

## A10 Bestimmung der partiellen molaren Exzessvolumina im System Methanol/Wasser

### Aufgabe

Anhand von Dichtemessungen ist das mittlere molare Exzessvolumen des binären Systems Methanol/Wasser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu ermitteln. Hieraus werden die partiellen molaren Exzessvolumina von Methanol und Wasser der Mischungen bestimmt.

### Theoretische Vorbetrachtung

Die Triebkraft für einen Mischungsvorgang ist die Zunahme der Unordnung durch die Vermischung von verschiedenen Teilchen.

Mit Ausnahme von **idealen Gasmischungen** gibt es bei der Zusammenfügung von mehreren Stoffen ein komplexes Zusammenspiel von attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungskräfte, zum Beispiel Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen polaren Molekülen, sind von kurzer Reichweite und spielen deshalb bei kondensierten Mischphasen eine größere Rolle als in der Gasphase.

Werden zwei reine, flüssige Stoffe, bestehend aus den Molekülarten A und B, gemischt, so können für das Mischungsverhalten drei **Fälle** unterschieden werden. Die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen A und B der beiden verschiedenen Stoffe sind:

- stärker
- gleich stark
- schwächer

als die Wechselwirkungen zwischen den gleichen Molekülen A und A sowie B und B. Im Verhältnis zu diesen Wechselwirkungen werden beim Herstellen der meisten Mischungen Volumenänderungen  $\Delta V$  und Enthalpieänderungen  $\Delta H$  beobachtet.

Fall	Volumenänderung	Enthalpieänderung	Beispiele
Überanziehung	$\Delta V < 0$	$\Delta H < 0$	Wasser/Schwefelsäure
ideale Mischung	$\Delta V = 0$	$\Delta H = 0$	Hexan/Heptan
Unteranziehung	$\Delta V > 0$	$\Delta H > 0$	Aceton/Kohlenstoffdisulfid

Der vorliegende Versuch behandelt das Problem des Volumens realer Mischphasen und ihrer Komponenten am Beispiel des Systems Wasser/Methanol. Die partiellen, molaren Exzessvolumina sollen aus dem mittleren, molaren Exzessvolumen von  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  bestimmt werden.

Für eine beliebige ideale Mischung aus  $k$  verschiedenen Komponenten 1, 2, ...  $k$ , deren Zusammensetzung durch die Molzahlen  $n_i$  beziehungsweise die Molenbrüche  $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$  gegeben ist, gilt:

$$V^{\text{id}} = \sum_{i=1}^k n_i V_{m,i}^0 \quad (1)$$

Dabei sind  $V^{\text{id}}$  das Volumen der Mischung und  $V_{m,i}^0$  das Molvolumen der reinen Komponente  $i$ .

Wird Gleichung (1) durch die Gesamtanzahl  $n = \sum n_i$  der Mischung dividiert, so erhält man das molare Volumen einer idealen Mischung:

$$V_m^{\text{id}} = \frac{V^{\text{id}}}{\sum n_i} = \sum_{i=1}^k x_i V_{m,i}^0 \quad (2)$$

Das ist die sogenannte **Mischungsregel**. Sie besagt, dass in einer idealen Mischung jede Komponente entsprechend ihrem Mengenanteil zum Volumen der Mischung beiträgt.

Für das spezifische Volumen  $V_{\text{sp}} = \frac{1}{\rho}$  einer idealen Mischung ergibt sich mit den Massenanteilen  $\xi_i$ :

$$V_{\text{sp}}^{\text{id}} = \frac{1}{\rho^{\text{id}}} = \sum \frac{\xi_i}{\rho_i} \quad (3)$$

Bei realen Mischungen lässt sich über Größe und Vorzeichen beim Vermischen verschiedener Komponenten keine allgemeine Aussage über auftretende Volumenänderungen machen.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass das Volumen eine Zustandsfunktion ist, das heißt es ist abhängig vom Druck, der Temperatur und der Zusammensetzung.

$$V=V(p,T,n_1,n_2,\dots,n_k)=V(p,T,n_i)$$

Das totale Differential des Volumens bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ergibt sich zu:

$$(dV)_{p,T} = \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T} dn_i = \sum_{i=1}^k V_{m,i} dn_i \quad (4)$$

Der partielle Differentialquotient  $V_{m,i} = \frac{\partial V}{\partial n_i}$  wird als **partielles Molvolumen** der Komponente  $i$  in der Mischung bezeichnet. Das partielle Molvolumen ist bei realen Mischphasen abhängig von deren Zusammensetzung.

Hält man  $V_{m,i}$  konstant<sup>1)</sup>, so lässt sich Gleichung (4) unmittelbar integrieren, indem man von infinitesimalen Mengen  $dn_i$  zu endlichen Molzahlen  $n_i$  übergeht:

$$V = \sum_{i=1}^k n_i V_{m,i} \text{ bzw. } V_m = \sum_{i=1}^k x_i V_{m,i} \quad (5)$$

Die Abweichung einer thermodynamischen Größe für eine reale Mischung von derselben Größe für eine ideale Mischung bezeichnet man als **Zusatz-** oder **Exzessgröße**. Das heißt für das Volumen einer realen Mischung gilt:

$$V^E = V^{\text{real}} - V^{\text{id}} \quad (6)$$

---

<sup>1)</sup>Dies ist dann der Fall, wenn man eine Mischung so herstellt, dass die einzelnen Bestandteile in kleinen Mengen  $dn_i$  so zusammengegeben werden, dass jedes zur Mischung zugefügte Volumenelement  $dV$  immer schon die Zusammensetzung der Endmischung besitzt.

Beim Vergleich der Gleichungen (2) und (5) zeigt sich, dass in idealen Mischungen das partielle Molvolumen  $V_{m,i}$  mit dem Molvolumen  $V_{m,i}^\circ$  der reinen Komponente identisch ist. Damit ergibt sich für das partielle, molare Exzessvolumen:

$$V_{m,i}^E = V_{m,i} - V_{m,i}^\circ \quad (7)$$

Beim Verknüpfen der Formeln (7) und (5) ergibt sich das mittlere, molare Exzessvolumen  $\overline{V}_m^E$  einer Mischung als:

$$\overline{V}_m^E = \sum_{i=1}^k x_i V_{m,i} - \sum_{i=1}^k x_i V_{m,i}^\circ = \sum_{i=1}^k x_i (V_{m,i} - V_{m,i}^\circ) = \sum_{i=1}^k x_i V_{m,i}^E \quad (8)$$

Der allgemeine Zusammenhang zwischen den Änderungen der partiellen, molaren Größen der Komponenten und der Zusammensetzung der Mischung wird durch die Gibbs-Duhem-Gleichung dargestellt. Durch Differentiation von Gleichung (5) ergibt sich:

$$dV = \sum_{i=1}^k V_{m,i} dn_i + \sum_{i=1}^k n_i dV_{m,i} \quad (9)$$

Das totale Differential von  $V = V(p, T, n_i)$  ist:

$$dV = \frac{\partial V}{\partial p} dp + \frac{\partial V}{\partial T} dT + \sum_{i=1}^k V_{m,i} dn_i \quad (10)$$

Die Subtraktion dieser Gleichung von der vorhergehenden liefert die allgemeine Gibbs-Duhem-Gleichung.

$$\sum_{i=1}^k n_i dV_{m,i} - \frac{\partial V}{\partial p} dp - \frac{\partial V}{\partial T} dT = 0 \quad (11)$$

Betrachtet man isotherm-isobare Zustandsänderungen, so vereinfacht sich Gleichung (11) zu:

$$\left( \sum_{i=1}^k n_i dV_{m,i} \right)_{p,T} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \left( \sum_{i=1}^k x_i dV_{m,i} \right)_{p,T} = 0 \quad (12)$$

Da das Molvolumen  $V_{m,i}$  der reinen Komponenten von der Zusammensetzung unabhängig ist, kann, unter Verwendung von Gleichung (7), für Formel (12) auch geschrieben werden:

$$\left( \sum_{i=1}^k n_i dV_{m,i}^E \right)_{p,T} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \left( \sum_{i=1}^k x_i dV_{m,i}^E \right)_{p,T} = 0 \quad (13)$$

## Rechnerische Behandlung einer realen, binären Mischung

Es ist zweckmäßig, die durch die Mischungsregel gegebenen idealen Anteile unberücksichtigt zu lassen und mit den Exzessgrößen zu arbeiten.

Als unabhängige Konzentrationsvariable in einem System mit zwei Komponenten wird der Molenbruch  $x_2 = 1 - x_1$  verwendet.

Damit gilt für das partielle Exzessvolumen der Komponente i:

$$V_i^E = V_i^E(p, T, x_2) \quad \text{und} \quad (dV_i^E)_{p, T} = \frac{\partial V_i^E}{\partial x_2} dx_2 \quad (14)$$

Zudem wird in einem Zweikomponenten-System Gleichung (8) zu:

$$\bar{V}^E = x_1 V_1^E + x_2 V_2^E \quad (15)$$

und Gleichung (13) zu:

$$x_1 \frac{\partial V_1^E}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial V_2^E}{\partial x_2} = 0 \quad (16)$$

Zwischen den drei Größen  $V^E$ ,  $V_1^E$  und  $V_2^E$  bestehen also zwei mathematische Beziehungen. Daher ist es möglich, zwei dieser Größen zu berechnen, wenn die dritte als Funktion der Zusammensetzung bekannt ist.

Die Differentiation von (15) nach  $x_2$  ergibt:

$$\frac{\partial \bar{V}^E}{\partial x_2} = V_2^E - V_1^E \quad (17)$$

Löst man die beiden Gleichungen (15) und (17) jeweils nach  $V_1^E$  beziehungsweise  $V_2^E$  auf und verknüpft die Formeln miteinander, so erhält man zwei Beziehungen, die die Berechnung von  $V_1^E$  und  $V_2^E$  aus  $\bar{V}^E$  ermöglichen:

$$V_1^E = \bar{V}^E - x_2 \frac{\partial \bar{V}^E}{\partial x_2} \quad \text{und} \quad V_2^E = \bar{V}^E + x_1 \frac{\partial \bar{V}^E}{\partial x_2} \quad (18)$$

## Anwendung

Das mittlere, molare Exzessvolumen  $V^E$  lässt sich aus den Messwerten für die Dichte  $\rho$  der jeweiligen Mischung und den Dichten der reinen Komponenten ( $\rho_i$ ) bestimmen. Ist die Zusammensetzung in Gewichtsanteilen  $\xi_i$  gegeben, dann gilt mit der Molmasse  $M_i$  der Komponente  $i$ :

$$\bar{V}^E = \bar{V} - \bar{V}^{\text{id}} = \frac{V - V^{\text{id}}}{\sum n_i} = \frac{(1/\rho) - \sum \left( \xi_i / \rho_i \right)}{\sum \left( \xi_i / M_i \right)} \quad (19)$$

Für eine binäre Mischung ergibt die Auftragung von  $V^E$  in Abhängigkeit von  $x_2$  meist (so auch im vorliegenden Fall) eine parabelähnliche Kurve, die für  $x_2 = 0$  und  $x_2 = 1$  den Wert 0 annimmt (siehe Abbildung 1). Aus der Kurve des integralen Exzessvolumens lassen sich grafisch oder numerische die beiden partiellen Exzessvolumina  $V_1^E$  und  $V_2^E$  bestimmen.

## Grafische Auswertung

Zur Bestimmung der partiellen Exzessvolumen mit der grafischen Methode werden die gemessenen  $V^E$  gegen  $x_2$  in einem Diagramm aufgetragen. Durch die eingezeichneten Datenpunkte wird von Hand eine ausgleichende Kurve gelegt. An diese Kurve werden mehrere Tangenten angelegt, welche sich von  $x_2=0$  bis  $x_2=1$  erstrecken. Durch das Einzeichnen der Tangenten finden Gleichungen (18) Anwendung. Der Schnittpunkt der Tangente mit der  $V^E$ -Achse bei  $x_2=0$  entspricht  $V_1^E$ , der bei  $x_2=1$  entspricht  $V_2^E$  bei dem Molenbruch, an dem die Tangente angelegt ist (Punkte P und Q in Abbildung 1). Durch die mit den Tangenten erhaltenen Werte wird der Verlauf der Kurven der beiden partiellen, molaren Exzessvolumen konstruiert. Die zwei Kurven sollten sich im Maximum oder Minimum der  $V^E$ -Kurve schneiden.

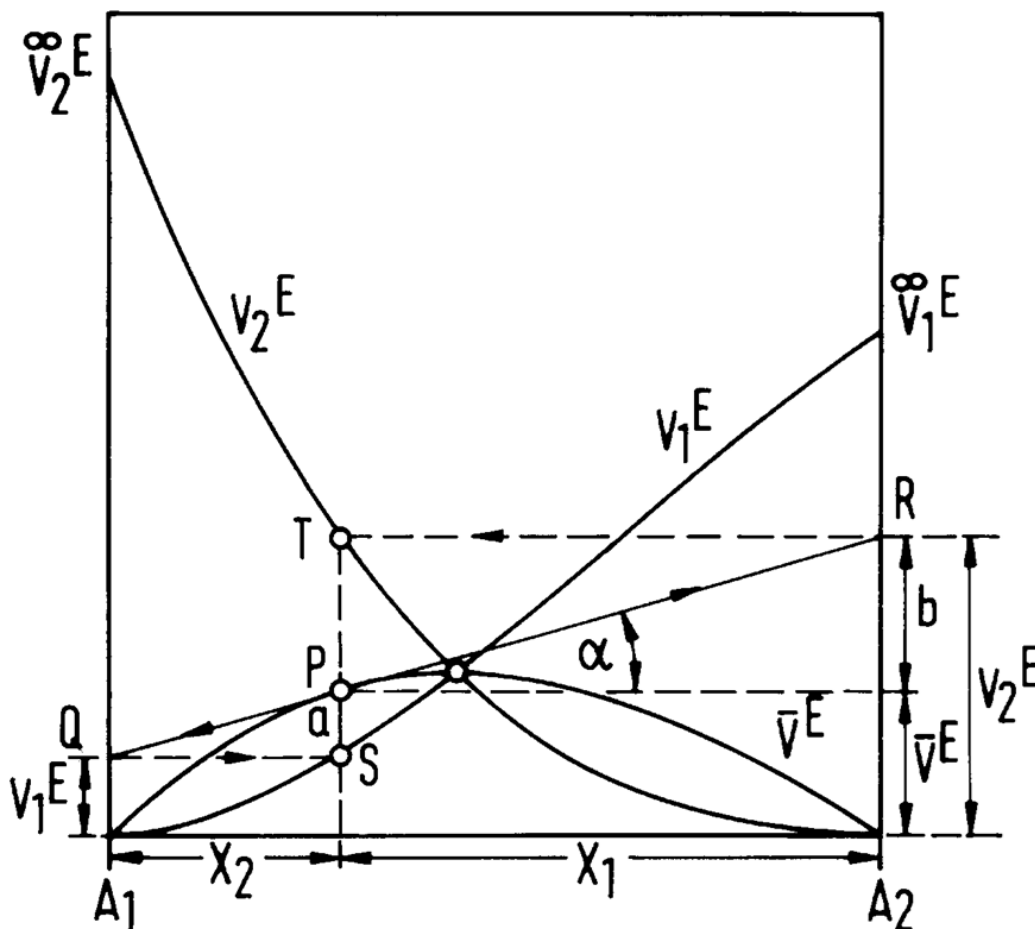


Abbildung 1: Grafische Auswertung: Tangentenverfahren

### Numerische Auswertung

Mit Hilfe eines Fit-Algorithmus' werden für die Messpunkte ( $V^E$  als Funktion von  $x_B$ ) die Koeffizienten eines analytischen Polynoms, welches auch analytisch abgeleitet werden kann, ermittelt. Die Anleitung hierfür befindet sich im Anhang.

Bei der Formulierung des Polynoms muss gewährleistet werden, dass die Funktion bei  $x_2 = 0$  und  $x_2 = 1$  exakt null wird. Das geschieht zweckmäßig mit den Faktoren  $x_B$  bzw.  $1-x_B$ . Das Polynom hat damit die allgemeine Form:

$$V^E(x_2) = x_2(1-x_2)(a+bx_2+cx_2^2+\dots) \tag{20}$$

Bei dem Korrektur-Polynom werden nur so viele Potenzen und Koeffizienten verwendet, wie zur Beschreibung der experimentellen Daten innerhalb der Messfehler erforderlich sind. Im vorliegenden Fall kann meist nach dem quadratischen Glied abgebrochen werden.

Ausmultipliziert ergibt sich das folgende Polynom, das die oben genannten Randbedingungen erfüllt:

$$V^E(x_2) = ax_2 + (b-a)x_2^2 + (c-b)x_2^3 + cx_2^4 \quad (21)$$

Das erhaltene Polynom kann nun analytisch abgeleitet werden und man erhält:

$$\frac{\partial V^E}{\partial x_2} = a + 2(b-a)x_2 + 3(c-b)x_2^2 - 4cx_2^3 \quad (22)$$

Mit den Gleichungen (18) sind  $V_1^E$  und  $V_2^E$  berechenbar.

### **Arbeitsanleitung und Arbeitsweise des Dichtemessgerätes**

Die in Gleichung (19) auftretende Dichte  $\rho$  der Mischung wird mit einem rechnenden digitalen Dichtemessgerät bestimmt (Modell DMA 38 von Heraus/Paar). Die zu bestimmende Probe wird in ein U-förmig gebogenes Glasrohr eingebracht, das auf elektronischem Weg zu ungedämpften Schwingungen angeregt wird. Die Eigenfrequenz bzw. Schwingungsdauer des Glasrohres ist abhängig von der Masse der eingefüllten Substanz und wird direkt vom Gerät gemessen. Das Volumen, das an der Schwingung teilnimmt, ist durch die Einspannstellen des Schwingers (Verdickung der U-Röhre) begrenzt und deshalb genau definiert. Die Masse der Probe ist somit proportional zu seiner Dichte.

Der Schwinger verhält sich wie ein harmonischer Oszillator (vgl. Lehrbücher). Für die Schwingungsdauer  $T_S$  gilt:

$$T_S = 2\pi \sqrt{\frac{m_{\text{ges}}}{c}} = 2\pi \sqrt{\frac{m + \rho V}{c}} \quad (23)$$

wobei  $m_{\text{ges}}$  die Masse des Schwingers und der eingefüllten Substanz enthält.

Mit den Apparatekonstanten  $A = \frac{4\pi^2 V}{c}$  und  $B = \frac{4\pi^2 m}{c}$  ergibt sich für die Dichte:

$$\rho = \frac{1}{A} (T_S^2 - B) \quad (24)$$

Diese Konstanten lassen sich ermitteln, indem man von 2 Medien bekannter Dichte (in diesem Fall Luft und Wasser) die Differenz bildet.



$$\rho_1 - \rho_2 = \frac{1}{A} (T_{S,1}^2 - T_{S,2}^2) \quad (25)$$

Gleichung (24) liefert B und mit Gleichung (25) ergibt sich A. Die beiden Konstanten werden in den Festwertspeicher des Geräts übertragen und das Gerät zeigt die Dichte der Probe direkt an.

## **Kalibrierung**

1. Nach dem Einschalten des Gerätes mit dem Netzschalter auf der Hinterseite wird die Kalibrierung gestartet. Hierzu befindet sich ebenfalls auf der Hinterseite ein Schalter, welcher mit „cal“ gekennzeichnet und mit der beiliegenden Plastikdüse zu betätigen ist.
2. Das Display zeigt nun die Auswahlmöglichkeiten „at temp“ und „full range“. Hier muss unbedingt „at temp“ gewählt werden. Der Cursor wechselt periodisch zwischen den beiden Funktionen. Die Auswahl geschieht durch Drücken der print/set-Taste, wenn die gewünschte Funktion durch den Cursor markiert ist.
3. Auf dem Display erscheint „fill air“. Zur Sicherheit den Schlauch an das obere Ventil anschließen und ca. 4 min lang das Messrohr mit der „pump“ Funktion trocknen. Anschließend print/set-Taste drücken.
4. Nachdem die Messung der Schwingungsdauer für Luft abgeschlossen ist, muss die print/set-Taste gedrückt werden. Anschließend erscheint auf dem Display die Aufforderung, das Gerät mit Wasser zu befüllen.
5. Nun das U-Rohr entsprechend der Hinweise mit destilliertem Wasser befüllen und die print/set-Taste drücken. (Bläschenbildung vermeiden!)
6. Nach Abschluss der Kalibrierung zweimal die print/set-Taste drücken und das Wasser abziehen. Das Gerät ist nun kalibriert und betriebsbereit.

## **Probemessung**

Ermittelt wird die Dichte von destilliertem Wasser bei 20 °C. Die Messung ist abgeschlossen, wenn nur noch die letzte Ziffer blinkt. Die Dichte gibt der obere Wert auf dem Display mit der Einheit g/cm<sup>3</sup> an, der untere Wert ist für diesen Versuch nicht von Bedeutung.

Der Literaturwert für die Dichte von reinem Wasser bei 20°C beträgt 0,9982 g/cm<sup>3</sup>. Die Kalibrierung war erfolgreich, wenn die Abweichung kleiner als 0,001 g/cm<sup>3</sup> ist.

## Durchführung

Die Dichten von sechs verschiedenen Methanol/Wasser-Mischungen sind bei 20 °C zu bestimmen. Jede Mischung wird hierbei 3 Mal gemessen. Werte, die auffällig abweichen, werden bei der Auswertung nicht beachtet.

Zur Herstellung der Mischungen benutzt man sechs saubere und trockene Schnappdeckelgläser. Die Komponenten werden nach den in der folgenden Tabelle angegebenen Mengenverhältnissen dosiert. Aus den abgewogenen Massen, lassen sich die nötigen Massenanteile der beiden Stoffe bestimmen.

Mischung	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{H}_2\text{O}}$ [g]	0,3	1	2	3,5	5	6
$m_{\text{CH}_3\text{OH}}$ [g]	6,7	6	5	3,5	2	1

## Auswertung

1. Unter Anwendung der Gleichung (19) ist das mittlere, molare Exzessvolumen  $\bar{V}^E$  zu berechnen.
2. Das molare Exzessvolumen wird in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x$  grafisch dargestellt.
3. Aus der Kurve des molaren Exzessvolumens werden nach der grafischen Methode die partiellen, molaren Exzessvolumina der beiden Komponenten (an mindestens 6 Punkten) bestimmt.
4. Mit Hilfe der Gleichungen (18) und (22) werden die partiellen, molaren Exzessvolumen von Wasser und Methanol nach dem numerischen Verfahren ausgewertet und grafisch dargestellt.
5. Die Ergebnisse der beiden Methoden sind miteinander zu vergleichen
6. Eine Fehlerrechnung ist nicht nötig. Eine ausführliche Diskussion der möglichen Fehler mit Abschätzung ihres Einflusses/ ihrer Größe ist ausreichend.

## **Hinweise zur Arbeit**

1. Die Proben werden durch das untere Ventil mittels einer Spritze ohne Kanüle eingefüllt.
2. Es ist darauf zu achten, dass sich im U-Rohr keine Blasen befinden und der sichtbare Bereich des Rohres vollständig befüllt ist. Sollten sich Blasen im U-Rohr befinden, ist die Messung wertlos.
3. Nach der Injektion muss die Spritze unbedingt im Ventil stecken bleiben, da sonst die Probe aus dem U-Rohr heraustropft!
4. Die Flüssigkeit wird langsam und mit konstanter Geschwindigkeit eingefüllt, da sich sonst unsichtbare Bläschen bilden können.
5. Nach der Messung wird die Flüssigkeit mit der Spritze abgezogen und im Abfallbehälter entsorgt.
6. Zwischen zwei verschiedenen Lösungen wird das U-Rohr für mindestens 4 Minuten mit der Pumpe des Geräts getrocknet. Hierzu den Schlauch an das obere Ventil anschließen und mit der „pump“ Taste die Pumpe an- bzw. ausschalten. Anschließend wird der Schlauch wieder abgezogen.
7. Die Spritze wird nach jeder Mischung mit Aceton ausgespült.
8. Methanol ist toxisch und wird auch über die Haut aufgenommen. Übermäßiger Hautkontakt ist zu vermeiden!

## **Literatur**

- Riedel, L. Physikalische Chemie: Eine Einführung für Ingenieure; Bibliographisches Institut Ag: Zürich, **1974**.
- Prigogine, I.; Defay, R. Chemische Thermodynamik, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1962**.
- Atkins, P. W.; de Paula, J. Physikalische Chemie; 4., vollständig überarbeitete Auflage; Wiley-VCH: Weinheim, **2006**.

## Erstellen einer Fit-Funktion unter Origin 8.6G

In die zwei Spalten eines Worksheets werden **alle** Werte für  $x_2$  und  $V^E$  eingetragen. Die beiden Spalten werden markiert und unter „Zeichnen“, „Symbol“ wird „Punktdiagramm“ gewählt und somit ein Graph erstellt.

Zum Erstellen der Fit-Kurve wird unter dem Menü „Analyse“ „Anpassen“ „Nichtlinearer Fit“ gewählt. Es erscheint das „NLFit“-Fenster, wie in Abbildung 2 zu sehen ist.

Auf der rechten Seite wählt man im Dropdown-Menü <Neu>. Es öffnen sich zwei weitere Fenster. Im vordersten Fenster wird der neuen Funktion ein geeigneter Namen gegeben.

Analoges geschieht beim Eintrag für den Funktionsnamen. In dem Fenster „Anpassungsfunktionsbuilder“ wird als Funktionstyp „Gleichung“ gewählt. Anschließend wird auf „weiter“ geklickt.

Unter „Parameter“ gibt man a, b, c ein. Erneut den Button „weiter“ betätigen.

In das Feld „Funktionskörper“ wird  $y=a*x + (b-a)*x^2 + (c-b)*x^3 - c*x^4$  als Ansatz für die Fitfunktion eingetragen. Die Anfangswerte für die drei Parameter werden bei 1 belassen beziehungsweise gegebenenfalls auf 1 geändert.

Zur Überprüfung, ob die Funktion korrekt eingegeben ist, kann eine Schnellprüfung gemacht werden, in dem auf das „Männchen“ geklickt wird. Ist die Funktion fehlerhaft, erscheint eine Fehlermeldung. Wieder wird der „weiter“-Button betätigt.

Es kann anschließend auf den „Fertig“-Button geklickt werden.

Im „NLFit“-Fenster muss nun gegebenenfalls die neu erstellte Fitfunktion ausgewählt werden. Anschließend wird der Button „Fit“ betätigt.

In dem neu geöffneten Fenster sind die Werte für die Parameter, die Fehler und die errechnete Fitfunktion zu entnehmen.

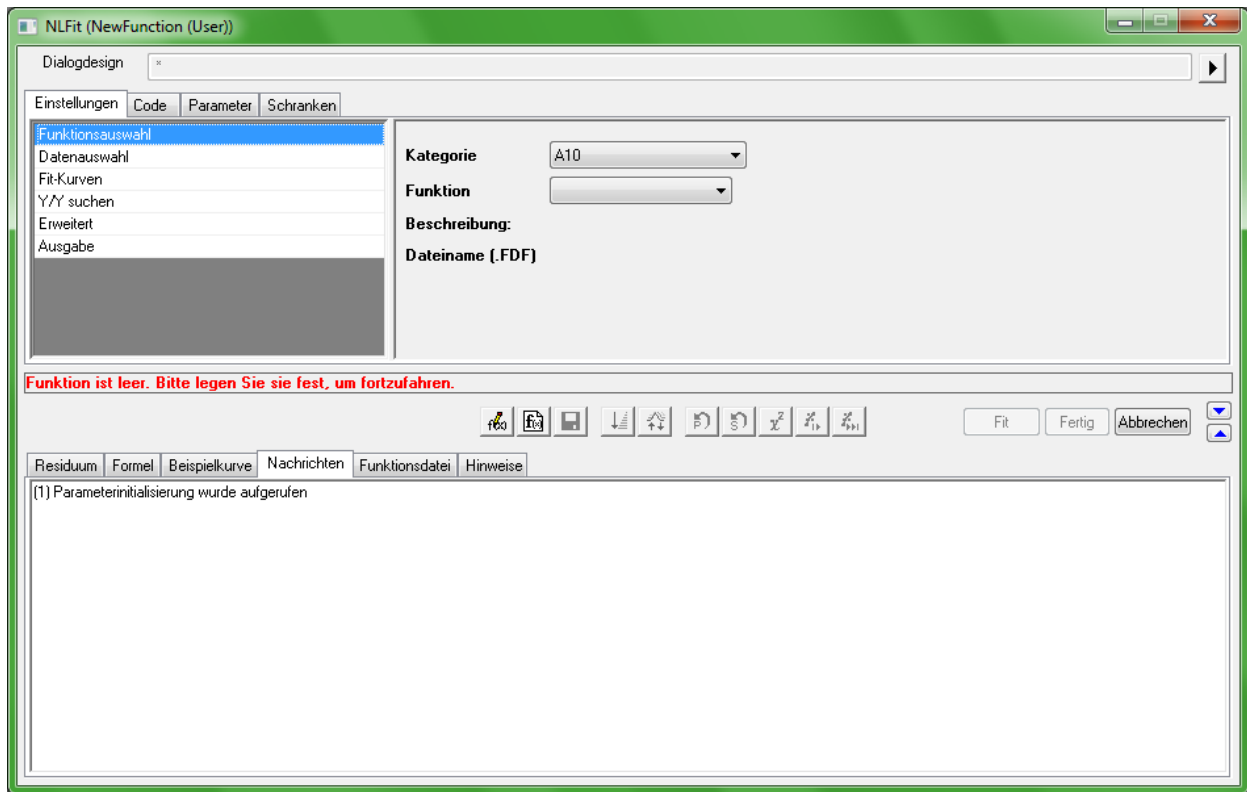


Abbildung 2: Fenster des nichtlinearen Fits