

8. Phasendiagramme komplexerer Systeme

8.1. Die Gibbssche Phasenregel

Satz: $F = C - P + 2$ (Gibbssche Phasenregel)

mit: F = Varianz des Systems = Anzahl der intensiven Zustandsvariablen, die unabhängig voneinander geändert werden können, ohne dass sich die Anzahl der im Gleichgewicht vorliegenden Phasen ändert

P = Anzahl der Phasen

C = Anzahl der Komponenten eines Systems (= minimale Anzahl unabhängiger Spezies, mittels derer sich die Zusammensetzung aller im System vorliegender Phasen beschreiben läßt)

8.2. Zweikomponentensysteme

8.2.1. Dampfdruckdiagramme (Druckabhängigkeit der Zusammensetzung)

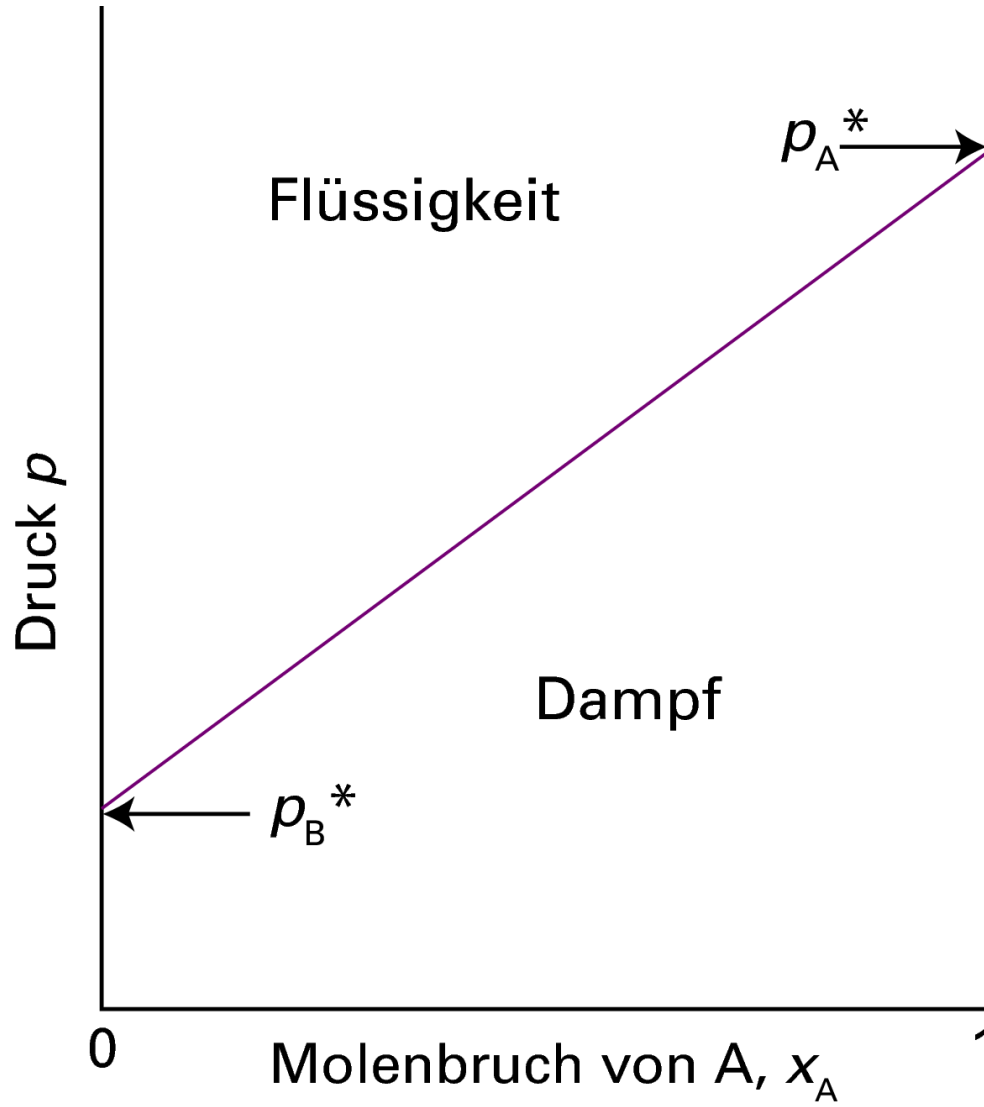
Raoult'sches Gesetz: $p_A = x_A p_A^*$ (o) und $p_B = x_B p_B^*$

mit p_A^* und p_B^* Dampfdrücke der reinen Komponenten

Dampfdruck p der Mischung beider Komponenten:

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* = x_A p_A^* + (1 - x_A) p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A \text{ (oo)}$$

→ p hängt linear von x_A ab:



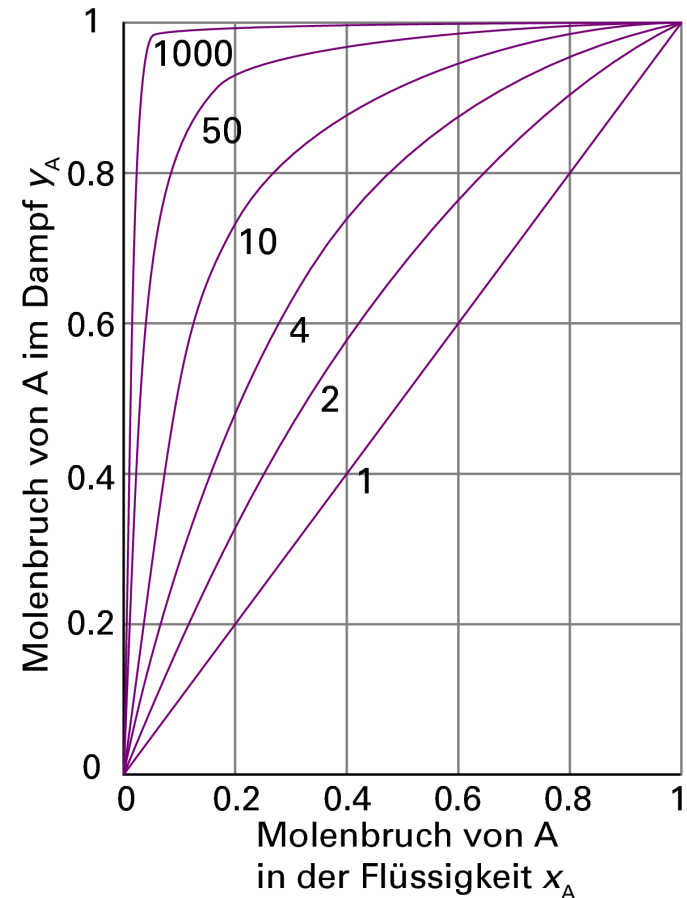
Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf sind nicht notwendigerweise gleich!

(Die Konzentration der flüchtigeren Komponente ist im Dampf größer als in der Flüssigkeit).

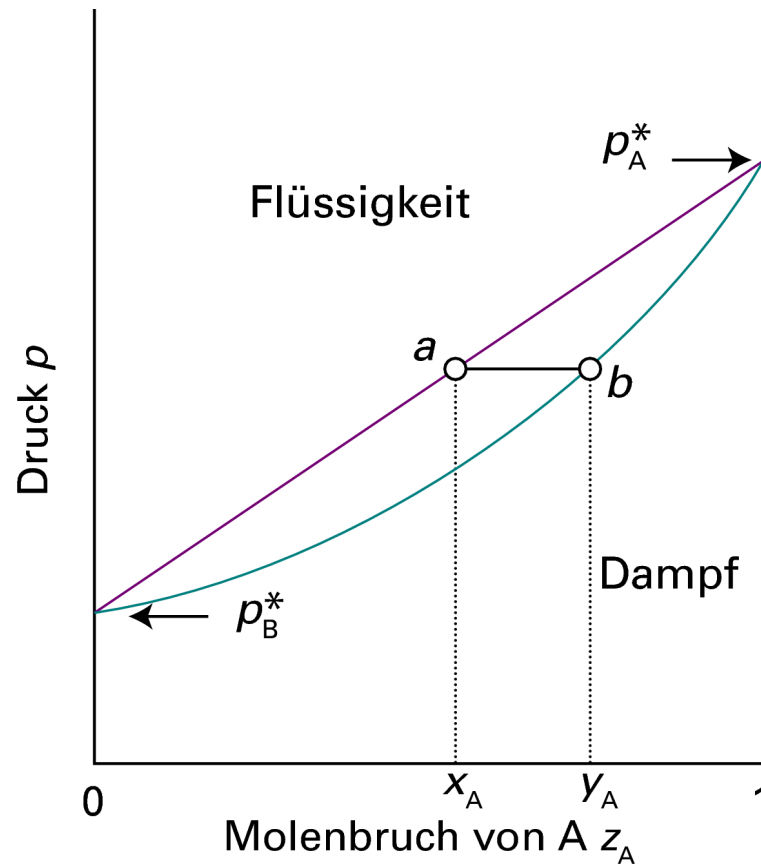
Sei A die flüchtigere Komponente

$$\rightarrow p_A^*/p_B^* > 1$$

$$\rightarrow \text{überall } y_A > x_A$$



Zusammenfassung der obigen zwei Bilder:



© 2013 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
Atkins - Physikalische Chemie
ISBN: 9783527332472 Abb. 05-032

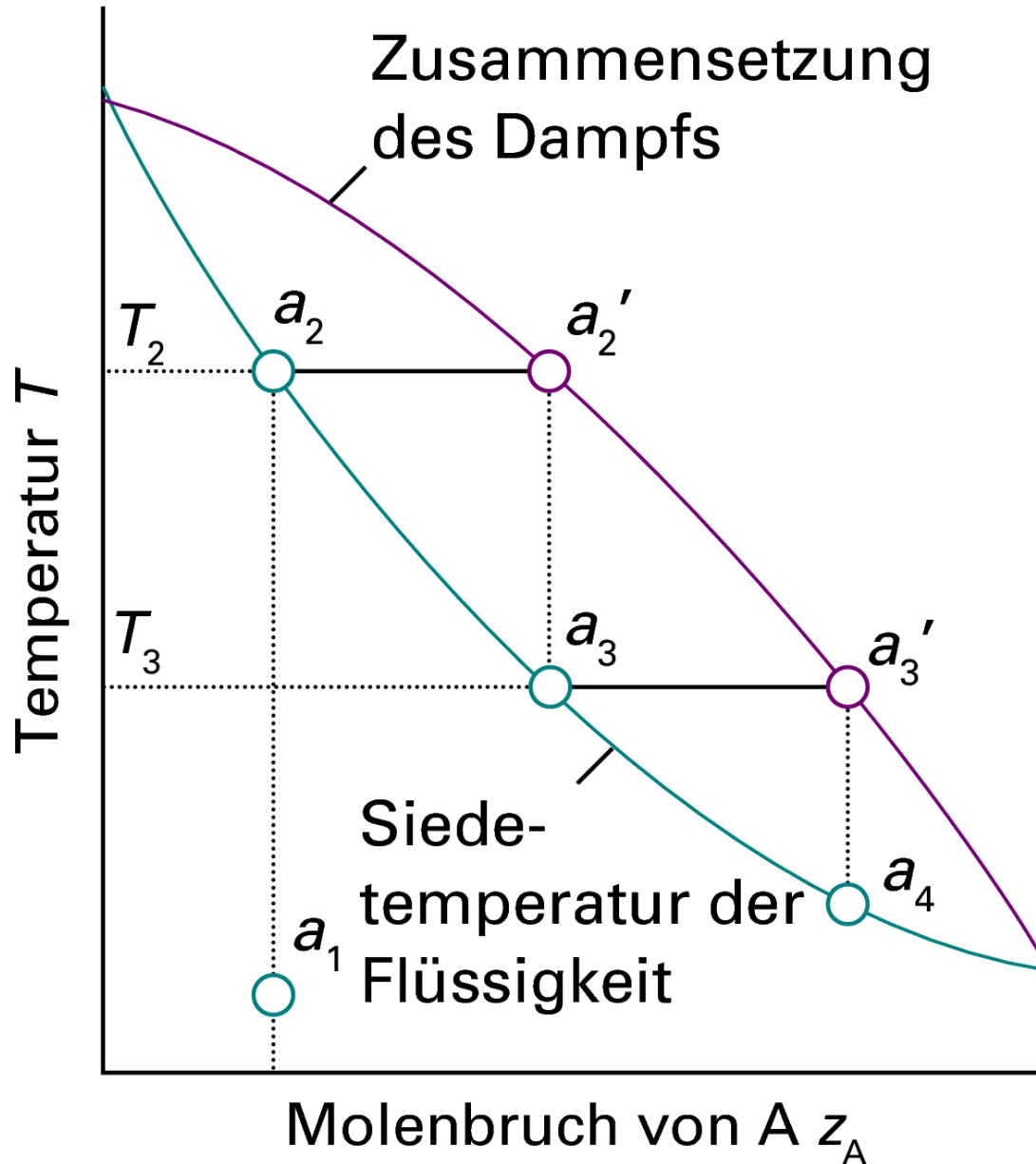
8.2.2. Siedediagramme (Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung), Destillation

$p = \text{konst.}$, $T = \text{variabel}$ → Destillation zur Stofftrennung

(es geht auch $T = \text{konst.}$ und $p = \text{variabel}$)

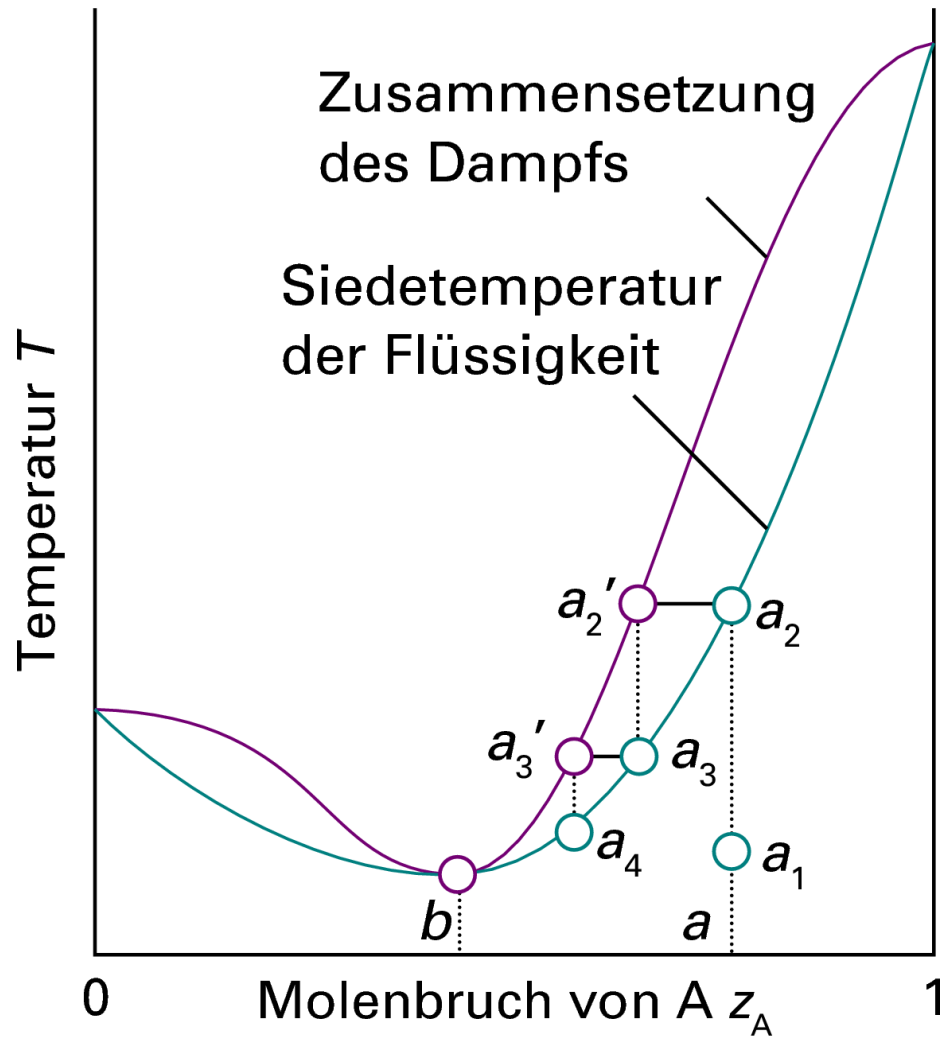
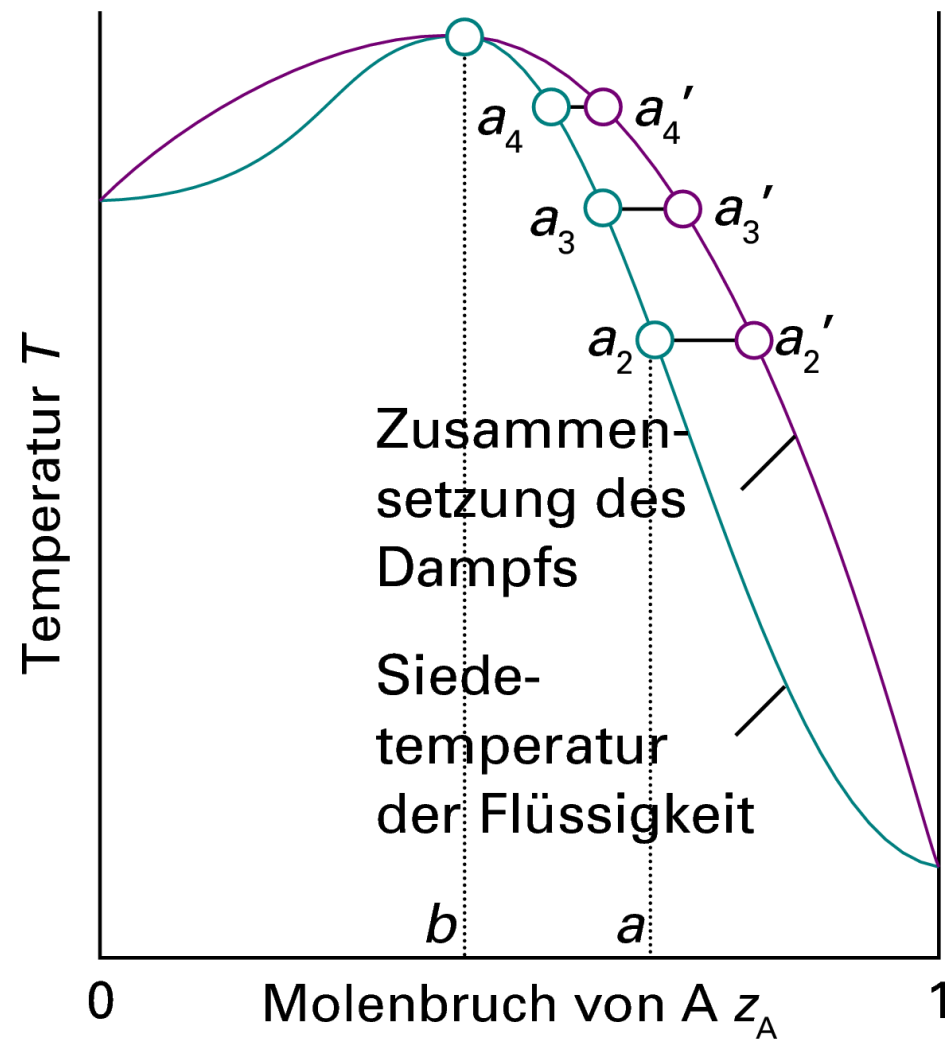
Wir brauchen also ein Diagramm, das bei $p = \text{konst.}$ (Atmosphärendruck) die Zusammensetzung der Phasen im Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen angibt

→ Definition eines Siedediagramms



Def.: Unter fraktionierter Destillation versteht man einen Kreislauf wiederholter Siede- und Kondensationsvorgänge.

Def.: Unter der Zahl der theoretischen Böden versteht man die Anzahl der Verdampfungs- und Kondensationsschritte, die erforderlich sind, um aus einer gegebenen flüssigen Mischung ein Kondensat einer gewünschten Zusammensetzung zu erhalten.



Azeotrope (unverändert sieden) mit Siedepunktsmaximum:
 flüssige Phase wird durch zwischenmolekulare Anziehungskräfte
 stabilisiert (z.B. Chloroform – Aceton, Salpetersäure – Wasser) 9

8.2.3. Flüssig/Flüssig-Phasendiagramme

Bisher: zwei mischbare Flüssigkeiten

Def.: Flüssigkeiten, die sich nicht bei beliebiger Temperatur in beliebigem Mengenverhältnis mischen, nennt man begrenzt mischbare Flüssigkeiten.

Def.: Oberhalb der oberen kritischen Entmischungstemperatur sind beide Komponenten vollständig mischbar.

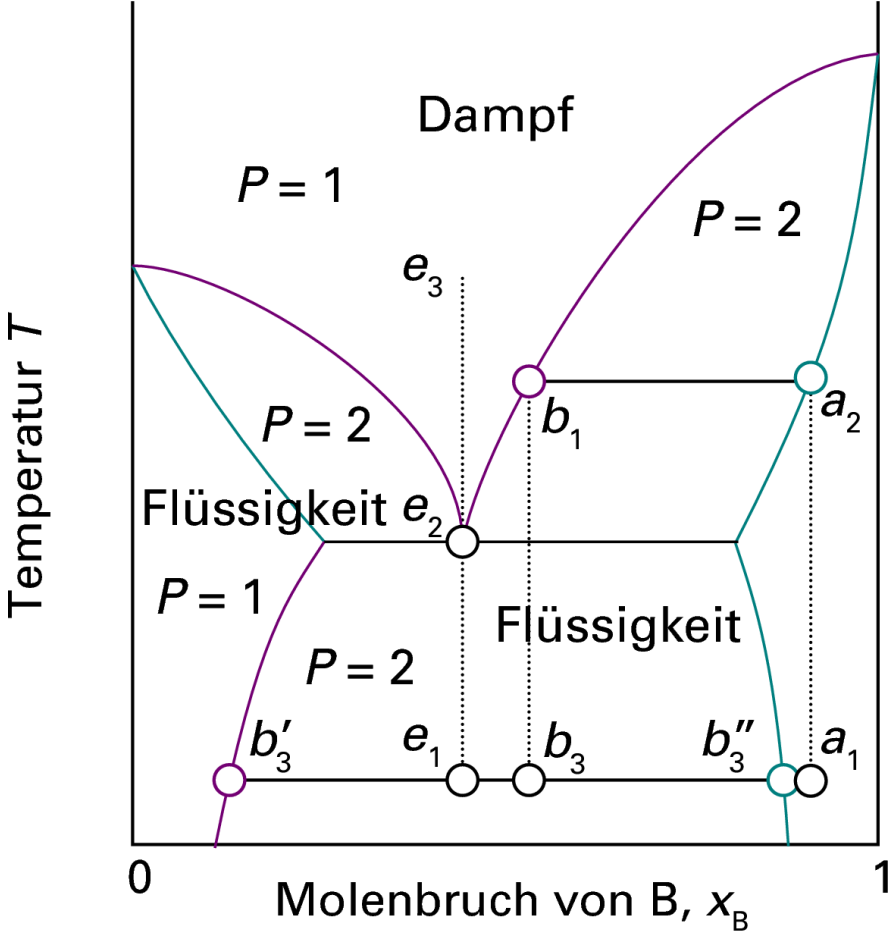
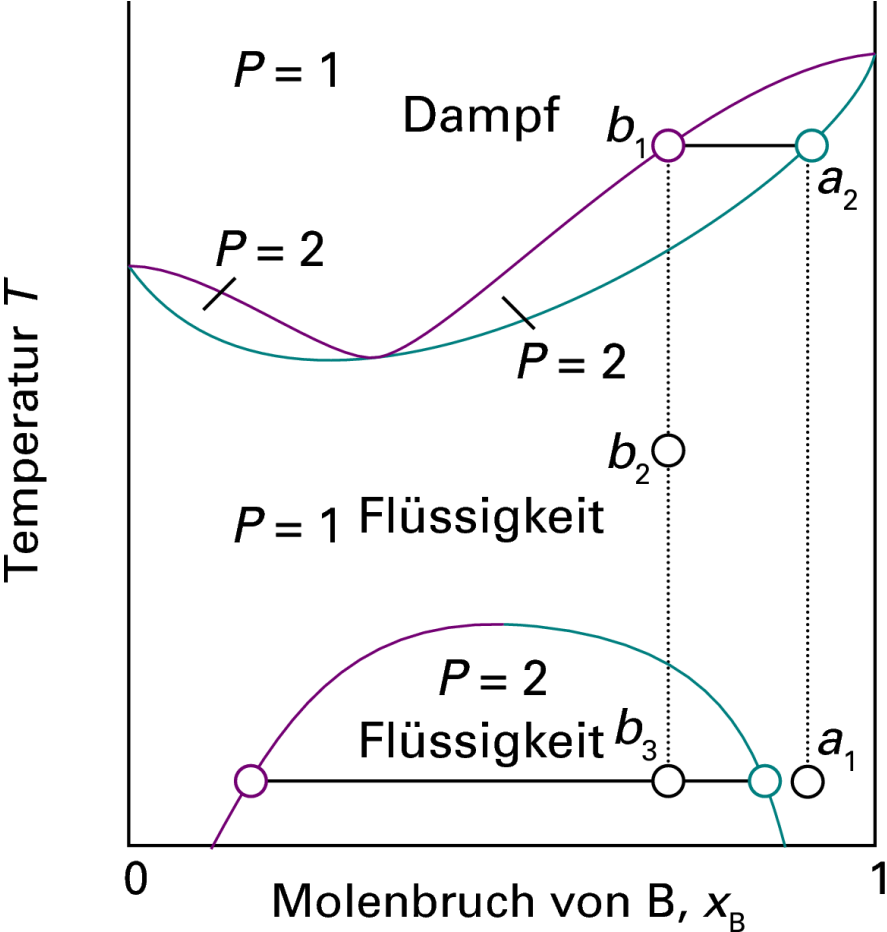
Def.: Unterhalb der unteren kritischen Entmischungstemperatur sind beide Komponenten vollständig mischbar.

Satz: Die relativen Mengen zweier Phasen α und β , die sich im Gleichgewicht befinden erhält man mithilfe des Hebelgesetzes für Phasendiagramme:

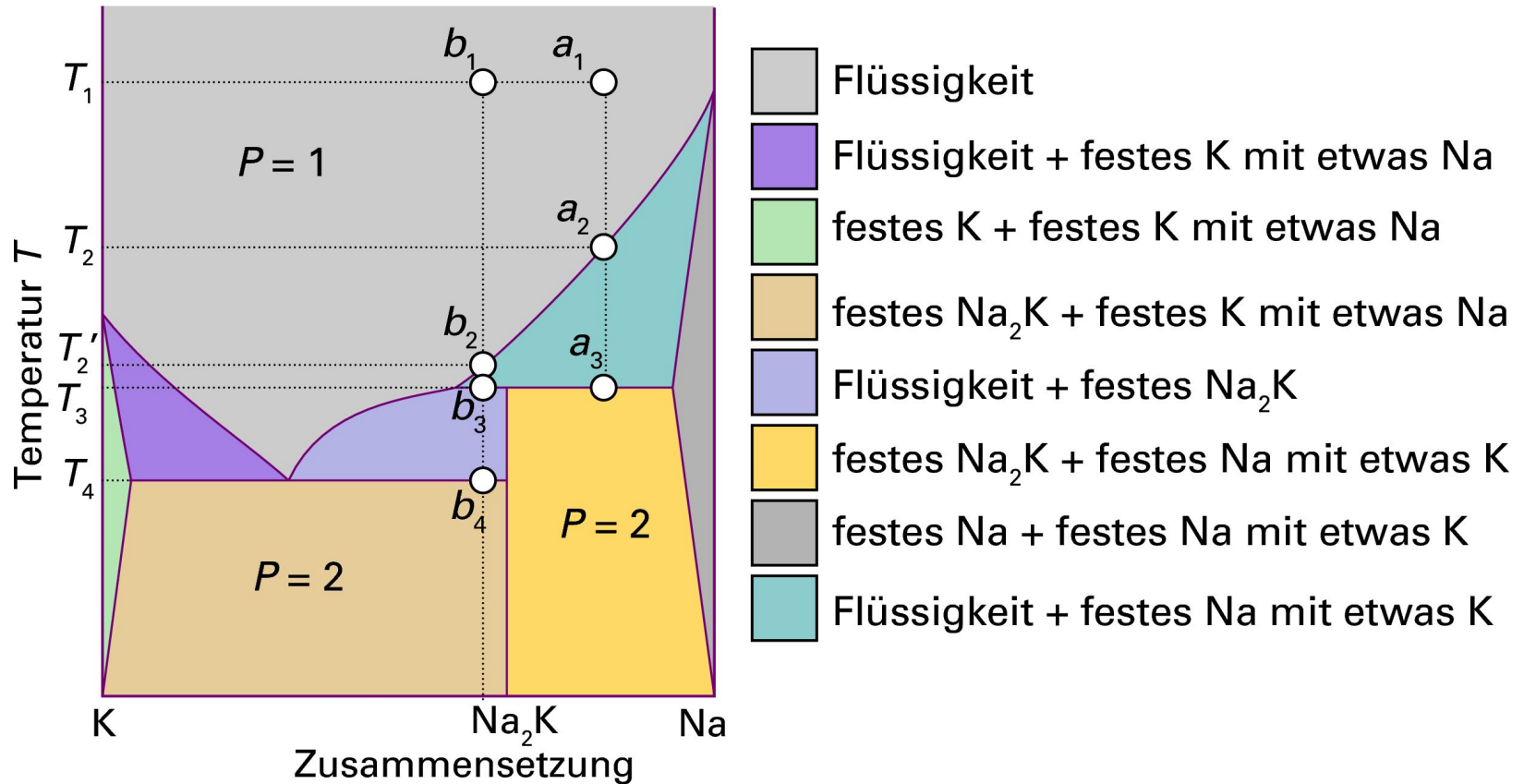
$$n_{\alpha} l_{\alpha} = n_{\beta} l_{\beta}$$

mit n_{α} , n_{β} die Stoffmengen der Phasen α , β
und l_{α} , l_{β} die Längen der Abschnitte der Konnoden (Parallelen zur Molenbruchachse)

Destillation begrenzt mischbarer Flüssigkeiten



Eutektische Mischungen



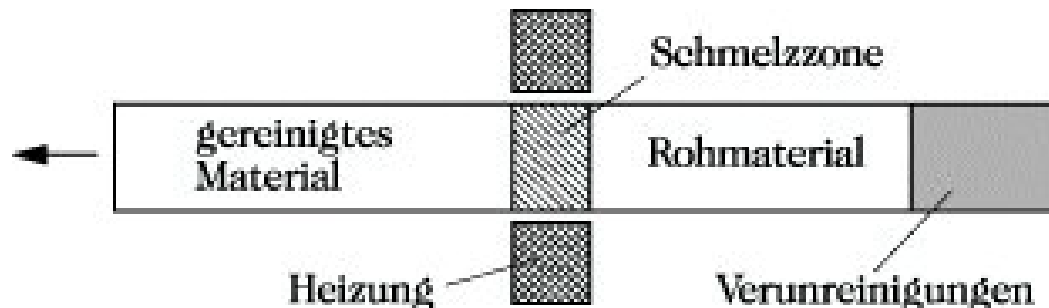
Zusätzliche weiterführende Stichwörter:

- Zonenschmelzen
- Dreikomponentensysteme
- Aussalzen
- Flüssigkristalle (Mesophasen, Lipid-Doppelschicht)

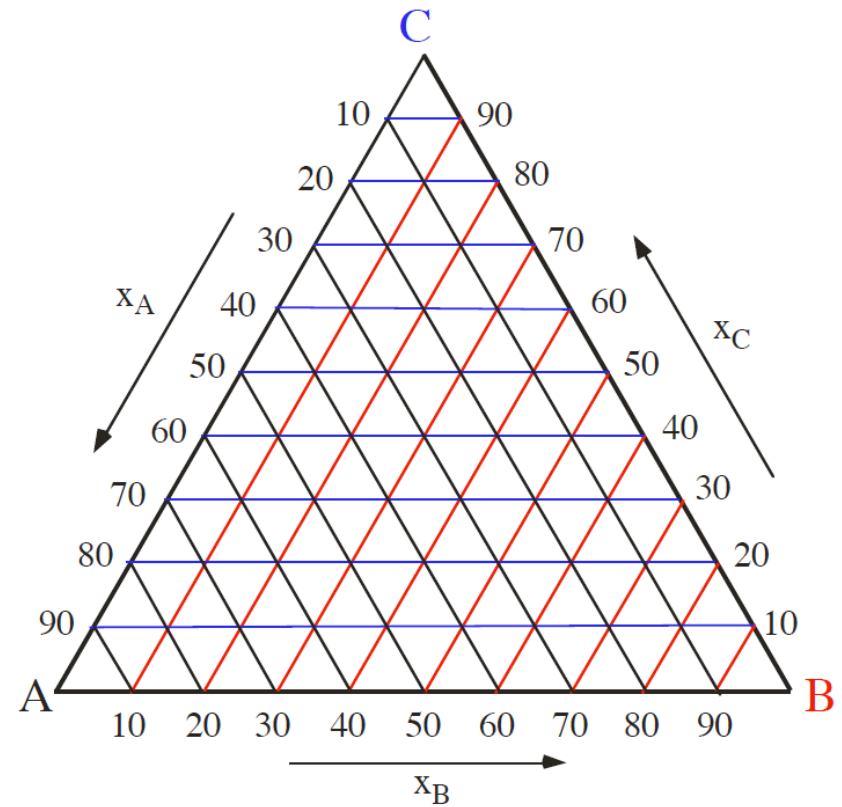
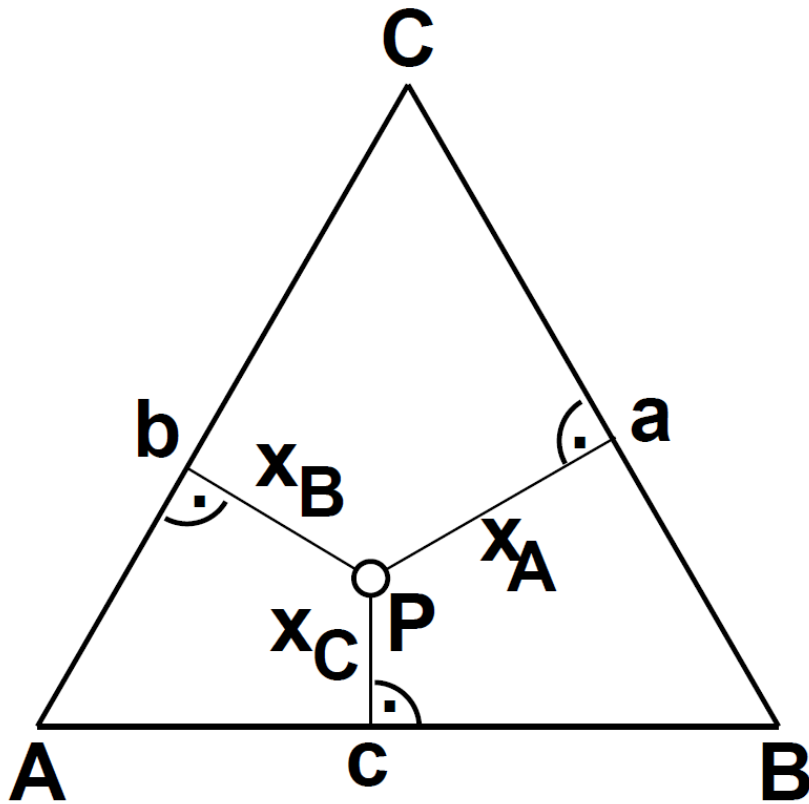
-

Zonenschmelzen, Wanderung einer engen Schmelzzone durch eine stabförmige Probe zur Hochreinigung von Stoffen, indem Verunreinigungen oder Nebenbestandteile in der Schmelzzone angereichert und zum Stabende transportiert werden (Abb.). Durch mehrmaliges Hindurchwandern der flüssigen Zone durch den Stab in gleicher Richtung kann die Reinheit des Stabanfangs weiter erhöht werden. Die größte technische Bedeutung hat das Z. heute für die Reindarstellung von Element- (Si, Ge) und Verbindungshalbleitern (wie GaAs, InSb) sowie zur Gewinnung von Einkristallen ([Kristallzüchtung](#)).

Durch wiederholtes Zonenschmelzen lässt sich eine für halbleiterelektronische Anwendungen erforderliche Reinheit von $< 10^{-9}$ Atom-% an Fremdatomen erzielen.



Ternäre Phasendiagramme



Gibbs-Dreieck

Flüssigkristalle sind Flüssigkeiten mit einer Orientierungsfernordnung (anisotrope Fluide), in denen weder eine genau zu charakterisierende Flüssigkeit noch eine kristalline Phase vorliegt, sondern in denen in bestimmten Temperaturbereichen beide Phasen nebeneinander existieren.

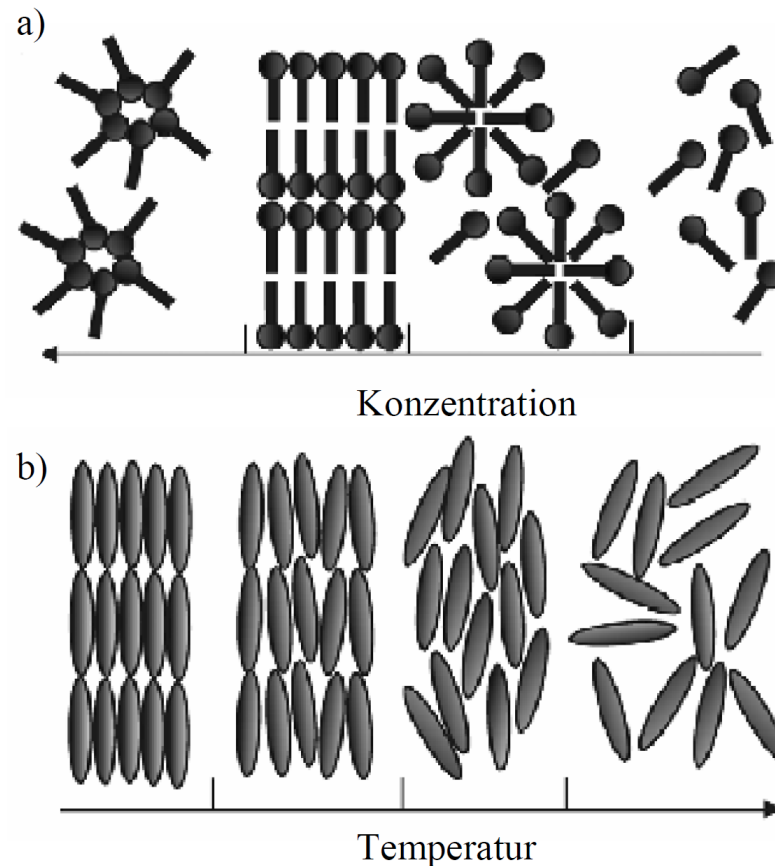


Abb. 1 a) Lyotrope und b) thermotrope Flüssigkristalle

Sehr geehrte Lehrperson,

Ihre Lehrveranstaltung

„Vorlesung - PC I/1“

wurde uns zur Evaluation angemeldet. Über den folgenden Link können die Kursteilnehmer:innen die Veranstaltung ab dem 23.05.2022 bewerten:

<https://befragung.zqa.tu-dresden.de/uz/de/sl/y7i7Y5w69P21>.

Der Link ist bis einschließlich 19.06.2022 gültig.

Sie finden zusätzlich einen QR-Code, über welchen die Studierenden noch schneller zum Fragebogen gelangen können. Für einen besseren Rücklauf empfehlen wir Ihnen weiterhin die gemeinsame Durchführung mit den Studierenden in der Lehrveranstaltung.

Wir sind bemüht, Ihnen die Ergebnisse bis zum 03.07.2022 zuzusenden.

Mit freundlichen Grüßen
Tung Nguyen Khanh



9. Das chemische Gleichgewicht

9.1. Freiwillig ablaufende chemische Reaktionen

9.1.1. Das Minimum der Freien Enthalpie

Def.: Die Reaktionslaufzahl ξ ist ein Maß für den Ablauf einer Reaktion. Wir wählen sie so, dass für die Reaktion $A \rightarrow B$ gilt: reines A entspricht $\xi = 0$; bei $\xi = 1$ wurde ein Mol von A vollständig in ein Mol von B umgewandelt.

Def.: Die Steigung des Graphen der Freien Enthalpie in Abhängigkeit von der Reaktionslaufzahl bezeichnet man als Freie Reaktionsenthalpie:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_R G (= \mu_B - \mu_A)$$

Def.: Reaktionen mit $\Delta_R G < 0$ nennt man exergonisch (griech. Arbeit abgebend), Reaktionen mit $\Delta_R G > 0$ endergonisch.

9.1.2. Die Gleichgewichtskonstante

Def.: Q bezeichnet man als Reaktionsquotienten. Er hat die allgemeine Form:

(Π ist ein Produktzeichen wie Σ ein Summenzeichen ist)

Def.: Ein Spezialfall eines Reaktionsquotienten ist die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K:

also: K steht für den Wert im Gleichgewicht, Q steht für einen Wert in einem beliebigen Moment des Reaktionsablaufes.

Bezeichnet man das Verhältnis der Partialdrücke im Gleichgewicht mit K und setzt $\Delta_R G = 0$

$$\rightarrow 0 = \Delta_R G^\ominus + RT \ln K$$

$$\rightarrow \boxed{RT \ln K = - \Delta_R G^\ominus}$$

$\Delta_R G^\ominus$ läßt sich aus den Freien Bildungsenthalpien errechnen:

$$\Delta_R G^\ominus = \Delta_B G^\ominus (B) - \Delta_B G^\ominus (A)$$

(Tabellen in allen Büchern...)

→ es läßt sich so die Gleichgewichtskonstante bei jeder Temperatur ausrechnen!

Satz: Die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ kann allgemein geschrieben werden als

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\ominus + RT \ln Q$$

wobei die Freien Standardreaktionsenthalpien errechnet werden nach

$$\Delta_R G^\ominus = \sum_J \nu_J \Delta_B G^\ominus(J)$$

9.1.2.1. Der Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht

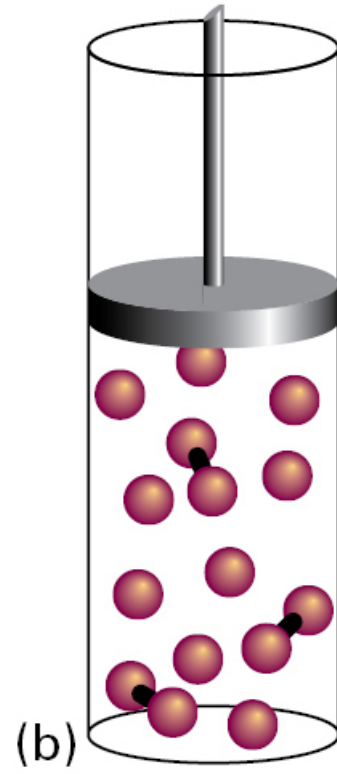
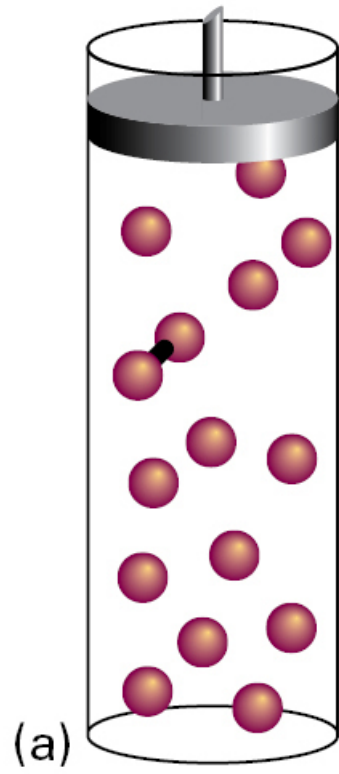
K ist per Definition unabhängig vom Druck..., aber natürlich kann die Zusammensetzung des Systems im Gleichgewicht vom Druck abhängen!

Zwei Möglichkeiten zur Druckerhöhung:

- a) Inertgas zum Reaktionsgemisch (falls ideal) → keine Änderung der Partialdrücke (definiert als der Druck, den das Gas ausüben würde, wenn es allein den Behälter ausfüllen würde)

- b) Volumen verkleinern!
→ Änderung der Partialdrücke

Damit K konstant bleibt bei Druckerhöhung, muß also p_B^2 genauso zunehmen wie p_A !



Satz: Übt man auf ein System im Gleichgewicht eine Störung aus, reagiert das System so, dass die Wirkung dieser Störung möglichst gering ist (Prinzip von Le Chatelier (-Braun) = Prinzip des kleinsten Zwanges). (M. M. nach eher Prinzip der kleinsten Wirkung).



Henry Louis Le Chatelier (1850 – 1936)



Karl Ferdinand Braun (1850 – 1918)

9.1.2.2. Der Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht (van't Hoff'sche Gleichung)

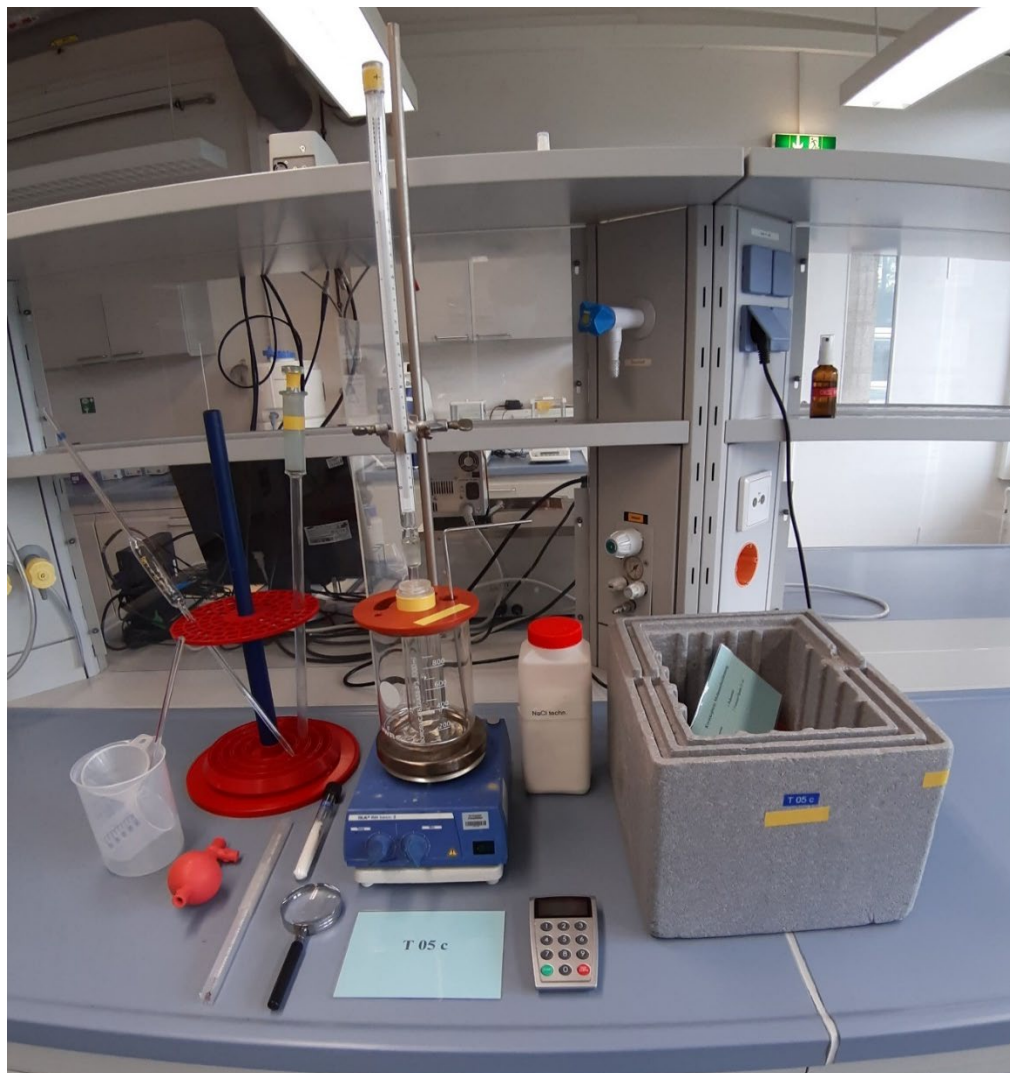
Exotherme Reaktionen:

eine Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der Ausgangsstoffe

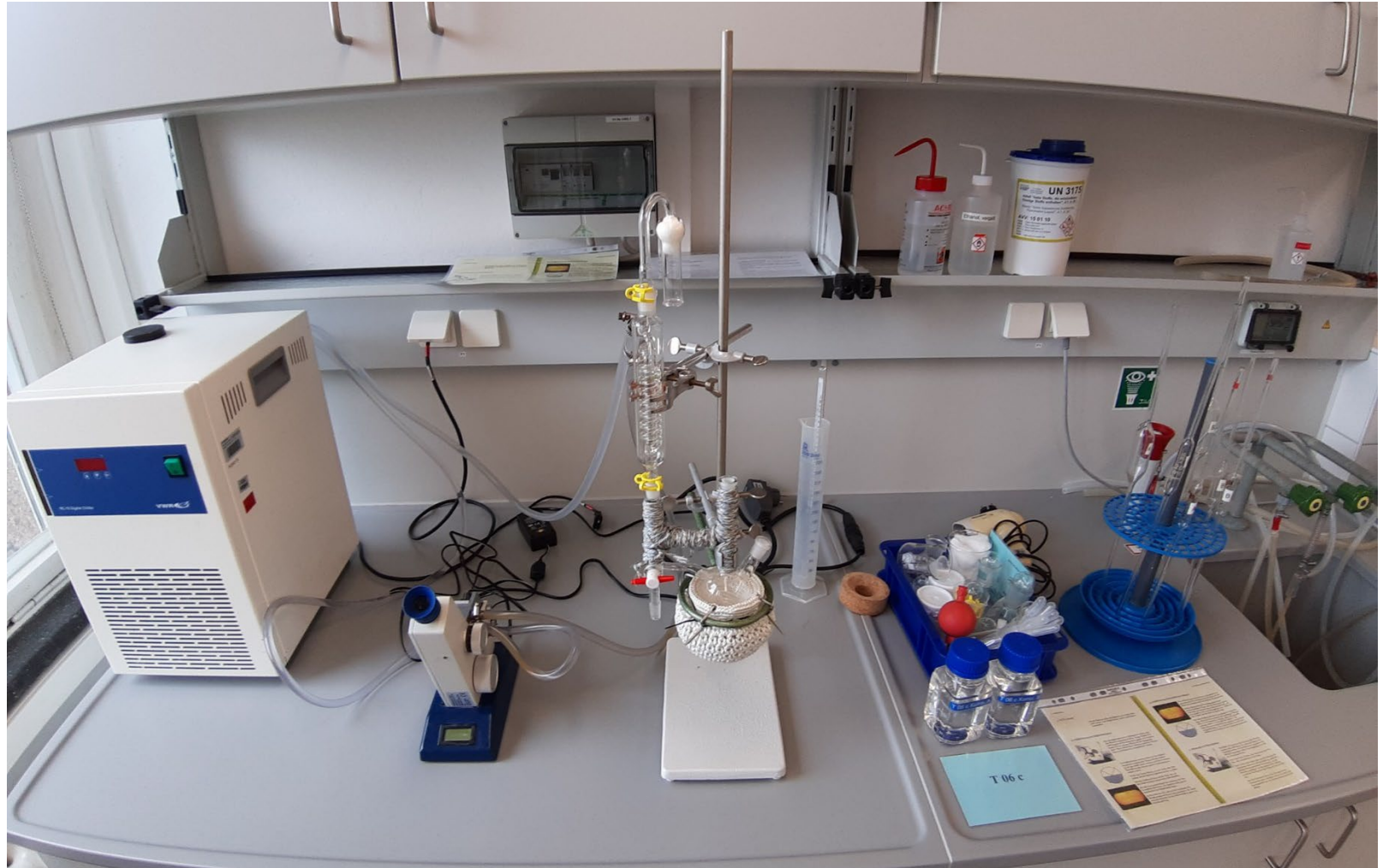
Endotherme Reaktionen:

eine Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der Produkte

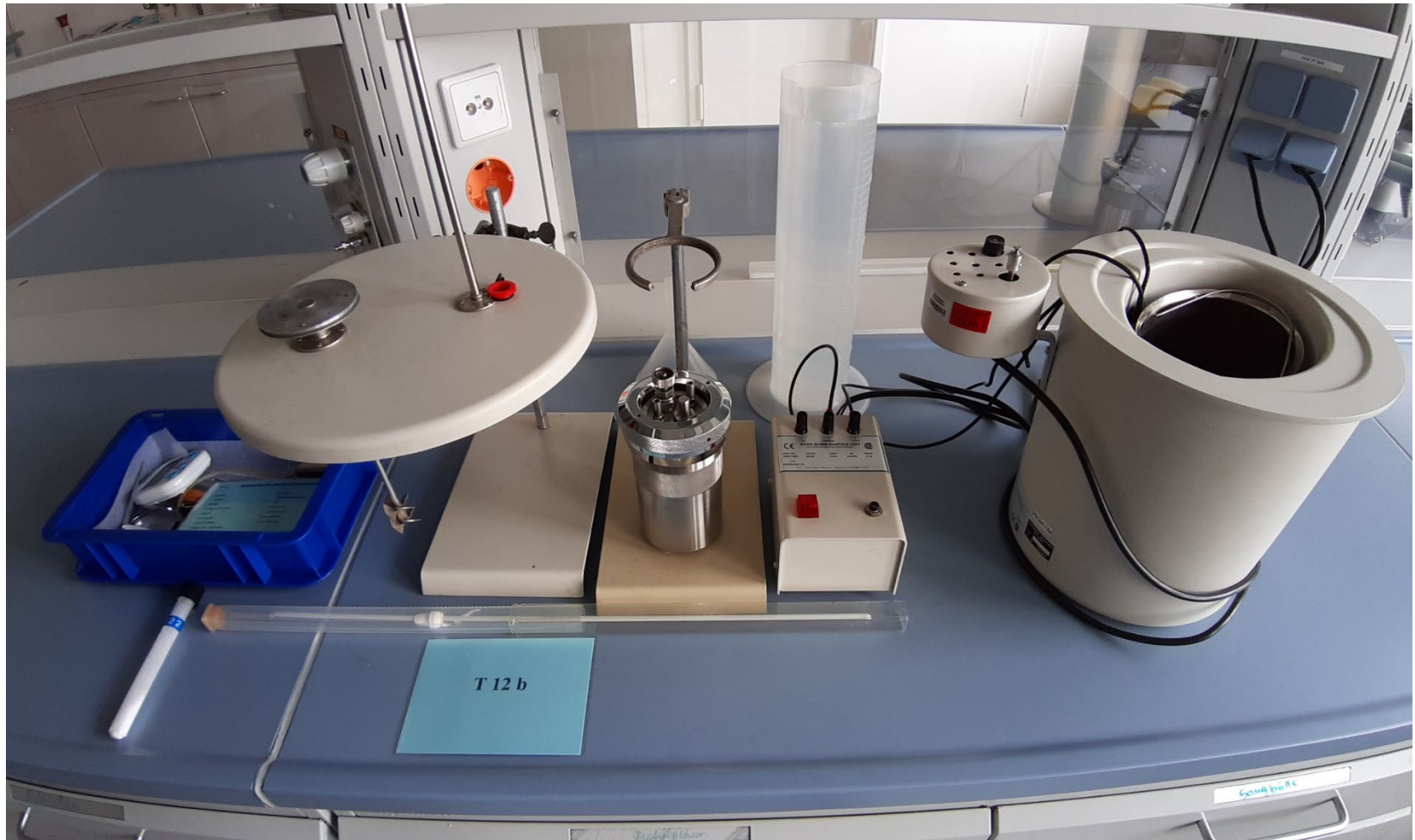
T05 - Kryoskopie



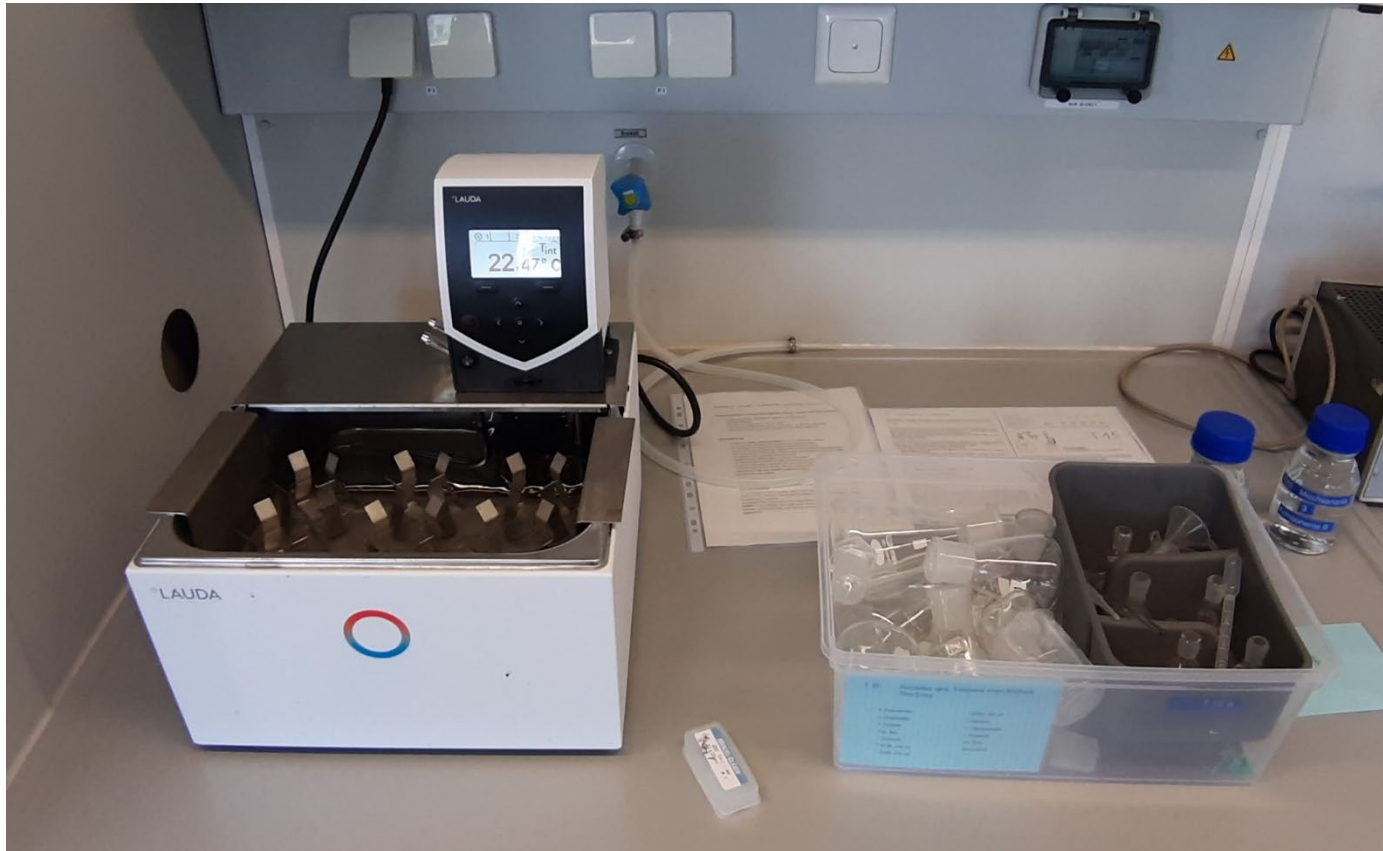
T06 - Siedediagramm einer binären Mischung



T12 - Kalorimetrie



T15 - Partielles spezifisches Volumen der Komponenten einer binären Mischung



T16 - Der Nernstsche Verteilungssatz

