

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

Physikalisch-chemisches Grundpraktikum

Wintersemester 2013/2014

Protokoll

Versuch 3

Siede- und Volumenverhalten von binären Flüssigkeitsmischungen

Betreuer: Dr. Michael Weiß

Praktikanten: Sebastian Blanke
Toshiki Ishii

Tag der Versuchsdurchführung: 19.11.2013

Tag der Protokollabgabe: 03.12.2013

1 Einleitung

Werden zwei chemisch reine Flüssigkeiten gemischt, so entstehen binäre Lösungen, deren physikalische Eigenschaften sich von denen der Reinstoffe unterscheiden, wobei im Rahmen der physikalischen Chemie insbesondere die thermodynamischen Eigenschaften (Siede- und Schmelzverhalten, molares Volumen) untersucht werden. Die Ursache dieser Unterschiede liegt in den intermolekularen Wechselwirkungen, deren Art und Stärke im Gemisch anders ist als im Reinstoff. Eine Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften binärer Flüssigkeitsgemische gibt einen Einblick, wie die Teilchen beider Flüssigkeiten miteinander wechselwirken.

Neben dem akademischen Interesse an den thermodynamischen Eigenschaften von Stoffgemischen spielen diese Eigenschaften auch in der technischen Chemie eine große Rolle. Erst eine genaue Kenntnis von Siedeeigenschaften erlaubt beispielsweise die Projektierung von Destillationsapparaturen. Die Schmelzpunktniedrigung spielt etwa bei der Herstellung von Aluminium, bei der ein Eutektikum mit Kryolith eingesetzt wird, eine Rolle. Aber auch die Volumenveränderung, die im Verlaufe eines Prozesses aufgrund von Änderungen der Zusammensetzung und der Temperatur stattfinden kann, muss bei der Konzeption technischer Anlagen berücksichtigt werden.

2 Theorie

2.1 Größen zur Beschreibung von Gemischen

Zur Beschreibung der Zusammensetzung eines Gemisches gibt es verschiedene Größen. Für kondensierte Phasen (Flüssigkeiten und Feststoffe) gebräuchlich sind Konzentrationen (Massenkonzentration β , Stoffmengenkonzentration c , Volumenkonzentration σ , Teilchenkonzentration $\frac{N}{v}$), die die Quantität (Masse m , Stoffmenge n , Volumen v , Anzahl N der Teilchen) einer Komponente pro Volumen v der Lösung angeben, und Anteile, die den relativen Anteil (Massenanteil ω , Stoffmengenanteil/Molenbruch χ , Volumenanteil φ) einer Komponente an der Gesamtmenge (Masse, Stoffmenge, Volumen) des Gemisches angeben. Gehalte haben die Eigenschaft, dass in einem gegebenen Gemisch die Summe der Gehalte aller Komponenten k den Wert 1 ergibt:

$$\sum_k \omega_k = \sum_k \chi_k = \sum_k \varphi_k = 1 \quad (1)$$

Die Beschreibung von homogenen Flüssigkeitsgemischen (Lösungen) erfolgt in der Regel über die Angabe der Molenbrüche χ der Komponenten. Für eine Komponente i in einem Gemisch der Komponenten k ist der Molenbruch χ_i über

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum_k n_k} \quad (2)$$

definiert.

2.2 Gasgemische

Für Gasgemische ist die Angabe der Partialdrücke üblich. Der Partialdruck p_i einer Komponente i ist der Druck, den die Komponente bei alleinigem Vorhandensein auf ihre Umgebung (Gefäßwand, ...) ausüben würde. Für ideale Gase gilt das Gesetz von DALTON

$$p = \sum_k p_k, \quad (3)$$

das besagt, dass die Summe der Partialdrücke k aller Komponenten einer gasförmigen Phase dem Gesamtdruck der Gasphase p entspricht.

Für ideale Gase kann mithilfe der idealen Gasgleichung

$$p \cdot v = n \cdot R \cdot T \quad (4)$$

und Gleichung 2 folgender Ausdruck gewonnen werden:

$$p_i = y_i \cdot \sum_k p_k, \quad (5)$$

wobei hier y_i den Molenbruch der Komponente i in der Gasphase beschreibt. Mit Gleichung 3 wird daraus

$$p_i = y_i \cdot p \quad (6)$$

Dieser Zusammenhang ist für Gemische idealer Gase exakt erfüllt und kann bei niedrigen Drücken (geringe PAULI-Abstoßung) und hohen Temperaturen (geringe anziehende Wechselwirkungen) als gute Näherung verwendet werden. Von Bedeutung ist er insbesondere deshalb, da sich Partialdrücke nicht direkt messen lassen. Ist jedoch die Zusammensetzung der Gasphase bekannt, kann aus dem Gesamtdruck auf die Partialdrücke geschlossen werden.

2.3 Ideale Gemische

Wechselwirken die Teilchen zweier Spezies miteinander in der gleichen Weise wie jeweils die Teilchen einer Spezies mit Teilchen derselben Spezies, so wird das Gemisch als ideal bezeichnet. In einem idealen Gemisch von Flüssigkeiten ist für alle Komponenten der Dampfdruck (Partialdruck in der Gasphase) proportional zum Molenbruch der Komponente. Ist p_i^* der Dampfdruck der reinen Komponente i , so ist ihr Dampfdruck p_i in der Mischung gegeben durch

$$p_i = x_i \cdot p_i^* \quad (7)$$

mit dem Molenbruch x_i der Komponente i in der flüssigen Phase. Dieser Zusammenhang wird als RAOULT'sches Gesetz bezeichnet. Der Gesamtdruck einer Mischung zweier Komponenten A und B ist entsprechend Gleichung 3

$$p = p_A + p_B \quad (8)$$

Mit Gleichung 7 wird daraus

$$p = x_A \cdot p_A^* + x_B \cdot p_B^* \quad (9)$$

und mit Gleichung 1

$$p = p_A^* + x_B \cdot (p_B^* - p_A^*) \quad (10)$$

Um eine Gleichung zu finden, in der der Druck in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gasphase beschrieben wird, wird in Gleichung 10 x_B nach Gleichung 7 und dann p_B nach Gleichung 6 ersetzt. Es folgt

$$\begin{aligned} p &= p_A^* + \frac{y_B \cdot p}{p_B^*} \cdot (p_B^* - p_A^*) \\ &= \frac{p_A^* \cdot p_B^*}{p_B - y_B \cdot (p_B^* - p_A^*)} \end{aligned} \quad (11)$$

Beide Kurven (Gleichungen 9 und 11), aufgetragen für eine gegebene Temperatur, ergeben folgendes Bild:

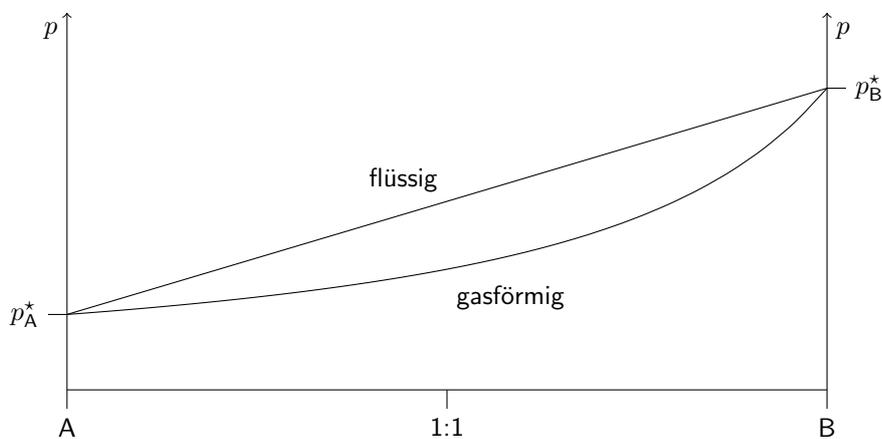


Abbildung 1: Dampfdruckdiagramm einer idealen binären Flüssigkeitsmischung

Die mathematisch bereits hergeleitete Form der Dampfdruckkurve lässt sich auch qualitativ verstehen: In Abbildung 1 hat Komponente B den höheren Dampfdruck, ist also flüchtiger. Demzufolge muss bei gegebenem Druck ihr Anteil in der Gasphase höher sein als in der Flüssigphase.

Ein Phasendiagramm einer binären Mischung kann auch für die Siede- und Kondensationstemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Phasen angegeben werden. Hier muss für eine zweidimensionale Darstellung ein konstanter Druck p vorgegeben werden. Unter Annahme des Gesetzes von DALTON und des RAOULTSchen Gesetzes muss für alle Punkte der Phasengrenzlinie zwischen Flüssigkeit und Zweiphasengebiet die Gleichung 10 gelten. Die Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke kann mithilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta H_m}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (12)$$

berücksichtigt werden. Für den Fall zweier Komponenten mit gleicher Verdampfungsenthalpie ΔH_m ergibt sich folgende Abhängigkeit der Siedetemperatur von der Zusammensetzung der Lösung:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{R}{\Delta H_m} \cdot \ln \frac{p}{(1 - x_B) \cdot p_{A,0}^* + x_B \cdot p_{B,0}^*} \quad (13)$$

Unter Verwendung dieser Gleichung kann für einen gegebenen Druck das Siedediagramm erstellt werden, indem für verschiedene Molenbrüche der flüssigen Phase die Siedetemperatur T ausgerechnet wird.

Die Berechnung der Kondensationskurve kann dann mithilfe des Gesetzes von DALTON (Gleichung 3), des RAOULTSchen Gesetzes und der CLAUDIUS-CLAPEYRON-Gleichung erfolgen. Nach der Gleichung

$$y_B = \frac{x_B \cdot p_{B,0}^*}{p} \cdot e^{\frac{\Delta H_m}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)} \quad (14)$$

kann für einen Punkt der Siedekurve der zugehörige Punkt der Kondensationskurve gefunden werden, sodass die beiden Molenbrüche auf einer Konnode liegen.

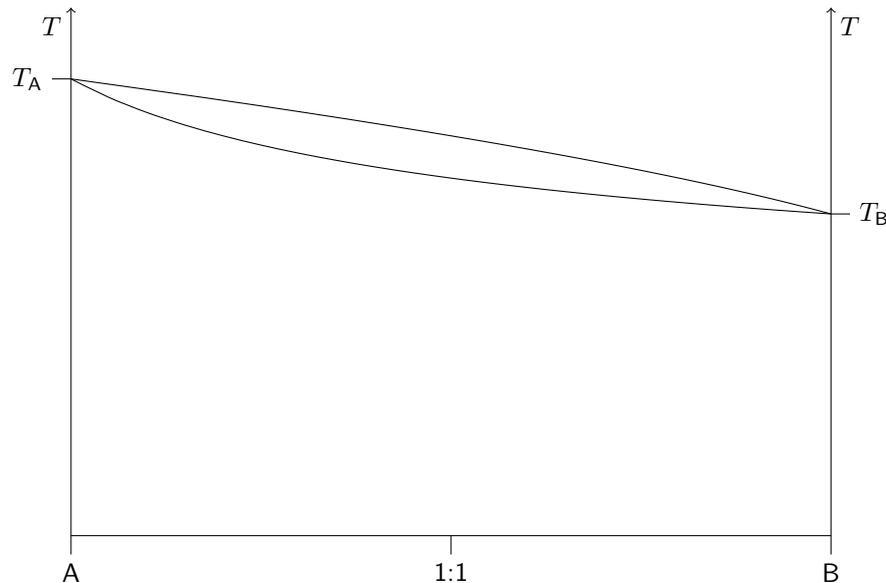


Abbildung 2: Siedediagramm einer idealen binären Flüssigkeitsmischung

Aufgrund des nicht-linearen Zusammenhangs zwischen Temperatur und Dampfdruck sind im Siedediagramm – anders als im Dampfdruckdiagramm – beide Kurven nicht-linear.

2.4 Aktivität und Fugazität

In der Gasphase sind bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Gasteilchen grundsätzlich gering, sodass Gasgemische unter diesen Bedingungen in guter Näherung als ideale Gemische beschrieben werden können. Bei Lösungen wird dagegen häufig eine mehr oder minder starke Abweichung vom idealen Verhalten beobachtet.

Um auch reale Gase und Flüssigkeiten mit zu Gleichungen 6 und 7 analogen Beziehungen beschreiben zu können, werden die Aktivität a und die Fugazität z definiert. Die Fugazität z ist definiert nach

$$z = \phi \cdot p \quad (15)$$

mit dem druckabhängigen Fugazitätskoeffizienten ϕ , der die Abweichung des Gases vom idealen Verhalten beschreibt. Analog zur idealen Gasgleichung lässt sich dann das Verhalten eines realen Gases durch die Gleichung

$$z \cdot v = n \cdot R \cdot T \quad (16)$$

beschreiben.

Die Aktivität ist nach

$$a = f \cdot x \quad (17)$$

definiert. Der vom Molenbruch abhängige Aktivitätskoeffizient f wird dabei so gewählt, dass a die Gleichung

$$z_i = a_i \cdot z_i^* \quad (18)$$

erfüllt.

2.5 Azeotrope

Bei realen Flüssigkeitsgemischen kann es vorkommen, dass bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck die Gleichgewichtszusammensetzung von Flüssig- und Gasphase gleich sind. Dieses Verhalten wird (wenn man vom seltenen Fall gleicher Dampfdrücke oder Siedetemperaturen zweier Komponenten absieht) bei idealen Flüssigkeitsgemischen nicht beobachtet und ist eine Folge der unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen im Gemisch gegenüber den Wechselwirkungen im Reinstoff. Hierbei sind grundsätzlich zwei Fälle denkbar:

2.5.1 Unteranziehung – untere Azeotrope

Sind die anziehenden Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Spezies bedeutend schwächer als die anziehenden Wechselwirkungen jeweils einer Spezies, so wird der Teilchenzusammenhalt durch den Mischungsprozess geschwächt. Die schwächeren intermolekularen Kräfte führen zu einer verstärkten Tendenz, in die Gasphase überzugehen und erhöhen so den Dampfdruck, die Siedetemperatur ist herabgesetzt. Ist der Effekt stark genug, bildet sich ein azeotroper Punkt heraus, in dem sich Siede- und Kondensationskurve berühren. Da an diesem Punkt die Siedetemperatur ein lokales Minimum erreicht, wird er als unterer azeotroper Punkt bezeichnet.

2.5.2 Überanziehung – obere Azeotrope

Sind die anziehenden Wechselwirkungen im Gemisch sehr viel stärker als in den Reinstoffen, resultieren stärkere intermolekulare Kräfte, die den Zusammenhalt der flüssigen Phase verstärken und so einem Übergang in die Gasphase entgegenwirken – der Dampfdruck sinkt, die Siedetemperatur steigt. Bei entsprechend starker Anziehung bildet sich ein oberer azeotroper Punkt heraus, in dem die Siedetemperatur ein lokales Maximum erreicht.

2.5.3 Azeotrope und Destillation

Bei der Planung von Destillationen müssen azeotrope Punkte berücksichtigt werden, da es aufgrund der gleichen Zusammensetzung von Gas- und Flüssigphase nicht möglich ist, azeotrope Gemische destillativ zu

trennen. Häufig wird bei Destillation unter Atmosphärendruck gearbeitet, es kann aber auch gezielt ein anderer Druck verwendet werden und so Einfluss auf die Zusammensetzung am azeotropen Punkt genommen werden.

Ist eine weitere Trennung erforderlich, so kommen (gegebenenfalls nach vorangehender Destillation) verschiedene Möglichkeiten infrage: Kristallisation, wenn sich die Schmelzpunkte stark genug unterscheiden; Extraktion mit einem Stoff, in dem sich nur eine der Komponenten löst; Umkehrosmose, Dampfpermeation oder Pervaporation, wenn eine geeignete Membran zur Verfügung steht; chemische Trennung (beispielsweise Trockenmittel zur Entfernung von Wasser); Chromatografie, wenn eine ausreichend selektive stationäre Phase verfügbar ist; und Destillation nach Zugabe eines dritten Stoffes, der entweder das Azeotrop durch Herbeiführen einer Phasentrennung beseitigt oder eine andere azeotrope Zusammensetzung bewirkt und sich im Anschluss leicht abtrennen lässt (Beispiel: Azeotroprektifikation von Ethanol/Wasser durch Zugabe von Benzol).

2.6 Volumenverhalten

Werden zwei Flüssigkeiten miteinander gemischt, die eine ideale Mischung bilden, so ergibt sich ein Gesamtvolumen v_i der idealen Mischung von

$$v_i = v_A + v_B \quad (19)$$

Durch Ersetzung der absoluten Volumina v (extensiv) mit den molaren Volumina V (intensiv) ergibt sich

$$v_i = n_A \cdot V_A + n_B \cdot V_B \quad (20)$$

beziehungsweise

$$V_i = x_A \cdot V_A + x_B \cdot V_B \quad (21)$$

Bei nicht-idealen Mischungen kann das reale Volumen v_r vom idealen abweichen, es gilt

$$v_r = v_i + v_e \quad (22)$$

mit dem Exzessvolumen v_e . Das Exzessvolumen ist negativ im Fall stärker anziehender Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten (Überanziehung) und positiv im Fall schwächer anziehender Wechselwirkung (Unteranziehung) im Vergleich zu den Wechselwirkungen in den Reinstoffen.

Für das reale molare Volumen einer Mischung ergibt sich

$$V = x_1 \cdot \bar{v}_1 + x_2 \cdot \bar{v}_2 \quad (23)$$

mit den partiellen molaren Volumina

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (24)$$

Dies lässt sich leicht vorstellen, wenn man den Vorgang der Herstellung des Gemisches in unendlich viele infinitesimal kleine abwechselnde Zugaben von A und B vorstellt, wobei die Zusammensetzung der Mischung (und damit die partiellen molaren Volumina beider Komponenten) konstant bleibt.

Die partiellen molaren Volumina können experimentell bestimmt werden, indem zu einer Lösung bekannter Zusammensetzung eine bekannte (und vernachlässigbar kleine) Stoffmenge von einer der beiden Komponenten zugegeben wird.

2.7 Beschreibung der Exzessvolumenkurve

Die Abhängigkeit des Exzessvolumens vom Molenbruch lässt sich mathematisch durch Entwicklung einer TAYLOR-Reihe annähern. Es ist die Randbedingung zu beachten, dass die Reinstoffe kein Exzessvolumen aufweisen, also bei den Molenbrüchen $\chi = 0$ und $\chi = 1$ das Polynom verschwinden muss. Polynome, die diese Bedingung erfüllen, werden als REDLICH-KISTER-Polynome bezeichnet. Wird das Exzessvolumen durch ein REDLICH-KISTER-Polynom n -ter Ordnung ausgedrückt, ergibt sich

$$\frac{V_e}{\text{L mol}^{-1}} = \sum_{k=0}^n a_k \cdot \chi^k \quad (25)$$

mit den Randbedingungen

$$a_0 = 0 \quad (26)$$

$$\sum_{k=0}^n a_k = 0 \quad (27)$$

und somit

$$\frac{V_e}{\text{L mol}^{-1}} = \left(\sum_{k=1}^{n-1} a_k \cdot \chi^k \right) - \left(\sum_{k=1}^{n-1} a_k \right) \cdot \chi^n \quad (28)$$

Ein REDLICH-KISTER-Polynom n -ter Ordnung hat damit $n - 1$ Freiheitsgrade, nämlich die Koeffizienten a_k .

2.8 Schwingungsdensimeter

Im Experiment wird die Dichte mithilfe eines Schwingungsdensimeters bestimmt. Die direkte Messgröße ist die Schwingungsdauer τ eines Biegeschwingers, welcher zu einer ungedämpften Schwingung angeregt wird. Über

$$\rho = k \cdot (\tau^2 - \tau_0^2) \quad (29)$$

hängen Schwingungsdauer τ und Dichte ρ zusammen.

Das verwendete Schwingungsdensimeter besitzt eine Auswertungselektronik, die die gemessene Schwingungsdauer direkt in die Dichte der untersuchten Flüssigkeit umrechnet.

2.9 Berechnung der partiellen Volumina aus den experimentellen Daten

Im Experiment wird die Dichte des Systems Ethylenglycol-Wasser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung gemessen. Gesucht sind die partiellen molaren Volumina in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Zur Berechnung der partiellen molaren Volumina müssen zunächst die Exzessvolumina V_e berechnet werden. Diese lassen sich nach

$$V_e = V_r - V_i \quad (30)$$

aus dem experimentellen realen Volumen der Mischung V_r und dem berechneten idealen Volumen der Mischung erhalten.

Das reale Volumen der Mischung lässt sich dabei aus der molaren Masse M des Gemischs und der Dichte ρ berechnen:

$$V_r = \frac{M}{\rho} \quad (31)$$

Die molare Masse wird dabei ihrerseits aus den molaren Massen von H_2O ($18,015 \text{ g mol}^{-1}$) und Ethylenglycol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ($50,057 \text{ g mol}^{-1}$) sowie dem Molenbruch χ von Ethylenglycol bestimmt:

$$M = \chi \cdot M_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2} + (1 - \chi) \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (32)$$

Das ideale Volumen ergibt sich aus den molaren Volumina der Reinstoffe und ihren Anteilen am Gemisch. Ist χ der Molenbruch an Ethylenglycol, so gilt

$$V_i = \chi \cdot V_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2} + (1 - \chi) \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} \quad (33)$$

Es folgt, dass sich das Exzessvolumen einer Mischung nach

$$V_e = \frac{\chi \cdot M_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2} + (1 - \chi) \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho} - (\chi \cdot V_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2} + (1 - \chi) \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (34)$$

berechnet.

3 Geräte und Chemikalien

3.1 Phasendiagramme

- OTHMER-Apparatur
- ÄBBE-Refraktometer
- PASTEUR-Pipetten
- Gemische von Cyclohexan und Ethanol

3.2 Partielle molare Volumina

- Schwingungsdensimeter
- Papiertücher
- Gemische von Ethylenglycol und Wasser

4 Durchführung

4.1 Phasendiagramme

Zur Bestimmung der Siedetemperatur und der Gleichgewichtszusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf wurden zwei OTHMER-Apparaturen verwendet (Proben 6 und 2 in der rechten, Proben 4 und 8 in der linken Apparatur). In den Destillationskolben einer Apparatur wurde soviel des jeweils zu untersuchenden Flüssigkeitsgemisches gegeben, dass das Knie des Zulaufes der Kondensatfalle mit Flüssigkeit gefüllt war. Nach dem Befüllen der Umlaufapparatur wurden Thermometer und Kühler in die entsprechenden Schlitze eingesetzt und der Heizstrom eingeschaltet. Um die schnelle Gleichgewichtseinstellung zu begünstigen, wurde die Apparatur mit Aluminiumfolie thermisch isoliert. An die elektrische Heizung wurde eine Spannung von etwa 24 V angelegt (Strom: 1,5 A), sodass das Flüssigkeitsgemisch ruhig siedete. Nach etwa 25 min konnte mithilfe des zur Verfügung stehenden Thermometers (Skalierung in 0,1 K-Schritten) über 5 min. . . 10 min keine Temperaturänderung mehr festgestellt werden. Es wurde angenommen, dass sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Die Heizung wurde ausgestellt und die Wärmeisolierung von der Apparatur entfernt. Nachdem die Flüssigkeit im Destillationskolben auf unter 40 °C abgekühlt war, wurden aus der Kondensatfalle und dem Sumpf Proben entnommen und in einem ABBE-Refraktometer untersucht.

4.2 Partielle molare Volumina

Die Dichte von Ethylenglycol-Wasser-Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung wurde mithilfe eines Schwingungsdensimeters bestimmt. Für jede Probe wurde wie folgt verfahren:

Die Probe wurden mit dem Densimeter angesaugt und so in den Biegeschwinger eingebracht. Die vom Gerät angezeigte Dichte wurde notiert, das Densimeter entleert. Der Vorgang wurde noch zweimal mit derselben Lösung wiederholt.

Die Lösungen wurden in der Reihenfolge aufsteigender Ethylenglycol-Molenbrüchen untersucht. Abschließend wurde das Densimeter mit Wasser gespült.

5 Messwerte

5.1 Phasendiagramme

Der an der Quecksilbersäule abgelesene Druck betrug $p' = 98,41 \text{ kPa}$, die Raumtemperatur $\theta = 22,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 1: Gemessene Siedetemperaturen und Brechungsindices

Lösung	Siedetemperatur ϑ $^\circ\text{C}$	Brechungsindices					
		Flüssigphase			Gasphase		
		$\frac{n_{l1}}{1}$	$\frac{n_{l2}}{1}$	$\frac{n_{l3}}{1}$	$\frac{n_{g1}}{1}$	$\frac{n_{g2}}{1}$	$\frac{n_{g3}}{1}$
6	73,3	1,3624	1,3630	1,3629	1,3770	1,3763	1,3763
4	67,0	1,3781	1,3781	1,3781	1,3947	1,3947	1,3950
2	64,9	1,3809	1,3814	1,3810	1,3950	1,3952	1,3951
8	77,2	1,3598	1,3597	1,3597	1,3620	1,3620	1,3618

5.2 Partielle molare Volumina

Tabelle 2: Gemessene Dichten der untersuchten Lösungen

Molenbruch $\frac{\chi_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2}}{1}$	Dichte			Lösungstemperatur ϑ $^\circ\text{C}$
$\frac{\rho_1}{1}$	$\frac{\rho_2}{1}$	$\frac{\rho_3}{1}$		
0,000	0,9980	0,9980	0,9980	21,6
0,101	1,0339	1,0342	1,0344	21,7
0,229	1,0632	1,0642	1,0644	21,6
0,332	1,0785	1,0792	1,0795	21,6
0,444	1,0897	1,0901	1,0903	21,7
0,537	1,0970	1,0975	1,0976	21,7
0,665	1,1027	1,1031	1,1032	21,7
0,786	1,1070	1,1073	1,1073	21,8
0,880	1,1094	1,1095	1,1095	22,3
1,000	1,1121	1,1123	1,1123	22,1

6 Auswertung

6.1 Phasendiagramme

6.1.1 Druckkorrektur

Der an der im Experiment verwendeten Quecksilbersäule abgelesene Druck ist für 0,0 °C exakt. Für die Raumtemperatur am Versuchstag muss die Volumenausdehnung des Quecksilbers berücksichtigt werden. Für die Druckkorrektur ist in der Versuchsvorschrift die Formel

$$p = p' \cdot (1 - 1,69 \cdot 10^{-4} \text{ °C}^{-1} \cdot \theta)$$

mit dem tatsächlichen Druck p , dem abgelesenen Druck p' und der Raumtemperatur θ angegeben. Damit ergibt sich ein Druck von

$$\begin{aligned} p &= 98,41 \text{ kPa} \cdot (1 - 1,69 \cdot 10^{-4} \text{ °C}^{-1} \cdot 22,0 \text{ °C}) \\ &= 98,04 \text{ kPa} \end{aligned}$$

6.1.2 Berechnung der Molenbrüche

Die Berechnung der Molenbrüche an Cyclohexan erfolgt aus dem Brechungsindex der Flüssigphase (Sumpf) und der kondensierten Gasphase (Kondensatfalle). Dazu wird die in der Versuchsbeschreibung [1] gegebene Kalibrierkurve

$$\chi = -1004,64649 + 2259,72893 \cdot n - 1701,64513 \cdot n^2 + 428,86406 \cdot n^3 \quad (35)$$

verwendet.

Aus den jeweiligen Mittelwerten der gemessenen Brechungsindices folgen so die in Tabelle 3 angegebenen Molenbrüche.

Tabelle 3: Aus den Brechungsindices berechnete Molenbrüche

Lösung	Siedetemperatur $\frac{\vartheta}{\text{°C}}$	Molenbruch Flüssigphase $\frac{x}{1}$	Molenbruch Gasphase $\frac{y}{1}$
6	73,3	0,0413	0,2066
4	67,0	0,2269	0,4676
2	64,9	0,2669	0,4723
8	77,2	0,0078	0,0320

6.1.3 Siedekurve

Die Auftragung der für 98,04 kPa gemessenen Werte als Punkte sowie der Literaturwerte für 101,3 kPa als geglättete Kurven liefert das in Abbildung 3 dargestellte Siedediagramm.

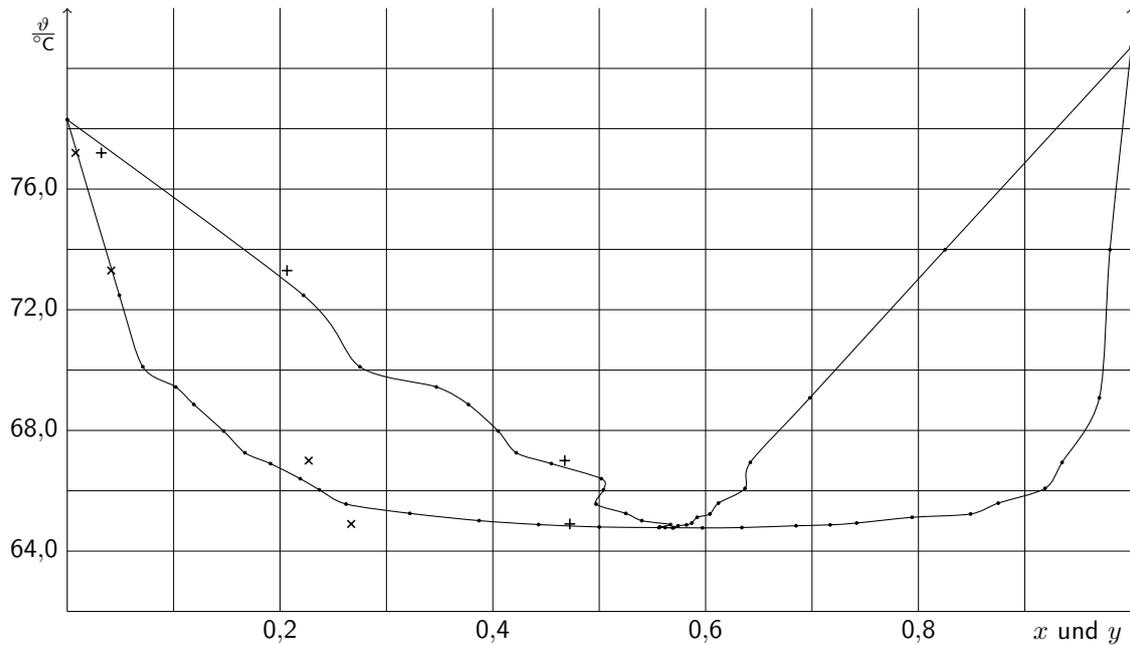


Abbildung 3: Siedediagramm mit den gemessenen Molenbrüchen an Cyclohexan (Kreuze: Flüssigphase, Pluszeichen: Gasphase) und Literaturwerten (Punkte mit durchgezogener Kurve).

6.1.4 Gleichgewichtsdiagramm

Die Auftragung des aus den experimentellen Daten berechneten Molenbruchs an Cyclohexan in der Gasphase (Ordinate) gegen den Molenbruch in der flüssigen Phase (Abszisse) ist in Abbildung 4 dargestellt.

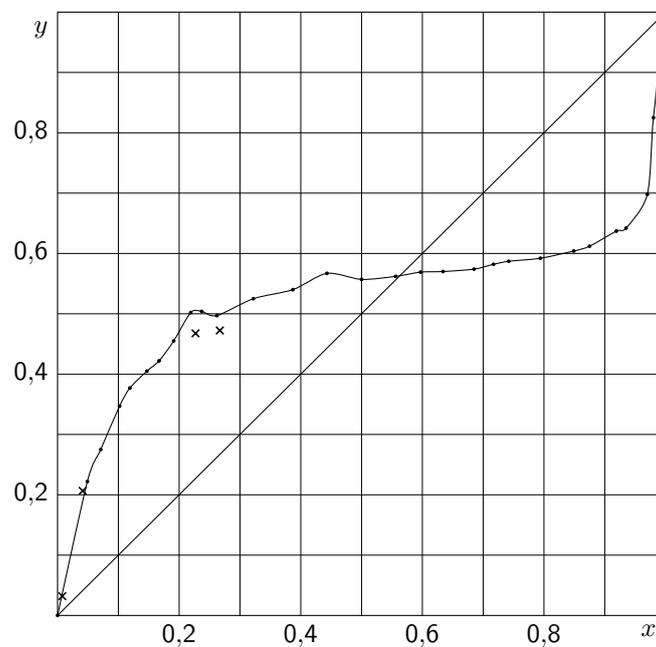


Abbildung 4: Gleichgewichtsdiagramm mit den gemessenen Werten (Kreuze) und den Literaturwerten (Punkte mit durchgezogener Kurve), aufgetragen ist der Molenbruch y an Cyclohexan in der Gasphase gegen den Molenbruch x an Cyclohexan in der Flüssigphase.

6.1.5 Aktivitätskoeffizienten

Die Aktivitätskoeffizienten in der flüssigen Phase lassen sich nach Gleichung 17 bestimmen. Dabei wird a nach Gleichung 18 berechnet (in Ermangelung der Fugazitätskoeffizienten unter der Annahme $\phi = 1$). Nach Einsetzen von Gleichung 6 folgt

$$f = \frac{y_i \cdot p}{x \cdot p_i^*} \quad (36)$$

Die Dampfdrücke p_i^* der Reinstoffe lassen sich dabei nach den in der Versuchsvorschrift angegebenen Formeln

$$\frac{p_{\text{Ethanol}}^*}{\text{torr}} = 10^{8,1122 - \frac{1592,864}{\vartheta/^\circ\text{C} + 226,184}} \quad (37)$$

$$\frac{p_{\text{Cyclohexan}}^*}{\text{torr}} = 10^{6,85146 - \frac{1206,47}{\vartheta/^\circ\text{C} + 223,138}} \quad (38)$$

berechnen.

Beispielsweise ergibt sich für Ethanol bei der Siedetemperatur von Lösung 6 ein Dampfdruck von

$$\begin{aligned} p_{\text{Ethanol}}^* &= 10^{8,1122 - \frac{1592,864}{73,3^\circ\text{C} + 226,184}} \text{ torr} \\ &= 621,6 \text{ torr} \\ &= 82,85 \text{ kPa} \end{aligned}$$

Dieser Dampfdruck p^* , der Umgebungsdruck von 98,04 kPa und die Molenbrüche aus Tabelle 3 können nun in Gleichung 36 eingesetzt werden und liefern den Aktivitätskoeffizienten von Ethanol in Lösung 6:

$$\begin{aligned} f &= \frac{(1 - 0,2066) \cdot 98,04 \text{ kPa}}{(1 - 0,0413) \cdot 82,85 \text{ kPa}} \\ &= 0,9794 \end{aligned}$$

Analog ergeben sich die in Tabelle 4 angegebenen Werte.

Tabelle 4: Für die gemessenen Lösungen berechnete Aktivitätskoeffizienten unter Angabe der jeweiligen Lösung, ihrer Siedetemperatur und des gemessenen Molenbruchs an Cyclohexan in der Flüssigphase

Lösung	Temperatur	Molenbruch	Aktivitätskoeffizienten	
	$\frac{\vartheta}{^\circ\text{C}}$	$\frac{x}{1}$	$\frac{f_{\text{Cyclohexan}}}{1}$	$\frac{f_{\text{Ethanol}}}{1}$
6	73,3	0,0413	6,0802	0,9794
4	67,0	0,2269	3,0719	1,0603
2	64,9	0,2669	2,8294	1,2128
8	77,2	0,0078	4,4309	0,9863

Die Aktivitätskoeffizienten können analog für die Literaturwerte berechnet werden, wobei hier für den Umgebungsdruck p ein Wert von 760 torr angesetzt werden muss. Zu beachten ist dabei, dass bei den Literaturdaten jeweils der Molenbruch an Ethanol in den Phasen angegeben ist – anders als bei den experimentellen Daten, für die der Molenbruch an Cyclohexan berechnet wurde.

Eine Auftragung der Aktivitätskoeffizienten gegen die Zusammensetzung der Lösung ist in Abbildung 5 dargestellt.

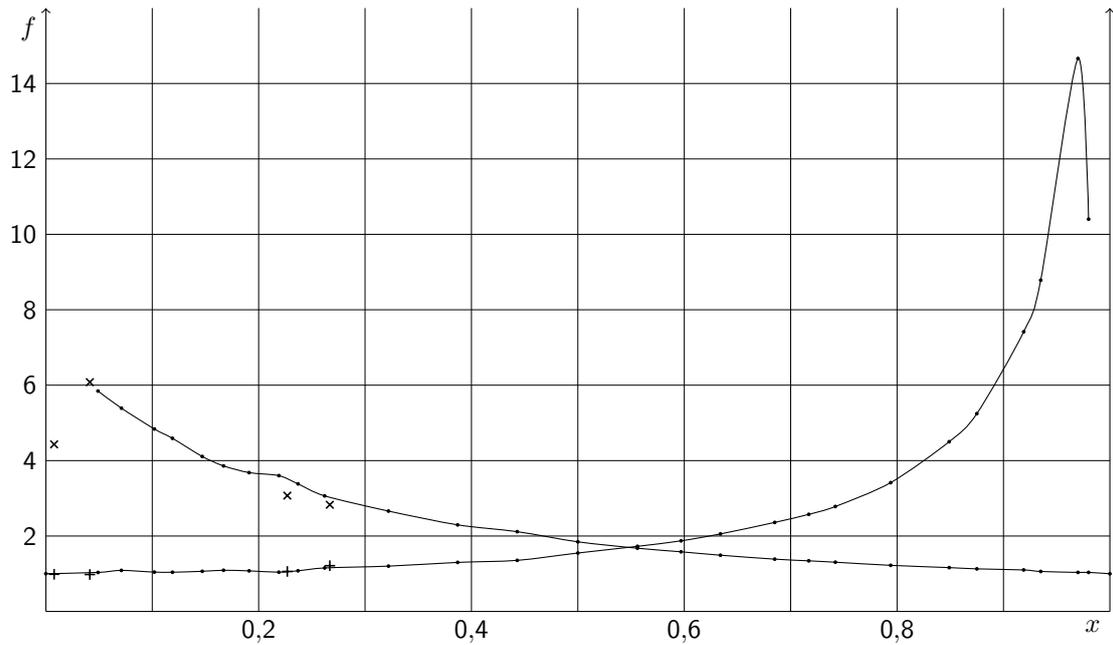


Abbildung 5: Aktivitätskoeffizienten von Ethanol (experimentell: Pluszeichen, Literatur: Punkte mit durchgezogener Kurve) und Cyclohexan (experimentell: Kreuze, Literatur: Punkte mit durchgezogener Kurve) in der flüssigen Phase in Abhängigkeit vom Molenbruch an Cyclohexan

6.2 Partielle molare Volumina

Bei den gemessenen Dichten lässt sich eine relativ hohe Abweichung des jeweils ersten Messwertes feststellen. Wird dieser verworfen, so ergeben sich die in Tabelle 5 aufgelisteten Mittelwerte.

Tabelle 5: Mittlere bestimmte Dichten der Ethylenglycol-Wasser-Gemische

Molenbruch an Ethylenglycol	Dichte
$\chi_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2}$	ρ
1	g cm^{-3}
0,000	0,9980
0,101	1,0343
0,229	1,0643
0,332	1,07935
0,444	1,0902
0,537	1,09755
0,665	1,10315
0,786	1,1073
0,880	1,1095
1,000	1,1123

Die Berechnung der Exzessvolumina erfolgt nach Gleichung 34. Für die molaren Volumina der Reinstoffe werden zweckmäßigerweise die für diese gemessenen Werte angenommen. Die Anwendung von Gleichung 31

$$V_r = \frac{M}{\rho} \quad (31)$$

liefert das molare Volumen von Wasser

$$\begin{aligned} &= \frac{18,015 \text{ g mol}^{-1}}{0,9982 \text{ g mL}^{-1}} \\ &= 18,051 \text{ mL mol}^{-1} \end{aligned}$$

und das von Ethylenglycol

$$\begin{aligned} V_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2} &= \frac{50,057 \text{ g mol}^{-1}}{1,1123 \text{ g mL}^{-1}} \\ &= 45,003 \text{ mL mol}^{-1} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich beispielsweise für die Probe mit dem Molenbruch $\chi = 0,101$

$$\begin{aligned} V_e &= \frac{\chi \cdot M_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2} + (1 - \chi) \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho} - (\chi \cdot V_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2} + (1 - \chi) \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (34) \\ &= \frac{0,101 \cdot 50,057 \text{ g mol}^{-1} + (1 - 0,101) \cdot 18,015 \text{ g mol}^{-1}}{1,034 \text{ g mL}^{-1}} \\ &\quad - (0,101 \cdot 45,003 \text{ mL mol}^{-1} + (1 - 0,101) \cdot 18,051 \text{ mL mol}^{-1}) \\ &= -0,227 \text{ mL mol}^{-1} \end{aligned}$$

Analog berechnen sich die Exzessvolumina der anderen Lösungen:

Tabelle 6: Berechnete Exzessvolumina

Molenbruch an Ethylenglycol	molares Exzessvolumen
$\frac{\chi}{1}$	$\frac{V_e}{\text{mL mol}^{-1}}$
0,000	–
0,101	–0,227
0,229	–0,402
0,332	–0,453
0,444	–0,444
0,537	–0,433
0,665	–0,328
0,786	–0,222
0,880	–0,118
1,000	–

Die Anpassung von REDLICH-KISTER-Polynomen an die berechneten molaren Exzessvolumina liefert die in Tabelle 7 gegebenen Parameter und die angepassten Korrelationskoeffizienten \bar{R}^2 . Die Polynome 2. und 3. Ordnung sind außerdem in Abbildung 6 dargestellt, das Polynom 4. Ordnung ist aufgrund seiner starken Ähnlichkeit mit dem Polynom 3. Ordnung nicht abgebildet.

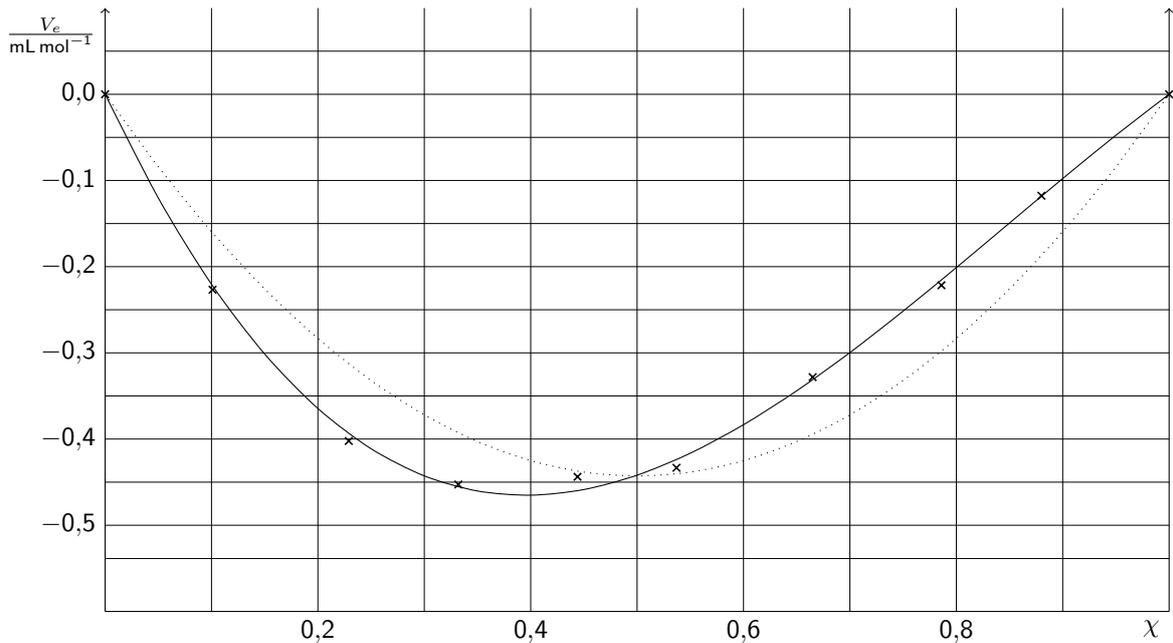


Abbildung 6: Darstellung der REDLICH-KISTER-Anpassungen 2. Ordnung (gepunktete Kurve) und 3. Ordnung (durchgezogene Kurve) vor dem Hintergrund der Messpunkte (Kreuze)

Tabelle 7: Werte der REDLICH-KISTER-Anpassungen

Polynom 2. Grades		Polynom 3. Grades		Polynom 4. Grades	
a_1	$-1,77 \pm 0,11$	a_1	$-2,619 \pm 0,041$	a_1	$-2,71 \pm 0,09$
\bar{R}^2	0,877	a_2	$4,32 \pm 0,12$	a_2	$4,83 \pm 0,44$
		\bar{R}^2	0,9977	a_3	$-2,54 \pm 0,69$
				\bar{R}^2	0,9978

Die partiellen molaren Volumina können nun mit der Achsenabschnittsmethode aus den Kurven berechnet werden. Dazu werden die angepassten REDLICH-KISTER-Polynome 3. und 4. Ordnung abgeleitet, in jedem Punkt die Tangenten angelegt und aus den Werten der Tangenten bei $\chi = 0$ (reines Wasser) und $\chi = 1$ (reines Ethylenglycol) die partiellen molaren Volumina von Ethylenglycol und Wasser bestimmt:

$$\bar{V}_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2} = \left(\frac{dV_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2}}{dn_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2}} \right)_{p,T,n_{\text{H}_2\text{O}}} = V_e + (1 - \chi) \cdot \left(\frac{\partial V_e}{\partial \chi} \right)$$

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{dV_{\text{H}_2\text{O}}}{dn_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{p,T,n_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2}} = V_e - \chi \cdot \left(\frac{\partial V_e}{\partial \chi} \right)$$

Das Ergebnis ist in Abbildung 7 dargestellt.

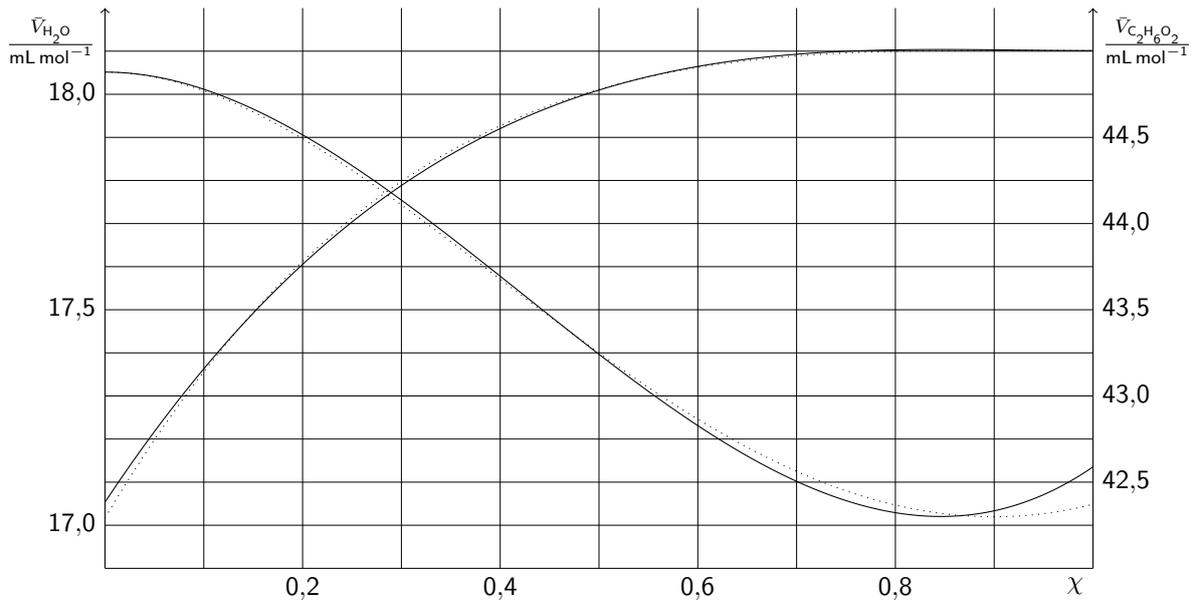


Abbildung 7: Partielle molare Volumina von Wasser (fallende Kurve) und Ethylenglycol (steigende Kurve) in Abhängigkeit vom Molenbruch an Ethylenglycol, berechnet aus den REDLICH-KISTER-Polynomen 3. Ordnung (durchgezogene Kurve) und 4. Ordnung (gepunktete Kurve)

7 Fehler

7.1 Phasendiagramme

7.1.1 Fehlerquellen

Folgende experimentelle Einflüsse haben zu Fehlern geführt:

- Beim Ablesen der Temperaturen, Drücke und Brechungsindices traten Fehler auf.
- Der Druck im Versuchsraum konnte sich während des Experiments verändern.
- OTHMER-Apparaturen nutzen zur Gewährleistung eines isobaren Systems einen offenen Kühler. Durch die Kühleröffnung konnte Gas aus der Apparatur entweichen, insbesondere größere Anteile der flüchtigeren Verbindung als von der weniger flüchtigen Verbindung. Der tatsächliche Fehler ist jedoch aufgrund der ähnlichen Siedetemperaturen beider Komponenten vermutlich gering.
- Aus Zeitgründen wurden zwei verschiedene OTHMER-Apparaturen verwendet. Die Proben 2 und 6 wurden dabei in der rechten, Proben 4 und 8 in der linken der zur Verfügung gestellten Apparaturen untersucht. Die Apparaturen schienen identisch, wiesen jedoch möglicherweise trotzdem unterschiedliche systematische Fehler auf.

7.1.2 Fehlerrechnung

Die Fehlerrechnung entfällt in Absprache mit dem Versuchsbetreuer aufgrund des mit ihr verbundenen Aufwandes.

7.2 Partielle molare Volumina

7.2.1 Fehlerquellen

- Der Biegeschwinger konnte nicht vollständig entleert werden. Aufgrund des kleinen Volumens des Biegeschwingers führte Restflüssigkeit zu einem relativ großer Fehler der Dichte der danach gemessenen Flüssigkeit. Diesem Problem wurde durch Verwerfen des jeweils ersten Messwertes in der Auswertung entgegengewirkt.
- Die Proben standen während des Versuchs vor der Messung eine kurze Zeit offen. Sie wurden außerdem zuvor von anderen Versuchsgruppen genutzt. Eine Veränderung der Zusammensetzung wäre damit denkbar.
- Im Versuchsraum schaltete sich während des Experiments die Heizung an und aus. Dies führte zu Schwankungen der Temperaturen, die insbesondere dadurch relevant sind, da die letzten beiden Lösungen später gemessen wurden als die anderen.

7.2.2 Fehlerrechnung

Der Größtfehler des Exzessvolumens, welches nach Gleichung 34 berechnet wird, ergibt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz nach GAUSS aus den Größtfehlern der in Gleichung 34 vorkommenden Variablen, wobei im Rahmen der experimentellen Genauigkeit die Unsicherheit der molaren Massen vernachlässigt werden kann:

$$\begin{aligned} u(V_e) &= u(\chi) \cdot \left| \frac{\partial V_e}{\partial \chi} \right| + u(\rho) \cdot \left| \frac{\partial V_e}{\partial \rho} \right| + u(V_{C_2H_6O_2}) \cdot \left| \frac{\partial V_e}{\partial V_{C_2H_6O_2}} \right| + u(V_{H_2O}) \cdot \left| \frac{\partial V_e}{\partial V_{H_2O}} \right| \\ &= u(\chi) \cdot \left| \frac{M_{C_2H_6O_2} - M_{H_2O}}{\rho} + V_{H_2O} - V_{C_2H_6O_2} \right| \\ &\quad + u(\rho) \cdot \left| \frac{\chi \cdot M_{C_2H_6O_2} + (1 - \chi) \cdot M_{H_2O}}{\rho^2} \right| + u(V_{C_2H_6O_2}) \cdot \chi + u(V_{H_2O}) \cdot (1 - \chi) \end{aligned} \quad (39)$$

Die Fehler der molaren Volumina V_i von Ethylenglycol und Wasser, die nach Gleichung 31 berechnet werden, ergeben sich bei vernachlässigbarer Unsicherheit der molaren Masse zu

$$\begin{aligned} u(V_i) &= u(\rho_i) \cdot \left| \frac{\partial V_i}{\partial \rho_i} \right| \\ &= u(\rho_i) \cdot \frac{M_i}{\rho_i^2} \end{aligned} \quad (40)$$

Unter Annahme des in der Versuchsvorschrift gegebenen Fehlers von $\pm 0,001 \text{ g mL}^{-1}$ ergeben sich:

$$u(V_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2}) = \pm 0,001 \text{ g mL}^{-1} \cdot \frac{50,057 \text{ g mol}^{-1}}{(1,1123 \text{ g mL}^{-1})^2}$$

$$= \pm 0,041 \text{ mL mol}^{-1}$$

$$u(V_{\text{H}_2\text{O}}) = \pm 0,001 \text{ g mL}^{-1} \cdot \frac{18,015 \text{ g mol}^{-1}}{(0,9982 \text{ g mL}^{-1})^2}$$

$$= \pm 0,018 \text{ mL mol}^{-1}$$

Damit folgt beispielsweise für die Lösung mit dem Molenbruch 0,101 ein Größtfehler des Exzessvolumens von

$$u(V_e) = \pm 0,001 \cdot \left| \frac{50,057 \text{ g mol}^{-1} - 18,015 \text{ g mol}^{-1}}{1,0343 \text{ g mol}^{-1}} + 18,051 \text{ g mL}^{-1} - 45,003 \text{ g mL}^{-1} \right|$$

$$\pm 0,001 \text{ g mL}^{-1} \cdot \left| \frac{0,101 \cdot 50,057 \text{ g mol}^{-1} + (1 - 0,101) \cdot 18,015 \text{ g mol}^{-1}}{(1,0343 \text{ g mL}^{-1})^2} \right|$$

$$\pm 0,041 \text{ mL mol}^{-1} \cdot 0,101$$

$$\pm 0,018 \text{ mL mol}^{-1} \cdot (1 - 0,101)$$

$$= 0,044 \text{ mL mol}^{-1}$$

Analog ergeben sich die Größtfehler der anderen Lösungen.

Tabelle 8: Berechnete Größtfehler der Exzessvolumina

Molenbruch	absoluter Größtfehler	relativer Größtfehler
$\frac{\chi}{1}$	$\frac{u(V_e)}{\text{mL mol}^{-1}}$	$\frac{u(V_e)}{V_e}$
0,000	–	–
0,101	$\pm 0,044$	$\pm 20 \%$
0,229	$\pm 0,049$	$\pm 12 \%$
0,332	$\pm 0,053$	$\pm 12 \%$
0,444	$\pm 0,058$	$\pm 13 \%$
0,537	$\pm 0,062$	$\pm 14 \%$
0,665	$\pm 0,067$	$\pm 21 \%$
0,786	$\pm 0,073$	$\pm 33 \%$
0,880	$\pm 0,077$	$\pm 66 \%$
1,000	–	–

Die Abweichungen des realen Volumens vom idealen Volumen sind damit signifikant – die untersuchten Gemische weisen tatsächlich Exzessvolumina auf.

8 Zusammenfassung

8.1 Phasendiagramme

Für das System Ethanol-Cyclohexan bei 98,04 kPa wurden vier Punktepaare der Siedekurve (Abbildung 3 auf Seite 12), vier Punkte der Gleichgewichtskurve (Abbildung 4 auf Seite 12) und jeweils vier Punkte der Aktivitätskoeffizientenkurve (Abbildung 5 auf Seite 14) bestimmt. Außerdem wurden Literaturwerte ausgewertet und ebenfalls dargestellt.

8.2 Partielle molare Volumina

Es wurden die Exzessvolumina von Ethylenglycol-Wasser-Gemischen mit verschiedenen Molenbrüchen χ an Ethylenglycol bestimmt:

Tabelle 9: Berechnete Exzessvolumina mit abgeschätzten Größtfehlern

Molenbruch an Ethylenglycol	molares Exzessvolumen
$\frac{\chi}{1}$	$\frac{V_e}{\text{mL mol}^{-1}}$
0,000	–
0,101	$-0,227 \pm 0,044$
0,229	$-0,402 \pm 0,049$
0,332	$-0,453 \pm 0,053$
0,444	$-0,444 \pm 0,058$
0,537	$-0,433 \pm 0,062$
0,665	$-0,328 \pm 0,067$
0,786	$-0,222 \pm 0,073$
0,880	$-0,118 \pm 0,077$
1,000	–

Aus den berechneten Exzessvolumina wurden die partiellen molaren Volumina der beiden Komponenten berechnet und in Abbildung 7 (Seite 17) in Abhängigkeit vom Molenbruch dargestellt.

9 Diskussion

9.1 Phasendiagramme

9.1.1 Bewertung der Messwerte vor dem Hintergrund der Literaturwerte

Während die Literaturwerte bei einem Druck von 101,3 kPa aufgenommen wurden, betrug der Umgebungsdruck während des Experiments 98,04 kPa. Insofern müssten aufgrund der Siedepunktserniedrigung die gemessenen

Werte im Siedediagramm leicht unter den Literaturwerten liegen. Die aus dem Druckunterschied folgende Siedepunktserniedrigung beträgt allerdings nach Gleichung 38 nur 1,1 K für Cyclohexan und nach Gleichung 37 0,8 K für Ethanol. Sie ist damit so klein, dass sie aufgrund der experimentellen Ungenauigkeit (von der sowohl die gemessenen als auch die Literaturwerte betroffen sind) nicht festzustellen ist. Auch in den anderen Diagrammen sind die Unterschiede zwischen den gemessenen Werten und den Literaturwerten so klein, dass sich (insbesondere in Anbetracht der geringen Anzahl experimenteller Werte) keine systematische Abweichung feststellen lässt.

Auffällig ist der Aktivitätskoeffizient von Cyclohexan, der beim Molenbruch 0,0078 mit 4,4309 gegenüber 6,0802 beim Molenbruch von 0,0413 stark abgefallen ist. Ein ähnliches Phänomen ist bei dem aus den Literaturwerten berechneten Aktivitätskoeffizienten von Ethanol für starke Verdünnung in einem Überschuss an Cyclohexan zu beobachten. Die Abweichung ist im Vergleich zu den anderen Messpunkten sehr groß und lässt sich kaum als Messfehler interpretieren. Eine Diskussion folgt im nächsten Abschnitt.

9.1.2 Kurvenverläufe

In der Siedekurve (Abbildung 3 auf Seite 12) ist bei einem Mischungsverhältnis von etwa 1:1 ein unterer azeotroper Punkt zu finden. Dieser entspricht den Erwartungen, da es sich bei Ethanol um eine mäßig polare Verbindung, bei Cyclohexan jedoch um eine unpolare Verbindung handelt. Die Mischung der beiden Stoffe ist folglich von Unteranziehung geprägt, die sich in der herabgesetzten Siedetemperatur zeigt.

Ein markanter Punkt im Gleichgewichtsdiagramm (Abbildung 4 auf Seite 12) ist der Schnittpunkt der $y(x)$ -Kurve mit der $y = x$ -Gerade. An diesem Schnittpunkt gilt $y = x$, damit ist die Zusammensetzung von Gas- und Flüssigphase gleich – es handelt sich um den azeotropen Punkt, der auch aus dem Siedediagramm hervorgeht.

In dem Aktivitätsdiagramm (Abbildung 5 auf Seite 14) fällt auf, dass die jeweilige Unterschusskomponente eine stark erhöhte Aktivität aufweist. Die Ursache ist, dass diese Komponente aufgrund der Unteranziehung die intermolekulare Struktur der Überschusskomponente stört, sodass das System danach strebt, diese Komponente aus der Lösung zu entfernen. Dies äußert sich in einem erhöhten Dampfdruck dieser Komponente und führt per Definition (siehe Gleichungen 17 und 18) zu einem steigenden Aktivitätskoeffizienten.

Außerdem fällt auf, dass bei sehr kleinem Molenbruch einer Komponente die Aktivität selbiger wieder absinkt. Hier wird der Bereich der idealen Lösung erreicht, in dem die Teilchen der Unterschusskomponente kaum noch miteinander wechselwirken und auch die Struktur des Lösungsmittels kaum noch stören. Dieser Bereich wird durch das HENRYsche Gesetz besser beschrieben als durch das RAOULTsche Gesetz (zumindest in seiner Formulierung nach Gleichung 9). Den Übergang vom RAOULTschen Gesetz zum HENRYschen Gesetz müssen die Aktivitätskoeffizienten leisten, was sich darin äußert, dass die Werte der Aktivitätskoeffizienten stark abfallen.

9.1.3 Vergleich mit anderen Gemischen

Auf Seite 7 der Versuchsbeschreibung [1] sind Gleichgewichts-, Aktivitäts-, Dampfdruck- und Siedediagramme für verschiedene Gemische abgebildet. Von diesen ähnelt das System Ethanol-Benzol dem in diesem Versuch

untersuchten System Ethanol-Cyclohexan am meisten. Ethanol ist beiden System gemein, Benzol und Cyclohexan sind beide unpolare Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt von etwa 80 °C. Diese Ähnlichkeit äußert sich auch im Siede- und im Gleichgewichtsdiagramm: In beiden Siedediagrammen gibt es bei einer Zusammensetzung, die etwa einem 1:1-Gemisch entspricht, einen azeotropen Punkt mit ähnlicher Siedetemperatur (342 K bei Ethanol-Benzol, gegenüber 65 °C = 338 K bei Ethanol-Cyclohexan). Die Gleichgewichtsdiagramme verlaufen ähnlich, wobei im System Ethanol-Cyclohexan der Schnittpunkt zwischen $y(x)$ -Kurve und $y = x$ -Gerade zu etwas höheren Molenbrüchen verschoben ist. Dies ist verbunden mit einem azeotropen Punkt, der bei einem Stoffmengenanteil von 57 % Cyclohexan liegt (gegenüber 52 % Benzol beim Benzol-Gemisch).

Die Aktivitätsdiagramme sind nicht direkt vergleichbar, da in der Abbildung in der Versuchsbeschreibung der logarithmierte Aktivitätskoeffizient aufgetragen ist, in der Auswertung dieses Versuchs jedoch der Aktivitätskoeffizient selbst. Trotzdem fällt auf, dass im Diagramm in der Versuchsbeschreibung die Kurven für die Aktivitätskoeffizienten der beiden Stoffe annähernd symmetrisch verlaufen, während im vorliegenden Versuch Ethanol in der Spitze einen Aktivitätskoeffizienten von etwa 14, Cyclohexan jedoch nur einen von 6 erreicht. Dies kann durch experimentelle Fehler bedingt sein, einen Unterschied zwischen den beiden binären Systemen darstellen oder auch im Fehlen von ausreichend Messpunkten begründet sein. Schließlich fällt auf, dass im Diagramm in der Versuchsbeschreibung kein Abfall des Aktivitätskoeffizienten verzeichnet ist, was jedoch auch mit der Auflösung des Diagramms zu tun haben könnte.

9.2 Partielle molare Volumina

9.2.1 Vergleich der Redlich-Kister-Polynome

Das Polynom 2. Grades, welches als einzigen Freiheitsgrad die y -Koordinate des Scheitelpunktes aufweist, beschreibt als symmetrische Parabel den asymmetrischen Verlauf der gemessenen Werte nicht adäquat und kann deshalb verworfen werden. Bessere Übereinstimmung liefern die Polynome 3. und 4. Grades, wobei aus dem praktisch unveränderten angepassten Korrelationskoeffizienten \bar{R}^2 zu erkennen ist, dass der zusätzliche Freiheitsgrad beim Polynom 4. Grades nicht mehr viel zur Beschreibung der Kurve beiträgt.

Bei der Berechnung der partiellen molaren Volumina aus den verschiedenen an die Exzessvolumina angepassten REDLICH-KISTER-Polynomen treten die Unterschiede zwischen den Polynomen verschiedenen Grades deutlicher hervor (Abbildung 7 auf Seite 17). Insbesondere das partielle molare Volumen von Wasser bei hohen Molenbrüchen an Ethylenglycol wird vom Polynom 4. Grades anders beschrieben als vom Polynom 3. Grades. Beiden Polynomen gemein ist ein lokales Minimum, welches beim Polynom 4. Grades jedoch flacher ist und erst bei höheren Molenbrüchen auftritt. Abgeschwächt findet sich dieses Phänomen auch in der Kurve des partiellen molaren Volumen von Ethylenglycol, in der ein kaum zu erkennendes lokales Maximum auftritt. Beide Phänomene sind nicht signifikant. Möglicherweise handelt es sich um ein mathematisches Artefakt, das aus Messfehlern resultiert. Insbesondere denkbar ist ein Einfluss der erhöhten Temperatur und der damit verringerten Dichte bei den letzten beiden Messungen (siehe Tabelle 2).

9.2.2 Interpretation der Exzess- und partiellen Volumina

Die Exzessvolumina im System Ethylenglycol-Wasser sind durchweg negativ. Zur Erklärung dieses Phänomens käme Überanziehung infrage, für die es jedoch keinen physikalischen Grund gibt. In beiden Stoffen dominieren Wasserstoffbrückenbindungen als intermolekulare Kräfte. Im Wasser weist jedes Wassermolekül zwei H-Atome und zwei freie Elektronenpaare auf, kann also bis zu vier Wasserstoffbrücken ausbilden. Im Ethylenglycol weist jedes Molekül zwei H-Atome und vier freie Elektronenpaare auf – es kommt statistisch zu maximal vier Wasserstoffbrücken pro Molekül Ethylenglycol, da die H-Atome im Unterschuss sind. Da im Wasser die H-Brücken-Donator-Akzeptor-Bilanz ausgeglichen ist, können beim Mischen der beiden Stoffe keine zusätzlichen Wasserstoffbrücken ausgebildet werden. Hinzu kommt, dass Ethylenglycol weniger polar ist als Wasser. Überanziehung kann also nicht der Grund für das negative Exzessvolumen sein.

Mit diesem Schluss in Einklang stehen auch die Destillationsdaten nach [2], die in Abbildung 8 dargestellt sind. Wie auch im System Wasser-Methanol (Versuchsbeschreibung [1], Seite 7) sind Siede- und Kondensationskurve weiter voneinander entfernt als beim idealen Gemisch und die Krümmung der Gleichgewichtskurve größer als im idealen Fall. Beide Gemische weisen leichte Unteranziehung auf.

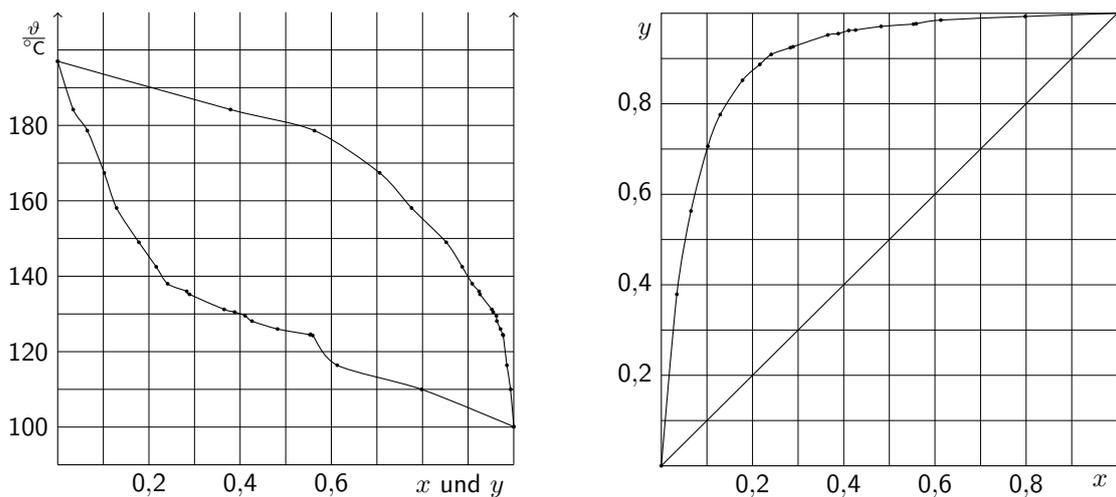


Abbildung 8: Siede- und Gleichgewichtsdigramm des Systems Ethylenglycol-Wasser nach [2], ein Molenbruch von 1 entspricht reinem Wasser.

Das negative Exzessvolumen ist vor allem in der Struktur der Verbindungen begründet. Beide Verbindungen weisen aufgrund der Wasserstoffbrücken größere Hohlräume auf, in die sich die jeweils anderen Moleküle unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffbrücken einlagern können. Derselbe Effekt tritt beispielsweise in den Systemen Ethanol-Wasser, Methanol-Wasser und Pyridin-Methanol auf. Alle vier Fälle folgen der allgemeinen Regel, dass Mischungen eines kleinen polaren Moleküls mit einem größeren Molekül, das eine polare Gruppe besitzt, ein negatives Exzessvolumen aufweisen. Mischungen zwischen polaren und unpolaren Stoffen weisen dagegen in der Regel ein positives Exzessvolumen auf.

9.3 Schlusswort

In beiden Versuchsteilen wurden thermodynamische Eigenschaften von binären Systemen untersucht. Die experimentellen Daten gestatteten nach geeigneter Auswertung und Interpretation einen Einblick in die intermolekularen Wechselwirkungen, die die binären Gemische von den reinen Komponenten unterscheiden.

Im zweiten Versuchsteil wurde außerdem festgestellt, dass nicht nur die veränderten intermolekularen Anziehungskräfte die physikalischen (thermodynamischen) Eigenschaften eines Gemisches beeinflussen, sondern daneben auch andere Aspekte, wie die räumliche Struktur im Molekülverband, eine Rolle spielen.

10 Literatur

- [1] Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Universität Leipzig: Grundpraktikum Physikalische Chemie. Versuch 3: Siede- und Volumenverhalten von binären Flüssigkeitsmischungen, Fassung vom 27.09.2011.
- [2] [https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene_glycol_\(data_page\)#Distillation_data](https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene_glycol_(data_page)#Distillation_data)
(abgerufen am 30.11.2013, 16:40)