

23. Mai 2000	Physikalisch-Chemisches Praktikum		Versuch Nr. 11
Thema:	Nernst'scher Verteilungssatz		
Aufgabenstellung:	1. Ermittlung des Molekülzustandes der Benzoesäure in der Wasser- und in der Toluolphase 2. Ermittlung der Verteilungskoeffizienten und der Dimerisierungskonstanten bei 20 °C und bei 40 °C 3. Ermittlung von Phasenübergangsenthalpie und -entropie 4. Ermittlung von Dimerisierungsenthalpie und -entropie		
Material:	6 Erlenmeyerkolben (100 ml) mit Schliff und Stopfen, 2 Weithals-Erlenmeyerkolben (250 ml), 1 Bürette, Spatel, Thermostat, 3 Vollpipetten (20 ml), Peleusball, Stativmaterial, Thermometer (ca. 0 - 100 °C, 0,1 °C - Teilung) 1 Trichter, 1 Becherglas (600 ml)		
Substanzen:	Benzoesäure, demineralisiertes Wasser, Toluol, 0,02 m NaOH (mit Angabe des Faktors für Benzoesäure), Phenolphthalein		
Ablauf:	1: <u>Herstellung der Lösungen:</u> <ol style="list-style-type: none"> 1. ca. 3,5 g Benzoesäure werden in 40 ml Toluol gelöst => Lösung Nr. 1 2. 20 ml der Lösung Nr. 1 werden mit 20 ml Toluol verdünnt => Lösung Nr. 2 3. 20 ml der Lösung Nr. 2 werden mit 20 ml Toluol verdünnt => Lösung Nr. 3 4. 20 ml der Lösung Nr. 3 werden mit 20 ml Toluol verdünnt => Lösung Nr. 4 2: Zu 20 ml der hergestellten Lösung von Benzoesäure in Toluol werden 40 ml Wasser gegeben und die Mischung gut durchgeschüttelt 3: Wenn sich die beiden Phasen getrennt haben, werden je zwei 10 ml-Proben der wäßrigen Phase entnommen und mit 0,02 m NaOH titriert 4: Wiederholung des Versuchs bei 40 °C; das Durchmischen der Phasen und die Einstellung des Gleichgewichts muß unter genauer Einhaltung dieser Temperatur erfolgen 5: Titrieren des verwendeten Wassers		
Lernziel: - Nernst'scher Verteilungssatz - Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten - Lösungsmittelabhängigkeit der Assoziation	Diskussionspunkte: - Extraktion - Dimerisation - Lösungswärmen - weitere Anwendungen des Nernst'schen Verteilungssatzes	Auswertung: - Berechnung der Mengenanteile der Benzoesäure in Wasser und in Toluol bei 20 °C und bei 40 °C - Auswertung nach den Gleichungen (3), (18) und (20)	

Theorie zu Versuch Nr. 11:

Nernstscher Verteilungssatz

Eine Substanz i , die in zwei miteinander in Kontakt stehenden, nicht mischbaren Flüssigkeiten α und β gelöst ist, verteilt sich auf die beiden Phasen so, daß das chemische Potential μ_i der Substanz im Gleichgewicht in beiden Phasen gleich groß ist:

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} = \mu_{i\alpha}^{\ominus} + R T \ln a_{i\alpha} = \mu_{i\beta}^{\ominus} + R T \ln a_{i\beta} \quad (1)$$

Hierin bezeichnen $\mu_{i\alpha,\beta}^{\ominus}$ die Standardwerte des chemischen Potentials und $a_{i\alpha,\beta}$ die Aktivitäten der Komponente i in den beiden Phasen. T ist die absolute Temperatur und R die Gaskonstante. Daraus folgt, daß das Verhältnis

$$\frac{a_{i\beta}}{a_{i\alpha}} = \exp \left(\frac{\mu_{i\alpha}^{\ominus} - \mu_{i\beta}^{\ominus}}{R T} \right) = \left(\frac{\Delta g_{b \rightarrow a}^{\ominus}}{R T} \right) = k = \text{const} \quad (2)$$

eine nur noch von der Temperatur und ggf. vom Druck abhängende Konstante ist (*Nernst'scher Verteilungssatz*). Im idealen Fall sind die Aktivitätskoeffizienten in beiden Phasen gleich eins, und die Aktivitäten können durch die Mengenanteile ersetzt werden.

Mit $\mu_i^{\ominus} = h^{\ominus} - T s^{\ominus}$ erhält man aus Gl. (2)

$$k = \exp \left(\frac{1}{R} \left(\Delta s_i^{\ominus} - \frac{\Delta h_i}{T} \right) \right) \quad (3)$$

$\Delta s_i^{\ominus} = s_{i\beta}^{\ominus} - s_{i\alpha}^{\ominus}$ und $\Delta h_i^{\ominus} = h_{i\beta}^{\ominus} - h_{i\alpha}^{\ominus}$ bezeichnen Phasenübergangsentropie und -enthalpie.

Im idealen Fall sind die Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{i\beta}$ und $\gamma_{i\alpha}$ in beiden Phasen gleich 1, und die Aktivitäten können durch die Mengenanteile (Molenbrüche) $x_{i\beta}$ und $x_{i\alpha}$ ersetzt werden. Ist M_j die Molmasse und ρ_j die Dichte der reinen Phase j , so gilt für verdünnte Lösungen

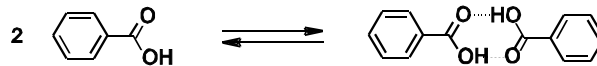
$$x_{ij} = \frac{M_j}{\rho_j} c_{ij} \quad (4)$$

wobei c_{ij} die Konzentration der Substanz i in der Phase j ist. In diesem Fall ist auch das Verhältnis

$$\frac{c_{i\beta}}{c_{i\alpha}} = \frac{M_\alpha}{M_\beta} \frac{\varrho_\beta}{\varrho_\alpha} k = k' \quad (5)$$

eine nur noch von T (und p) abhängige Konstante k' . Wenn sich aus dem Experiment ergibt, daß k' von der Konzentration abhängt, müssen die thermodynamisch streng gültigen Beziehungen (1) bzw. (2) zugrunde gelegt und Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt bzw. ermittelt werden.

Löst man stark polare Moleküle in unpolaren Lösungsmitteln - wie hier Benzoesäure in Toluol - so kann man davon ausgehen, daß eine Assoziation der gelösten Moleküle stattfindet. Wir betrachten hier nur die Bildung von Benzoesäure-Dimeren D nach



Die in



der Toluolphase β insgesamt vorliegende Benzoesäuremenge n_β ist mit der Menge der monomeren Benzoesäure n_M und der der Dimeren n_D wegen der Massenerhaltung verknüpft durch

$$n_\beta = n_{M,\beta} + 2 n_{D,\beta} \quad (7)$$

Für den Molenbruch der monomeren Benzoesäure in der Toluolphase $x_{M,\beta}$ gilt

$$x_{M,\beta} = \frac{n_{M,\beta}}{n_{M,\beta} + n_{D,\beta} + n_{LM,\beta}} \quad (8)$$

für den Molenbruch der dimeren Benzoesäure in der Toluolphase $x_{D,\beta}$ gilt

$$x_{D,\beta} = \frac{n_{D,\beta}}{n_{M,\beta} + n_{D,\beta} + n_{LM,\beta}} \quad (9)$$

und für den Molenbruch der gesamten Benzoesäure in der Toluolphase x_β erhält man

$$x_\beta = \frac{n_\beta}{n_\beta + n_{LM,\beta}} \quad (10)$$

Einsetzen von Gl. (7) in den Nenner von Gl. (8) liefert

$$x_{M,\beta} = \frac{n_{M,\beta}}{n_\beta + n_{LM,\beta} - n_{D,\beta}} = \frac{n_{M,\beta}}{n_2 - n_{D,\beta}} \quad (11)$$

mit $n_2 := n_\beta + n_{LM,\beta}$.

Aus den Gleichungen (7) und (9) folgt analog

$$x_{D,\beta} = \frac{n_{D,\beta}}{n_2 - n_{D,\beta}} \Leftrightarrow \frac{n_{D,\beta}}{n_2} = \frac{x_{D,\beta}}{1 + x_{D,\beta}} \quad (12)$$

Erweitert man Gl. (11) mit $1/n_2$ so erhält man mit Gl. (12) nach anschließendem Umformen

$$\frac{n_{M,\beta}}{n_2} = x_{M,\beta} \frac{1}{1 + x_{D,\beta}} \quad (13)$$

Dividiert man Gl. (7) durch n_2 , so erhält man mit Hilfe der hergeleiteten Gln. (12) und (13)

$$\frac{n_\beta}{n_2} \stackrel{(10)}{=} \frac{n_{M,\beta}}{n_2} + \frac{2 n_{D,\beta}}{n_2} \stackrel{(12),(13)}{=} \frac{x_{M,\beta} + 2 x_{D,\beta}}{1 + x_{D,\beta}} \quad (14)$$

$$\Leftrightarrow x_\beta = x_{M,\beta} + x_{D,\beta} (2 - x_\beta) \quad (15)$$

Mit den durch das Massenwirkungsgesetz und durch das Verteilungsgleichgewicht gegebenen Beziehungen (16) und (17) ($K_{d,\beta}$: Dimerisierungskonstante in Toluol, k_M : Verteilungskonstante der Monomeren)

$$x_{D,\beta} = K_{d,\beta} x_{M,\beta}^2 \quad (16)$$

$$x_{M,\beta} = k_M x_{M,\alpha} \quad (17)$$

ergibt sich aus Gl. (15)

$$\begin{aligned} x_\beta &= k_M x_{M,\alpha} + K_{d,\beta} k_M^2 x_{M,\alpha}^2 (2 - x_\beta) \\ \Leftrightarrow \frac{x_\beta}{x_{M,\alpha}} &= k_M + K_{d,\beta} k_M^2 x_{M,\alpha} (2 - x_\beta) \end{aligned} \quad (18)$$

Experimentell bestimmt man die Gesamtmenge der Benzoesäure in der wäßrigen Phase, n_α . Zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten muss berücksichtigt werden, dass die Benzoesäure in Wasser dissoziiert. Die Dissoziationskonstante verhält sich wie folgt mit der Temperatur::

$$\log K = -\frac{A}{T} + B - CT \quad (19)$$

mit $A = 1590,2 \text{ K}$
 $B = 6,394$
 $C = 0,01765 \text{ 1/K}$
 $[T] = \text{K}$.

Bei vorgegebener Gesamtmenge der Benzoesäure sowie der Toluol- und der Wassermenge im Zweiphasensystem lassen sich daraus die Größen $x_{M,\alpha}$ und x_β berechnen. Trägt man nach Gl. (18) $x_\beta/x_{M,\alpha}$ gegen das Produkt $x_{M,\alpha} (2 - x_\beta)$ auf, so erwartet man eine Gerade, aus deren Achsenabschnitt der Verteilungskoeffizient k_M und aus deren Steigung die Dimerisierungskonstante $K_{d,\beta}$ ermittelt werden können.

$$K_d = \exp\left(\frac{2\mu_M^\ominus - \mu_D^\ominus}{R T}\right) = \exp\left(\frac{1}{R} \left(\Delta s_d^\ominus - \frac{\Delta h_d^\ominus}{T}\right)\right) \quad (20)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Verteilungs- und der Dimerisierungskonstanten ermöglicht die Bestimmung von Phasenübergangsenthalpie und -entropie nach Gl. (3) sowie die Bestimmung von Dimerisierungsenthalpie und -entropie nach der aus der Gleichgewichtsbedingung $\mu_D = 2\mu_M$ folgenden Beziehung (20).

$\Delta s_d^\ominus = s_D^\ominus - 2 s_M^\ominus$ und $\Delta h_d^\ominus = h_D^\ominus - 2 h_M^\ominus$ bezeichnen die Dimerisierungsentropie und -enthalpie.

Datensammlung

Dichte von flüssigem Toluol:

$t/^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	40	50
$\rho/\text{kg/m}^3$	885,5	876,2	866,9	862,3	857,6	848,3	838,8

N. B. Vargaftik,

"Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases, Pure Substances and Mixtures", 2nd Edition, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, Paris, New York, Tokyo, London, S. 348.

Dissoziationskonstante der Benzoesäure in Wasser als Funktion der Temperatur:

$$\log K = - \frac{A}{T} + B - C T$$

mit $A = 1590,2 \text{ K}$

$B = 6,394$

$C = 0,01765 \text{ 1/K}$

$[T] = \text{K}$.

A. V. Jones, H. N. Parton, Trans. Faraday Soc, 48 (1952) 8.