

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der Pharmazie	
Versuch Nr.: 6	Version 2022
Kurzbezeichnung: <b>Mischungslücke</b>	

# Mischungslücke in der flüssigen Phase

---

## Aufgabenstellung

Es ist die Entmischungskurve von Phenol/Wasser- oder Methanol/Cyclohexan-Gemischen zu ermitteln.

In dieser Auftragsung der Entmischungskurve sind zum Vergleich die Literaturdaten einzeichnen.

Es ist eine Berechnung der Mischungsenthalpie für die gemessenen Konzentrationen und eine graphische Darstellung (über dem Molenbruch) der erhaltenen Werte auszuführen.

## Grundlagen

Folgende Fragen sind zur Vorbereitung zu beantworten:

- Warum stellt man bei Entmischung zunächst eine Trübung der Flüssigkeit und erst dann ein Absetzen der schwereren Flüssigkeit nach unten fest?
- Warum sind üblicherweise Flüssigkeiten bei höherer Temperatur besser mischbar als bei tieferer?
- Was ist die Koordinationszahl in der flüssigen bzw. festen Phase?
- Welche mögliche Kurvenform erhält man bei der Auftragung der Mischungstemperatur über den Molenbruch einer Komponente?

Zwei Flüssigkeiten, deren Moleküle untereinander nur geringe Adhäsion zeigen, entmischen in bestimmten Konzentrations- und Temperaturbereichen. Dies ist besonders häufig der Fall, wenn hydrophobe Flüssigkeiten mit Wasser oder einfachen Alkoholen gemischt werden. So sind Benzol und höhere Alkane mit Wasser kaum mischbar. Phenol/Wasser und Methanol/Cyclohexan sind typische Beispiele für Systeme, die nur in bestimmten Temperaturbereichen mischbar sind.

Bei thermodynamischer Betrachtung wird davon ausgegangen, dass die freie Enthalpie der Mischung niedriger sein muss, als die der einzelnen Komponenten. Ist diese höher, d.h. die Differenz größer als 0, so liegt Entmischung vor. Für die Grenzlinie zwischen dem Konzentrations-/Temperaturbereich, in dem die Mischung stabil ist und in dem die Entmischung stattfindet, gilt die Bedingung:

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T \cdot \Delta S \Rightarrow \Delta H = T \cdot \Delta S \quad (1).$$

Aus der Mischungsentropie  $\Delta S$  und der Entmischungstemperatur kann daher die Mischungsenthalpie als Funktion der Zusammensetzung berechnet werden.  $\Delta S$  ist nur

wenig von der Natur der eingesetzten Komponenten abhängig und kann durch den Ausdruck:

$$\Delta S = -R \cdot [\chi \cdot \ln(\chi) + (1 - \chi) \cdot \ln(1 - \chi)] \quad (2)$$

in guter Näherung als Funktion des Molenbruchs  $\chi$  der zweiten Komponente abgeschätzt werden.  $R$  (mit 8,314 J/(mol K)) ist die allgemeine Gaskonstante.

Bestehen die beiden Komponenten aus sehr ähnlichen Molekülen, so lässt sich  $\Delta H$  durch eine einfache Näherung beschreiben:

$$\Delta H = h \cdot \chi \cdot (1 - \chi) \quad (3).$$

Der entscheidende Parameter ist  $h$ , das sich aus der Paarwechselwirkung zweier benachbarter Teilchen und der Koordinationszahl ergibt (vgl. Leuenberger). Ist  $h > 0$ , so kann Entmischung eintreten, sonst nicht.  $h = 0$  bedeutet, es ist eine ideale Mischung. Diese Formel (3) liefert jedoch immer ein Maximum bei  $\chi = 0,5$  und eine dazu symmetrische Kurve. In Systemen mit deutlich verschiedenen Molekülen treten hiervon starke Abweichungen auf.

## Versuchsaufbau

Plexiglaswanne mit drehbarem Probeneinsatz, Thermostat mit Umwälzpumpe, 10 verschmolzene Glasröhrchen mit Gemischen aus Wasser/Phenol bzw. 8 Röhrchen mit Methanol/Cyclohexan-Gemischen, Thermometer mit Halterung

## Durchführung

Durch Einschalten des Thermostaten und Öffnen des Wasserhahnes zur Kühlwasserversorgung erfolgt die Inbetriebnahme der bereits vorbereiteten Versuchsanordnung (eine der möglichen Varianten) mit den hergestellten Ampullen folgender Zusammensetzung:

**Tabelle 1: Zusammensetzung der Methanol -Cyclohexan-Proben in ml**

Proben	1	2	3	4	5	6	7	8
V <sub>MeOH</sub> /ml	0,5	1,0	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6
V <sub>Cyclohexan</sub> /ml	9,5	9,0	8,5	7,5	6,5	5,5	4,5	4

Das Wasserbad wird nun bei der Methanol/Cyclohexan-Probe bis ca. 55 °C aufgeheizt und die Temperatur an dem in die Wanne eintauchenden Thermometer ermittelt. Bereits in der Phase des Aufheizens sind die Proben ständig zu beobachten, und die Temperaturen, bei denen trotz kontinuierlichen Drehens keine Trübung mehr auftritt zu notieren.

Nach Erreichen der maximal angegebenen Temperatur ist am Thermostat wieder 25 °C einzustellen. Unter gleichmäßigem Drehen ist während des Abkühlens für jede Probe die Temperatur zu ermitteln, bei der erstmalig eine Trübung auftritt.

## Auswertung

Die gemessenen Entmischungstemperaturen beider Messreihen werden in einem Diagramm über dem Anteil der beiden Komponenten in Mol-% aufgetragen.

Die Literaturdaten werden in Mol-% umgerechnet und ebenfalls in dasselbe Diagramm eingetragen.

Zusätzlich wird die Mischungsenthalpie für die gemessenen Konzentrationen nach Gleichungen (2) und (1) berechnet und als Funktion des Molenbruchs aufgetragen. Es wird diskutiert, ob die Näherung (3) hier angewendet werden kann.

**Tabelle 2: Literaturwerte für ein Phasendiagramm von Methanol/Cyclohexan-Gemischen mit dem Molenbruch von Methanol und der Entmischungstemperatur in K [Marhold et.al. (1998)]**

$\chi_{\text{CH}_3\text{OH}}$	T in K	$\chi_{\text{CH}_3\text{OH}}$	T in K
0.0000	278.60	0.6440	317.15
0.0945	290.75	0.8402	293.95
0.1494	302.55	0.8598	287.75
0.2258	311.65	0.9000	272.15
0.2472	312.85	0.9198	265.35
0.3964	318.15	0.9250	263.60
0.5228	318.65	0.9330	259.90

## Literatur

Hans Lauenberger: Martin: Physikalische Pharmazie - Pharmazeutisch angewandte physikalisch-chemische Grundlagen, 4. völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Stuttgart 2002

Marhold H., Waldner P., Gamsjäger H.: „The phase diagram of cyclohexane-methanol: a challenge in chemical education“ in Thermochemica Acta 321(1998), S.127-131

**Datenblatt: Mischungslücke**

Gruppe:.....

Datum:.....

**Methanol - Cyclohexan**

Proben	1	2	3	4	5	6	7	8
$T_K$ Aufheizphase in °C								
$T_K$ Abkühlphase in °C								
$T_K$ (Mittelwert) in °C								

**Phenol - Wasser**

Proben	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T_K$ Aufheizphase in °C										
$T_K$ Abkühlphase in °C										
$T_K$ (Mittelwert) in °C										

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....