

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: S05	Version 2019 (060319)
Kurzbezeichnung: Mischungslücke	

Mischungslücke in der flüssigen Phase

Aufgabenstellung

Die Entmischungskurven von vorgegebenen Phenol/Wasser *oder* Methanol/Cyclohexan – Gemischen sind aufzunehmen und mit Literaturdaten zu vergleichen. Die mittleren molaren Mischungsenthalpien sind zu berechnen und als Funktion des Stoffmengenanteils darzustellen. Außerdem ist zu überprüfen, ob die experimentellen Daten durch die PORTER-Gleichung modelliert werden können.

Grundlagen

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 oder Methanol/Cyclohexan sind typische Beispiele für Systeme, die nur in bestimmten Temperaturbereichen mischbar sind.

Bei Konstanz von Temperatur und Druck zerfällt eine Mischung in unterschiedliche Phasen, wenn die freie Enthalpie des entmischten Systems mit derselben Bruttozusammensetzung (in der summarisch dieselben Stoffmengen enthalten sind) geringer ist als die freie Enthalpie der homogenen Mischphase.

Die freie Enthalpie einer homogenen Mischphase, die aus zwei Komponenten besteht, setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$g = n_1\mu_1 + n_2\mu_2$$

Daraus erhält man die mittlere molare freie Enthalpie der homogenen Mischphase, indem man durch die Summe der enthaltenen Stoffmengen dividiert:

$$\frac{g}{n_1 + n_2} = \bar{G} = x_1\mu_1 + x_2\mu_2$$

Durch die Zerlegung des chemischen Potentials in den Standard- und den Überführungsterm erhält man:

$$\bar{G} = x_1(\mu_1^\ominus + RT\ln a_1) + x_2(\mu_2^\ominus + RT\ln a_2)$$

Die mittlere molare freie Mischungsenthalpie stellt die Differenz zwischen der mittleren molaren freien Enthalpie der Mischphase und der mittleren molaren freien Enthalpie der reinen Stoffe vor dem Mischen dar:

$$\Delta_M \bar{G} = \bar{G} - (x_1 \mu_1^\ominus + x_2 \mu_2^\ominus) = x_1 RT \ln a_1 + x_2 RT \ln a_2$$

Nach der *Gibbs-Helmholtz-Gleichung* kann man dafür auch formulieren:

$$\boxed{\Delta_M \bar{G} = \Delta_M \bar{H} - T \Delta_M \bar{S}} \quad (1)$$

Eine *ideale Mischung* ist nun dadurch gekennzeichnet, dass die Wechselwirkung zwischen den Molekülen in der Mischphase dieselbe wie in den reinen Phasen ist, daher ist gilt:

$$\Delta_M \bar{H}_{id} = 0$$

$$a_i = x_i$$

Demzufolge auch:

$$\Delta_M \bar{G}_{id} = -T \Delta_M \bar{S}_{id} = x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2 \quad (2)$$

$$\boxed{\Delta_M \bar{S}_{id} = -x_1 R \ln x_1 - x_2 R \ln x_2}$$

Bei der *kritischen Mischungstemperatur* T_K einer realen Mischung, also der Temperatur, bei der der Phasenzerrfall bei gegebener Zusammensetzung gerade einsetzt, unterscheidet sich die mittlere molare freie Enthalpie der homogenen Mischung nicht mehr von der mittleren molaren freien Enthalpie der Phasen, in die die homogene Mischung zerfällt. Kann man letztere in hinreichender Näherung mit den reinen Komponenten der Mischphase gleichsetzen, dann gilt (vgl. (1)).

$$\boxed{0 \approx \Delta_M \bar{G} = \Delta_M \bar{H} - T_K \Delta_M \bar{S}} \quad (3)$$

Bei den *regulären* Mischungen ist $\Delta_M \bar{S} = \Delta_M \bar{S}_{id}$, so dass man über die Bestimmung der kritischen Mischungstemperatur die mittlere molare Mischungsenthalpie berechnen kann:

$$\Delta_M \bar{H} = T_K \Delta_M \bar{S}_{id} = T_K (-x_1 R \ln x_1 - x_2 R \ln x_2)$$

$$x_2 = 1 - x_1 \quad (4)$$

$$\boxed{\Delta_M \bar{H} = \Delta_M \bar{H}(x_1) = -RT_K (x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1))}$$

Die Abhängigkeit der mittleren molaren Mischungsenthalpie vom Stoffmengenanteil kann im einfachsten Fall (Mischungen ähnlicher Molekülarten) durch die PORTER-Gleichung beschrieben werden:

$$\boxed{\Delta_M \bar{H}(x_1) = A x_1 x_2 = A x_1 (1 - x_1)} \quad (5)$$

Der Parameter A beinhaltet die Paarwechselwirkung zwischen zwei benachbarten Teilchen sowie die Koordinationszahl und ist ein Maß für den Unterschied der Wechselwirkungen zwischen zwei gleichartigen und zwei ungleichartigen Molekülen.

$A = 0$ bedeutet, dass die Wechselwirkungen zwischen gleichartigen und ungleichartigen Molekülen dieselben sind (ideale Mischung).

Für die hier behandelten Mischphasen gilt: Ist $A > 0$, so kann Entmischung eintreten, sonst nicht.

Die PORTER-Gleichung (5) kann zwar die Entmischung flüssiger Mischphasen qualitativ erklären, jedoch liefert sie immer ein Maximum bei $x = 0,5$ und eine dazu symmetrische Kurve. In Systemen mit deutlich verschiedenen Molekülen treten hiervon starke Abweichungen auf.

Vorbereitungsfragen

Informieren Sie sich über die Phasenregel und überlegen Sie, in wie viele homogene Phasen ein Zweistoffsystem höchstens zerfallen kann.

LITERATUR:

C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, 4., aktualisierte Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2010, Kap. 2.5.3

P.W. Atkins, J.de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, 4., vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008

H. Leuenberger, Martin Physikalische Pharmazie, 4., erweiterte Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 2002

A. Trejo, P. Yanez, R. Eustaquio-Rincon, J. Chem. Eng. Data, 51(2006)1070-75

Durchführung

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

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

Methanol – Cyclohexan

Proben	1	2	3	4	5	6	7	8
V_{MeOH} in ml	0,5	1,0	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6
$V_{\text{Cyclohexan}}$ in ml	9,5	9,0	8,5	7,5	6,5	5,5	4,5	4

oder Phenol – Wasser

Proben	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m _{Phenol} in g	1	1,5	2	3	4	5	5,5	6	6,5	7
v _{Wasser} in ml	9	8,5	8	7	6	5	4,5	4	3,5	3

(Welches System zu untersuchen ist, wird von den Praktikumsmitarbeitern vorgegeben.)

Das Wasser wird nun

- bei der Phenol/Wasser-Probe bis auf etwa 70 °C
- bei der Methanol/Cyclohexan-Probe bis ca. 55 °C aufgeheizt

und die Temperatur an dem in die Wanne eintauchenden Thermometer ermittelt.

Bereits in 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.

Hinweise zur Versuchsauswertung

Die gemessenen Entmischungstemperaturen beider Messreihen werden in einem Diagramm über dem Methanol- bzw. Phenolanteil in Mol-% aufgetragen.

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

Zusätzlich wird die mittlere molare Mischungsenthalpie für die gemessenen Proben nach Gleichung (4) berechnet und als Funktion des Stoffmengenanteils aufgetragen.

Zur Darstellung der Rechenergebnisse ist sinngemäß folgende Tabelle zu verwenden:

Proben	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$x_{\text{Meth. bzw. Phen.}} \cdot 100 \%$										
T_K (Mittelwert) in K										
$\Delta_M \bar{H}(x_{\text{Meth. bzw. Phen.}})$ in....										

Die PORTER-Gleichung (5) kann als Geradengleichung aufgefasst werden. Somit ist $\Delta_M \bar{H}$ über $x(1-x)$ aufzutragen und anhand des Bestimmtheitsmaßes festzustellen, ob diese Beziehung hier angewendet werden kann.

Nachbereitungsfragen

- a) Warum stellt man bei Entmischung zunächst eine Trübung der Flüssigkeit und erst dann ein Absetzen der schwereren Flüssigkeit nach unten fest?
- b) Zeigen Sie anhand der Gibbs-Helmholtz-Gleichung, dass für Flüssigkeiten, die bei tieferen Temperaturen nicht mischbar sind, die Mischbarkeit üblicherweise durch Temperaturerhöhung gewährleistet werden könnte.
- c) Definieren Sie die Koordinationszahl in der festen bzw. flüssigen Phase.

Symbole

Symbol	Bedeutung
g	freie Enthalpie
n	Stoffmenge
μ	chemisches Potential
$\Delta_M \bar{G}$	mittlere molare freie Mischungsenthalpie
$\Delta_M \bar{H}$	mittlere molare Mischungsenthalpie
$\Delta_M \bar{S}$	mittlere molare Mischungsentropie
x	Stoffmengenanteil (Molenbruch)
R	Gaskonstante
T	Temperatur

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.-Studierende

Datenblatt: Mischungslücke

Datum.....

Gruppe:.....

Anmeldung nicht vergessen!

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								

ODER

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, die Daten in das Excel-Formular eingetragen und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....

Abmeldung nicht vergessen!