

gewicht stehende Flüssigkeit die Zusammensetzung $x_1 = 0.29$ hat. Mit den Gln. (4.1-17 a, b, c) folgt daraus

$$\frac{n^v}{n^l} = \frac{x_{1,0} - x_1}{y_1 - x_{1,0}} = \frac{0.35 - 0.29}{0.59 - 0.35} = 0.25$$

$$\frac{n^v}{n_0} = \frac{1}{1 + n^l/n^v} = \frac{1}{1 + 1/0.25} = 0.20$$

$$\frac{n^l}{n_0} = 1 - \frac{n^v}{n_0} = 0.80$$

Es liegt also 1/5 der Mischung dampfförmig, 4/5 flüssig vor.

4.2

Gleichgewicht zwischen flüssigen Phasen

Bei der Gewinnung von Rübenzucker wird aus Rübenschnitzeln die Saccharose mit Wasser herausgelöst, und beim Aufguß von Tee mit heißem Wasser werden den Teeblättern Koffein, Gerbstoffe und Geschmackstoffe entzogen. In beiden Beispielen reichern sich im Lösungsmittel Wasser die gewünschten Wertstoffe an, die dem Festgut entzogen werden. Ähnlich lassen sich Schadstoffe aus einem flüssigen Stoffgemisch, z. B. Aromaten aus belastetem Abwasser, mit Hilfe von Lösungsmitteln herauslösen. Dieses Trennverfahren, bei dem bestimmte Stoffe durch ein Lösungsmittel selektiv einem flüssigen Stoffgemisch entzogen werden, heißt *Flüssig-Flüssig-Extraktion*.

Eine einfache einstufige Extraktion ist in Abb. 4.2-1 schematisch dargestellt. Das Flüssigkeitsgemisch, das die herauszulösende Komponente B enthält, wird mit einem Lösungsmittel, das nicht mit dem Trägerstoff der Ausgangsmischung mischbar sein darf, versetzt und intensiv vermischt. Nach Einstellung des Gleichgewichts beobachtet man zwei Phasen, die *Raffinatphase*, aus der die Komponente B mehr oder weniger vollständig extrahiert wurde, und die *Extraktphase*, die nun auch Komponente B enthält.

Um die Extraktion für ein bestimmtes Trennproblem planen und optimieren zu können, muß man u. a. die Löslichkeiten für die zu extrahierende Komponente in verschiedenen Lösungsmitteln kennen. Je nachdem ob Trägerstoff und Lösungsmittel ineinander löslich sind oder nicht, stellen Raffinat- und Extraktphase ternäre oder binäre Mischungen dar.

Es sei besonders betont, daß die im folgenden Abschnitt für Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte dargelegten Zusammenhänge ganz analog auch für Gleichgewichte zwischen Feststoffen gelten: die Konzentrationsverläufe der Aktivität (Abb. 4.2-5) und der freien Enthalpie (Abb. 4.2-2 und 4.2-3) beziehen sich dann auf feste Mischphasen, die Mischungslücke wird mit denselben Gleichungen berechnet, und die Interpretation von Phasendiagrammen erfolgt analog, wobei die Phasen nun feste Mischphasen sind. Gleichgewichte zwischen Feststoffen

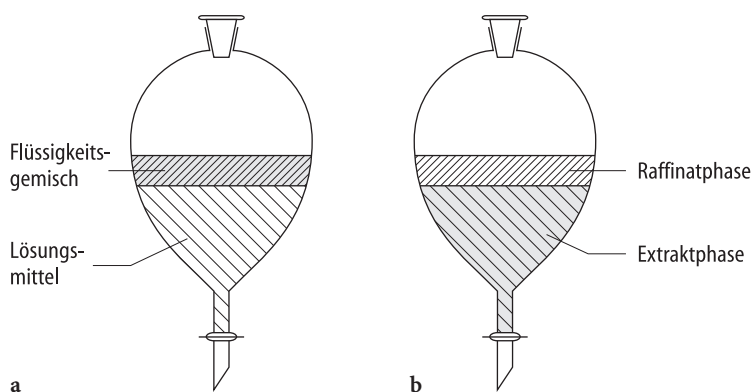


Abb. 4.2-1. Schematische Darstellung einer einstufigen Flüssig-Flüssig-Extraktion. Das Flüssigkeitsgemisch, das eine zu extrahierende Komponente B enthält (getönt), wird mit einem geeigneten Lösungsmittel versetzt (a) und intensiv vermischt. Nachdem man das Einstellen des Gleichgewichts abgewartet hat (b), ist Komponente B mehr oder weniger vollständig aus dem zu reinigenden Flüssigkeitsgemisch extrahiert (Raffinatphase) und in dem Lösungsmittel gelöst (Extraktphase, getönt). (Die Tönung soll andeuten, daß B vom Flüssigkeitsgemisch in das Lösungsmittel übergeht.)

sind in der Materialkunde von großer Bedeutung, denn das Ausscheidungsgefüge, das sich beim Phasenzerrfall eines übersättigten Mischkristalls bildet, bestimmt die mechanischen Eigenschaften des Materials. Fest-Fest-Gleichgewichte sind in Schmelzdiagrammen in Abschn. 4.5 enthalten.

4.2.1

Entmischung und Mischungslücke

In Abschn. 3.4 haben wir Systeme betrachtet, deren beide Komponenten im flüssigen Zustand völlig miteinander mischbar sind. In diesem Fall erstreckt sich im Phasendiagramm das Gebiet der flüssigen Mischphase über den gesamten Konzentrationsbereich. Sind die Komponenten hingegen nur begrenzt mischbar, so tritt im Phasendiagramm ein Zweiphasengebiet auf, in dem zwei flüssige Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen.

Ein wohlbekanntes Beispiel für Systeme, deren Flüssigkeiten nicht oder nur begrenzt miteinander mischbar sind, ist das System Wasser/Öl: nach einer gründlichen Durchmischung beider Komponenten beobachtet man eine Entmischung des Systems, d. h. es setzt sich eine ölige Schicht, in der kleine Mengen Wassers gelöst sind, über einer wasserreichen Phase, in der geringe Mengen Öl gelöst sind, ab. Hier sind die gegenseitigen Löslichkeiten so gering, daß man Wasser und Öl als nicht mischbar bezeichnen kann.

Instabilitätskriterium

Ein Zerfall einer homogenen flüssigen Mischphase in zwei flüssige Phasen tritt immer dann auf, wenn eine flüssige Mischphase thermodynamisch instabil ist

und sie ihre Energie durch den Zerfall verringern kann. Wir wollen dies anhand von Abb. 4.2-2 erläutern. Hier ist die molare freie Enthalpie einer binären Mischung für konstanten Druck und konstante Temperatur in Abhängigkeit der Konzentration schematisch für drei unterschiedliche Fälle dargestellt: in den Fällen a und c verläuft die freie Mischungsenthalpie nach unten bzw. nach oben gewölbt über den gesamten Konzentrationsbereich, in Fall b weist sie Wendepunkte auf. Ob ein System dem Verlauf a, b oder c folgt, hängt von den Aktivitätskoeffizienten seiner Komponenten in der Mischung bzw. von der freien Exzeßenthalpie der Mischung ab. Dabei kann ein und dasselbe System bei unterschiedlichen Temperaturen verschiedene Verläufe zeigen, wie wir sehen werden.

Für konstante Temperatur und konstanten Druck ist ein Zustand dann stabil, wenn seine freie Enthalpie minimal ist. Eine binäre Mischung, deren freie Enthalpie den Kurvenverlauf der Abb. 4.2-2b zeigt und deren Konzentration im Bereich zwischen den beiden Minima, z. B. bei der Zusammensetzung x_1 liegt, kann ihre freie Enthalpie verringern, wenn sie in zwei Phasen zerfällt: Liegt die Mischung als eine Phase vor, so hat die molare freie Enthalpie den Wert $G_m^{(1)}$. Zerfällt sie hingegen in zwei getrennte flüssige Phasen α und β , deren Zusammensetzungen x_1^α bzw. x_1^β die Berührungspunkte der Tangente an die G-Kurve sind, so ist die zugehörige molare freie Enthalpie $G_m^{(2)}$. Da $G_m^{(1)} > G_m^{(2)}$ ist, führt ein *Phasenzерfall* oder eine *Entmischung* zu einer Energieabsenkung.

Eine binäre Mischung, deren freie Mischungsenthalpie in Abhängigkeit von dem Molenbruch nach unten gewölbt verläuft, kann ihre Energie nicht durch Entmischung verringern, wie Kurve a in Abb. 4.2-2 erkennen läßt. Der freie Enthalpiewert der Mischphase ist über den gesamten Konzentrationsbereich

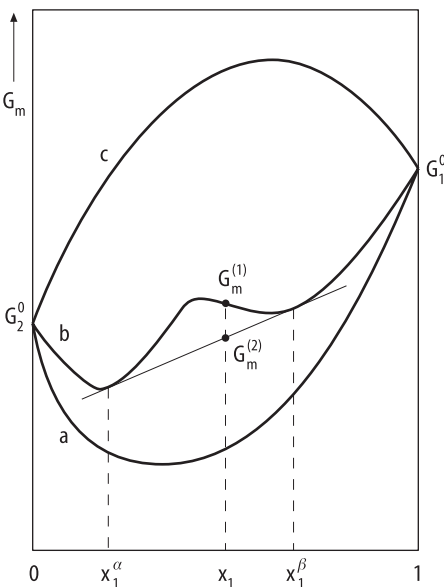


Abb. 4.2-2. Die molare freie Enthalpie einer binären Mischung in Abhängigkeit der Zusammensetzung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. Kurve a entspricht einem System mit vollständiger Mischbarkeit. Kurve b zeigt den Verlauf für ein System mit Mischungslücke: eine Mischung der Zusammensetzung x_1 zerfällt in die beiden Phasen α und β mit den Konzentrationen x_1^α und x_1^β und kann dadurch ihre Energie von $G_m^{(1)}$ auf $G_m^{(2)}$ senken. Kurve c gilt für Nichtmischbarkeit

kleiner als der einer heterogenen zweiphasigen Mischung, so daß die Komponenten in jedem Verhältnis mischbar sind. Bei einem Verlauf der freien Enthalpie gemäß Kurve c hat hingegen der einphasige Zustand immer eine größere freie Enthalpie als die Mischung aus den beiden Reinstoffen, deren freie Enthalpiewert auf der Verbindungsgeraden von G_1^0 und G_2^0 liegt; diese beiden Flüssigkeiten sind daher nicht mischbar.

Ein System zeigt also dann eine Instabilität und damit eine Mischungslücke, wenn seine molare freie Enthalpie G_m bzw. seine molare freie Mischungsenthalpie ΔG_m in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ein Maximum und zwei Wendepunkte aufweist. Im Konzentrationsbereich zwischen den Wendepunkten gilt

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,p} < 0 \quad (4.2-1a)$$

oder

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x^2} \right)_{T,p} < 0 \quad (4.2-1b)$$

Man nennt Gl. (4.2-1) das *Instabilitätskriterium* für eine Mischung. Dem Molenbruch x wird kein Komponentenindex 1 oder 2 gegeben, da die Gleichungen sowohl mit x_1 als auch mit x_2 Gültigkeit besitzen.

Wir können das Instabilitätskriterium auch mit Hilfe der molaren freien Exzeßenthalpie G_m^{ex} formulieren. Nach Gl. (3.4-35) gilt

$$\begin{aligned} G_m^{\text{ex}} &= \Delta G_m - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \\ &= G_m - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) - x_1 G_1^0 - x_2 G_2^0 \end{aligned} \quad (4.2-2)$$

wobei G_m die molare freie Enthalpie der Mischung der Zusammensetzung x und G_i^0 die molare freie Enthalpie der reinen Komponente i bedeuten. Löst man nach

G_m auf und bildet die Ableitungen $\frac{\partial G_m}{\partial x_1}$ und $\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2}$, so erhält man

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial x_1} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G_m^{\text{ex}}}{\partial x_1} \right)_{T,p} + RT(\ln x_1 + 1 - \ln x_2 - 1) + G_1^0 - G_2^0$$

und

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^2 G_m^{\text{ex}}}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} + RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right)$$

Mit Gl. (4.2-1a) folgt daraus

$$\left(\frac{\partial^2 G_m^{\text{ex}}}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} + RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) < 0 \quad (4.2-3a)$$

und wegen $x_1 + x_2 = 1$

$$\left(\frac{\partial^2 G_m^{\text{ex}}}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} + \frac{RT}{x_1 x_2} < 0 \quad (4.2-3b)$$

Ideale Lösungen, für die $G_m^{\text{ex}} = 0$ über den gesamten Konzentrationsbereich gilt, erfüllen das Instabilitätskriterium Gl. (4.2-3b) nicht, da x_1 und x_2 nur positive Werte zwischen 0 und 1 annehmen können. Ideale Mischungen sind daher über den gesamten Konzentrationsbereich stabil und zeigen keine Mischungslücke.

Kritische Entmischungstemperatur

Wir wollen für eine nichtideale Mischung das Instabilitätskriterium anwenden, um zu verdeutlichen, daß eine Mischung je nach ihrer Temperatur als eine homogene Mischphase stabil sein oder in zwei flüssige Phasen zerfallen kann. Der Einfachheit halber wollen wir die Mischung mit dem Porterschen Ansatz Gl. (3.4-63) beschreiben. Aus

$$G_m^{\text{ex}} = A x_1 x_2$$

folgt

$$\left(\frac{\partial^2 G_m^{\text{ex}}}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} = -2A \quad (4.2-4)$$

Einsetzen in das Instabilitätskriterium Gl. (4.2-3b) liefert

$$\frac{RT}{x_1 x_2} < 2A. \quad (4.2-5)$$

Da $x_1 x_2$ maximal den Wert $1/4$ annehmen kann, ist die Ungleichheit Gl. (4.2-5) erfüllt, wenn

$$2A > 4RT$$

gilt, und Instabilität tritt auf, wenn

$$\frac{A}{RT} > 2 \quad (4.2-6)$$

Ob eine Mischung stabil oder instabil ist, hängt also von der Temperatur T und von dem Maße der Nichtidealität, die sich in dem Wert für A ausdrückt, ab. Abbildung 4.2-3 verdeutlicht, wie sich der Verlauf der freien Mischungsenthalpie ΔG_m ändert, wenn $\frac{A}{RT}$ seinen Wert ändert: für $\frac{A}{RT} < 2$ ist die freie Mischungsenthalpie über den gesamten Konzentrationsbereich nach unten gewölbt, die Mischung ist somit stabil. Für $\frac{A}{RT} > 2$ ergibt sich im mittleren Konzentrations-

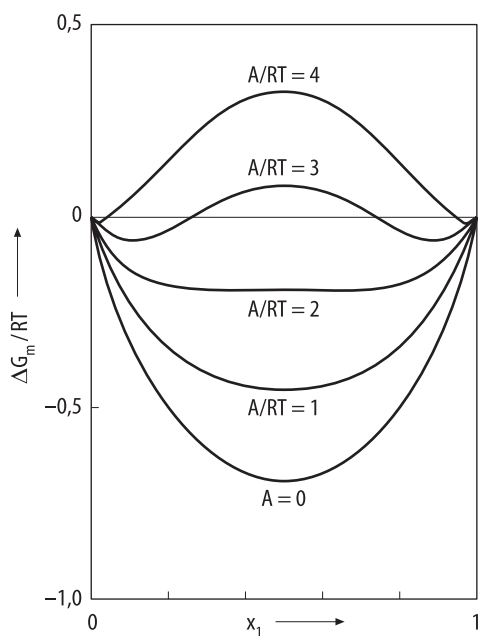


Abb. 4.2-3. Schematischer Verlauf der molaren freien Mischungsenthalpie $\Delta G_m = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + G_m^{\text{ex}}$ für eine binäre Mischung, deren freie Exzeßenthalpie dem Porterschen Ansatz $G_m^{\text{ex}} = A x_1 x_2$ genügt. Je nach dem, welche Werte der Parameter A und die Temperatur T annehmen, ist die Mischung stabil ($A/RT < 2$) oder instabil ($A/RT > 2$). $A = 0$ entspricht der idealen Mischung

bereich ein nach oben gewölbter Verlauf mit einem Maximum und zwei Wendepunkten; die Mischung ist daher instabil und zerfällt in zwei Phasen. Für $\frac{A}{RT} = 2$ fallen die Wendepunkte und das Maximum in einen Punkt zusammen. Die diesem Zustand entsprechende Temperatur heißt *kritische Entmischungstemperatur*. Für eine Mischung, die dem Porterschen Modell genügt, ist sie

$$T_c = \frac{A}{2R}$$

(4.2-7)

Falls A temperaturunabhängig ist, ist $\frac{A}{RT} < 2$ für Temperaturen oberhalb von T_c , so daß Gl. (4.2-6) für diese Temperaturen nicht erfüllt ist und die Mischung für $T > T_c$ als homogene Mischphase vorliegt. Für $T < T_c$ zerfällt sie in zwei Phasen.

Das zugehörige Phasendiagramm ist in Abb. 4.2.4a schematisch dargestellt. Oberhalb von T_c , der *oberen kritischen Entmischungstemperatur*, bildet die Mischung eine einzige Phase, die Komponenten sind unbegrenzt mischbar. Die unterhalb von T_c auftretende Entmischung drückt sich in der Existenz eines Zweiphasengebietes aus, das *Mischungslücke* genannt wird. Die Kurve, die die Mischungslücke umschließt, heißt *Binode* oder *Binodalkurve* oder *Löslichkeitsgrenze*. Auf der Binode liegen die Endpunkte der Konode, die die Zusammensetzungen der beiden miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen einer hete-

rogenen Mischung im Zweiphasengebiet verbindet. Außerhalb der Mischungslücke liegt das Einphasengebiet.

Da A meist temperaturabhängig ist, zeigen Mischungslücken auch andere Kurvenverläufe als den in Abb. 4.2.4a gezeigten Verlauf. Falls A von der Temperatur in der Form abhängt, daß mit zunehmender Temperatur $\frac{A}{RT}$ seinen Wert von <2 nach >2 ändert, dann hat das System bei $T_c = \frac{A}{2R}$ eine untere kritische Entmischungstemperatur: für $T > T_c$ ist $\frac{A}{RT} > 2$, es liegt eine Mischungslücke vor; und für $T < T_c$ ist $\frac{A}{RT} < 2$, die Komponenten sind unbegrenzt mischbar (entsprechend Abb. 4.2-4b). Abb. 4.2-4c und d zeigen Systeme, die eine untere und eine obere Entmischungstemperatur aufweisen. Manche Gemische zeigen eine oder auch zwei offene Mischungslücken, andere eine geschlossene Mischungslücke. Es gibt nur sehr wenige Mischungen, die den Typen (c) und (d) entsprechen, solche mit einem Verhalten nach Typ (a) treten am häufigsten auf.

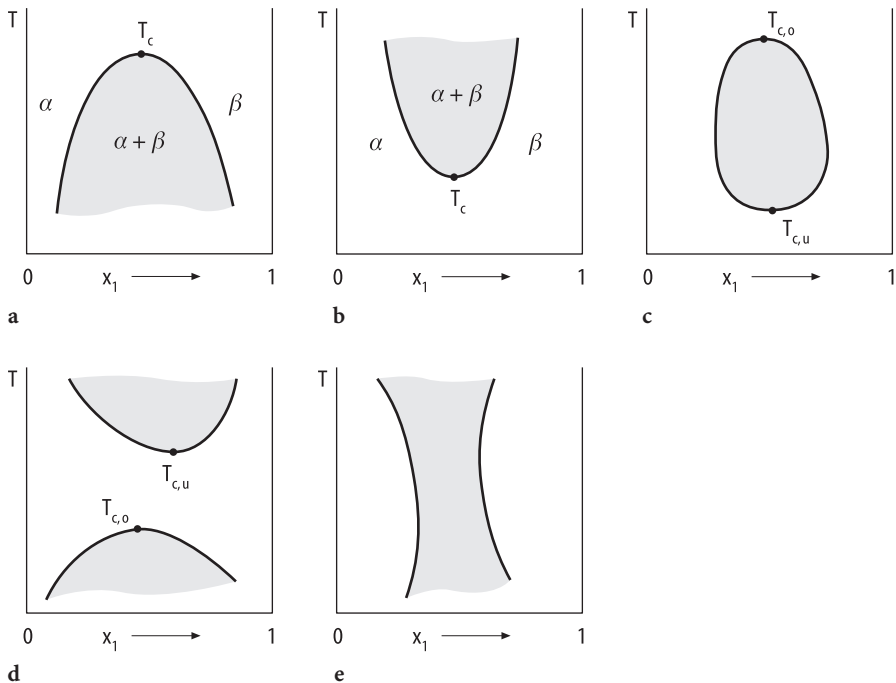


Abb. 4.2-4. Schematische Darstellung unterschiedlicher Typen von Mischungslücken: (a) System mit oberer kritischer Entmischungstemperatur. (b) System mit unterer kritischer Entmischungstemperatur. (c) System mit einer geschlossenen Mischungslücke. (d) System mit einer unteren und einer oberen kritischen Entmischungstemperatur. (e) System ohne kritische Entmischungspunkte. Getönt: heterogenes Gebiet

Konzentrationsabhängigkeit der Aktivität in Systemen mit Mischungslücke

Das Auftreten einer Instabilität wollen wir nun graphisch anhand des Konzentrationsverlaufs der Aktivität verdeutlichen. Der Bedingung für den kritischen Punkt, daß das Maximum und die beiden Wendepunkte in einen Punkt zusammenfallen, entsprechen mathematisch folgende Gleichungen:

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,p} = 0 \quad (4.2-8a)$$

$$\left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x^3} \right)_{T,p} = 0 \quad (4.2-8b)$$

Wir ersetzen die molare freie Enthalpie G_m der Mischung durch einen Ausdruck, der die Aktivitäten a_1 und a_2 enthält

$$G_m = x_1 G_1^0 + x_2 G_2^0 + RT (x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) \quad (4.2-9)$$

wobei G_i^0 die molare freie Enthalpie der reinen Komponente i ist (s. Gl. (3.4-26b)). Berücksichtigen wir $x_2 = 1 - x_1$ beim Bilden der Ableitung, so erhalten wir

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial x_1} \right)_{T,p} = G_1^0 - G_2^0 + RT \left[\ln a_1 + x_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} - \ln a_2 + x_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right] \quad (4.2-10)$$

Dieser Ausdruck läßt sich vereinfachen, denn mit der Gibbs-Duhem-Gleichung (3.4-51) in der Form

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} + x_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1} \right)_{T,p} = 0$$

wird

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial x_1} \right)_{T,p} = G_1^0 - G_2^0 + RT (\ln a_1 - \ln a_2)$$

Hieraus folgt durch nochmalige Differentiation

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} = RT \left[\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} - \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right]$$

und unter erneuter Anwendung der Gibbs-Duhem-Gleichung

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} = - \frac{RT}{x_1} \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1} \right)_{T,p} = \frac{RT}{x_2} \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} \quad (4.2-11)$$

Die Bedingung Gl. (4.2-8a) für den kritischen Punkt entspricht daher dem Ausdruck

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1}\right)_{T,p} = 0 \quad (4.2-12a)$$

Bilden wir nun mit Gl. (4.2-11) die dritte Ableitung, so erhalten wir

$$\left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x_1^3}\right)_{T,p} = \frac{RT}{x_1^2} \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1}\right)_{T,p} - \frac{RT}{x_1} \left(\frac{\partial^2 \ln a_2}{\partial x_1^2}\right)_{T,p}$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x_1^3}\right)_{T,p} = \frac{RT}{x_2^2} \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} + \frac{RT}{x_2} \left(\frac{\partial^2 \ln a_1}{\partial x_1^2}\right)_{T,p}$$

Hieraus folgt für die Bedingung Gl. (4.2-8b) am kritischen Punkt

$$\left(\frac{\partial^2 \ln a_1}{\partial x_1^2}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^2 \ln a_2}{\partial x_1^2}\right)_{T,p} = 0 \quad (4.2-12b)$$

Instabiles Verhalten lässt sich also auch aus dem Konzentrationsverlauf der Aktivität ablesen: Abb. 4.2-5 zeigt für unterschiedliche Temperaturen die Aktivität von Komponente 1 in Abhängigkeit der Zusammensetzung für eine Mischung,

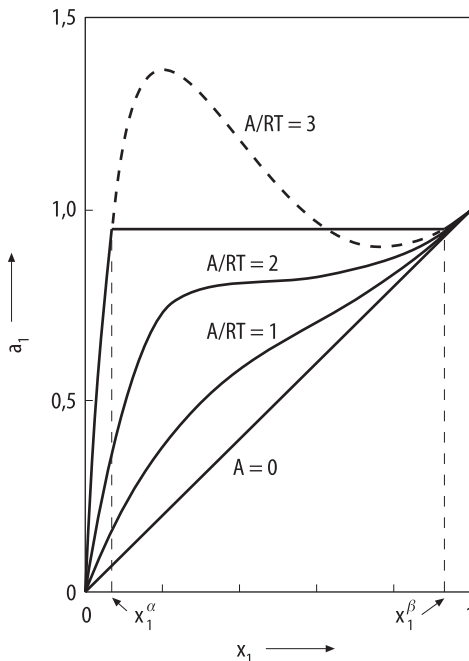


Abb. 4.2-5. Schematischer Verlauf der Aktivität von Komponente 1 in einer binären Mischung, die dem Potterschen Ansatz $G_m^{ex} = A x_1 x_2$ genügt. Für sie gilt $\ln a_1 = \ln x_1 + (A/RT) \cdot x_2^2$. Die Isothermen entsprechen verschiedenen Werten von A/RT

die dem Porterschen Modell genügt. Nach den Gln. (3.4-16) und (3.4-68a) gilt

$$\ln a_1 = \ln(\gamma_1 x_1) = \ln \gamma_1 + \ln x_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 + \ln x_1, \quad (4.2-13)$$

so daß die eingetragenen Isothermen verschiedenen $\frac{A}{RT}$ -Werten entsprechen. Für $\frac{A}{RT} < 2$ ist eine einzige Phase stabil. Für $\frac{A}{RT} > 2$ zeigt a_1 ein Maximum und Minimum; die Mischung ist instabil und zerfällt in zwei flüssige Phasen α und β der Konzentrationen x_1^α und x_1^β . Wenn $\frac{A}{RT} = 2$ ist, fallen Maximum und Mini-

mum zusammen. Dies entspricht dem kritischen Punkt, die zugehörige Temperatur ist die kritische Entmischungstemperatur. Eine Entmischung tritt daher in Systemen auf, die große positive A-Werte haben, das sind Systeme mit stark positiver Abweichung vom Raoult'schen Gesetz.

Die in Abb. 4.2-5 eingetragenen Konzentrationen x_1^α und x_1^β können nicht aus dem Aktivitätenverlauf abgelesen werden, sondern müssen separat aus Gleichgewichtsberechnungen, die Inhalt von Abschn. 4.2.4 sind, gewonnen werden. Das Instabilitätskriterium gibt nämlich nur die mathematische Bedingung dafür an, ob eine Mischung stabil oder instabil ist, macht aber keine Aussagen über die Konzentrationen der miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen.

Abbildung 4.2-6 belegt den Konzentrationsverlauf der Aktivität mit experimentellen Daten für Mischungen von Wasser mit verschiedenen Alkoholen. Nur Butanol zeigt bei der angegebenen Temperatur eine Mischungslücke, die anderen Alkohole sind vollständig mit Wasser mischbar.

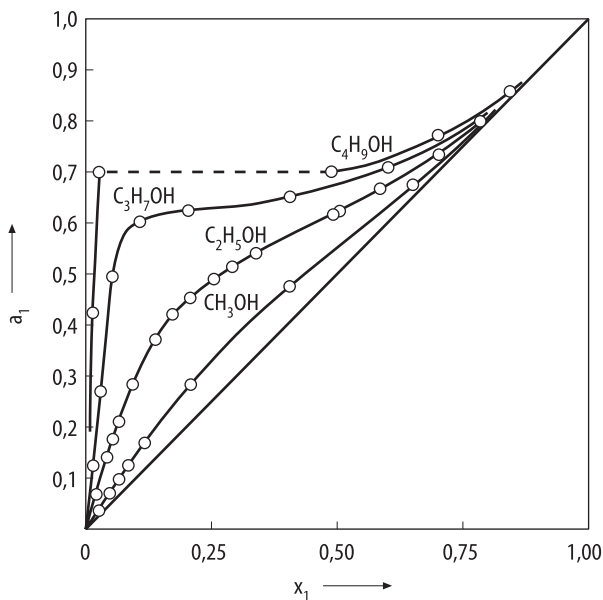


Abb. 4.2-6. Aktivität a_1 der Alkohol-Komponente in Abhängigkeit des Molbruches x_1 in wässrigen Alkohol-Lösungen bei 25 °C (Butler et al. 1933). Das System Butanol/Wasser weist eine deutliche Mischungslücke auf, die anderen Alkohole sind vollständig mit Wasser mischbar

Zur Verdeutlichung der Instabilitätskriterien haben wir der Einfachheit halber zunächst solche Mischungen diskutiert, deren freie Exzeßenthalpien durch den Porterschen Ansatz beschrieben werden können. Es lassen sich die Kriterien aber ebenso auf andere G^{ex} -Modelle anwenden und daraus die kritischen Entmischungstemperaturen und die zugehörigen Zusammensetzungen der Mischungen berechnen. Für die Wilson-Gleichung führt die Instabilitätsanalyse zu dem

Ergebnis, daß es keine Parameterkombination gibt, für die $\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2}\right)_{T,p} < 0$ ist, d. h.

daß keine Entmischung auftritt. Dies entspricht der Aussage in Abschn. 3.4.10, wonach die Wilson-Gleichung keine Systeme mit Mischungslücke und daher keine Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte beschreiben kann.

Phasendiagramm mit oberer kritischer Entmischungstemperatur

Abschließend wollen wir ein Phasendiagramm mit Mischungslücke diskutieren und wählen als Beispiel das des Systems Wasser/Phenol mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur (s. Abb. 4.2-7). Zum Verständnis des Diagramms betrachten wir reines Wasser bei 25 °C, dem wir schrittweise Phenol beimischen. Bei nicht zu großen Mengen löst sich alles Phenol im Wasser, und es bildet sich eine homogene Mischphase. Überschreitet man eine gewisse Konzentration x_2^α an Phenol (hier etwa 0,02), so kann das Wasser das Phenol nicht mehr lösen, und es bildet sich eine zweite Phase aus mit der Konzentration x_2^β (hier etwa 0,32). Im Gleichgewicht liegen also zwei Phasen, eine wasserreiche α - und eine im Vergleich dazu phenolreiche β -Phase, vor: über die untere phenolreiche Phase ist die wasserreiche Phase geschichtet. Die Zusammensetzungen beider Phasen

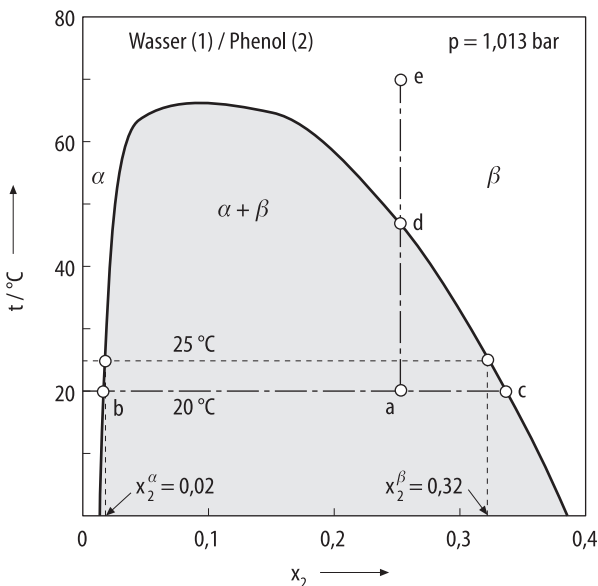


Abb. 4.2-7. Mischungslücke für das System Wasser(1)/Phenol(2) bei $p = 1.013 \text{ bar}$. (Die Konoden und die Punkte a bis e beziehen sich auf Beispiel 4.2-1)

sind durch die Löslichkeitsgrenze definiert. Fügt man dem heterogenen Gemenge weiter Phenol hinzu, so bleiben die zwei Phasen bestehen, ihre Konzentrationen ändern sich nicht, da sie durch die durch die Löslichkeitskurve angegebenen Werte festgelegt sind. Allerdings ändert sich das Mengenverhältnis der beiden Phasen zueinander gemäß dem Hebelgesetz: Mit zunehmender Menge an Phenol nimmt auch der Anteil der phenolreichen Phase zu auf Kosten der wasserreichen Phase. Überschreitet man bei weiterer Zugabe von Phenol die Löslichkeitsgrenze bei x_2^β , so verschwindet die wasserreiche Phase und löst sich in der phenolreichen, sodaß nur noch eine homogene Mischphase vorliegt. Innerhalb der Löslichkeitsgrenze liegt also das Zweiphasengebiet, außerhalb der Bereich der homogenen Mischphasen. Das Diagramm läßt erkennen, daß die gegenseitigen Löslichkeiten mit der Temperatur zunehmen und in der oberen kritischen Entmischungstemperatur konvergieren. Oberhalb dieser Temperatur sind Wasser und Phenol in beliebigen Verhältnissen mischbar.

Auf Phasendiagramme mit Mischungslücke lassen sich die Gibbssche Phasenregel und das Hebelgesetz in gleicher Weise anwenden wie auf Dampfdruck- oder Siedediagramme idealer und nichtidealer Systeme. Dort stehen flüssige Phase und Dampfphase im Gleichgewicht, bei Phasendiagrammen mit Mischungslücken zwei flüssige Phasen.

Beispiel 4.2-1:

Man stelle eine Mischung aus Wasser(1) und Phenol(2) der Zusammensetzung $x_2 = 0.25$ bei 20 °C und 1.013 bar her. Diese werde bis 70 °C aufgewärmt. Beschreiben Sie anhand von Abb. 4.2-7 die durchlaufenen Zustände der Mischung (Anzahl, Zusammensetzungen und Mengenverhältnisse der vorliegenden Phasen).

Lösung: Bei 20 °C liegt die Mischung der Zusammensetzung $x_2 = 0.25$ im Zweiphasengebiet (Punkt a), d.h. es liegen zwei Phasen übereinandergeschichtet vor: die wasserreiche (α) der Zusammensetzung $x_2^\alpha = 0.02$ (Punkt b) und die phenolreiche (β) der Zusammensetzung $x_2^\beta = 0.33$ (Punkt c). Aus dem Hebelgesetz Gl. (4.1-18a) folgt das Mengenverhältnis

$$\frac{n^\alpha}{n^\beta} = \frac{x_2^\beta - x_2}{x_2 - x_2^\alpha} = \frac{0.33 - 0.25}{0.25 - 0.02} = 0.35 .$$

Bei Erwärmen der Mischung nimmt der Anteil der α -Phase ab zugunsten der β -Phase, und die Konzentrationen der beiden Phasen ändern ihre Werte gemäß dem Verlauf der Löslichkeitsgrenze. Bei 48 °C ist die Löslichkeitsgrenze erreicht (Punkt d), d.h. es liegt nur noch die β -Phase mit der Ausgangskonzentration $x_2 = 0.25$ vor. Erwärmt man weiter auf 70 °C (Punkt e), so ändert sich nichts an der Anzahl und Zusammensetzung der Phase.

4.2.2

Nernstscher Verteilungssatz

Wir wollen das Gleichgewicht zweier nicht miteinander mischbarer Flüssigkeiten, zwischen denen sich eine dritte Komponente verteilt, behandeln. Dies ist die Situation bei der Extraktion, bei der eine Komponente aus einer Lösung mit Hilfe eines Lösungsmittels extrahiert wird.

Ein Flüssigkeitsgemisch, das einen Stoff (Komponente 2) in geringen Mengen gelöst enthält, wird mit einem Lösungsmittel ausgeschüttelt, das mit dem ersten nicht mischbar sein soll. Es entstehen zwei Phasen (α und β) (s. Abb. 4.2-1). Die gelöste Komponente verteilt sich zwischen diesen beiden Phasen, wobei die sich im Gleichgewicht einstellenden Konzentrationen x_2^α und x_2^β i. a. unterschiedlich sind. In Abb. 4.2-8 ist das Verteilungsgleichgewicht schematisch dargestellt.

Aussagen über die Gleichgewichtskonzentrationen gewinnen wir aus der Bedingung für thermodynamisches Gleichgewicht, daß das chemische Potential der gelösten Komponente in beiden Phasen gleich ist oder – gleichbedeutend – die Fugazitäten f_2^α und f_2^β der Komponente 2 in beiden Phasen übereinstimmen:

$$f_2^\alpha = f_2^\beta \quad (4.2-14)$$

Die Fugazitäten sind gemäß den Gln. (3.4-13) und (3.4-16)) durch

$$f_2^\alpha = x_2^\alpha \gamma_2^\alpha f_2^{\alpha+} \quad (4.2-15a)$$

$$f_2^\beta = x_2^\beta \gamma_2^\beta f_2^{\beta+} \quad (4.2-15b)$$

definiert, wobei γ_2^α und γ_2^β die Aktivitätskoeffizienten sowie $f_2^{\alpha+}$ und $f_2^{\beta+}$ die Standardfugazitäten der Komponente 2 in der Phase α bzw. β darstellen. Wird für beide Phasen der gleiche Standardzustand gewählt, so gilt $f_2^{\alpha+} = f_2^{\beta+}$ und die Gleichgewichtsbedingung Gl. (4.2-14) vereinfacht sich zu

$$x_2^\alpha \gamma_2^\alpha = x_2^\beta \gamma_2^\beta \quad (4.2-16)$$

Das sich einstellende Konzentrationsverhältnis hängt also von dem Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten ab:

$$\frac{x_2^\alpha}{x_2^\beta} = \frac{\gamma_2^\beta}{\gamma_2^\alpha} \quad (4.2-17)$$

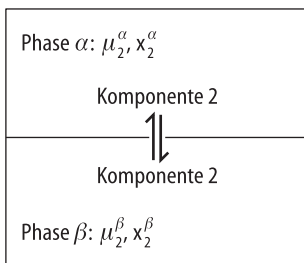


Abb. 4.2-8. Verteilung der Komponente 2 zwischen den nicht mischbaren Phasen α und β . Im Gleichgewicht stimmen die chemischen Potentiale der Komponente 2 in den Phasen überein, $\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$, und für die Konzentrationen der Komponente 2 in den Phasen, x_2^α und x_2^β , gilt $x_2^\alpha/x_2^\beta = K$, K = Verteilungskoeffizient

Das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen verhält sich umgekehrt wie das der Aktivitätskoeffizienten.

Wenn beide Phasen ideales Verhalten zeigen, ist $\gamma_2^\alpha = \gamma_2^\beta = 1$. Dann liegt Komponente 2 in gleichen Konzentrationen in den Phasen vor. Solche Flüssigkeiten sind daher für eine Extraktion nicht geeignet.

Für nichtideale Mischphasen lassen sich mit Hilfe der empirischen Ansätze für die Aktivitätskoeffizienten aus Abschn. 3.4 analytische Ausdrücke für γ_2^α und γ_2^β in Abhängigkeit von der Konzentration in Gl. (4.2-17) einsetzen und daraus das Konzentrationsverhältnis für die Verteilung der Komponente auf die beiden Phasen berechnen. Falls die Konzentrationen der gelösten Komponente in den Lösungsmitteln ausreichend gering sind, so daß das Henrysche Gesetz Gl. (3.4-12) erfüllt ist, gilt für die Fugazitäten

$$f_2^\alpha = H_{2,\alpha} x_2^\alpha \quad (4.2-18a)$$

$$f_2^\beta = H_{2,\beta} x_2^\beta \quad (4.2-18b)$$

Hierin sind $H_{2,\alpha}$ und $H_{2,\beta}$ die Henry-Konstanten für die Lösung der Komponente 2 in der Phase α bzw. β . Dann lautet die Gleichgewichtsbedingung Gl. (4.2-14)

$$H_{2,\alpha} x_2^\alpha = H_{2,\beta} x_2^\beta$$

woraus

$$\frac{x_2^\alpha}{x_2^\beta} = \frac{H_{2,\beta}}{H_{2,\alpha}}$$

folgt. Das Verhältnis der Molenbrüche verhält sich also umgekehrt wie das der Henry-Konstanten. Da letztere nicht von der Konzentration sondern nur von der Temperatur und – in geringem Maße – vom Druck abhängen, hängt ihr Quotient auch nur von Temperatur und Druck ab. Für hinreichend kleine Konzentrationen, für die das Henrysche Gesetz gilt, ist $\frac{x_2^\alpha}{x_2^\beta}$ also konstant, unabhängig von der der Konzentration:

$$\boxed{\frac{x_2^\alpha}{x_2^\beta} = K} \quad (4.2-19)$$

Die Konstante K heißt *Verteilungskoeffizient*, Gl. (4.2-19) *Nernstscher Verteilungssatz*.

Statt der Molenbrüche werden häufig die Molaritäten c_2^α und c_2^β als Konzentrationseinheiten verwendet. Diese lassen sich aus x_2^α nach der in Tab. 3.1-1 angeführten Relation

$$c_2^\alpha = \frac{\rho^\alpha x_2^\alpha}{M_1^\alpha + x_2^\alpha (M_2 - M_1^\alpha)}$$

Tabelle 4.2-1. Nernstsche Verteilungskoeffizienten im Fall ideal verdünnter Lösungen (Quelle: D'Ans-Lax 1998)

| Stoff | Phase α | Phase β | t/°C | $K' = c^\alpha/c^\beta$ |
|------------|----------------|-----------------------|------|-------------------------|
| Jod | Wasser | Benzol | 20 | 0.00272 |
| Jod | Wasser | Chloroform | 25 | 0.0074 |
| Jod | Wasser | Tetrachlorkohlenstoff | 20 | 0.0132 |
| Jod | Wasser | Kohlenstoffdisulfid | 25 | 0.00172 |
| Aceton | Wasser | Benzol | 25 | 1.113 |
| Aceton | Wasser | Chloroform | 25 | 0.19 |
| Phenol | Wasser | Benzol | 25 | 0.433 |
| Phenol | Wasser | Tetrachlorkohlenstoff | 25 | 2.04 |
| Ammoniak | Wasser | Chloroform | 25 | 24.1 |
| Ethanol | Wasser | Tetrachlorkohlenstoff | 25 | 41.8 |
| Essigsäure | Wasser | Diethylether | 25 | 2.17 |

berechnen, wobei M_1^α die Molmasse der Lösungsmittelkomponente der α -Phase, M_2 die Molmasse des gelösten Stoffes und ρ^α die Dichte der Phase α sind. Eine analoge Gleichung gilt für die β -Phase. Für kleine Konzentrationen x_2^α und x_2^β kann der zweite Term im Nenner vernachlässigt werden, und es wird

$$c_2^\alpha = \frac{\rho^\alpha x_2^\alpha}{M_1^\alpha}$$

Bildet man das Verhältnis der Molaritäten, so erhält man wieder eine von der Konzentration unabhängige Konstante K' , die sich allerdings in ihrem Wert von dem des Verteilungskoeffizienten K unterscheidet:

$$\frac{c_2^\alpha}{c_2^\beta} = \frac{x_2^\alpha}{x_2^\beta} \frac{\rho^\alpha M_1^\beta}{\rho^\beta M_1^\alpha} = K \frac{\rho^\alpha M_1^\beta}{\rho^\beta M_1^\alpha} = K' \quad (4.2-20)$$

Der Koeffizient K ist von System zu System verschieden und hängt von den Mischungseigenschaften der Phasen α und β ab. Die Extraktion einer Substanz aus einer flüssigen Mischphase ist umso effizienter, je höher der Verteilungskoeffizient dieser Substanz für das System Mischphase/Lösungsmittel ist. Tabelle 4.2-1 enthält Werte für den Verteilungskoeffizienten K' einiger ausgewählter Systeme für hinreichend kleine Konzentrationen.

Die Extraktion kann in einfacher Weise, wie in Abb. 4.2-1 dargestellt, durch Ausschütteln erfolgen. Eine gewünschte Endkonzentration läßt sich durch wiederholtes Ausschütteln mit dem Lösungsmittel erreichen, wobei zu bedenken ist, daß ein mehrmaliges Ausschütteln mit jeweils kleinen Lösungsmittelmengen zu einem besseren Extraktionsergebnis führt als ein einziges Ausschütteln mit dem einmal zugeführten Gesamtvolumen.

Beispiel 4.2-2:

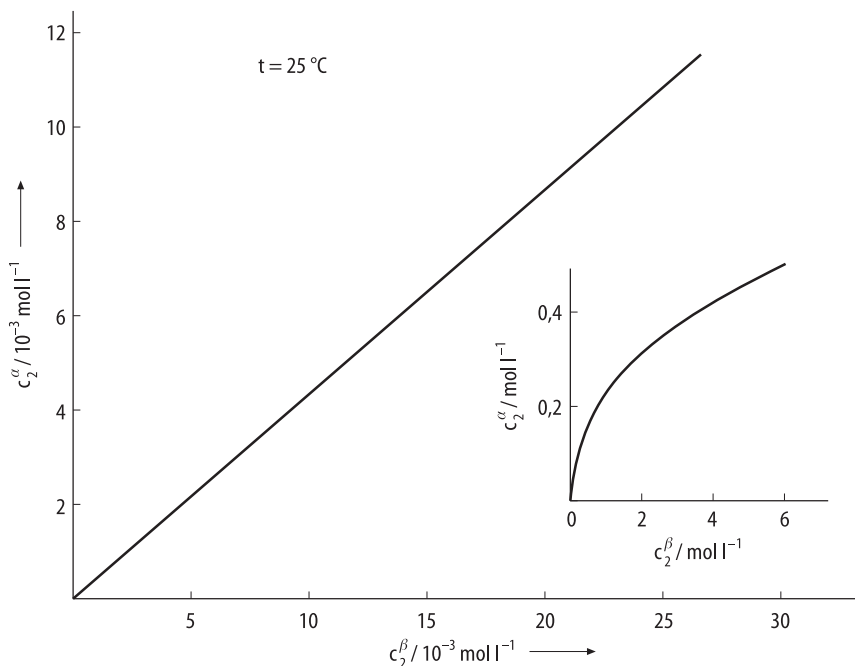
Für die Verteilung von Phenol zwischen den nichtmischbaren Phasen Wasser (α) und Benzol (β) wurden für 25 °C die Gleichgewichtszusammensetzungen c_2^α und c_2^β [mol l⁻¹] gemessen. Sie entsprechen den in der Abbildung dargestellten Verläufen. (Das eingefügte Diagramm für höhere Konzentrationen soll verdeutlichen, daß der Nernstsche Verteilungssatz nur für hinreichend kleine Konzentrationen erfüllt ist.)

- (a) Bestimmen Sie die Verteilungskoeffizienten $K' = \frac{c_2^\alpha}{c_2^\beta}$ und $K = \frac{x_2^\alpha}{x_2^\beta}$ für verdünnte Lösungen.
- (b) 1 l einer wäßrigen 1 g Phenol enthaltenden Lösung werde zweimal mit je 50 ml Benzol bei 25 °C ausgeschüttelt. Wieviel Phenol enthält die Lösung danach?

Gegeben seien die Molmassen $M_1^\alpha = 18.02$ g mol⁻¹, $M_1^\beta = 78.1$ g mol⁻¹ und die Dichten $\rho^\alpha = 0.998$ g cm⁻³, $\rho^\beta = 0.885$ g cm⁻³.

Lösung: (a) Den Verteilungskoeffizienten K' erhalten wir direkt als Steigung der Geraden zu $K' = 0.431$. Der auf den Molenbruch als Konzentrationseinheit bezogene Koeffizient K folgt aus Gl. (4.2-20) zu

$$K = K' \frac{\rho^\beta M_1^\alpha}{\rho^\alpha M_1^\beta} = 0.431 \frac{0.885 \cdot 18.02}{0.998 \cdot 78.1} = 0.0882$$

**Beispiel 4.2-2**

Der Molenbruch von Phenol ist in Benzol mehr als das Zehnfache des Wertes in Wasser.

(b) $m_0 = 1$ g sei die anfänglich in Wasser enthaltene Menge an Phenol. Nach einmaligem Ausschütteln mit Benzol hat sich ein Teil Phenol aus der wäßrigen Lösung in Benzol gelöst. Im Gleichgewichtszustand sei m_1 die Menge Phenols, die noch in 1 l Wasser enthalten ist, und die Menge $(m_0 - m_1)$ an Phenol liegt nun in 50 ml Benzol vor. Die Gleichgewichtskonzentrationen sind demnach

$$c_2^\alpha = \frac{m_1/M_2}{V^\alpha} \quad \text{und} \quad c_2^\beta = \frac{(m_0 - m_1)/M_2}{V^\beta}$$

wobei M_2 die Molmasse von Phenol ist, V^α und V^β die Volumina der Wasser- bzw. Benzol-Phase. Der Nernstsche Verteilungssatz lautet nun

$$K' = \frac{c_2^\alpha}{c_2^\beta} = \frac{m_1/V^\alpha}{(m_0 - m_1)/V^\beta}.$$

Die Gleichung wird nach der Unbekannten m_1 aufgelöst:

$$m_1 = \frac{m_0}{1 + \frac{V^\beta}{V^\alpha K'}}$$

Nach Einsetzen der Werte folgt

$$m_1 = \frac{1 \text{ g}}{1 + \frac{50}{1000 \cdot 0.431}} = 0.90 \text{ g}$$

Nach einmaligem Ausschütteln sind also noch 0.90 g Phenol in der wäßrigen Lösung. Wird 1 l dieser Lösung ein zweites mal mit 50 ml Benzol ausgeschüttelt, so sei die dann noch enthaltene Menge Phenol in Wasser m_2 . Man berechne m_2 analog der vorherigen Rechnung nach der Gleichung

$$m_2 = \frac{m_1}{1 + \frac{V^\beta}{V^\alpha K'}} = \frac{0.9 \text{ g}}{1 + \frac{50}{1000 \cdot 0.431}} = 0.81 \text{ g}$$

Nach zweimaligem Ausschütteln enthält die Lösung noch 0.81 g Phenol.

Wenn man wiederholt k -mal nacheinander mit jeweils derselben Menge Benzol V^β ausschüttelt, so gilt für die nach der k -ten Extraktion in der Raffinatphase enthaltenen Menge

$$m_k = \frac{m_0}{\left(1 + \frac{V^\beta}{V^\alpha K'}\right)^k}$$

Sie ist geringer, als wenn man einmal mit dem k -fachen Volumen kV^β ausschüttelt.

Im folgenden wollen wir die Verteilung einer Komponente zwischen nicht-mischbaren Flüssigkeiten für Konzentrationen, die außerhalb des Gültigkeitsbereichs des Henryschen Gesetzes liegen, berechnen. Nehmen wir an, das Mischungsverhalten der gelösten Komponente in den beiden Lösungsmitteln lasse sich durch den Porterschen Ansatz beschreiben. Dann gilt nach Gl. (3.4-68b) für die Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten der Komponente 2 in der Phase α

$$RT \ln \gamma_2^\alpha = A^\alpha (1 - x_2^\alpha)^2$$

und in Phase β

$$RT \ln \gamma_2^\beta = A^\beta (1 - x_2^\beta)^2$$

wobei die Parameter A^α und A^β i. a. unterschiedliche Werte annehmen. Setzen wir diese Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten in Gl. (4.2-17) und Gl. (4.2-19) ein, so folgt

$$\begin{aligned} K = \frac{x_2^\alpha}{x_2^\beta} &= \frac{\gamma_2^\beta}{\gamma_2^\alpha} = \exp \left[A^\beta \frac{(1 - x_2^\beta)^2}{RT} \right] \exp \left[-A^\alpha \frac{(1 - x_2^\alpha)^2}{RT} \right] \\ &= \exp \left[A^\beta \frac{(1 - x_2^\beta)^2}{RT} - A^\alpha \frac{(1 - x_2^\alpha)^2}{RT} \right] \end{aligned} \quad (4.2-21)$$

K ist also konzentrationsabhängig und der Nernstsche Verteilungssatz nicht erfüllt.

Im Grenzfall unendlicher Verdünnung ($x_2 \rightarrow 0$) geht Gl. (4.2-21) über in

$$K = \exp \left[\frac{A^\beta - A^\alpha}{RT} \right] \quad (4.2-22)$$

Da die Parameter A^α und A^β nicht von der Konzentration abhängen, ist K unabhängig von der Konzentration und Gl. (4.2-22) ist eine Formulierung des Nernstschen Satzes.

Häufig werden Abweichungen von dem Nernstschen Verteilungssatz beobachtet, obwohl die Konzentrationen der Komponenten in den beiden Phasen hinreichend klein sind. Der Grund hierfür können Dissoziation und Hydratisierung von Elektrolyten in Wasser oder Assoziationen organischer Säuren in nichtpolaren Lösungsmitteln sein. In diesen Fällen ist neben dem Verteilungsgleichgewicht der Komponenten zwischen den Phasen das chemische Gleichgewicht der Dissoziations- oder Dimerisierungsreaktion in der Lösungsmittelphase zu berücksichtigen, was zu konzentrationsabhängigen Verteilungskoeffizienten führt. Da die Theorie der Elektrolytlösungen im Rahmen dieses Buches nicht behandelt wird, wird für diesen Themenkomplex auf weiterführende Literatur verwiesen (Prausnitz et al. 1999).

Verteilungskoeffizienten in unterschiedlichen Systemen, auch für Konzentrationen außerhalb des Gültigkeitsbereichs des Henryschen Gesetzes, sind in D'Ans-Lax 1998 tabelliert.

4.2.3

Phasengleichgewichte in ternären Systemen

Im vorangegangenen Abschnitt sind wir davon ausgegangen, daß die beiden Lösungsmittelkomponenten nicht mischbar sind, so daß bei der Verteilung einer Komponente zwischen den beiden Phasen zwei binäre Mischphasen entstehen. Wir wollen nun die Voraussetzung der Nichtmischbarkeit fallen lassen und Flüssigkeiten betrachten, die mehr oder weniger löslich ineinander sind. Die beiden Phasen stellen dann ternäre Mischungen dar, von denen jede die beiden Lösungsmittelkomponenten und die gelöste Komponente enthält. Wir wollen nun zeigen, wie solche Gleichgewichte in Phasendiagrammen veranschaulicht werden können.

Binode und Konode im ternären Phasendiagramm

Als Beispiel betrachten wir das System Chloroform/Wasser/Essigsäure ($\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$), dessen Phasendiagramm für feste Werte von Temperatur und Druck in Abb. 4.2-9 dargestellt ist. Unter den angegebenen Bedingungen für Druck und Temperatur sind Wasser mit Essigsäure und Essigsäure mit Chloroform jeweils über den gesamten Konzentrationsbereich mischbar, aber das binäre System Chloroform/Wasser weist eine Mischungslücke auf, die im Diagramm auf der zugehörigen Dreiecksseite eingetragen ist (Punkte a_1 und a_2). Wasser/Chloroform-Mischungen mit Konzentrationen außerhalb der Mischungslücke (links von a_1 oder rechts von a_2), liegen als homogene Phasen vor. Bei der Mischung geeigneter Mengen von Chloroform mit Wasser, so daß die Konzentration in der Mischungslücke liegt (z. B. bei Punkt a_0), zerfällt das Gemisch in zwei Phasen, eine chloroformreiche und eine wasserreiche (entsprechend den Punkten a_1 und a_2). Gibt man ausgehend von der Konzentration a_0 im Zweiphasengebiet als dritte Komponente schrittweise Essigsäure hinzu, so wandert die Gesamtzusammensetzung entlang der Geraden, die von der Konzentration der binären Mischung (a_0) zum Essigsäure-Eckpunkt führt. Bei Zugabe von Essigsäure bleiben zunächst zwei Phasen bestehen, aber sie enthalten nun auch Essigsäure. Die Konzentrationen der beiden miteinander im Gleichgewicht stehenden ternären Phasen werden durch eine Gerade, die sog. *Konode*, verbunden, wobei die Mengenverhältnisse der beiden Phasen nach dem Hebelgesetz bestimmt werden können. Gibt man weiterhin Essigsäure hinzu, so ändern sich die Zusammensetzungen und Mengenverhältnisse der beiden Phasen. Die Gleichgewichtskonzentrationen (b_1 und b_2 , c_1 und c_2 usw.) liegen auf der Gleichgewichtskurve, der sog. *Binode* oder *Binodalkurve* oder *Löslichkeitskurve*. Die sie verbindenden Konoden verlaufen i. a. weder parallel zur Dreiecksseite Wasser/Chloroform noch parallel zueinander, da sich Essigsäure in unterschiedlichem Maße in den beiden Phasen löst. Überschreitet man durch weitere Zugabe von Essigsäure die Binode (Punkt e), so bildet sich eine einzige homogene Phase aus. Außerhalb der Binode liegt also das Einphasengebiet, innerhalb das Zweiphasengebiet. Der Punkt, in dem die immer kürzer werdenden Konoden zu einem Punkt zusammenschrumpfen, heißt *kritischer Punkt* (Punkt C). Der linke

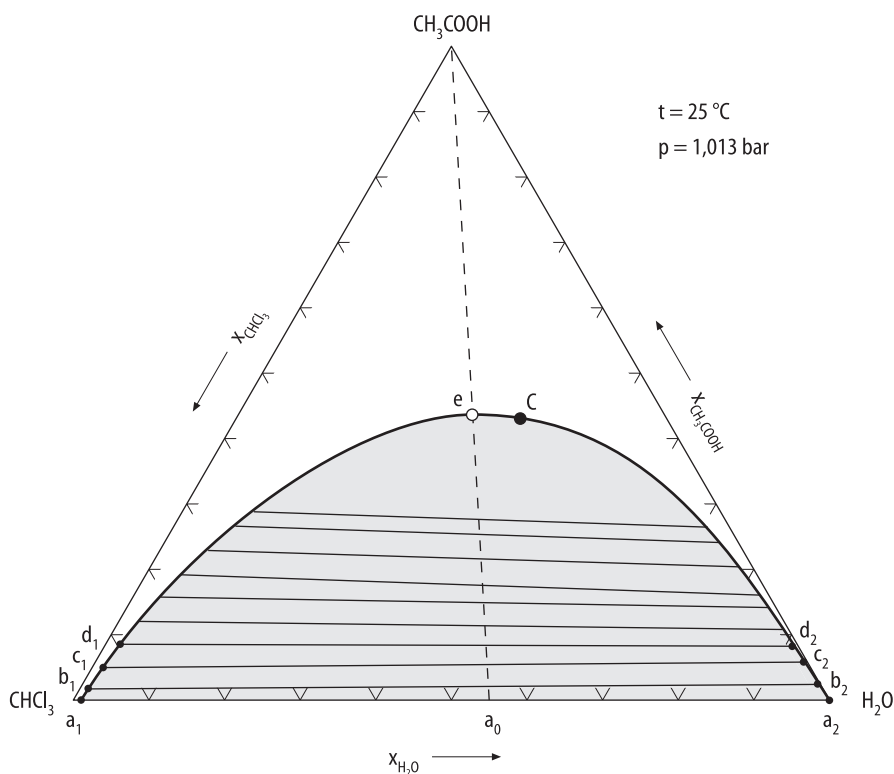


Abb. 4.2-9. Phasendiagramm des Systems Chloroform/Wasser/Essigsäure bei 25 °C und 1.013 bar (nach Messungen von Othmer und Ping 1960). Die Binode a_1Ca_2 schließt das Zweiphasengebiet (getönt) ein, und die Endpunkte der Konoden b_1b_2 , c_1c_2 etc. geben die Konzentrationen der miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen an. Die gestrichelte Gerade entspricht Mischungen mit konstantem Mengenverhältnis an Chloroform zu Wasser (hier: $x_{\text{CHCl}_3}/x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.45/0.55 = 0.818$). C ist der kritische Punkt

Ast der Binode, a_1C , gibt die Zusammensetzung der chloroformreichen Phase, der rechte Ast, a_2C , die Zusammensetzung der wasserreichen Phase an. Den Verlauf der Binode und die Lage der Konoden und des kritischen Punktes erhält man aus Phasengleichgewichtsberechnungen (s. Abschn. 4.2.4). Hieraus lassen sich für eine gegebene Gesamtzusammensetzung einer Mischung die Zusammensetzungen und mit Hilfe des Hebelgesetzes die Mengenverhältnisse der miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen berechnen.

Wir wollen nun die Gibbsche Phasenregel auf das ternäre Phasendiagramm anwenden. Nach der Gibbschen Phasenregel ist die Zahl der Freiheitsgrade durch Gl. (4.1-16) gegeben:

$$F = K + 2 - P.$$

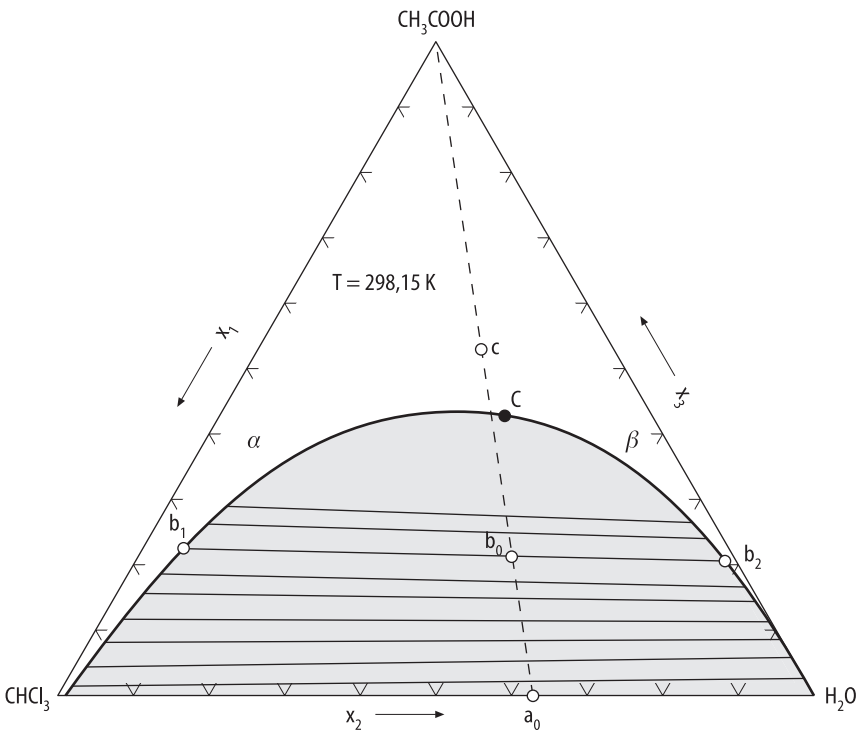
Die binäre Mischung ($K = 2$) der Konzentration a_0 liegt innerhalb des Zweiphasengebietes ($P = 2$), so daß für sie $F = 2$ ist. Sind Druck und Temperatur vor-

gegeben ($T = 298.15 \text{ K}$, $p = 1.013 \text{ bar}$ für das Phasendiagramm der Abb. 4.2-9), so bleiben keine weiteren Freiheitsgrade mehr: die Konzentrationen der Phasen als Endpunkte der Konoden sind durch ihre Lage auf der Binode festgelegt.

Für ternäre Mischungen ($K = 3$) ist $F = 5 - P$. Für Mischungen innerhalb des Zweiphasengebietes ($P = 2$) ist $F = 3$. Außer Druck und Temperatur läßt sich zusätzlich eine weitere Variable, z.B. die Konzentration innerhalb des Zweiphasengebietes frei variieren, ohne daß das Zweiphasengebiet verlassen wird. Für Mischungen im Einphasengebiet ($P = 1$) ist $F = 4$. Neben Druck und Temperatur sind zwei Konzentrationsvariable frei wählbar.

Beispiel 4.2-3:

Wir betrachten das System Chloroform (1)/Wasser (2)/Essigsäure (3) bei 25°C der Abb. 4.2-9. Aus einer binären Mischung aus 100 cm^3 Chloroform und 37 cm^3 Wasser werden zwei ternäre Mischungen hergestellt, indem im einen Fall 48 cm^3 , im anderen Fall 155 cm^3 Essigsäure hinzugegeben werden. Geben Sie für die binäre und die beiden ternären Mischungen jeweils die Gesamtzusammensetzungen der Mischungen, die Anzahl, Zusammensetzungen und Mengenverhältnisse der vorliegenden Phasen an. Wenden Sie auf die Mischungen die Gibbssche Phasenregel an.



Beispiel 4.2-3

Gegeben sind die Dichten der Reinstoffe $\rho_1 = 1.489 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_2 = 0.998 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_3 = 1.049 \text{ g cm}^{-3}$. Die Molmassen entnehme man Tabelle A.4-4.

Lösung: Wir betrachten zunächst die binäre Mischung. Mit den Molmassen

$$M_1 = 119.38 \text{ g mol}^{-1} \quad \text{und} \quad M_2 = 18.02 \text{ g mol}^{-1}$$

werden die Molzahlen der Komponenten nach Gl. (3.1-1) berechnet

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{1.489 \text{ g cm}^{-3} 100 \text{ cm}^3}{119.38 \text{ g mol}^{-1}} = 1.247 \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{0.998 \text{ g cm}^{-3} 37 \text{ cm}^3}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} = 2.049 \text{ mol}$$

und daraus nach Gl. (3.1-3) die Molenbrüche der Komponenten

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{1.247}{3.296} = 0.378$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{2.049}{3.296} = 0.622$$

Diese Zusammensetzung (Punkt a_0) liegt innerhalb des Zweiphasengebietes, so daß die Mischung in zwei Phasen α (chloroformreich) und β (wasserreich) zerfällt, deren Konzentrationen auf der binären Randlinie für Chloroform/Wasser abzulesen sind:

$$x_1^\alpha = 0.99 \quad x_2^\alpha = 0.01$$

$$x_1^\beta \approx 0.001 \quad x_2^\beta \approx 0.999$$

Wir fügen dieser Mischung 48 cm^3 Essigsäure ($M_3 = 60.05 \text{ g mol}^{-1}$) hinzu, entsprechend

$$n_3 = \frac{1.049 \text{ g cm}^{-3} 48 \text{ cm}^3}{60.05 \text{ g mol}^{-1}} = 0.839 \text{ mol}$$

Die Gesamtzusammensetzung des ternären Gemisches ist nun

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3} = \frac{1.247}{4.135} = 0.302$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3} = \frac{2.049}{4.135} = 0.496$$

$$x_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3} = \frac{0.839}{4.135} = 0.203$$

Sie entspricht Punkt b_0 im Dreiecks-Diagramm und liegt im Zweiphasengebiet. Diese Mischung zerfällt daher in zwei Phasen mit den durch die Binode gegebenen Konzentrationen bei den Endpunkten b_1 und b_2 der Konode. Wir lesen aus dem Diagramm folgende Werte ab:

$$\text{Punkt } b_1: \quad x_1^\alpha = 0.71 \quad x_2^\alpha = 0.06 \quad x_3^\alpha = 0.23$$

$$\text{Punkt } b_2: \quad x_1^\beta = 0.02 \quad x_2^\beta = 0.78 \quad x_3^\beta = 0.20$$

Die zweite Mischung enthält 155 cm^3 Essigsäure, entsprechend

$$n_3 = \frac{1.409 \text{ g cm}^{-3} \cdot 154 \text{ cm}^3}{60.05 \text{ g mol}^{-1}} = 3.637 \text{ mol. Daher ist die Gesamtzusammensetzung}$$

$$x_1 = \frac{1.247}{6.933} = 0.180$$

$$x_2 = \frac{2.049}{6.933} = 0.296$$

$$x_3 = \frac{3.637}{6.933} = 0.525$$

Der zugehörige Punkt c liegt im Einphasengebiet des Phasendiagramms. Somit liegt die Mischung als homogene Phase vor.

Man beachte, daß die Punkte a_0 , b_0 und c auf der Geraden liegen, die von der Zusammensetzung der binären Mischung zum Essigsäure-Eckpunkt führt.

Die Mengenverhältnisse der im Gleichgewicht vorliegenden Phasen werden mit dem Hebelgesetz berechnet. Für die Ausgangszusammensetzung a_0 gilt nach Gl. (4.1-18a)

$$\frac{n^\alpha}{n^\beta} = \frac{x_2^\beta - x_{2,0}}{x_{2,0} - x_2^\alpha} = \frac{0.999 - 0.622}{0.622 - 0.01} = 0.616$$

Für die ternäre Mischung b_0 lesen wir aus dem Phasendiagramm die Strecken

auf den Konoden ab und erhalten als Verhältnis $\frac{b_2 b_0}{b_0 b_1}$:

$$\frac{n^\alpha}{n^\beta} = 0.673$$

Nach der Gibbsschen Phasenregel ist für die binäre Mischung a_0 im Zweiphasengebiet die Zahl der Freiheitsgrade $F = 2$. Für den Zustandspunkt b_0 der ternären Mischung im Zweiphasengebiet ist $F = 3$, und für die ternäre Mischung c im Einphasengebiet ist $F = 4$.

Extraktionsverlauf im ternären Phasendiagramm

Anhand des Systems Chloroform(1)/Wasser(2)/Essigsäure(3) wollen wir nun den Verlauf der Extraktion von Essigsäure aus einer Essigsäure/Chloroform-Mischung mit Wasser als Extraktionsmittel verfolgen (s. Abb. 4.2-10).

Wir gehen von einer binären Chloroform/Essigsäure-Mischung mit dem Essigsäure-Molenbruch $x_3 = 0.33$ aus (Punkt a). Fügen wir Wasser hinzu, so erhalten wir ein ternäres System, dessen Zusammensetzung auf der Geraden zwischen a und dem Eckpunkt Wasser liegt. Ab einer bestimmten Menge Wassers, die dem Schnittpunkt der Gerade mit der Binode entspricht, bilden sich zwei Phasen aus. Bei der Zusammensetzung in Punkt b zerfällt das System nach gründlicher Durchmischung und Abwarten des Gleichgewichts in zwei Phasen c und d, die die Endpunkte der Konode durch b bilden. Die Raffinatphase (Punkt c) enthält nun noch 22 mol% Essigsäure, die Extraktphase (d) enthält viel Wasser, etwas Essigsäure und kaum Chloroform. Trennt man die Raffinatphase ab und versetzt sie mit Wasser, so daß sich beispielsweise eine Mischung der Gesamtkonzentration gemäß Punkt e ergibt, so spaltet diese wieder in eine Raffinatphase (Punkt f) mit dem Essigsäure-Gehalt $x_3 = 0.15$ und eine Extraktphase (Punkt g) auf. Wiederholt man diese Schritte hinreichend oft, so läßt sich

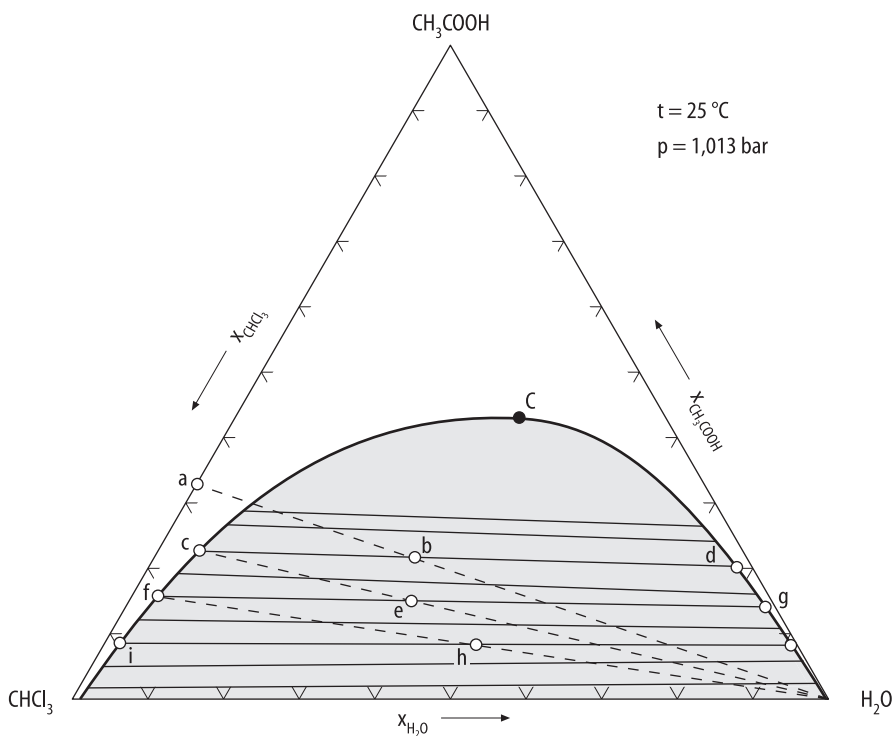


Abb. 4.2-10. Verlauf der Extraktion von Essigsäure aus einem Chloroform-Essigsäure-Gemisch mit Wasser als Extraktionsmittel

Chloroform gewünschter Reinheit mit geringen Zusätzen an Wasser und Essigsäure herstellen. Die Konstruktion der Extraktionsschritte im Dreiecksdiagramm zeigt, daß eine wirkungsvollere Trennung erreicht wird bei solchen Systemen, deren Konoden steiler zur Horizontale verlaufen als dies bei Chloroform/Wasser/Essigsäure der Fall ist.

Verschiedene Typen ternärer Phasendiagramme

Im Beispiel Chloroform/Wasser/Essigsäure sind sowohl Chloroform und Essigsäure als auch Wasser und Essigsäure vollständig mischbar, nur das binäre System Wasser/Chloroform zeigt eine Mischungslücke. Es können aber auch zwei oder alle drei der binären Randsysteme Mischungslücken aufweisen, so daß sich unterschiedliche Typen von Phasendiagrammen ergeben, wie sie in Abb. 4.2-11 dargestellt sind. Die Binoden schließen wieder das Zweiphasengebiet ein,

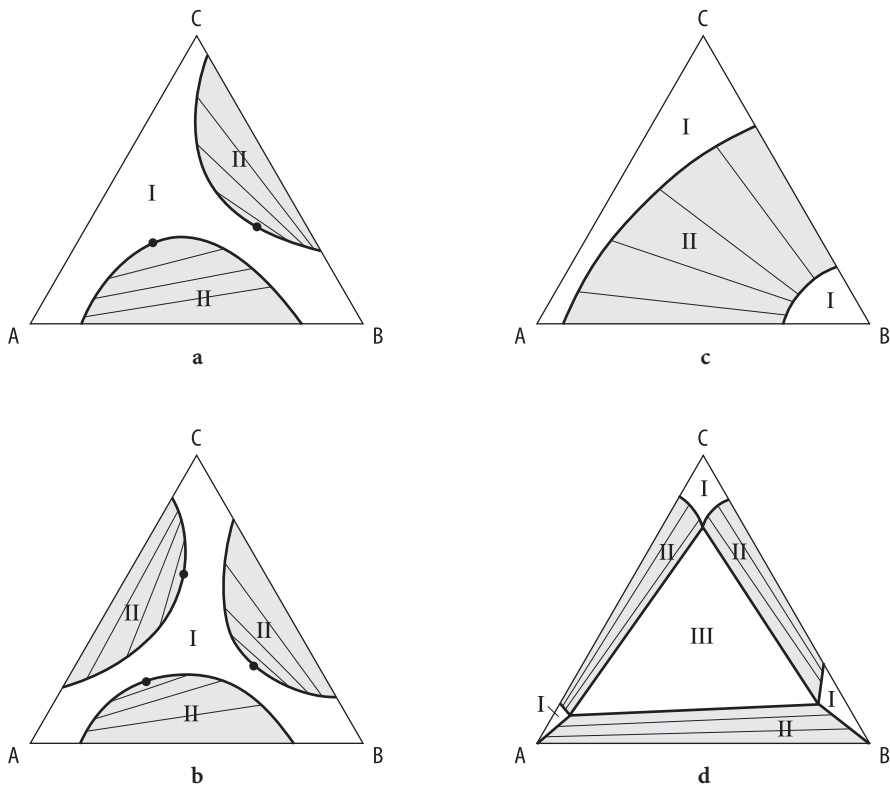


Abb. 4.2-11. Ternäre Phasendiagramme ($T = \text{const}$) für Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte, wenn die binären Randsysteme Mischungslücken aufweisen:

(a), (b) Systeme mit geschlossenen Mischungslücken,

(c) System mit offener Mischungslücke,

(d) System mit Dreiphasengebiet.

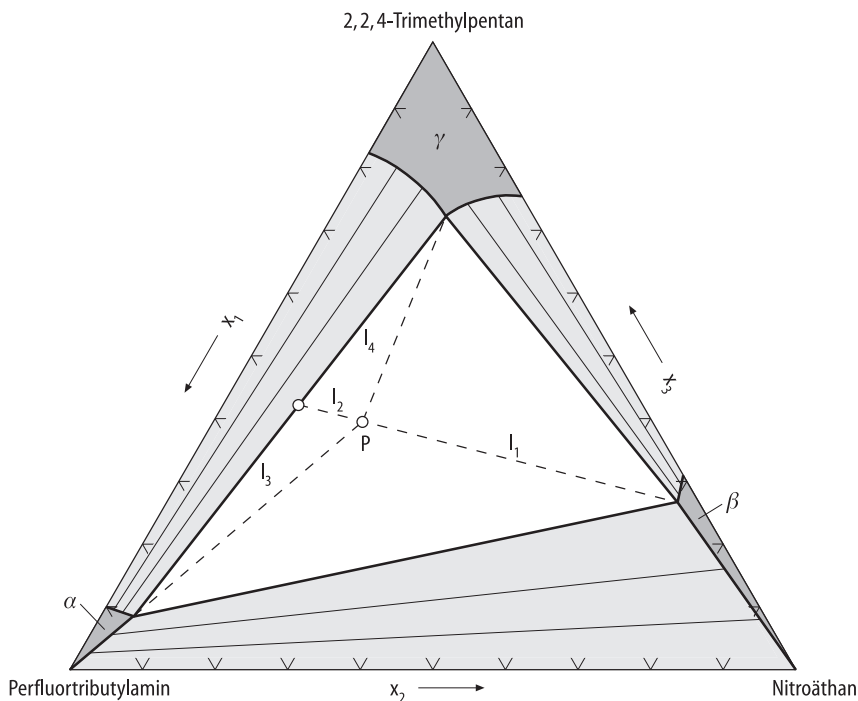
I = Einphasengebiet, II = Zweiphasengebiet, III = Dreiphasengebiet, • Kritischer Punkt

wobei die Endpunkte der Konoden die Zusammensetzungen der miteinander im Gleichgewicht stehenden flüssigen Mischphasen angeben. Phasendiagramme des Typs (a) (Systeme mit geschlossener Mischungslücke) findet man weit- aus häufiger als solche des Typs (c) (System mit offener Mischungslücke). Bei Systemen des Typs (d) tritt in der Mitte des Diagramms ein Dreiphasengebiet auf. Mischungen, deren Konzentrationen in diesem Bereich liegen, zerfallen in drei flüssige Phasen, deren Zusammensetzungen den Konzentrationswerten der drei Eckpunkte des Dreiphasengebiets entsprechen. Um die Mengenverhältnisse der drei miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen zu berechnen, muß die Hebelregel zweimal nacheinander angewendet werden.

Beispiel 4.2-4:

Wir betrachten ein System, das dem Typ der Abb. 4.2-11d entspricht. Das Phasendiagramm des Systems Perfluortributylamin (1)/Nitroäthan (2)/2,2,4-Trimethylpentan (3) ist für 25 °C und 1 bar abgebildet. Geben Sie den Zustand (Anzahl, Konzentration und Mengenverhältnisse der vorliegenden Phasen) für die Mischung mit $x_1 = 0.4$, $x_2 = 0.2$ bei 25 °C und 1 bar an.

Lösung: Die Konzentration der Mischung $x_1 = 0.4$, $x_2 = 0.2$, $x_3 = 0.4$ liegt im Dreiphasengebiet (Punkt P). Die Mischung zerfällt also in die drei homo-



Beispiel 4.2-4

genen Phasen, deren Konzentrationen an den Eckpunkten des Dreiphasengebietes abgelesen werden:

$$\alpha\text{-Phase: } x_1 = 0.87, \quad x_2 = 0.04, \quad x_3 = 0.09$$

$$\beta\text{-Phase: } x_1 = 0.03, \quad x_2 = 0.70, \quad x_3 = 0.27$$

$$\gamma\text{-Phase: } x_1 = 0.12, \quad x_2 = 0.15, \quad x_3 = 0.73$$

Die Mengenverhältnisse lassen sich nach dem Hebelgesetz berechnen, indem man die Strecken aus dem Diagramm abliest: Beim Zerfall in die β -Phase und das $(\alpha + \gamma)$ -Zweiphasengemisch sind die Mengenverhältnisse $\frac{l_2}{l_1 + l_2} = 0.17 = 17\%$ β -Phase und 83 % $(\alpha + \gamma)$ -Zweiphasengemisch; letzteres liegt zu $\frac{l_3}{l_3 + l_4} = 0.53 = 53\%$ als γ -Phase und 47 % als α -Phase vor. Insgesamt zerfällt die Mischung also in $0.83 \cdot 47\% = 39\%$ α -Phase, 17 % β -Phase und $0.83 \cdot 53\% = 44\%$ γ -Phase.

Temperaturabhängigkeit der Binode

Die in den Abb. 4.2-9 bis 4.2-11 gezeigten Diagramme stellen isotherme Phasengleichgewichte dar. Da eine Temperaturänderung eine Änderung der gegenseitigen Mischbarkeit zur Folge hat, ändert die Binodalkurve ihren Verlauf bei Temperaturerhöhung oder -senkung. Meist wird bei einer Temperaturerhöhung eine Zunahme der gegenseitigen Löslichkeit beobachtet, so daß das von der Binode eingeschlossene Zweiphasengebiet schrumpft, bis das Zweiphasengebiet – bei der kritischen Temperatur – schließlich ganz verschwindet. Oberhalb des kritischen Punktes existiert das ternäre Gemisch als eine einzige homogene Mischphase.

Die Änderung des Mischungsverhaltens mit der Temperatur läßt sich graphisch darstellen, indem entweder die isothermen Dreiecksdiagramme für verschiedene Temperaturen entlang der T-Achse vertikal aufgetragen werden oder die Binoden zusammen in ein Diagramm projiziert werden. Abbildung 4.2-12 zeigt dies schematisch am Beispiel eines Systems, das bei niedrigen Temperaturen eine offene Mischungslücke (Typ c in Abb. 4.2-11) und bei höheren Temperaturen eine geschlossene Mischungslücke zeigt (Typ der Abb. 4.2-9).

4.2.4

Berechnung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten

Mit Hilfe der Stabilitätsanalyse können wir aus dem Konzentrationsverlauf der freien Exzeßenthalpie eines Systems eine Aussage darüber machen, ob das System eine Mischungslücke aufweist oder nicht (s. Abschn. 4.2.1). Aus dem Instabilitätskriterium kann man aber nicht auf die Konzentrationen der im Zweiphasengebiet vorliegenden Phasen schließen, man kann also hieraus nicht die Binodalkurve berechnen. Hierzu sind i. a. recht aufwendige Gleichgewichtsberechnungen nötig. Die Grundlagen solcher Berechnungen sollen nun kurz wiedergegeben werden.

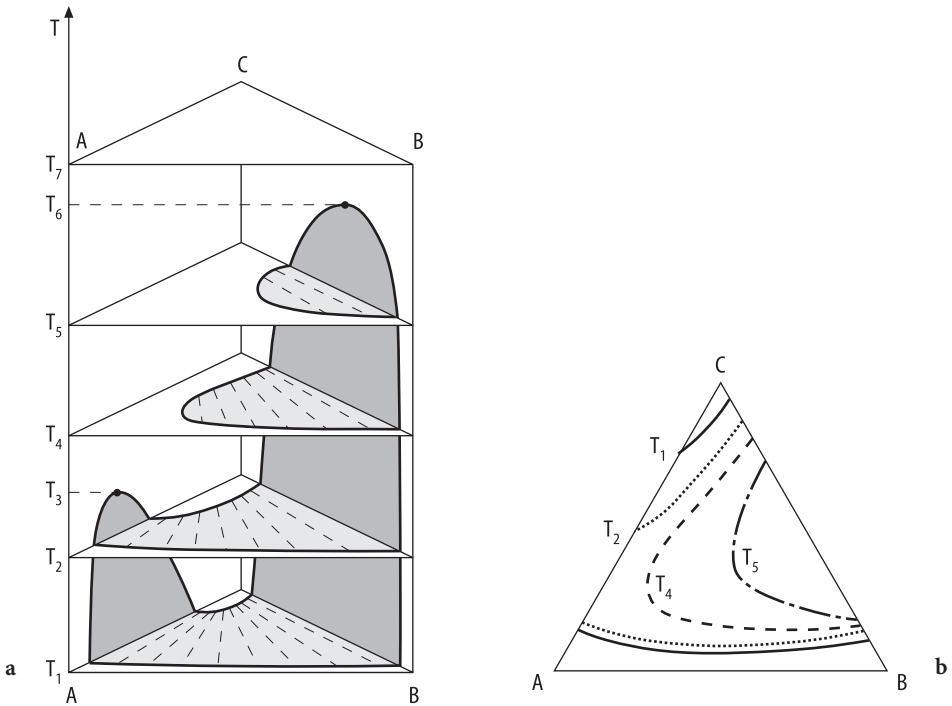


Abb. 4.2-12. Schematische Darstellungen der Temperaturabhängigkeit ternärer Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte.

(a) Die isothermen Phasendiagramme werden den Temperaturen entsprechend entlang der Temperaturachse übereinander angeordnet.

(b) Die isothermen Binodalkurven werden in ein Diagramm projiziert.

Bei der Temperatur T_1 zeigen die binären Systeme A/C und B/C Mischungslücken, die durch die Binodalkurven angedeutet sind, und das ternäre System hat eine offene Mischungslücke. Oberhalb der kritischen Entmischungstemperatur T_3 sind A und C mischbar, und das ternäre System weist ein geschlossenes Zweiphasengebiet auf. Bei Erreichen der kritischen Entmischungstemperatur T_6 des Systems B/C werden C und B vollständig mischbar. Bei $T > T_6$ besteht das System aus einer homogenen Mischphase. Die Zweiphasengebiete sind getönt

Wir betrachten eine Mischung aus K Komponenten, die in die beiden Phasen α und β zerfällt. Die Phasen stehen miteinander im Gleichgewicht, wenn die Fugazitäten f_i^α und f_i^β für jede Komponente i in den Phasen übereinstimmen (s. Gl. 4.1-14):

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad i = 1, \dots, K \quad (4.2-23)$$

Wählen wir gleiche Standardfugazitäten für beide Phasen, so folgt daraus, daß die Aktivitäten in beiden Phasen übereinstimmen, $a_i^\alpha = a_i^\beta$, oder gleichbedeutend

$$\gamma_i^\alpha x_i^\alpha = \gamma_i^\beta x_i^\beta \quad i = 1, \dots, K \quad (4.2-24)$$

x_i^α und x_i^β sind die Gleichgewichtskonzentrationen der beiden Phasen.

Es sei angemerkt, daß Gl. (4.2-24) formal Gl. (4.2-16) für den Nernstschen Verteilungssatz entspricht; es gilt aber zu bedenken, daß Gl. (4.2-16) für das Verteilungsgleichgewicht einer Komponente (Index 2) zwischen zwei nichtmischbaren Flüssigkeiten gilt, wohingegen Gl. (4.2-24) das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen, von denen jede Phase alle Komponenten $i = 1, \dots, K$ beinhalten kann, beschreibt. Mit Gl. (4.2-16) werden die Gleichgewichtskonzentrationen der Komponente 2 in den beiden reinen Lösungsmitteln berechnet, mit Gl. (4.2-24) sollen die Gesamtzusammensetzungen der multikomponentigen Phasen berechnet werden.

Für diese Berechnungen benötigt man die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten γ_i^α und γ_i^β von Konzentration, Temperatur und Druck. Analytische Ausdrücke hierfür erhält man aus Modellen (s. Abschn. 3.4). Da die Aktivitätskoeffizienten i. a. nicht linear in x_i und T sind, stellt Gl. (4.2-24) ein nichtlineares Gleichungssystem dar, das iterativ gelöst werden muß. Es werden verschiedene Verfahren in der Literatur vorgeschlagen (Gmehling u. Kolbe 1992, Dohrn 1994) und auch Programmpakete zur Berechnung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten angeboten.

Beispiel 4.2-5:

Berechnen Sie die Binodalkurve für eine binäre Mischung, die dem Porterschen Ansatz Gl. (3.4-63) mit dem Parameter $A = 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ genügt, und stellen Sie die Mischungslücke in einem T, x -Phasendiagramm dar.

Lösung: Zunächst berechnen wir die kritische Entmischungstemperatur nach Gl. (4.2-7):

$$T_c = \frac{A}{2R} = \frac{7000 \text{ J mol}^{-1}}{2 \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 420.98 \text{ K}$$

Für Temperaturen oberhalb von 420.98 K liegt die Mischung als homogene Mischphase vor. Unterhalb dieser Temperatur zerfällt sie in zwei Phasen α und β , und wir wollen nun die Konzentrationen x_2^α und x_2^β dieser miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen berechnen. Die Gleichgewichtsbedingung lautet nach Gl. (4.2-24)

$$\gamma_i^\alpha x_i^\alpha = \gamma_i^\beta x_i^\beta \quad i = 1, 2 \quad (\text{I})$$

wobei sich die Aktivitätskoeffizienten γ_1^α , γ_1^β , γ_2^α und γ_2^β aus dem Porterschen Ansatz mit Gl. (3.4-48) berechnen lassen:

$$RT \ln \gamma_1^\alpha = A \cdot (x_2^\alpha)^2$$

und

$$RT \ln \gamma_2^\alpha = A \cdot (x_1^\alpha)^2$$

Analoge Gleichungen gelten auch für die β -Phase. Eingesetzt in die Gleichgewichtsbedingung (I), die nach $\frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta}$ aufgelöst wird, erhalten wir für $i = 1$

$$\frac{x_1^\alpha}{x_1^\beta} = \frac{\gamma_1^\beta}{\gamma_1^\alpha} = \frac{\exp\left[\frac{A}{RT}(x_2^\beta)^2\right]}{\exp\left[\frac{A}{RT}(x_2^\alpha)^2\right]}$$

Durch Logarithmieren folgt

$$\ln \frac{x_1^\alpha}{x_1^\beta} = \frac{A}{RT} [(x_2^\beta)^2 - (x_2^\alpha)^2] \quad (\text{II a})$$

Analog ergibt sich für $i = 2$

$$\ln \frac{x_2^\alpha}{x_2^\beta} = \frac{A}{RT} [(x_1^\beta)^2 - (x_1^\alpha)^2] \quad (\text{II b})$$

Diese beiden Gleichungen müssen nach den beiden Unbekannten x_1^α und x_1^β gelöst werden. Hierbei hilft uns die Eigenschaft, daß der Portersche Ansatz und damit auch die Mischungslücke symmetrisch im Molenbruch ist, so daß $x_2^\alpha = x_1^\beta$ und $x_1^\alpha = x_2^\beta$ gilt. Da außerdem $x_2^\alpha = 1 - x_1^\alpha$ und $x_2^\beta = 1 - x_1^\beta$ gilt, können wir x_1^β , x_2^β und x_2^α in Gl. (II a) durch x_1^α ausdrücken, so daß folgt

$$\ln \frac{x_1^\alpha}{1 - x_1^\alpha} = \frac{A}{RT} [(x_1^\alpha)^2 - (1 - x_1^\alpha)^2] = \frac{A}{RT} (2 x_1^\alpha - 1)$$

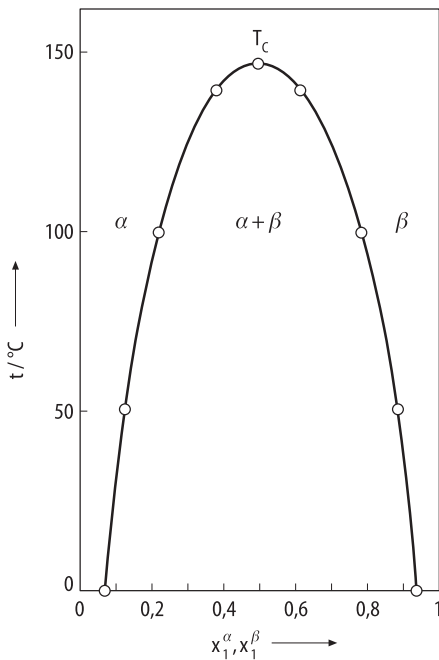
Diese Gleichung erhält man auch aus Gl. (II b), wenn man in ihr ebenso x_2^α , x_2^β und x_1^β durch x_1^α ausdrückt. Wir müssen also die Gleichung

$$\ln \frac{x_1^\alpha}{1 - x_1^\alpha} = \frac{A}{RT} (2 x_1^\alpha - 1) \quad (\text{III})$$

nach x_1^α lösen für unterschiedliche Werte von $T < T_c$. Wir wählen einige Temperaturwerte, berechnen dazu $\frac{A}{RT}$ und lösen Gl. (III) nach x_1^α . Das kann nur iterativ erfolgen. So erhalten wir die folgenden in der Tabelle zusammengestellten Werte für die Binode:

| t/°C | T/K | A/RT | $x_1^\alpha = x_2^\beta$ |
|-------|--------|--------|--------------------------|
| 0 | 273.15 | 3.0823 | 0.0635 |
| 50 | 323.15 | 2.6055 | 0.1230 |
| 100 | 373.15 | 2.2563 | 0.2220 |
| 140 | 413.15 | 2.0379 | 0.3800 |
| 147.8 | 420.98 | 2.0000 | 0.5000 |

Wenn wir diese Werte in ein T, x -Diagramm eintragen, erhalten wir eine graphische Darstellung der Mischungslücke, die das Zweiphasengebiet von dem Gebiet der homogenen Mischphase trennt.



Beispiel 4.2-5

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnungen nach Gl. (4.2-24) hängen empfindlich von den Daten ab, die der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten zugrundeliegen. Die Vorhersage binärer Gleichgewichte kann daher mit recht großen Fehlern behaftet sein, wenn das Aktivitätskoeffizienten-Modell das System nicht mit ausreichender Genauigkeit wiedergibt und die Parameter nicht genau genug sind. Dies trifft insbesondere für die Vorhersage ternärer Gleichgewichte aus den Daten der binären Randsysteme zu. Für zuverlässige Berechnungen ternärer Gleichgewichte ist daher die Kenntnis von Parametern, die aus ternären Gleichgewichtsdaten gewonnen wurden, unumgänglich.

Die Berechnung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten kann statt über Aktivitätskoeffizienten auch über Zustandsgleichungen erfolgen, indem die Fugazitäten f_i^α und f_i^β durch die Fugazitätskoeffizienten φ_i^α und φ_i^β ausgedrückt werden. Diese Methode kommt seltener zur Anwendung, und für Algorithmen und Beispiele wird daher auf die Literatur verwiesen (Dohrn 1994).

Die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Druck ab. So kann ein bei geringen Drücken mischbares System bei hohen Drücken eine Mischungslücke bilden und umgekehrt. Für die Beschreibung des Einflusses hoher Drücke auf das Phasendiagramm wird auf die Literatur verwiesen (Prausnitz et al. 1999).

Thermodynamik

Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen
Verfahrenstechnik

Lüdecke, D.; Lüdecke, C.

2000, XXVI, 826 S., Hardcover

ISBN: 978-3-540-66805-3