

ENTMISCHUNG

LÖSLICHKEITSKURVE EINES BINÄREN SYSTEMS MIT MISCHUNGSLÜCKE

1. Versuchsplatz

- 1 - Schutzhaube
- 2 - Magnetrührer mit Heizung
- 3 - Thermometer
- 4 - Becherglas mit Wasser
- 5 - Glasröhrchen mit Versuchssubstanz



2. Allgemeines zum Versuch

Während der Zustand eines Einstoffsystems durch zwei der Variablen Druck, Volumen und Temperatur vollständig beschrieben wird, tritt bei Zweistoffsystemen noch die Zusammensetzung der Mischung hinzu (Molenbruch x , Massenbruch y , Volumenbruch φ).

Ob zwei Stoffe **A** und **B** miteinander mischbar sind, kann man an der Funktion $\bar{G}(x)$ ablesen, wobei \bar{G} die molare Freie Enthalpie der Mischung und $x = x_B = n_B / (n_A + n_B)$ der Molenbruch der Komponente **B** ist. Die folgende Abbildung 1 illustriert die Situation für zwei Stoffe, die nur teilweise mischbar sind.

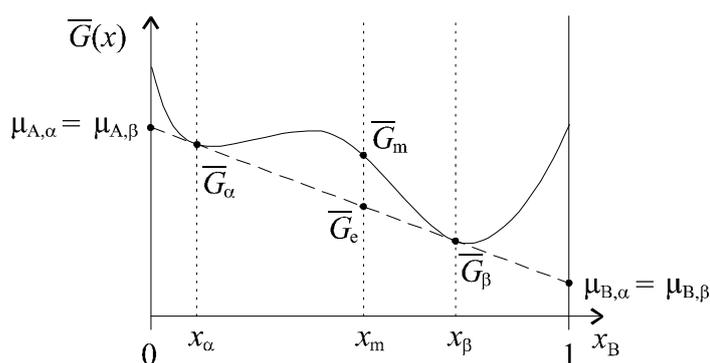


Abb. 1: Freie Enthalpie \bar{G} als Funktion des Molenbruchs x der Komponente **B** für ein nur teilweise mischbares Stoffpaar **A/B**.

Wenn die Stoffe **A** und **B** mit einem Mengenanteil von $x_B = x_m$ in einem Behälter zusammengegeben werden, dann hätten sie im gemischten Zustand die (molare) Freie Enthalpie \bar{G}_m . Das System kann seine Freie Enthalpie verringern, indem es spontan entmischt in zwei Phasen α und β mit Zusammensetzungen, die durch x_α und x_β gegeben sind. Die gesamte Freie Enthalpie ist das

gewichtete Mittel aus den Freien Enthalpien der separierten Phasen G_α und G_β . Die Gewichtungsfaktoren sind die (Gesamt-)Stoffmengen der betreffenden Phasen. Das Hebelgesetz (s.u.) besagt, dass das Verhältnis der Stoffmengen n_A / n_B invers proportional zum Quotienten der Länge der Hebelarme $(x_m - x_\alpha) / (x_\beta - x_m)$ ist. In der Konsequenz kann man den gewichteten Mittelwert

$$\bar{G}_e = \frac{n_\alpha \bar{G}_\alpha + n_\beta \bar{G}_\beta}{n_\alpha + n_\beta} \quad (1)$$

graphisch aus dem Diagramm ablesen: \bar{G}_e entspricht dem Schnittpunkt der Verbindungslinie von $(x_\alpha, \bar{G}_\alpha)$ und (x_β, \bar{G}_β) mit der Vertikalen durch x_m . Man sieht, dass \bar{G}_e (die molare Freie Enthalpie des entmischten Systems) kleiner ist als \bar{G}_m (die molare Freie Enthalpie des gemischten Systems). Demnach kommt es also zur Entmischung. Beachten Sie, dass die Zusammensetzungen x_α und x_β *nicht* exakt den lokalen Minima in den jeweiligen Mulden der Freien Enthalpie entsprechen. \bar{G}_e wird dann minimal, wenn die Gerade durch $(x_\alpha, \bar{G}_\alpha)$ und (x_β, \bar{G}_β) eine Doppel-Tangente an die Kurve $\bar{G}(x)$ bildet. Das Diagramm in Abb. 1 heißt daher auch „Tangentenkonstruktion“. Diese Konstruktion kann man sich auch anschaulich machen, wenn man bedenkt, dass die Tangente an eine beliebige $\bar{G}(x)$ -Kurve die Achsen $x = 0$ und $x = 1$ bei Werten schneidet, die den chemischen Potentialen μ der einzelnen Komponenten bei der Zusammensetzung des Berührungspunktes entsprechen:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (2a)$$

$$\bar{G} = \frac{G}{n_A + n_B} = x_A \mu_A + x_B \mu_B = (1 - x_B) \mu_A + x_B \mu_B \quad (2b)$$

$$\mu_A \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{n_B} = \frac{\partial}{\partial n_A} ((n_A + n_B) \cdot \bar{G}) = (n_A + n_B) \cdot \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_A} \right) + \bar{G} \quad (2c)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_A} \right) = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_B} \right) \cdot \left(\frac{\partial x_B}{\partial n_A} \right) = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_B} \right) \cdot \frac{-x_B}{n_A + n_B} \quad (2d)$$

Einsetzen von 2d in 2c ergibt:

$$\mu_A = -x_B \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_B} \right) + \bar{G} \quad (2e)$$

Wenn eine Doppeltangente auftritt, bedeutet dies, dass die beiden Stoffe **A** und **B** in Mischungen, die Zusammensetzungen entsprechend den Berührungspunkten haben, gleiche chemische Potentiale aufweisen. Dies ist aber die Bedingung für stoffliches Gleichgewicht.

Die Form der molaren Freien Enthalpie $\bar{G}(x)$ sieht auf den ersten Blick etwas speziell aus. Warum sollte eine solche Doppelmuldenform häufig sein? (Sie ist häufig, denn viele Zwei-Stoff-Systeme entmischen). Um sich die Gestalt von $\bar{G}(x)$ plausibel zu machen, erinnert man sich zunächst, dass die freie Mischungsenthalpie $\Delta_{\text{mix}}G$ aus der Summe $\Delta_{\text{mix}}H - T \Delta_{\text{mix}}S$ besteht. Die Mischungsentropie $\Delta_{\text{mix}}S$ einer idealen Mischung ist durch folgende Formel gegeben:

$$\Delta_{\text{mix}}S(x_B) = -Rn(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = -Rn((1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B \ln x_B) \quad (3)$$

mit R der Gaskonstanten sowie x_A und x_B den Molenbrüchen der Komponenten **A** und **B**, wobei $x_A = 1 - x_B$ gilt. Wenn die Molekülgrößen der Stoffe **A** und **B** sich stark unterscheiden, wird der Verlauf von $\Delta_{\text{mix}}S$ unsymmetrisch (reale Mischung).

Die gestrichelte Linie in Abb. 2a zeigt schematisch den Verlauf des Terms $-T \Delta_{\text{mix}}\bar{S}$. Man beachte, dass die Steigung dieser Kurve an den Punkten 0 und 1 unendlich ist (zu überprüfen durch Differentiation). Bei nahezu reinen Stoffen ist daher der Entropiegewinn durch Beimischung von kleinen Mengen von Verunreinigungen enorm.

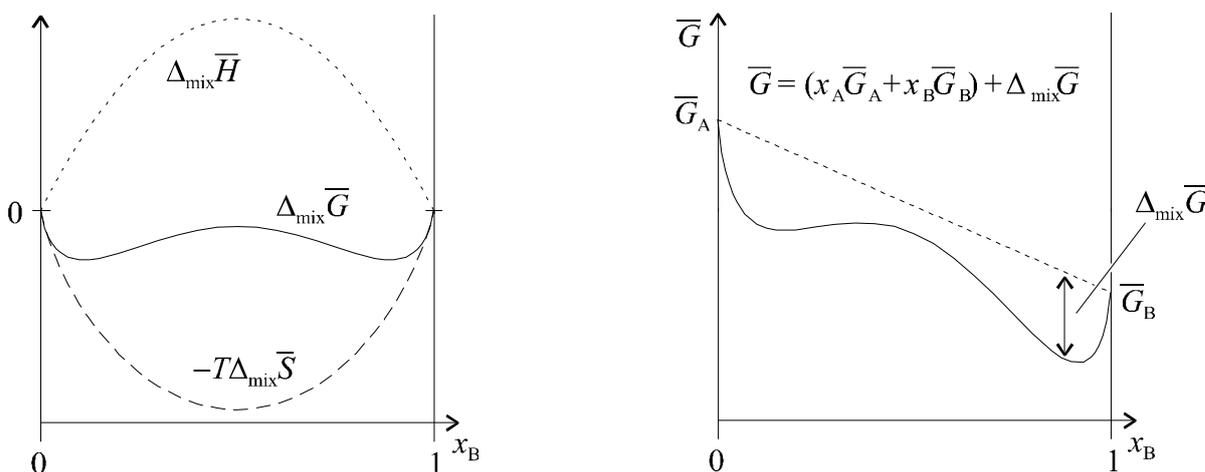


Abb. 2: a) Verlauf der enthalpischen und entropischen Beiträge zur molaren Freien Mischungsenthalpie $\Delta_{\text{mix}}\bar{G}$.

b) Verlauf der gesamten molaren Freien Enthalpie als Funktion des Molenbruchs x_B der Komponente **B**.

Der exakte Verlauf von $\Delta_{\text{mix}}H(x)$ hängt im Allgemeinen von den molekularen Details ab. Es gibt jedoch ein einfaches Argument, um zu begründen, dass $\Delta_{\text{mix}}H$ oft größer als 0 ist. Wir betrachten zwei schwarze („**A**“) und zwei weiße („**B**“) Kugeln (vgl. Abb. 3) und skizzieren den Mischprozess als folgenden Übergang

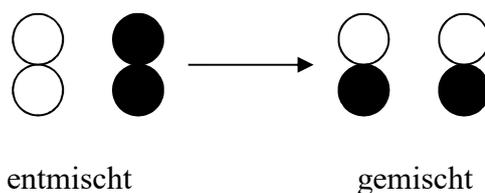


Abb. 3: Stark vereinfachte Veranschaulichung des Mischprozesses.

Die Energie des entmischten Zustands sei gegeben durch den Term $-(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$, die Energie des gemischten Zustands ist $(-2\varepsilon_{AB})$. Dabei ist ε die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Molekülen. Das Minuszeichen tritt auf, weil es sich um eine attraktive Wechselwirkung handelt. Der Energieaufwand zum Mischen $\Delta\varepsilon$ ist also

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB} \quad (4)$$

Das klassische Beispiel für eine so genannte „unspezifische“ Wechselwirkung ist die van-der-Waals Wechselwirkung. Sie ist gegeben durch

$$\varepsilon_{\text{vdW}} = B\alpha_1\alpha_2 \frac{1}{r^6} \quad (5)$$

„Spezifische“ Wechselwirkungen findet man zwischen großen Molekülen, bei denen die sterische Passung großen Einfluss hat („Schlüssel-Schloss-Prinzip“). Sie spielen in der Katalyse und der Biologie eine große Rolle. Bei spezifischen Wechselwirkungen ist die Wechselwirkungsenergie nicht durch ein Produkt wie in Glg. 5 darstellbar.

In Glg. 5 sind α_1 und α_2 die Polarisierbarkeiten der wechselwirkenden Moleküle (jeweils **A** oder **B**) und r ist der intermolekulare Abstand. B ist eine (positive) Konstante, deren Wert hier nicht von Bedeutung ist. Wir nehmen vereinfachend an, dass der intermolekulare Abstand, r , ebenfalls in etwa eine Konstante sei. Man erhält also

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon &= \varepsilon_{AA, \text{vdW}} + \varepsilon_{BB, \text{vdW}} - 2\varepsilon_{AB, \text{vdW}} \\ &= \frac{B}{r^6} \alpha_A \alpha_A + \frac{B}{r^6} \alpha_B \alpha_B - 2 \frac{B}{r^6} \alpha_A \alpha_B \\ &= \frac{B}{r^6} (\alpha_A^2 + \alpha_B^2 - 2\alpha_A \alpha_B) \\ &= \frac{B}{r^6} (\alpha_A - \alpha_B)^2 > 0 \end{aligned} \quad (6)$$

Glg. 6 begründet, dass die Tendenz zur Entmischung umso größer ist, je verschiedener die Zahlenwerte von α_A und α_B sind. Dies untermauert die Regel „similia similibus solvuntur“ („Gleiches löst Gleiches“).

Zur Berechnung der Mischungsenthalpie muss man noch berücksichtigen, wie häufig Kontakte **A–B** auftreten. Diese sind proportional dem Molenbruch von **A** und von **B**, also $\propto x_B(1-x_B)$:

$$\Delta_{\text{mix}}H \propto \Delta\varepsilon \cdot x_B(1-x_B) \quad (7)$$

Glg. 6 und 7 begründen, warum die Mischungsenthalpie meistens positiv ist. Der Term $x_B(1-x_B)$ beschreibt eine Parabel, deren Scheitelpunkt bei $x_B = 0,5$ liegt und deren Steigung bei $x_B = 0$ und $x_B = 1$ endlich ist (zu überprüfen durch Differentiation).

Die Frage der Mischbarkeit kleidet sich damit in das Gewand des klassischen Wettstreits der Physikalischen Chemie: Behält die Entropie oder die Enthalpie die Oberhand? Es sei erneut betont, dass nahe bei $x = 0$ und $x = 1$ aufgrund der unendlichen Steigung von $\Delta_{\text{mix}}S$ immer die Entropie gewinnt. Alle Stoffpaare haben eine gewisse (wenn auch manchmal sehr kleine) Randlöslichkeit.

Schließlich zeichnen wir eine Folge von Funktionen $\Delta_{\text{mix}} \bar{G}(x)$ für verschiedene Temperaturen übereinander. Um die Entsprechung zum Phasendiagramm (Abb. 5) zu betonen, zeichnen wir die Kurven zu hoher Temperatur nach oben und die zu tiefer Temperatur nach unten.

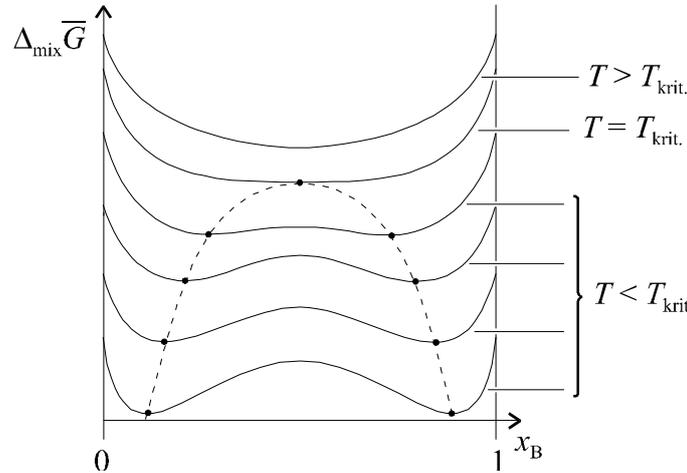


Abb. 4: $\Delta_{\text{mix}} \bar{G}(x)$ für verschiedene Temperaturen. Bei hohen Temperaturen dominiert der Beitrag der Mischungsentropie.

Bei hohen Temperaturen gewinnt der Term $-T\Delta_{\text{mix}} \bar{S}$. $\Delta_{\text{mix}} \bar{G}(x)$ hat überall positive Krümmung und das Stoffpaar ist unbegrenzt mischbar. Am kritischen Punkt ist die Krümmung immer noch überall ≥ 0 , aber für eine bestimmte Zusammensetzung ($x = 1/2$ in dieser Zeichnung) ist die Krümmung nahezu null. Fluktuationen der Konzentration sind daher energetisch „billig“ und treten häufig auf. Unterhalb dieser kritischen Temperatur kommt es zur Entmischung. Mit sinkender Temperatur wird die Mischungslücke größer.

Oft begnügt man sich damit, das Verhalten entmischender Systeme empirisch zu ermitteln und im **Zustandsdiagramm** wiederzugeben.

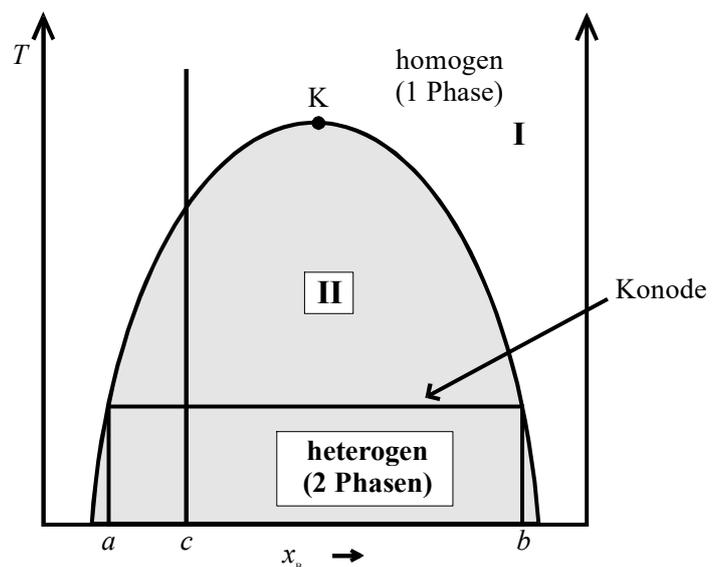


Abb. 5: System mit oberem kritischen Entmischungspunkt

Abb. 5 zeigt die Löslichkeitskurve zweier beschränkt mischbarer Komponenten im **$T-x$ -Diagramm** bei konstantem Druck. **K** ist der kritische Entmischungspunkt. Bei Temperaturen oberhalb von **K** sind beide Komponenten im gesamten Konzentrationsbereich vollständig mischbar. Kühlt man dagegen eine Mischung bestimmter Zusammensetzung langsam ab, so tritt beim Erreichen der Löslichkeitskurve plötzlich Zweiphasigkeit auf. Dies macht sich durch eine Trübung bemerkbar. Bei weiterer Abkühlung bilden sich zwei makroskopische Phasen, deren Zusammensetzung von der Temperatur abhängig ist und Schnittpunkten der Linien gleicher Temperatur mit der Löslichkeitskurve entspricht. Diese Linien nennt man **Konoden**.

Bei vorgegebener Zusammensetzung $x_B = c$ der Ausgangsmischung stehen also bei einer bestimmten Temperatur zwei Phasen **α** und **β** mit der Zusammensetzung $x_B = x_\alpha = a$ und $x_B = x_\beta = b$ miteinander im Gleichgewicht. Das Stoffmengenverhältnis (beim Konzentrationsmaß x) bzw. das Massenverhältnis (beim Konzentrationsmaß y) der beiden *Phasen* wird durch das **Hebelgesetz** beschrieben. Dies besagt, dass die Stoffmengen (bzw. Massen) der Phasen **α** und **β** sich umgekehrt verhalten, wie die Abstände ihrer Zusammensetzung von der Zusammensetzung der Ausgangsmischung.

Wir bezeichnen mit n_α und n_β die Stoffmengen der Phasen **α** und **β** , wobei **α** die Phase bezeichne, die reich an Komponente **A** ist, und **β** die Phase bezeichne, die reich an Komponente **B** ist. Man beachte den Unterschied zwischen *Phasen* und *Komponenten*. Die Gesamt-Stoffmenge $n_{\text{ges}} = n_\alpha + n_\beta$ bleibt bei der Entmischung erhalten.

Es folgt für Komponente **B**:

$$\begin{aligned}c \cdot n_{\text{ges}} &= a \cdot n_\alpha + b \cdot n_\beta \\c \cdot (n_\alpha + n_\beta) &= a \cdot n_\alpha + b \cdot n_\beta \\n_\alpha \cdot (c - a) &= n_\beta \cdot (b - c)\end{aligned}$$

Es folgt:

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{b - c}{c - a} \quad (8)$$

In **Abb. 5** ist ein System mit **oberem** kritischem Punkt (engl. upper critical solution temperature, UCST) dargestellt. Es gibt auch Systeme mit **unterem** kritischen Entmischungspunkt (engl. lower critical solution temperature, LCST) (**Abb. 6**). Für einige Systeme kann man sogar eine **geschlossene** Mischungslücke messen (**Abb. 7**).

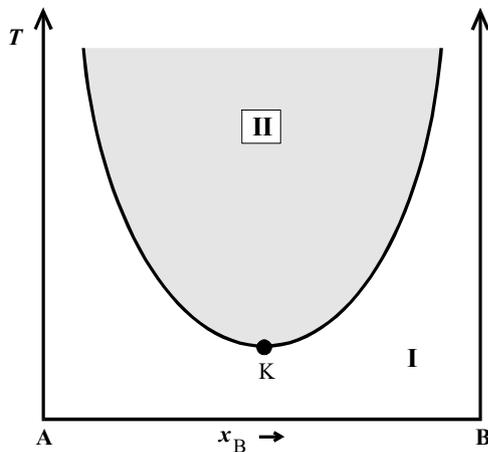


Abb. 6:
System mit **unterem** kritischen
Entmischungspunkt

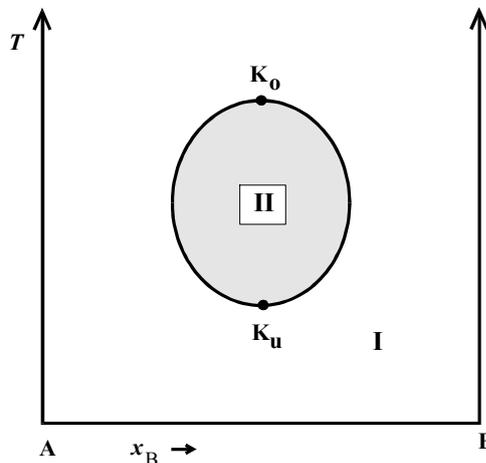


Abb. 7:
System mit **oberem** und **unterem** kritischen
Entmischungspunkt

In der **Abb. 6** ist die Mischung im unteren Temperaturbereich (Bereich **I**) homogen. Eine Entmischung tritt beim Erwärmen der Mischung auf (Bereich **II**). Die Löslichkeitskurve wird nach oben oder unten meist durch den Siedepunkt bzw. Erstarrungspunkt der Mischung bzw. Komponente begrenzt.

In der **Abb. 7** ist die Mischung ebenfalls im Bereich **I** homogen, im Bereich **II** bestehen zwei Phasen. Das System hat einen oberen und einen unteren kritischen Punkt.

Ein unterer kritischer Entmischungspunkt scheint den Gesetzen der Thermodynamik zu widersprechen, da man ja bei der Mischung zweier Substanzen Entropie *gewinnt*, die gemischte Phase also bei *hohen* Temperaturen bevorzugt sein sollte. Neben der Mischungsentropie muss man bei manchen Materialien auch die „Konfigurationsentropie“ berücksichtigen. So hat z.B. Wasser eine Tendenz, sich in der Nachbarschaft von hydrophoben Molekülen eisartig zu ordnen. Dieser Prozess kostet Entropie, welche frei wird, wenn Wasser und hydrophobe Substanz entmischen. Eine Konfigurationsentropie tritt oft in Flüssigkeiten mit Wasserstoffbrückenbindungen (assoziiierenden Flüssigkeiten) auf. Die Anzahl der möglichen Mikrokonfigurationen eines Molekülverbandes kann größer sein, wenn nur gleichartige Moleküle aufeinandertreffen. Dann kommt es zu einem unteren kritischen Entmischungspunkt.

3. Orientieren Sie sich über

- Thermodynamische Zustandsgrößen (U, A, H, G)
- Chemisches Potential
- Hebelgesetz
- Gibbs'sche Phasenregel
- Phasendiagramme
- Thermodynamik idealer und realer binärer Mischungen
- Konzentrationsmaße und ihre gegenseitige Umrechnung

4. Literatur

- Lehrbücher der physikalischen Chemie

- speziell:

Wedler G. „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, 5. Aufl.
Kap. 2.5 Phasengleichgewichte

Atkins P.W. „Physikalische Chemie“, 4. Aufl.
Kap. 5.1 Thermodynamische Beschreibung von Mischungen
Kap. 6.1.2 Die Phasenregel
Kap. 6.2 Zweikomponentensysteme

5. Aufgabe

- a) Bestimmen Sie das $T-x$ und $T-y$ - Diagramm des binären Systems von:
Ameisensäure und Benzol oder Phenol und Wasser

Entmischung von Ameisensäure und Benzol		
Probe	A	B
1	15%	85%
2	25%	75%
3	40%	60%
4	55%	45%
5	70%	30%
6	85%	15%

% = Massenprozent

Molmassen
 $M_A = 46 \text{ g/mol}$ (Ameisensäure)
 $M_B = 78 \text{ g/mol}$ (Benzol)

Entmischung von Phenol und Wasser		
Probe	A	B
4	70%	30%
7	65%	35%
5	48%	52%
6	35%	65%
8	15%	85%
9	9,3%	90,7%

% = Massenprozent

Molmassen
 $M_A = 94 \text{ g/mol}$ (Phenol)
 $M_B = 18 \text{ g/mol}$ (Wasser)

- b) Bestimmen Sie den kritischen Punkt (Temperatur und Zusammensetzung) des Systems mit Hilfe der Matthiasschen Geraden (Konodenhalbierung).
- c) Bestimmen Sie die Zusammensetzungen und das Mengenverhältnis der beiden koexistierenden Phasen, die sich beim Abkühlen einer homogenen Mischung:
- aus Ameisensäure und Benzol mit $x_B = 0,4$ bei 70 °C und 60 °C bilden.
 - aus Phenol und Wasser mit $x_B = 0,9$ bei 60 °C und 50 °C bilden.
- d) Berechnen Sie die Stoffmengen von Ameisensäure und Benzol bzw. Phenol und Wasser in beiden Phasen für beide Temperaturen, wenn sie gemäß Aufgabe c von 1 mol homogener Mischung ausgegangen sind ($n_{\text{ges.}} = 1 \text{ mol}$).

6. Versuchsdurchführung

Heizen Sie die Badflüssigkeit bis ca. 85 °C auf (Probengestell bereits in der Badflüssigkeit). Nachdem die Mischungen durch kurzes Schütteln des Gestells homogenisiert worden sind, kühlen Sie das Bad mit möglichst geringer Geschwindigkeit durch vorsichtige Zugabe kleiner Mengen Eis ab. Notieren Sie die Trübungstemperaturen der jeweiligen Proben.

7. Auswertung

Die zur Berechnung der Molenbrüche notwendigen Werte (Probenzusammensetzungen und Molmassen) können der dem Versuch beiliegenden Liste entnommen werden. Tragen Sie die berechneten Molenbrüche (bei Phenol und Wasser auch Massenbrüche) gegen die im Versuch ermittelten Entmischungstemperaturen auf ($T - x$ - Diagramm)!

7. H- und P-Sätze der verwendeten Chemikalien

Ameisensäure:



H226	Flüssigkeit und Dampf entzündbar
H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein
H302	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
H331	Giftig bei Einatmen.
P210	Von Hitze, Funken, offener Flamme, heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
P303+P361+P353	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen [oder duschen].
P304+P340	BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen.
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.
EUH071	Wirkt ätzend auf die Atemwege.

Benzol:



H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein
H315	Verursacht Hautreizungen
H319	Verursacht schwere Augenreizung
H340	Kann genetische Defekte verursachen
H350	Kann Krebs erzeugen
H372	Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition
P202	Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.
P210	Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen.
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
P302+P352	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.

- P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter Spülen.
- P308+P313 BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.

Phenol:



- H301+H311+H331 Giftig bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen
- H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
- H341 Kann vermutlich genetische Defekte verursachen
- H373 Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition
- H411 Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
- P270 Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
- P280 Schutzhandschuhe/Augenschutz tragen.
- P302+P352 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel Wasser waschen.
- P304+P340 BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen.
- P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
- P310 Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.