

18. PARTIELLES MOLVOLUMEN

1. Aufgabe

Bestimmung der partiellen Molvolumina einer wässrigen Elektrolytlösung durch Messung der Dichte verschiedener Lösungen einer Konzentrationsreihe. Hierzu werden Dichten mit Hilfe eines Dichteschwingers ermittelt. Aus den angepassten Dichtedaten lassen sich dann die partiellen Molvolumina des Wassers und des Salzes bestimmen.

2. Theoretischer Teil

2.1. Partielles Molvolumen

Für das Volumen einer homogenen Phase besteht erfahrungsgemäß ein eindeutiger funktioneller Zusammenhang

$$V = V(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad (1)$$

V ist das Volumen, T die thermodynamische Temperatur, P der Druck und n_i die Stoffmenge der Komponente i . Das Volumen ist eine extensive Zustandsfunktion. Eine extensive Zustandsfunktion ist durch folgende Eigenschaften charakterisiert.

- Die Zustandsfunktion für das Gesamtsystem ist gleich der Summe der Zustandsfunktionen für die makroskopischen Teilsysteme, in die man das System unterteilen kann.
- Werden in einem System bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck die Massen (Stoffmengen) aller darin enthaltenen Stoffe um das n -fache vergrößert, so wird auch die Zustandsfunktion n -mal so groß.

Das vollständige Differential von $V(T, P, n_1, n_2, \dots)$ lautet

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i V_i dn_i \quad (2)$$

mit

$$V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (3)$$

V_i ist das partielle Molvolumen der Komponente i . V_i hängt nur von T , P und den relativen Stoffmengen ab. Es ist also eine intensive Größe.

Bei konstantem T und P vereinfacht sich Gl. (2) zu:

$$dV = \sum V_i dn_i \quad (T, P \text{ const}) \quad (4)$$

Um diese Gleichung zu integrieren, macht man von der Erfahrung Gebrauch, dass der Gleichgewichtszustand eines Systems nicht gestört wird, wenn man zu dem betrachteten System ein zweites System mit gleicher Zusammensetzung addiert und dabei Druck und Temperatur konstant hält, d.h.

$$dn_i = n_i d\lambda.$$

λ ist ein Parameter. Da das Volumen eine extensive Zustandsfunktion ist, nimmt das Volumen des Systems in gleichem Masse wie die Stoffmenge zu, also

$$dV = V d\lambda.$$

Daraus folgt:

$$V d\lambda = \sum_i V_i n_i d\lambda$$

Durch Integration zwischen $\lambda = 0$ und $\lambda = 1$ bzw. Division durch $d\lambda$, erhält man

$$V(T, P, n_1, n_2, \dots) = \sum_i n_i \bar{V}_i. \quad (5)$$

Gl. (5) kann man auch direkt hinschreiben, wenn man von der mathematischen Bedeutung der Aussage Gebrauch macht, dass das Volumen eine extensive Zustandsfunktion ist. Dividiert man Gl. (5) durch die Summe der Stoffmengen $\sum_i n_i$ in dem System, so ergibt sich

$$\bar{V} = \sum_i x_i \bar{V}_i \quad \text{mit} \quad x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}. \quad (6)$$

\bar{V} ist das molare Volumen der Mischung. x_i ist der Molenbruch der Komponente i . Differentiation von Gl. (5) liefert

$$dV = \sum_i n_i dV_i + \sum_i V_i dn_i. \quad (7)$$

Vergleicht man die Gl. (2) und (7), so erhält man

$$\sum_i n_i dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP. \quad (8)$$

Daraus ergibt sich für konstanten Druck und konstante Temperatur

$$\sum_i n_i dV_i = 0 \quad (T, P \text{ const}) \quad . \quad (9)$$

Gl. (4) erhält man auch aus Gl. (7) im Hinblick auf Gl. (9). Teilt man Gl. (8) durch die Summe der Stoffmengen $\sum_i n_i$, resultiert

$$\sum_i x_i dV = \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP, \quad (10)$$

oder bei konstanter Temperatur und konstantem Druck

$$\sum x_i dV_i = 0 \quad (T, P \text{ const}) \quad . \quad (11)$$

Differentiation von Gl. (6) führt im Hinblick auf Gl. (11) zu

$$d\bar{V} = \sum V_i dx_i \quad (T, P \text{ const}) \quad . \quad (12)$$

Zur gleichen Aussage gelangt man, wenn Gl. (4) durch die Summe der Stoffmengen $\sum_i n_i$ dividiert wird.

Die eben geschilderten Betrachtungen lassen sich verallgemeinern und auf jede extensive Zustandsfunktion Z anwenden. Beispielsweise auf die Enthalpie H , die Entropie S , die freie Energie F oder die freie Enthalpie G .

2.2. Bestimmung der partiellen Molvolumina einer binären Mischung

Die Gl. (6) und (12) können dazu verwendet werden, um für eine binäre Mischung die partiellen Molvolumina der Mischungskomponenten (Komponente 1 und Komponente 2) aus Messungen des Molvolumens der Mischung als Funktion der Zusammensetzung zu erhalten.

$$\bar{V} = (1 - x_2)V_1 + x_2V_2 \quad (13)$$

$$d\bar{V} = (V_2 - V_1)dx_2 \quad (T, P \text{ const}) \quad (14)$$

Löst man Gl. (14) nach V_1 bzw. V_2 auf und setzt in Gl. (13) ein, so erhält man

$$V_1 = \bar{V} - x_2 \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial x_2} \right)_{T, P}, \quad (15)$$

$$V_2 = \bar{V} + (1 - x_2) \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial x_2} \right)_{T, P}. \quad (16)$$

Die in Abb. 1 gezeigte Methode zur graphischen Bestimmung von V_1 und V_2 folgt unmittelbar aus den Gl. (15) und (16). Man mache es sich anhand der Abbildung klar.

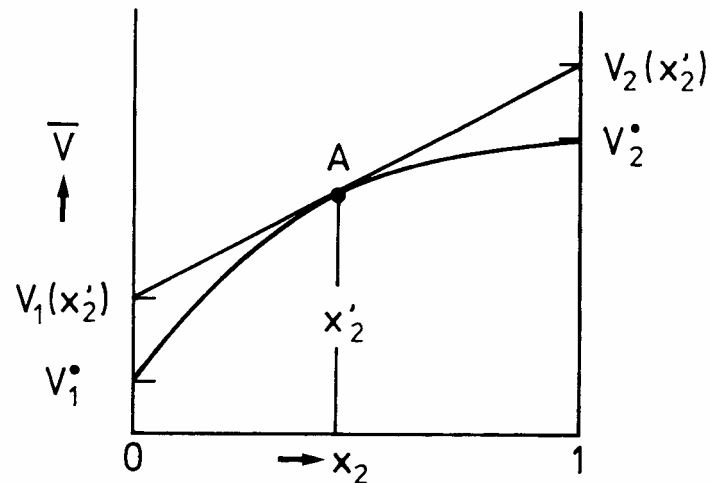


Abb. 1: Graphische Bestimmung der partiellen Molvolumina der Komponenten einer binären Mischung. Die gekrümmte Kurve stellt das Molvolumen \bar{V} der Mischung als Funktion des Molenbruchs der Komponente 2 dar. Die Schnittpunkte dieser Kurve mit der Ordinate für $x_2 = 0$ und $x_2 = 1$ ergeben die Molvolumina der reinen Komponenten V_1^0 und V_2^0 . An einem willkürlich gewählten Punkt A mit den Koordinaten $(x_2', \bar{V}(x_2'))$ ist eine Tangente an die Kurve gezeichnet worden. Die Schnittpunkte dieser Tangente mit der Ordinate für $x_2 = 0$ und $x_2 = 1$ ergeben die zur Zusammensetzung x_2' gehörigen partiellen Molvolumina $V_1(x_2')$ und $V_2(x_2')$.

Gemessen wird in der Regel nicht das Molvolumen \bar{V} der Mischung, sondern ihre Dichte ρ . Beide Größen sind miteinander verknüpft durch die Beziehung:

$$\bar{V} = \frac{(1-x_2)M_1 + x_2M_2}{\rho} \quad (17)$$

Lösungen und Mischungen: Das Wort Mischung wird verwendet um gasförmige, flüssige oder feste Phasen zu beschreiben, die mehr als eine Komponente enthalten, sofern alle Komponenten in der gleichen Weise behandelt werden. Das Wort Lösung wird verwendet, um eine flüssige oder feste Phase zu beschreiben, die mehr als eine Komponente enthält, wenn – aus Gründen der Zweckmäßigkeit – eine Komponente, Lösemittel genannt, anders behandelt wird, als die anderen Komponenten, die gelöste Stoffe genannt werden.

2.3. Molalität

Die Zusammensetzung einer Lösung (im Unterschied zu einer Mischung) wird gewöhnlich nicht durch die Angabe der Molenbrüche der Komponenten der Lösung ausgedrückt, sondern durch die Molalität der gelösten Stoffe. Die Molalität m_s eines gelösten Stoffes s in einem Lösemittel 1 ist definiert durch

$$m_s = \frac{n_s}{n_1 M_1}, \quad (18)$$

n_s ist die Stoffmenge des gelösten Stoffes, n_1 die des Lösemittels, M_1 ist die Molmasse des Lösemittels. Der Molenbruch x_s des gelösten Stoffes steht mit seiner Molalität m_s in Beziehung über

$$x_s = \frac{M_1 m_s}{\left(1 + M_1 \sum_i m_{s,i}\right)}, \quad (19)$$

$$m_s = \frac{x_s}{\left(1 - \sum_i m_{s,i}\right) M_1}. \quad (20)$$

Für eine Lösung eines einzigen gelösten Stoffes ($m_s = m$) können die Gl. (15) und (16) mit der Konzentrationsvariablen Molalität umgeschrieben werden und man erhält:

$$V_1 = \bar{V} - m(1 + M_1 m) \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial m} \right)_{T,P} \quad (21)$$

$$V_2 = \bar{V} + \frac{1 + M_1 m}{M_1} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial m} \right)_{T,P}. \quad (22)$$

Gemessen wird in der Regel nicht das Molvolumen der Lösung, sondern ihre Dichte ρ . Mit Hilfe der Gl. (17) und (19) erhält man für den Zusammenhang zwischen V , ρ und m

$$\bar{V} = \frac{\bar{M}}{\rho} \quad \text{mit} \quad \bar{M} = \frac{M_1(1 + M_2 m)}{1 + M_1 m} \quad (23)$$

\bar{M} Molmasse der Lösung mit der Molalität m

Berücksichtigt man diese Beziehung in den Gl. (21) und (22) so erhält man

$$V_1 = \frac{M_1}{\rho} + \frac{m M_1 (1 + m M_2)}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial m} \right)_{T,P} \quad (24)$$

$$V_2 = \frac{M_2}{\rho} - \frac{1 + m M_2}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial m} \right)_{T,P} \quad (25)$$

Um den Differentialausdruck $(\delta\rho/\delta m)_{T,P}$ zu ermitteln, misst man die Dichte der Lösungen in Abhängigkeit von ihrer Molalität und passt mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ein Polynom an die Messdaten an, z.B.:

$$\rho = a + b(m) + c(m)^2 \quad (26)$$

2.4. Scheinbares Molvolumen eines gelösten Stoffes

Wir betrachten eine Lösung, die nur einen gelösten Stoff enthält. Misst man zur Bestimmung der partiellen Molvolumina der Lösungskomponenten nicht die Dichte der Lösung, sondern direkt ihr Volumen (z.B. in einem Dilatometer), so ist es zweckmäßig, das scheinbare Molvolumen $V_{2,\phi}$ des gelösten Stoffes einzuführen, das definiert ist durch

$$V_{2,\phi} = \frac{V - n_1 V_1^\bullet}{n_2} = \frac{(n_1 + n_2)\bar{V} - n_1 V_1^\bullet}{n_2}, \quad (27)$$

V ist das Volumen der Lösung, V_1^\bullet das Molvolumen des reinen Lösemittels, n_1 und n_2 sind die Stoffmengen der Lösungskomponenten. Führt man als Konzentrationsmaß die Molalität m ein, erhält man

$$V_{2,\phi} = \frac{(1 + M_1 m)\bar{V} - V_1^\bullet}{m M_1}. \quad (28)$$

Zwischen dem scheinbaren Molvolumen $V_{2,\phi}$ eines gelösten Stoffes und seinem partiellen Molvolumen besteht nach Gl. (27) folgender Zusammenhang

$$V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = n_2 \left(\frac{\partial V_{2,\phi}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} + V_{2,\phi}. \quad (29)$$

Mit Molalität als Konzentrationsmaß ergibt sich daraus

$$V_2 = m \left(\frac{\partial V_{2,\phi}}{\partial m} \right)_{T,P} + V_{2,\phi}. \quad (30)$$

Entsprechend gilt für V_1 :

$$V_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = n_2 \left(\frac{\partial V_{2,\phi}}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_1} + V_1^\bullet, \quad (31)$$

$$V_1 = -m^2 M_1 \left(\frac{\partial V_{2,\phi}}{\partial m} \right)_{T,P} + V_1^\bullet. \quad (32)$$

Die Gl. (30) und (32) sind geeignet um die partiellen Molvolumina der Lösungskomponenten zu ermitteln, wenn das scheinbare Molvolumen des gelösten Stoffes als Funktion der Zusammensetzung experimentell ermittelt wurde.

3. Experimenteller Teil

3.1. Versuchsdurchführung

Es sollen die partiellen Molvolumina einer unbekanntes wässrigen Elektrolytlösung bestimmt werden. Gemessen werden die Dichten der Elektrolytlösungen im Konzentrationsbereich von 0.1 bis 5.0 M.

- Lösungen des Elektrolyten in Wasser mit etwa den folgenden Zusammensetzungen

$$m = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 \text{ M}$$

Genauere Angaben wie z.B. das Molekulargewicht und die anzusetzenden Lösungen werden vom Assistenten mitgeteilt. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Molalität m des gelösten Stoffes:

$$m = \frac{n_2}{\tilde{m}_1} = \frac{n_2}{n_1 M_1},$$

n_1 bzw. n_2 sind die Stoffmengen des Lösemittels bzw. des gelösten Stoffes. \tilde{m}_1 ist die Masse des Lösemittels und M_1 seine Molmasse. Die Experimente werden bei einer Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Mit dem für die Dichtemessungen zur Verfügung stehenden Präzisionsgerät wird die Eigenfrequenz eines mit Messlösung gefüllten schwingenden U-Rohrs bestimmt. Bei konstantem Volumen ist die Eigenfrequenz (bzw. die Periodendauer) eine Funktion der Dichte der Probe. Die Digitalanzeige des Gerätes zeigt die Schwingungsdauer für eine vorgewählte Anzahl von Schwingungen an. Kalibriert wird das Gerät mit Luft und Wasser, von denen die Dichten bei $T = 25^\circ\text{C}$ bekannt sind. Nach dem Einfüllen des Wassers bzw. der Lösungen in das Gerät sollte eine ausreichend lange Temperierzeit eingehalten werden. Die Beleuchtung der Messzelle ist während dieser Zeit und während der Messung auszuschalten. Um brauchbare Ergebnisse zu erzielen, ist es notwendig, sorgfältig zu arbeiten und die Genauigkeit des Gerätes voll auszunutzen ($\delta\rho = \pm 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$).

Kalibriersubstanzen

(aus *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition; CRC Press, Boca Raton 1995*)

- Wasser, $T = 25^\circ\text{C}$, $\rho = 997.075 \text{ kg m}^{-3}$
- feuchte Luft, $T = 25^\circ\text{C}$, $1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $\rho = 1.186 \text{ kg m}^{-3}$

Tab. 1: Messprotokoll

Nr.	$\frac{10^3 * \tilde{m}_1}{\text{kg}}$	$\frac{10^3 * \tilde{m}_2}{\text{kg}}$	$\frac{m}{\text{mol} * \text{kg}^{-1}}$	$\frac{t}{\text{s}}$	$\frac{\rho}{\text{kg} * \text{m}^{-3}}$
1					
2					
3					
...					

\tilde{m}_1, \tilde{m}_2 : Einwaagen an Wasser und Salz; m : Molalität; t : Schwingungsdauer für 10^4 Schwingungen; ρ : Dichte

Die gemessenen Dichtewerte $\rho(m)$ werden mit Hilfe eines Computerprogramms (z.B. Excel) nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrates an ein Polynom 2. Ordnung der Form von Gl. (26) angepasst.

3.2. Auswertung

Tab. 2: Versuchsprotokoll

Nr.	$\frac{m}{\text{mol} * \text{kg}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg} * \text{m}^{-3}}$	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial m}\right)_{T,P}$	$\frac{V_1}{\text{cm}^{-3} * \text{mol}^{-1}}$	$\frac{V_2}{\text{cm}^{-3} * \text{mol}^{-1}}$
1					
2					
3					
...					

Zu allen Tabellen gehören separate Spalten mit den Fehlern!!!!

3.2.1. Anpassung der Dichtedaten an ein quadratisches Polynom

Die experimentell ermittelten Dichtewerte $\rho(m)$ werden mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an eine Funktion der Form von Gl. (26) angepasst:

$$\rho = a + b(m) + c(m)^2.$$

Dabei ist die Dichte des reinen Wassers als Funktionswert für die Molalität 0 M mit zu berücksichtigen. Die optimalen Parameter a , b und c sowie deren Fehler σ_a , σ_b und σ_c sind anzugeben. Die Kurvenanpassung geschieht mit Hilfe eines Computerprogramms (z.B. Excel). Die Messwerte sind zusammen mit der ermittelten Funktion $\rho(m)$ graphisch darzustellen.

3.2.2. Berechnung der partiellen Molvolumina

(a) des gelösten Stoffes

- Es ist das partielle Molvolumen V_2 des gelösten Stoffes als Funktion der Elektrolytkonzentration mit Hilfe von Gl. (25) zu berechnen. Für ρ sind die experimentellen Werte einzusetzen. Die Größe $(\delta\rho/\delta m)_{T,P}$ ist aus der ermittelten quadratischen Funktion $\rho(m)$ zu berechnen.
- Graphische Darstellung von V_2 als Funktion von m .

(b) des Wassers

- Es ist das partielle Molvolumen V_1 des Lösemittels als Funktion der Elektrolytkonzentration mit Hilfe von Gl. (24) zu berechnen. Für ρ sind die experimentellen Werte einzusetzen. Die Größe $(\delta\rho/\delta m)_{T,P}$ ist aus der ermittelten quadratischen Funktion $\rho(m)$ zu berechnen.
- Graphische Darstellung von V_1 als Funktion von m .