

Praktikum Physikalische Chemie I

Kritische Entmischung

Datum: 06.07.2009
Gruppe: 117
Christian Niedermeier, Felix Jörg
Betreuer: Christopher Jensen

1 Aufgabenstellung

In diesem Versuch sollen die Phasendiagramme bezüglich Temperatur und Stoffmengenanteil sowie Temperatur und Massenanteil des Systems Ameisensäure-Benzol erstellt werden. Daraus soll der kritische Punkt sowie Zusammensetzungen der Mischphase bei verschiedenen Temperaturen und Stoffmengenanteilen berechnet werden.

2 Theorie

In einem Phasendiagramm sind die verschiedenen Phasen, die ein Gemisch aus zwei Stoffen A und B annehmen kann bei konstantem Druck dargestellt. Dabei wird die Temperatur gegenüber dem Stoffmengenanteil oder dem Massenanteil aufgetragen. In Abbildung 1 ist ein solches Diagramm schematisch dargestellt. Im Bereich I bilden die beiden Stoffe ein homogenes Gemisch, also eine

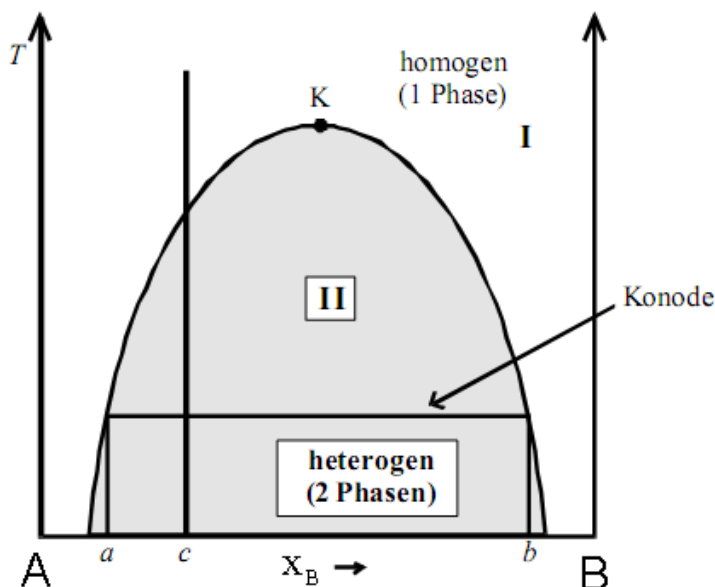


Abbildung 1: Schematisches Phasendiagramm.

einzig Phase. Im Bereich II haben sie sich entmischt und es liegen zwei unterschiedliche Phasen – nämlich in A gelöstes B und in B gelöstes A. Wählt man eine bestimmte Zusammensetzung c bei einer bestimmten Temperatur im 2-Phasen-Gebiet, so kann man die Zusammensetzung der beiden Phasen wie folgt bestimmen: die eingezeichnete Konode ist eine Isotherme deren Anfangs- und Endpunkt durch die Schnittpunkte mit der T-x-Kurve gegeben sind. Der linke Schnittpunkt ist bei der Zusammensetzung a, welche der Zusammensetzung der A-reichen Phase α entspricht. Die Zusammensetzung b ist somit die der B-reichen Phase β .

Das Stoffmengenverhältnis wird dabei durch das Hebelgesetz wiedergegeben. In diesem Diagramm ist der Molenbruch x_B der Komponente B aufgetragen. Deshalb ist die Menge n_a

die Menge des Stoffes B in Phase α und n_β die Menge B in Phase β . Betrachtet man die Zusammensetzung c so muss für die Gesamtmenge folgender Zusammenhang gelten:

$$c \cdot n_{\text{ges}} = a \cdot n_\alpha + b \cdot n_\beta \quad (1a)$$

$$c \cdot (n_\alpha + n_\beta) = a \cdot n_\alpha + b \cdot n_\beta \quad (1b)$$

$$n_\alpha \cdot (c - a) = n_\beta \cdot (b - c) \quad (1c)$$

Und damit:

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{b - c}{c - a} \quad (2)$$

Weiterhin wurden folgende Formeln verwendet:

Dichte:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3)$$

Molare Masse:

$$M = \frac{m}{n} \quad (4)$$

Einsetzen von (3) in (4) liefert:

$$n = \frac{\rho \cdot V}{M} \quad (5)$$

Für den Stoffmengenanteil bzw. den Massenanteil gilt in diesem Zweikomponentensystem:

$$x_i = \frac{n_i}{n_A + n_B} \quad ; i = A, B \quad (6)$$

$$y_i = \frac{m_i}{m_A + m_B} \quad ; i = A, B \quad (7)$$

3 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Es werden 6 Proben verschiedener Zusammensetzungen von Benzol und Ameisensäure untersucht. Die Probebehälter werden in ca. 90°C heißes Wasser getaucht, das langsam durch Zugabe von Eis abgekühlt wird. Sobald in einer Probe eine Trübung auftritt, wird die Temperatur der Entmischung notiert. So lassen sich 6 Punkte der T-x- bzw. T-y-Kurve errechnen. In Tabelle 1 sind die kritischen Temperaturen sowie die Zusammensetzungen der Proben aufgelistet, dabei ist Stoff A die

Tabelle 1: Entmischungstemperaturen und Zusammensetzungen der Proben:

T [°C]	A [ml]	B [ml]	n(A) [mol]	n(B) [mol]	x(B)	m(A) [g]	m(B) [g]	y(B)
52	1,69	13,31	0,04	0,15	0,77	2,06	11,71	0,85
69	2,91	12,09	0,08	0,14	0,64	3,55	10,64	0,75
79	4,87	10,13	0,13	0,11	0,47	5,94	8,91	0,60
81	7,03	7,97	0,19	0,09	0,33	8,58	7,01	0,45
71	9,41	5,59	0,25	0,06	0,20	11,48	4,92	0,30
35	12,05	2,95	0,32	0,03	0,09	14,70	2,60	0,15

Ameisensäure und B Benzol.

Die Stoffmengen werden nach Gleichung (5) mit den Werten aus Tabelle 2 berechnet. Die Massen berechnen sich mit Gl. (4) und die Stoffmengen- bzw. Massenanteile dann nach Gl. (6) und (7).

Tabelle 2: Dichten und Molmassen der verwendeten Stoffe:

$\rho(\text{Ameisensäure}) [\text{g/cm}^3]$	$\rho(\text{Benzol}) [\text{g/cm}^3]$	$M(\text{Ameisensäure}) [\text{g/mol}]$	$M(\text{Benzol}) [\text{g/mol}]$
1,22	0,88	46,03	78,11

In den Abbildungen 2 und 3 sind die Werte aus Tabelle 1 graphisch aufgetragen. Die beiden Werte bei $T = 0$ wurden jeweils nach bestem Wissen, Gewissen und Augenmaß hinzugefügt, um die Extrapolation der Kurve bis 0°C mit Excel durchführen zu können.

Die kritische Temperatur stimmt in Abbildung 2 und 3 gut überein und kann mit $T_{\text{krit}} \approx 81^\circ\text{C}$ abgelesen werden. Weiterhin findet man: $x_{\text{krit, Benzol}} \approx 0,36$ und $y_{\text{krit, Benzol}} \approx 0,49$.

Bei 70°C und der Zusammensetzung $c = 0,4$ hat die A-reiche Phase α die Zusammensetzung $a = x_B(\alpha) \approx 0,20$ und die Phase β $b = x_B(\beta) \approx 0,62$ und damit $x_A(\alpha) \approx 0,80$ bzw. $x_A(\beta) \approx 0,38$.

Nach Gleichung (2) gilt dann:

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{b-c}{c-a} = \frac{0,62-0,4}{0,4-0,20} = 1,1$$

Für die Annahme dass die Gesamtstoffmenge $n_{\text{ges}} = 1 \text{ mol}$ ist, erhält man folgende Stoffmengen in den einzelnen Phasen:

Mit Gleichung (1a):

$$c \cdot n_{\text{ges}} = a \cdot n_\alpha + b \cdot n_\beta = a \cdot n_\alpha + b \cdot \frac{n_\alpha}{1,1} = n_\alpha \left(a + \frac{b}{1,1} \right)$$

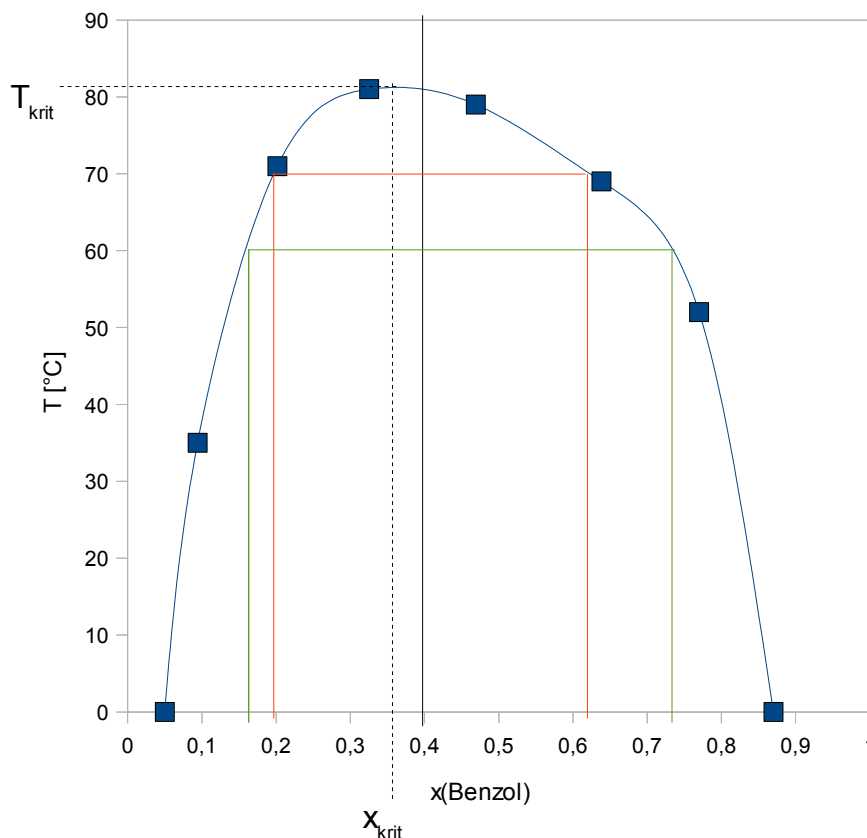


Abbildung 2: T-x-Diagramm.

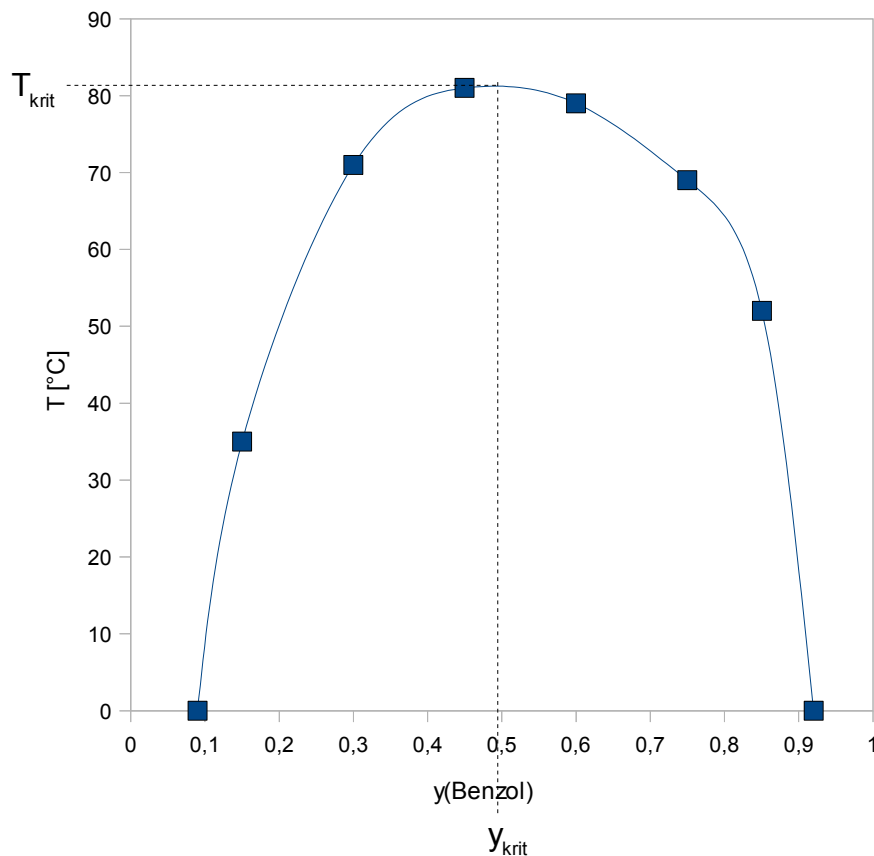


Abbildung 3: T-y-Diagramm.

$$n_{\alpha} = \frac{c \cdot n_{\text{ges}}}{a + \frac{b}{1,1}} = \frac{0,40 \cdot 1 \text{ mol}}{0,20 + \frac{0,62}{1,1}} \approx 0,524 \text{ mol} \quad (8)$$

Es befinden sich also 0,524 mol der Gesamtstoffmenge in der α -Phase und dementsprechend 0,476 mol in der β -Phase.

Dann ist die Stoffmenge der Ameisensäure in der α -Phase

$$n_A(\alpha) = n_{\alpha} \cdot x_A(\alpha) = 0,524 \text{ mol} \cdot 0,80 \approx 0,419 \text{ mol} ,$$

die Stoffmenge Benzol in der α -Phase

$$n_B(\alpha) = n_{\alpha} \cdot x_B(\alpha) = 0,524 \text{ mol} \cdot 0,20 \approx 0,105 \text{ mol} ,$$

$$n_A(\beta) = n_{\beta} \cdot x_A(\beta) = 0,476 \text{ mol} \cdot 0,38 \approx 0,181 \text{ mol} \quad \text{und}$$

$$n_B(\beta) = n_{\beta} \cdot x_B(\beta) = 0,476 \text{ mol} \cdot 0,62 \approx 0,295 \text{ mol} .$$

Bei einer Temperatur von 60°C und $c = 0,4$ erhält man folgende Werte:

$$x_B(\alpha) \approx 0,16 ; \quad x_B(\beta) \approx 0,73 ; \quad x_A(\alpha) \approx 0,84 ; \quad x_A(\beta) \approx 0,27$$

Mit Gleichung (2):

$$\frac{n_{\alpha}}{n_{\beta}} = \frac{b-c}{c-a} = \frac{0,73-0,4}{0,4-0,16} = 1,375$$

Mit Gleichung (8):

$$n_{\alpha} \approx 0,579 \text{ mol} ; \quad n_{\beta} \approx 0,421$$

Und für die Stoffmengen in den einzelnen Phasen:

$$n_A(\alpha) = n_{\alpha} \cdot x_A(\alpha) = 0,579 \text{ mol} \cdot 0,84 \approx 0,486 \text{ mol}$$

$$n_B(\alpha) = n_{\alpha} \cdot x_B(\alpha) = 0,579 \text{ mol} \cdot 0,16 \approx 0,093 \text{ mol} ,$$

$$n_A(\beta) = n_{\beta} \cdot x_A(\beta) = 0,421 \text{ mol} \cdot 0,27 \approx 0,114 \text{ mol} \quad \text{und}$$

$$n_B(\beta) = n_{\beta} \cdot x_B(\beta) = 0,421 \text{ mol} \cdot 0,73 \approx 0,307 \text{ mol} .$$

In Tabelle 3 sind alle Werte noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 3: Werte für $x_B = c = 0,4$ und $n_{\text{ges}} = 1 \text{ mol}$

T [°C]	$x_B(\alpha)$	$x_B(\beta)$	$x_A(\alpha)$	$x_A(\beta)$	n_{α}/n_{β}	n_{α} [mol]	n_{β} [mol]	$n_A(\alpha)$ [mol]	$n_B(\alpha)$ [mol]	$n_A(\beta)$ [mol]	$n_B(\beta)$ [mol]
70	0,20	0,62	0,80	0,38	1,100	0,524	0,476	0,419	0,105	0,181	0,295
60	0,16	0,73	0,84	0,27	1,375	0,579	0,421	0,486	0,093	0,114	0,307

4 Fehlerbetrachtung

Der bei diesem Versuchsaufbau entscheidende Fehler ist die Temperaturmessung. Dies kommt daher, dass die Proben in verschlossenen Reagenzgläsern in das Becherglas mit ca. 1,5l Wasser gestellt werden. Die Temperatur wird in eben diesem Wasser gemessen. Der Wärmefluss von den Proben in die umgebende Flüssigkeit jedoch bedingt durch den schlechten Wärmeleiter Glas recht begrenzt. Somit kann es leicht passieren, dass die äußere Flüssigkeit schon eine niedrigere Temperatur als die Flüssigkeit in den Proben hat. Außerdem ist die Temperatur des Wassers im Becherglas auch nicht überall gleich, denn das Eis wird von oben zu gegeben und der verwendete Rührfisch kann das große Volumen nicht gut genug mischen.

Es wird also ein zu niedriger Wert für die Temperatur, bei der es keine Mischung mehr gibt notiert. Der Fehler ist jedoch systematischer Natur, so dass das ganze Diagramm einfach ein Stück nach unten verschoben wird.

Zur Verbesserung des Versuchsaufbaus wurde zwar versucht durch Drehen des Probenträgers eine schnellere Durchmischung zu erreichen, aber der Einsatz eines größeren Rührfisches, der durch entsprechende Propeller-Form auch eine bessere vertikale Durchmischung erreichen könnte, wäre sicher von Vorteil.

Um noch genauere Werte zu erhalten müsste man die Apparatur langsamer abkühlen lassen oder zumindest mit den jetzt bekannten Werten für eine langsamere Abkühlung im Bereich der Entmischungstemperaturen sorgen. Auch die Messung der Temperatur in den Proben selbst würde zu einer Verbesserung führen.

Natürlich müsste auch die Anzahl der Proben mit verschiedenen Konzentrationen erhöht werden um mehr Messpunkte zu erhalten.

5 Zusammenfassung

Die Kritische Temperatur konnte mit 81°C bei einem Stoffmengen- bzw. Massenanteil von $x_{\text{krit,Benzol}} \approx 0,36$ und $y_{\text{krit,Benzol}} \approx 0,49$ bestimmt werden.

Tabelle 3 können die anderen Werte entnommen werden:

- Die Stoffmengenanteile in den Phasen α und β bei 70°C bzw. 60°C und $x_B = 0,4$,
- das Mengenverhältnis bei diesen Bedingungen
- und die jeweils enthaltenen Gesamtstoffmengen und die Stoffmengen bei diesen Bedingungen in den Phasen α und β .