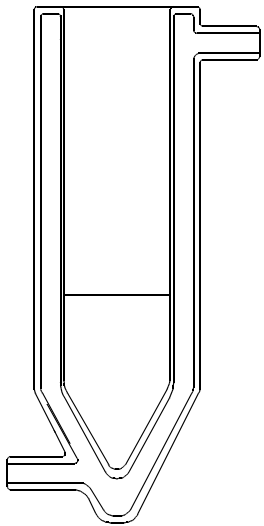


23. Mai 2000	Physikalisch-Chemisches Praktikum		Versuch Nr. 12
<b>Thema:</b>	Mischverhalten von Flüssigkeiten		
<b>Aufgabenstellung:</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Aufnahme der Stabilitätskurve des Systems Phenol / Wasser</li> <li>2. Ermittlung der kritischen Lösungstemperatur</li> </ol>		
<b>Material:</b>	Entmischungsgefäß, Magnetrührer mit Heizung und 2 Magnetrührstäbchen, Thermometer (0,2° Teilung), Becherglas (2 l), Bürette (50 ml), Trichter, Stativmaterial, Wägegläschen		
<b>Substanzen:</b>	Phenol, demineralisiertes Wasser		
<b>Ablauf:</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1: 4 g Phenol in das Entmischungsgefäß einfüllen</li> <li>2: Zugabe von 1,5 ml Wasser aus der Bürette</li> <li>3: Bestimmung der Temperatur, bei der die Mischung beim Aufheizen klar und beim Abkühlen trübe wird; zweimal durchführen</li> <li>4: Zugabe geeigneter Mengen Wasser und Bestimmung der jeweiligen Entmischungstemperatur (siehe Pkt. 3)</li> </ol>		
<b>Lernziel:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Gibbs'sche Phasenregel</li> <li>- Exzeßgrößen</li> <li>- Kriterien für die Stabilität thermodynamischer Phasen</li> </ul>	<b>Diskussionspunkte:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bedeutung der kritischen Lösungstemperatur</li> <li>- Entstehung der Trübung bei der Entmischung</li> <li>- Ursachen des unterschiedlichen Lösungsverhaltens</li> </ul>		<b>Auswertung:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Auftragen der Entmischungstemperatur gegen den Massenanteil des Wassers im Gemisch</li> <li>- Ermittlung der kritischen Lösungstemperatur</li> </ul>

## Theorie zu Versuch Nr. 12

### - Mischverhalten von Flüssigkeiten -

Der Vorgang der Vermischung von Flüssigkeiten, die im Kontakt miteinander stehen, verläuft spontan und ist bei konstantem Druck  $p$  und konstanter Temperatur  $T$  mit einer Erniedrigung der molaren freien Enthalpie  $g$  des Systems verbunden. Bezeichnet man die molaren freien Enthalpien der reinen getrennten Komponenten mit  $g_{0i}$ , so gilt für die molare freie Mischungsenthalpie  $\Delta g_m$ :

$$\Delta g_m = g - \sum_i g_{0i} < 0 \quad (1)$$

Ist  $\mu_{0i}$  das chemische Potential der reinen Komponente und  $\mu_i$  das der Komponente in der Mischung, so ist

$$\Delta g_m = \sum_i x_i (\mu_i - \mu_{0i}) = R T \sum_i x_i \ln a_i \quad (2)$$

wobei  $x_i$  der Mengenanteil und  $a_i$  die Aktivität der Komponente  $i$  in der Mischung bedeuten,  $R$  ist die Gaskonstante. Das Verhältnis von  $a_i$  zu  $x_i$ , dem Mengenanteil der Komponente  $i$  in der Mischung, definiert den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$

$$\gamma_i = a_i / x_i \quad (3)$$

der im Fall idealer Mischungen gleich eins ist. Wegen  $\ln x_i < 0$  ist in diesem Fall

$$\Delta g_m^{\text{id}} = R T \sum_i x_i \ln x_i < 0 \quad (4)$$

stets erfüllt.

In realen Mischungen sind die Aktivitätskoeffizienten Funktionen der Mengenanteile. Außerdem hängen sie von der Temperatur und ggf. auch vom Druck ab. Wir betrachten hier nur den Fall der binären Flüssigkeitsmischung, deren Zusammensetzung durch den Zahlenwert nur eines Mengenanteils (z. B.  $x_2$ ) festgelegt ist. Aus der Gibbs-Duhem'schen Gleichung

$$\sum_i n_i d\mu_i = R T \sum_i n_i d \ln a_i = 0 \quad (5)$$

folgt nach Division durch  $(n_1 + n_2)$

$$x_1 \, d\ln(\gamma_1 x_1) + x_2 \, d\ln(\gamma_2 x_2) = 0 \quad (6)$$

und wegen  $x_1 + x_2 = 1$  folgt hieraus

$$\frac{d\ln\gamma_1}{d\ln\gamma_2} = - \frac{x_2}{1 - x_2} \quad (7)$$

Positive Werte von  $\ln \gamma_i$  entsprechen positiven Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz. Wir definieren die Größe

$$\Delta g_E = \Delta g_m - \Delta g_m^{\text{id}} = R T \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (8)$$

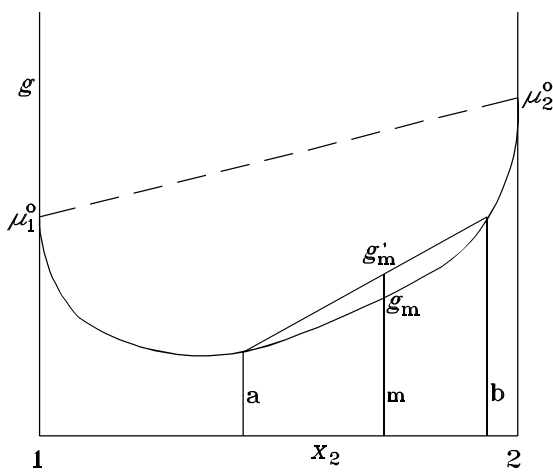
als molare freie Exzeßenthalpie.

Wir untersuchen jetzt die Mischung m auf einen möglichen Zerfall in zwei Phasen a und b. Betrachten wir zuerst den Fall, dass  $\Delta g_E$  über den ganzen Bereich  $0 < x_i < 1$  etwa 0 (ideale Mischung) sei oder, dass  $g$  keine lokalen Maxima aufweist. (siehe Abb. 1). Die heterogene Mischung hätte die molare Freie Enthalpie  $g'$ , und die ist größer als die molare Freie Enthalpie der homogenen Mischung  $g$ . Da  $g$  im Gleichgewicht minimal sein muss ist also die homogene Mischung stabil gegen Zerfall in Phasen a und b. Allgemein gilt: liegt die molare Freie Enthalpie der homogenen Mischung tiefer als jegliche Sekante zwischen zwei anderen Punkten auf der Kurve, so ist sie stabil gegen Entmischung. Offensichtlich ist das der Fall, wenn die molare Freie Enthalpie-Kurve eine positive Krümmung aufweist, also für

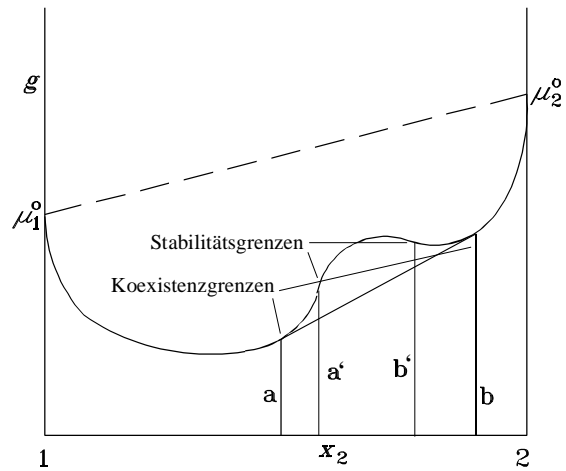
$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{p,T} > 0 \quad (9)$$

Betrachten wir jetzt den Fall, dass die molare Freie Enthalpie  $g$  ein lokales Maximum aufweist (Abb. 2). Hier zerfallen alle Mischungen zwischen den Zusammensetzungen a und b, da in diesem Bereich die Sekante niedriger liegt als die molare Freie Enthalpie-Kurve. a und b sind die Punkte, die eine gemeinsame Tangente haben. Diese Tangente ist die tiefstliegende Sekante.

Die Breite der Mischungslücke ist sicher temperaturabhängig, da alle Terme in Gleichung (2) temperaturabhängig sind. In unserem Experiment zeigt sich, dass mit steigender Temperatur die Breite der Mischungslücke abnimmt, bis sie bei bestimmten Temperatur  $T_c$  und Zusammensetzung  $x_c$  ganz verschwindet. Dieser Punkt wird als kritischer Entmischungspunkt bezeichnet.



**Abb.1:** Molare Freie Mischungsenthalpie eines binären Gemisches ohne Mischungslücke als Funktion der Zusammensetzung  $x_2$ .



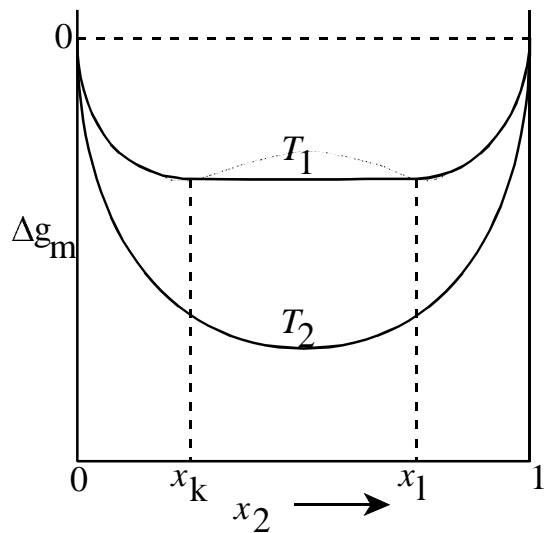
**Abb.2:** Molare Freie Mischungsenthalpie eines binären Gemisches mit Mischungslücke als Funktion der Zusammensetzung  $x_2$ .

Es soll jetzt noch eine Bedingung für die Existenz eines kritischen Entmischungspunktes aufgestellt werden. Bei einem oberen kritischen Entmischungspunkt wandern die beiden Wendepunkte bei einer Temperaturerhöhung aufeinander zu. Der kritische Punkt wird erreicht, wenn das Kurvenstück mit negativer Krümmung zwischen den beiden Wendepunkten verschwindet, also wenn die beiden Wendepunkte zusammenfallen. Damit wird die Bedingung für das Auftreten eines kritischen Entmischungspunktes

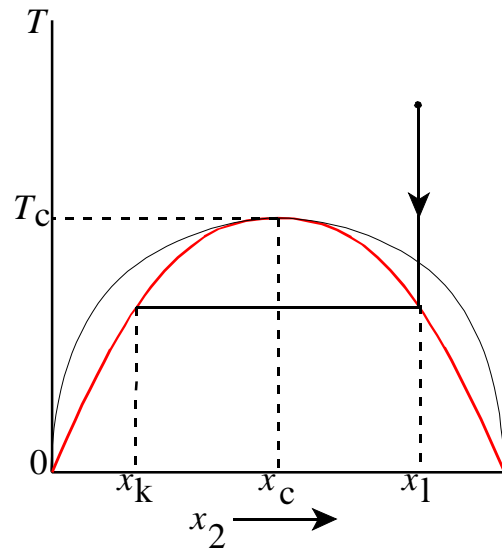
$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{T_c, p} = \left( \frac{\partial^3 g}{\partial x^3} \right)_{T_c, p} = 0 \quad (10)$$

Oberhalb von  $T_c$  sind die beiden Komponenten in jedem Verhältnis miteinander mischbar, unterhalb zerfallen sie in zwei Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung.

Zur experimentellen Bestimmung der Stabilitätskurve kühlt man homogene Mischungen der Komponenten ab (Pfeil in **Abb. 4**), bis das Einsetzen der Phasentrennung an einer beginnenden Trübung des Systems zu erkennen ist.



**Abb. 3:** Molare Freie Mischungsenthalpie  $\Delta g_m$  als Funktion der Zusammensetzung  $x_2$  eines binären Flüssigkeitsgemisches für zwei verschiedene Temperaturen,  $T_2 > T_1$ .



**Abb. 4:** Stabilitäts- und Koexistenzkurve für ein binäres Flüssigkeitsgemisch mit Mischungslücke.

## Literatur

F. Schneider: Vorlesungsscripte zu PCI und PCIII