

Protokoll zu Versuch C1-Mischungsvolumina

Prinzip:

Die spezifischen Mischungsvolumina einer Lösung werden durch Auswiegen fester Flüssigkeitsvolumina bekannter Lösungszusammensetzungen mit Hilfe von Pyknometern bestimmt.

Theoretische Grundlagen:

Um das partielle molare Volumen zu bestimmen, genügt es, die Dichte bekannter Mischungen zu bestimmen. Allgemein lässt sich dieses aus der Dichte mittels folgender Zusammenhänge realer Mischungen berechnen:

$$\bar{v}_1 = \bar{V} + (1 - w_1) \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial w_1} \right)_{T,p}$$

$$\bar{v}_2 = \bar{V} - w_1 \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial w_1} \right)_{T,p}$$

$$\bar{v}_i = \frac{v_i}{M_i}$$

Mit dem spezifischen Volumen \bar{V} als reziproke Dichte.

Das partielle molare Volumen einer Mischungskomponente A ist definiert als die Volumenänderung der Mischung, die bei Zugabe eines Mols A zu einem großen Überschuss der anderen Komponente auftritt. In einer binären Mischung hängen die partiellen Molaren Volumina von der jeweiligen Lösungszusammensetzung ab, da sich die Umgebung jedes Moleküls ändert, wenn die Zusammensetzung von Reinstoff A zu Reinstoff B variiert. Durch die Änderung der Molekülumgebung und der damit verbundenen molekularen Wechselwirkung verändern sich auch die thermodynamischen Eigenschaften der Mischung als Funktion ihrer Zusammensetzung.

Das partielle molare Volumen v_i der Mischungskomponente ist formal definiert als:

$$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}}$$

Man kann das partielle molare Volumen als Steigung des Graphen des Gesamtvolumens als Funktion der Stoffmenge von i bei konst. Druck, Temperatur und Stoffmenge der übrigen Komponenten auffassen. Sein Zahlenwert hängt von der Mischungszusammensetzung ab, wobei dieser Wert aufgrund molekularer Effekte (z.B. Hydratation) auch negativ sein kann. Aus der Definition ergibt sich bei Zusammensetzungsänderung für die Änderung des Gesamtvolumens:

$$dV = v_A dn_A + v_B dn_B$$

Wenn die v_i beider Komponenten bekannt sind erhält man das Gesamtvolumen der Mischung aus:

$$V = v_A n_A + v_B n_B$$

Im Idealfall, also wenn die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten A und B die gleichen sind wie die Wechselwirkungen innerhalb der Reinkomponenten, vereinfacht sich die Gleichung für das Endvolumen nach:

$$V = \sum_i n_i V_i$$

Dabei ist V_i das Molvolumen.

Die Abweichung zwischen realem und idealem Verhalten wird durch das spezifische Exzessvolumen beschrieben:

$$\Delta \bar{V} = w_1(\bar{v}_1 - \bar{V}) + w_2(\bar{v}_2 - \bar{V})$$

Versuchsdurchführung:

Es werden jeweils zwei 100ml Tropfflaschen mit Isopropanol bzw. deionisiertem Wasser auf 298K mit Hilfe eines Thermostaten lufttemperiert. Währenddessen wird die Taramasse der Pyknometer durch Auswiegen bestimmt. Danach wird in den 50ml Messkolben eine Verdünnungsreihe angesetzt: in zehner Schritten von 0 bis 100 Massenprozent Isopropanol, so dass die Gesamtmasse der Lösung ca. 20g beträgt. Diese werden ebenfalls temperiert. Anschließend werden die gewogenen Pyknometer mit den unterschiedlichen Lösungen blasenfrei gefüllt, wobei auf dem Stopfen noch ein Lösungstropfen liegen bleibt. Die Pyknometer werden nun für eine Halbe Stunde bei 20°C lufttemperiert und anschließend wird die überstehende Flüssigkeit sorgfältig mit Filterpapier abgestrichen und die Pyknometer werden gewogen. Die Differenz der Brutto und Tarawägung liefert die Masse der Lösung.

Messwerte:

Pyknometer Nr.	m(H ₂ O) in g	m(C ₃ H ₇ OH) in g	w(C ₃ H ₇ OH)	Volumen in mL	Taramasse in g	Bruttomasse in g
97	20	0	0	10,275	16,8131	27,0357
28	18,0172	2,0039	0,10008941	10,134	17,2459	27,2001
52	16,0278	4,0037	0,1998702	10,379	16,9473	26,9765
119	13,9957	6,0117	0,30047382	10,303	16,9658	26,72185
69	12,128	8,06	0,39924708	10,167	17,2711	26,6851
147	10,1161	10,0319	0,49791046	10,17	16,9228	26,12835
20	8,1077	12,0047	0,59688053	10,25	16,8438	25,8657
26	6,1016	14,0492	0,69720309	10,267	17,2042	26,032
32	4,0177	16,013	0,79942289	10,002	17,3271	25,66815
16	2,0202	19,4036	0,905703	10,19	17,3372	25,5837
35	0	20	1	10,182	17,3182	25,3028

Siehe auch Originalmessdatenblätter.

Auswertung:

1. Dichteberechnung:

Die Dichte der Mischung berechnet sich aus:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Damit ergeben sich für die einzelnen Mischungen folgende Dichten:

Volumen in ml	Taramasse in g	Bruttomasse in g	Masse der Lösung in g	Dichte in g/ml	w Isopropanol
10,275	16,8131	27,0357	10,2226	0,99490024	0
10,134	17,2459	27,2001	9,9542	0,98225775	0,10008941
10,379	16,9473	26,9765	10,0292	0,96629733	0,1998702
10,303	16,9658	26,72185	9,75605	0,94691352	0,30047382
10,167	17,2711	26,6851	9,414	0,92593685	0,39924708
10,17	16,9228	26,12835	9,20555	0,90516716	0,49791046
10,25	16,8438	25,8657	9,0219	0,88018537	0,59688053
10,267	17,2042	26,032	8,8278	0,85982273	0,69720309
10,002	17,3271	25,66815	8,34105	0,83393821	0,79942289
10,19	17,3372	25,5837	8,2465	0,8092738	0,905703
10,182	17,3182	25,3028	7,9846	0,78418778	1

Dabei wurde die Masse der Lösung aus der Differenz der Brutto- und Taramasse ermittelt.

2. Diagramm 1

Das spezifische Volumen \tilde{V} wurde aus dem Kehrwert der Dichte berechnet. Und dieser Wert dem Massenbruch zugeordnet:

w Isopropanol	spezifisches Volumen in ml/g
0	1,005125898
0,10008941	1,018062727
0,1998702	1,034878156
0,30047382	1,056062648
0,39924708	1,079987253
0,49791046	1,104768319
0,59688053	1,13612432
0,69720309	1,163030427
0,79942289	1,199129606
0,905703	1,235675741
1	1,275204769

Als Regressionspolynom ermittelt Excel: $y = 0,1342x^2 + 0,1365x + 1,0037$
 Zeichnung des Diagramm 1 siehe Anhang.

3. Ordinatenverfahren

Mit dem Ordinatenverfahren erhält man die Werte für \tilde{v} die sich gemäß der Formel

$$\tilde{v}_i = \frac{v_i}{M_i}$$

in die partiellen molaren Volumina überführen lassen.

Graphisch ergeben sich folgende Werte:

Für Isopropanol:

$$v_{80} = 76,08 \text{ ml/mol}$$

$$v_{50} = 74,82 \text{ ml/mol}$$

$$v_{20} = 71,75 \text{ ml/mol}$$

Für Wasser:

Versuch C1-Mischungsvolumina
 Peter Zilkens, Immanuel Gadaczek, Gruppe B1

$$v_{80} = 16,48 \text{ ml/mol}$$

$$v_{50} = 17,41 \text{ ml/mol}$$

$$v_{20} = 17,96 \text{ ml/mol}$$

Rechnerisch wird folgendermaßen verfahren:

Es gilt:

$$b_i = \frac{v_i}{M_i}$$

und

$$b_2 = \bar{V} - w_1 \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial w_1} \right)_{T,p}$$

$$b_1 = \bar{V} + (1 - w_1) \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial w_1} \right)_{T,p}$$

Sowie die das Regressionpolynom und dessen erste Ableitung:

$$\bar{V}(w_1) = aw_1^2 + bw_1 + c$$

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial w_1} \right)_{T,p} = 2aw_1 + b$$

Durch Einsetzen erhält man nun:

$$v_1 = M_1(-aw_1^2 + 2aw_1 + b + c)$$

$$v_2 = M_2(-aw_1^2 + c)$$

Dabei ist Komponente 1 Isopropanol; Komponente 2 Wasser;

$$a = 0,1342 \text{ ml/g}; b = 0,1365 \text{ ml/g}; c = 1,0037 \text{ ml/g}$$

Damit ergeben sich folgende Werte für die partiellen molaren Volumina:

w (Isopropanol)	v (Wasser) in ml/mol	v (Isopropanol) in ml/mol
0	18,0816555	68,5214592
0,100089406	18,0574361	70,05508483
0,199870204	17,9850765	71,42314216
0,300473825	17,8633825	72,6398977
0,399247077	17,6962923	73,6756932
0,497910463	17,4822934	74,55323451
0,596880531	17,2203413	75,27575609
0,697203089	16,9064728	75,84690577
0,799422886	16,5366148	76,26188264
0,905703003	16,0984926	76,51463007
1	15,6640425	76,5863424

Die Auftragung der partiellen Molvolumina gegen den Massenbruch ist in den Diagrammen 2 und 3 dargestellt

4. Siehe Diagramm 4

w	spezifisches Exzessvolumen (Isopropanol) in ml/g
0	-0,0014259
0,10008941	0,00064388
0,1998702	0,00146516
0,30047382	0,00076821
0,39924708	-0,00039878
0,49791046	0,00016663
0,59688053	-0,00313918
0,69720309	0,00107136
0,79942289	-0,00054426
0,905703	0,0017367
1	-0,00080477

Dabei wurde das spezifische Exzessvolumen gemäß

$$\Delta \bar{V} = w_1(\bar{v}_1 - \bar{V}) + w_2(\bar{v}_2 - \bar{V}) \text{ berechnet.}$$

Excel liefert folgendes Polynom zur Regression:

$$y = -0,148x^6 + 0,2479x^5 - 0,1494x^4 + 0,1282x^3 - 0,1093x^2 + 0,0313x - 0,0014$$

5. Fehlerrechnung (exemplarisch für Pyknometer Nr. 147 mit $m_1 = 26,12835\text{g}$ (Bruttomasse), $m_2 = 16,9228\text{g}$ (Taramasse), $V = 10,17\text{ml}$):

5.1. Wägefehler:

$$\Delta \rho_{\text{Wägung}} = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial m_1} \right)_V \Delta m_1 \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial m_2} \right)_V \Delta m_2 \right)^2}$$

mit:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial m_1} \right) = \left(\frac{\partial \rho}{\partial m_2} \right) = \frac{1}{V}$$

$$\Delta m_1 = \Delta m_2 = 0,0005\text{g}$$

$$\Rightarrow \Delta \rho_{\text{Wägung}} = 0,00007 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

5.2. Fehler, den mitgemessene Luftbläschen Verursachen können:

$$\Delta \rho_{\text{Luft}} = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial V} \right)_{m_1; m_2} \Delta V \right)^2}$$

Mit:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial V} \right)_{m_1; m_2} = -\frac{m_1 - m_2}{V^2}$$

Und: $\Delta V = 0,01ml$ (Annahme für Bläschenvolumen)

$$\text{Ergibt sich: } \Delta\rho_{Luft} = 0,009 \frac{g}{ml}$$

5.3. Verdunstungsfehler:

Für die Verdunstung, so dass der Pegel in der Kapillarbohrung, Durchmesser 0,3mm, um 0,5cm sinkt:

$$\Delta V = 0,5cm(0,015cm)^2 \pi = 0,000353ml$$

$$\Delta\rho_{Verdunstung} = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial\rho}{\partial V} \right)_{m_1; m_2} \Delta V \right)^2}$$

Damit ergibt sich:

$$\Delta\rho_{Verdunstung} = 0,00003142 \frac{g}{ml}$$

5.4. Gesamtfehler:

Als Gesamtfehler für die vorliegende Messung, die Luftbläschenfrei durchgeführt wurde, ergibt sich gemäß Gauß'scher Fehlerfortpflanzung:

$$\Delta\rho_{ges.} = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial\rho}{\partial m_1} \right)_{m_2; V} \Delta m_1 \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial\rho}{\partial m_2} \right)_{m_1; V} \Delta m_2 \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial\rho}{\partial V} \right)_{m_1; m_2} \Delta V \right)^2} = 0,00008 \frac{g}{ml}$$

6. Diskussion:

Die gemessene Volumenkontraktion bezüglich Wasser kommt hier durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zustande, die das Wasser mit der alkoholischen Hydroxygruppe des Isopropanols aufbaut. Bezüglich Isopropanol wurde eine Dilation festgestellt. Dies lässt sich mit der erhöhten Hydrophobie desselben erklären. Da der Effekt der Wasserstoffbrückenbildung der schwächere ist, konnte insgesamt eine Volumendilation festgestellt werden.