

Hochschule Emden / Leer	Physikalische Chemie Praktikum	Vers.Nr. 26 April 2016
Mischphasenthermodynamik: Mischungslücke		

Allgemeine Grundlagen

Thermodynamische Bedingungen für Phasengleichgewichte, Gibbssches Phasengesetz, Interpretation von Zustandsdiagrammen, Löslichkeit von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten, Mischungslücke.

Grundlagen zum Versuch

Phasengesetz

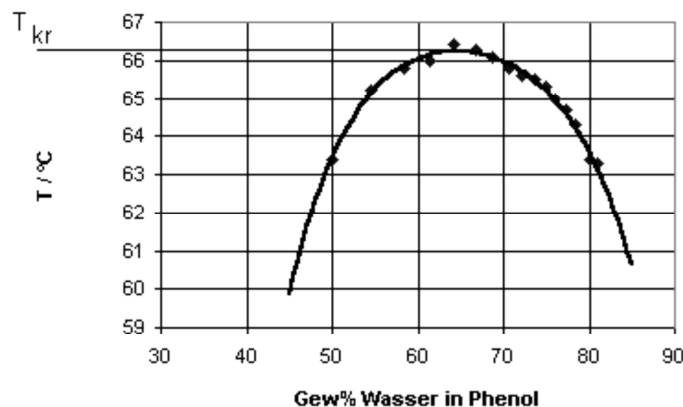
Ein System, in dem mehrere Phasen auftreten, wird durch die Angabe von Druck, Temperatur und Zusammensetzung der einzelnen Phasen charakterisiert. Aus thermodynamischen Gründen werden jedoch nicht alle Variablen zur Kennzeichnung des Systems benötigt; vielmehr genügt je nach der Zahl der im System vorhandenen Komponenten (K) und Phasen (P) eine bestimmte Anzahl von Variablen (F), die frei gewählt werden können. Die übrigen sind durch die Forderung, dass eine bestimmte Zahl von Phasen nebeneinander existieren sollte, festgelegt. Der Zusammenhang zwischen der Zahl der Komponenten K , der Phasen P und der freien intensiven Variablen F (Freiheitsgrade) wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$F = K + 2 - P$$

Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten

Zwei Flüssigkeiten **A** und **B** können sich unbegrenzt oder begrenzt ineinander mischen. In letzterem Falle beobachtet man eine Mischungslücke. Innerhalb eines bestimmten Bereiches der Zusammensetzung treten zwei Phasen auf. Die eine Phase ist reicher an der Komponente A; die andere Komponente ist reicher an B. Die Zusammensetzung der jeweils miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen ist von der Temperatur abhängig. Mit zunehmender Temperatur wird die Mischungslücke kleiner und verschwindet bei der "kritischen Lösungstemperatur". Siehe Zeichnung der Mischungslücke von Phenol-Wasser.

Oberhalb dieser Temperatur sind die Komponenten unbegrenzt ineinander löslich. Es ist auch der umgekehrte Fall bekannt, dass eine Mischungslücke erst bei erhöhter Temperatur auftritt und die betreffenden Stoffe unterhalb einer ausgezeichneten Temperatur unbegrenzt mischbar sind.



Molekulare Wechselwirkungen (W.W.)

Nach einem sehr einfachen Modell bilden die Moleküle A und B im Zweiphasengebiet hauptsächlich **A-A** und **B-B** Wechselwirkungen. Die W.W. **A-B** sind auf Grund ihrer ungünstigen freien Enthalpie nicht realisiert. Wird die Temperatur geeignet geändert, werden die W.W. **A-B** bevorzugt und man erhält eine homogene Mischung.

Dieser Übergang von den im Zweiphasengebiet dominierenden Wechselwirkungen **A-A / B-B** zu **A-B** erfolgt bei der Phasenübergangstemperatur. Bei dieser Temperatur koexistieren alle drei W.W., was bedeutet, dass in der Mischung Bereiche mit sehr unterschiedlichen Konzentrationen vorhanden sind. Es existieren nebeneinander:

Bereiche mit viel **A**,
Bereiche mit viel **B** und
Bereiche mit **A-B** Gemisch.

Opaleszenz

Bei der kritischen Lösungstemperatur T_{kr} verschwindet der Unterschied zwischen den Phasen und die intermolekularen Wechselwirkungen erstrecken sich dann über makroskopische Bereiche. Bei T_{kr} erhält man auf molekularer Ebene ein dynamisches Bild von Bereichen mit schwankenden Konzentrationen, die ständig verschwinden und sich neu bilden. Das ganze läuft in Dimensionen ab, die von molekularen Clustern bis zur Größe des Behälters reichen. Diese Fluktuationen beeinflussen den Brechungsindex des Systems und es kommt zur Opaleszenz.

Aufgabenstellung

Die Aufgabe besteht darin, die Mischungslücke im System Cyclohexan-Methanol als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck aufzunehmen und graphisch darzustellen. Dazu wird für die jeweils vorgegebenen Zusammensetzungen die Temperatur der Entmischung festgestellt. Man erhält die Mischungslücke, indem man die Temperatur der Entmischung gegen die Zusammensetzung aufträgt.

Das erhaltene Diagramm ist vom Standpunkt des Phasengesetzes zu diskutieren: Für das einphasige und für das zweiphasige Gebiet überlege man sich die Zahl der Freiheiten (F) und welche Variablen jeweils gleichzeitig festgelegt werden. Wie verändern sich die Verhältnisse, wenn eine nur aus Methanol und Cyclohexan bestehende Gasphase mit in die Betrachtung einbezogen wird?

Versuchsdurchführung:

Zu messende Mischungen: (Molenbruch und Starttemperatur des Messthermostaten)

$x_{\text{Cyclohexan}}$: 0,2; 0,25; 0,30; 0,35; 0,4; 0,45; 0,5; 0,55; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9

T °C: 34 42 47 49 50 51 51 51 51 47 43 34

Temperaturbereich des Phasenübergangs 30°C bis 50°C.

$\rho_{\text{Cyclohexan}} = 0,779$ $\rho_{\text{Methanol}} = 0,792$ $x_{kr} = 0,5$

In Jodzahlkolben mit Polyethylenstopfen (keine Glasstopfen) werden 50 ml Proben mit obigen Zusammensetzungen gemischt. Die Mischungen sollen soweit wie möglich unter Verschluss gehalten werden, um das Einkondensieren von Wasserdampf zu vermeiden. Der Messthermostat wird auf eine Temperatur gebracht, die über der Phasenkoexistenzkurve liegt; siehe obige Liste der Starttemperaturen. Anschließend wird die Probe in einem zweiten Wasserbad erwärmt, bis nur noch eine Phase existiert. Dieses Wasserbad wird konstant bei 55 °C gehalten.

Dann wird die Mischung in das Temperiergefäß geschüttet und dieses mit dem Stopfen/-Thermometer verschlossen. Der Laserstrahl wird in der Nähe des Thermometers so durch die Mischung geschickt, dass kein Licht gestreut wird. Auf einem weißen Papier an der Wand erscheint ein roter Strich (oder Punkt). Die Temperatur wird langsam abgesenkt, bis der rote Strich verschwindet. Diese Temperatur ist die Phasenübergangstemperatur.

Versuchsauswertung

- Graphische Darstellung der Ergebnisse in einem Zustandsdiagramm.
- Angabe der Freiheitsgrade in den verschiedenen Bereichen des Zustandsdiagramms und für die Gleichgewichtskurve.

Zubehör

2	Büretten	1	Magnetstabentferner
1	Thermostat groß	1	Diodenlaser 635 nm, 3mW
1	Thermostat + Temperiergefäß	3	Jodzahlkolben mit Kunststoffstopfen
1	Magnetrührer mit Spezialrührfisch	2	Bechergläser 100 ml
1	Digitalthermometer mit Thermoelementfühler		Cyclohexan
			Methanol

Sicherheit

Zu jedem Zeitpunkt ist darauf zu achten, dass weder der Laserstrahl noch reflektiertes Laserlicht in Ihre Augen fallen können.

Wenn Sie nicht am Messen sind, schalten Sie den Laser aus.