



Mischungsenthalpie

Ziel des Versuchs

Aus Messungen der mittleren molaren Mischungsenthalpie sind die partiell molaren Mischungsenthalpien als Funktion der Zusammensetzung zu bestimmen.

Unter Annahme des Modells der „regulären Mischungen“, bei denen die Mischungsentropie gleich der einer idealen Mischung ist, sollen aus den Mischungsenthalpien Aktivitätskoeffizienten und Dampfdruckkurven berechnet werden.

Vorausgesetzte Kenntnisse

Integrale und partiell molare Größen, Mischungsenthalpie, mittlere molare und partiell molare Mischungsenthalpie, Mischungsentropie und Freie Mischungsenthalpie

Raoult'sches Gesetz, Daltonsches Gesetz, Dampfdruckdiagramme

Theoretische Grundlagen

Mischungsenthalpie

Werden zwei Stoffe A und B gemischt, ohne dass eine chemische Reaktion eintritt, werden i. a. Mischungswärmen freigesetzt oder verbraucht.

Wenn der Mischungsvorgang bei konstantem Druck abläuft, ist die Mischungswärme gleich der **Mischungsenthalpie**

$$\Delta_M h \quad (\Delta_M h = \text{Enthalpie (Mischung)} - [\text{Enthalpie (A)} + \text{Enthalpie (B)}]).$$

Die Ursache der Mischungsenthalpie liegt in den Unterschieden der Wechselwirkungsenergien E_{AA} und E_{BB} der artgleichen Moleküle in den reinen Komponenten sowie der Wechselwirkungsenergie E_{AB} zwischen den verschiedenen Molekülsorten in der Mischung. Wenn die Wechselwirkung zwischen gleichartigen Molekülen stärker ist als zwischen ungleichartigen in der Lösung, wird zum Mischen Energie benötigt, die Mischung kühlt sich ab (Beispiel Ethanol/Heptan, $\Delta_M h > 0$). Im umgekehrten Fall erwärmt sich die Lösung ($\Delta_M h < 0$, Beispiel Ethanol/Wasser).

Der Betrag der Mischungsenthalpie hängt in starkem Maße von der Konzentration der Lösung ab (Ursache: in sehr verdünnten Lösungen gibt es praktisch nur Wechselwirkungen der gelösten Moleküle mit dem Lösungsmittel ($A - B$) und zwischen den Lösungsmittelmolekülen untereinander ($A - A$), während bei hohen Konzentrationen die Wechselwirkung ($B - B$) hinzukommen).

Daten zu den Mischungsenthalpien werden z. B. zur Berechnung von den Reaktionsenthalpien benötigt. Aus den tabellierten Standardbildungsenthalpien erhält man zunächst die Standardreaktionsenthalpie, die für die Standardkonzentration (z. B. $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

gilt. Bei der Umrechnung von der Standardkonzentration auf die Konzentration, in der das System vorliegt, ist die Mischungsenthalpie zur Standardreaktionsenthalpie zu addieren.

Die folgenden Größen sind zu unterscheiden:

1.) Integrale Mischungsenthalpie ($\Delta_M h$):

Dies ist die Enthalpieänderung beim Herstellen einer realen Mischung der gewünschten Konzentration aus den Komponenten. Sie ist eine Funktion der Stoffmengen n_A und n_B . Bei Messung mit einem Kalorimeter der Wärmekapazität c tritt eine Temperaturänderung ΔT_M auf, aus der die integrale Mischungsenthalpie als Funktion von n_A und n_B berechnet werden kann:

$$\Delta_M h = -c \cdot \Delta T_M \quad (1)$$

2.) Partielle molare Mischungsenthalpie $\Delta_M H_i$

$\Delta_M H_i$ ist eine für Berechnungen besonders wichtige Größe. Sie stellt die Enthalpieänderung pro Mol des Stoffes i beim Mischen dar, wenn die Zusammensetzung der Mischung nicht verändert wird. Sie wird durch partielle Differentiation von $\Delta_M h$ nach n_i erhalten

$$\Delta_M H_B = \left(\frac{\partial \Delta_M h}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A=const} \quad (2)$$

$$\Delta_M H_A = \left(\frac{\partial \Delta_M h}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B=const}$$

Bei Kenntnis der partiell molaren Mischungsenthalpien kann die integrale Mischungsenthalpie, die beim Herstellen einer realen Mischung auftritt, berechnet werden:

$$\Delta_M h = n_A \cdot \Delta_M H_A + n_B \cdot \Delta_M H_B \quad (3)$$

3.) Mittlere molare Mischungsenthalpie $\Delta_M H$

Wird die integrale Mischungsenthalpie durch die Gesamtstoffmenge $n_A + n_B$ dividiert, ergibt sich die mittlere molare Mischungsenthalpie:

$$\Delta_M H = \frac{\Delta_M h}{n_A + n_B} \quad (4)$$

die über Gl. (3) mit den partiell molaren Mischungsenthalpien $\Delta_M H_i$ wie folgt zusammenhängt:

$$\Delta_M H = x_A \cdot \Delta_M H_A + x_B \cdot \Delta_M H_B \quad (5)$$

Berechnung der partiell molaren aus der mittleren molaren Mischungsenthalpie

Gl. (5) ist besonders gut geeignet, um aus der Molenbruchabhängigkeit der experimentell leicht zugänglichen mittleren molaren Mischungsenthalpie $\Delta_M H$ die für Berechnungen wichtigen partiell molaren Mischungsenthalpien zu bestimmen. Wird Gl. (5) nach x_B differenziert, folgt:

$$\left(\frac{\partial(\Delta_M H)}{\partial x_B}\right)_{p,T} = -\Delta_M H_A + \Delta_M H_B \quad (6)$$

Aus Gln. (5) und (6) ergibt sich (unter Verwendung der Gibbs-Duhem-Gleichung:

$$x_A \cdot \partial \Delta_M H_A + x_B \cdot \partial \Delta_M H_B = 0)$$

$$\Delta_M H_A = \Delta_M H - x_B \left(\frac{\partial \Delta_M H}{\partial x_B}\right)_{p,T} \quad (7)$$

$$\Delta_M H_B = \Delta_M H + (1 - x_B) \left(\frac{\partial \Delta_M H}{\partial x_B}\right)_{p,T}$$

Aus der experimentell bestimmten mittleren molaren Mischungsenthalpie als Funktion des Molenbruchs x_B könnten die partiell molaren Größen $\Delta_M H_A$ und $\Delta_M H_B$ graphisch bestimmt werden (Tangenten-Methode, wie?).

Im vorliegenden Versuch wird die Molenbruchabhängigkeit der mittleren molaren Mischungsenthalpie $\Delta_M H$ zunächst durch eine Potenzfunktion dargestellt:

$$\Delta_M H = R \cdot T \cdot x_B(1 - x_B)(\alpha + \beta \cdot x_B) \quad (8)$$

Dieser Ansatz erfüllt die wichtige Bedingung, dass $\Delta_M H$ der reinen Komponenten verschwindet ($\Delta_M H = 0$ für $x_B = 0$ und $x_B = 1$). Die Parameter α und β werden so festgelegt, dass die Fehlerquadratsumme minimal wird.

$$FQS = \sum \left[\frac{\Delta_M H(x_{B,i})}{R \cdot T} - x_{B,i}(1 - x_{B,i})(\alpha + \beta \cdot x_{B,i}) \right]^2 \Rightarrow \text{Min}$$

Die Berechnung der Ausgleichsparameter α und β erfolgt am einfachsten, indem für

$$\frac{\frac{\Delta_M H}{RT}}{x_B(1 - x_B)}$$

eine Ausgleichsgerade berechnet wird.

Mit den Anpassungsparametern α und β ergeben sich aus Gl. (7) folgende Ausdrücke für die partiell molaren Mischungsenthalpien:

$$\Delta_M H_A = R \cdot T \cdot x_B^2 [(\alpha - \beta) + 2\beta x_B] \quad (9)$$

$$\Delta_M H_B = R \cdot T (1 - x_B)^2 (\alpha + 2\beta x_B)$$

Modell der „regulären Mischungen“, Berechnung der Aktivitätskoeffizienten und des Dampfdruckdiagramms

Für die mittlere freie molare Mischungsenthalpie $\Delta_M G$ gilt allgemein:

$$\Delta_M G = \Delta_M H - T \cdot \Delta_M S \quad (10)$$

In **idealen** Mischungen ist die Mischungsenthalpie $\Delta_M H = 0$ (Wechselwirkungen zwischen A und B sind gleich den Wechselwirkungen AA und BB).

Die Mischungsentropie **idealer** Mischungen ist jedoch von Null verschieden (und immer positiv):

$$\Delta_M S = -R \cdot \sum_i x_i \ln x_i \quad (11)$$

Für **ideale** Mischungen gilt also:

$$\Delta_M G_{ideal} = R \cdot T \cdot \sum x_i \ln x_i \quad (12)$$

In realen Mischungen ist Gl. (12) durch

$$\Delta_M G_{real} = R \cdot T \cdot \sum x_i \ln a_i \quad (13)$$

zu ersetzen, wobei $a_i = x_i \cdot \gamma_i$ die Molenbruchaktivitäten sind (γ_i = Aktivitätskoeffizient).

Die Molenbruchaktivitäten a_i hängen mit den Partialdrücken p_i über das Raoult'sche Gesetz zusammen (Ableitung siehe Versuch "Dampfdruckdiagramme ..."):

$$p_A = (1 - x_B) \cdot p_{A^*} \cdot \gamma_A \quad , \quad p_B = x_B \cdot p_{B^*} \cdot \gamma_B \quad (14)$$

p_{A^*} und p_{B^*} sind die Dampfdrücke der reinen Komponenten.

Die Aktivitätskoeffizienten können nach Gl. (14) direkt aus Partialdruckmessungen bestimmt werden.

Eine in vielen Fällen ausreichende Näherung zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten liefert das Modell der regulären Mischungen, bei dem vorausgesetzt wird, dass die Mischungsentropie den Wert einer idealen Mischung hat, also vollständig durch Gl. (11) beschrieben ist. Damit wird aus Gln. (5), (10), (11) und (13)



$$R \cdot T \{ [(1 - x_B) \ln(1 - x_B) + x_B \ln x_B] + [(1 - x_B) \cdot \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B] \} = \\ (1 - x_B) \cdot \Delta_M H_A + x_B \Delta_M H_B + R \cdot T [(1 - x_B) \ln(1 - x_B) + (x_B \ln x_B)]$$

Koeffizientenvergleich ergibt:

$$\gamma_A = e^{\frac{\Delta_M H_A}{RT}} \quad \text{und} \quad \gamma_B = e^{\frac{\Delta_M H_B}{RT}} \quad \text{bzw. mit Gl. (9):}$$

$$\gamma_A = e^{x_B^2((\alpha-\beta)+2\beta x_B)} \quad , \quad \gamma_B = e^{(1-x_B)^2(\alpha+2\beta x_B)} \quad (15)$$

Gln. (14) und (15) erlauben die Berechnung des Dampfdruckdiagramms aus der Molenbruchabhängigkeit der mittleren molaren Mischungsenthalpie (Voraussetzung: „reguläre Mischung“). Das Dampfdruckdiagramm ist die Darstellung des Gesamtdruckes $p_A + p_B$ als Funktion des Molenbruchs x_B^l in der flüssigen Phase (Siedelinie oder l -Kurve). Die Abhängigkeit des Gesamtdruckes vom Molenbruch x_B^g in der Gasphase ist die Taulinie oder g -Kurve. Der Molenbruch x_B^g ergibt sich aus

$$x_B^g = \frac{p_B}{p_A + p_B}$$

Aufgaben

Untersucht wird eines der Systeme: n-Propanol / n-Heptan

Cyclohexan / Ethanol

oder n-Heptan / Ethanol

1.) Messung der Mischungsenthalpie von 5 Mischungen im Molenbruchbereich

$$x_B = 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.9 \text{ bei } T = 298 \text{ K.}$$

2.) Berechnung der Ausgleichsparameter α und β nach Gl.

3.) Berechnung und graphische Darstellung von $\overline{\Delta_M H}$; $\Delta_M H_A$; $\Delta_M H_B$;

γ_A ; γ_B als Funktion von x_B^l im Bereich von 0 bis 1 (für die Berechnung $x_B = 0$; 0.05; 0.10; 0.15... usw. wählen).

4.) Dampfdruckdiagramm: p_A ; p_B ; p_{gesamt} als Funktion von x_B^l ;

sowie p_{gesamt} als Funktion von x_B^l und x_B^g

$$p_{A,ideal} = (1 - x_B)p_{A^*} \quad p_{B,ideal} = x_B \cdot p_{B^*} \quad (\text{Raoult'sche Geraden}).$$

5.) Graphische Darstellung von $\overline{\Delta_M H}$, $\overline{\Delta_M G}$ und $T \cdot \Delta_M S$ als Funktion von x_B .

6.) Angabe der Zusammensetzung am azeotropen Punkt.

7.) Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten (z.B. Landolt / Börnstein, 6. Aufl. Bd.II/2)

Durchführung

Vor Beginn des Versuches sind die Volumina der Komponenten entsprechend der gewünschten Molenbrüche auszurechnen, wobei das Gesamtvolumen etwa 25 ml betragen sollte.

Substanz	Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] $T = 298.2 \text{ K}$	p^* [mbar] $T = 298.2 \text{ K}$
n-Heptan	100.21	0.683	60.5
n-Propanol	60.11	0.803	28.3
Ethanol	46.07	0.7893	77.0
Cyclohexan	84.15	0.7786	129.7

Das Kalorimetergefäß (Dewar auf einem Magnetrührer) wird mit der Komponente mit dem größeren Volumen gefüllt (mit einer Eppendorf-Pipette aufnehmen). Ein Rührfisch ist einzulegen. Der Stopfen mit Heizpatrone, Thermistor und Einfülltrichter ist aufzusetzen, der Magnetrührer ist auf eine nicht zu hohe Rührgeschwindigkeit einzustellen. Ein Vorrat der zweiten Komponente wird zur Temperierung in einen Thermostaten gesetzt, dessen Temperatur auf 0.3 K genau mit der Temperatur der ersten Komponente übereinstimmen sollte. Gegebenenfalls Temperatur nachstellen.

Nach Ablauf der Vorperiode und wenn beide Temperaturen gleich sind, wird die zweite Komponente ebenfalls mit einer Eppendorf-Pipette zudosiert.

Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Thermistor, dessen Widerstand mit einer Wheatstonebrücke gemessen wird. Die Brücke ist so abgeglichen, dass bei $T = 24 \text{ °C}$ die Brückendiagonalspannung gleich Null ist. Bei einer Temperaturänderung (z. B. infolge des Mischungsvorganges) tritt eine von Null abweichende Diagonalspannung auf, die über ein Digitalvoltmeter in einen PC eingespeist und direkt in Temperaturen umgerechnet wird (Programm "mess.exe"). Einzelheiten der Messgeräte- und Computereinstellung sind dem ausliegenden Arbeitsblatt zu entnehmen.

Folgende Schritte sind zweckmäßigerweise einzuhalten:

- Start des Programms "mess":
- Namen der Datei festlegen, in die die Messergebnisse eingelesen werden sollen,



- Zeitdifferenz zwischen zwei Messungen eingeben (z.B. 2 s)
- Gesamtmesszeit (in Sekunden) eingeben (z.B. 2000 s)
- Vorperiode mindestens 5 min lang verfolgen (linearen Gang abwarten),
- Zugabe der 2. Komponente durch den Einfülltrichter.
- Messung der Temperaturänderung bis zu einer hinreichend langen Nachperiode (linearer Gang über 5 min). Die Mischungsenthalpie $\Delta_M h$ ergibt sich aus der gemessenen Temperaturänderung ΔT_M und der Wärmekapazität c des Kalorimeters zu $\Delta_M h = -c \cdot \Delta T_M$.
- Die Wärmekapazität des Messsystems hängt von der Zusammensetzung der Mischung ab und muss deshalb im Anschluss an jeden Mischvorgang neu ermittelt werden. Die Bestimmung von c erfolgt über eine Heizperiode, bei der dem Messsystem Wärme elektrisch zugeführt wird. Die elektrische Energie $I \cdot U \cdot t_H$ und die Temperaturänderung ΔT_H werden gemessen:

$$I \cdot U \cdot t_H = c \cdot \Delta T_H$$

Die Enthalpieänderung bei der Mischung ergibt sich zu:

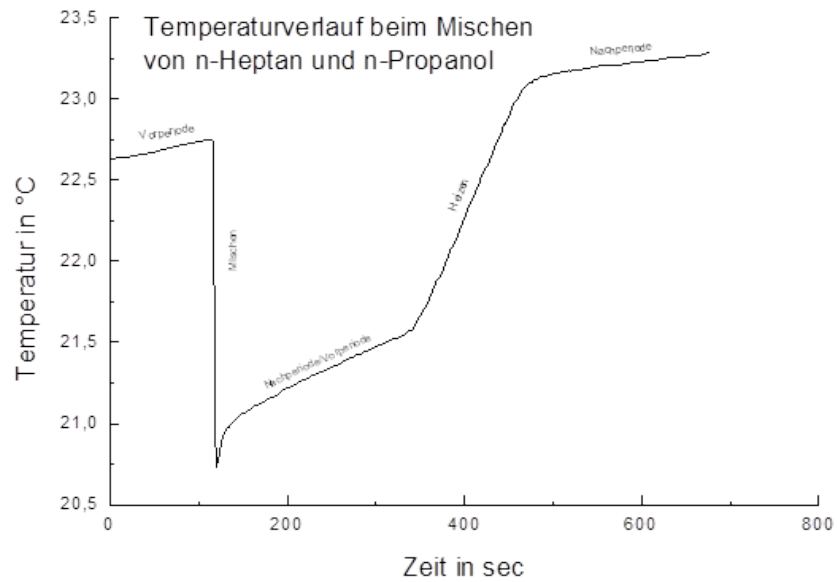
$$\Delta_M h = -I \cdot U \cdot t_H \cdot \frac{\Delta T_M}{\Delta T_H}$$

Die Temperaturdifferenzen sind gemäß der Anleitung „Verbrennungsenthalpie“ aus den Temperatur-Zeit-Kurven zu bestimmen. Für die Auswertung der gespeicherten Messdateien steht das Programm "tempdiff" zur Verfügung, das vom Assistenten erläutert wird.

Nach Abschluss einer jeden Messung (Mischung und Heizperiode) sind die Mischungen in eine beschriftete Probenflasche zu füllen. Mit diesen Mischungen kann ggf. später der Versuch „Dampfdruckdiagramme binärer Mischungen“ durchgeführt werden.



Außerdem können Analysen zur genauen Bestimmung der Molenbrüche angeschlossen werden.





Zum Versuch 14 "Mischungsenthalpie" (Chemiker / Biochemiker)

Die berechneten Volumina für A / B sind als zusätzliche Versuchsvorbereitung dem Assistenten vorzulegen!!

Legen Sie folgende Tabelle an und berechnen Sie die Volumina A/B unter Verwendung der Werte aus obenstehender Tabelle für eine der angegebenen Mischungen Ihrer Wahl!

$\approx x_B$	(A) v_A in ml	(B) v_B in ml	$v_{A,real}$ in ml	v_A in ml	x_B (real)	$n_{A,real}$ in mol	$n_{B,real}$ in mol
0.0	beliebig	0.0					
0.1							
0.3							
0.5							
0.7							
0.9							
1.0	0.0	beliebig					

Literatur

W. Atkins "Physikalische Chemie", VCH 1993, Kap. 8.2;

G.M. Barrow "Lehrbuch der Physikalischen Chemie", 6.Aufl., Vieweg & Sohn,
Braunschweig / Wiesbaden 1984;

G. Wedler "Lehrbuch der Physikalischen Chemie" VCH 1987, Kap. 2.5;

Landoldt-Börnstein, Neue Serie Band IV/2, Springer 1976.