mischung, also die Exzessenthalpie interessant, welche auch Mischungswärme $\Delta_M H$ oder Lösungswärme $\Delta_L H = H_L$ genannt wird.

Entsprechend der Einführung in 6.2.1 gilt

$$\Delta_M H = H^E = H - H^{id} = \sum_i n_i h_i^* - \sum_i n_i h_i = \sum_i n_i (h_i^* - h_i) = \sum_i n_i h_i^E$$

und als mittlere molare Mischungsenthalpie definiert man:

$$h^E = \frac{H^E}{n} = \frac{1}{n} \sum_i n_i h_i^E = \sum_i x_i h_i^E$$

Mischt man einen Festkörper durch Auflösen in einem Lösungsmittel erhält man mit der Lösungswärme einen (neben der Entropie) weiteren konzentrationsabhängigen Beitrag zur freien Enthalpie und damit z.B. zur Löslichkeit eines Salzes.

Bei einem solchen Lösungsvorgang ist es üblich, mit der differentiellen Lösungswärme h_{dL} und der differentiellen Verdünnungswärme h_{dV} zwischen den wesentlichen Beiträgen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels zu unterscheiden:

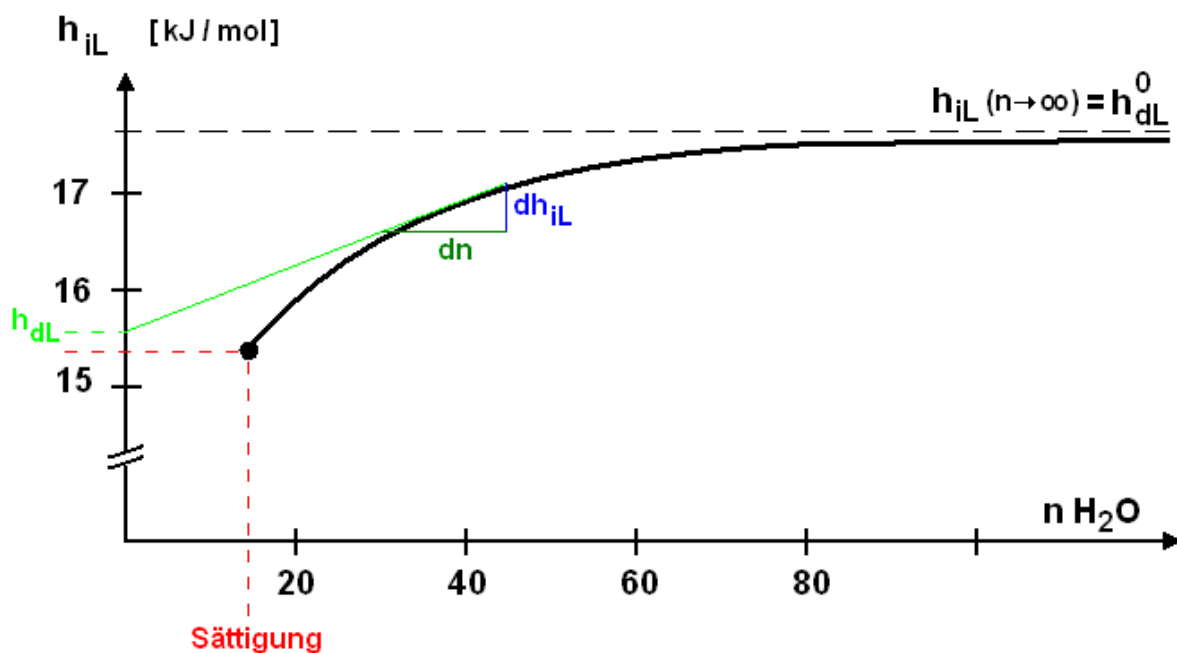
Betrachte Zweikomponentensystem mit Festkörper A und Lösungsmittel B:

$$H^E = n_A \cdot h_A^E + n_B \cdot h_B^E \quad \text{bzw.} \quad h^E = x_A \cdot h_A^E + x_B \cdot h_B^E$$

Integrale Lösungswärme h_{iL} = Lösungswärme auf Molzahl des gelösten FK bezogen:

$$h_{iL} = \frac{H^E}{n_A} = h_A^E + \frac{n_B}{n_A} \cdot h_B^E =: h_A^E + n \cdot h_B^E = h_{dL} + n \cdot h_{dV}$$

Für gewöhnlich nimmt die integrale Lösungswärme mit der Konzentration ab; die Abnahme wird mit der Steigung der Kurve $h_{iL}(n)$ beschrieben. Mit der Gleichung von Gibbs-Duhem lässt sich zeigen, dass die Steigung der Kurve $h_{iL}(n)$ identisch gleich der differentiellen Verdünnungswärme h_{dV} ist. Als *erste Lösungswärme* h_{dL}^0 bezeichnet man den Grenzwert von h_{iL} bei unendlicher Verdünnung.



Zur experimentellen Bestimmung von h_{dL} und h_{dV} aus der Messung von $h_{iL}(n)$

6.2.1.3 Partielle molare Freie Enthalpie = Chemisches Potential

Entsprechend der Definition $G = H - TS$ der Freien Enthalpie werden WW in einer Mischung die zur einer Excessenthalpie führen auch den Wert von G verändern. Da die Entropie letztlich eine rein statistische Größe ist, haben WW hier *keinen* Einfluß. Der Wert der Mischungsentropie unterscheidet sich bei realen Mischungen nicht vom Wert bei idealen Mischungen. Daher gilt letztlich $g_i^E = h_i^E$ mit

$$G^E = H^E = \Delta_M H = \sum_i n_i (h_i^* - h_i) = \sum_i n_i (g_i^* - g_i) = \sum_i n_i g_i^E$$

Die Größe g_i^* beschreibt hierbei die molare freie Enthalpie der Komponente i , welche auch alle WW in einer spezifischen Mischung enthält. Damit ist der Beitrag einer Komponente g_i^* zur gesamten freien Enthalpie G nicht nur eine Funktion des Mischungsverhältnisses, also Molenbruchs, sondern auch von der jeweiligen Mischung!

Die Definition von g_i^* erfolgt daher praktischer Weise als partielle molare Größe. Mit $G = G(p, T, n_i)$ lautet das totale Differential von G

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

Wird also der Anteil der i -ten Komponente um ein dn_i verändert, ändert sich die gesamte freie Enthalpie um den Faktor

$$g_i^* \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

der sog. partiellen molaren Enthalpie, oder auch oft mit $\mu_i \equiv g_i^*$ als chemisches Potential bezeichnet.

Der Begriff „chemisches Potential“ erklärt sich durch das Prinzip $G \rightarrow \text{MIN}$ bzw. die Gleichgewichtsbedingung $\Delta_R G = 0$ oder $\Delta_{RG} = 0$: Bei einer chemischen Reaktion, oder auch einem Phasenübergang o.Ä., ändern sich zwangsläufig die n_i von mindestens zwei Komponenten. Bei einer Reaktion $A \rightarrow B$ gilt $dn_A = -dn_B$ und nach der Gleichgewichtsbedingung außerdem $\mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B = 0$. Im Gleichgewicht gilt daher immer $\mu_A = \mu_B$. Ungleiche chemische Potentiale von Stoffen innerhalb eines Systems führen somit immer zu einer chemischen Reaktion, bzw. i.A. zu einem Prozess welcher das System ins Gleichgewicht bringt.

Abbilden der WW auf den „Konzentrationsterm“ der Entropie durch Einführung einer *Aktivität* im Sinne einer „scheinbaren Konzentration“:

Für ideale Mischungen gilt für die molare freie Enthalpie:

$$g_i(x_i, T) = g_i^0(T) + RT \cdot \ln x_i = \left(h_i^0(T) - T \cdot s_i^0(T) \right) + RT \cdot \ln x_i$$

Werden jetzt zusätzlich (komponentenweise) die WW mit molaren (konzentrationsabhängigen) Excessenthalpien $h_i^E = g_i^E$ berücksichtigt gilt:

$$g_i^* = g_i(x_i, T) + g_i^E = g_i^0(T) + RT \cdot \ln x_i + g_i^E$$

Schreibt man die Korrekturterme g_i^E formal mit

$$g_i^E = RT \cdot \ln(\gamma_{xi})$$

um , so lassen sich alle konzentrationsabhängigen Terme mit einer *Aktivität*

$$a = a(x_i) = \gamma_{xi} \cdot x_i$$

zusammenfassen. Für die partielle molare freie Enthalpie gilt dann

$$g_i^* = g_i^0(T) + RT \cdot \ln x_i + RT \cdot \ln \gamma_{xi} = g_i^0(T) + RT \cdot \ln a_i$$

womit diese formal die gleiche Gestalt wie im Fall ohne WW hat. An die Stelle des Molenbruchs tritt jetzt die sog. Aktivität, welche somit also eine Art „effektive Konzentration“ beschreibt.

Die Aktivitätskoeffizienten γ_{xi} sind (auf beliebig komplexe Weise) konzentrationsabhängig und müssen experimentell bestimmt werden (vgl. z.B. Tab. H). Sie werden bei Lösungen auch oft als Funktion der Molalität m_i und bei Gasen als Funktion der Partialdrücke angegeben. Bei Gasen spricht man von einer *Fugazität* f_i und Fugazitätskoeffizienten φ_i :

$$g_i^* = g_i^0(T) + RT \cdot \ln f_i = g_i^0(T) + RT \cdot \ln \left(\varphi_i \frac{P_i}{P^o} \right)$$

Für die gesamte freie Enthalpie des Systems gilt mit den oben eingeführten Aktivitäten jetzt

$$G = \sum_i n_i g_i^* = \sum_i n_i \left(g_i^0(T) + RT \cdot \ln a_i \right)$$

d.h. bis auf die a_i an Stelle der x_i der gleiche Ausdruck wie bisher.

Besonderheit bei Lösungen bzw. Elektrolyten:

Die Angabe der stoffspezifischen Standardwerte h_i^0 , s_i^0 und damit auch von $g_i^0 = h_i^0 - T s_i^0$ ist bei gelösten Stoffen für Reinstoffe zwangsläufig nicht möglich. An Stelle eines Reinstoffs wird daher hier eine Konzentration bzw. Molalität von $m = 1 \text{ mol/kg}$ als Standardzustand definiert. Wenn nun die Konzentration/Molalität oder ganz allgemein die Aktivität in Einheiten von 1 mol/kg angegeben wird, verschwindet der konzentrationsabhängige \ln -Term im Standardzustand:

$$g_i^*(m_i = 1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}) = g_i^0(T) + RT \cdot \ln(1) = g_i^0(T)$$

Zudem ist nicht jeder Stoff so gut löslich, dass sich eine Standardkonzentration mit einer Molalität $m = 1 \text{ mol/kg}$ einstellen ließe. Daher wird der Standardzustand letztlich durch eine hypothetische Lösung der Molalität 1 mol/kg definiert, in welcher sich die gelösten Stoffe ideal, d.h. mit Aktivitätskoeffizienten = 1, verhalten. Dieses ideale Verhalten gilt aber andererseits nur für unendliche Verdünnung also $m_i \rightarrow 0$. Daher muss zur Bestimmung der Standardwerte bei unendlicher Verdünnung gemessen und anschließend auf die Standardkonzentration umgerechnet werden. Auf diese Weise ist die Angabe der Standardwerte für beliebige Elektrolyte in gleicher Weise möglich.

6.3 Destillation

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, wie unter Ausnutzung der Anreicherung einer Komponente eines Gemischs in einer Phase bei einem Siedevorgang, wie in Kap. 6.1.2 bereits grundsätzlich gezeigt, eine praktikable Stofftrennung realisiert werden kann. Betrachtet werden sollen hier nur Zweistoffsysteme, zunächst als ideale Mischung und abschließend für den Fall realer Mischungen.

Zur Vereinfachung sollen im Folgenden die Molenbrüche der Dampfphase mit y und der flüssigen Phase mit x geschrieben werden; der Gesamtmolenbruch mit einem großen X :

$$x_{gi} = x_{li} \cdot \frac{P_{oi}}{P} \rightarrow y_i = x_i \cdot \frac{P_{oi}}{P}$$

Das Hebelgesetz bzgl. der Komponente B lautet damit

$$n_l \cdot (X_B - x_B) = n_g \cdot (y_B - X_B)$$

Die Trennbarkeit eines Gemischs durch Destillation wird durch die unterschiedliche Flüchtigkeit, also dem Verhältnis der Molenbrüche x und y der beiden Komponenten bestimmt. Man definiert den sog. Trennfaktor α mit

$$\alpha \equiv \frac{\frac{y_B}{x_B}}{\frac{y_A}{x_A}} = \frac{y_B \cdot (1 - x_B)}{x_B \cdot (1 - y_B)}$$

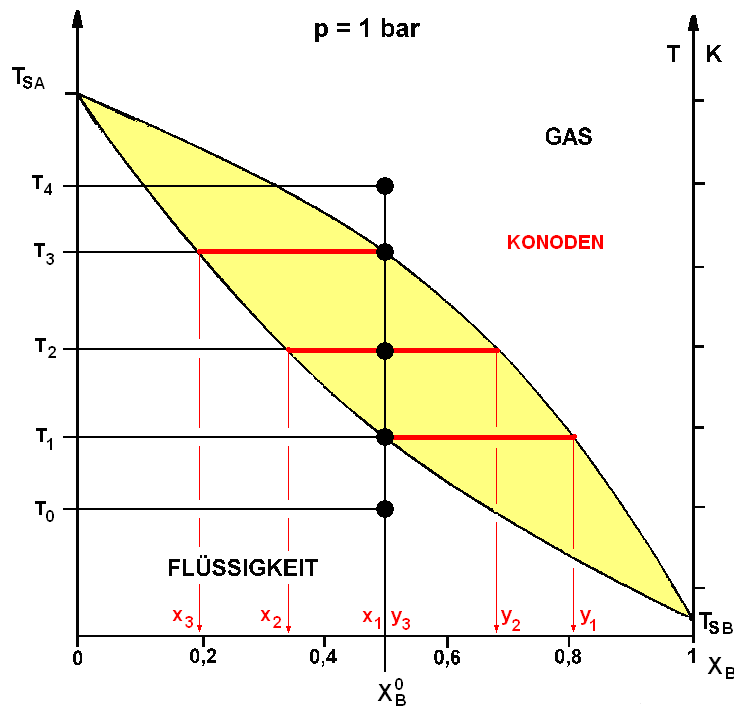
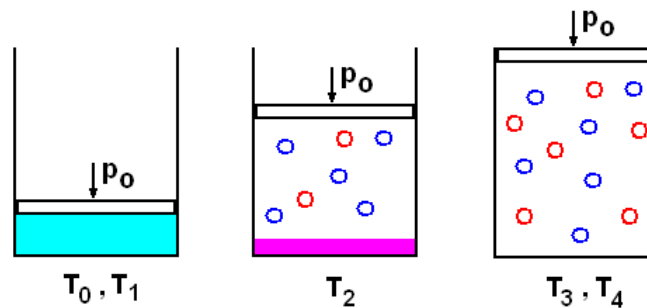
der im Falle eines idealen Gemisch identisch mit dem Verhältnis der Partialdrücke der reinen Komponenten ist:

$$\alpha^{id} = \frac{\frac{x_B \cdot P_{oB} / P}{x_A \cdot P_{oA} / P}}{\frac{x_B}{x_A}} = \frac{P_{oB}}{P_{oA}}$$

6.3.1 Destillation idealer Mischungen

6.3.1.1 Siedevorgang ohne Entfernung des Dampfes

Wird der Dampf des Gemischs bei einem Siedevorgang *nicht* entfernt, bleibt zwangsläufig der Gesamtmolenbruch X_B konstant. Wird also ein Gemisch ausgehend von der Temperatur T_0 langsam erhitzt, tritt bei Erreichen der Siedelinie bei T_1 eine Stofftrennung ein. Die zugehörige Zusammensetzung des Dampfes y_1 wird durch den Schnittpunkt der Konode mit der Taulinien gegeben. Bei weiterer Erwärmung verarmt die Flüssigkeit an der leichterflüchtigen Komponente (LFK), womit auch der Molenbruch der LFK im der Dampfphase immer weiter abnimmt. Bei T_3 verdampft schließlich das letzte Tröpfchen und der Molenbruch der Dampfphase ist dann zwangsläufig mit dem Gesamtmolenbruch identisch.

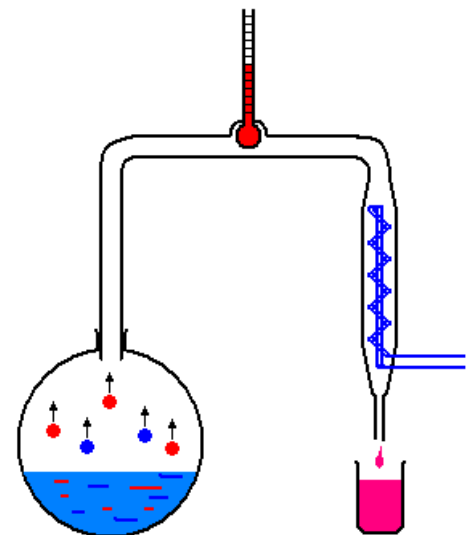
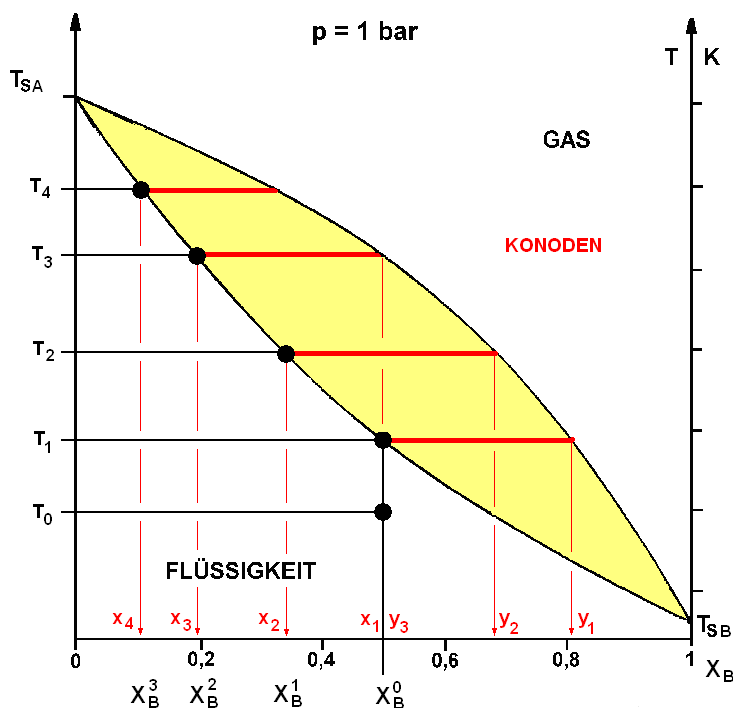


6.3.1.2 Siedevorgang mit Entfernung des Dampfes → Einfache Destillation

Wird jetzt im Gegensatz zum vorherigen Kapitel das gleiche Gemisch ausgehend von T_0 langsam erhitzt, und die Dampfphase kontinuierlich entfernt, verarmt das Gesamtsystem zwangsläufig an der LFK. Damit ändert sich auch kontinuierlich der Gesamt-molenbruch X_B des Systems. Das System „rutscht“ daher entlang der Siedelinie zu immer höheren Temperaturen. Erst bei $T = T_{SA}$ ist das letzte Tröpfchen verdampft. Als Destillat bezeichnet man die mit einem Kühler wieder kondensierte Dampfphase, welche mit der LFK (lediglich) angereichert ist.

Besonders wichtig sind die folgenden Punkte:

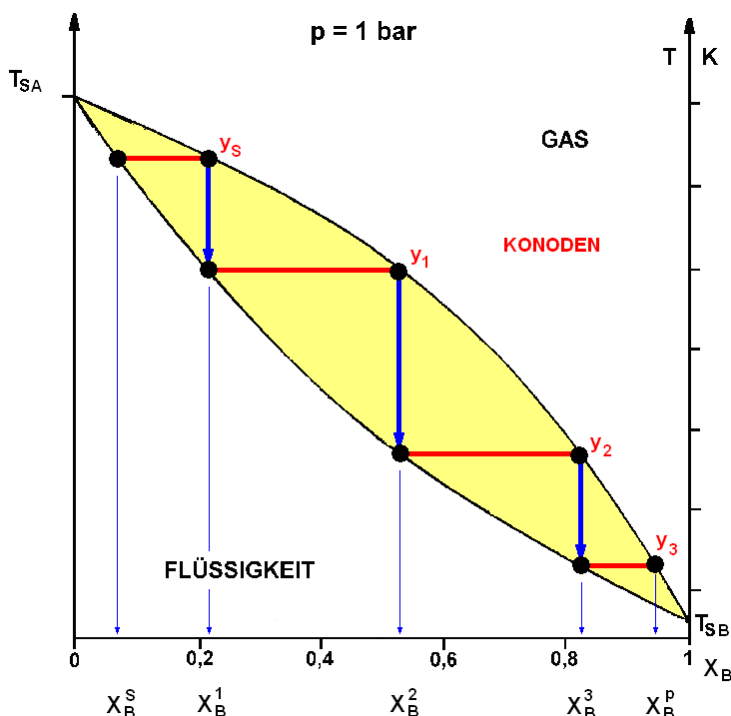
- Bei allen $T < T_{SA}$ ist die LFK noch in der flüssigen Phase enthalten, da $X_B > 0$.
- Eine Reindarstellung einer Komponente ist offensichtlich nicht möglich, weder in der verbleibenden flüssigen noch in der rekondensierten Dampfphase.
- Wird zwecks Anreicherung der LFK destilliert, muss der Prozess bei einer sinnvoll zu wählenden Temperatur beendet werden, da der Dampf immer weniger der LFK enthält. Bei der Temperatur T_3 (vgl. Grafik unten) ist die Zusammensetzung des Dampfes y_3 nur noch so groß, wie die ursprüngliche Konzentration X_B^0 des flüssigen Ausgangsmaterials.
- Die höchst erreichbare Konzentration der LFK ist mit y_1 gegeben. Diese wird aber nur erreicht, wenn man sich mit einem „winzigen Tröpfchen Destillat“ begnügt.



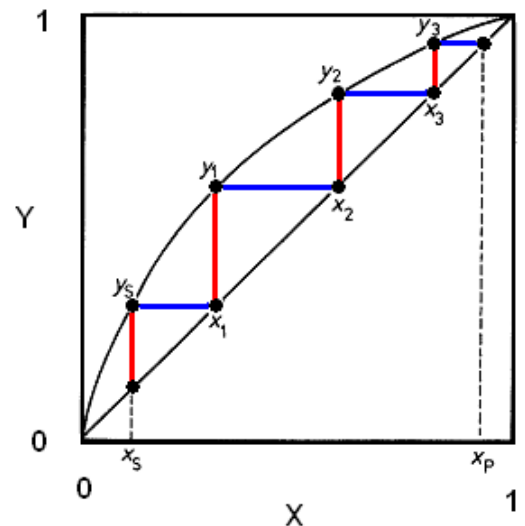
6.3.1.3 Fraktionierte Destillation - Rektifikation

Ist das Ergebnis einer einfachen Destillation bzgl. der Anreicherung der LFK nicht ausreichend, so kann man das Destillat natürlich einfach nochmals destillieren. Da der Gesamtmolenbruch der LFK im Destillat jetzt größer ist, wird auch das hiermit erzeugte nächste Destillat eine noch größere Konzentration der LFK haben. Im Siedediagramm bewegt man sich dann (bestenfalls) entlang einer ‚Treppenkurve‘ (vgl. Grafik unten) zu höheren Konzentrationen der LFK. Die Anzahl der Treppenstufen entspricht den (minimal) nötigen Destillationsschritten, um ausgehend von der Startkonzentration $X_{B,S}$ eine gewünschte Produktkonzentration $X_{B,P}$ zu erreichen.

Siedediagramm



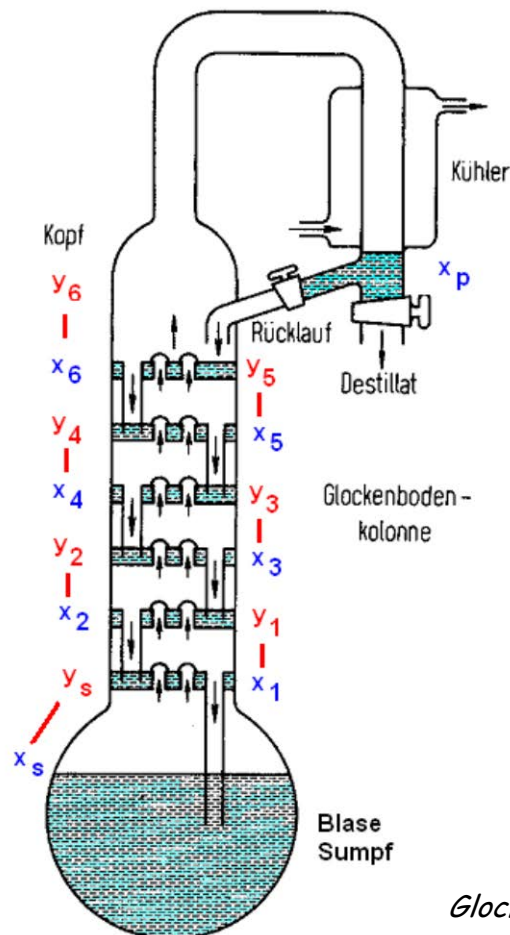
Gleichgewichtsdiagramm



Eine alternative Darstellung dieser Mehrfachdestillation (→Fraktionierte Destillation/ Rektifikation) erhält man mit dem sog. Gleichgewichtsdiagramm (vgl. Grafik oben). Hier werden nur die letztlich interessierenden Molenbrüche y_B und x_B gegeneinander aufgetragen; die „Dicke“ der Siedelinse wird auf die (gekrümmte) Gleichgewichtskurve $y(x)$ abgebildet, und das Verwenden des Destillats für den nächsten Destillationsschritt (z.B. $x_2 = y_1$) wird mit der Hauptdiagonalen beschrieben. Auch hier lassen sich die (minimal) benötigten Destillationsschritte an den Treppenstufen abzählen.

Das Gleichgewichtsdiagramm ist besonders wichtig im Zusammenhang mit der quantitativen Beschreibung einer Destillationsanlage, vgl. Kap. 6.3.1.4.

Die oben beschriebene Mehrfachdestillation lässt sich in einer Apparatur zusammenfassen. Man spricht dann von einer Rektifikationskolonne. Eine besonders anschauliche Bauart ist eine sog. Glockenbodenkolonne (vgl. Grafik unten), wobei mit jedem Boden ein weiterer Destillationsschritt realisiert wird.



Glockenbodenkolonne nach Wedler

Unter der **theoretische Bodenzahl** versteht man die Anzahl von Destillationsschritten, d.h. Treppenstufen im Gleichgewichtsdiagramm, die unter ‚idealen Verhältnissen‘ die LFK ausgehend von $X_{B,S}$ bis zu $X_{B,P}$ anreichern. Diese ist also ein Maß für die Leistungsfähigkeit einer Apparatur.

Bei einer einfacher zu bauenden Füllkörperkolonne sind die Destillationsschritte „homogen über die Säule verteilt“ und die Bodenzahl ist nicht direkt abzählbar. Durch eine experimentelle Bestimmung der Leistungsfähigkeit einer solchen Apparatur ist aber die (äquivalente) theoretische Bodenzahl bestimmbar.

Mit Hilfe des Gleichgewichtsdiagramms eines Gemischs und der theoretischen Bodenzahl einer Apparatur, lässt sich dann abhängig von der Startkonzentration $X_{B,S}$ das Resultat $X_{B,P}$ vorhersagen, oder umgekehrt bei gegebener Rohstoff- und Produktspezifikation durch ‚schlichtes Treppenstufenzeichen‘ die Dimensionierung der Anlage prinzipiell bestimmen bzw. abschätzen.

6.3.1.4* Rektifikation nach McCabe-Thiele

Die theoretische Beschreibung von Destillationsprozessen nach McCabe und Thiele erlaubt u. a. die Berechnung der Mindestbodenzahl, welche im vorherigen Kapitel grafisch bestimmt wurde. Wesentlicher ist aber die Beschreibung der Auswirkung einer *Produktentnahme* auf den Destillationsvorgang:

Die Entnahme von Destillat führt letztlich zu einer Störung des Gleichgewichts längs der Konoden zwischen ‚benachbarten‘ Böden und damit zu einer schlechteren Trennwirkung der Anlage. (vgl. Verschiebung des Gesamtmolenbruchs, wenn mehr als ein winziges Tröpfchen Destillat erzeugt wird!) Durch Aufstellung einer Mengenbilanz bzgl. der Stoffmengenströme innerhalb einer Kolonne, kann die Auswirkung einer Produktentnahme quantitativ beschrieben, und damit die Auslegung von Anlagen optimiert werden.

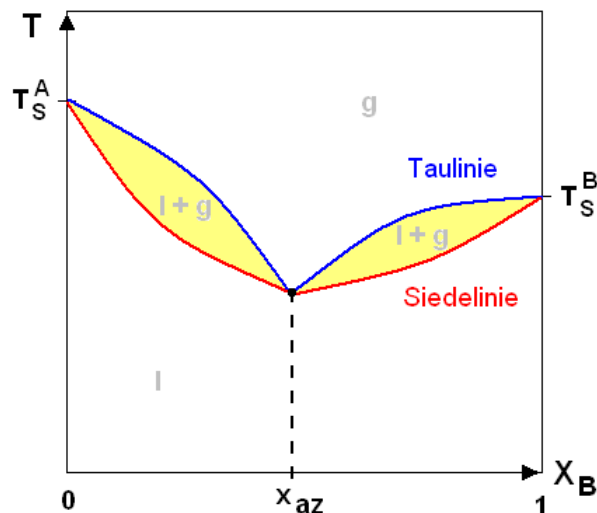
Zudem wird durch die Unterscheidung und Beschreibung von der sog. ‚Auftriebs-‘ und ‚Abtriebskolonne‘ auch die Modellierung von kontinuierlich arbeitenden Anlagen ermöglicht. Mehr hierzu in der Veranstaltung PCMU.

6.3.2 Destillation realer Mischungen

Die Destillation realer Mischungen funktioniert genau so wie die idealer Mischungen, da insbesondere das Hebelgesetz auch für reale Mischung gültig ist. Durch die WW werden aber die Siedediagramme zum Teil stark verändert, wodurch sich in der Praxis deutliche Abweichungen und/oder neue Effekte ergeben.

6.3.2.1 Minimumazeotrop

Wird durch eine WW z.B. die Bildung einer Mischung A-B erschwert, da sie energetisch ungünstig ist, wird die Phase mit dem größeren Teilchenabstand - also die Gasphase - begünstigt. Taulinie und Siedelinie werden daher im Siedediagramm nach unten geschoben und können sich bei hinreichend starker WW sogar berühren, und es kommt zur Ausbildung eines *azeotropen Punkts*, hier *Minimumazeotrop*:

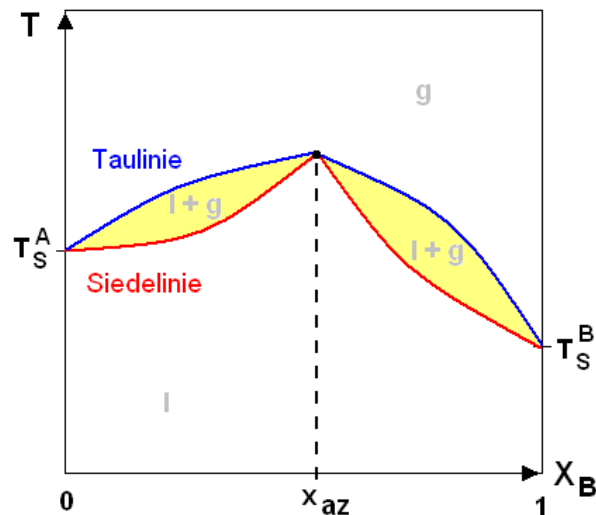


Ein Destillationsprozess lässt sich in einem solchen Siedediagramm analog zum Fall idealer Mischungen durch Einzeichnen von Konoden bzw. ‚Treppenstufen‘ beschreiben: Die linke Seite des Zweiphasenmischgebietes ähnelt einer gewöhnlichen Siedelinie, allerdings mit dem entscheidenden Unterschied, dass „die Spitze unten rechts“ nicht bei $X_B = 1$ sondern bei $X_B = X_{az}$ liegt. Ein Destillationsprozess kann als Ergebnis daher maximal die Konzentration X_{az} liefern! Liegt die Startkonzentration rechts vom azeotropen Punkt X_{az} läuft der Destillationsprozess spiegelverkehrt auf der rechten Seite ab, so dass die Konzentration der (eigentlich) LFK B zum Kolonnenkopf abnimmt und den selben Wert X_{az} annimmt, wie bei einem Start von der linken Seite. [vgl. Übung!]

Azeotrope Punkte sind bei Destillationsprozessen daher unerwünscht und nur durch relativ aufwendige „Tricks“ zu umgehen, die in Kap. 6.3.2.3 kurz angesprochen werden sollen.

6.3.2.2 Maximumazeotrop

Wird durch eine WW andererseits die Bildung einer Mischung A-B erleichtert, wird die Phase mit dem kleineren Teilchenabstand - also die Flüssigphase - begünstigt. Taulinie und Siedelinie werden daher im Siedediagramm nach oben geschoben und können sich bei hinreichend starker WW sogar berühren, und es kommt auch hier zur Ausbildung eines *azeotropen Punkts*, hier *Maximumazeotrop*:



Auch hier lässt sich durch Einzeichnen von Konoden bzw. ‚Treppenstufen‘ der Siedeprozess beschreiben: Eine Anreicherung der LFK B wird offensichtlich nur auf der rechten Seite, d.h. für $X_{BS} > X_{az}$, erreicht. Man hat hier (zumindest auf der rechten Seite) also zunächst prinzipiell kein Problem mit der Qualität des Produktes, jedoch hat man sicher ein Ausbeuteproblem, da das im Sumpf verbleibende Gemisch immer einen hohen Gehalt beider Komponenten enthält.

Beginnt man auf der linken Seite, wird zunächst die Komponente A im Kolonnenkopf angereichert, bis auch hier das im Sumpf verbleibende Gemisch die azeotrope Zusammensetzung X_{az} erreicht.

In beiden Fällen erreicht das Gemisch in der flüssigen Phase letztlich die azeotrope Konzentration und siedet somit unverändert, d.h. unter Abgabe einer Dampfphase mit der konstanten Konzentration X_{az} und der konstanten (maximalen) Siedetemperatur.

Daher auch der Name *Azeotrop*: der aus dem griechischem stammende Begriff bedeutet so viel wie „unverändert siedend“ (, vgl. z.B. *Atkins*).

6.3.2.3* Azeotroprektifikation

Unter *Azeotroprektifikation* versteht man die Destillation von azeotropen Gemischen unter Anwendung spezieller Verfahren, mit welchen sich die azeotropen Punkte bzw. deren negative Auswirkungen auf den Destillationsprozess umgehen lassen.

Dabei werden hauptsächlich zwei Strategien angewendet:

- Destillation bei verschiedenen Drücken: Da die Siedetemperaturen jeder Komponente (individuell) druckabhängig sind, wird das Siedediagramm mit dem Druck deutlich verändert. Zudem sind die Wechselwirkungen, welche einen azeotropen Punkt erzeugen, i. A. temperaturabhängig. Da mit dem Druck die Siedetemperatur des Gemischs verändert wird, wird auch der azeotrope Punkt zumindest verschoben. So kann z.B. Ethanol mit einer deutlich höheren Konzentration als 96 Gew% (azeotroper Punkt bei 1 bar) durch die sog. *Zweidruckrektifikation* hergestellt werden, bei der zwei Rektifikationskolonnen unter verschiedenem Druck arbeitend kombiniert werden.

- Destillation mit einem Schlepptmittel: Durch Zugabe eines sog. Schlepptmittels, z.B. Benzol bei einem Ethanol-Wasser-Gemisch, entsteht eigentlich eine ternäre Mischung mit komplexer Wechselwirkung zwischen den Komponenten. Da das Schlepptmittel i.d.R. nur in kleiner Konzentration zugegeben wird, betrachtet man aber oft nur das veränderte Siedediagramm des jeweiligen binären Gemischs in welchem der azeotrope Punkt stark verschoben oder ganz verschwunden ist.

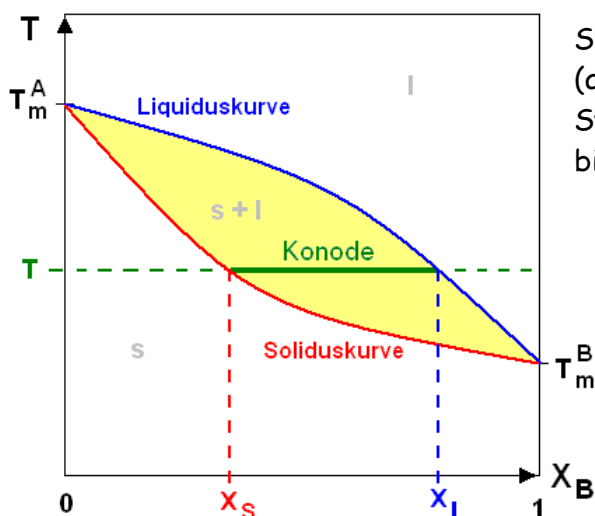
Im obigen Beispiel bildet das Benzol mit Ethanol und Wasser ein leicht siedendes ternäres Azeotrop, wodurch das Wasser aus einem ethanolreichen Gemisch „herausgeschleppt“ wird, und vergleichsweise sehr reines Ethanol im Sumpf der Kolonne verbleibt. Überreste des Schlepptmittels müssen dann ggf. durch weitere Destillationsschritte entfernt werden. Man spricht bei diesen Verfahren auch von *Extraktivrektifikation*.

6.4 Mischungen von FK und Schmelzen

Was einführend zu den Phasengleichgewichten von l-g-Gemischen gesagt wurde, gilt analog auch s-l Gemische, also Schmelzvorgänge. Zu beachten ist allerdings, dass die Ausbildung eines Gleichgewichts oft dadurch erschwert oder gar nicht möglich ist, da eine Vermischung der betrachteten Komponenten in der s Phase nur vergleichsweise langsam erfolgen kann. Schmelz- bzw. Erstarrungsvorgänge sind daher eher komplizierter, da zusätzlich die Abkühlgeschwindigkeit zu berücksichtigen ist. Andererseits ergeben sich hierdurch eine Vielzahl von Methoden um Werkstoffeigenschaften gezielt einzustellen, wie z. B. Weichglühen, Kaltverfestigen, oder Härten bis hin zu anisotropen oder Gradientenwerkstoffen. Im Folgenden sollen zunehmend schlechter mischbare binäre Mischungen betrachtet werden.

6.4.1 Lückenlose Mischkristallbildung

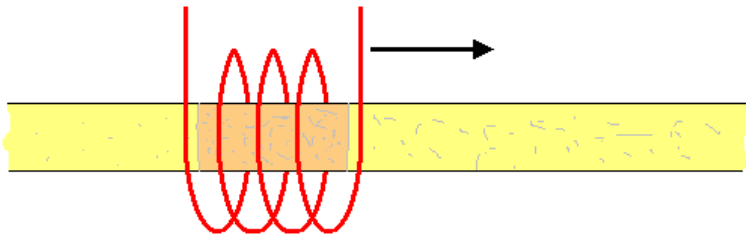
Das Phasendiagramm von sehr gut mischbaren Komponenten, z.B. das System Germanium-Silizium, gleicht der Siedelinse einer idealen Mischung. Aufgrund lückenloser Mischkristallbildung existiert nur eine feste (s) Phase.



Schmelzdiagramm eines binären Gemischs (analog zu Siedelinse) eines gut mischbaren Systems, d.h. mit lückenloser Mischkristallbildung. Bsp.: $T_{m,Si} = 1683 \text{ K} + T_{m,Ge} = 1210 \text{ K}$

Bei unendlich langsamer Abkühlung entspricht der Weg im Phasendiagramm dem Fall „Sieden ohne Entfernung des Dampfes. Bei einer realen Abkühlgeschwindigkeit werden die zuerst kristallisierten festen Phasen bei weiterer Abkühlung nicht mehr ins Gleichgewicht mit den folgenden festen Phasen gelangen. In einem Schmelztigel wird nach kompletter Erstarrung zwangsläufig ein Gradientenkristall entstehen.

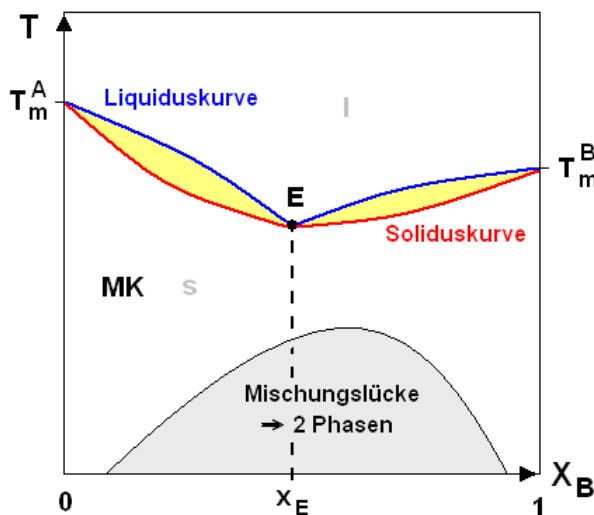
Die Tatsache, dass sich die niedriger schmelzende Komponente B in der l-Phase anreichert, wird bei dem *Zonenschmelzverfahren* ausgenutzt, bei welchem z.B. hochreine Si-Kristalle für die Wafer-Herstellung erzeugt werden.



Schematische Darstellung des Zonenschmelzverfahrens

6.4.2 Reale Systeme mit Mischungslücke

Die bei Festkörpern i. A. noch stärkeren WW führen oft zu in der l-Phase schlecht und in der s-Phase gar nicht mischbaren Systemen (→Mischungslücke). Ähnlich der Ausbildung eines azeotropen Punktes bei l-g-Gemischen kommt es hier zur Ausbildung eines eutektischen Punktes bzw. eines *Eutektikums*.



Schmelzdiagramm eines binären Gemischs mit Mischungslücke in der festen Phase

Bsp.: Gold-Nickel-Legierung mit

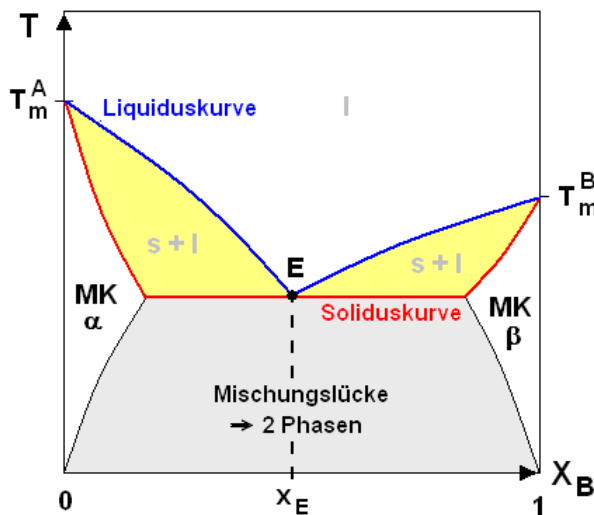
$$T_{m,Au} = 1337 \text{ K} + T_{m,Ni} = 1726 \text{ K}$$

Bei Abkühlung einer Schmelze beliebiger Zusammensetzung wird bei Erreichen der Liquiduskurve eine feste Phase entsprechender Zusammensetzung (Konode) ausgeschieden. Die Zusammensetzung der Schmelze läuft damit zwangsläufig in den Wert des Eutektikums x_E . Bei weiterer Abkühlung erstarrt die Schmelze zu einem Mischkristall der Zusammensetzung x_E . Wird bei noch tieferen Temperaturen die Mischungslücke erreicht, ist der Mischkristall thermodynamisch instabil und es kommt prinzipiell zur Ausbildung verschiedener Phasen deren Zusammensetzung durch Einzeichnen einer Konode in das 2-Phasen-Mischgebiet bestimmt ist.

Der Begriff *Eutektikum* stammt aus dem griechischem und bedeutet *gut schmelzend*.

6.4.3 Systeme mit großer partieller Mischungslücke

Bei sehr schlechter Mischbarkeit in der festen Phase, reicht die Mischungslücke bis an die Soliduskurve heran. Das bedeutet, dass die Schmelze nach Erreichen des Eutektischen Punktes entsprechend dem Hebelgesetz gleichzeitig in zwei verschiedene feste Phasen erstarrt. Die waagerechte Konode durch den eutektischen Punkt nennt man auch Eutektikale, eine Mischung der Zusammensetzung x_E eutektisches Gemisch.



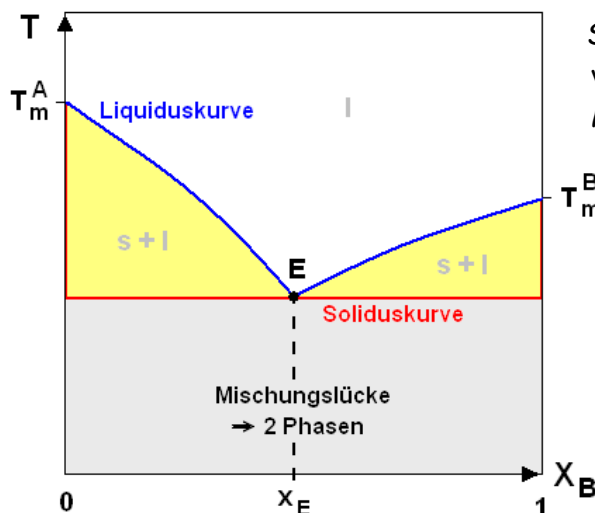
Schmelzdiagramm mit Eutektikum, und großer Mischungslücke.

Bsp.: Silber-Kupfer-Legierung mit
 $T_{m,Ag} = 1235 \text{ K} + T_{m,Cu} = 1357 \text{ K}$

Weitere eutektische Gemische sind z.B. Lötzinn (Pb(33)-Sn(67), $T_E = 183^\circ\text{C}$) oder auch Streusalz (NaCl(23)-H₂O(77), $T_E = -21,1^\circ\text{C}$).

6.4.4 Systeme ohne Mischkristallbildung

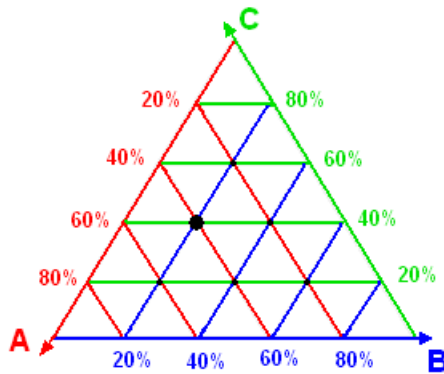
Bei extrem schlechter Mischbarkeit der festen Phasen existieren keine Mischkristalle und die Soliduskurve besteht nur aus der Eutektikalen und den Senkrechten zu den T_m .



Schmelzdiagramm mit Eutektikum, und vollständiger Mischungslücke, d.h. ohne Mischkristallbildung.

6.5 Phasendiagramme ternärer Gemische

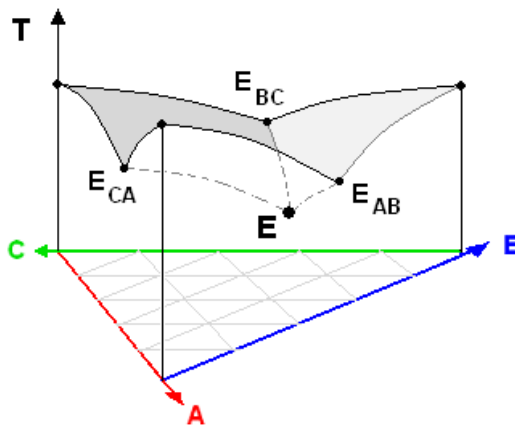
Ternäre Gemische bestehen aus 3 Komponenten. Wegen $x_A + x_B + x_C = 1$ können damit Mischungsverhältnisse eindeutig in einer zweidimensionalen Ebene dargestellt werden. Meist wird dafür eine ebene symmetrische Dreiecksdarstellung gewählt:



Im Dreiecksdiagramm wird ein Mischungsverhältnis eindeutig durch einen Punkt beschrieben.

Bsp: A(40%); B(20%); C(40%)

Bestimmte Eigenschaften der Mischung in bestimmten Bereichen werden dann z.B. in Form von Farben oder „Höhenlinien“ dargestellt, oder wie unten als Projektion eines dreidimensionalen Diagramms.



Liquidusfläche eines ternären Systems: Das ternäre Eutektikum E liegt meist bei der tiefsten Temperatur; als Grenzfälle sind auch die Eutektika der binären Mischungen AB, BC und AC enthalten.

7 Grenzflächengleichgewichte

Grenzflächen sind auch Oberflächen, an welchen viele Prozesse stattfinden wie z.B.:

- Verdampfen
- Adsorption, Chemiesorption (→ Chromatografie)
- chem. Reaktionen
- Korrosion (→ Beschichtungen, Oberflächentechnik)

Je kleiner einer Phase bzw. ein Teilchen ist, desto größer wird der Einfluss von Oberflächeneffekten (→Reaktivität). Stichworte sind hier

- Kolloide, Kolloidchemie (→molekular dispers/kolloid dispers ; Sol-Gel-Technik)
- Biochemie (molekulare Doppelschichten, Membranen)
- Nanotechnologie
- Klebetechnologie

7.1 Allgemeine Betrachtungen

Sind Komponenten einer Mischung aufgrund einer WW nicht mischbar, bilden sich zwangsläufig zwischen den auftretenden Phasen Grenzflächen aus. Die gleichen WW die zur Phasenausbildung führen, bedingen zwangsläufig auch eine Minimierung der Grenzfläche, weil dadurch wieder die energetisch ungünstigen WW zwischen den verschiedenen Komponenten an der Grenzfläche minimiert wird.

Für die Freie Enthalpie $G = G(p, T, A)$ folgt

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,A} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,A} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} dA = V dp - S dT + \sigma dA$$

bzw. die freien Energie $F = F(V, T, A)$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,A} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,A} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{V,T} dA = -p dV - S dT + \sigma dA$$

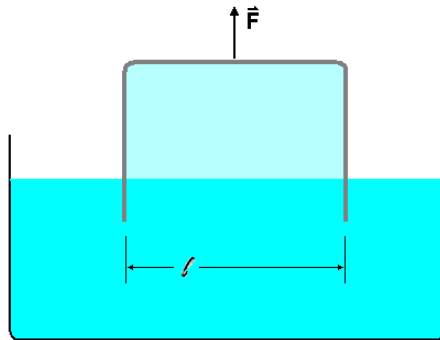
wobei σ die Oberflächenenergie (oft auch „Oberflächenspannung“) beschreibt.

Mit der Minimierung von F (anschaulich auch mit der „Oberflächenspannung“) lässt sich z.B. relativ leicht die Benetzung (→Kontaktwinkel) von festen Oberflächen durch Flüssigkeiten erklären. Für gekrümmte Oberflächen (Blasen, Tropfen etc.) folgt aus der Minimierung von F die Laplacegleichung, mit welcher sich z.B. die Kapillarwirkung oder der Siedeverzug einfach erklären lassen.

7.2 Oberflächenspannung

7.2.1 Oberflächenenergie und Oberflächenspannung

Entsprechend Definition entspricht die Oberflächenenergie σ der Arbeit, welche nötig ist um eine Oberfläche zu erzeugen. Im Falle von Flüssigkeiten lässt sich σ direkt mit einer Oberflächenfilmwaage (\rightarrow Langmuirsche Waage) bestimmen:



$$F = m \cdot g + F_{OF}$$

$$dW = (m \cdot g + 2\sigma \cdot l) \cdot ds$$

$$dW = m \cdot g \cdot dh + \sigma \cdot dA$$

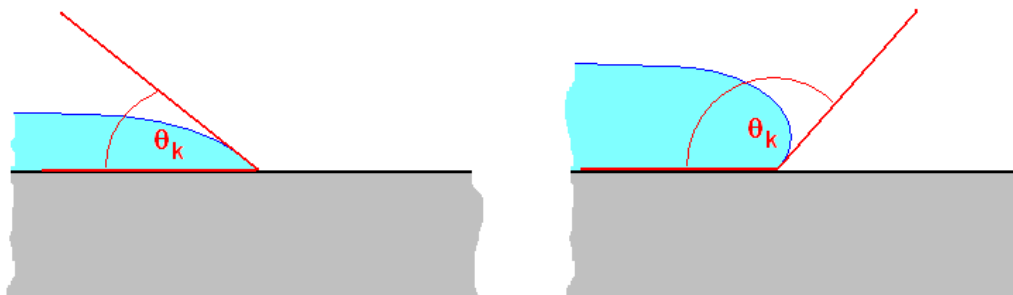
Betrachtet man, z.B. bei einem Tropfen einen Schnitt durch eine Oberfläche kann man formal

$$\sigma = \frac{\text{Arbeit}}{\text{Fläche}} = \frac{\text{Kraft} \cdot \text{Weg}}{\text{Weg} \cdot \text{Weg}} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Weg}}$$

Schreiben, und σ lässt sich im Schnitt als *Oberflächenspannung* verstehen und bei Auftreten verschiedener Oberflächen bequem wie ein Kräftegleichgewicht vektoriell behandeln (vgl. Benetzung).

7.2.2 Benetzung

Bei Vorhandensein bzw. Kontakt dreier Phasen, i.d.R. fest, flüssig und gasförmig, ergeben sich zwangsläufig auch drei verschiedene Oberflächen. Die Konkurrenz der jeweiligen Oberflächenenergien führt z.B. zu einer Vergrößerung der energetisch günstigeren Oberfläche und damit bei (festen Volumina) zu einem bestimmten Kontaktwinkel θ_k am Tripelpunkt zwischen den Phasen, welcher als Maß für die Benetzbarkeit eines Festkörpers mit einer Flüssigkeit dient:

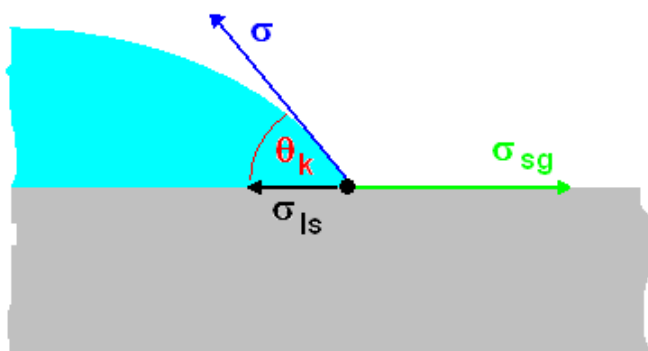


Man spricht von *nicht benetzend* für $\theta_k > 90^\circ$, für *benetzend* für $\theta_k < 90^\circ$ und von *spreitend* für $\theta_k \rightarrow 0^\circ$.

Die drei zu relevanten 'Oberflächenspannungen' (z.B. bei einem Wassertropfen auf einer Glasplatte) sind:

- $\sigma_{lg} = \sigma$ wesentlich abhängig von WW innerhalb l, da Gas dünn (\rightarrow Kohäsion)
- σ_{sg} wesentlich abhängig von WW innerhalb s, da Gas dünn
- σ_{ls} abhängig von WW zwischen l - und s-Phase (\rightarrow Adhäsion)

Die vektorielle Behandlung der Oberflächenspannungen als Kräftegleichgewicht im Schnitt bestimmt den Kontaktwinkel θ_k , welcher neben der Oberflächenspannung σ der Flüssigkeit aufgrund der geringen Teilchendichte in der Gasphase wesentlich von σ_{ls} , also der Adhäsion abhängt:



$$\sigma_{sg} = \sigma_{ls} + \sigma \cdot \cos \Theta_k$$

$$\cos \Theta_k = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{ls}}{\sigma}$$

Wird der Wert einer Oberflächenspannungen σ z.B. in Tabellen angegeben, wird als angrenzende Gasphase üblicherweise der gleiche Stoff mit dem zur angegebenen Temperatur gehörigen Dampfdruck angenommen. Gleiches gilt bei Oberflächenspannungen für Festkörper, die für die Ausbildung der Gefügestruktur eines polykristallinen Stoffes (z.B. Keramiken) entscheidend wichtig ist.

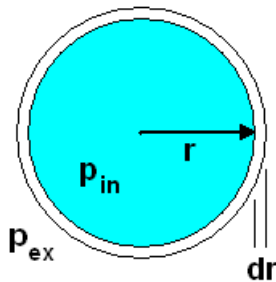
7.2.3 Laplace Gleichung

Die Minimierung von G bzw. F führt zur Ausbildung von sphärischen Tropfen (Flüssigkeit in Gas) oder Blasen / intergranulare Poren (Gas in Flüssigkeit oder FK) und damit zu einer gekrümmten Ober- bzw. Grenzfläche. Abhängig vom Krümmungsradius der Oberfläche kommt es, anschaulich durch die Oberflächenspannung, auf der konkaven Seite zu einer Erhöhung des Drucks relativ zum Druck auf der konvexen Seite. Dies führt z.B. über die Druckabhängigkeit des Dampfdrucks (vgl. Kap. 6.1.3) zum Siede- oder Kondensationsverzug (vgl. Keimbildung) oder bei Vorhandensein einer dritten Phase über die mehr oder weniger gute Benetzung zur Kapillarwirkung.

Im Gleichgewicht gilt mit $T = \text{const}$ $dF = 0$ und damit:

$$dF = -pdV + \sigma dA \stackrel{!}{=} 0 \quad \rightarrow \quad pdV = \sigma dA$$

Betrachten wir als Bsp. einen Tropfen mit dem Radius r , dessen Oberfläche und Volumen sich bei Vergrößerung des Radius um dr entsprechend mit vergrößern:



$$dA = 4\pi (r + dr)^2 - 4\pi r^2 = \dots \cong 8\pi r dr$$

$$dV = A dr = 4\pi r^2 dr$$

$$\rightarrow p \cdot 4\pi r^2 dr = \sigma \cdot 8\pi r dr$$

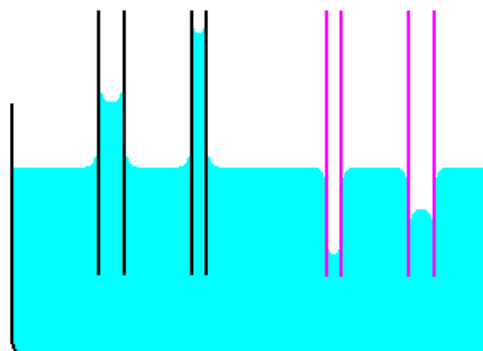
\rightarrow Laplacegleichung:

$$\boxed{p = \frac{2\sigma}{r}} = p_{in} - p_{ex}$$

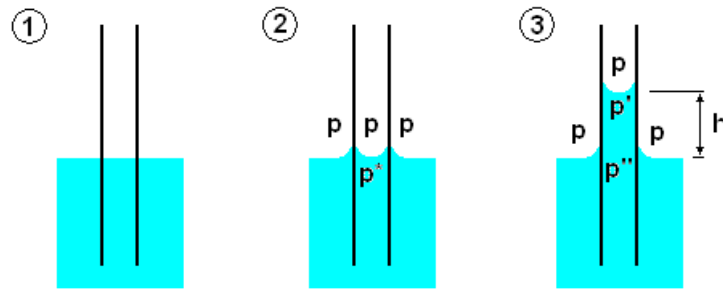
Die Laplacegleichung beschreibt für beliebige gekrümmte Oberflächen die (lokale) Druckdifferenz in Folge der Kohäsion in Abhängigkeit von Oberflächenspannung σ und Krümmungsradius r .

7.2.4 Kapillarwirkung

Die Kapillarwirkung entsteht als Folge der Kombination von Adhäsion (Benetzung Festkörper/Wand durch Flüssigkeit) und Kohäsion (Druckdifferenz an gekrümmter Oberfläche entsprechend Laplacegleichung). Nach Einstellung des Gleichgewichts zwischen Laplacedruck und Schweredruck der Flüssigkeit beobachtet man in Abhängigkeit von den Materialien (Benetzung, Oberflächenspannung) und Durchmesser der Kapillare eine mehr oder weniger stark ausgeprägte *Kapillarascension* (Grafik: links) oder *Kapillardepession* (Grafik rechts).



Betrachten wir die Ausbildung einer Kapillarascension und die daraus folgende Steighöhe der Flüssigkeit in der Kapillare in drei Schritten:



- 1) Tauche Kapillare in Flüssigkeit.
- 2) Adhäsion/Benetzung stellt Kontaktwinkel und damit Krümmungsradius innerhalb der Kapillare ein. → Druck p^* auf konvexer Seite (unten) kleiner.
- 3) Flüssigkeit steigt in Kapillare auf wodurch p^* um den Schweredruck ρgh erhöht wird, bis sich ein Gleichgewicht bei $p'' = p$ (Umgebungsdruck) einstellt:

$$p'' = p' + \rho gh = p - \frac{2\sigma}{r} + \rho gh \stackrel{!}{=} p \quad \rightarrow \quad \boxed{\frac{2\sigma}{r} = \rho gh}$$

Nimmt man mit $\theta_k \rightarrow 0$ vereinfacht eine sehr gute Benetzung an, ist die Oberfläche in der Kapillare mit Innendurchmesser d eine Halbkugel und es gilt $r = d/2$.

Bei guter Benetzung kann also auf einfache Weise mit Messung der Steighöhe in einer Kapillare die Oberflächenspannung σ einer Flüssigkeit bestimmt werden:

$$\sigma = \frac{1}{4} \rho gh \cdot d$$

Da die Kapillarwirkung also nichts mit einer „Saugwirkung“ zu tun hat, können z.B. so auch Bäume, die deutlich größer als 10 m sind, bis in die Spitzen mit Wasser versorgt werden!

7.2.5 Keimbildung

Der (stoffspezifische) Dampfdruck einer Flüssigkeit ist nicht nur von der Temperatur abhängig, sondern auch vom Gesamtdruck, der auf der flüssigen Phase lastet z.B. in Folge Anwesenheit anderer Gase. Der Dampfdruck über der Flüssigkeit steigt dann mit

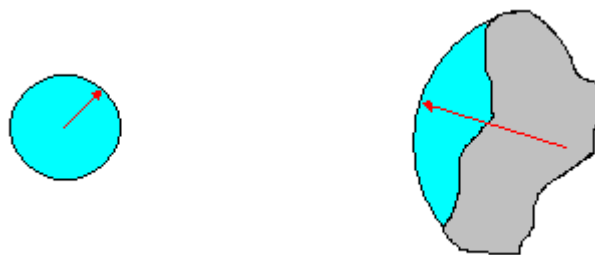
$$p_D = p_D^0 \cdot e^{\frac{V_{m,l} \cdot \Delta p}{RT}} \quad (\text{vgl. Kap. 6.1.3}), \text{ wobei } \Delta p = p_{\text{ges}} - p_D^0 \text{ dann positiv ist.}$$

Gleiches gilt wenn der Gesamtdruck auf der Seite der Gasphase vom Laplacedruck, der an einer gekrümmten Oberfläche entsteht erhöht wird. Bei einer auf Seite der Gasphase konkaven Oberfläche kann aber durch den Laplacedruck Δp auch negativ werden womit der Dampfdruck p_D verringert wird.

Für z.B. hinreichend kleine Tröpfchen mit dem Radius r ist Δp durch den Laplacedruck $p_L = 2\sigma/r$ gegeben, der an einer gekrümmten Oberfläche mit dem Krümmungsradius r entsteht und einige bar betragen kann. (\rightarrow vgl. Übung)

Wegen $p_L \sim r^{-1}$ wird der Dampfdruck über dem Tröpfchen also umso größer je kleiner es ist. Wird z.B. feuchte Luft abgekühlt und es müsste eigentlich zur Kondensation kommen wird daher die Bildung der ‚ersten winzigen Tröpfchen‘ deutlich erschwert oder ganz verhindert. Das erklärt die Existenz von *übersättigtem Dampf*, wie er z.B. in einer \rightarrow *Nebelkammer* zum Nachweis von Elementarteilchen verwendet wird.

In der Natur (*Nebel, Wolkenbildung, Tau, Reif*) ist dieser Effekt meist nicht so deutlich zu beobachten, da kleinste Schwebeteilchen als *Kondensationskeime* dienen, da eine bestimmte Menge von H_2O Molekülen an einem einigermaßen gut benetzbaren Teilchen mit einem geringeren Krümmungsradius und damit Laplace- und Dampfdruck kondensieren kann (vgl. Grafik).



Auch sehr kleine Dampfblasen in einer siedenden Flüssigkeit ‚haben es schwer‘: Hier ist das Wasser auf der konvexen Seite und der durch p_L stark verringerte Dampfdruck ($\Delta p < 0 \rightarrow p_D \ll p_D^0$) auf der konkaven Seite lässt kleine Blasen „zusammenschnurren“, wodurch überhitztes Wasser entstehen kann. Nur größere Dampfblasen können entstehen und wachsen dann rasch an, was zum „blubbernden Kochen“ führt. Dieser *Siedeverzug* lässt sich durch z.B. durch Siedesteinchen vermeiden, welche als „Verdampfungskeime“ wirken. Eine ähnliche Wirkung haben auch Oberflächenrauigkeit oder Schmutzpartikel in einem Sektglas.

7.3 Adsorption

Von Adsorption spricht man, wenn es in Folge einer schwachen (meist physikalischen) Wechselwirkung zu einer vorübergehenden Anlagerung von Molekülen (Adsorbtiv) an einer Oberfläche (Adsorbens) kommt. Das Adsorbtiv befindet sich dabei in einer flüssigen oder gasförmigen Phase meist in geringerer Konzentration und liegt mit dieser als Gemisch vor (Bsp.: Luftfeuchte).

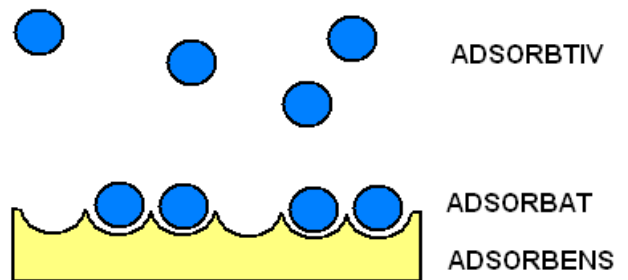
Man unterscheidet bzgl. der (attraktiven) Wechselwirkung zwischen

- Physikalischer Adsorption = Physisorption
Van-der-Waals-Kräfte. → weniger selektiv, mehrschichtige Belegung möglich
Adsorptionsenthalpie ~ 20 kJ/mol (immer exotherm)
- Chemischer Adsorption = Chemisorption:
Bindungsähnliche Zustände → selektiv, i.d.R. monomolekular
Adsorptionsenthalpie ~ 200 kJ/mol

Die Stoffmengenverhältnisse, d.h. die Menge von adsorbierten Molekülen (Adsorbat) im Verhältnis zu den nicht adsorbierten Molekülen (Adsorbtiv), der Adsorptionsgrad, wird neben den chemisch-physikalischen Eigenschaften aller beteiligten Phasen wesentlich durch die Temperatur bestimmt und daher durch sog. *Adsorptionsisothermen* beschrieben:

a) Langmuirsche Adsorptionsisotherme

Zahl adsorbierter Moleküle: N
Zahl max. möglicher ad. Moleküle: N_{\max}
Partialdruck (Konz.) des Adsorptivs: p
Adsorptionsrate: r_a
Desorptionsrate: r_d
Bedeckungsgrad $\Theta = \frac{N}{N_{\max}}$



$$r_a \sim p \cdot (1 - \Theta)$$

$$r_d \sim \Theta$$

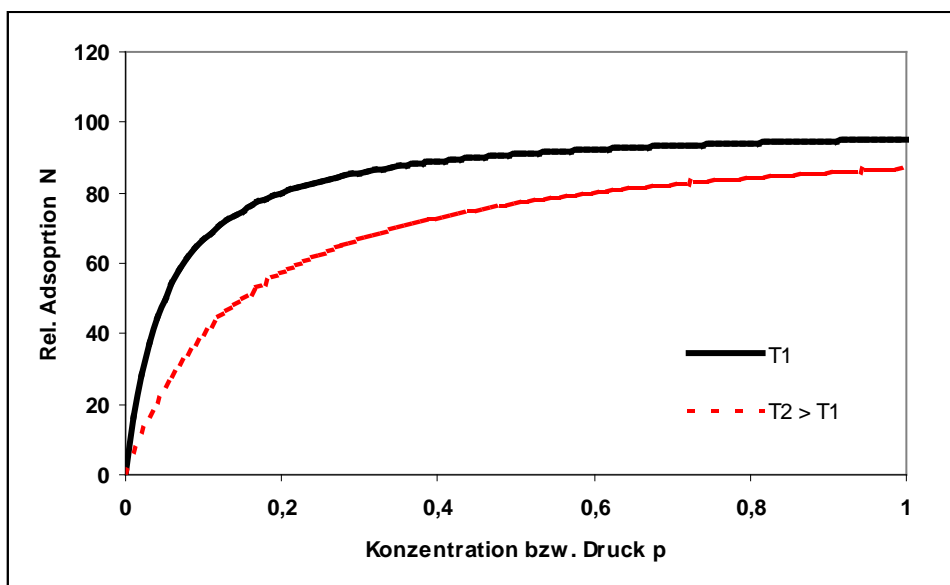
$$r_a := a \cdot p \cdot (1 - \Theta)$$

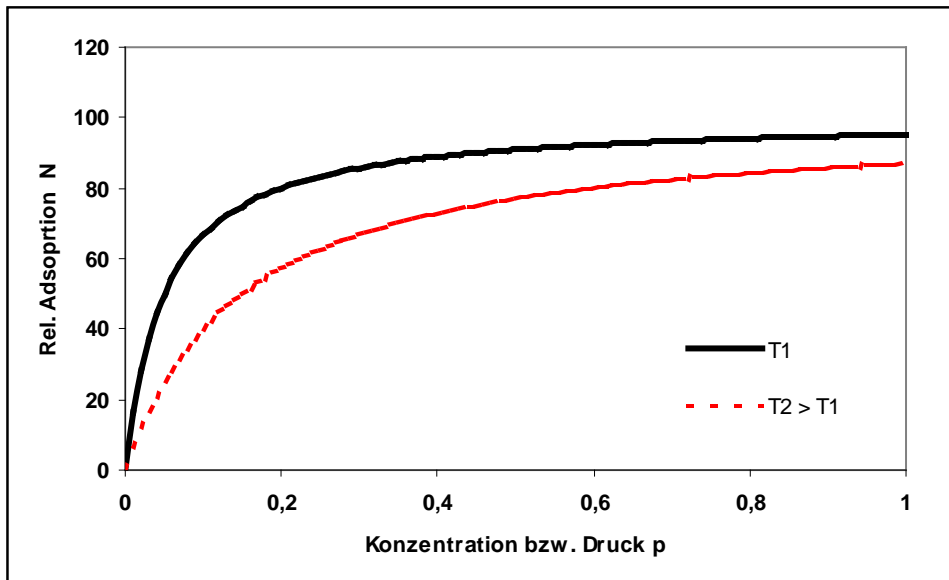
$$r_d := a' \cdot \Theta$$

Gleichgewicht: $r_d = r_a$ $a \cdot p \cdot (1 - \Theta) = a' \cdot \Theta$ $\frac{N}{N_{\max}} = \Theta = \frac{a \cdot p}{a' + a \cdot p} =: \frac{p}{b + p}$

$$N = N_{\max} \frac{p}{b + p}$$

wobei der systemspez. Parameter $b = b(T)$ temperaturabhängig ist.





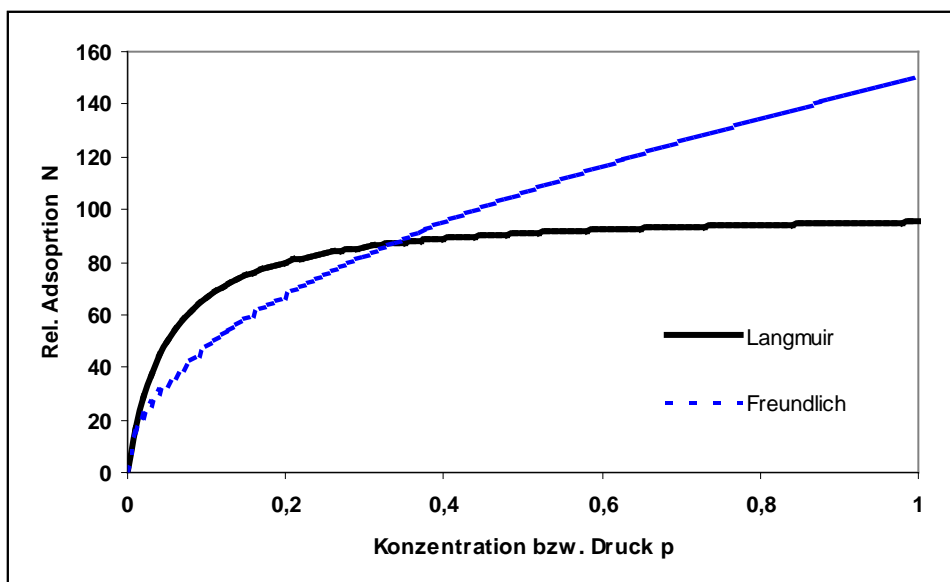
Langmuirsche Adsorptionsisothermen eines Systems für zwei versch. Temperaturen: Da nur eine einfache Bedeckung der Oberfläche angenommen wird, existiert für $p \rightarrow \infty$ ein Grenzwert, bei dem die Oberfläche zu 100% bedeckt ist.

b) Adsorptionsisotherme nach Freundlich

Insbesondere im Fall der Physisorption kann die Oberfläche auch durch mehrere Schichten Adsorbat bedeckt sein, was z. B. mit der Adsorptionsisotherme nach Freundlich beschrieben werden kann:

$$N = a \cdot p^{1/m}$$

Die systemspez. Parameter a und m sind auch hier i. A. temperaturabhängig.



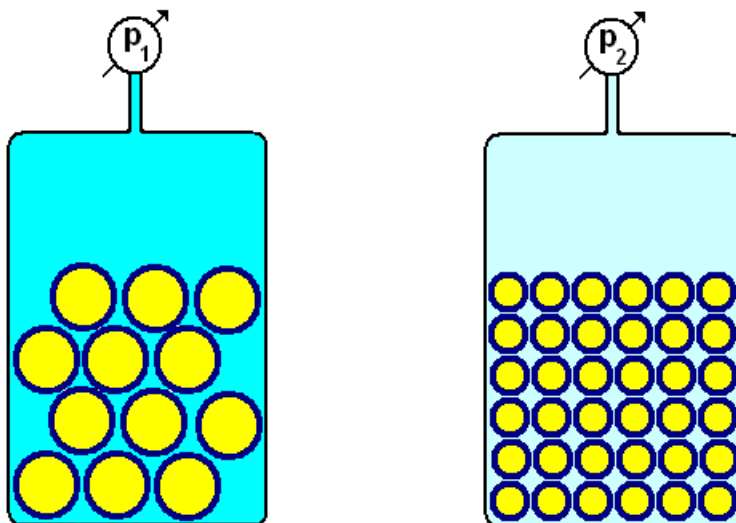
Adsorptionsisotherme nach Freundlich im Vergleich zur Langmuirschen Adsorptionsisothermen: Aufgrund der Mehrschichtbelegung existiert hier kein Grenzwert für $p \rightarrow \infty$.

c) Adsorptionsisotherme nach Brunauer, Emmet und Teller

Auch bei der Adsorptionsisotherme nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) wird eine Mehrschichtbelegung angenommen. Sie wurde speziell für den Fall der Stickstoffadsorption an Pulvern oder porösen Festkörpern entwickelt und dient im sog. BET Verfahren der Bestimmung der spezifischen Oberfläche (m^2/g), womit z.B. auch die mittlere Teilchengröße von sehr feinen Pulvern ermittelt werden kann.

BET Verfahren (vereinfacht):

Wird eine bestimmte Menge Gas (Stickstoff) in ein definiertes Volumen gegeben stellt sich entsprechend dem id. Gasgesetz der Druck $p = n \cdot RT/V$ ein. Befindet sich neben dem Gas z.B. auch ein Pulver im gleichen Behälter, beobachtet man insbesondere bei tieferen Temperaturen eine stärkere Druckabnahme als nach dem id. Gasgesetz erwartet, da durch Adsorption ein beträchtlicher Teil der Stickstoffmoleküle der Gasphase entzogen werden und daher nicht zum gemessenen Druck beitragen. Der verringerte Druck wird daher grob mit $p = (n - n_{\text{ads}}) \cdot RT/V$ beschrieben. Die Zahl adsorbierter Moleküle n_{ads} ist direkt proportional der Oberfläche der Probe und mit bekannter Adsorptionsisotherme kann die spezifische Oberfläche berechnet werden.



Schematisch zum BET Verfahren: Zwei Proben unterschiedlicher Teilchengröße bei gleicher Temperatur und gleicher Menge Stickstoff.

Die Kenntnis der Adsorptionsisothermen sind z.B. im Zusammenhang mit der Luftfeuchtigkeit sehr wichtig bei Trocknungsprozessen oder der Bauphysik. In der chemischen Analytik werden die stoffspezifischen Adsorptionsisothermen in einer Vielzahl von Verfahren der Chromatographie zur Analytik komplexer Stoffgemische ausgenutzt.