

Grundpraktikum Physikalische Chemie  
Studiengang: Chemie-Ingenieurwesen  
Technische Universität München SS 2003

# **Protokoll zum Versuch 4.2**

## **Entmischungsgleichgewicht**

Gruppe 3  
Kim Langbein  
Oliver Gobin

07 April 2003

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund</b>	<b>1</b>
2.1	Mischphasen . . . . .	1
2.2	Die Gibbs'sche Phasenregel . . . . .	3
2.3	Mischphasenthermodynamik . . . . .	3
2.3.1	Chemisches Potential . . . . .	3
2.3.2	Freie Mischungsenthalpie . . . . .	5
2.3.3	Mischungsentropie . . . . .	5
2.3.4	Mischungsenthalpie . . . . .	6
2.3.5	Nichtideale Mischungen . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>7</b>
3.1	Teil 1: binäres Gemisch . . . . .	7
3.2	Teil 2: ternäres Gemisch . . . . .	7
<b>4</b>	<b>Auswertung und Diskussion</b>	<b>8</b>
4.1	Teil 1: binäres Gemisch . . . . .	8
4.1.1	Fehlerbetrachtung . . . . .	10
4.2	Teil 2: ternäres Gemisch . . . . .	10
4.2.1	Fehlerbetrachtung . . . . .	10
<b>5</b>	<b>Anhang</b>	<b>12</b>

## 1 Aufgabenstellung

Es sollen das Entmischungsgleichgewichte eines binären System, bestehend aus Methanol/Cyclohexan, und eines ternären System aus Toluol/Wasser/Eisessig untersucht und die Phasendiagramme erstellt werden.

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Mischphasen

Alle homogenen Systeme, die aus mehr als einer festen, flüssigen oder gasförmigen Komponente bestehen, bezeichnet man als *Mischphasen*.

Die Zusammensetzung einer solchen Mischphase wird durch den Molenbruch  $x_A$  angegeben:

$$x_A = \frac{n_A}{\sum_i n_i} \quad (1)$$

wobei  $x_A$  der Molenbruch einer Komponente ist. Für binäre Mischphasen gilt dann:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = 1 - x_B \quad (2)$$

Bestimmte Systeme lassen sich im beliebigem Verhältnis mischen und bleiben eine physikalisch homogene Phase. Ein Beispiel für ein solches System ist ein Ethanol/Wasser-Gemisch. Die meisten Systeme dagegen lassen sich nur in bestimmten Verhältnissen so mischen, dass sie eine homogene Phase bilden. Bei zu starker Konzentration einer Komponente bildet sich ein zwei- oder mehrphasiges Gemisch, das, im Falle einer Flüssigkeit, durch die meist unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Komponenten, trübe wird (das Licht wird unterschiedlich gebrochen).

Die Mischbarkeit ist jedoch nicht nur eine Funktion der Molzahlen  $n_i$  sondern auch der Temperatur  $T$  und des Druckes  $p$ , der jedoch in offenen Räumen als konstant angenommen wird und somit nicht weiter relevant ist. Mathematisch ausgedrückt lautet die Zustandsgleichung für die Zusammensetzung der Phasen daher so:

$$F = f(p, T, n_1, \dots, n_i) \quad (3)$$

Ist eine Phase nicht konzentriert genug, so bilden sich nur wenige intermolekulare Kräfte zwischen den beiden Komponenten aus und die Phase erscheint homogen. Ab einem bestimmten Verhältnis überwiegen die Kräfte zwischen den unterschiedlichen Molekülen und das Gemisch wird mehrphasig.

Nimmt die Mischbarkeit des Systems mit zunehmender Temperatur auch zu, so kann man durch erhöhen der Temperatur (durch ändern eines weiteren Freiheitsgrades) das Gemisch ewtl. wieder physikalisch einphasig machen. Dies ist mit einer bestimmten Temperatur, der sogenannten *oberen kritischen Entmischungstemperatur*  $T_{OK}$  immer möglich (siehe Abb. 1). Die Moleküle haben dann genug kinetische Energie um die intermolekularen Kräfte zu überwinden. Nimmt die Mischbarkeit jedoch mit abnehmender Temperatur zu, so existiert ewtl. eine *untere kritische Mischungstemperatur*  $T_{UK}$  (siehe Abb. 2). So ein Verhalten kann mit der Bildung von sehr schwachen Komplexen der beiden Substanzen erklärt werden. Oberhalb von  $T_{UK}$  wird

der Komplex zerstört und die intermolekularen Kräfte überwiegen und es bilden sich zwei Phasen.

Es ist auch möglich, dass obere- und untere kritische Temperaturen gleichzeitig (siehe Abb. 3) oder gar nicht auftreten, zumindest nicht vor dem Übergang in einen anderen Aggregatzustand.

Zur Beschreibung von solchen Systemen werden Zustands- oder Phasendiagramme  $(T, p, x)$  verwendet. Bei binären Systemen erhält man ein dreidimensionales Diagramm, bei mehrkomponentigen ein mehrdimensionales. Üblicherweise wird die Temperatur oder der Druck konstant gesetzt, um somit jeweils eine Dimension weniger zu haben.

Wir werden im folgenden den Druck  $p$  als konstant annehmen und erhalten so ein  $T, x$ -Diagramm, aus dem man anschaulich die Temperaturabhängigkeit der Mischung ablesen kann und kritische Punkte wie  $T_{OK}, T_{UK}$  sofort sieht.

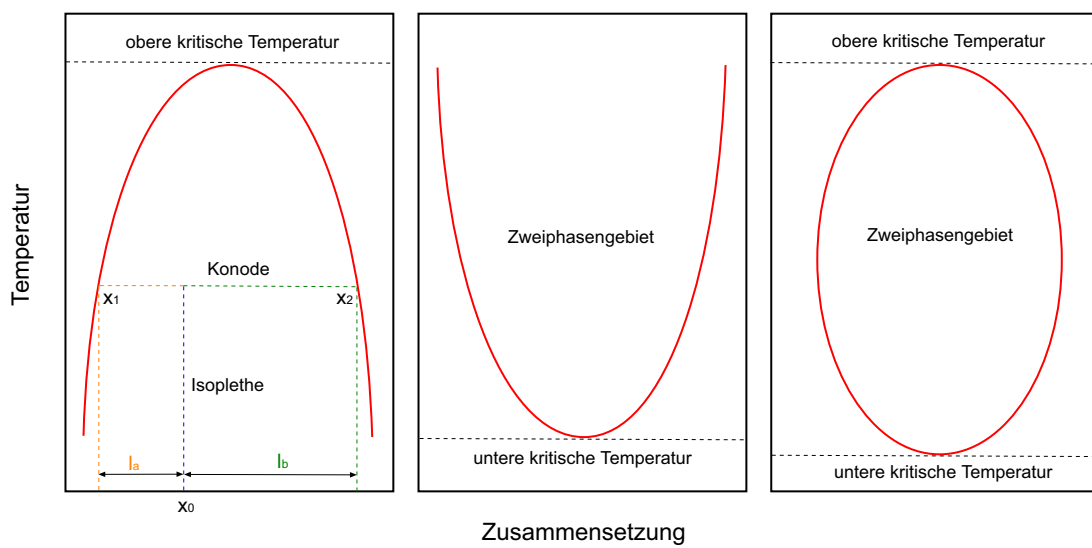


Abbildung 1:  $TX$ -Diagramme mit unterer und oberer Entmischungstemperatur und mit Mischungslücke

## 2.2 Die Gibbs'sche Phasenregel

Die Gibbs'sche Phasenregel beschreibt den Zusammenhang der Freiheitsgrade  $F$ , der Komponenten  $K$  und der Phasen  $P$ :

$$F = K - P + 2 \quad (4)$$

Besteht ein System beispielsweise aus einer Phase und einer Komponente, so ist  $F = 2$ , das bedeutet, dass zwei Freiheiten variabel sind, meist der Druck und die Temperatur. Ist  $F = 0$  so darf keine Zustandsgrösse variiert werden, ohne dass sich die Anzahl der Phasen im System ändert.

Falls zusätzlich chemische Reaktionen zwischen den Komponenten des Systems angenommen werden müssen, wodurch neue Stoffe entstehen können, muss man noch die Zahl der unabhängigen chemischen Gleichgewichtsbedingungen  $R$  einführen, dann lautet die Gibbs'sche Phasenregel wie folgt:

$$F = K - P - R + 2 \quad (5)$$

## 2.3 Mischphasenthermodynamik

### 2.3.1 Chemisches Potential

Das chemische Potential  $\mu$  eines Reinstoffes ist folgendermaßen definiert:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} \quad (6)$$

Für eine Mischungskomponente gilt:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{rest}} \quad (7)$$

Das chemische Potential beschreibt, wie sich die freie Enthalpie in Abhängigkeit von der Stoffmenge bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ändert. Für reine Stoffe gilt weiterhin:

$$G = n \cdot G_m \quad (8)$$

wobei  $G_m$  die freie molare Enthalpie ist. Man erhält für  $\mu$ :

$$\mu = \left( \frac{\partial (n \cdot G_m)}{\partial n} \right)_{T,p} = G_m \quad (9)$$

Eine Gleichung für die freie Enthalpie ist  $G = H - TS$ , mit  $H = U + pVK$  ergibt sich:

$$G = U + pV - TS \quad (10)$$

Für ein geschlossenes System, welches nur Volumenarbeit verrichtet, gilt  $dU = T \cdot dS - p \cdot dV$ . Durch Einsetzen dieser Gleichung in (10) erhält man:

$$dG = dU + d(pV) - d(TS) \quad (11)$$

$$= T \cdot dS - p \cdot dV + dp \cdot V + p \cdot dV - dT \cdot S - T \cdot dS \quad (12)$$

$$= dp \cdot V - dT \cdot S \quad (13)$$

Für die Druckabhängigkeit der freien Enthalpie bei konstanter Temperatur gilt:

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} dG = \int_{p_1}^{p_2} V \cdot dp \quad (14)$$

mit  $V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}$  erhält man:

$$\Delta G = n \cdot R \cdot T \cdot \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{p} \cdot dp = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) \quad (15)$$

Geht man von einem idealen Gas im Standardzustand aus, gilt:

$$G = G^0 + n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{p}{p^0} \right) \quad (16)$$

Daher gilt nach Gleichung (6) auch für das chemische Potential eines Gases:

$$\mu = \mu^0 + n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{p}{p^0} \right) \quad (17)$$

Diese Gleichung kann man auch auf Flüssigkeiten anwenden. Das chemische Potential einer reinen Flüssigkeit A sei  $\mu_A^*$ . Der Dampfdruck dieser Flüssigkeit ist  $p_A^*(l)$ . Das chemische Potential  $\mu_A^*(g)$  von A in der Gasphase ist nach Gleichung (17):

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^0 + n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{p_A^*}{p^0} \right) \quad (18)$$

Da im Gleichgewicht das chemische Potential der Gasphase gleich dem chemischen Potential der zugehörigen Flüssigkeit ist, gilt:

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^0 + n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{p_A^*}{p^0} \right) \quad (19)$$

Wird nun in der Flüssigkeit A die Flüssigkeit B gelöst, so ergibt sich für das chemische Potential  $\mu_A^*(l)$  im Gemisch:

$$\mu_A(l) = \mu_A^0 + n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{p_A}{p^0} \right) \quad (20)$$

Löst man Gleichung (19) nach  $\mu_A^0$  auf und setzt in Gleichung (20) ein, erhält man:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{p_A}{p_A^*} \right) \quad (21)$$

Mit dieser Gleichung kann jetzt das chemische Potential einer Mischungskomponente bestimmt werden. Hierzu muss man jedoch das Verhältnis der Dampfdrücke des reinen Stoffes und des Stoffes im Gemisch kennen. Ein Zusammenhang, der als Raoult'sches Gesetz bezeichnet wird, besagt, dass das Verhältnis der Dampfdrücke gleich dem Molenbruch der Mischung ist:

$$x_A = \frac{p_A}{p_A^*} \quad (22)$$

Mischungen, welche diese Bedingung erfüllen, werden ideale Mischungen genannt. Ideale Mischungen erhält man meistens, wenn die Mischungskomponenten sich chemisch sehr ähnlich sind oder die betrachtete Komponente stark im Überschuss vorliegt. Für ideale Mischungen gilt folglich nach Gleichung (21) und (22):

$$\mu_A(l) = \mu_a^*(l) + R \cdot T \cdot \ln x_A \quad (23)$$

Für reale Mischungen, die nicht dem Raoult'schen Gesetz entsprechen, gilt das Henry'sche Gesetz. Es beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck  $p_A$  und dem Molenbruch  $x_A$  einer Mischungskomponente:

$$p_B = K_B \cdot x_B \quad (24)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $K_B$  hat die Einheit eines Druckes. Systeme, welche für einen in geringer Konzentration vorliegenden Stoff das Henry'sche Gesetz befolgen, nennt man ideal verdünnte Lösungen. Die nun folgenden Definitionen von Enthalpie und Entropie für Mischungen gelten nur für ideale Mischungen.

### 2.3.2 Freie Mischungsenthalpie

Nach Gleichung (6) gilt für die freie Enthalpie eines Stoffes  $G = n \cdot \mu^*(l)$ . Für zwei noch nicht gemischte Stoffe A und B gilt:

$$G_{voher} = n_A \cdot \mu_A^*(l) + n_B \cdot \mu_B^*(l) \quad (25)$$

Werden A und B gemischt, so erhält man mit Hilfe von Gleichung (6) für die freie Enthalpie  $G_{nachher}$ :

$$G_{nachher} = n_A \cdot (\mu_A^*(l) + R \cdot T \cdot \ln x_A) + n_B \cdot (\mu_B^*(l) + R \cdot T \cdot \ln x_B) \quad (26)$$

Die Differenz der beiden oberen Gleichungen ist die *freie Mischungsenthalpie*  $\Delta_M G$ :

$$\Delta_M G = R \cdot T \cdot (n_A \cdot \ln x_A + n_B \cdot \ln x_B) \quad (27)$$

$$= (n_A + n_B) \cdot R \cdot T \cdot (x_A \cdot \ln x_A + x_B \cdot \ln x_B) \quad (28)$$

### 2.3.3 Mischungsentropie

Aus der freien Mischungsenthalpie  $\Delta_M G$  lässt sich die Mischungsentropie  $\Delta_M S$  ableiten. Benötigt wird ein Zusammenhang zwischen  $G$  und  $S$ . Man kann  $G$  bei konstanten  $p$  und  $n$  partiell nach der Temperatur ableiten und erhält:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} = \left( \frac{\partial H - T \cdot S}{\partial T} \right)_{p,n} = S \quad (29)$$

Mit der freien Mischungsentropie aus Gleichung (27) erhält man:

$$\Delta_M S = - \left( \frac{\partial \Delta_M G}{\partial T} \right)_{p,n} = - (n_A + n_B) \cdot R \cdot (x_A \cdot \ln x_A + x_B \cdot \ln x_B) \quad (30)$$

Man könnte erwarten, dass beim Mischen von Substanzen die Entropie zunimmt, da die getrennten Substanzen einen höheren Ordnungsgrad haben als die Mischung. Gleichung (30) bestätigt diese Vermutung, da der Term  $(x_A \cdot \ln x_A + x_B \cdot \ln x_B)$  wegen  $\ln x_A \leq 0$  und  $\ln x_B \leq 0$  kleiner als Null ist. Daraus folgt, dass  $\Delta_M S$  grösser als Null ist, dass die Entropie beim Mischen grösser wird.

Gibt man jedoch eine reine Substanz A in eine andere reine Substanz B, so nimmt die Entropie *nicht* zu, da die Variablen für die Substanz B wegfallen und  $x_A = 1$  ist. Da  $\ln 1 = 0$ , ist auch die Mischungsentropie gleich Null.

### 2.3.4 Mischungsenthalpie

Mit den nun bekannten Grössen  $\Delta_M G$  und  $\Delta_M S$ , ist es nun möglich die Mischungsenthalpie  $\Delta_M H$  zu bestimmen:

$$\begin{aligned} \Delta_M H &= \Delta_M G + T \cdot \Delta_M S \\ &= (n_A + n_B) \cdot R \cdot T \cdot (x_A \cdot \ln x_A + x_B \cdot \ln x_B) \\ &\quad - (n_A + n_B) \cdot R \cdot T \cdot (x_A \cdot \ln x_A + x_B \cdot \ln x_B) \\ &= 0 \end{aligned}$$

Bei konstanten Druck und konstanter Temperatur bleibt die Enthalpie konstant.

### 2.3.5 Nichtideale Mischungen

Das Verhalten von realen, nichtidealen Mischungen wird mit Hilfe der sogenannten Exzessfunktionen beschrieben. Sie geben die Abweichung des idealen Systems vom nichtidealen System an:

$$G^E = \Delta_M G_{real} - \Delta_M G_{ideal} \quad (31)$$

$$S^E = \Delta_M S_{real} - \Delta_M S_{ideal} \quad (32)$$

$$H^E = \Delta_M H_{real} - \Delta_M H_{ideal} \quad (33)$$

Die reale Mischungsentropie ist kleiner als die ideale, da bei einer realen Mischung die Teilchen nicht zufällig verteilt sind, sondern durch Wechselwirkungen Komplexe entstehen können oder Teilchen einer Sorte schwach gebunden bleiben (Clusterbildung).

Auch die Enthalpie ist ungleich Null. Zum Beispiel kann sich das System beim Mischen erwärmen, wenn durch die Solvatation einer Komponente in der anderen mehr Energie frei wird als zur (teilweisen) Aufhebung der Wechselwirkungen innerhalb der Einzelkomponenten erforderlich ist.

### 3 Versuchsdurchführung

#### 3.1 Teil 1: binäres Gemisch

Aus Methanol und Cyclohexan werden drei Mischungen hergestellt. Nachträglich haben wir bemerkt, dass wir nicht die geforderten drei Mischungen mit den Molenbrüchen 0.4, 0.5 und 0.6 erstellt haben, sondern Mischungen mit 0.36, 0.48 und 0.56. Dies verändert zwar die Zahlenwerte, jedoch wurde es in den weiteren Berechnungen berücksichtigt und sollte daher keine weiteren Auswirkungen auf den Versuch haben. Eine Erklärung hierfür, dürften Messungenauigkeiten beim Pipetieren der Flüssigkeiten gewesen sein, die genauen Volumina und Molzahlen der verwendeten Ansätze sind in der Tabelle 1 zu finden.

Die Volumina der beiden Phasen werden für einen Temperaturbereich von 15 °C bis 65 °C gemessen. Dabei ist es wichtig, dass einige Zeit vor dem Ablesen der Volumina die Mischzylinder gut geschüttelt werden. Wir haben leider erst ab 40 °C die Volumina der Phasen aufgeschrieben. Nachdem wir die 65 °C erreicht hatten, sind wir wieder zurück auf 35 °C und haben die Werte für den Bereich unter 40 °C so erhalten. Es ist auffällig, dass das Gesamtvolumen der Messergebnisse für den Bereich unter 40 °C kleiner ist als das Volumen unserer präparierten Mischung am Anfang des Versuchs, da offenbar etwas von den Substanzen verdampft ist. Dies ist auch der Grund, weshalb sich die Werte der Ansätze aus Tabelle 1, die bei 21 °C erstellt wurden, von den Werten bei 20 °C der Tabelle 3 etwas unterscheiden.

Molenbruch $x^{Cyclo}$	$V\%^{Cyclo}$	$V\%^{Methanol}$	$n^{Cyclo} / \text{mol}$	$n^{Methanol} / \text{mol}$
0,36	4,94	3,24	0,046	0,080
0,48	6,20	2,50	0,057	0,062
0,56	7,41	2,16	0,069	0,053

Tabelle 1: Teil (1), Ansätze

#### 3.2 Teil 2: ternäres Gemisch

In 9 verschiedenen Reagenzgläsern wurden Mischungen aus Toluol und Wasser hergestellt. Die Mischungsverhältnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Die Gemische wurden mit Eisessig titriert. Der Äquivalenzpunkt stellt sich nach dem Verschwinden der beiden Phasen und dem Klarwerden der nun trüben Flüssigkeit ein.

Toluol / ml	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
H <sub>2</sub> O / ml	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5

Tabelle 2: Teil (2), Ansätze

## 4 Auswertung und Diskussion

Bei der Auswertung müssen einige maximale Fehler berücksichtigt werden, die von den benutzten Geräten stammen. Dies sind insbesondere:

$$\begin{aligned} \text{Messpipetten: } \Delta V &= \pm 0.1 \text{ ml} \\ \text{Waage: } \Delta m &= \pm 0,05 \text{ g} \\ \text{Temperatur: } \Delta T &= \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Und mit folgenden Stoffgrößen wurde gerechnet:

$$\begin{aligned} M_{\text{Methanol}} &= 32,04 \text{ g/mol} \\ \rho_{\text{Methanol}} &= 0,79 \text{ g/cm}^3 \\ M_{\text{Cyclohexan}} &= 84,16 \text{ g/mol} \\ \rho_{\text{Cyclohexan}} &= 0,78 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

### 4.1 Teil 1: binäres Gemisch

Methanol und Cyclohexan sind bei Raumtemperatur nicht mischbar und liegen daher im  $TX$ -Diagramm (siehe Abb. 1) im zweiphasigen Gebiet, für die Gibbs'sche Phasenregel ergibt aus (4) im Einphasengebiet ( $P = 1, K = 2$ ) 3 und im Zweiphasengebiet ( $P = 2, K = 3$ ) 2 Freiheitsgrade. Bei zwei Freiheitsgraden ist es möglich zwei Zustandsgrößen aus Gleichung (3) zu verändern, ohne dass sich die Anzahl der Phasen im System ändert.

Die Rechnung ist exemplarisch mit den Molenbrüchen 0.4 und 0.6 ausgeführt. Die Werte der Tabellen wurden mit den Molenbrüchen aus der Tabelle 1 berechnet.

Für die Ermittlung der Koexistenzkurve wird das Hebelgesetz benutzt, dies besagt, dass auf einer Konode (hier  $T = \text{const}$ ) das Verhältnis der Volumina der beiden Komponenten dem Verhältnis der Hebelarme entspricht:

$$\frac{x_2 - x_0}{x_0 - x_1} = \frac{V_{\text{Methanol}}}{V_{\text{Cyclohexan}}} \quad (34)$$

Dabei sind  $x_2$  und  $x_1$  die Schnittpunkte der Konode mit der Koexistenzkurve. Diese sind bei einer bestimmten Temperatur fest, egal welche der drei Mischungen von Methanol und Cyclohexan betrachtet wird.  $x_0$  ist der Molenbruch der entsprechenden Mischung, um nun  $x_1$  und  $x_2$  zu ermitteln müssen die zwei Gleichungen mit unterschiedlichen  $x_0$ -Werten gleichgesetzt werden:

$$\frac{x_2(0.4) - x_0(0.4)}{x_0(0.4) - x_1(0.4)} = \frac{V_M(0.4)}{V_C(0.4)} \quad (35)$$

$$\frac{x_2(0.6) - x_0(0.6)}{x_0(0.6) - x_1(0.6)} = \frac{V_M(0.6)}{V_C(0.6)} \quad (36)$$

da  $x_2(0.4) = x_2(0.6) = x_2$

und  $x_1(0.4) = x_1(0.6) = x_1$  ergibt sich für  $x_2$ :

$$x_2 = \frac{V_M(0.4)}{V_C(0.4)} \cdot (x_0(0.4) - x_1) + x_0(0.4) \quad (37)$$

$$= \frac{V_M(0.6)}{V_C(0.6)} \cdot (x_0(0.6) - x_1) + x_0(0.6) \quad (38)$$

durch das Eliminieren von  $x_2$  erhält man für  $x_1$ :

$$x_1 = \frac{x_0(0.6) \cdot \left(\frac{V_M(0.6)}{V_C(0.6)} + 1\right) - x_0(0.4) \cdot \left(\frac{V_M(0.4)}{V_C(0.4)} + 1\right)}{\left(\frac{V_M(0.6)}{V_C(0.6)} - \frac{V_M(0.4)}{V_C(0.4)}\right)} \quad (39)$$

und für  $x_2$  folgt aus (39) mit (38):

$$x_2 = \frac{V_M(0.6)}{V_C(0.6)} \cdot (x_0(0.6) - x_1) + x_0(0.6) \quad (40)$$

$T / ^\circ\text{C}$	$V_M(0.36)$	$V_C(0.36)$	$V_M(0.48)$	$V_C(0.48)$	$V_M(0.56)$	$V_C(0.56)$
15,00	4,00	4,10	2,60	5,80	2,20	7,00
20,00	4,00	4,10	2,65	5,80	2,16	7,00
25,00	4,20	3,95	2,70	5,75	2,30	6,85
30,00	4,30	3,90	2,80	5,70	2,30	6,90
35,50	4,50	3,70	2,80	5,70	2,10	7,05
39,50	4,65	3,60	2,90	5,60	2,10	7,10
44,00	4,80	3,55	3,00	5,60	2,15	7,15
50,00	5,00	3,45	3,20	5,65	2,30	7,40
55,00	5,40	3,05	3,20	5,65	0,00	9,70
60,00	5,90	2,60	3,20	5,65	0,00	9,70
65,00	8,60	0,00	3,20	5,65	0,00	9,70

Tabelle 3: Teil (1), Messwerte (alle Volumina in ml)

Aus den Messwerten aus Tabelle 3 und mit den Gleichungen (39) und (40) können nun verschiedene Werte für  $x_1$  und  $x_2$  für verschiedene Konoden ausgerechnet werden. Je nachdem welche  $x_0$  Werte man in Gleichung (38) gleichsetzt erhält man unterschiedliche Werte für  $x_1$  und  $x_2$ . Bei einer perfekten Messung, sollten alle Werte bei einer bestimmten Temperatur für  $x_1$  und  $x_2$  gleich sein, dies ist aufgrund einiger Ungenauigkeiten bei unserer Messung jedoch nicht der Fall. In Tabelle 5 im Anhang sind alle berechneten Werte für  $x_1$  und  $x_2$  aufgelistet, man erhält das drüberliegende  $TX$ -Diagramm. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Werte unter  $40^\circ\text{C}$  viel stärker voneinander Abweichen, als die Werte über  $40^\circ\text{C}$ . Dies ist eigentlich recht ungewöhnlich für diesen Versuch, wo normalerweise die Werte unter  $40^\circ\text{C}$  eine grosse Übereinstimmung vorweisen. Bei uns ist die Abweichung damit zu erklären, dass, wie in der Versuchsdurchführung beschrieben, diese Werte erst nach dem wieder Abkühlen der Mischung gemessen wurden. Im oberen Bereich decken sich die Werte besser, es ist zwar keine direkte Ablesung der oberen kritischen Temperatur möglich, wenn man jedoch eine Kurve durch die Punkte legt, so sieht man, dass die obere kritische Temperatur für das Gemisch Methanol/Cyclohexan geringfügig unter  $70^\circ\text{C}$  liegen muss.

### 4.1.1 Fehlerbetrachtung

- Das Ablesen der Volumina, durch die teilweise unklare Trennlinie zwischen den Phasen, könnte zu zusätzlichen Ungenauigkeiten geführt haben.
- Teilweise haben sich die Stoffe physikalisch unhomogen (Trübung der Phasen) vermischt, dies ist insbesondere in den niedrigen Temperaturen unter 30 °C aufgetreten. Daher sind die Volumina in diesem Temperaturbereich noch stärker fehlerbehaftet.
- Es wurde jeweils nur die Temperatur im Wasserbad gemessen, die Einstellung der jeweiligen Temperatur im Reagenzglas könnte langsamer erfolgt sein.
- Der Druck im Reagenzglas ist nicht unbedingt als konstant anzusehen, wenn doch dann ist jeweils Flüssigkeit verdampft, dann dürfen jedoch die Molenbrüche und die Stoffmengen der Ansätze aus Tabelle 1 nicht mehr als konstant angenommen werden.
- Eine weitere Fehlerquelle sind Ungenauigkeiten beim Herstellen und dem weiteren Arbeiten mit den Mischungen.

## 4.2 Teil 2: ternäres Gemisch

Beim ternären Gemisch wird nicht, wie beim binären System, die Temperatur des Systems geändert, um das Gleichgewicht zwischen den Phasen zu messen, sondern die Molzahl  $n_3$  der dritten Komponente, dem Eisessig. Dieser wird zu den 9 unterschiedlichen Mischungen aus Wasser und Toluol titriert.

Anhand der, bei der Titration verbrauchten Essigsäure, werden die Volumenprozent der drei Substanzen berechnet und in ein Gibbs'sches Phasendreieck eingetragen. Dabei ergibt sich die Koexistenzkurve, die über die Punkt-zu-Punkt-Verbindung der Messpunkte in das Dreieck eingezeichnet ist.

Die Gibbs'sche Phasenregel lautet für den hier betrachteten Fall:

$$\begin{aligned} F &= K - P + 2 \\ &= 3 - 2 + 2 \\ &= 3 \end{aligned}$$

Es stehen 3 Freiheitsgrade zur Verfügung, vorausgesetzt es liegen 2 Phasen in der Mischung vor. Im Falle von drei Phasen ergeben sich 2 Freiheitsgrade und im Falle einer homogenen einphasigen Mischung, wie wir sie nach dem Zufügen des Eisessigs erhalten, ergeben sich 4 Freiheitsgrade, es kann also  $T$ ,  $p$ , und die Menge von zwei Komponenten verändert werden, ohne eine Entmischung festzustellen.

Es ergeben sich die Werte aus Tabelle 4 für das ternäre System.

### 4.2.1 Fehlerbetrachtung

- Es wurde mit zwei Pipetten titriert, die unterschiedlich geeicht sein können. Auch kann das subjektive Erkennen des Äquivalenzpunktes eine Rolle bei entsprechenden Schwankungen spielen. Im Gegensatz zu den Werten der anderen Gruppe scheinen uns unsere Werte relativ gering, aber trotzdem liegen sie in einer sinnvollen Messreihe.

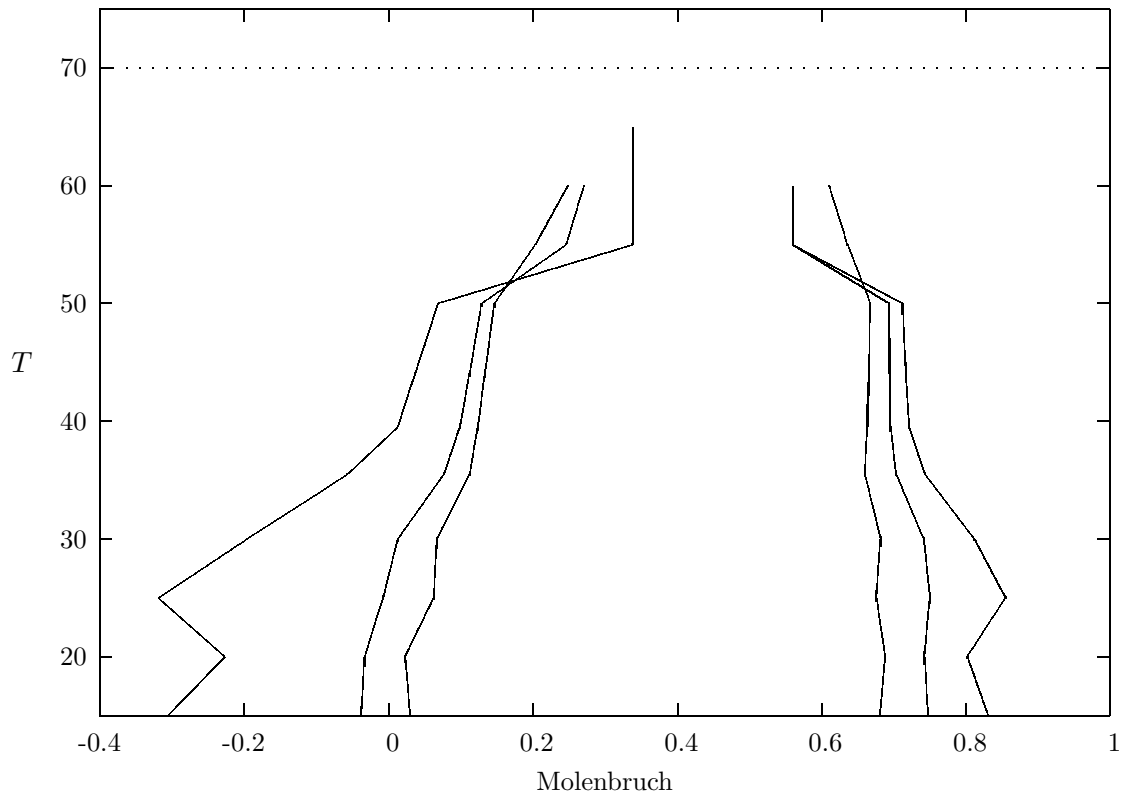
- Beim Umschütten der Mischungen aus den Reagenzgläsern in den Titrierkolben ging nicht alle Flüssigkeit aus den Reagenzgläsern, was die Werte geringfügig verfälschen kann.

HAc / ml	H <sub>2</sub> O / ml	Toluol / ml	$V_{Gesamt}$ / ml	V% HAc	V% H <sub>2</sub> O	V% Toluol
1,00	4,50	0,50	6,00	16,67	75,00	8,33
1,90	4,00	1,00	6,90	27,54	57,97	14,49
2,30	3,50	1,50	7,30	31,51	47,95	20,55
2,40	3,00	2,00	7,40	32,43	40,54	27,03
3,20	2,50	2,50	8,20	39,02	30,49	30,49
2,70	2,00	3,00	7,70	35,06	25,97	38,96
2,00	1,50	3,50	7,00	28,57	21,43	50,00
1,50	1,00	4,00	6,50	23,08	15,38	61,54
1,20	0,50	4,50	6,20	19,35	8,06	72,58

Tabelle 4: Teil (2), Messwerte

## 5 Anhang

$TX$ -Diagramm Methanol/Cyclohexan



$T / ^\circ\text{C}$	$x_{1(0.56,0.36)}$	$x_{2(0.56,0.36)}$	$x_{1(0.48,0.36)}$	$x_{2(0.48,0.36)}$	$x_{1(0.56,0.48)}$	$x_{2(0.56,0.48)}$
15.0000	-0.0375	0.7478	0.0304	0.6815	-0.3047	0.831
20.0000	-0.0324	0.7428	0.0230	0.6888	-0.2258	0.802
25.0000	-0.0072	0.7504	0.0630	0.6758	-0.3187	0.855
30.0000	0.0133	0.7422	0.0673	0.6827	-0.1956	0.8119
35.5000	0.0773	0.7038	0.1132	0.6602	-0.0570	0.7438
39.5000	0.0998	0.6961	0.1246	0.6640	0.0132	0.7217
44.0000	0.1126	0.6945	0.1343	0.6652	0.0372	0.7172
50.0000	0.1297	0.6937	0.1471	0.6685	0.0697	0.7124
55.0000	0.2470	0.5600	0.2039	0.6364	0.3388	0.5600
60.0000	0.2719	0.5600	0.2496	0.6105	0.3388	0.5600

Tabelle 5: Teil (1), Werte  $x_1$  und  $x_2$  der Koexistenzkurve