

Partielles Molvolumen

Wintersemester 2024/2025

17. Oktober 2024

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Grundlagen	1
1.1	Das molare Volumen	1
1.2	Definition des partiellen Molvolumens	1
1.3	Binäre Mischungen	2
2	Versuchsaufbau	2
2.1	Apparatur zur Volumenmessung	2
2.2	Entgasungsapparatur	2
2.3	Waage	2
3	Platzausstattung	2
3.1	Arbeitsplatz	2
3.2	Chemikalien	2
4	Arbeitshinweise	2
4.1	Wiegen	2
4.2	Bedienung des Thermostaten	2
5	Durchführung	3
5.1	Vorbereitung	3
5.2	Messung des Volumens in Abhängigkeit der Natriumhydroxidzugabe	3
5.3	Reinigung	3
6	Auswertung	3
6.1	Molare Volumina der Reinstoffe	3
6.2	Bestimmung des Volumens der Mischung	3
6.3	Bestimmung der partiellen Molvolumina	3
7	Vorbereitung auf das Kolloquium	3
8	Literaturverzeichnis	3
A	Gefahren- und Sicherheitshinweise der Chemikalien	4
A.1	Natriumhydroxid	4
B	Vorlage für die Wertetabelle	5

1 Theoretische Grundlagen

In einer binären Mischung aus Wasser und Natriumhydroxid sollen die partiellen Molvolumina der Mischungspartner experimentell bestimmt und mit den molaren Volumina der Reinstoffe verglichen werden.

1.1 Das molare Volumen

Das molare Volumen (auch Molvolumen) eines Reinstoffs V_m^{rein} ist als Quotient von Volumen V und Stoffmenge n definiert [Wed04]:

$$V_m^{\text{rein}} = \frac{V}{n} \quad (1)$$

Im Allgemeinen hängt das molare Volumen V_m vom Druck p und von der Temperatur T ab, da das Volumen V druck- und temperaturabhängig ist. So ist das molare Volumen des idealen Gases V_m^{ideal} unabhängig von der Art des Gases als [Wed04]

$$V_m^{\text{ideal}} = \frac{RT}{p} \quad (2)$$

gegeben, da Wechselwirkungen zwischen den Gasteilchen vernachlässigt werden. Die universelle Gaskonstante ist $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [Lid00].

Sind die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen eines Reinstoffs nicht vernachlässigbar, so äußert sich das u. a. in einer Abweichung des molaren Volumens (Gleichung 1) vom molaren Volumen des idealen Gases (Gleichung 2). Bei Flüssigkeiten und Feststoffen ist diese Abweichung besonders deutlich.

1.2 Definition des partiellen Molvolumens

Betrachten wir nun eine homogene Mischung aus N verschiedenen Reinstoffen. Das Volumen der Mischung hängt vom Druck und von der Temperatur ab. Darüber hinaus kann man experimentell feststellen, dass das Volumen der Mischung in der Regel auch von der Zusammensetzung abhängt

$$V = V(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (3)$$

Das totale Differential des Volumens einer Mischung ist demnach:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, n_i} \cdot dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_i} \cdot dT + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{i \neq j}} \cdot dn_i \quad (4)$$

wobei die Änderung des Mischungsvolumens bei Änderung der Stoffmenge der i ten Komponente als partielles Molvolumen $V_{m,i}$ der i ten Komponente bezeichnet wird.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{i \neq j}} := V_{m,i} \quad (5)$$

Der Zusatz „ $p, T, n_{i \neq j}$ “ bedeutet, dass der Druck, die Temperatur und die Stoffmenge aller anderen Komponenten konstant gehalten werden.

Wären die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen innerhalb der Mischung die gleichen wie innerhalb der Reinstoffe, so wären die partiellen Molvolumina unabhängig von der Zusammensetzung und daher gleich der Molvolumina der Reinstoffe. In diesem Fall würde sich das Volumen der Mischung einfach als Summe der Volumina der Reinstoffe ergeben. Hängt die Wechselwirkung zwischen den Teilchen aber vom Mischungspartner ab, so unterscheiden sich die partiellen Molvolumina $V_{m,i}$ von den molaren Volumina $V_{m,i}^{\text{rein}}$ der Reinstoffe:

$$V_{m,i} = V_{m,i}(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N) \neq V_{m,i}^{\text{rein}} \quad (6)$$

Die partiellen Molvolumina sind dann ebenfalls Funktionen von Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Mischung.

1.3 Binäre Mischungen

In diesem Versuch wird eine homogene Mischung aus Wasser und Natriumhydroxid untersucht. Ändert man in einer solchen Zweikomponentenmischung ($N = 2$) die Stoffmenge der einen Komponente ($dn_1 \neq 0$) unter isobaren ($dp = 0$) und isothermen ($dT = 0$) Bedingungen und hält die Stoffmenge der anderen Komponente konstant ($dn_2 = 0$), so kann man das partielle Molvolumen von Komponente 1 mit Gleichung 7 bestimmen.

$$V_{m,1} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} \approx \frac{V_{\text{diff}}}{n_{1,\text{diff}}} \quad (7)$$

Dafür muss man die Änderung des Volumens der Mischung V_{diff} bei Zugabe der Stoffmengenportion $n_{1,\text{diff}}$ messen. Da für das Volumen V der binären Mischung

$$V = V_{m,1} n_1 + V_{m,2} n_2 \quad (8)$$

gilt, kann auch das partielle Molvolumen von Komponente 2 bestimmt werden, wenn die insgesamt in der Mischung vorliegenden Stoffmengen n_1 und n_2 der beiden Komponenten bekannt sind:

$$V_{m,2} = \frac{V - V_{m,1} n_1}{n_2} \approx \frac{V}{n_2} - \frac{V_{\text{diff}}}{n_{1,\text{diff}}} \frac{n_1}{n_2} \quad (9)$$

Vergleicht man die experimentell bestimmten partiellen Molvolumina aus den Gleichungen 7 und 9 mit den molaren Volumina der Reinstoffe aus Gleichung 1, so lässt sich feststellen, ob sich beispielsweise die Wechselwirkung zwischen zwei Wassermolekülen von der Wechselwirkung zwischen einem Wassermolekül und einem Natriumhydroxidmolekül unterscheidet.

2 Versuchsaufbau

2.1 Apparatur zur Volumenmessung

Die Apparatur zur Mischung der Komponenten und zur Messung des Mischungsvolumens besteht aus einem Behälter mit aufgesteckter Bürette. Über einen Hahn am unteren Einlaß kann Wasser aus dem Vorratsgefäß eingelassen werden. Über den festmontierten Glastrichter wird festes Natriumhydroxid zugegeben. Das Volumen der Mischung wird aus dem Bürettenstand bestimmt. Der Behälter ist ein Doppelmantelgefäß mit zusätzlicher innerer Temperierspirale. Damit kann die Mischung mithilfe eines Thermostaten auf einer konstanten Celsius-temperatur von 25 °C gehalten werden. Die Celsius-temperatur wird an einem Thermometer abgelesen. Der Thermometerfühler befindet sich in einem Glaseinlass mit Wasser als Kontaktflüssigkeit und ist nicht direkt mit der Natronlauge in Kontakt. Die Mischung wird mit einem Magnetrührer gerührt, um das Lösen von Natriumhydroxid zu beschleunigen und um eine möglichst homogene Mischung herzustellen.

2.2 Entgasungsapparatur

Bei großer Konzentration an Natriumhydroxid ist die Löslichkeit von Luft in Natronlauge kleiner als in Wasser. Bei Verwendung von nicht entgastem Wasser bilden sich bei Natriumhydroxidzugabe Gasblasen, die die Volumenmessung verfälschen können. Deshalb wird für diesen Versuch entionisiertes Wasser in einem Rundkolben mithilfe einer Membranpumpe unter Rühren entgast.

2.3 Waage

Festes Natriumhydroxid ist hygroskopisch und wird daher portionsweise in einem Schraubdeckelglas gewogen. Nach erfolgter Zugabe zur Mischung ist per Differenzwägung die tatsächlich zugegebene Natriumhydroxidmenge zu bestimmen. Dafür wird das leere Gefäß inklusive Deckel und Trichter ohne zu tariieren mit der entsprechenden Natriumhydroxidmenge befüllt und die Masse als m_{voll} notiert. Nach Entleerung erfolgt die Rückwägung des leeren Gefäßes ebenfalls inklusive Deckel und Trichter.

3 Platzausstattung

Bitte melden Sie defekte oder nicht vorhandene Geräte und Materialien der Saalaufsicht.

3.1 Arbeitsplatz

Anzahl	Gerät
1	Apparatur mit aufgesetzter Bürette, Rührfisch und Magnetrührer
1	Apparatur zum Entgasen mit Membranpumpe, Rührfisch und Magnetrührer
1	Digitalmanometer GDH 200
1	Digitalthermometer GMH 3710 mit Thermofühler
1	Löffelspatel, Pinzette und Pulvertrichter
1	Schraubdeckelglas 50 mL
2	Spritzflasche vollentsalztes Wasser
1	Stoppuhr
1	Thermostat Julabo 5
1	Waage Sartorius M-Prove

3.2 Chemikalien

Behälter	Chemikalie
Vorratsbehälter	NaOH

4 Arbeitshinweise

4.1 Wiegen

1. Die Waage muss stabil und eben aufgestellt sein.
2. Auf dem Wiegeteller dürfen keine Substanzreste liegen, die Waage muss *sehr* sauber sein. Der Wiegeteller ist abnehmbar, auch unter dem Wiegeteller dürfen sich keine Substanzreste befinden.

4.2 Bedienung des Thermostaten

Der Thermostat besteht aus zwei Einheiten. In der unteren Einheit befindet sich ein Bad mit Thermostatflüssigkeit und Umwälzpumpe. Die obere Einheit besitzt einen Temperaturfühler, eine in die Thermostatflüssigkeit eintauchende Heizspirale und die Steuereinheit. Da der Thermostat keine Kühlfunktion besitzt, ist er an den Kühlwasserkreislauf angeschlossen.

Die Steuereinheit zeigt die aktuelle, im Bad vorherrschende Temperatur an. Beachten Sie, dass dies nicht die Temperatur im Gefäß ist, welches temperiert wird.

4.2.1 Anschalten

1. Die obere Einheit des Thermostaten wird eingeschaltet.
2. Das Kühlwasser wird aufgedreht.
3. Falls der Thermostat dann **OFF** anzeigt, wird die Temperierung durch dreisekündiges Drücken der Taste **OK** angeschaltet.

4.2.2 Einstellen der Temperatur

1. Einmaliges Drücken der Pfeiltasten auf der Bedieneinheit zeigt die eingestellte Temperatur an.
2. Drücken der Pfeiltasten erlaubt jetzt das Einstellen der Temperatur.
3. Ist die gewünschte Temperatur eingestellt, drückt man kurz auf **OK**, der Thermostat zeigt jetzt wieder die tatsächliche Temperatur der Thermostatflüssigkeit an und versucht durch Heizen oder Kühlen die eingestellte Temperatur zu erreichen.

4.2.3 Ausschalten

1. Nach Beendigung des Versuches wird am Thermostat wieder die Starttemperatur eingestellt.
2. Das Gerät wird am Schalter ausgeschaltet.
3. Das Kühlwasser wird abgedreht.

5 Durchführung

5.1 Vorbereitung

1. Schalten Sie den Thermostaten ein, stellen Sie eine Celsius-temperatur von 25 °C ein und achten Sie darauf, dass das Kühlwasser läuft.
2. Das Doppelmantelgefäß wird zunächst mit entmineralisiertem Wasser bis zum Erreichen eines Bürettenstands von 3–4 mL befüllt. Der Drei-Wege-Hahn wird in Richtung der Bürette und der Woulf'schen Flasche geöffnet, zur Außenluft gleichzeitig geschlossen. Der Magnetrührer wird angeschaltet und die Entgasung erfolgt bei verschlossenem Doppelmantelgefäß nach Anstellen der Pumpe. Es wird für 10–15 Minuten entgast.
3. Anschließend wird die Pumpe ausgeschaltet und durch vorsichtiges Drehen des Drei-Wege-Hahns der Zugang zur Außenluft geöffnet, damit die Apparatur belüftet wird.
4. Hat sich eine konstante Celsius-temperatur eingestellt, wird diese mit dem Bürettenstand und dem Umgebungsdruck notiert.

5.2 Messung des Volumens in Abhängigkeit der Natriumhydroxidzugabe

1. Wiegen Sie eine Portion von etwa 10 g bis 15 g an Natriumhydroxidplättchen im Schraubdeckelgefäß ein. Natriumhydroxid ist sehr hygroskopisch, deshalb sollte hier zügig gearbeitet werden. Wiegen Sie das gefüllte Gefäß, füllen Sie die Natriumhydroxidplättchen über die Bürette *langsam und vorsichtig* in die Apparatur und wiegen Sie das leere Gefäß. Die Masse der eingefüllten Natriumhydroxidplättchen erhalten Sie dann durch Bildung der Massendifferenz.
2. Warten Sie bis die Mischung homogen und die Temperatur konstant ist und notieren Sie dann den Celsius-temperaturwert, den Umgebungsdruck sowie den Bürettenstand. Achten Sie darauf, dass sich Kontaktflüssigkeit (Wasser) in dem Einlass des Thermometerfühlers befindet, um einen guten thermischen Kontakt zur Mischung im Inneren des Gefäßes zu gewährleisten.
3. Sollten sich auch nach längerer Wartezeit nicht alle Natriumhydroxidplättchen gelöst haben, notieren Sie zusätzlich die Anzahl der ungelösten Plättchen. Bestimmen Sie durch Wiegen die Masse eines Natriumhydroxidplättchens um später eine sinnvolle Fehlerrechnung für die tatsächlich in der Mischung gelöste Menge an Natriumhydroxid sowie für das Mischungsvolumen machen zu können.
4. Auf oben beschriebene Weise werden insgesamt acht Portionen Natriumhydroxid zugegeben.

5.3 Reinigung

Nach Beendigung des Versuches wird der Thermostat abgestellt und die Natriumhydroxidlösung abgelassen.

Spülen sie das Gefäß mehrmals mit destilliertem Wasser. Achten Sie darauf, dass keine Natriumhydroxidrückstände in der Nähe der Waage und unter dem Wiegeteller verbleiben.

Spülen und trocknen Sie alle Geräte, die mit Natriumhydroxid in Berührung gekommen sind.

6 Auswertung

6.1 Molare Volumina der Reinstoffe

Berechnen Sie mit Hilfe von Gleichung 1 und den folgenden Werten für die molare Masse M und die Dichte ρ [Lid00] die Molvolumina von festem Natriumhydroxid (Index „1“) und von Wasser (Index „2“) bei $\vartheta = 25\text{ °C}$ und $p = 101\,325\text{ Pa}$. Vergleichen Sie die berechneten Molvolumina mit dem Molvolumen des idealen Gases (Gleichung 2).

$$\begin{aligned} M_1 &= 39,997\text{ g mol}^{-1}, & \rho_1 &= 2,13\text{ g cm}^{-3} \\ M_2 &= 18,015\text{ g mol}^{-1}, & \rho_2 &= 0,997\text{ g cm}^{-3} \end{aligned}$$

Nehmen Sie an, dass die gegebenen Werte der molaren Masse und der Dichte nicht fehlerbehaftet sind.

6.2 Bestimmung des Volumens der Mischung

Bestimmen Sie das Volumen der Mischung, indem Sie den gemessenen Bürettenstand zu dem Volumen der Mischung addieren, dass sich im Doppelmantelgefäß befindet. Bei einem Bürettenstand von $V_{\text{Bürette}} = 0\text{ mL}$ beträgt das Mischungsvolumen $V = V_{\text{Gefäß}} = (994,00 \pm 0,05)\text{ mL}$. Berechnen Sie die insgesamt vorliegende Stoffmenge an Natriumhydroxid n_1 nach jeder Natriumhydroxidzugabe. Tragen sie das Mischungsvolumen V (Ordinate) gegen die Stoffmenge an Natriumhydroxid n_1 (Abszisse) auf und diskutieren Sie den experimentell erhaltenen Verlauf des Volumens. Vergleichen Sie mit dem Volumen an insgesamt zugegebenem Natriumhydroxid.

6.3 Bestimmung der partiellen Molvolumina

Bestimmen Sie das partielle Molvolumen von Natriumhydroxid $V_{m,1}$ mit Gleichung 7 sowie das partielle Molvolumen von Wasser $V_{m,2}$ mit Gleichung 9. Berechnen Sie aus der anfangs vorhandenen Stoffmenge an Wasser n_2 und der jeweiligen Stoffmenge an Natriumhydroxid n_1 in der Mischung den Molenbruch von Natriumhydroxid x_1 . Tragen Sie die erhaltenen partiellen Molvolumina (Ordinate) gegen den Molenbruch von Natriumhydroxid (Abszisse) in *einem* Diagramm auf. Diskutieren Sie die erhaltenen Verläufe. Vergleichen Sie mit den Molvolumina der Reinstoffe.

7 Vorbereitung auf das Kolloquium

Das Kolloquium beinhaltet zwei Themen. Bei beiden Themen wird vorausgesetzt, dass von den besprochenen Größen die physikalische Bedeutung, die Einheit und die Berechnung des zugehörigen Fehlers bekannt sind.

Erstes Thema:

1. Erläutern Sie Versuchsziele, Versuchsdurchführung, verwendete Apparaturen und gemessene Größen.

Zweites Thema:

1. Wie bestimmen Sie experimentell das Gesamtvolumen der Mischung?
2. Wie wird das partielle Molvolumen von Natriumhydroxid und das partielle Molvolumen von Wasser berechnet?
3. Wie berechnet man das Molvolumen des idealen Gases?

8 Literaturverzeichnis

- [Lid00] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 80. Edition. CRC PRESS, 2000.
- [Wed04] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 5. Auflage. Wiley-VCH, 2004.

A Gefahren- und Sicherheitshinweise der Chemikalien

A.1 Natriumhydroxid



Gefahrenhinweise

- H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.
H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

Sicherheitshinweise

- P234 Nur in Originalverpackung aufbewahren.
P260 Staub oder Nebel nicht einatmen.
P280 Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz/Gehörschutz tragen.
P303 + P361 + P353 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen.
P304 + P340 + P310 BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.
P305 + P351 + P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

B Vorlage für die Wertetabelle

Portion	m_{voll}/g	m_{leer}/g	$V_{\text{Bürette}}/\text{mL}$	$\vartheta/^\circ\text{C}$	p/hPa
-	-	-			
I					
II					
III					
IV					
V					
VI					
VII					
VIII					

Hinweis: Bei diesem Versuch genügt es, wenn Sie für jede zu messende Größe an geeigneter Stelle während der Durchführung den Schwankungsfehler einmal bestimmen.

Namen, Datum:

Platzabnahme durch Betreuer: