Erich Meister Praktikum Physikalische Chemie

Theorie und Experimente3. Auflage







Weitere aktuelle vdf-Publikationen finden Sie in unserem Webshop: vdf.ch

- Bauwesen
- Naturwissenschaften, Umwelt und Technik
- Informatik, Wirtschaftsinformatik und Mathematik
- > Wirtschaft
- Geistes- und Sozialwissenschaften, Interdisziplinäres, Militärwissenschaft, Politik, Recht

Gerne informieren wir Sie regelmässig per E-Mail über unsere Neuerscheinungen.

Newsletter abonnieren

Anmeldung auf vdf.ch



Praktikum Physikalische Chemie

Erich Meister Praktikum Physikalische Chemie

Theorie und Experimente 3. Auflage



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.dnb-de abrufbar.

ISBN: 978-3-7281-4111-8 (Printversion) ISBN: 978-3-7281-4112-5 (E-Book) DOI-Nr.: 10.3218/4112-5

© 3., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage 2022, vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich

Das Werk einschliesslich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung ausserhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt besonders für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

www.vdf.ethz.ch verlag@vdf.ethz.ch

Vorwort

Vorwort

Nach beinahe zehn Jahren, die seit dem Erscheinen der zweiten Auflage vergangen sind, liegt nun die dritte, überarbeitete Neuauflage dieses Praktikumsbuchs vor. Damit ist das Buch neben der eBook-Version auch wieder in herkömmlicher Papierform erhältlich, was von vielen Studierenden nach wie vor geschätzt wird. Erneut führten viele im Unterricht gemachten Erfahrungen dazu, dass unklare Formulierungen hoffentlich verbessert und Fehler korrigiert werden konnten. Für die entsprechenden Hinweise und Ratschläge danke ich den aufmerksamen Praktikumsassistentinnen und -assistenten sowie den Studierenden – auch wohl im Namen der ihnen Nachfolgenden. Ich hoffe, dass das vorliegende Werk ebenso wohlwollend aufgenommen wird wie die vorangehenden beiden Auflagen.

Das Zielpublikum unseres Buchs an der ETH umfasst alle Studierenden in den Bachelor-Studiengängen des Departements Chemie und Angewandte Biowissenschaften (D-CHAB), namentlich Chemie, Chemieingenieurwissenschaften, Pharmazeutische Wissenschaften, Biochemie - Chemische Biologie und Interdisziplinäre Naturwissenschaften. Das Praktikum in physikalischer Chemie ist in diesen Studiengängen im 4. Semester vorgesehen, das Praktikum Spektroskopie im 5. Semester. Die Gesamtzahl aller Teilnehmenden liegt bei mehr als 200. Bedingt durch ihre Studienpläne bringen die Studierenden unterschiedliche theoretische und experimentelle Vorkenntnisse mit. Die Anzahl der Praktikumsstunden wurde in den vergangenen Dekaden zugunsten von anderen, ebenfalls anspruchsvollen Lehrveranstaltungen teilweise erheblich reduziert, wie auch die zur Durchführung der Experimente in einem Praktikumsversuch im Labor zur Verfügung stehende Zeit. Diese beträgt je nach Studienrichtung lediglich noch ein bis zwei Nachmittage. Ein Assistent oder eine Assistentin betreut im Labor gleichzeitig bis zu acht Arbeitsteams, bestehend aus jeweils zwei Studierenden. Für die individuelle Betreuung verbleibt folglich nur wenig Zeit, sodass die Studierenden einen grossen Teil des Lernstoffs im Selbststudium erarbeiten müssen. Es ist eines der Hauptziele des vorliegenden Buchs, sie und die Assistenten dabei möglichst effizient zu unterstützen.

Bei der Vermittlung der theoretischen Grundlagen zu den einzelnen Experimenten gehen wir davon aus, dass die Studierenden bereits ein Basiswissen aus Vorlesungen in Mathematik, Physik, chemischer Thermodynamik und Kinetik mitbringen oder dieses parallel zum Praktikum erwerben. Eine Kongruenz zwischen Vorlesungen und Praktikum ist aufgrund der unterschiedlichen Studiengänge kaum realisierbar und wird auch bewusst nicht angestrebt. Das Spinnen von Fäden zwischen Theorie und praktischer Anwendung muss den betreffenden zukünftigen Akademikerinnen und Akademikern als kreative Hausaufgabe übertragen werden.

Im Laufe der Jahre sind natürlich auch Praktikumsversuche mehr oder weniger grossen Veränderungen unterworfen. Das kann einerseits durch technische Modifikationen, wie z.B. neue Messgeräte oder andere Messprinzipien, bedingt sein. Andererseits motivieren auch alternative oder zusätzliche experimentelle Fragestellungen zu Anpassungen bei den Versuchsinhalten. Der Einsatz von breit verfügbarer Software, die heutzutage von allen Studierenden jederzeit und ohne Einschränkung verwendet werden kann, erlaubt neben der herkömmlichen Auswertung der Messdaten auch neue Methoden der Verarbeitung und Darstellung. Einige Kapitel in diesem Buch wurden vor diesem Hintergrund gegenüber der Vorgängerauflage in grösserem Ausmass angepasst. Die wichtigsten betreffen die Versuche Dampfdruck, Kryoskopie, Kinetik, Säure/Base-Gleichgewichte, Oberflächenspannung und Schallgeschwindigkeit. Neu aufgenommen wurden die Kapitel zu den Versuchen Infrarotspektroskopie und Akustischer Resonator, die sich spektroskopischen Themen widmen.

Neben der praktischen Tätigkeit im Labor beanspruchen auch die Auswertung der Messdaten und die Anfertigung der Versuchsberichte einen grossen Aufwand. Diesen Aufgaben messen wir eine grosse Wichtigkeit bei und betrachten sie deshalb seit jeher als integralen Bestandteil unseres Praktikums. Der Teil Auswertung von Messdaten im Anhang des Buchs wurde in grösserem Ausmass redigiert und im Kapitel Ausgleichsrechnung um die Themen nichtlineare Regression und Bootstrapping erweitert. Hinzugefügt wurde auch ein ausführlicher, kommentierter Musterbericht, der den Studierenden im Grundstudium als konkrete Orientierungshilfe beim Schreiben ihrer Versuchsberichte dienen soll. Wir erachten die Darlegung der angestellten Untersuchungen in Form von Berichten als äusserst wichtig, ist damit doch eine intensive Auseinandersetzung mit den theoretischen und experimentellen Grundlagen, der Verwertung des Datenmaterials sowie die Diskussion der Ergebnisse verknüpft – Fähigkeiten, denen in der späteren beruflichen Praxis in Hochschule, Industrie und Dienstleistungsbetrieben eine eminente Bedeutung zukommt.

Ein Praktikum mit weit über hundert betriebsbereit ausgerüsteten Laborplätzen und etwa doppelt so vielen Studierenden ist nur dank der tatkräftigen Mitwirkung von Mitarbeitenden überhaupt zu realisieren. Eine grosse Zahl von Doktorandinnen, Doktoranden und Postdocs, aber auch freiwillige studentische Hilfsassistierende aus höheren Semestern, tragen bei der Versuchsinstruktion und -betreuung ihren grossen Teil zum Gelingen der Praktika bei. Ohne diesen sog. Mittelbau wäre die Lehre an unserer Hochschule undenkbar. Für ihren Einsatz zugunsten der Ausbildung unserer Studierenden sowohl im Labor als auch bei der zeitraubenden Korrektur der zahlreichen Versuchsprotokolle gebührt diesen Mitarbeitenden mein aufrichtiger Dank.

Dem Team des HCI-Shops unter seinem Leiter, Dr. Christian Styger, danke ich für die Unterstützung bei der Beschaffung von Labormaterial und Chemikalien sowie bei die Organisation der betrieblichen Abläufe. Für die Klärung von administrativen Fragen danke ich den Mitarbeiterinnen der Studiensekretariate des D-CHAB, Dr. Regula Merz, Anina Frieden und Ivana Rajkovic. Auf die wertvolle, zuverlässige und speditive Unterstützung durch Claudia Hilty, Veronika Sieger und Sara Zimmermann vom Institutssekretariat des Laboratoriums für Physikalische Chemie (LPC) durfte ich mich immer verlassen.

David Stapfer und dem LPC-Mechanik-Werkstatt-Team, mit denen ich einige apparative Eigenentwicklungen realisieren konnte, möchte ich für ihre Beiträge und den unkomplizierten Zugang ebenso danken wie den Mitarbeitern der LPC-Elektronik-Werkstatt: Daniel Freund, Marco Rohr und Praktikums-Elektroniker Tiago Ferreira das Neves, der von der Reparatur von Thermostaten bis zur Entwicklung von Messdatenerfassungen alles in kürzester Zeit erledigt, finden erwiesenermassen bei jedem technischen Problem eine Lösung. Markus Traber danke ich für die Unterstützung bei computertechnischen Fragen.

Den Leitern der LPC-Forschungsgruppen danke ich für die Unterstützung der PC-Praktika mit finanziellen Mitteln und Assistenten: Prof. Dr. Alexander Barnes, Prof. Dr. Matthias Ernst, Prof. Dr. Gunnar Jeschke, Prof. Dr. Frédéric Merkt, Prof. Dr. Beat Meier, Prof. Dr. Markus Reiher, Prof. Dr. Jeremy Richardson, Prof. Dr. Roland Riek, Prof. Dr. Seraina Riniker, Prof. Dr. Ruth Signorell und Prof. Dr. Hans Jakob Wörner. Für viele interessante Diskussionen über verschiedene Aspekte der Lehre und auch darüber hinaus danke ich ganz speziell Markus Traber, Dr. Urs Hollenstein, Dr. Christian Styger, Dr. Ján Cvengroš, Dr. René Verel, Dr. Johanna Buschmann und Dr. Pierre Funck. Bei den zahlreichen Studierenden, die in einem Praktikumsbetrieb ja schliesslich im Zentrum stehen, bedanke ich mich für die jahrzehntelange lebendige Auseinandersetzung.

Frau Angelika Rodlauer vom vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich schliesslich gilt mein Dank für ihre sorgfältige Arbeit bei der Übernahme des Lektorats und ihre Geduld.

Zürich, im Januar 2022

Erich Meister

Die Coverabbildung zeigt Resultate einer spektrophotometrischen reaktionskinetischen Untersuchung der Reduktion von Methylenblau durch Ascorbinsäure in saurer wässriger Lösung in Abhängigkeit von der Protonenkonzentration. Die Messdaten stammen von verschiedenen Studierenden. Details vgl. Kap. 7.

Für die Erteilung des Abdruckrechts von Abbildungen sei den folgenden Autoren, Verlagen und Firmen gedankt:

Seite 32, Fig. 2; Seite 33, Fig. 3: ©1962 Springer-Verlag, Berlin.

Seite 85, Fig. 7: ©1956 Springer-Verlag, Berlin.

Seite 166, Fig. 4: ©1990 American Chemical Society.

Seite 191, Fig. 4: Parr Instrument Company, Moline, Illinois.

Seite 224, Fig. 1: ©1944 Dover Publications, Inc., Mineola.

Seite 228, Fig. 2: ©1985 Springer-Verlag, Berlin.

Seite 257, Fig. 5, Seite 258, Fig. 6, Seite 259, Fig. 8, Seite 261, Fig. 10, Seite 263, Fig. 12,

Seite 264, Fig. 13, Seite 265, Fig. 15: ©2002 Pearson Education, Inc., Glenview.

Seite 270, Fig. 19: Melles Griot GmbH, Bensheim.

Seite 271, Fig. 20: ©2011 American Chemical Society.

Seite 286, Fig. 4: ©1997 Taylor & Francis, Abingdon.

Seite 312, Fig. 10: Perkin-Elmer, Schwerzenbach.

Seite 313, Fig. 11: Ocean Optics, Inc., Dunedin.

Seite 345, Fig. 14: Hamamatsu Photonics, Solothurn.

Seite 395, Fig. 5: Metrohm AG, Herisau.

Seite 470, Fig. 13: ©1992 Vieweg, Braunschweig.

Seite 493, Fig. 10: Schott-Geräte GmbH, Hofheim am Taunus.

Seite 540, Fig. 6: ©1997 CRC Press, Boca Raton.

Seite 635, Fig. 16: ©1994 Science, London.

Inhaltsverzeichnis

Eir	nleitung	1
١.	CHEMISCHE GLEICHGEWICHTE	5
1.	Löslichkeit 1.1. Theoretische Grundlagen 1.2. Experiment	7 8 20
2.	Dampfdruck 2.1. Theoretische Grundlagen 2.2. Experiment	29 30 41
3.	Siedediagramm 3.1. Theoretische Grundlagen 3.2. Experiment	53 54 65
4.	Schmelzdiagramm 4.1. Theoretische Grundlagen 4.2. Experiment	73 74 88
5.	Kryoskopie 5.1. Theoretische Grundlagen 5.2. Experiment	95 96 106
6.	Verteilung 1 6.1. Theoretische Grundlagen 1 6.2. Experiment 1	. 19 120 127
11.	KINETIK 1	33
7.	Kinetik 1 7.1. Theoretische Grundlagen 1 7.2. Experiment 1	. 35 136 148
8.	Blitzlicht-Photolyse 1 8.1. Theoretische Grundlagen 1 8.2. Experiment 1	. 61 162 174

ш	. THERMOCHEMIE	181
9.	Verbrennungswärme 9.1. Theoretische Grundlagen 9.2. Experiment	183 . 184 . 190
10	.Kalorimetrie 10.1. Theoretische Grundlagen 10.2. Experiment	201 . 202 . 208
IV	. SPEKTROSKOPIE	221
11	Lichtbeugung und Lichtbrechung 11.1. Theoretische Grundlagen 11.2. Experiment	223 . 224 . 240
12	Optische Polarisationsphänomene12.1. Theoretische Grundlagen12.2. Experiment	251 252 272
13	.Reflexionsspektroskopie 13.1. Theoretische Grundlagen 13.2. Experiment	281 . 282 . 288
14	.Spektrophotometrie 14.1. Theoretische Grundlagen 14.2. Experiment	297 298 311
15	Lumineszenz 15.1. Theoretische Grundlagen 15.2. Experiment	323 . 324 . 342
16	Infrarotspektroskopie 16.1. Theoretische Grundlagen 16.2. Experiment	349 . 350 . 368
V.	ELEKTROCHEMIE UND ELEKTRONIK	377
17	Elektromotorische Kraft 17.1. Theoretische Grundlagen 17.2. Experiment	379 . 380 . 396
18	.Säure/Base-Gleichgewichte 18.1. Theoretische Grundlagen 18.2. Experiment	401 . 402 . 419

Inhaltsverzeichnis

19	Konduktometrie	429
	19.1. Theoretische Grundlagen	430
	19.2. Experiment	445
	I I I I I I I I I I I I I I I I I I I	-
20	Elektronik	449
	20.1. Theoretische Grundlagen	450
	20.2. Experiment	467
	20.3. Anhang: Beschreibung der Messgeräte	474
	0 0 0	
VI	. TRANSPORT-, SCHALL- UND	
	GRENZFLÄCHENEXPERIMENTE	479
21	. Viskosimetrie	481
	21.1. Theoretische Grundlagen	482
	21.2. Experiment	497
22	Oberflächenspannung	505
	22.1. Theoretische Grundlagen	506
	22.2. Experiment	519
~~		
23	. Schallgeschwindigkeit	533
	23.1. Theoretische Grundlagen	534
	23.2. Experiment	547
24	Alwetischen Desenator	562
24	A KUSLISCHER RESONALOR	505
	24.1. Theoretische Grundlagen	564
	24.2. Experiment	583
Ar	VHANG	597
Α.	Auswertung von Messdaten	599
	A.1. Allgemeines	600
	A.2. Beobachtungsfehler	600
	A.3. Stochastische Variablen. Verteilung	601
	A.4. Parameter-Schätzwerte (Statistiken)	605
	A.5. Statistische Parameter der Grundgesamtheit	606
	A.6. Stichprobe und Schätzwerte	614
	A.7. Resultatangabe	623
	A.8. Fehlerfortpflanzung und Unsicherheitsabschätzung	625
	A 9 Ausgleichsrechnung	630
	A 10 Verzeichnis statistischer Begriffe und Symbole	654
	more the statistical degrade and symbole	001
В.	Graphische Darstellung von Messdaten	657
	B.1. Vorbemerkungen	658
	B.2. Hinweise und Empfehlungen	658
	B.3. Beispiele	660
	*	

Inhaltsverzeichnis

С.	Praktikumsberichte	667			
	C.1. Vorbemerkungen	. 668			
	C.2. Aufbau eines Praktikumsberichts	. 668			
	C.3. Vorgehen beim Abfassen eines Praktikumsberichts	. 670			
	C.4. Musterbericht	. 671			
D. Verschiedene Tabellen 6					
	D.1. SI-Einheiten und Dezimalpräfixe	. 682			
	D.2. Energie- und Druckeinheiten	. 683			
	D.3. Griechisches Alphabet	. 683			
	D.4. Konzentrationsmasse	. 684			
	D.5. Physikalische Konstanten	. 686			
	D.6. Periodisches System der Elemente	. 687			
	D.7. Eigenschaften von Lösungsmitteln	. 688			
Inc	lex	689			

Einleitung

"Darumb ist von nötten, das man recht künstlich messen lern. Wer das wol kan, der macht wunderperlich ding." Albrecht Dürer, 1528

Die 24 Versuchskapitel, die dieses Buch umfasst, behandeln vornehmlich klassische physikalischchemische Experimente aus den Gebieten Thermodynamik, Kinetik, Spektroskopie, Elektrochemie und allgemeiner physikalischer Chemie.

Die theoretischen Grundlagen zu Beginn eines jeden Kapitels sollen die für das Verständnis der physikalisch-chemischen Zusammenhänge notwendigen Informationen in zusammengefasster, zielgerichteter Form liefern. Dabei will und kann dieses Praktikumsbuch ein gutes Lehrbuch der physikalischen Chemie selbstverständlich nicht ersetzen. Damit die Studierenden die einzelnen Versuche in einer beliebigen Reihenfolge und ohne vorgängiges Studium der anderen Kapitel ausführen können, liess sich hier eine teilweise Redundanz nicht vermeiden. Bei der Behandlung chemischer Gleichgewichte wird in diesem Buch konsequent die Beschreibung mit dem Konzept des chemischen Potentials gewählt, auf dessen Basis die Idealitäts- und Nichtidealitätsvorstellungen in der Thermodynamik in einfacher Weise zusammengefasst werden können. Symbole und Bezeichnungen für physikalisch-chemische Grössen werden wo immer möglich nach den IUPAC-Empfehlungen ("Green Book")¹ verwendet.

Im Anschluss an die grundlegenden Beziehungen in einem Kapitel folgen die praxisbezogenen Abschnitte, die sich der Anwendung der Theorie zur Ermittlung bestimmter physikalischchemischer Grössen widmen. Im experimentellen Teil werden die apparativen und arbeitstechnischen Details für die Realisierung der Messungen beschrieben und Hinweise zur Datenauswertung gemacht. Besonderer Wert, und das ist ein Merkmal dieses Buchs, wurde darauf gelegt, dass die Themen durch graphische Darstellungen von Messresultaten illustriert werden, wie sie in diesem Praktikum erhalten wurden, sei es vom Autor selbst oder von Studierenden. Dadurch erhalten Leserinnen und Leser ein Bild davon, was im Rahmen der gegebenen Möglichkeiten machbar ist. Das kann die Dampfdruckkurve eines Lösungsmittels sein oder das Siedediagramm eines Lösungsmittelgemischs, Absorptionsspektren zur Verfolgung einer chemischen Reaktion, die Auswirkung von Mizellbildung auf die Oberflächenspannung, Echos und stehende Wellen in einem Schallrohr und viele weitere interessante Dinge. Obwohl naturgemäss beschränkt, möchten wir mit dem breiten Versuchsangebot auch die vielfältigen Aspekte der physikalischen Chemie aufzeigen.

Den Studierenden wird während der ihnen zur Verfügung stehenden Zeit Gelegenheit geboten, sich mit einer relativ eng umrissenen Aufgabe auseinanderzusetzen, wobei Vorbereiten, Messen, Analysieren und schliesslich das Verfassen eines schriftlichen Versuchsberichts die elementaren Phasen eines Versuchs bilden. Bei der Durchführung eines Versuchs wird man bei vielen in den Vorlesungen behandelten theoretischen Prinzipien mit der praktischen Realität konfrontiert. Reaktionsgeschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten etwa, die aus Vorlesungen und Übungen bekannte Grössen sind, werden hier auf experimentellem Weg für ein konkretes Reak-

¹International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, 3rd ed., The Royal Society of Chemistry Publishing, Cambridge, 2007.

Einleitung

tionssystem unter bestimmten Bedingungen und mit realen Apparaturen durch Auswertung der Messdaten ermittelt und erhalten dadurch eine zusätzliche persönliche Note. Dabei wird man erkennen, dass zuverlässige experimentelle Daten einem nicht "einfach so" in den Schoss fallen, sondern dass solide Kenntnisse der theoretischen Grundlagen, Beherrschen der apparativen Eigenschaften sowie Geschick bei der Labortätigkeit notwendige Voraussetzungen dafür sind. Das Praktikumslabor darf man durchaus als "Trainingsort" und "Fitnessstudio" betrachten, wo man sich grundlegende Fähigkeiten und Kompetenzen aneignet, vergleichbar mit dem steten Üben und Trainieren in Musik und Sport. Und wie dort gilt auch bei der Arbeit im Labor, dass man aus dem Erkennen von Fehlern und Fehlmanipulationen lernt.

Wir halten es für ausserordentlich wichtig, dass sich die Studierenden während ihrer Ausbildung an einer technischen Hochschule im Rahmen der Möglichkeiten mit den in Forschung und Industrie eingesetzten Instrumenten bekannt und vertraut machen. Dieser Anspruch stösst jedoch dort an eine Grenze, wo das Experiment zum blossen Ablesen eines Messwerts an einer *Blackbox* verkommt. Ein Experiment sollte von den Studierenden in möglichst allen Details, von der Probenpräparation bis zum Registrieren der Messdaten und deren Zusammenhang mit der theoretischen Fragestellung, verstanden und kontrolliert werden können. Aus diesem Grund haben bewährte klassische physikalisch-chemische Experimente, von denen im vorliegenden Buch einige aufgeführt sind, nach wie vor ihre Berechtigung. In transparenten (weil einfachen) Versuchen wird man im Grundstudium Fähigkeiten gründlicher und in grösserer Breite erwerben als in einem mit zahlreichen Messgeräten ausgerüsteten komplexen Forschungslabor, in dem man vor lauter Bäumen den Wald nicht mehr sieht und nur unter individueller fachkundiger Begleitung überhaupt etwas Brauchbares zustande bringt.

Dieses Praktikumsbuch ist kein Kochbuch: Beim Überschlagen eines Kapitels wird man bemerken, dass neben allgemeinen Hinweisen zur Durchführung meist keine detaillierten Rezepte und Arbeitsvorschriften für ein spezifisches Experiment mit vorbestimmten Substanzen beschrieben werden. Auf der Basis der theoretischen Grundlagen und der apparativen Gegebenheiten geben die betreuenden Assistentinnen und Assistenten den Studierenden individuelle konkrete und inhaltlich variierende Aufgaben aus. Damit streben wir an, das nur allzuoft in Hochschulpraktika anzutreffende starre System der immer gleichen Aufgabenstellungen zu vermeiden. Sowohl Studierende als auch Assistierende sollen dadurch ermuntert werden, sich an neue, unerprobte Systeme heranzuwagen: Jeder Versuch soll, trotz des Risikos, ein auf den ersten Blick unbefriedigendes Resultat zu liefern, als eine Herausforderung für eine gewissenhafte Untersuchung, eine "Forschungsarbeit" (um dieses magische Wort zu gebrauchen) betrachtet werden.

Mehr als die Hälfte der Experimente in unseren Praktika sind heute mit computergesteuerter Messdatenerfassung ausgestattet. Zur Auswertung der Daten und zur Anfertigung graphischer Darstellungen ist die Benützung von Computern ebenfalls seit Längerem selbstverständlich geworden und nicht mehr wegzudenken. Nach unserer Erfahrung lässt sich diese Forderung gerade in einem physikalisch-chemischen Praktikum ideal realisieren, indem die Arbeiten am Rechner nicht Selbstzweck sind, sondern als eine Selbstverständlichkeit in Ergänzung zur Labortätigkeit stattfinden. Bei der Auswertung der Messdaten aus einem Experiment wird man mit wichtigen statistischen Grundbegriffen (Mittelwert, Varianz, Streuung, Vertrauensintervall), dem Fehlerfortpflanzungsgesetz, der Unsicherheitsabschätzung, der Regressionsrechnung und schliesslich der Angabe numerischer Resultate konfrontiert. Im Weiteren sind vielfach graphische Darstellung der Messdaten oder der daraus ermittelten Grössen anzufertigen.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach der Wahl einer geeigneten Computer-Software. Es ist naheliegend, dass man zur Bearbeitung von wissenschaftlichen Aufgaben auch wissenschaftlich orientierte Mittel beiziehen soll. So mag die Benützung von Office-Software zwar für alles Mögliche erste Wahl sein (wohl in erster Linie aufgrund ihrer Propagierung in den Schulen), für die professionelle Auswertung und Darstellung von Messdaten sind diese jedoch nicht zu empfehlen. Gewünscht sind Programme, mit denen Daten reproduzierbar in möglichst intuitiver Weise verarbeitet, analysiert und in hochstehender Qualität graphisch dargestellt werden können. Diese Anforderungen erfüllt R, eine *open source* Programmiersprache und Programmierungebung für die statistische Analyse und die graphische Darstellung von Daten. Mit R können einfache mathematische Operationen, aber auch anspruchsvolle numerische Berechnungen effizient ausgeführt werden. R wird unter der "GNU general public license" entwickelt, ist auf allen üblichen Betriebssystemen (Windows, MacOS, Linux) lauffähig und kann aus dem Internet frei heruntergeladen und installiert werden.² Indem sämtliche Operationen in einem Skript formuliert werden, ist der Gang von den Ausgangsdaten zu den Zielgrössen und den graphischen Darstellungen klar dokumentiert und jederzeit reproduzierbar – und somit eine ideale Fortsetzung des Laborjournals. R wird in unseren PC-Praktika seit weit mehr als zehn Jahren empfohlen und wir beginnen damit bereits in der ersten Woche des Studiums. Die Qualität der Datenauswertung und -darstellung hat sich gegenüber früher frappant verbessert.

Das Verfassen von Dokumenten ist im Bereich der Forschung, aber auch bei der beruflichen Tätigkeit in Industrie und Dienstleistungsbetrieben, von grosser und nicht zu unterschätzender Bedeutung. Wissenschaftlich brillante Theorien und Resultate ebenso wie Forschungsgesuche und Patentschriften müssen letztlich "verkauft", das heisst, einer Leserschaft zur Kenntnis und Beachtung gebracht werden. Das Schreiben von Versuchsberichten in einem Praktikum bietet in diesem Zusammenhang eine ideale Gelegenheit, die eigene Tätigkeit nach aussen hin zu dokumentieren. Im Rahmen eines wissenschaftlichen Studiums erachten wir es als sinnvoll, Versuchsberichte zu verlangen, die in den wesentlichen Punkten den zur Publikation in wissenschaftlichen Zeitschriften erforderlichen Kriterien genügen. Zweifellos verursacht dieser Anspruch viel Arbeit, rechtfertigt sich aber vor dem Hintergrund der späteren Tätigkeit auf jeden Fall.

Als Quintessenz zum Schluss: Die Erarbeitung von theoretischem Grundwissen, die technische Vorbereitung der experimentellen Untersuchung, die Präparation der Substanzen, die Durchführung der Messungen, die computerunterstützte Auswertung und Darstellung der Daten und der daraus gewonnenen Grössen und schliesslich die Darlegung, Präsentation und Diskussion dieser eigenständigen Untersuchung in Form eines schriftlich abgefassten wissenschaftlichen Berichts: In der Summe stellt dies im Studium zweifellos ein sehr vielfältiges und ziemlich umfassendes ganzheitliches Lernen dar, ein learning by doing im eigentlichen Sinn des Wortes.

² The R Project for Statistical Computing. Adresse http://cran.r-project.org. Dort stehen auch kurze und längere Einführungen und Manuals zur Verfügung.

CHEMISCHE GLEICHGEWICHTE

I

- 1 Löslichkeit
- 2 Dampfdruck
- 3 Siedediagramm
- 4 Schmelzdiagramm
- 5 Kryoskopie
- 6 Verteilung

Kapitel 1

Löslichkeit

Unter einer Lösung versteht man allgemein ein aus zwei oder mehreren Stoffen bestehendes System, das hinsichtlich seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften völlig homogen ist. Obschon keine prinzipielle Notwendigkeit dazu besteht, bezeichnet man üblicherweise einen der Stoffe als Lösungsmittel und die übrigen als gelöste Stoffe.

Betrachtet man etwa ein System aus Lösungsmittel und gelöstem Stoff, so liegt, solange man sich innerhalb des Löslichkeitsbereichs befindet, ein homogenes einphasiges System vor. Wird die Konzentration des gelösten Stoffs immer weiter gesteigert, so gelangt man schliesslich zur Sättigungskonzentration und weiter zugeführter Stoff löst sich nicht mehr auf – es entsteht ein unlöslicher Bodenkörper und das System wird zweiphasig. Nach der Phasenregel weist das neue System zwei Freiheitsgrade auf, sein Zustand ist also durch die Angabe von Druck und Temperatur eindeutig festgelegt. Eine wichtige Folgerung daraus ist, dass damit bei konstantem Druck und Temperatur die Sättigungsaktivität (das Produkt aus Sättigungskonzentration und Aktivitätskonstante) des gelösten Stoffs in der Lösungsphase eine gegebene Konstante ist. Durch eine gezielte Veränderung der Aktivitätskonstante, etwa durch Lösen eines dritten Stoffs, kann nun die Sättigungskonzentration beeinflusst werden. Diese Löslichkeitsbeeinflussung spielt vor allem bei Elektrolyten eine grosse Rolle und ist als "Salzeffekt" bekannt.

Flüssigkeiten sind – im Gegensatz zu Gasen – keineswegs immer vollständig mischbar, sondern man trifft alle Eigenschaften zwischen vollständiger und praktisch fehlender Mischbarkeit an. Die Grenze der Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten hängt bei gegebener Temperatur von der Zusammensetzung der Mischung ab und umgekehrt. Eine homogene Mischung von z.B. Phenol und Wasser entmischt sich beim Abkühlen spontan bei einer bestimmten, durch die Zusammensetzung festgelegten Temperatur, und es bilden sich zwei getrennte Phasen. Erst oberhalb einer kritischen Entmischungstemperatur sind die beiden Stoffe lückenlos ineinander löslich.

Die Löslichkeit und insbesondere die begrenzte Löslichkeit von Stoffen ist nicht nur im Labor und bei industriellen Prozessen (etwa beim Ausfällen von Feststoffen) von Wichtigkeit, sondern hat auch beispielsweise bei der globalen Speicherung von Kohlendioxid in den Weltmeeren eine enorme Bedeutung. Beim Stofftransport im Boden spielen Gleichgewichte zwischen Stoffen in der festen Phase und in der gelösten Phase eine entscheidende Rolle.

1.1. Theoretische Grundlagen

1.1.1. Löslichkeit fester Stoffe

Man betrachtet das in Fig. 1 schematisch dargestellte System aus einem Stoff A (s), der eine reine feste Phase bildet, und einer mit ihr im Gleichgewicht stehenden homogenen flüssigen Phase, bestehend aus Lösungsmittel und gelöstem Stoff A (solv):

$$A(s) = A(solv) \quad . \tag{1}$$



Fig. 1 Das betrachtete System aus fester Phase (reiner Stoff A) und Lösungsphase (im Lösungsmittel gelöster Stoff A). Im Gleichgewicht liegt A in der Sättigungskonzentration gelöst neben restlichem Festkörper vor. Die Menge an Festkörper A(s) ist unerheblich für die Konzentration bei Sättigung.

Der Auflösungsprozess umfasst zwei Teilprozesse:

- 1. Trennung der Moleküle bzw. Ionen im Fall eines Salzes aus dem Festkörperverbund. Dieser Schritt verläuft immer endotherm; für die Auflösung ionischer Festkörper in Wasser ist diese *Gitterenthalpie* $\Delta_{\rm G} H$ gewöhnlich sehr gross.
- 2. Assoziation der getrennten Moleküle bzw. Ionen mit Lösungsmittelmolekülen. Dieser stets exotherme Schritt verläuft unter Umsetzung der Solvatationsenthalpie $\Delta_{solv}H$ (bzw. Hydratationsenthalpie beim Lösen in Wasser).

Die Summe der beiden Enthalpien, die Lösungsenthalpie $\Delta_{\text{lsg}}H$, kann je nach Substanz und Lösungsmittel exotherm oder endotherm und betragsmässig gross oder klein sein. Gemäss dem Prinzip von Le Châtelier ist das Vorzeichen von $\Delta_{\text{lsg}}H$ verantwortlich für die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit: Bei endothermen Lösungsvorgängen nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu, bei exothermen Lösungsvorgängen nimmt sie hingegen ab.

Das Ausmass der Löslichkeit von Salzen in Wasser überstreicht einen enormen Bereich: In 100 g Wasser lösen sich bei 25 °C ca. 557 g Silberperchlorat $AgClO_4$, hingegen nur etwa 0.0018 g Silberchlorid AgCl, und viele Salze lösen sich in noch viel geringerem Ausmass. Als *unlöslich* werden Salze mit einer Löslichkeit von < 0.1 g/L bezeichnet, als *löslich* solche mit einer Löslichkeit von > 10 g/L. Salze im Bereich dazwischen bezeichnet man als *schwach löslich*.

1.1.1.1. Lösungsgleichgewicht und chemisches Potential

Es gelte im Folgenden die Konvention, dass das Lösungsmittel mit dem Index 1 gekennzeichnet wird und der darin zu lösende Stoff den Index 2 trägt. Nach der Phasenregel weist das System zwei Freiheitsgrade auf, d.h., mit der Wahl von Druck p und Temperatur T sind alle übrigen intensiven Zustandsvariablen (darunter beispielsweise die Sättigungskonzentration x_2 des gelösten Stoffs, die Dichte und der Brechungsindex der Lösung) festgelegt.

Das Phasengleichgewicht für den in beiden Phasen vorkommenden Stoff lautet:

$$\mu_2^{(s)}(p,T) = \mu_2^{(solv)}(p,T,a_2) \quad . \tag{2}$$

Damit das System bei einer Änderung der Zustandsvariablen im Gleichgewicht bleibt, müssen auch die totalen Differentiale der beiden chemischen Potentiale identisch sein:

$$d\mu_2^{(s)}(p,T) = d\mu_2^{(solv)}(p,T,a_2)$$
(3)

bzw.

$$d\left(\frac{\mu_2^{(s)}(p,T)}{T}\right) = d\left(\frac{\mu_2^{(solv)}(p,T,a_2)}{T}\right) \quad . \tag{4}$$

Diese Gleichgewichtsbedingungen gelten uneingeschränkt für ideale und nichtideale Lösungen, solange beide Phasen bestehen. Die folgende Unterscheidung zwischen idealen Lösungen (Kap. 1.1.2) und nichtidealen Lösungen (Kap. 1.1.1.3) geht von unterschiedlichen Ansätzen betreffend die explizite Formulierung des chemischen Potentials der gelösten Spezies aus.

1.1.1.2. Ideale Lösungen

Zur Berechnung der Sättigungskonzentration in einer idealen Lösung geht man zunächst von zwei Annahmen aus:

- Der Bodenkörper (s) wird als reiner fester Stoff behandelt und
- der gelöste Stoff (solv) liegt ideal gelöst vor.

Damit wird $a_2 = x_2$ und die chemischen Potentiale lauten:

$$\mu_2^{(s)}(p,T) = \mu_2^{(s)*}(p,T) \tag{5}$$

$$\mu_{2,(x)}^{(\text{solv})}(p,T,x_2) = \mu_{2,(x)}^{(\text{solv})\infty}(p,T) + RT\ln x_2 \quad . \tag{6}$$

Die chemischen Standardpotentiale $\mu_{2,(x)}^{(s)*}(p,T)$ und $\mu_{2,(x)}^{(solv)\infty}(p,T)$ sind dabei lediglich Funktionen von Temperatur und Druck und insbesondere unabhängig von der Zusammensetzung der flüssigen Phase. $\mu_{2,(x)}^{(solv)\infty}(p,T)$ ist das von unendlicher Verdünnung linear gemäss Gl. (6) auf den hypothetischen Zustand $x_2 = 1$ extrapolierte chemische Potential.

Eingesetzt in die Gleichgewichtsbedingung (2) ergibt sich

$$\mu_2^{(s)*}(p,T) = \mu_{2,(x)}^{(\text{solv})\infty}(p,T) + RT \ln x_2 \tag{7}$$

und aufgelöst nach dem Molenbruch bei Sättigung

$$\ln x_2 = \frac{\mu_2^{(s)*}(p,T) - \mu_{2,(x)}^{(\text{solv})\infty}(p,T)}{RT} \quad . \tag{8}$$

Für andere Konzentrationsmasse wie Molarität c und Molalität m verläuft die Herleitung völlig analog und man erhält mit den Standardkonzentrationen $c^{\circ} = 1 \mod \mathrm{dm}^{-3}$ und $m^{\circ} = 1 \mod \mathrm{kg}^{-1}$:

$$\ln\left(\frac{c_2}{c^{\circ}}\right) = \frac{\mu_2^{(\mathrm{s})*}(p,T) - \mu_{2,(c)}^{(\mathrm{solv})\infty}(p,T)}{RT}$$
(9)

$$\ln\left(\frac{m_2}{m^{\oplus}}\right) = \frac{\mu_2^{(s)*}(p,T) - \mu_{2,(m)}^{(solv)\infty}(p,T)}{RT} \quad . \tag{10}$$

1 - L"oslichkeit

Die Standardpotentiale $\mu_{2,(x)}^{(\text{solv})\infty}(p,T)$, $\mu_{2,(c)}^{(\text{solv})\infty}(p,T)$ und $\mu_{2,(m)}^{(\text{solv})\infty}(p,T)$ sind in den verschiedenen Konzentrationsmassen naturgemäss verschieden. Für die Umrechnung von Konzentrationen in die verschiedenen Einheiten vgl. weiter unten Kap. 1.2.3.

Bei gegebenem Wert für die Differenz der Standardpotentiale¹ kann mit Hilfe der Gleichung (8) bzw. (9) oder (10) die Gleichgewichts-(Sättigungs-)Konzentration berechnet werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit bei der Temperatur T und bei konstantem Druck erhält man durch partielle Differentiation von Gl. (8) nach der Temperatur:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_2^{(s)*}(p,T)}{T}\right)_p - \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_2^{(\text{solv})\infty}(p,T)}{T}\right)_p \quad . \tag{11}$$

Mit der allgemeinen Beziehung $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu(p,T)}{T} \right)_p = -\frac{H}{T^2}$ folgt:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_p = \frac{H_2^{(\text{solv})\infty}(p,T) - H_2^{(\text{s})*}(p,T)}{RT^2} \quad . \tag{12}$$

 $H_2^{(\text{solv})\infty}(p,T)$ ist die partielle molare Enthalpie des gelösten Stoffs in der idealen Lösung bei der Temperatur T und beim Druck p.² $H_2^{(s)*}(p,T)$ ist die molare Enthalpie der reinen festen Substanz. Die Differenz der Enthalpien ist die bei konstanten Werten von p und T beim Auflösen von 1 mol Substanz aufgenommene Wärme. In einer *idealen* Lösung hängt die partielle molare Enthalpie nicht von der Zusammensetzung ab. Folglich ist $H_2^{(\text{solv})\infty}(p,T)$ auch (bei $x_2 = 1$) gleich der molaren Enthalpie $H_2^{(1)*}(p,T)$ der reinen Flüssigkeit. Die Differenz im Zähler von Gl. (12) ist damit gerade gleich der molaren Schmelzenthalpie $\Delta_{\rm m}H_2^*(p,T)$. Es ist aber zu beachten, dass sich diese Grösse nicht wie üblicherweise tabelliert auf die Schmelztemperatur $T_{{\rm m},2}^*$ bezieht, sondern auf die Temperatur, bei welcher die Lösung mit dem Molenbruch x_2 im Gleichgewicht mit dem reinen Festkörper steht.

In einem nicht zu grossen Temperaturintervall kann die Schmelzwärme als konstant angenommen und Gl. (12) integriert werden:

$$\ln\left(\frac{x_2(T)}{x_2(T_{\rm ref})}\right) = \frac{\Delta_{\rm m}H_2^*}{R} \left(\frac{1}{T_{\rm ref}} - \frac{1}{T}\right) \quad . \tag{13}$$

Wenn die Gl. (13) bis zum Molenbruch $x_2 = 1$ Gültigkeit hat, ist T_{ref} die Schmelztemperatur $T_{m,2}^*$ des gelösten Stoffs. Es ergibt sich bei konstantem Druck die Sättigungskonzentration x_2 bei der Temperatur T (Schroedersche Löslichkeitsformel):

$$x_2(T) = \exp\left(\frac{\Delta_{\rm m} H_2^*}{R} \left(\frac{1}{T_{{\rm m},2}^*} - \frac{1}{T}\right)\right)$$
 (14)

Da $\Delta_{\rm m}H_2^* > 0$ ist, ist $T < T_{{\rm m},2}^*$. Gl. (14) enthält nur Daten über den gelösten Stoff, nicht aber über das Lösungsmittel. Damit kann die ideale Löslichkeit eines festen Stoffs in Flüssigkeiten berechnet werden, wenn seine Schmelztemperatur und -enthalpie bekannt sind.^{3,4}

¹Die Absolutwerte der chemischen Standardpotentiale selbst sind nicht bestimmbar. Ihre Differenz hingegen ist gleich der Differenz der freien Standard-Bildungsenthalpien.

 $^{^2 \}rm Vgl.$ Versuch Kalorimetrie.

³Betrachtet man die Lösung eines Stoffs 2 in der Schmelze eines Stoffs 1 (dem Lösungsmittel), erhält man mit Gl. (14) das ideale binäre Schmelzdiagramm bei Vorliegen einer vollständigen Mischungslücke in der festen Phase. Details vgl. Versuch Schmelzdiagramm.

 $^{^4}$ Die ideale Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit kann in der gleichen Weise hergeleitet werden und liefert

Beispiel Die ideale Löslichkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe kann aus ihren Schmelztemperaturen und -enthalpien berechnet werden. Bei 25 °C erhält man die folgenden Werte [4] (in der letzten Kolonne die experimentellen Werte in Benzen):

gelöster Stoff	$\frac{\Delta_{\rm m} H_2^*}{\rm kJmol^{-1}}$	$\frac{T^*_{\rm m,2}}{\rm K}$	x_2 ideal	$\begin{array}{c} x_2\\ \mathrm{exp.} \end{array}$
Biphenyl	16.8	299.2	0.39	0.39
Naphthalin	19.1	353.4	0.30	0.24
Phenanthren	16.5	373	0.25	0.19
Anthracen	28.8	490	0.011	0.0063

Angesichts der angestellten Vereinfachungen ist die Übereinstimmung mit den in Benzen gemessenen Werten gut. Für andere Lösungsmittel ist das aber nicht unbedingt der Fall, vgl. das Beispiel auf Seite 12.

Fig. 2 Löslichkeit x_2 von Anthracen in Benzen als Funktion der Temperatur *T*. Die experimentellen Werte (\bigcirc , D. Tyrer, *J. Chem. Soc.* **97** (1910) 1778) liegen in guter Näherung auf einer für ideales Verhalten prognostizierten Exponentialfunktion (ausgezogene Linie, Gl. 14), wie auch das eingeschobene linearisierte Diagramm zeigt. Die Löslichkeitskurve, die mit den Literaturdaten für die Schmelztemperatur und -enthalpie berechnet werden kann, ist zum Vergleich als gestrichelte Linie eingezeichnet.



Die zur Herleitung von Gl. (14) getroffenen Idealitätsannahmen vermögen nur in wenigen Fällen genaue Werte für die Löslichkeit zu liefern. Umgekehrt wird man aus experimentellen Löslichkeitsdaten keine genauen Werte für die Schmelzenthalpie des gelösten Stoffs erwarten können. Die Eigenschaften des Lösungsmittels etwa treten in der Schroederschen Formel nicht in Erscheinung. Immerhin erlaubt Gl. (14) wichtige qualitative Schlussfolgerungen, die auch in realen Situationen sehr oft verifiziert werden können:

- Mit zunehmender Temperatur nimmt die Löslichkeit "exponentiell" zu. Fig. 2 und Fig. 10 illustrieren diesen Sachverhalt.
- Die Löslichkeit ist um so grösser, je niedriger der Schmelzpunkt und je kleiner die Schmelzenthalpie sind, bzw. je besser die "Schmelzbarkeit" ist.

$$x_2(T) = \exp\left(\frac{\Delta_{\rm v} H_2^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\rm b}^*}\right)\right)$$

mit der Siedetemperatur $T_{\mathrm{b},2}^*$ und der Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\mathrm{v}}H_2^*$ des Gases. Da $\Delta_{\mathrm{v}}H_2^* > 0$ ist, ist $T > T_{\mathrm{b},2}^*$.

das – bis auf das Vorzeichen – analoge Resultat

1 — Löslichkeit

1.1.1.3. Nichtideale Lösungen

Das Verhalten einer nichtidealen Lösung kann durch Einführung der Aktivität $a_{i,(x)}^{\infty}$

$$a_{i,(x)}^{\infty} = \gamma_{i,(x)}^{\infty} x_i \tag{15}$$

anstelle des Molenbruchs x_i in formal gleicher Weise wie im vorangehenden Kapitel beschrieben werden.⁵ Die Werte des Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{i,(x)}^{\infty}$ und damit auch der Aktivität sind abhängig von Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Lösung. Die Gleichgewichtsbedingung für die Koexistenz der gelösten und der festen Phase lautet damit:

$$\mu_2^{(s)*}(p,T) = \mu_{2,(x)}^{(\text{solv})\infty}(p,T) + RT \ln(\gamma_{2,(x)}^\infty x_2)$$
(16)

und daraus:

$$\ln a_{2,(x)}^{\infty} = \ln(\gamma_{2,(x)}^{\infty} x_2) = \frac{\mu_2^{(s)*}(p,T) - \mu_{2,(x)}^{(solv)\infty}(p,T)}{RT} \quad .$$
(17)

Die rechte Seite von Gl. (17) ist gleich wie im Fall der idealen Lösung (Gl. (8)), da das chemische Potential $\mu_2^{(s)*}(p,T)$ der festen Substanz und das chemische Standardpotential $\mu_{2,(x)}^{(solv)\infty}(p,T)$ der Lösung nicht von der Zusammensetzung abhängen. Damit ist die Sättigungsaktivität a_2 festgelegt, nicht aber der Sättigungsmolenbruch x_2 . Wird beispielsweise γ_2 durch die Anwesenheit gelöster Stoffe (auch durch den Stoff 2 selber) erniedrigt, so muss der Molenbruch x_2 ansteigen, damit das Produkt $\gamma_2 x_2$ konstant bleibt. Diese Löslichkeitsbeeinflussung spielt z.B. bei Elektrolyten (vgl. Kap. 1.1.1.5) eine wesentliche Rolle. Die Löslichkeit von Nichtelektrolyten hingegen wird in wässrigem Medium durch Zusatz von Salzen in der Regel herabgesetzt. In beiden Fällen handelt es sich dabei um eine Beeinflussung des Aktivitätskoeffizienten des gelösten Stoffs, der je nach den Wechselwirkungskräften mit den Molekülen oder Ionen des Zusatzstoffes erhöht oder erniedrigt werden kann.

1.1.1.4. Lösungsmittelabhängigkeit der Löslichkeit

Im idealen Modell existiert eine Lösungsmittelabhängigkeit naturgemäss nicht, da Wechselwirkungsunterschiede zwischen verschiedenen Lösungsmitteln und gelösten Stoffen per se ausgeschlossen werden. In der Realität erwartet man aber aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Molekülen des Lösungsmittels und der gelösten Spezies (z.B. Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Ionen, dipolaren Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken) je nach der Natur von Lösungsmittel und Gelöstem eine mehr oder minder ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit der Sättigungskonzentration.

Beispiel Für den Kohlenwasserstoff Naphthalin mit $T_{\rm m}^* = 80.25 \,^{\circ}{\rm C}$ und $\Delta_{\rm m} H^* = 19.1 \,\,{\rm kJ \, mol^{-1}}$ berechnet man mit Gl. (14) bei 20 °C einen Sättigungsmolenbruch von 0.263. Die experimentellen Werte in einigen Lösungsmitteln sind: 0.256 (Chlorbenzol), 0.241 (Benzen), 0.224 (Toluen), 0.090 (Hexan), 0.018 (Methanol).

Im obigen Beispiel stellt man fest, dass im polaren Methanol eine viel geringere Löslichkeit gemessen wird als in apolaren Lösungsmitteln.⁶ Salze, also Festkörper aus ionischen Bestandteilen, sind kaum löslich in apolaren organischen Lösungsmitteln, lösen sich hingegen meist gut in polaren Lösungsmitteln oder in Wasser.

⁵Für die Konzentrationsmasse Molarität (Stoffmengenkonzentration) und Molalität gelten für die Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten die analogen Ausdrücke $a_{i,(c)}^{\infty} = \gamma_{i,(c)}^{\infty} c_i/c^{\Phi}$ bzw. $a_{i,(m)}^{\infty} = \gamma_{i,(m)}^{\infty} m_i/m^{\Phi}$. ⁶Vgl. dazu die alchemistische Regel *similia similibus solvuntur* ("Ähnliches wird von Ähnlichem gelöst"). Unter

dem Begriff "ähnlich" meint man heute die Struktur und Polarität der Moleküle [4].

Fig. 3 Die Löslichkeit von Natriumchlorid ist in Isopropanol viel geringer als in Wasser. Durch Zugabe von Wasser lässt sich die Löslichkeit jedoch beträchtlich erhöhen.

Die Abbildung zeigt die Sättigungskonzentration (Molarität) von Natriumchlorid in Isopropanol bei 25 °C in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Lösungsmittels (C.A. Kraus, R.P. Seward, J. Phys. Chem. **32** (1928) 1294). Als Ursache für die Zunahme der Löslichkeit in wasserhaltigem Alkohol wird die Bildung hydratisierter ionischer Spezies vermutet.



1.1.1.5. Löslichkeit starker Elektrolyte

Ein starker Elektrolyt mit der Summenformel $A_a B_b$ liegt in Lösung vollständig dissoziiert in *a* Kationen A und *b* Anionen B vor, d.h., man betrachtet die Auflösungsreaktion:

$$A_a B_b(s) = a A^{z_A}(aq) + b B^{z_B}(aq) .$$
(18)

Das chemische Potential der Ionen lautet (als Konzentrationsmass verwenden wir hier wegen der Konsistenz mit der *Debye-Hückel-Theorie* die Molalität):

$$\mu_{\rm A} = \mu_{\rm A,(m)}^{\infty}(p,T) + RT \ln\left(\frac{m_{\rm A}}{m^{\circ}}\right) + RT \ln\gamma_{\rm A,(m)}^{\infty}$$
(19)

$$\mu_{\rm B} = \mu_{\rm B,(m)}^{\infty}(p,T) + RT \ln\left(\frac{m_{\rm B}}{m^{\odot}}\right) + RT \ln\gamma_{\rm B,(m)}^{\infty} \quad . \tag{20}$$

Im Gleichgewicht, wenn der Festkörper mit den in der Sättigungskonzentration gelösten Ionen vorliegt, gilt mit $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$

$$0 = -\mu_{A_{a}B_{b}}^{(s)*} + a\mu_{A} + b\mu_{B}$$

$$= -\mu_{A_{a}B_{b}}^{(s)*} + a\mu_{A,(m)}^{\infty} + b\mu_{B,(m)}^{\infty} + RT \ln\left[\left(\frac{m_{A}}{m^{\oplus}}\right)^{a}\left(\frac{m_{B}}{m^{\oplus}}\right)^{b}\right] + (a+b)RT \ln\gamma_{\pm,(m)}^{\infty}$$

$$= -\mu_{A_{a}B_{b}}^{(s)*} + a\mu_{A,(m)}^{\infty} + b\mu_{B,(m)}^{\infty} + RT \ln\left[\left(\frac{m_{A}}{m^{\oplus}}\right)^{a}\left(\frac{m_{B}}{m^{\oplus}}\right)^{b}(\gamma_{\pm,(m)}^{\infty})^{a+b}\right]$$
(21)
(21)
(21)

mit dem mittleren Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\pm,(m)}^{\infty}$

$$(\gamma_{\pm,(m)}^{\infty})^{a+b} = (\gamma_{\mathrm{A},(m)}^{\infty})^a (\gamma_{\mathrm{B},(m)}^{\infty})^b \tag{23}$$

des dissoziierten Elektrolyten.

Damit lautet die Gleichgewichtsbedingung (22):

$$0 = \underbrace{-\mu_{A_{a}B_{b}}^{(s)*} + a\mu_{A,(m)}^{\infty} + b\mu_{B,(m)}^{\infty}}_{\Delta_{r}G^{\oplus}} + RT \ln \underbrace{\left[\left(\frac{m_{A}}{m^{\oplus}}\right)^{a} \left(\frac{m_{B}}{m^{\oplus}}\right)^{b} \left(\gamma_{\pm,(m)}^{\infty}\right)^{a+b}\right]}_{K_{sp}}$$
(24)

Die Grösse K_s

$$K_{\rm s} = \left(\frac{m_{\rm A}}{m^{\rm e}}\right)^a \left(\frac{m_{\rm B}}{m^{\rm e}}\right)^b (\gamma_{\pm,(m)}^{\infty})^{a+b} = \exp\left(-\frac{\Delta_{\rm r}G^{\rm e}}{RT}\right)$$
(25)

1 - L"oslichkeit

heisst Löslichkeitsprodukt des Salzes $A_a B_b$.⁷ K_s ist von der Temperatur und vom Lösungsmittel abhängig. Für eine Vielzahl von Stoffen findet man die Werte (für das Lösungsmittel Wasser) in physikalisch-chemischen Datensammlungen tabelliert (vgl. Literaturverzeichnis).

Die Löslichkeit des Salzes $A_a B_b$, d.h., die Sättigungskonzentrationen m_A und m_B seiner Ionen hängen damit vom Wert von K_s sowie vom mittleren Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\pm,(m)}^{\infty}$ ab. Die Anwesenheit gelöster Ionen, seien es die Ionen des untersuchten Salzes selbst oder Fremdionen, beeinflusst den Aktivitätskoeffizienten, meist derart, dass $\gamma_{\pm,(m)}^{\infty}$ mit steigender Konzentration an Ionen abnimmt.

Ein Mass für die Gesamtkonzentration an Ionen, die eine Elektrolytösung aufweist, ist die Ionenstärke $I_{(m)}$, eine dimensionslose Grösse, die durch

$$I_{(m)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} z_i^2 \frac{m_i}{m^{\oplus}}$$
(26)

definiert ist. Die Summe umfasst alle geladenen Spezies in der Lösung und gewichtet deren Konzentrationen mit dem Quadrat ihrer Ladungszahl.

Die Debye-Hückel-Theorie von Elektrolytlösungen liefert für verdünnte Lösungen eine Beziehung zwischen der Ionenstärke der Lösung und dem mittleren Aktivitätskoeffizienten des gelösten Salzes. Eine häufig benutzte empirische Formel⁸ für $\gamma^{\infty}_{+.(m)}$ lautet:

$$\ln \gamma_{\pm,(m)}^{\infty} = -\alpha |z_{\rm A} z_{\rm B}| \frac{\sqrt{I_{(m)}}}{1 + \sqrt{I_{(m)}}} \quad .$$
(27)

 α ist eine dimensionslose Konstante, deren Wert von den Eigenschaften des Lösungsmittels und von der Temperatur abhängt,

$$\alpha = \left(\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_{\rm r}\epsilon_0 kT}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{2\pi N_{\rm A}\rho_1 m^{\oplus}} \quad . \tag{28}$$

 ρ_1 ist die Dichte des Lösungsmittels. Die übrigen Symbole haben die in der Elektrostatik übliche Bedeutung: $\epsilon_0 = 8.854\,187\,812\,8(13)\cdot 10^{-12}$ F m⁻¹ ist die Vakuumpermittivität, ϵ_r die relative Permittivität (früher auch Dielektrizitätskonstante) des Lösungsmittels und $e_0 = 1.602\,176\,634\cdot 10^{-19}$ C die Elementarladung. Für Wasser bei 25 °C ist $\alpha = 1.172$.

Gleichung (27) zeigt, dass für $I_{(m)} > 0$ der Aktivitätskoeffizient $\gamma_{\pm,(m)}^{\infty} < 1$ ist und dass er im Grenzfall $I_{(m)} \to 0$ den Wert 1 annimmt (ideale Lösung).

Die Abhängigkeit der Löslichkeit eines Salzes von der Ionenstärke $I_{(m)}$ der Lösung ergibt sich durch Kombination von Gl. (25) mit Gl. (27):

$$a\ln\left(\frac{m_{\rm A}}{m^{\oplus}}\right) + b\ln\left(\frac{m_{\rm B}}{m^{\oplus}}\right) = \ln K_{\rm s} + (a+b)\alpha |z_{\rm A}z_{\rm B}| \frac{\sqrt{I_{(m)}}}{1+\sqrt{I_{(m)}}} \quad . \tag{29}$$

Gl. (29) kann für verschiedene Fälle angewendet werden:

1. Löslichkeit eines Salzes, ideale Lösung, ohne Fremdelektrolyt:

Der Term mit der Ionenstärke, der von interionischen Wechselwirkungen herrührt, wird

 $^{^7\}mathrm{Fur}$ diese Gleichgewichtskonstante gibt es noch weitere Symbole, z.B. K_sp (für solubility product), $K_\mathrm{s}^\circ,\,K_\mathrm{so}.$

⁸Die einfachste und in der Debye-Hückel-Theorie hergeleitete Beziehung ist $\ln \gamma_{\pm,(m)}^{\infty} = -\alpha |z_A z_B| \sqrt{I_{(m)}}$, die aber nur für sehr verdünnte Lösungen befriedigende Resultate ergibt. Für konzentriertere Lösungen wurden neben Gl. (27) noch weitere Beziehungen mit empirischen Parametern gefunden.

vernachlässigt. Im Weiteren gilt aus stöch
iometrischen Gründen $\frac{m_{\rm A}}{a} = \frac{m_{\rm B}}{b} = m$ und damit für die Sättigungsmolalität (Löslichkeit) m des Salzes:

$$\ln\left(\frac{m}{m^{\diamond}}\right) = \frac{1}{a+b}\ln\left(\frac{K_{\rm s}}{a^a b^b}\right) \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{m}{m^{\diamond}} = \left(\frac{K_{\rm s}}{a^a b^b}\right)^{1/(a+b)} \quad . \tag{30}$$

Beispiel: Löslichkeit von PbCl₂: $m = \left(\frac{1}{4}K_{\rm s}({\rm PbCl}_2)\right)^{1/3}m^{\diamond}$.

2. Löslichkeit eines Salzes, ideale Lösung, mit Fremdelektrolyt mit einer gemeinsamen Ionensorte:

Enthält die Lösung wegen der Zugabe eines weiteren Elektrolyten zusätzlich noch z.B. das Ion B in der Konzentration $m_{\rm B}^0$, so ergibt sich für das Gegenion A:

$$a\ln\left(\frac{m_{\rm A}}{m^{\oplus}}\right) = \ln K_{\rm s} - b\ln\left(\frac{m_{\rm B}^0 + m_{\rm B}}{m^{\oplus}}\right) \quad . \tag{31}$$

Im Fall eines schwerlöslichen Salzes gilt meist $m_{\rm B}^0 \gg m_{\rm B}$. Die Konzentration der einen Ionensorte bestimmt direkt diejenige der anderen Ionensorte, indem sie diese verringert. Mit diesem sog. Aussalzeffekt (common ion effect) lassen sich konstante Konzentrationen einer Ionensorte einstellen.⁹

Beispiel: Löslichkeit von PbCl₂ in einer Lösung von KCl:
$$\ln\left(\frac{m_{\rm Pb}}{m^{\oplus}}\right) = \ln K_{\rm s} - 2\ln\left(\frac{m_{\rm KCl}^0}{m^{\oplus}}\right)$$
.

3. Löslichkeit eines Salzes, reale Lösung, ohne Fremdelektrolyt:

Das gelöste Salz verringert über die Ionenstärke selber den mittleren Aktivitätskoeffizienten. Dadurch erhöht sich die Löslichkeit m des Salzes leicht gemäss:

$$\ln\left(\frac{m}{m^{\diamond}}\right) = \frac{1}{a+b}\ln\left(\frac{K_{\rm s}}{a^a b^b}\right) + \alpha |z_{\rm A} z_{\rm B}| \frac{\sqrt{I_{(m)}}}{1+\sqrt{I_{(m)}}} \quad . \tag{32}$$

Für die explizite Berechnung setzt man zunächst in Gl. (29) die Ionenstärke $I_{(m)} = 0$ und berechnet die Löslichkeit m in einer ersten Näherung.¹⁰ Nun wird die Ionenstärke neu berechnet und wiederum in Gl. (29) eingesetzt, wodurch ein verbesserter Wert für m resultiert. Diese Iteration wird bis zur Konvergenz wiederholt.¹¹

Beispiel:Iterative Berechnung der Sättigungskonzentration von schwerlöslichem Bleisulfat ${\rm PbSO}_4$ mit dem Löslichkeitsprodukt $K_{\rm s}=1.81\cdot10^{-8}$ bei $25\,^{\circ}{\rm C}.$

Iteration	$10^4 \frac{m}{m^{\oplus}}$	$10^4I_{(m)}$	$\gamma^{\infty}_{\pm,(m)}$	
0	1.345	0.000	1.0000	Die Iteration konvergiert also sehr rasch
1	1.496	5.381	0.8992	Mit der Berücksichtigung der Ionenwechse
2	1.505	5.985	0.8941	wirkung nach Debye-Hückel ergibt sich ein
3	1.505	6.019	0.8938	Löslichkeitszunahme von ca. 10 % gegenübe
4	1.505	6.021	0.8938	der einfachen Abschätzung mit $\gamma_{\pm,(m)}^{\infty} = 1$

⁹Davon macht man etwa bei der Herstellung von Ag/AgCl-Referenzelektroden Gebrauch, vgl. Versuch Elektromotorische Kraft und Säure/Base-Gleichgewichte. In einer konzentrierten KCl-Lösung stellt sich bei Anwesenheit von festem AgCl eine konstante Sättigungskonzentration von Ag⁺ ein, die für das Halbzellenpotential entscheidend ist.

¹⁰Dieser Wert ist die Löslichkeit unter idealen Bedingungen, d.h. ohne Berücksichtigung interionischer Wechselwirkungen.

¹¹Die Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe der Debye-Hückel-Theorie kann ein kritisches Verhalten der Löslichkeit verursachen: Falls der Wert des Löslichkeitsprodukts eine bestimmte Grösse überschreitet, divergiert die Iteration und suggeriert eine unendliche Löslichkeit. Dieser Effekt tritt jedoch nur bei Konzentrationen auf, bei denen die Debye-Hückel-Theorie keine Gültigkeit mehr hat. Für eine ausführliche Diskussion vgl. [5].

1 - L"oslichkeit

4. Löslichkeit eines Salzes, reale Lösung, mit Fremdelektrolyt:

Der gelöste Fremdelektrolyt verringert über die Ionenstärke den mittleren Aktivitätskoeffizienten. Dadurch *erhöht* sich die Löslichkeit des Salzes (sog. *Einsalzeffekt*). Das Verhalten folgt Gl. (32). Für die Ionenstärke müssen sämtliche Ionen in der Lösung berücksichtigt werden.

Beispiel: Sättigungskonzentration von schwerlöslichem Bleisulfat PbSO₄ in einer Elektrolytlösung mit $I_{(m)} = 0.05$ Hintergrund-Ionenstärke (vgl. mit dem vorangehenden Beispiel).

Iteration	$10^4 \frac{m}{m^{\diamond}}$	$I_{(m)}$	$\gamma^\infty_{\pm,(m)}$
0	3.169	0.050	0.4246
1	3.197	0.051	0.4208
2	3.197	0.051	0.4208

Die Löslichkeit ist deutlich höher als ohne Fremdelektrolyt, da der Aktivitätskoeffizient wegen der erhöhten Ionenstärke verringert ist.

Wie die Anwesenheit eines gelösten Fremdelektrolyten die Löslichkeit eines Salzes beeinflusst, ist in Fig. 4 am Beispiel von Calciumsulfat-Dihydrat (Gips) dargestellt. Die Konzentrationen sowohl des Fremdelektrolyten (KNO₃) als auch des sich lösenden Salzes (CaSO₄ · 2 H₂O) tragen beide zur Ionenstärke bei und verändern damit die Aktivitätskoeffizienten. Die durch Gl. (32) beschriebene theoretische Abhängigkeit und die gemessenen Daten zeigen eine gute Übereinstimmung. Mit einer Optimierung der Parameter in der Modellfunktion lässt sich das Löslichkeitsprodukt K_s bestimmen.



Fig. 4 Sättigungskonzentration von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ in Wasser bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Ionenstärke (mit KNO₃ als Fremdsalz) (Daten aus [7], Konzentration in mol dm⁻³). Der Fremdelektrolyt erhöht die Löslichkeit, in Übereinstimmung mit dem theoretischen Modell. An die gemessenen Daten wurde mit einer nichtlinearen Regression die Modellfunktion (32) angepasst und so das Löslichkeitsprodukt ermittelt $(K_s = 3.7 \pm 0.8 \cdot 10^{-5})$.

Für eine quantitativ gute Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Löslichkeiten darf die Ionenstärke nicht allzu hoch sein, da der Gültigkeitsbereich der Debye-Hückel-Theorie auf nicht zu hohe Konzentrationen beschränkt ist. Im Weiteren müssen sich eventuelle Fremdelektrolyte inert verhalten, d.h., sie dürfen insbesondere keine Komplexierungsreaktionen eingehen, Säure/Base-Gleichgewichte verschieben oder generell die Speziation in der Lösung verändern. In nicht wässrigen Lösungsmitteln oder bei schwachen, nicht vollständig dissoziierenden Salzen kann das Verhalten markant von den oben abgeleiteten Eigenschaften abweichen (vgl. dazu Fig. 5).

Fig. 5 Auch in nicht wässrigen Lösungsmitteln können Fremdelektrolyte die Sättigungskonzentration eines Stoffs in bestimmter Weise verändern, wie hier gezeigt am Beispiel der Löslichkeit von Natriumchlorid in Isopropanol bei 25 °C in Abhängigkeit von der Konzentration von verschiedenen Elektrolyten (Daten aus [8]). Wie erwartet nimmt die Löslichkeit bei Zugabe von NaNO₃ ab und bei Zugabe von NH₄NO₃ zu. Die punktierte Kurve zeigt die aus dem Löslichkeitsprodukt berechnete Sättigungskonzentration in Abhängigkeit von der NaNO₃-Konzentration: Die Abweichung von der oberhalb liegenden experimentellen Kurve weist auf Ionenpaarbildung im nicht wässrigen Lösungsmittel hin.



1.1.2. Mischungslücken in binären flüssigen Systemen

Zwei Flüssigkeiten können sich bei einer gegebenen Temperatur in allen Mengenverhältnissen mischen, d.h., eine klare homogene Lösungsphase bilden (z.B. Ethanol und Wasser) oder eine praktisch völlige Unlöslichkeit mit zwei getrennten homogenen Phasen aufweisen (z.B. Quecksilber und Wasser). Zwischen diesen Extremfällen lassen sich alle Flüssigkeiten einordnen, bei denen eine der Komponenten in der anderen nur bis zu einer bestimmten maximalen Konzentration löslich ist. Wird diese Konzentration überschritten, bilden sich zwei getrennte flüssige Phasen und man spricht von einer *Mischungslücke*. Die intensive mechanische Durchmischung führt zu einer (1)/(1)-Dispersion bzw. *Emulsion*.

Die Entmischung ist sowohl von den Konzentrationen der Stoffe als auch von der Temperatur abhängig. Trägt man bei einem Zweikomponentensystem die Temperatur, bei der die Entmischung spontan einsetzt (Entmischungstemperatur), gegen den Molenbruch des einen Stoffs auf, so erhält man ein Entmischungsdiagramm (vgl. Fig. 6). Da die Entmischung und der umgekehrte Vorgang, die Mischung, bei derselben Temperatur geschehen, stellt das Entmischungsdiagramm ein *Löslichkeitsdiagramm* bzw. allgemein ein *Phasendiagramm* dar. In Fig. 6 sind vier verschiedene Typen von Löslichkeitsdiagrammen gezeigt. Die meisten flüssigen Systeme einer bestimmten Zusammensetzung sind bei hoher Temperatur einphasig und zerfallen bei tiefer Temperatur in zwei Phasen (Fig. 6 oben links). Daneben gibt es auch Systeme, die sich gerade umgekehrt verhalten, indem sie bei tiefer Temperatur eine und bei hoher Temperatur zwei Phasen bilden (Fig. 6 oben rechts). Relativ selten sind Systeme, die sowohl das eine als auch das andere Verhalten zeigen (unten links).

Die Temperatur T_k im Maximum oder Minimum der Löslichkeitskurve heisst kritische Entmischungstemperatur oder kritische Lösungstemperatur. Je nachdem, ob die Mischungslücke nach oben oder nach unten abgeschlossen ist, spricht man von einer oberen oder einer unteren kritischen Entmischungstemperatur. Die entsprechende Konzentration ist die kritische Konzentration. Am kritischen Entmischungspunkt werden die Konzentrationen der Gleichgewichtsphasen beide gleich der kritischen Konzentration. Kühlt man (bei konstantem Druck) beispielsweise eine homogene Mischung der kritischen Zusammensetzung von einer Temperatur $T > T_k$ aus ab, so



Verschiedene Fig. 6 Typen flüssig-flüssig Phasenvon bzw. Löslichkeitsdiagrammen. Der dunkle Bereich markiert das Zweiphasengebiet; im restlichen Bereich liegt das System einphasig vor. Die vier Diagramme zeigen schematisch Systeme mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur, einer unteren kritischen Entmischungstemperatur einem sowie geschlossenen und einem offenen Bereich der Mischbarkeit.

Eine horizontale Linie bei einer bestimmten Temperatur schneidet die Phasengrenzlinie im Allgemeinen in zwei Punkten mit den Zusammensetzungen der beiden Phasen. Gegebenenfalls stossen die Phasengrenzlinien bei hoher Temperatur an die Siedekurve bzw. bei tiefer Temperatur an die Erstarrungskurve.

tritt unmittelbar vor Erreichen der kritischen Temperatur T_k die sog. kritische Opaleszenz und bei T_k selbst eine Trübung durch Zerfall in zwei flüssige Phasen auf. Beim weiteren Abkühlen ändert die eine Phase ihre Konzentration entlang dem linken, die andere Phase entlang dem rechten Kurvenast der Löslichkeitskurve.

Falls beim Abkühlen einer zweiphasigen Flüssigkeitsmischung kein unterer kritischer Entmischungspunkt existiert, wird bei hinreichend tiefer Temperatur im Allgemeinen Kristallisation eintreten: zu den beiden flüssigen Phasen treten feste Phasen. Im einfachsten Fall kristallisiert der eine der beiden Stoffe rein aus. Damit erhöht sich die Zahl der Phasen um 1 und das Phasengleichgewicht wird mit F = 0 nonvariant, d.h., die Temperatur bleibt konstant, bis sich die gesamte flüssige Phase einerseits in festen Stoff A und andererseits in eine flüssige Phase (Mischung aus A und B) umgewandelt hat. Die weitere Erstarrung verläuft dann wie bei Systemen mit völliger Unmischbarkeit in der festen Phase und endet im eutektischen Punkt.¹²

Im höheren Temperaturgebiet schliesst sich an das flüssig-flüssig Phasengleichgewicht das flüssig-gasförmige Phasengleichgewicht an, dessen T, x-Darstellung das Siedediagramm bildet.¹³ Im tieferen Temperaturbereich stösst die Löslichkeitskurve an die Erstarrungskurve. Dort fällt aus der Lösung feste Substanz aus, deren Löslichkeitsgrenze überschritten ist.

Beispiel Das Mischungsverhalten eines binären flüssigen Systems sei mit dem in Fig. 7 dargestellten Löslichkeitsdiagramm des Systems Phenol (1)/Wasser (2) aufgezeigt. Eine Mischung mit dem Phenol-Molenbruch $x_1 = 0.3$ liegt bei $\theta = 60$ °C als homogene Lösung vor. Beim Abkühlen der Lösung tritt bei 32 °C eine Trübung der Mischung infolge Abscheidung einer zunächst sehr geringen Menge einer zweiten flüssigen Phase auf. Die Zusammensetzungen der beiden miteinander bei dieser Temperatur im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeiten sind $x_1^{\alpha} = 0.3$ (hohe Phenol-Konzentration) und $x_1^{\beta} = 0.02$ (tiefe Phenol-Konzentration). Bei intensivem Rühren bildet sich eine Emulsion mit flüssigen Tröpfchen der entstehenden Phase in der Mutterphase. Bei ruhenden

¹²Vgl. Versuch Schmelzdiagramm.

¹³Vgl. Versuch Siedediagramm.

Fig. 7 Das Löslichkeitsdiagramm des binären Systems Phenol(1)/ Wasser (2). Das Diagramm wurde durch Mittelung von experimentellen Daten aus mehreren Quellen [11] zusammengestellt. Der dunkle Bereich markiert das Zweiphasengebiet.

Im Bereich sehr tiefer Phenol-Konzentrationen (linker Kurvenast) verläuft die Löslichkeitskurve extrem steil; die Entmischungstemperatur der wasserreichen Mischung hängt sehr stark von der Phenol-Konzentration ab.



Flüssigkeiten schwimmt die spezifisch leichtere der beiden Phasen im Versuchsgefäss oben.¹⁴ Bei weiterer Abkühlung ändern die beiden Phasen ihre Zusammensetzungen entsprechend dem Verlauf der beiden Äste der Löslichkeitskurve: Die eine Flüssigphase (rechter Ast) wird reicher an Phenol, die andere Flüssigphase (linker Ast) verarmt an Phenol.

Hebelgesetz (Fig. 8) Eine homogene flüssige binäre Mischung mit der Zusammensetzung x_i (Punkt P_1) bilde beim Abkühlen zwei homogene flüssige Phasen α und β . Für einen Punkt $P_2(x_i, T)$ im Zweiphasengebiet lässt sich bei bekanntem Phasendiagramm das Verhältnis der Gesamtstoffmengen $n^{(\alpha)}$ und $n^{(\beta)}$ in den beiden koexistierenden Phasen α und β angeben. Die Schnittpunkte der Konode bei T mit der Koexistenzkurve ergeben die Zusammensetzungen $x_i^{(\alpha)}$ und $x_i^{(\beta)}$ der beiden Flüssigkeiten bezüglich des Stoffs A_i.

Fig. 8 Das Hebelgesetz besagt, dass im Zweiphasengebiet die Gesamtstoffmengen in den beiden Phasen α und β im selben Verhältnis stehen wie die Strecken s und r. Die Zusammensetzungen der beiden Phasen bei der Temperatur T lassen sich direkt aus dem Phasendiagramm ablesen.



Da für das Gesamtsystem $n = n^{(\alpha)} + n^{(\beta)}$ gilt, enthält dieses im Punkt P_1 die Menge $n_i = nx_i$ des Stoffes A_i. Im Punkt P_2 ergibt sich (dieselbe) Stoffmenge als Summe der in den beiden

¹⁴Es gibt Fälle, in denen beim Abkühlen zunächst die Phase des linken Kurvenastes und dann unterhalb einer bestimmten Temperatur die Phase des rechten Kurvenastes spezifisch leichter ist. Die beiden Phasen tauschen dann während des Abkühlens ihre Plätze aus (sog. *barotrope* Erscheinung).

1-L"oslichkeit

Phasen enthaltenen Stoffmengen, also $n_i = n_i^{(\alpha)} + n_i^{(\beta)}.$ Gleichsetzen liefert:

$$n_{i} = nx_{i} = \left(n^{(\alpha)} + n^{(\beta)}\right)x_{i} = n^{(\alpha)}x_{i}^{(\alpha)} + n^{(\beta)}x_{i}^{(\beta)} \quad .$$
(33)

Daraus folgt das sog. Hebelgesetz

$$\frac{n^{(\alpha)}}{n^{(\beta)}} = \frac{x_i^{(\beta)} - x_i}{x_i - x_i^{(\alpha)}} = \frac{s}{r} \quad , \tag{34}$$

d.h., das Verhältnis zwischen den Stoffmengen in den beiden Phasen ist gleich dem Verhältnis der beiden Streckenabschnitte s und r.

1.2. Experiment

1.2.1. Die Löslichkeitsapparatur

Die Apparatur zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit besteht aus einem thermostatisierbaren Glasgefäss (Volumen ca. 30 mL), dessen Temperatur mit Wasser aus einem LAUDA MT3 Umwälz-Kompaktthermostaten auf konstante Werte geregelt wird. Die Temperatur des Untersuchungsguts wird mit einem NiCr/Ni-(Typ K)-Thermoelement-Sensor und einem GREISINGER GMH 3210 Digitalthermometer gemessen; die Temperaturauflösung beträgt 0.1 K. Die aufschraubbare Halterung des Thermometers ist so ausgeführt, dass selbst bei übermässiger Erwärmung kein Druckaufbau im System stattfinden kann. Ein Magnetrührer mischt die untersuchte Probe.



Fig. 9 Die Apparatur zur Untersuchung von Löslichkeitsgleichgewichten. Das durchsichtige Glasgefäss erlaubt die visuelle Beobachtung des Mischungs- und Entmischungsvorgangs bei flüssigen Mischungen und der Sedimentation von Bodenkörper bei der Probenahme von gesättigten Lösungen.

Zur Mischung von Proben in verschlossenen Flaschen bei Raumtemperatur stehen auch Horizontalschüttler vom Typ GFL 3018 zur Verfügung. Damit kann während einer einstellbaren Zeitdauer mit einer konstanten Schüttelfrequenz von maximal 300 min⁻¹ gemischt werden.

1.2.2. Messungen

Die erfolgreiche Messung einer Löslichkeit erfordert Sauberkeit bei der Probenkonditionierung (schon geringe Mengen an Verunreinigungen können die Messergebnisse markant verändern),

Exaktheit bei der quantitativen Analyse und selbstverständlich Geduld bei der Einstellung des Sättigungsgleichgewichts. Die nachfolgenden Experimentvorschriften sollen als allgemeine Leitlinien dienen; je nach spezifischer Aufgabenstellung müssen sie sinngemäss modifiziert oder ergänzt werden. Insbesondere wird die Analysenmethode der zu untersuchenden Substanz angepasst werden müssen. So können etwa gravimetrische Methoden (Bestimmung der gelösten Trockensubstanz oder quantitative Fällung des Analyten), Dichtemessungen (bei hohen Löslichkeiten), Titrationen (komplexometrische, Säure/Base- oder Fällungstitration) oder photometrische Verfahren (Absorptions- und Fluoreszenzmessungen) zur Anwendung gelangen.

Die nachfolgenden Angaben zum experimentellen Vorgehen bei der Probenahme und der quantitativen Gehaltsbestimmung beziehen sich auf die titrimetrische Analyse. Bei anderen Analysenmethoden muss das Vorgehen gegebenenfalls modifiziert werden.

1.2.2.1. Löslichkeit von festen Stoffen: Temperaturabhängigkeit

In das Probengefäss wird zum Feststoff so viel Lösungsmittel gegeben, dass das Gefäss zu etwa drei Vierteln gefüllt ist. Das Sättigungsgleichgewicht erfordert, dass der Festkörper mit seiner Lösung koexistiert. Um eine rasche Sättigung zu erhalten, startet man die Messreihe bei hoher Temperatur und kühlt die Suspension sukzessive ab.

Die Suspension wird bei einer Temperatur, die etwa 5 $^{\circ}$ C über der höchsten Messtemperatur liegt, während etwa 20 min gerührt. In dieser Zeit sollte sich bei den meisten Substanzen das Sättigungsgleichgewicht hinreichend gut eingestellt haben. Nun stellt man den Thermostaten auf die Temperatur ein, bei der die erste Probenahme erfolgen soll, und lässt die Suspension unter stetem Rühren abkühlen. Wenn eine konstante Temperatur erreicht ist, schaltet man den Magnetrührer aus, damit der Bodenkörper sedimentieren kann.

Zur Analyse der gesättigten Lösung entnimmt man mit einer 10 mL PVC-Spritze mit aufgesetzter 100 mm Stahlkanüle eine Probe.¹⁵ Vor der Probenahme stellt man die leere Spritze inkl. Kanüle in einen 100 mL Erlenmeyerkolben (der auch als Titrationsgefäss dient) und wägt beides mit der Präzisionswaage auf 0.01 g genau (m_{Tara}). Mit der Spritze entnimmt man nun, natürlich ohne ungelösten Feststoff aufzusaugen(!), einige Milliliter der gesättigten Lösung. Die gefüllte Spritze stellt man sofort wieder in das Titrationsgefäss und wägt erneut m_{Brutto} ; die Differenz der Massen ergibt die Masse der entnommenen Probe ($m_{\text{Probe}} = m_{\text{Brutto}} - m_{\text{Tara}}$). Anschliessend entleert man die Spritze ins Titrationsgefäss und wäscht sie dreimal mit reinem Lösungsmittel, wobei man alle Waschportionen im Titrationsgefäss sammelt. Damit wird einerseits die gesamte mit der Spritze aufgenommene Probemenge in das Titrationsgefäss überführt (auch evtl. in Spritze oder Kanüle auskristallisierter Feststoff) und andererseits die Spritze bereits für die nächste Probenahme vorbereitet.

Aufgrund der Lösungsmittelzugabe beim Auswaschen der Spritze wird die Probe im Titrationsgefäss meist hinreichend stark verdünnt, sodass keine Ausfällungen mehr auftreten. Sollten solche dennoch auftreten, kann man die Suspension durch Schwenken des Titrationsgefässes im Badwasser des Thermostaten auflösen. Anschliessend gibt man drei Tropfen Indikatorlösung zu und titriert mit der BRAND 25 mL Digitalbürette zügig bis zum Äquivalenzpunkt. Die Ablesbarkeit der Digitalbürette beträgt 0.01 mL. Die Sättigungsmolalität m des gelösten Stoffs ergibt sich aus der titrierten Stoffmenge n dividiert durch die Masse $m_{\rm Lsm}$ des Lösungsmittels in der entnommenen Probe.

Nach der Analyse (in der Regel zwei Probenahmen mit Titration) stellt man am Thermostaten die nächsttiefere Messtemperatur ein und kühlt das Untersuchungsgut unter intensivem Rühren

¹⁵Bei schlechter Sedimentation setzt man zwischen Spritze und Kanüle ein Spritzenvorsatzfilter ein (z.B. Chromafil von MACHEREY-NAGEL, unbedingt auf einen mit dem Lösungsmittel kompatiblen Membrantyp achten!).

$1 - L \ddot{o} slichkeit$

ab. Wenn sich die Temperatur für einige Zeit stabilisiert hat, beginnt man mit der nächsten Probenahme.

1.2.2.2. Löslichkeit von festen Stoffen: Salzeffekt

Anstelle des reinen Lösungsmittels werden Lösungen mit bekanntem Fremdsalzgehalt und damit bekannter Ionenstärke verwendet.

In 50 mL SCHOTT-Flaschen wägt man zwischen 0 bis 2.5 g Inertsalz ein (Präzisionswaage, auf 0.01 g genau). In jede Flasche gibt man zusätzlich eine ausreichende, d.h. nicht vollständig lösliche Menge des zu untersuchenden Stoffs, danach genau 40.0 g Lösungsmittel. Die fest verschlossenen Flaschen fixiert man auf der Schüttelmaschine und lässt während ca. 1 h intensiv schütteln.

Nach Abschluss der Equilibrierung lässt man die Flaschen an einem ruhigen Ort stehen, damit der ungelöste Inhalt möglichst vollständig sedimentiert, und notiert die Temperatur. Anschliessend entnimmt man der klaren überstehenden Lösung vorsichtig die zu analysierenden Proben (vgl. Beschreibung in Kap. 1.2.2.1.).

1.2.2.3. Löslichkeit von festen Stoffen: Lösungsmittelabhängigkeit

Die Durchführung verläuft analog zum vorhergehenden Abschnitt. Das in jedem Kolben unterschiedlich zusammengesetzte Lösungsmittel stellt man direkt im Kolben durch Einwägen her und gibt anschliessend die zu lösende Substanz in ausreichender Menge hinzu.

1.2.2.4. Flüssig/flüssig-Mischungen: Entmischungstemperatur

Die Löslichkeitskurve lässt sich auf zwei verschiedenen Wegen experimentell bestimmen:

- Methode I (Analytisches Verfahren): Man bringt die beiden Flüssigkeiten miteinander ins Gleichgewicht, indem man sie bei *konstanter Temperatur* schüttelt (z.B. in einem Scheidetrichter). Dann wartet man die Trennung der beiden Phasen ab und bestimmt deren Zusammensetzungen mit einem geeigneten Verfahren. Dies wiederholt man bei verschiedenen Temperaturen. Das Verfahren liefert für jede untersuchte Temperatur jeweils zwei Punkte auf der Löslichkeitskurve, und es sind jeweils zwei Konzentrationsbestimmungen nötig.
- Methode II (Synthetisches Verfahren): Hier ermittelt man die Entmischungstemperatur einer gegebenen Mischung. Man wägt genau bekannte Mengen der beiden Substanzen in einen Erlenmeyerkolben ein und erwärmt die Mischung im Wasserbad oder vorsichtig mit dem Fön, bis eine homogene Lösung entsteht. Die für die Untersuchung benötigte Menge dieser Lösung leert man in das thermostatisierbare Probengefäss. Die Zusammensetzung dieser Lösung ist genau dieselbe, die man aus den eingewogenen Mengen berechnet. Mit dem Magnetrührer mischt man die Probe; die Temperatur misst man mit dem Thermoelementsensor, der mittels der entsprechenden Halterung aufgesetzt wird. Das Probengefäss darf wegen Überdruckgefahr auf keinen Fall gasdicht verschlossen werden! (Der Sensoradapter weist aus diesem Grund etwas Spiel auf.)

Die heterogene flüssige Mischung erwärmt man nun, bis der Phasenübergang zur homogenen Lösung erfolgt. Dann dreht man den Temperaturregler am Thermostaten zurück und lässt das durch das Probengefäss zirkulierende Thermostatenwasser langsam(!) abkühlen (die Abkühlgeschwindigkeit lässt sich mit dem Durchfluss von Sekundärkühlwasser an
der Mediensäule einstellen). Sobald an einer Trübung der Lösung das Auftreten einer zweiten Phase sichtbar wird, notiert man die Entmischungstemperatur. Anschliessend erwärmt man das Gemisch langsam wieder bis zum Verschwinden der Trübung und notiert die Mischungstemperatur. Diesen Zyklus führt man dreimal hintereinander durch. Mischungs- und Entmischungstemperaturen sollten, wenn hinreichend langsam erwärmt bzw. abgekühlt wird, innerhalb der Messungenauigkeit übereinstimmen.

Anschliessend entfernt man die Messlösung vollständig aus dem Probengefäss und füllt die nächste Messlösung ein.

1.2.3. Umrechnung zwischen verschiedenen Konzentrationsmassen

Zur Darstellung von Phasen- und Löslichkeitsdiagrammen sind für die Angabe der Konzentration neben dem Stoffmengenverhältnis (Molenbruch) noch weitere Konzentrationsmasse gebräuchlich, wie z.B. Massenverhältnisse (etwa g Substanz 1 / g Substanz 2 oder g Substanz / 100 g Lösungsmittel), die Molarität oder die Molalität. Letztere, die in der Chemie am häufigsten verwendet wird, hat den Nachteil, dass sie wegen der Volumenausdehnung der Stoffe temperaturabhängig ist. Zur Umrechnung von Konzentrationsangaben eines gelösten Stoffs dienen die folgenden Relationen:

Konzentrationsmasse	Umrechnung
Molenbruch $x_2 \rightarrow$ Molalität m_2	$m_2 = \frac{x_2}{(1 - x_2)M_1}$
Molenbruch $x_2 \rightarrow$ Molarität c_2	$c_2 = \frac{\rho x_2}{(1 - x_2)M_1 + x_2M_2}$
Molalität $m_2 \rightarrow Molarität c_2$	$c_2 = \frac{\rho_1 V_1}{V} m_2$
Massenverhältnis $w_2 \rightarrow$ Molalität m_2	$m_2 = \frac{1/M_2}{1/w_2 - 1}$

V bedeutet das Volumen und ρ die Dichte der Lösung.

Der Index 1 bezeichnet das Lösungsmittel, der Index 2 den gelösten Stoff. In hinreichend verdünnter Lösung kann $V \approx V_1$ und $\rho \approx \rho_1$ gesetzt werden.

In einem System aus zwei Substanzen A und B lautet der Zusammenhang zwischen dem Massenverhältnis w_A und dem Molenbruch x_A in der Mischung

$$\frac{1}{x_{\rm A}} = 1 + \frac{M_{\rm A}}{M_{\rm B}} \left(\frac{1}{w_{\rm A}} - 1\right) \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{1}{w_{\rm A}} = 1 + \frac{M_{\rm B}}{M_{\rm A}} \left(\frac{1}{x_{\rm A}} - 1\right) \quad . \tag{35}$$

Diese Beziehungen dienen zur Umrechnung von Konzentrationen bei binären Phasendiagrammen. Angaben in Mol-% und Gew.-% sind durch 100 zu dividieren.

1.2.4. Auswertung der Messdaten

1.2.4.1. Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Feststoffen

Eine erste Darstellung (vgl. Fig. 10 links) zeigt die Sättigungskonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur. Man trägt die experimentell gemessenen Daten sowie die an die Datenpunkte angepasste Modellfunktion auf und ergänzt die Darstellung mit Literaturdaten [9]–[13].

1 - L"oslichkeit

Gemäss der Schroederschen Löslichkeitsformel, Gl. (14), linearisiert man die Messdaten und ermittelt aus der Steigung der Regressionsgeraden die Schmelzenthalpie des gelösten Stoffs (vgl. Fig. 10 rechts). Bei tiefen Substanzkonzentrationen ist $x_2 \ll 1$ und $x_1 \approx 1$, und die Molalität m_2 ist proportional zum Molenbruch x_2 . Die Auftragung von $\ln(m_2/m^{\oplus})$ gegen 1/T hat damit dieselbe Steigung wie $\ln(x_2)$ gegen 1/T. Durch Rücktransformation berechnet man die Löslichkeitskurve zum Einzeichnen in der ersten Darstellung.

```
# Messwerte Temperatur \theta [°C]
theta <- c(...)
m2 <- c(...)
                                      # Messwerte Konzentration m_2 [mol kg<sup>-1</sup>]
mstd <- 1.0
                                        m^{\circ} = 1 \mod \mathrm{kg}^{-1}
T <- theta + 273.15
                                      # Temperatur T [K]
                                      # 1/T [K^{-1}]
rezT <- 1/T
ln.m2 \leftarrow log(m2/mstd)
                                      # \ln(m_2/m^{\hat{\Phi}})
model <- lm(ln.m2 ~ rezT)</pre>
                                      # lineares Modell, \ln(m_2/m^{\oplus}) vs. 1/T
# Berechnung der Ausgleichsgeraden und Rücktransformation für die Kurve m_2 vs. \theta
rezT.c <- seq(0.00285, 0.00345, length=200)
ln.m2.c <- predict(model, list(rezT=rezT.c))</pre>
theta.c <- 1/rezT.c - 273.15
m2.c <- mstd * exp(ln.m2.c)
```

1.2.4.2. Salzeffekt auf die Löslichkeit von Feststoffen

Eine erste Darstellung (Fig. 11) zeigt die Sättigungskonzentration in Abhängigkeit von der Konzentration des Fremdelektrolyten. Eventuell vorhandene Daten aus der Literatur [9]–[13] sind zum Vergleich ebenfalls einzutragen. Der aufgrund der Debye-Hückel-Theorie erwartete oder aus der weiteren Auswertung berechnete Kurvenverlauf zeigt, ob und wieweit Experiment und Modell übereinstimmen.

In einer zweiten Auftragung trägt man die Sättigungskonzentration logarithmisch gegen den Ausdruck $\sqrt{I_{(m)}}/(1+\sqrt{I_{(m)}})$ auf. Durch diese Linearisierung lässt sich das der Gl. (29) zugrun-



Fig. 10 Sättigungskonzentration m_2 von Kaliumhydrogentartrat in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur (*E. Meister*, PCP, 2009; graue Symbole: Literaturdaten aus [12]). Die ausgezogenen Linien zeigen die Abhängigkeit gemäss der Löslichkeitsformel Gl. (13), d.h. bei idealem Verhalten.

de liegende Modell qualitativ sehr einfach überprüfen. Bei der Berechnung der Ionenstärke darf insbesondere bei niedrigen Fremdsalz-Konzentrationen der Beitrag des gelösten Stoffs, sofern dieser in Ionen dissoziiert, nicht vernachlässigt werden (vgl. dazu Fig. 11)! Bei nicht vollständig dissoziierenden Substanzen (z.B. schwachen Säuren oder Basen) muss die bei der gemessenen Gesamtkonzentration resultierende Speziierung, d.h. die detaillierte Zusammensetzung der Lösung, unbedingt in diese Rechnung mit einbezogen werden.

Falls eine offensichtliche Linearität der Messpunkte vorliegt, kann aus dem Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden das Löslichkeitsprodukt K_s ermittelt und mit dem Literaturwert verglichen werden. Weisen die Messdaten signifikant vom Modell ab, diskutiere man mögliche Gründe für die beobachtete Abweichung.



Fig. 11 Sättigungskonzentration m_2 von Kaliumhydrogentartrat in Wasser in Abhängigkeit von der Natriumchlorid-Konzentration bei 19 °C (*E. Meister*, PCP, 2009).

Die Löslichkeit nimmt mit der Fremdsalz-Konzentration markant zu (*links*). Die punktierte Linie zeigt den hypothetischen Verlauf, wenn die Ionenstärke ausschliesslich vom zugegebenen NaCl verursacht würde. Die gemessene Löslichkeit bei $m_{\text{NaCl}} = 0$ ist jedoch deutlich höher, weil das gelöste Tartrat ebenfalls zur Ionenstärke beiträgt und den Aktivitätskoeffizienten verringert.

In der Darstellung rechts sind die Messdaten gemäss dem Debye-Hückel-Modell linearisiert. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt 1.24 ± 0.03 , in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert. Aus dem Achsenabschnitt berechnet sich $K_{\rm s} = (5.61 \pm 0.15) \cdot 10^{-5}$. Die grauen Symbole zeigen die Daten ohne Berücksichtigung des Ionenstärkebeitrags der Tartrat-Spezies.

1.2.4.3. Löslichkeitskurve von flüssigen Zweikomponentensystemen

Die gemessenen Entmischungstemperaturen trägt man gegen die Zusammensetzung (Molenbruch) des Systems auf. Evtl. vorhandene Literaturdaten [9]–[13] sind zum Vergleich ebenfalls in das Diagramm einzutragen. Durch die Messdaten legt man eine $sinnvolle^{16}$ Löslichkeitskurve. Anhand der Graphik ermittelt man die kritische Entmischungstemperatur und -konzentration

¹⁶Die Löslichkeitskurve darf neben dem oberen bzw. unteren kritischen Entmischungspunkt keine zusätzlichen lokalen Minima oder Maxima aufweisen. Vorsicht also beim gedankenlosen Einsatz von Programmen zur Kurvenanpassung! Wenn kein theoretisches Modell vorliegt, das an die Messdaten gefittet werden kann, ist eine sauber von Hand gezeichnete Kurve sinnvoll.

1 - L"oslichkeit

mit der sog. Regel des geradlinigen Durchmessers: Bildet man für jede Temperatur das arithmetische Mittel der Konzentrationen der beiden Gleichgewichtsphasen und zeichnet diese Punkte in das Löslichkeitsdiagramm ein, so liegen diese im Allgemeinen auf einer Geraden, die durch den kritischen Punkt geht. Die kritische Konzentration lässt sich dann bei Kenntnis der kritischen Temperatur recht genau lokalisieren.

Zusätzlich zum (l)/(l)-Phasendiagramm (Entmischungskurve) stellt man auch das (l)/(g)-Phasendiagramm mit Daten aus der Literatur dar.¹⁷ Diese *Siedekurve* zeigt, bei welcher Temperatur die Flüssigkeit einer bestimmten Zusammensetzung siedet.

Literatur

- G. Kortüm, H. Lachmann, Einführung in die chemische Thermodynamik, 7. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1981.
- [2] K. Denbigh, Prinzipien des chemischen Gleichgewichts, 2. Aufl., Steinkopff, Darmstadt, 1974.
- [3] H. Kienitz, Bestimmung der Löslichkeit, in: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band III, Teil 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.
- [4] T.M. Letcher, R. Battino, An Introduction to the Understanding of Solubility, J. Chem. Educ. 78 (2001) 103.
- [5] G.D. Gillispie, Critical Behavior in the Solubility of Ionic Compounds, J. Chem. Educ. 67 (1990) 43.
- [6] J.S. Walker, C.A. Vause, Wiederkehrende Phasen, Spektrum der Wissenschaft, Juli 1987, 86.
- [7] D.J. McGarvey, A Data-Pooling Laboratory Activity to Investigate the Influence of Ionic Strength on the Solubility of CaSO₄ · 2 H₂O(s), J. Chem. Educ. 97 (2020) 517.
- [8] C.A. Kraus, R.P. Seward, The Influence of Salts on the Solubility of Other Salts in Nonaqueous Solvents, J. Phys. Chem. 32 (1928) 1294.

Datensammlungen:

- [9] J.A. Dean (ed.), Lange's Handbook of Chemistry, 13th ed., McGraw-Hill, New York, 1985.
- [10] R.C. Weast (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 69th ed., CRC Press Inc., Boca Raton, 1988/89.
- [11] J.M. Sørensen, W. Arlt, Liquid-Liquid Data Equilibrium Data Collection, DECHEMA Chemistry Data Series,
 Vol. V, Part 1, Binary Systems, Frankfurt, 1979
 Vol. V, Part 2, Ternary Systems, Frankfurt, 1980
 Vol. V, Part 3, Ternary and Quaternary Systems, Frankfurt, 1980
 Vol. V, Part 4, Supplement 1, Frankfurt, 1987.

¹⁷Vgl. Versuch Siedediagramm.

- [12] H. Stephen, T. Stephen (ed.), Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Pergamon Press,
 Vol. 1, Binary Systems, Oxford, 1963
 Vol. 2, Ternary and Multicomponent Systems, Oxford, 1964
 Vol. 3, H.L. Silcock (ed.), Ternary and Multicomponent Systems of Inorganic Substances, Oxford, 1979.
- [13] W.F. Linke, Solubilities, Inorganic and Metal-Organic Compounds, 4th ed., American Chemical Society,
 Vol. I, A Ir, Washington D.C., 1958
 Vol. II, K Z, Washington D.C., 1965.

Kapitel 2

Dampfdruck

Im Versuch Dampfdruck wird der Zusammenhang zwischen der Siedetemperatur und dem Dampfdruck von reinen Flüssigkeiten untersucht. Steigt die Temperatur einer Flüssigkeit, so nimmt ihr Dampfdruck zu, weil mehr Moleküle genügend kinetische Energie erhalten, um die Oberfläche der Flüssigkeit zu verlassen. Das führt zu einer starken Zunahme des Dampfdrucks mit steigender Temperatur. Befinden sich die Flüssigphase und die Dampfphase im gemeinsamen thermodynamischen Gleichgewicht, so besagt die *Gibbssche* Phasenregel, dass bei einer gegebenen intensiven Zustandsvariablen alle übrigen intensiven Zustandsvariablen festgelegt sind. Der Dampfdruck einer reinen Flüssigkeit hat somit bei einer bestimmten Temperatur einen ganz bestimmten Wert. Erreicht der Dampfdruck bei einer bestimmten Temperatur den Wert des Umgebungsdrucks, so *siedet* die Flüssigkeit.

Die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur, die Dampfdruckkurve lässt sich durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung beschreiben. In der vereinfachten Form liefert ihre Integration einen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Dampfdrucks und der inversen absoluten Temperatur.

Der Dampfdruck ist eine wichtige Grösse für eine flüchtige Substanz. Stoffe mit hohem Dampfdruck sind stark flüchtig; Beispiele sind etwa die Lösungsmittel Aceton und Diethylether. Ihre Normalsiedepunkte liegen bereits bei moderaten Temperaturen. Duftstoffe gelangen nur aufgrund ihrer Flüchtigkeit in die Luft, wo sie transportiert und verbreitet wahrgenommen werden können. Trocknungsprozesse beruhen darauf, dass sich das Feuchtemittel aufgrund seines Dampfdrucks stetig in der Luft anreichert und von dieser weggetragen wird. Für die Destillation, auch von komplex zusammengesetzten flüssigen Mischungen, sind die Dampfdrücke der einzelnen Substanzen essentiell. Beim Evakuieren von Behältern setzt die Anwesenheit von auch nur geringfügig flüchtigen Stoffen dem erreichbaren Vakuum eine untere Grenze.

Mit einer Dampfdruckapparatur wird in diesem Versuch die Siedetemperatur von reinen flüssigen Stoffen in Abhängigkeit von ihrem Dampfdruck gemessen. Mit dem Modell von Calusius-Clapeyron können aus diesen Daten die Verdampfungsenthalpien und -entropien der untersuchten Substanzen bestimmt werden.

Eine zweite Apparatur dient der Untersuchung des Verdunstungsprozesses von Flüssigkeiten. Bei der Verdunstung, d.h. dem Phasenübergang flüssig \rightarrow gasförmig unterhalb der Siedetemperatur, wird der Umgebung Wärme entzogen. Die dabei beobachtete Verdunstungskühlung lässt sich messen und zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie verwenden.

2.1. Theoretische Grundlagen

2.1.1. Gibbssche Phasenregel

In einem Gleichgewichtssystem, bestehend aus N Stoffen und R linear unabhängigen Reaktionen zwischen diesen Stoffen, beschreibt die Gibbsche Phasenregel den Zusammenhang zwischen der minimalen Anzahl K = N - R der voneinander unabhängigen chemischen Bestandteile (Komponenten), die zum Aufbau des Gleichgewichtssystems erforderlich sind, der Anzahl Pder Phasen und der Anzahl F der Freiheitsgrade. Unter einer Phase versteht man den Bereich eines Systems, innerhalb dessen keine sprunghafte Änderung einer physikalischen Eigenschaft zu beobachten ist. Freiheitsgrade eines Systems im thermodynamischen Sinn sind intensive Zustandsvariablen, die man unabhängig voneinander variieren kann, ohne dass sich die Anzahl der Phasen ändert. Der Zustand einer Phase kann durch die Angabe des Druckes, der Temperatur sowie der chemischen Zusammensetzung (z.B. Molenbruch) vollständig beschrieben werden.

Die Anzahl der Freiheitsgrade erhält man mit:

$$F = N - R - P + 2 \quad . \tag{1}$$

In einem invarianten System (F = 0) sind Druck, Temperatur und alle Molenbrüche in sämtlichen Phasen festgelegt. In einem univarianten System (F = 1) sind mit der Angabe einer intensiven Zustandsvariablen alle anderen Zustandsvariablen festgelegt. In divarianten Systemen (F = 2) können zwei intensive Zustandsvariablen unabhängig voneinander variiert werden, ohne dass sich die Anzahl der Phasen ändert.

2.1.2. Einkomponentensysteme

2.1.2.1. Das Phasengleichgewicht für ein Einkomponentensystem

Im flüssig/gasförmigen Zweiphasengebiet¹ eines reinen Stoffs A besteht das System aus K = 1 Komponenten und P = 2 Phasen (vgl. Fig. 1).



Fig. 1 Das im Versuch untersuchte Gleichgewichtssystem (schematisch) mit der flüssigen und der gasförmigen Phase eines reinen Stoffs A.

Gemäss Phasenregel ist dieses System mit F = 1 univariant, d.h., solange beide Phasen koexistent sind, ist mit der Wahl der Temperatur T der Dampfdruck p(T) im Gleichgewicht bestimmt (und umgekehrt); p und T können somit nicht unabhängig gewählt werden. Ist der Druck bei gegebener Temperatur grösser als p(T), so kondensiert ein Teil des Gases, bis der Gleichgewichtsdruck wieder hergestellt ist. Ist umgekehrt der Druck kleiner als p(T), so verdampft solange Flüssigkeit, bis sich der Gleichgewichtsdruck wieder einstellt. Die Funktion p(T) wird als Dampfdruckkurve bezeichnet.

¹Die im Weiteren diskutierten Beziehungen können ganz analog auch auf *fest*/gasförmige Phasengleichgewichte übertragen werden.

Im Phasengleichgewicht ist das chemische Potential $\mu_A^{(l)}$ des reinen Stoffs A in der flüssigen Phase gleich seinem chemischen Potential $\mu_A^{(g)}$ in der Gasphase:

$$\mu_{\rm A}^{\rm (l)}(p,T) = \mu_{\rm A}^{\rm (g)}(p,T) \quad . \tag{2}$$

Diese Beziehung wird aufrechterhalten, solange die beiden Phasen mit darin vorkommender Substanz A koexistent und im Gleichgewicht sind. Da im thermischen Gleichgewicht $T^{(1)} = T^{(g)}$ und im mechanischen Gleichgewicht $p^{(1)} = p^{(g)}$ ist, ändert sich bei einer Druckänderung um $dp = dp^{(1)} = dp^{(g)}$ die Temperatur um $dT = dT^{(1)} = dT^{(g)}$ in beiden Phasen – und umgekehrt. Daraus folgt, dass sich bei Aufrechterhaltung des Gleichgewichts die chemischen Potentiale von A in den beiden Phasen gleichermassen ändern:

$$d\mu_{\rm A}^{({\rm I})}(p,T) = d\mu_{\rm A}^{({\rm g})}(p,T) \quad . \tag{3}$$

Die totalen Differentiale der chemischen Potentiale des reinen Stoffs A sind für beide Phasen gleich gross. Diese Beziehung wird es ermöglichen, den Zusammenhang zwischen Temperatur und Druck des Stoffs A im Phasengleichgewicht herzuleiten.

2.1.2.2. Das Phasendiagramm eines reinen Stoffs

a) Die p, v, T-Fläche

Die thermische Zustandsgleichung eines homogenen reinen Stoffs lässt sich geometrisch als Fläche p = p(v, T) über der (v, T)-Ebene darstellen (Fig. 2). Auf der resultierenden (p, v, T)-Fläche lassen sich verschiedene Gebiete unterscheiden. Sie stellen die Zustandsgleichungen der drei Phasen Gas (g), Flüssigkeit (l) und Festkörper (s) dar und die Bereiche, in denen zwei Phasen gleichzeitig vorhanden sind. Diese Zweiphasengebiete sind das Nassdampfgebiet (Gleichgewicht flüssig-gasförmig), das Schmelzgebiet (Gleichgewicht fest-flüssig) und das Sublimationsgebiet (Gleichgewicht fest-gasförmig).

Bei kleinen spezifischen² Volumen finden wir das Gebiet der festen Phase; hier ändert sich das spezifische Volumen selbst bei grossen Druck- und Temperaturänderungen nur sehr geringfügig. Geht man auf einer Isobare p = konst. vom Punkt A nach B weiter, so steigt die Temperatur bei geringer Volumenvergrösserung. Dies entspricht der Erwärmung eines festen Körpers unter konstantem Druck. Erreicht man die als *Schmelzlinie* bezeichnete Grenze des festen Zustands im Punkt B, so beginnt der feste Körper zu schmelzen. Nun bleibt bei konstantem Druck auch die Temperatur konstant, und es bildet sich Flüssigkeit. Zwischen B und C ist der Stoff nicht mehr homogen, sondern besteht aus den zwei Phasen Flüssigkeit und schmilzender Festkörper. Im Punkt C endet das Schmelzen und es liegt nur noch Flüssigkeit vor. Die Grenze des Flüssigkeitsgebiets zum Schmelzgebiet hin bezeichnet man als *Erstarrungslinie*.

Erwärmt man die Flüssigkeit vom Zustand C aus unter konstantem Druck weiter, so dehnt sie sich aus, wobei ihre Temperatur ansteigt. Im Punkt D auf der *Siedelinie* erreicht man das *Nassdampfgebiet*, wo die Flüssigkeit zu sieden beginnt. Bei weiterer isobarer Wärmezufuhr bleibt die Temperatur konstant, es bildet sich immer mehr Dampf, wobei sich das spezifische Volumen des aus den beiden Phasen (l) und (g) bestehenden Systems stark vergrössert. Im Punkt E verschwindet mit dem Erreichen der Gasphase der letzte Flüssigkeitstropfen. Diese Grenze des Nassdampfgebiets bezeichnet man als *Taulinie*. Sie verbindet alle Zustände, in denen das Gas zu kondensieren beginnt. Bei isobarer Wärmezufuhr von E nach F steigt die Temperatur. Das Gemisch aus der siedenden Flüssigkeit und dem mit ihr im Gleichgewicht stehenden Gas heisst

²Der Ausdruck spezifisch vor einer extensiven Grösse bedeutet dividiert durch die Masse.



Fig. 2 Darstellung der (p, v, T)-Fläche eines reinen Stoffs in den drei Phasen fest, flüssig, gasförmig (aus *Baehr* [3], Abb. 4.1, S. 133). Das spezifische Volumen v ist bezüglich seinem Wert im kritischen Punkt K normiert und logarithmisch skaliert.

nasser Dampf; ein Gas in einem Zustand auf der Taulinie führt die Bezeichnung gesättigter Dampf.

Führt man einem festen Körper bei sehr niedrigem Druck z.B. ausgehend vom Punkt G Wärme zu, so erreicht er im Punkt H die als *Sublimationslinie* bezeichnete Grenzkurve, wo er nicht schmilzt, sondern verdampft. Diesen direkten Übergang von der festen Phase in die Gasphase bezeichnet man als *Sublimation*. Der rückläufige Prozess des Übergangs von der Gasphase zur festen Phase setzt auf der mit *Desublimationslinie* gekennzeichneten Grenzkurve ein.

Führt man bei höheren Drücken und Temperaturen eine Zustandsänderung z.B. L \rightarrow M aus, so gelangt man von der flüssigen Phase in die Gasphase, ohne das Nassdampfgebiet zu durchlaufen, d.h., man beobachtet dabei keine Verdampfung. Umgekehrt gelangt man auf diesem Weg von der Gasphase zur Flüssigkeit, ohne eine Kondensation zu bemerken. Gasphase und Flüssigkeit bilden also ein zusammenhängendes Zustandsgebiet. Taulinie und Siedelinie treffen sich im sog. kritischen Punkt K. Die Isotherme und die Isobare, die durch den kritischen Punkt laufen, werden als kritische Isotherme $T = T_k$ und kritische Isobare $p = p_k$ bezeichnet. Die kritische Temperatur T_k , der kritische Druck p_k und das spezifische kritische Volumen v_k sind für jeden Stoff charakteristische Grössen. Nur bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur ist ein Gleichgewicht zwischen Gasphase und Flüssigkeitsphase möglich. Oberhalb der kritischen Temperatur gibt es keine Grenze zwischen diesen beiden Phasen. Verdampfung und Kondensation sind somit nur bei Temperaturen unterhalb T_k möglich. **Fig. 3** (p, T)-Diagramm mit Isochoren v = konst. und den drei Grenzkurven der Phasen (s), (l) und (g) (aus *Baehr* [3], Abb. 4.3, S. 135). Der kritische Punkt ist mit K bezeichnet. Bei isobaren Bedingungen nimmt der Druck mit steigender Temperatur zu, in in kondensierten Phasen (fest, flüssig) sogar sehr stark. Die Geraden im Gasphasengebiet werden bei idealem Verhalten durch die ideale Gasgleichung $p(T) = (R/V_m) \cdot T$ beschrieben. Im Versuch wird ein Abschnitt der Dampfdruckkurve experimentell gemessen.



b) Das p, T-Diagramm

Projiziert man, wie in Fig. 3 ausgeführt, die (p, v, T)-Fläche auf die (p, T)-Ebene, so entsteht das (p, T)-Diagramm. Hier lassen sich wieder die Gebiete der drei Phasen (s), (l) und (g) unterscheiden. Sie sind nun durch drei Kurven, die Schmelzdruckkurve, die Dampfdruckkurve und die Sublimationsdruckkurve, getrennt. Diese Kurven sind die Projektionen der Raumkurven, die das Schmelzgebiet, das Nassdampfgebiet und das Sublimationsgebiet umschliessen. Da innerhalb dieser Gebiete bei konstantem Druck auch die Temperatur konstant ist, fallen die linken und rechten Äste der Raumdruckkurven (z.B. die Siedelinie und die Taulinie) bei der Projektion auf die (p, T)-Ebene in einer Kurve zusammen. Das ganze Nassdampfgebiet und das ganze Schmelzgebiet schrumpfen im (p, T)-Diagramm auf die Dampfdruckkurve und die Schmelzdruckkurve zusammen; ebenso das Sublimationsgebiet auf die Sublimationsdruckkurve.

Im (p, T)-Diagramm treffen sich die Dampfdruckkurve, die Schmelzdruckkurve und die Sublimationsdruckkurve in einem Punkt, der als *Tripelpunkt* bezeichnet wird. Er entspricht jenem einzigen Zustand, in dem alle drei Phasen (s), (l) und (g) miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Die Dampfdruckkurve endet im kritischen Punkt, weil sich hier die Siedeund die Taulinie treffen.

c) Das Nassdampfgebiet

Für den Versuch Dampfdruck ist das Nassdampfgebiet von eigentlichem Interesse. Nasser Dampf ist ein Gemisch aus siedender Flüssigkeit und gesättigtem Dampf (Gas), die miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, also denselben Druck und dieselbe Temperatur haben. Als siedende Flüssigkeit bezeichnet man die Flüssigkeit in den Zuständen auf der Siedelinie; unter gesättigtem Dampf versteht man ein Gas in den Zuständen auf der Taulinie.

Beispiel Als Beispiel betrachte man die Verdampfung von Wasser unter dem konstanten Druck von 1 bar. Bei Raumtemperatur ist das Wasser in der flüssigen Phase, es hat ein bestimmtes spezifisches Volumen. Erwärmt man das Wasser, so steigt seine Temperatur und sein spezifisches Volumen vergrössert sich. Bei der Temperatur von 99.6 °C bildet sich die erste Dampfblase; das Wasser hat den Siedezustand erreicht (Siedelinie; die Temperatur $\theta = 99.6$ °C ist die zum Druck p = 1bar gehörige Siedetemperatur des Wassers). Bei weiterer Wärmezufuhr bildet sich mehr Dampf, das spezifische Volumen des nassen Dampfes vergrössert sich, aber die Temperatur bleibt während des isobaren Verdampfungsvorgangs konstant, bis mit dem Verdampfen des letzten Flüssigkeitstropfens der Zustand

des gesättigten Dampfs erreicht ist (Taulinie). In allen Zwischenzuständen zwischen der Siede- und der Taulinie besteht der Nassdampf aus siedender Flüssigkeit und gesättigtem Dampf, ist also ein heterogenes Zweiphasengemisch. Infolge der Schwerkraft bildet sich ein Spiegel aus, der die siedende Flüssigkeit vom darüberstehenden leichteren gesättigten Dampf trennt. Erwärmt man das System von der Taulinie aus weiter, so steigt seine Temperatur an und sein Volumen vergrössert sich. Man spricht dann vom überhitzten Dampf; dies ist aber nur eine andere Benennung der Gasphase.

Dieser Verdampfungsprozess lässt sich bei verschiedenen Drücken wiederholen, wobei man stets die gleichen Erscheinungen beobachtet, solange der Druck zwischen dem Druck $p_t = 0.0061$ bar des Tripelpunkts und dem Druck $p_k = 221.29$ bar des kritischen Punkts liegt.

Durch Messen der Temperatur und des spezifischen Volumens kann man alle Zustände der siedenden Flüssigkeit (d.h. die Siedelinie) und des gesättigten Dampfs (d.h. die Taulinie) bestimmen und so die beiden Grenzkurven in einem (T, v)-Diagramm festlegen.

d) Die Dampfdruckkurve

Während der Verdampfung eines reinen Stoffs bei konstantem Druck bleibt die Temperatur konstant. Da das 2-Phasen-1-Stoff-System nach der Gibbsschen Phasenregel univariant ist, gehört zu jedem Druck eine bestimmte Siedetemperatur T(p) und umgekehrt zu jeder Temperatur ein bestimmter Druck p(T), bei dem die Flüssigkeit verdampft. Diesen Druck nennt man den Dampfdruck der Flüssigkeit; den Zusammenhang zwischen Dampfdruck (Sättigungsdruck) und der dazugehörigen Siede- oder Sättigungstemperatur gibt die Gleichung der Dampfdruckkurve

$$p = p(T) = p_{\mathcal{A}}(T) \quad , \tag{4}$$

deren explizite Form im folgenden Kapitel approximativ hergeleitet wird. Die Dampfdruckkurve erscheint im (p, T)-Diagramm als Projektion der räumlichen Grenzkurven des Nassdampfgebiets. Sie läuft vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt. Jeder Stoff besitzt eine charakteristische Dampfdruckkurve, die sich durch eine Messung bestimmen lässt oder aus thermodynamischen Daten berechnet werden kann. Bei allen Stoffen steigt der Dampfdruck sehr rasch mit der Temperatur an, wie Fig. 4 am Beispiel einiger Stoffe zeigt.



Fig. 4 Ausschnitte von Dampfdruckkurven einiger Stoffe.

n-Butan, 2: Diethylether, 3: Aceton,
 Ethanol, 5: Wasser, 6: Toluen.

Mit steigender Temperatur nehmen die Dampfdrücke stark zu. Bei der Normalsiedetemperatur, markiert durch die Punkte und die Pfeile auf der Abszisse, wird der Normaldruck (1 atm = 1013 mbar, gestrichelte Gerade) erreicht.

n-Butan beispielsweise hat eine Normalsiedetemperatur von -0.5 °C, ist bei Raumtemperatur und Normaldruck somit gasförmig. Diethylether siedet (bei Normaldruck) bei 35 °C, Wasser bei 100 °C.

e) Dampfphase rein oder mit Inertgas

In der Praxis kann das System einer verdampfenden Flüssigkeit auf verschiedene Weise realisiert werden. Diese sind in der Fig. 5 schematisch gezeigt. In einem Gefäss befindet sich die Flüssigkeit A (l), die bei der absoluten Temperatur T mit ihrem Dampf im Gleichgewicht steht. Im System (a) enthält die Gasphase ausschliesslich den reinen Stoff A (g); der Gesamtdruck p_A ist in diesem Fall gleich dem Dampfdruck p_A . Im System (b) enthält die Gasphase neben dem Stoff A (g) noch zusätzliche inerte Fremdgase, z.B. Luft. Der Gesamtdruck setzt sich hier additiv aus den Partialdrücken aller Stoffe zusammen, d.h., es gilt $p = p'_A + p_{inert}$.



Fig. 5 (a): Schematische Darstellung des im Praktikumsexperiment untersuchten Gleichgewichtssystems mit flüssiger und gasförmiger Phase eines reinen Stoffs A. (b): Schematische Darstellung zur Beschreibung der Dampfphase in einem Gefäss mit zusätzlichem Inertgas zur Aufrechterhaltung eines konstanten Gesamtdrucks.

Im weiter unten beschriebenen Praktikumsexperiment wird eine Apparatur verwendet, die dem in (a) gezeigten Schema entspricht. In dieser wird der Gesamtdruck, der in diesem Fall identisch mit dem Dampfdruck der Flüssigkeit ist, gemessen. Die folgenden theoretischen Betrachtungen gelten für isobare Bedingungen, ein Fall, der mit dem Schema (b) realisiert werden kann. Es lässt sich aber zeigen [1], dass für die beiden Systeme gilt: Solange sich die Gasphase ideal verhält, die Gasteilchen also nicht miteinander wechselwirken, und die Flüssigphase rein ist, sind die Partialdrücke von A in beiden Systemen praktisch identisch, $p_A \approx p'_A$.

2.1.2.3. Die Clausius-Clapeyron-Gleichung

Mit dem chemischen Potential $\mu_A(p,T)$ des reinen Stoffs A lautet die Beziehung (3) zwischen den totalen Differentialen ausgeschrieben:

$$\left(\frac{\partial \mu_{\rm A}^{(l)}}{\partial T}\right)_p {\rm d}T + \left(\frac{\partial \mu_{\rm A}^{(l)}}{\partial p}\right)_T {\rm d}p = \left(\frac{\partial \mu_{\rm A}^{(g)}}{\partial T}\right)_p {\rm d}T + \left(\frac{\partial \mu_{\rm A}^{(g)}}{\partial p}\right)_T {\rm d}p \quad . \tag{5}$$

Für die isobare Temperaturabhängigkeit und die isotherme Druckabhängigkeit des chemischen Potentials eines Reinstoffs gelten die Beziehungen

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial G_{\rm m}}{\partial T}\right)_p = -S_{\rm m} \qquad \text{und} \qquad \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G_{\rm m}}{\partial p}\right)_T = V_{\rm m} \tag{6}$$

zu den Grössen $G_{\rm m}$ (molare freie Enthalpie), $S_{\rm m}$ (molare Entropie) und $V_{\rm m}$ (molares Volumen). Damit folgt

$$-S_{m,A}^{(l)} dT + V_{m,A}^{(l)} dp = -S_{m,A}^{(g)} dT + V_{m,A}^{(g)} dp \quad .$$
(7)

 $S_{m,A}^{(l)}$ und $S_{m,A}^{(g)}$ sind die molaren Entropien der reinen Substanz A in der flüssigen und in der Gasphase beim Druck p. $V_{m,A}^{(l)}$ und $V_{m,A}^{(g)}$ sind die entsprechenden molaren Volumina bei der Temperatur T. Somit ergibt sich die als Clapeyron-Gleichung³ bezeichnete Beziehung

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{S_{\mathrm{m,A}}^{(\mathrm{g})} - S_{\mathrm{m,A}}^{(\mathrm{l})}}{V_{\mathrm{m,A}}^{(\mathrm{g})} - V_{\mathrm{m,A}}^{(\mathrm{l})}} = \frac{\Delta_{\mathrm{v}} S_{\mathrm{A}}}{\Delta_{\mathrm{v}} V_{\mathrm{A}}}$$
(8)

für das Verhältnis zwischen den infinitesimalen Druck- und Temperaturänderungen beim Vorliegen beider Phasen. $\Delta_{\rm v}S_{\rm A}=S_{{\rm m},{\rm A}}^{({\rm g})}-S_{{\rm m},{\rm A}}^{({\rm l})}$ ist die Entropieänderung, $\Delta_{\rm v}V_{\rm A}=V_{{\rm m},{\rm A}}^{({\rm g})}-V_{{\rm m},{\rm A}}^{({\rm l})}$ die Volumenänderung beim Verdampfen von 1 mol des reinen Stoffs A. Für eine reine Phase gilt für die molaren Grössen

$$u_{\rm A} = G_{\rm m,A} = H_{\rm m,A} - TS_{\rm m,A} \quad , \tag{9}$$

und für das Phasengleichgewicht

$$H_{m,A}^{(l)} - TS_{m,A}^{(l)} = H_{m,A}^{(g)} - TS_{m,A}^{(g)}$$
(10)

$$S_{\rm m,A}^{\rm (g)} - S_{\rm m,A}^{\rm (l)} = \frac{H_{\rm m,A}^{\rm (g)} - H_{\rm m,A}^{\rm (l)}}{T} = \frac{\Delta_{\rm v} H_{\rm A}}{T} \quad . \tag{11}$$

Da sich das System im Gleichgewicht befindet, ist der Übergang zwischen den beiden Phasen (Verdampfung, bzw. Kondensation) reversibel. $\Delta_{\rm v} H_{\rm A}$ ist die molare Verdampfungsenthalpie⁴ des Stoffs A; diese ist gleich der von A bei konstantem Druck aufgenommenen Wärmemenge. Durch Einsetzen in Gl. (8) erhält man die Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$$\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{v}}H_{\mathrm{A}}}{T\,\Delta_{\mathrm{v}}V_{\mathrm{A}}} \quad . \tag{12}$$

Da die Gasphase aus reinem Stoff A besteht, ist p identisch mit dem Dampfdruck p_A . Gl. (12) gibt an, um wie viel sich infinitesimal bei einem reinen Stoff der Dampfdruck ändert, wenn eine Temperaturänderung vorgenommen wird. Da die rechte Seite von Gl. (12) stets positiv ist, führt eine Temperaturerhöhung immer zu einem Dampfdruckanstieg.

Um den Dampfdruck $p_A(T)$ einer reinen Substanz als Funktion der Temperatur anzugeben, integriert man die Clausius-Clapeyron-Gleichung. Sowohl die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H_A$ als auch das molare Verdampfungsvolumen $\Delta_v V_A$ hängen von der Temperatur ab. Das molare Volumen der kondensierten Phase kann jedoch im Vergleich mit dem molaren Volumen der Gasphase vernachlässigt werden, sodass das molare Verdampfungsvolumen praktisch gleich dem molaren Volumen der Gasphase ist. Bei niedrigem Druck kann das Gas mit dem idealen Gasgesetz beschrieben werden:

$$\Delta_{\rm v} V_{\rm A} = V_{\rm m,A}^{\rm (g)} - V_{\rm m,A}^{\rm (l)} \approx V_{\rm m,A}^{\rm (g)} = \frac{RT}{p_{\rm A}} \quad . \tag{13}$$

³Die Clapeyron-Gleichung (8) gilt in ihrer allgemeinen Form $dp/dT = \Delta_{\phi}S_A/\Delta_{\phi}V_A$ für beliebige Phasenübergänge ϕ reiner Stoffe, so z.B. auch für Schmelz- und Sublimationsprozesse und für Festkörpermodifikationen. Für fest/gasförmige Phasenübergänge (Sublimation/Resublimation) sind die Beziehungen in diesem Kapitel völlig analog. An die Stelle der Verdampfungsenthalpie tritt dann die Sublimationsenthalpie $\Delta_{\text{subl}}H_A$.

⁴Die Verdampfungsenthalpie wird oft auch als latente Wärme bezeichnet. Damit will man ausdrücken, dass die für die Verdampfung zugeführte Wärme nicht zu einer Erwärmung (d.h. Temperaturerhöhung) des Systems führt bzw. die bei der Kondensation des Dampfs freiwerdende Wärme nicht eine Abkühlung des Systems bewirkt. Stattdessen bewirkt die ausgetauschte Wärme eine Stoffmengenänderung in den beiden Phasen.

2.1. Theoretische Grundlagen

Eingesetzt ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{v}} H_{\mathrm{A}}(T)}{RT^2} p_{\mathrm{A}} \tag{14}$$

und nach Variablense paration

$$\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{A}}}{p_{\mathrm{A}}} = \frac{\Delta_{\mathrm{v}}H_{\mathrm{A}}(T)}{R} \frac{\mathrm{d}T}{T^{2}} \quad . \tag{15}$$

Diese Differentalgleichung integriert man, ausgehend von einem beliebig wählbaren Gleichgewichtszustand mit $p_A(T_0)$, in welchem beide Phasen koexistent sind, bis zu einem neuen Zustand mit $p_A(T)$:

$$\int_{p_{A}(T_{0})}^{p_{A}(T)} \frac{dp'_{A}}{p'_{A}} = \int_{T_{0}}^{T} \frac{\Delta_{v} H_{A}(T')}{R} \frac{dT'}{T'^{2}} \quad .$$
(16)

Die Verdampfungsenthalpie ist nicht konstant, sondern von der Temperatur abhängig.⁵ Beschränkt man sich aber auf einen relativ kleinen Temperaturbereich, so kann $\Delta_v H_A(T)$ als temperaturunabhängig betrachtet und durch einen konstanten Mittelwert im betrachteten Temperaturintervall ersetzt werden. Die Integration in Gl. (16) ergibt die Dampfdruckformel nach Clausius-Clapeyron

$$\ln\left(\frac{p_{\rm A}(T)}{p_{\rm A}(T_0)}\right) = \frac{\Delta_{\rm v} H_{\rm A}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad , \tag{18}$$

bzw.

$$p_{\rm A}(T) = p_{\rm A}(T_0) \exp\left(\frac{\Delta_{\rm v} H_{\rm A}}{RT_0}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_{\rm v} H_{\rm A}}{RT}\right) \quad . \tag{19}$$

T und p_A sind jeweils zugehörige Werte von Temperatur und Dampfdruck, die in ihrer Gesamtheit die Dampdruckkurve ergeben. Das Wertepaar $(T_0, p_A(T_0))$ ist ein beliebig wählbarer Punkt auf der Dampfdruckkurve, für den die getroffenen Approximationen gelten. Falls $p_A(T_0)$ gleich dem Normaldruck $p_0 = 1$ atm = 1013 mbar gewählt wird, ist T_0 die Siedetemperatur bei diesem Druck, also die Normalsiedetemperatur der Flüssigkeit.⁶ Diese für eine Flüssigkeit wichtige Grösse (oft mit T_b bezeichnet) findet man in Tabellen mit Substanzeigenschaften (vgl. Tab. 1).

Die Gl. (18) zeigt, dass eine graphische Auftragung des Logarithmus des Druckverhältnisses auf der linken Seite der Gleichung gegen die reziproke absolute Temperatur 1/T eine Gerade ergibt. Diese Auftragung, für die in Fig. 6 ein Beispiel gezeigt ist, wird als *Clausius-Clapeyron-Plot* bezeichnet. Die Steigung dieser Geraden ist gleich $-\Delta_v H_A/R$, unabhängig vom gewählten $p_A(T_0)$. Damit kann man aus experimentell bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Werten des Dampfdrucks $p_A(T)$ mittels linearer Regression die Verdampfungsenthalpie bestimmen. Dividiert man für die Auftragung die Dampfdruckwerte $p_A(T)$ durch den Normaldruck $p_0 = 1013$ mbar, so schneidet die Regressionsgerade die Abszisse beim reziproken Wert der Normalsiedetemperatur (vgl. Fig. 6).

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\mathbf{v}} H_{\mathbf{A}}}{\partial T}\right)_{p} = \Delta_{\mathbf{v}} C_{p,\mathbf{m},\mathbf{A}} = C_{p,\mathbf{m},\mathbf{A}}^{(\mathbf{g})} - C_{p,\mathbf{m},\mathbf{A}}^{(\mathbf{l})} \quad .$$
(17)

⁵Für den Temperaturkoeffizienten $(\partial \Delta_v H_A / \partial T)_p$ gilt:

Da die molare Wärmekapazität $C_{p,m,A}$ eines Stoffs A im gasförmigen Zustand stets kleiner ist als im flüssigen Zustand, ist der Temperaturkoeffizient negativ; die Verdampfungsenthalpie $\Delta_{v}H_{A}$ nimmt demzufolge mit steigender Temperatur ab (und erreicht am kritischen Punkt den Wert Null).

⁶Achtung: Aus $p_A(T_0) = p^{\circ} = 1$ bar folgt natürlich nicht etwa $T_0 = 298.15$ K!



Fig. 6 Dampfdruck von Methanol in Abhängigkeit von der Temperatur (*S. Landolt, S. Wydenkeller*, PCP, 2003). *Links*: Linearisierte Darstellung der Messdaten gemäss Modell von Clausius-Clapeyron, mit Regressionsgerade inkl. Vertrauensgrenzen. Die gestrichelten Linien markieren die Normalsiedetemperatur. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt sich eine Verdampfungsenthalpie von $\Delta_{\rm v}H = 37.78 \pm 0.24$ kJ mol⁻¹. *Rechts*: Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur. Bei der Normalsiedetemperatur $\theta_{\rm b}$ erreicht der Dampfdruck einen Wert von 1013 mbar (1 atm). Die Dampfdruckkurve wurde durch Rücktransformation der Regressionsgerade erhalten.

Zusammenhang mit der Van't Hoff-Gleichung

Die Dampfdruckformel nach Clausius-Clapeyron folgt auch aus der allgemeinen Beziehung für die isobare Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten.⁷ Für das Verdampfungsgleichgewicht

$$A(l) = A(g) \tag{20}$$

lautet die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K

$$K = a_{\rm A\,(l)}^{-1} a_{\rm A\,(g)} = \frac{p_{\rm A}}{p^{\rm e}}$$
(21)

(die Aktivität von A in der reinen flüssigen Phase ist gleich 1, diejenige in der idealen Gasphase gleich p_A/p^{\diamond} .) Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K einer beliebigen Reaktion bei konstantem Gesamtdruck wird allgemein durch die Van't Hoff-Gleichung

$$\left(\frac{\partial \ln K(T)}{\partial (1/T)}\right)_p = -\frac{\Delta_r H^{\oplus}}{R}$$
(22)

beschrieben. Für den Verdampfungsprozess ist die Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_{\rm r} H^{\,\ominus}$ gleich der Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\rm v} H_{\rm A}^{\,\ominus}$, unter Standardbedingungen ($p = p^{\,\ominus} = 1$ bar). Nach Einsetzen gelangt man zur Integration

$$\int_{p_{A}(T_{0})}^{p_{A}(T)} \mathrm{d}\ln\left(\frac{\mathrm{d}p'_{A}}{p^{\oplus}}\right) = -\frac{\Delta_{v}H_{A}^{\oplus}}{R} \int_{T_{0}}^{T} \mathrm{d}\left(\frac{1}{T'}\right) \quad , \tag{23}$$

⁷Zur Aufrechterhaltung des konstanten Gesamtdrucks muss das geschlossene System in diesem Fall noch ein Inertgas enthalten und sein Volumen ändern können.

wobei die wiederum als temperaturunabhängig angenommene Verdampfungsenthalpie vor das Integral gezogen wird. Da im Experiment der Druck nicht konstant gleich dem Standarddruck bleibt, ersetzen wir $\Delta_{\rm v} H_{\rm A}^{\circ}$ durch $\Delta_{\rm v} H_{\rm A}$; der kleine Unterschied ist im Vergleich zur getroffenen Annahme einer konstanten, temperaturunabhängigen Verdampfungsenthalpie unwesentlich.

$$\ln\left(\frac{p_{\rm A}(T)}{p_{\rm A}(T_0)}\right) = \frac{\Delta_{\rm v}H_{\rm A}}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \tag{24}$$

Diese Gleichung stimmt mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung (18) überein.

Tab. 1 Thermodynamische Daten und Antoine-Konstanten einiger Substanzen. Daten aus [13] und [16] (umgerechnet). $\theta_{\rm b}$: Normalsiedetemperatur (bei 1 atm), $\Delta_{\rm v} H(\theta_{\rm b})$: Verdampfungsenthalpie, $\Delta_{\rm v} S(\theta_{\rm b}) = \Delta_{\rm v} H(\theta_{\rm b})/T_{\rm b}$: Verdampfungsentropie.

Substanz	$\frac{\theta_{\rm b}}{\circ {\rm C}}$	$\frac{\Delta_{\rm v} H(\theta_{\rm b})}{\rm kImol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\rm v} S(\theta_{\rm b})}{\mathrm{I mol^{-1} K^{-1}}}$	A	$B/^{\circ}\mathrm{C}$	$C/^{\circ}\mathrm{C}$
Acoton (CH.) CO	56.08	20.10	2 11101 IX	7 28242	1921 929	221 766
Aceton $(OII_3)_2OO$	91 C	29.10	84	7.20040	1251.252	201.700 004.650
Demon C H	81.0	29.10	04	7.20000	1002.020	204.002
Benzen $C_6 H_6$	80.08	30.72	81	7.01762	1203.531	219.888
1-Butanol $CH_3(CH_2)_3OH$	117.6	43.29	111	7.48856	1305.198	173.427
Cyclohexan C_6H_{12}	80.7	29.97	85	6.97431	1206.001	223.148
Dichlormethan CH_2Cl_2	39.8	28.06	90	7.53406	1325.938	252.616
Diethylether $(CH_3CH_2)_2O$	34.4	26.52	86	7.04522	1064.066	228.799
1,4-Dioxan $C_4H_8O_2$	101.2	34.16	91	7.55645	1554.679	240.337
Ethanol CH ₃ CH ₂ OH	78.24	38.56	110	8.23710	1592.864	226.184
Ethylacetat CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	77.1	31.94	91	7.22669	1244.951	217.881
n -Heptan C_7H_{16}	98.38	31.77	86	7.02743	1267.828	216.823
n -Hexan C_6H_{14}	68.72	28.85	84	7.01045	1175.817	224.867
Methanol CH ₃ OH	64.5	35.21	104	8.20587	1582.271	239.726
Methylacetat CH ₃ COOCH ₃	56.7	30.32	92	7.19014	1157.630	219.726
n -Pentan C_5H_{12}	36.06	25.79	83	6.96961	1060.793	231.541
1-Propanol $CH_3(CH_2)_2OH$	97.04	41.44	112	7.86906	1437.686	198.463
2-Propanol (CH ₃) ₂ CHOH	82.21	39.85	112	7.86511	1359.517	197.527
Tetrachlormethan CCl_4	76.7	29.82	85	7.00416	1212.021	226.409
Tetrahydrofuran C_4H_8O	66.0	29.81	88	7.12005	1202.290	226.254
Toluen C ₇ H ₈	110.60	33.18	86	7.08295	1346.773	219.693
Trichlormethan CHCl ₃	61.2	29.24	87	7.07955	1170.966	226.232
Wasser H_2O	99.974	40.65	109	8.19621	1730.630	233.630

Die Antoine-Konstanten A, B und C gelten für $\log_{10}(p/\text{mbar}) = A - B/(\theta + C)$.

^aParameter ermittelt aufgrund von Daten in [15].

Weitere Dampdruckformeln

Die unter der Annahme (a) eines vernachlässigbaren Flüssigkeitsvolumens, (b) einer idealen Gasphase und (c) einer konstanten Verdampfungsenthalpie hergeleitete Dampfdruckformel (19) vermag $p_A(T)$ natürlich nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich gut zu beschreiben. Neben der Clausius-Clapeyronschen Formel gibt es noch weitere, meist auf empirischem Weg ermittelte Beziehungen zwischen Dampfdruck und Temperatur, die eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Daten liefern [7]. Vergleichende Überblicke über die gebräuchlichen

Dampfdruckformeln findet man bei *Reid et al.* [8] und *Miller* [11]. Die Dampfdruckformel nach Rankine & Kirchhoff

$$\log_{10}\left(\frac{p_{\rm A}}{\rm mbar}\right) = A - \frac{B}{T} + C \,\log_{10}\left(\frac{T}{\rm K}\right) \tag{25}$$

erweitert diejenige von Clausius-Clapeyron um einen zusätzlichen Term, der die leichte Krümmung der linearisierten Daten berücksichtigt. Die sehr oft verwendete Dampfdruckformel nach Antoine lautet

$$\log_{10}\left(\frac{p_{\rm A}}{\rm mbar}\right) = A - \frac{B}{\theta + C} \quad . \tag{26}$$

Die stoffspezifischen Antoine-Parameter A, B und C sind in vielen Datensammlungen tabelliert [14, 16, 20]; eine kleine Auswahl gibt auch Tab. 1. Bei der Übernahme von Tabellendaten achte man auf die dort gewählte Druckeinheit! Sehr oft wird anstelle von mbar auch Torr (bzw. mmHg) verwendet; der Parameter A ist dann natürlich verschieden. Für die Umrechnung gilt: 1 atm = 1.01325 bar = 101 325 Pa = 760 Torr = 760 mmHg.



Fig. 7 Dampfdruck von Methanol als Funktion der Temperatur. Messdaten (*S. Landolt, S. Wydenkeller*, PCP, 2003) und angepasste Modellfunktionen von Clausius-Clapeyron und von Antoine. Im gezeigten Bereich verlaufen die beiden Kurven innerhalb der Messunsicherheit gleich.

Die Verdampfungsentropie

Bei den meisten Flüssigkeiten liegen die Werte für die Verdampfungsenthalpie im Bereich von ca. 20–50 kJ mol⁻¹. Da $\Delta_v H_A$ die bei der Siedetemperatur T_b reversibel umgesetzte Wärme ist, lässt sich mit

$$\Delta_{\rm v} S_{\rm A}(T_{\rm b}) = \frac{\Delta_{\rm v} H_{\rm A}(T_{\rm b})}{T_{\rm b}} \tag{27}$$

die Verdampfungsentropie $\Delta_{\rm v}S_{\rm A}$ berechnen. Die Entropie im System nimmt beim Verdampfen von kondensierten Stoffen stark zu. Nach der *Pictet-Troutonschen Regel* ist die molare Verdampfungsentropie für nichtassoziierende Stoffe eine Konstante mit dem Durchschnittswert 85– 90 J mol⁻¹K⁻¹. Einige Stoffe, insbesondere Alkohole, weichen jedoch deutlich von dieser Regel ab. Der Grund dafür liegt darin, dass diese Stoffe in der Flüssigphase Strukturen ausbilden (z.B. über Wasserstoffbrücken), deren Auflösung mit einer grösseren Entropiezunahme verbunden ist.

2.2. Experiment

2.2.1. Die Dampfdruckapparatur

Mit der Dampfdruckapparatur misst man bei voreingestellten (Dampf)drücken die Siedetemperatur der Flüssigkeit. Die Figuren 8 und 9 zeigen den Aufbau der Dampfdruckapparatur. Es werden parallel zwei benachbarte Messplätze von einer gemeinsamen Vakuumpumpe versorgt. Vakuumpumpe und Druckmessgerät sind ausgelegt zur Messung von Dampfdrücken im Grobvakuumbereich, d.h. zwischen Umgebungsdruck und etwa 20 mbar.

Die untersuchte Flüssigkeit mit den Siedesteinchen befindet sich in einem 100 mL 2-Halskolben, auf den ein Dimrothkühler aufgesetzt ist. Mit einer regulierbaren elektrischen Heizung (WINKLER WHLG2 Laborheizhaube mit WL10 Heizregler) erwärmt man die Flüssigkeit bis zum Sieden. Die Temperatur im System misst man mit einem GREISINGER GMH 3210 Digital-Temperaturmessgerät mit einer Auflösung von 0.1 K. Der Temperatursensor, ein GREISINGER GTF 300 Ni-NiCr-Thermoelement, taucht in einem Glasröhrchen in die Flüssigkeit ein. Zum Abpumpen der Gase aus der Siedeapparatur dient eine Membranvakuumpumpe (BÜCHI VAC V-503), mit der ein Endvakuum von etwa 10 mbar erreicht werden kann. Mit Hilfe eines Vakuumcontrollers (BüCHI I-100) und eines Belüftungsventils lässt sich ein beliebiger Druck im System auf 1 mbar genau einregulieren. Der Vakuumcontroller öffnet zum Evakuieren ein Magnetventil, das sich zwischen Siedegefäss und Vakuumpumpe befindet, und schliesst es nach Erreichen des Solldrucks. Steigt der Druck im System um einen bestimmten Wert über den Solldruck. öffnet der Controller das Ventil wieder (die minimal einstellbare Hysterese beträgt 1 mbar). Über ein Nadelventil lässt sich die Apparatur fein dosiert belüften. Ein Ballasttank (25 L Stahlflasche) macht das System unempfindlich gegen kurzzeitige Druckschwankungen, wie sie etwa bei Siedeverzügen oder bei Schwankungen der Pumpleistung aufgrund von Manipulationen am Nachbarplatz auftreten können. Den Kühlwasserfluss durch den Dimrothkühler regelt man mit dem Reduzierventil an der Mediensäule.

Der beim Sieden der Flüssigkeit im Kolben entstehende Dampf steigt in den wassergekühlten Kühler auf, kondensiert dort und tropft wieder in den Kolben. Schon nach kurzer Zeit stellt sich bei einem gewählten konstanten Druck ein Gleichgewicht im System ein, bemerkbar an einer



Fig. 8 Schema der zwei parallel von einer Vakuumpumpe versorgten Dampfdruck-Arbeitsplätze. Die Abkürzungen bedeuten: VP: Membranvakuumpumpe; A: Abscheider; C: Vakuumcontroller mit Druckanzeige; BV: Belüftungsventil; NV: Nadelventil; RV: Regelventil.



Ansicht der Fig. 9 Dampfdruckapparatur. A: Abscheider, BV: Belüftungsventil. C: Vakuumcontroller, DK: Dimrothkühler, HH: Heizhaube, HR: Heizregler, KW: Kühlwasser, RV: Regelventil. SG: Siedegefäss, T: Temperaturmessgerät, TE: Temperatursensor. Die Vakuumpumpe (VP) und der Ballasttank (BT) befinden sich ausserhalb des Bildes.

konstanten Siedetemperatur. Der Abscheider, ein Auffanggefäss, das zwischen Siedegefäss und Vakuumpumpe geschaltet ist, soll verhindern, dass bei einem allfälligen Siedeverzug Flüssigkeit in die Vakuumschläuche gelangt. Ein zweiter Abscheider befindet sich an der Vakuumpumpe.

2.2.2. Messung des Dampfdrucks reiner Stoffe

Sicherheit: Beim Experimentieren mit Apparaturen, die unter reduziertem Druck oder unter Überdruck stehen, liegt grundsätzlich eine potentielle Gefährdung durch Implosion bzw. Explosion und herumfliegende Glasteilchen vor. Jedes Arbeiten ohne aufgesetzte Schutzbrille ist in hohem Masse fahrlässig!

Viele im Labor (und in diesem Versuch benützte) Lösungsmittel sind brennbar und in bestimmten Mischungsverhältnissen mit Luft sogar explosiv. Informieren Sie sich über den Flammpunkt und die Explosionsgrenzen Ihrer Substanz. Merken Sie sich den Standort des Feuerlöschers im Labor und der Körperduschen im Korridor! Manipulationen am Siedegefäss sind wegen der heissen Laborheizhaube immer mit Vorsicht vorzunehmen (Verbrennungsgefahr für die Hände und Entzündungsgefahr für brennbare Flüssigkeiten!).

Reinigung: Bei allen Vakuumarbeiten ist Sauberkeit und sorgfältiges Arbeiten Voraussetzung zum Gelingen. Ein Dichten der Schliffverbindungen mit Schlifffett ist normalerweise nicht nötig; vor dem Zusammensetzen sind die Schliffverbindungen mit Aceton oder Ether und Linsoft vollständig von alten Fettresten zu befreien.

Nach Beendigung des Versuchs löst man den 2-Halskolben vorsichtig vom Dimrothkühler sowie den Temperatursensor vom 2-Halskolben und kippt Lösungsmittel und Siedesteinchen in die Entsorgungsstation. Wichtig: Eine Kontamination der untersuchten reinen Flüssigkeiten mit Wasser muss unbedingt vermieden werden, da sich die Siedeeigenschaften durch die Verunreinigung markant ändern würden. Deshalb dürfen die Apparaturteile nie mit Wasser gespült werden! Damit kein Wasser aus der feuchten Umgebungsluft an der kalten Spirale im Dimrothkühler kondensieren kann, verschliesst man bei abgenommenem 2-Halskolben den unten offenen Kühler während dieser Zeit stets mit Watte oder Linsoft. Viele reine Lösungsmittel sind hygroskopisch und nehmen Wasser aus der Umgebungsluft auf; Gefässe mit Lösungsmittel dürfen deshalb nicht offen stehen.

Funktionstest: Die sichere Bedienung der Siedeapparatur mit dem Controller muss zu Beginn eingeübt werden. Die Apparatur setzt man zunächst leer zusammen, d.h. noch ohne Flüssigkeit im 2-Halskolben. Dann schaltet man den Vakuumcontroller und die Pumpe ein und schliesst das Belüftungsventil. Am Controller wählt man einen Solldruck (z.B. 400 mbar) und die Hysterese (stets 1 mbar) und startet die Regelung. Sobald das Regelventil öffnet, wird die Siedeapparatur inkl. Ballasttank evakuiert, und solange der am Display angezeigte Druck im System höher ist als der Solldruck, hält der Controller das Regelventil geöffnet. Wird der Solldruck erreicht, schliesst das Regelventil. Damit der Druck im System sich gut einregelt, empfiehlt es sich, das Belüftungsventil stets ganz leicht offen zu halten.

Durch Eingabe eines neuen, *tieferen* Solldrucks wird dieser in kurzer Zeit eingestellt. Ein *höherer* Systemdruck kann nur durch Öffnen des Nadelventils am Belüftungsventil erreicht werden.

Zum Entlasten der Apparatur stellt man am Controller einen Druck ein, der über dem Umgebungsdruck liegt, und öffnet das Belüftungsventil. Da das Regelventil schliesst, wird der zweite Arbeitsplatz in seiner Funktion nicht beeinträchtigt. Die Membranvakuumpumpe soll erst nach vollständiger Belüftung beider Apparaturen abgestellt werden.

Messung: Den 2-Halskolben der Siedeapparatur füllt man etwa halbvoll (50–100 mL) mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. Man achte auf die Verwendung möglichst reiner Flüssigkeiten. Zur Vermeidung von Siedeverzügen gibt man einige ungebrauchte Siedesteinchen in den Kolben. Nun schliesst man den 2-Halskolben an den Dimrothkühler an und sichert ihn mit einer Schliff-klammer. Dann stellt man das Kühlwasser für den Kühler an und evakuiert das System durch Einstellen des Solldrucks am Controller in Schritten von 50 mbar, bis die Flüssigkeit zu sieden beginnt oder bis zu einem Druck von etwa 100 mbar.

Man beginnt nun, die Flüssigkeit mit kleiner Heizleistung bis zum Sieden zu erwärmen. Sobald die rückkondensierende Flüssigkeit stetig vom Kühler in den Kolben zurücktropft und die Temperatur konstant bleibt, notiert man die Siedetemperatur θ und den dazugehörenden Dampfdruck p_A . Durch Ändern des Solldrucks und leichtes Öffnen des Nadelventils erhöht man dann den Druck im System langsam, sodass die Flüssigkeit stets am Sieden bleibt. Nach einem Druckanstieg um etwa 30–50 mbar schliesst man das Nadelventil wieder. Wiederum wartet man die Einstellung des Gleichgewichts ab und notiert dann die neuen Werte von Siedetemperatur und Druck. Dieses Vorgehen wiederholt man, bis man bei Umgebungsdruck angelangt ist.

Um zu verifizieren, dass die Einstellung des Gleichgewichts unabhängig von der Evakuierungsreihenfolge ist, führt man die Messung an derselben Substanz nun bei schrittweise *abgesenktem* Druck durch. Dabei darf jeweils nur in kleinen Schritten evakuiert werden, da sonst die Flüssigkeit übermässig stark aufkocht und bis in die Saugleitung schiesst!

Es sollen mindestens zwei verschiedene reine Flüssigkeiten untersucht werden, typischerweise eine wenig polare oder aprotische Substanz (z.B. ein Kohlenwasserstoff) sowie eine polarprotische Substanz (z.B. ein Alkohol).

2.2.3. Auswertung der Messdaten

Von jeder untersuchten Flüssigkeit liegt nach der Messung ein Datensatz von Siedetemperaturen θ und -drücken p_A vor. Diese experimentelle Daten dienen dazu, die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks der Flüssigkeiten darzustellen und mit den Modellen von Clausius-Clapeyron und von Antoine zu beschreiben. Weiter bestimmt man mit der Clausius-Clapeyron-Dampfdruckformel die Normalsiedetemperaturen sowie die Verdampfungsenthalpien und -entropien der Flüssigkeiten. Die wichtigsten Schritte (vgl. Fig. 6) sind:

(a) Linearisierte Darstellung $\ln(p_A/1013 \text{ mbar})$ vs. 1/T entsprechend der Clausius-Clapeyron-Gleichung (18). Die Ausgleichsgerade bestimmt man mittels linearer Regression:

```
p <- c(...)
                                  # Messwerte Dampfdruck p_{\rm A} [mbar]
theta <- c(...)
                                  # Messwerte Siedetemperatur \theta [°C]
p0 <- 1013
                                  # Referenzdruck (Normaldruck) p_0 [mbar]
lnpp0 <- log(p/p0)
                                  # natürlicher Logarithmus von p/p_0
T <- theta + 273.15
                                  # Siedetemperatur T [K]
rezT <- 1/T
                                  # reziproke absolute Siedetemperatur, 1/T [K^{-1}]
model.CC <- lm(lnpp0 ~ rezT)</pre>
                                  # Clausius-Clapevron-Modell, Regression \ln(p/p_0) vs. 1/T
                                  # Regressionsanalyse anzeigen
print(summary(model.CC))
# Berechnung der Ausgleichsgeraden mit 95%-Vertrauensgrenzen und graphische Darstellung
rezT.c <- seq(from=1/350, to=1/280, length=200)
lnpp0.c <- predict(model.CC, list(rezT=rezT.c), interval="confidence")</pre>
matplot(rezT.c, lnpp0.c, type="l", lwd=c(2,0.5,0.5), lty="solid", col="black", las=1,
  xlab=expression((1/italic(T))*" / "*K^{-1}),
  ylab=expression("ln("*italic(p)[MeOH]/italic(p)[0]*")")
points(rezT, lnpp0, pch=21, bg="white") # Messdaten einzeichnen
```

Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden bestimmt man die Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H_A$ und ihr 95%-Vertrauensintervall. Wenn als Referenzdruck $p_0 = 1013$ mbar gewählt wurde, erhält man die Normalsiedetemperatur T_b aus der Nullstelle der Ausgleichsgerade:

rezTb <- approx(lnpp0.c[,1], rezT.c, 0)\$y # Nullstelle der Regressionsgerade interpolieren
Tb <- 1/rezTb # Normalsiedetemperatur</pre>

Die molare Verdampfungsentropie $\Delta_{\rm v} S_{\rm A}$ ergibt sich mit Gl. (27) aus $\Delta_{\rm v} H_{\rm A}$ und $T_{\rm b}$.

(b) Mit dem unter (a) verwendeten Regressionsmodell berechnet man durch Rücktransformieren die Clausius-Clapeyron-Dampfdruckkurve $p_A(\theta)$:

Zum Vergleich trägt man auch Literaturwerte in die graphische Darstellung ein.

(c) Die drei Konstanten A, B und C in der Antoine-Dampfdruckkurve in Gl. (26) bestimmt man mit einer nichtlinearen Ausgleichsrechnung:⁸

```
model.ANT <- nls(p ~ 10^(A-B/(theta+C)),  # Antoine-Dampfdruckformel
trace=TRUE,  # Iterationsschritte anzeigen
start=list(A=8, B=1300, C=220)  # Parameter-Startwerte sinnvoll wählen
)
print(summary(model.ANT))  # Regressionsanalyse anzeigen
theta.c <- seq(280, 350, 1)  # Berechnung der Ausgleichs-
p.c <- predict(model.ANT, list(theta=theta.c)) # Dampfdruckkurve</pre>
```

Um die Dampfdruckkurven aller untersuchten Flüssigkeiten gut miteinander vergleichen zu können, sollte man für die Graphiken gleiche Skalenbereiche wählen. Die Qualität der Kurvenanpassung des Clausius-Clapeyron- bzw. Antoine-Modells kann mit einer Darstellung der Residuen, d.h. der Abweichung der mit dem Modell berechneten Dampfdrücke von den experimentell gemessenen Dampfdrücken, gezeigt werden. Bei guter Übereinstimmung von Modell und Experiment sind die Residuen frei von einem systematischen Trend.⁹

2.2.4. Transiente Verdunstungskühlung

Unter Verdunsten versteht man den Übergang eines flüssigen Stoffs A (l) in die Gasphase A (g) unterhalb der Siedetemperatur. Das System befindet sich in einem Nichtgleichgewichtszustand: Der Partialdruck p_A des Stoffs ist kleiner als der Sättigungs- bzw. Gleichgewichtspartialdruck p_A^{eq} , wie er im Zustand des Siedens erreicht wird.

Die Verdunstungsrate, d.h. die pro Zeiteinheit aus der Flüssigkeit in die Gasphase übergehende Stoffmenge, ist abhängig von einer Reihe von Faktoren. Die wichtigsten sind:

- Temperatur bzw. Temperaturdifferenz zur Siedetemperatur
- Flüchtigkeit der Flüssigkeit
- Oberfläche der Flüssigkeit
- Zusammensetzung des Gasphase (insbesondere des Partialdrucks $p_{\rm A}$)
- Gasfluss über der Flüssigkeit

Die zur Verdunstung der Flüssigkeit erforderliche Energie stammt primär aus der Flüssigkeit selber. Diejenigen Flüssigkeitsteilchen, die eine (durch die Temperatur gegebene) gewisse Mindestenergie aufweisen, können den Flüssigkeitsverbund verlassen. Dadurch nimmt die mittlere Energie der Teilchen in der Flüssigkeit ab, was bedeutet, dass die Temperatur der Flüssigkeit abnimmt. Dies ist die Ursache der Verdunstungskühlung.¹⁰

Steht die verdunstende Flüssigkeit im thermischen Kontakt mit einer wärmeren Umgebung, so findet ein Wärmetransport aus der Umgebung in die Flüssigkeit statt (Konvektion). Letztlich wird beim Verdunsten somit Wärme aus der Umgebung via den Phasenübergang in die

⁸Natürlich kann man die Clausius-Clapeyron-Dampfdruckkurve in (b) ebenfalls mittels nichtlinearer Regression bestimmen.

 $^{^9\}mathrm{Vgl.}$ dazu Seite 635 im Anhang AAuswertungvon Messdaten.

¹⁰Die Verdunstungskühlung spielt bei vielen Vorgängen eine wichtige Rolle, z.B. beim globalen Wasseraustausch zwischen Gewässern und Atmosphäre, beim Schwitzen und Hecheln, beim passiven Kühlen von Flüssigkeiten in wasserdurchlässigen Tongefässen, beim Trocknen von Wäsche usw. Der Effekt wird auch zur energiesparenden technischen Kühlung ausgenützt.



Fig. 10 Ansicht der TREVAC-Apparatur zur Messung der transienten Verdunstungskühlung. Der Messzellenblock befindet sich auf der Oberseite des Gehäuses rechts neben dem Messcomputer; die weiteren Geräte dienen der Gasregelung (hinten links) und der Thermostatisierung (hinten Mitte). *Rechts:* Schnitt durch eine Messzelle (schematisch). Die Pfeile deuten das Durchströmen des Gases durch den thermostatisierten Metallblock (grau) an. Ein Tropfen der flüssigen Probe wird mit einer Mikroliterspritze von oben durch die Bohrung bei Z auf das Gehäuse des Temperatursensors S aufgebracht.

Gasphase überführt. Wenn aus der Umgebung weniger Wärme an die Flüssigkeit nachgeliefert wird als von jener zur Verdunstung aufgewendet wird, sinkt die Temperatur der Flüssigkeit und ihrer lokalen Umgebung. Da der (l)/(g)-Phasenübergang mit einem relativ grossen Energieumsatz verknüpft ist, kann die Verdunstungskühlung bei hoher Verdunstungsrate zu einer grossen Temperaturabnahme führen.¹¹

Bestimmung der Verdampfungsenthalpie mit der TREVAC-Messapparatur

In diesem Versuch wird aus dem Temperaturverlauf einer Oberfläche, auf der ein Flüssigkeitstropfen verdunstet, die Verdampfungsenthalpie der Flüssigkeit bestimmt. Es handelt sich dabei um ein sog. *Relaxationsexperiment*. Bei einem solchen Experiment wird das System, das sich in einem stationären (zeitunabhängigen) Zustand befindet, durch eine kurzzeitige äussere Störung aus der Gleichgewichtslage gebracht. Die Auslenkung wird durch eine geeignete Messgrösse beobachtet. Nach der Störung relaxiert die Auslenkung wieder in den ursprünglichen Zustand zurück. Im vorliegenden Experiment ist die Störung der applizierte Flüssigkeitstropfen; die Messgrösse ist die Temperatur der Oberfläche. Da die dabei umgesetzten Wärmen nicht absolut gemessen werden, erhält man die Verdampfungsenthalpien aus Vergleichsmessungen relativ zu einer Standardsubstanz, die unter denselben Bedingungen untersucht wird.

¹¹Gibt man etwas Flüssigkeit auf die Hautoberfläche und bläst leicht Atemluft darüber, spürt man sofort eine Abkühlung der Haut, die im Fall von Ether oder Isopropanol (beide leicht flüchtig) stärker ist als bei Wasser oder gar Öl (weniger flüchtig).

Methode und Apparatur

Die TREVAC-Apparatur¹² (Fig. 10) zur Untersuchung der Verdunstungskühlung besteht aus einem Aluminium-Metallblock mit vier separaten Messzellen. Der Block wird mit zirkulierendem Wasser aus einem LAUDA Ecoline 103 Thermostaten auf der einstellbaren Temperatur T_0 gehalten. Nachdem das Gleichgewicht erreicht ist, schwankt die Temperatur um weniger als ± 0.01 K. Jede Messzelle enthält einen hochempfindlichen Temperatursensor (Halbleiterwiderstand NATIONAL LM 35), der sich in thermischem Kontakt zum Metallblock befindet. Durch eine horizontale Bohrung im Metallblock strömt kontinuierlich thermostatisiertes Stickstoffgas (Temperatur ebenfalls T_0) über die Sensoren nach aussen. Der Stickstoffstrom forciert die Verdunstungsgeschwindigkeit, indem er dem Flüssigkeitstropfen Wärme zuführt und die verdunstete Substanz abführt. Regelventile sorgen dafür, dass der schwache Gasstrom mit gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit über die Temperatursensoren streicht. Das Messprogramm des Laptops erfasst über einen Analog/Digital-Wandler (ADC, 23 bit) die Temperatur in einem wählbaren Zeitabstand und stellt diese graphisch am Bildschirm dar. Am Ende des Experiments werden die gemessenen t. T-Werte für die weitere Verarbeitung in einer Textdatei gespeichert. Dank der hohen Temperaturauflösung der Apparatur (besser als 0.001 K) können auch sehr geringe Temperaturänderungen registriert werden.



Fig. 11 Transiente Verdunstungskühlung: Simulierte Zeit-Temperatur-Profile T(t) beim Verdunsten von verschieden stark flüchtigen Flüssigkeitstropfen mit identischen Verdunstungswärmen. In der Reihenfolge 1, 2, 3, 4 nimmt die Flüchtigkeit ab. Die Temperatur des Sensors mit der Flüssigkeit sinkt unmittelbar nach dem Auftragen (scharfer Knick nach unten), erreicht ein Minimum und kehrt nach dem vollständigen Verdunsten wieder auf den Ausgangswert T_0 zurück. Das grau markierte Peakintegral A ist proportional zur Verdunstungswärme des Flüssigkeitstropfens 3.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit einer Mikroliterspritze (HAMILTON 801 RN) durch eine kleine Bohrung auf das Gehäuse des Sensors gegeben. Für eine Messung genügt ein sehr geringes Volumen, typischerweise nur 5 µL. Während der Verdunstung entzieht der Flüssigkeitstropfen dem Sensorgehäuse Wärme, wodurch sich dieses abkühlt (Fig. 11). Sobald die Flüssigkeit vollständig verdunstet ist, erhöht sich die Temperatur des Sensors wieder bis zur Anfangstemperatur, da aus dem thermostatisierten Zellenblock Wärme in das Sensorgehäuse nachfliesst. Die maximale Auslenkung ΔT aus der Gleichgewichtslage beträgt typischerweise etwa 0.5–2 K, bevor sie wieder auf null relaxiert.

¹²Das Kürzel TREVAC steht für transient evaporative cooling (vorübergehende Verdunstungskühlung). Die Apparatur ist eine LPC-Eigenentwicklung.

Bei gleichbleibenden apparativen Parametern (Metallblocktemperatur, Gasfluss) ist das Peakintegral A, d.h. das Integral

$$A = \int_{\text{Peak}} (T(t) - T_0) \, \mathrm{d}t = \int_{\text{Peak}} \Delta T(t) \, \mathrm{d}t \quad , \tag{28}$$

proportional zur Verdampfungswärme $Q_{\rm v}$, welche die Flüssigkeit aufgenommen hat:

$$A = k Q_{\rm v} = k n \Delta_{\rm v} H \quad . \tag{29}$$

n ist die Stoffmenge und $\Delta_{\rm v} H$ die molare Verdampfungsenthalpie der Flüssigkeit bei der Messtemperatur. Konstruktion und Bedienung der Apparatur sollen einen für alle Messungen konstanten Proportionalitätsfaktor k sicherstellen. Die Gültigkeit der Beziehung (29) zeigt Fig. 12, wo das Peakintegral A in Abhängigkeit von der Verdampfungswärme $Q_{\rm v}$ aufgetragen ist. A ist proportional sowohl zur Stoffmenge n als auch zur molaren Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\rm v} H$. Da bei gegebenem Probenvolumen Stoffe mit geringer molarer Masse grössere Probemengen ergeben als Stoffe mit hoher molarer Masse, fallen die Peakintegrale bei Ersteren grösser aus.

Mit (29) folgt für das Verhältnis der Peakintegrale zweier Flüssigkeiten A und B

$$\frac{A_{\rm A}}{A_{\rm B}} = \frac{n_{\rm A}}{n_{\rm B}} \frac{\Delta_{\rm v} H_{\rm A}}{\Delta_{\rm v} H_{\rm B}} \quad , \tag{30}$$

wobei der unbekannte Faktor k eliminiert wird. Im Experiment wird aus praktischen Gründen immer ein festgelegtes und gleichbleibendes Volumen V an Probenflüssigkeit eingesetzt. Mit $n = m/M = \rho V/M$ (Masse m, molare Masse M, Dichte ρ) folgt für das Verhältnis der Verdampfungsenthalpien zweier Flüssigkeiten

$$\frac{\Delta_{\rm v}H_{\rm A}}{\Delta_{\rm v}H_{\rm B}} = \frac{\rho_{\rm B}}{\rho_{\rm A}}\frac{M_{\rm A}}{M_{\rm B}}\frac{A_{\rm A}}{A_{\rm B}} \quad . \tag{31}$$



Fig. 12 Überprüfung der Gültigkeit von Gl. (29): Peakintegral A in Abhängigkeit von der Verdampfungswärme Q_v . (*E. Meister*, PCP, 2013). *Links*: Injektion verschiedener Probenvolumina V derselben Flüssigkeit (Methanol): A ist proportional zu V bzw. zur Probenmenge n. *Rechts*: Injektion gleicher Volumina von verschiedenen Flüssigkeiten: A ist proportional zur Verdampfungswärme $Q_v = \rho V \Delta_v H^{\circ}/M$.

2.2. Experiment



Fig. 13 Experimentelles Zeit-Temperatur-Profil T(t) bei der Verdunstung von jeweils 5 µL Methanol (drei aufeinanderfolgende Messungen). Bei eingeübter Injektionstechnik sind die Signalformen und -flächen sehr gut reproduzierbar. Die Fläche eines Peaks (hier grau eingefärbt) zwischen zwei Integrationsgrenzen (gestrichelte Geraden) ermittelt man durch numerische Integration.

Die Dichten der untersuchten Flüssigkeiten bestimmt man in einer separaten Messung oder man übernimmt sie aus Literaturquellen (vgl. auch die Tabelle auf Seite 688).

Voraussetzung für auswertbare Zeit-Temperatur-Profile T(t) ist, dass die Apparatur gut equilibriert sein muss. Ein konstanter Gasfluss, eine vernachlässigbare Temperaturdrift sowie eine reproduzierbare Injektionstechnik sind äusserst wichtig. Die Temperatur T_0 des Messzellenblocks wird am Thermostaten so eingestellt, dass die Substanz schnell verdunstet und ein gut messbarer Temperaturabfall ΔT mit guter anschliessender Relaxation registriert wird. T_0 soll normalerweise mindestens 30–40 K tiefer als der Siedepunkt der tiefstsiedenden Flüssigkeit sein. Während einer Messkampagne mit verschiedenen Flüssigkeiten dürfen die Geräteeinstellungen nach der Optimierung nicht mehr geändert werden.

Ein Intervall von 0.3 s zwischen aufeinanderfolgenden Datenwerten ist auch bei schnell verdunstenden Flüssigkeiten meist ausreichend. Es ist wichtig, dass man vor der Injektion und nach der Relaxation genügend lange die Basislinie bei T_0 misst, damit die Signalauslenkung vollständig erfasst wird. Für die spätere Berechnung der Peakintegrale speichert man die Messdaten ab.

Um ein gleichbleibendes Flüssigkeitsvolumen optimal reproduzierbar auf den Sensor aufzubringen, spült man die Mikroliterspritze zunächst durch mehrmaliges Aufziehen und Ausstossen der Flüssigkeit. Dann zieht man langsam (um Blasenbildung in der Spritze zu vermeiden) etwa 10 μ L Flüssigkeit auf, legt die Dosierlehre für das gewünschte Volumen (5 μ L) an den Spritzenstempel und stösst diesen bis zum Anschlag an der Dosierlehre nach vorne. Die an der Kanüle ausgetretene Flüssigkeit streift man ab, zieht dann den Spritzenstempel und die verbleibende Probenflüssigkeit wieder nach hinten in den Kolben und entfernt die Dosierlehre. Mit dem Zurückziehen des Spritzenstempels sorgt man dafür, dass in der Kanüle keine Flüssigkeit mehr verbleibt, die beim nachfolgenden Injektionsvorgang unkontrolliert vorzeitig herausfliessen könnte. Dann führt man die Kanüle senkrecht durch die Bohrung und setzt sie leicht auf den Sensor auf. Die Flüssigkeit wird nun zügig ausgestossen und die Spritze sofort wieder aus der Öffnung gezogen.¹³

¹³In der Gaschromatographie ist diese Injektionstechnik unter der Bezeichnung hot needle technique bekannt.

Bei der Bestimmung der Verdampfungsenthalpie mit der TREVAC-Apparatur handelt es sich um eine Vergleichs- oder Relativmessung, d.h., die Verdampfungsenthalpie einer Testflüssigkeit L wird relativ zur Verdampfungsenthalpie einer Referenzflüssigkeit Ref bestimmt. Als Referenz verwendet man Methanol, das bei gegebenem Probenvolumen aufgrund seiner geringen molaren Masse eine relativ grosse Probemenge und damit ein grosses Peakintegral ergibt.

Die Flüssigkeiten Ref und L müssen beide mehrmals, mindestens aber $3\times$, unter identischen Bedingungen gemessen werden, damit eine statistisch verlässliche Resultatangabe gemacht werden kann. Aus den einzelnen Peakintegralen bestimmt man für die Referenz- und die Testflüssigkeit die Mittelwerte von S_{Ref} und von S_{L} sowie deren Standardabweichungen. Die Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H_{\text{L}}$ der Flüssigkeit L erhält man gemäss

$$\Delta_{\rm v} H_{\rm L} = \underbrace{\Delta_{\rm v} H_{\rm Ref} \frac{\rho_{\rm Ref}}{M_{\rm Ref}} \frac{M_{\rm L}}{\rho_{\rm L}}}_{f_{\rm Ref/L}} \cdot \frac{A_{\rm L}}{A_{\rm Ref}} = f_{\rm Ref/L} \cdot \frac{A_{\rm L}}{A_{\rm Ref}} \quad . \tag{32}$$

Für ein gegebenes Paar von Referenz- und Testflüssigkeit ist der Faktor $f_{\text{Ref}/\text{L}}$ durch eigene Messungen oder Literaturdaten zu den Stoffgrössen festgelegt.¹⁴ Das Vertrauensintervall für die Verdampfungsenthalpie der Testflüssigkeit erhält man über eine Fehlerfortpflanzungsrechnung.

Das folgende R-Skript liest die gemessenen Daten ein, stellt das Zeit-Temperatur-Profil T(t) graphisch dar und bestimmt nach der Trapezmethode die Fläche zwischen der Temperaturkurve und der horizontalen Basislinie in einem wählbaren Zeitbereich (hier von 110–160 s). Das Ergebnis zeigt Fig. 13.

```
Messdaten <- read.table("aceton.dat")
                                             # Messdaten aus Datei einlesen
Zeit <- Messdaten[,1]</pre>
                                             # erste Kolonne: Zeit t
Temp <- Messdaten[,2]
                                             # zweite Kolonne: Temperatur T
                                             # graphische Darstellung der Messdaten
plot(Zeit, Temp,
  type="o", pch=16, cex=0.6, las=1,
  xlab=expression("Zeit "*italic(t)*" / s"),
  ylab=expression("Temperatur "*theta*" / "*degree*"C")
Index.Bereich <- which(Zeit>110 & Zeit<160) # Integrationsbereich [s] wählen
t <- Zeit[Index.Bereich]
                                              # Zeit im Integrationsbereich
theta <- Temp[Index.Bereich]
                                              # Temperatur im Integrationsbereich
theta0 <- theta[1]
                                              # Anfangstemperatur
A <- 0
                                              # Integration nach der Trapezmethode
for ( i in 1:(length(t)-1) ) {
  A <- A + ((theta[i]+theta[i+1])/2-theta0) * (t[i+1]-t[i])
abline(v=range(t), lty=2)
                                              # gewählten Bereich markieren im Plot
mtext(side=3, line=1, sprintf("Peakintegral A = %.3f K s", A)) # Resultat
polygon(c(t,rev(t)), c(theta,0*theta+theta0), col="gray85")
                                                                  # Peakfläche
```

Beispiel Mit den Flüssigkeiten Methanol und Cyclohexan wurden je drei TREVAC-Messungen durchgeführt und aus Zeit-Temperatur-Profilen die Peakintegrale A (Betragswerte) bestimmt.

Substanz	$M \ / \ \mathrm{g \ mol}^{-1}$	$\rho \; / \; {\rm g \; cm^{-3}}$	Peak integrale $A \; / \; {\rm K \; s}$
Methanol	32.04	0.7914	49.518, 49.963, 49.399
Cyclohexan	84.16	0.7785	15.793, 15.967, 15.597

¹⁴Die Verdampfungsenthalpie von Methanol bei 25 °C beträgt 37.43 kJ mol⁻¹ (D.R. Lide (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition, CRC Press, Boca Raton, 2003). Weitere Daten siehe Seite 688. Zur Auswertung dieser Daten berechnet man zunächst von beiden Flüssigkeiten die Mittelwerte der Peakintegrale und ihre Standardfehler: ${}^{15}A_{\text{Ref}} = 49.63(17) \text{ K s}$ und $A_{\text{L}} = 15.79(11) \text{ K s}$.

Mit Methanol als Referenz
substanz ($\Delta_{\rm v} H_{\rm Ref} = 37.43 \ \rm kJ \, mol^{-1})$ ergibt sich mit Gl. (32) der Mittelwert
 $\Delta_{\rm v} H_{\rm L}$ der Verdampfungsenthalpie von Cyclohexan. Natürlich wirken sich die Unsicherheiten der Peak
integrale sowohl von Cyclohexan als auch der Referenz
substanz Methanol auf die Unsicherheit der Verdampfungsenthalpie von Cyclohexan aus. Den Standardfehler
 $s_{\Delta_{\rm v} H_{\rm L}}$ dieses Mittelwerts berechnet man mittels Fehlerfortpflanzung über die Beziehung

$$\left(\frac{s_{\Delta_{\rm v}H_{\rm L}}}{\Delta_{\rm v}H_{\rm L}}\right)^2 = \left(\frac{s_{A_{\rm L}}}{A_{\rm L}}\right)^2 + \left(\frac{s_{A_{\rm Ref}}}{A_{\rm Ref}}\right)^2 \tag{33}$$

Daraus folgt das Resultat mit 95%-Vertrauensbereich: $\Delta_v H_L = 31.8 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Literatur

- [1] G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [2] G. Kortüm, H. Lachmann, Einführung in die chemische Thermodynamik, 7. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1981.
- [3] H.D. Baehr, Thermodynamik, Springer-Verlag, Berlin, 1962.
- [4] H.-D. Försterling, H. Kuhn, Praxis der Physikalischen Chemie, 2. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985.
- [5] D.P. Shoemaker, C.W. Garland, J.W. Nibler, *Experiments in Physical Chemistry*, 6th ed., McGraw-Hill, New York, 1996.
- [6] F. Daniels, J.W. Williams, P. Bender, R.A. Alberty, C.D. Cornwell, *Experimental Physical Chemistry*, 6th ed., McGraw-Hill, New York, 1962.
- [7] G.W. Thomson, The Antoine Equation for Vapor-Pressure Data, Chem. Rev. 38 (1946) 1.
- [8] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987.
- [9] G.W. Thomson, D.R. Douslin, Determination of Pressure and Volume, in: A. Weissberger, B.W. Rossiter, Physical Methods of Organic Chemistry, Vol. I, Part V, Chapter II, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- [10] H. Kienitz, Bestimmung des Dampfdrucks, in: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band III, Teil 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.
- [11] D.G. Miller, Estimating Vapor Pressures A Comparison of Equations, Ind. Eng. Chem. 56 (1964) 46.
- [12] S.W. Tobey, Vapour Pressure Apparatus, J. Chem. Educ. 35 (1958) 352.

¹⁵Zur Angabe der Standardfehler von Zwischenwerten mittels Klammerschreibweise siehe Seite 625.

Datensammlungen:

- [13] J.R. Rumble (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 101st ed., CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, 2020.
- [14] J.A. Dean (ed.), Lange's Handbook of Chemistry, 13th ed., McGraw-Hill, New York, 1985.
- [15] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, The Properties of Gases and Liquids, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987.
- [16] T. Boublík, V. Fried, E. Hála, The Vapour Pressures of Pure Substances, Elsevier Scientific Publ. Comp., Amsterdam, 1973.
- [17] B.J. Zwolinski, R.C. Wilhoit, Handbook of Vapour Pressures and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds, Publ. No. 101, Thermodynamics Research Center, Texas A&M University, College Station, 1971.
- [18] V. Majer, V. Svoboda, H.V. Kehiaian, Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation, IUPAC Chemical Data Series No. 32, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1985.
- [19] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, The Properties of Gases and Liquids, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987.
- [20] P.J. Linstrom and W.G. Mallard (eds.), NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, https://doi.org/10.18434/T4D303, (6.12.2021).

Kapitel 3

Siedediagramm

Die Kenntnis der beim Sieden einer flüssigen Mischung sich einstellenden Gleichgewichtszustände bildet die Grundlage zum Verständnis der Destillation und Rektifikation. Es stellt sich dabei die Aufgabe, die Zusammensetzungen der Flüssigkeit und des Dampfs bei einer gegebenen Siedetemperatur und einem gegebenem Druck zu bestimmen. Die sich daraus ergebenden Siedediagramme sind sowohl für den Laborbetrieb als auch für industrielle Prozesse von herausragender Bedeutung. Die Herstellung flüssiger Treibstoffe beispielsweise führt über Destillier- und Rektifizierapparaturen, zu deren Konstruktion und Dimensionierung die Siedeeigenschaften der zu trennenden Mischung eine wichtige Grundlage bildet.

Im Versuch Siede
diagramm untersucht man das Gleichgewicht zwischen der Flüssigphase und der Gasphase von Zweistoff
systemen bei konstantem Druck. Für ein derartiges System mit
K=2 Komponenten und P=2 Phasen beträgt die Zahl
F der unabhängig variierbaren intensiven Zustandsvariablen (Freiheitsgrade) nach der Gibbschen Phasenregel
F=2. Der Gleichgewichtszustand eines siedenden Zweistoffsystems ist somit durch zwei
 Variablen festgelegt. So hat beispielsweise eine flüssige Mischung mit gegebener Zusammensetzung bei einem gegebenen Druck eine festgelegte Siedetemperatur und eine ganz bestimmte Dampfzusammensetzung. Diese Abhängigkeiten kommen in sog. Siede- und Gleichgewichtsdiagrammen zum Ausdruck; aus ihnen lassen sich wichtige Eigenschaften der siedenden und kondensierenden Mischungen sofort ablesen.

Gegenstand der Untersuchung in diesem Experiment sind sowohl "ideale" als auch "nichtideale" Systeme. Die Gleichgewichtszustände einer siedenden idealen Mischung lassen sich, wenn zwischen diesen Stoffen keine Wechselwirkungen auftreten, aus wenigen Eigenschaften der reinen Stoffe berechnen. Die Aktivität eines bestimmten Stoffs in der Mischung ist in diesem Fall nur von der Konzentration dieses Stoffs abhängig. Bei vielen realen Systemen führen jedoch zwischenmolekulare Wechselwirkungen dazu, dass sich die Konzentrationen aller Stoffe in der Mischung auf die Aktivität eines bestimmten Stoffs auswirken. Oft führt das zum Auftreten sog. Azeotrope, Mischungen, die wie ein reiner Stoff sieden und einen Dampf derselben Zusammensetzung ergeben, und die deshalb durch Destillieren nicht getrennt werden können. Solche nichtideale Mischungen können approximativ beschrieben werden, wenn man für die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitäten modellhafte Annahmen macht. Die Parameter, die ein solches Modell enthält, bestimmt man aus den experimentell ermittelten Zusammensetzungen der beiden im Gleichgewicht stehenden Phasen. Dazu sind die Messung des Brechungsindexes oder die gaschromatographische Analyse gut geeignete Methoden.

3.1. Theoretische Grundlagen

3.1.1. Die Phasenregel für ein 2-Phasen-2-Komponenten-System

Das untersuchte geschlossene System ist in Fig. 1 schematisch skizziert. In einem Kolben befindet sich eine flüssige binäre Mischphase (l), welche zwei flüchtige Stoffe 1 und 2 in den Molenbrüchen $x_1^{(1)}$ und $x_2^{(1)}$ enthält. Im Gleichgewicht mit dieser Flüssigphase steht die Gasphase (g) mit den beiden Stoffen in den Molenbrüchen $x_1^{(g)}$ und $x_2^{(g)}$ bei der Temperatur *T*. Das System verhalte sich isobar, d.h., es wird ein konstanter Druck *p* aufrechterhalten.



Fig. 1 Schematische Darstellung des geschlossenen Systems aus einer homogenen binären Flüssigmischphase (unten) und einer mit ihr im Gleichgewicht stehenden Gasmischphase (oben). Das Experiment wird bei konstantem Druck (isobar) durchgeführt.

Zur Charakterisierung des Systems in Fig. 1 sind neben den erwähnten Molenbrüchen noch die Zustandsvariablen p und T geeignet. Für dieses System ergibt die Phasenregel zwei Freiheitsgrade, d.h., es können zwei intensive Zustandsvariablen unabhängig voneinander verändert werden, ohne dass sich die Anzahl der Phasen ändert. Fixiert man diese zwei Variablen auf bestimmte Werte, sind dadurch alle übrigen Zustandsvariablen festgelegt. Bei isobaren Bedingungen (p fixiert) ergibt eine Flüssigkeit mit gewählter Zusammensetzung ($x_1^{(l)}$ fixiert) eine ganz bestimmte Siedetemperatur T und eine Dampfphase mit ganz bestimmter Zusammensetzung $x_1^{(g)}$. Die gegenseitige Abhängigkeit dieser Grössen ist Gegenstand der Untersuchungen in diesem Experiment.

3.1.2. Ideale Zweiphasensysteme

ŀ

3.1.2.1. Berechnung des idealen Phasengleichgewichts bei konstantem Druck

Der Zusammenhang zwischen den Dampf- und Flüssigkonzentrationen kann für Mehrkomponentensysteme mit dem chemischen Potential der Stoffe und thermodynamischen Beziehungen berechnet werden. Das chemische Potential eines Stoffs A_i in der gasförmigen und in der flüssigen Mischphase wird in idealen Systemen beschrieben durch

$$\mu_i^{(l)}(p, T, x_i^{(l)}) = \mu_i^{(l)*}(p, T) + RT \ln a_i^{(l)}$$
(1)

$$\mu_i^{(g)}(p, T, x_i^{(g)}) = \mu_i^{(g)*\oplus}(T) + RT \ln a_i^{(g)} \quad .$$
(2)

 $\mu_i^{(1)*}$ ist das chemische Potential des reinen flüssigen Stoffs bei der Temperatur T und dem Druck p, und $\mu_i^{(1)*\circ}$ das chemische Standardpotential des reinen gasförmigen Stoffs bei der Temperatur T und dem Druck $p^{\circ} = 1$ bar. $a_i^{(1)}$ und $a_i^{(g)}$ sind die Aktivitäten des Stoffs A_i in den beiden Phasen. In idealen Systemen gilt:

$$a_i^{(1)} = x_i^{(1)}$$
 und $a_i^{(g)} = \frac{p_i}{n^{\Phi}}$. (3)

3.1. Theoretische Grundlagen

Der Partialdruck p_i ist definiert durch

$$p_i = p \, x_i^{(g)} \quad . \tag{4}$$

Damit folgt

$$\mu_i^{(1)}(p, T, x_i^{(1)}) = \mu_i^{(1)*}(p, T) + RT \ln x_i^{(1)}$$
(5)

$$\mu_i^{(g)}(p, T, x_i^{(g)}) = \mu_i^{(1)*\Theta}(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^{\Theta}} = \mu_i^{(1)*\Theta}(T) + RT \ln \frac{p}{p^{\Theta}} + RT \ln x_i^{(g)} \quad .$$
(6)

Im Phasengleichgewicht hat der Stoff A_i in beiden Phasen dasselbe chemische Potential:

$$\mu_i^{(l)}(p, T, x_i^{(l)}) = \mu_i^{(g)}(p, T, x_i^{(g)}) \quad .$$
(7)

Da $T \neq 0$ ist, gilt auch

$$\frac{\mu_i^{(l)}(p,T,x_i^{(l)})}{T} = \frac{\mu_i^{(g)}(p,T,x_i^{(g)})}{T} \quad . \tag{8}$$

Wechselt das geschlossene System aus einem Gleichgewichtszustand in einen anderen Gleichgewichtszustand, so gilt für die totalen Differentiale

$$d\left(\frac{\mu_i^{(l)}(p,T,x_i^{(l)})}{T}\right) = d\left(\frac{\mu_i^{(g)}(p,T,x_i^{(g)})}{T}\right) \quad .$$
(9)

Für isobare Zustandsänderungen verschwindet die partielle Ableitung nach p, und die partiellen Ableitungen nach T und x_i ergeben für die beiden Phasen

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{(1)*}(p,T)}{T} \right)_p dT + R d \ln x_i^{(1)} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{(g)*\oplus}(T)}{T} \right)_p dT + R d \ln x_i^{(g)} \quad .$$
(10)

Das chemische Potential μ_i^* eines reinen Stoffs ist gleich seiner molaren freien Enthalpie $G_{i,m}^*$. Daraus folgt mit der Definition G = H - TS

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^*}{T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_{i,\mathrm{m}}^*}{T}\right)_p = -\frac{H_{i,\mathrm{m}}^*}{T^2} \quad . \tag{11}$$

und eingesetzt in die totalen Differentiale

$$-\frac{H_{i,\mathrm{m}}^{(\mathrm{l})*}}{T^2}\,\mathrm{d}T + R\,\mathrm{d}\ln x_i^{(\mathrm{l})} = -\frac{H_{i,\mathrm{m}}^{(\mathrm{g})*\ominus}}{T^2}\,\mathrm{d}T + R\,\mathrm{d}\ln x_i^{(\mathrm{g})} \tag{12}$$

und nach Trennung der Variablen

$$d\ln\left(\frac{x_i^{(g)}}{x_i^{(l)}}\right) = \frac{H_{i,m}^{(g)^{*\oplus}} - H_{i,m}^{(l)^{*}}}{RT^2} dT \quad .$$
(13)

Die Differenz $H_{i,\mathrm{m}}^{(\mathrm{g})*\odot} - H_{i,\mathrm{m}}^{(\mathrm{l})*}$ der molaren Enthalpien des reinen Stoffs A_i in den beiden Phasen ist die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\mathrm{v}}H_i$ von A_i. Sie entspricht der Wärme, die bei der Verdampfung von 1 mol des reinen Stoffs A_i bei konstantem Druck aufgenommen wird.

3-Siedediagramm

Die Integration der Differentialgleichung (13) zwischen den Grenzen des reinen Zustands ($x_i^{(l)} = 1, x_i^{(g)} = 1, T = T_i^*$ und der Mischphase ($x_i^{(l)}, x_i^{(g)}, T$) ergibt:

$$\ln\left(\frac{x_i^{(g)}}{x_i^{(l)}}\right) = \frac{\Delta_v H_i}{R} \left(\frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T}\right) \quad . \tag{14}$$

Bei der Integration wurde angenommen, dass die Verdampfungsenthalpie unabhängig von der Temperatur ist. Die Gleichung (14) beschreibt für das betrachtete ideale System den Zusammenhang zwischen der Siedetemperatur (Gleichgewichtstemperatur) T und dem Verhältnis der Molenbrüche in der Flüssigphase (1) und Dampfphase (g) bei konstantem Druck. T_i^* bezeichnet die Siedetemperatur des reinen Stoffs A_i . Die Beziehung (14) gilt für jeden in der Mischung und in beiden Phasen vorkommenden Stoff A_i .

Zusammenhang mit der Van't Hoff-Gleichung

Der Phasenübergang des Stoffs \mathbf{A}_i zwischen den flüssigen und gasförmigen Mischphasen kann auch als Gleichgewichtsreaktion

$$\mathbf{A}_{i}\left(\mathbf{l}\right) = \mathbf{A}_{i}\left(\mathbf{g}\right) \tag{15}$$

geschrieben werden. Die Gleichgewichtskonstante K_i für diesen Prozess lautet mit den thermodynamischen Konventionen für die idealen Aktivitäten a_i

$$K_{i} = \frac{a_{i}^{(g)}}{a_{i}^{(l)}} = \frac{p_{i}/p^{\oplus}}{x_{i}^{(l)}} = \frac{p}{p^{\oplus}} \frac{x_{i}^{(g)}}{x_{i}^{(l)}} \quad .$$
(16)

Die Temperaturabhängigkeit einer Gleichgewichtskonstante K einer beliebigen Reaktion bei konstantem Druck wird durch die Van't Hoff-Gleichung

$$\left(\frac{\partial \ln K(T)}{\partial (1/T)}\right)_p = -\frac{\Delta_r H^{\diamond}}{R}$$
(17)

beschrieben. Im vorliegenden Fall ergibt sich mit $\Delta_r H^{\oplus} = \Delta_v H_i$ nach Separation der Variablen

$$d\ln\left(\frac{x_i^{(g)}}{x_i^{(l)}}\frac{p}{p^{•}}\right) = -\frac{\Delta_v H_i}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad . \tag{18}$$

Die bestimmte Integration, ausgehend vom reinen Zustand mit $x_i^{(l)} = x_i^{(g)} = 1$ bei T_i^* und unter Annahme einer temperaturunabhängigen Verdampfungsenthalpie, ergibt

$$\ln\left(\frac{x_i^{(g)}}{x_i^{(f)}}\right) = \frac{\Delta_v H_i}{R} \left(\frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T}\right) \quad , \tag{19}$$

in Übereinstimmung mit Gl. (14).

3.1.2.2. Phasendiagramme idealer Zweiphasensysteme

Zur Beschreibung eines 2-Phasen-2-Komponenten-Systems sind neben der Temperatur und dem Druck noch zwei weitere Zustandsvariablen notwendig, nämlich die Angabe der Zusammensetzung in den beiden Phasen. Phasendiagramme für Zweikomponentensysteme sind demnach mehrdimensional mit den Achsen $(p, T, x^{(1)}, x^{(g)})$. Zur Darstellung wählt man zweckmässigerweise geeignete Projektionen entlang einer dieser Achsen, indem jeweils eine Zustandsvariable konstant gehalten wird. Die verbleibenden Zustandsvariablen können dann gegeneinander als Funktionen aufgetragen werden. Bei isobaren Bedingungen (p = konst.), wie sie in diesem Versuch gelten, kann gemäss Phasenregel noch eine Zustandsvariable frei gewählt werden, und es ergeben sich auf diese Weise die folgenden Diagramme:

- SiedekurveTvs. $x_1^{(l)}:$ Siedetemperatur der Flüssigkeit als Funktion der Zusammensetzung der Flüssigphase
- Kondensations- oder Taukurve T vs. $x_1^{(g)}$: Kondensationstemperatur des Dampfs als Funktion der Zusammensetzung der Flüssigphase
- Gleichgewichtsdiagramm $x_1^{(g)}$ vs. $x_1^{(l)}$: Zusammensetzung der Dampfphase als Funktion der Zusammensetzung der Flüssigphase

Die Siede- und die Kondensationskurve werden gemeinsam im *Siedediagramm* dargestellt. Mit diesen Diagrammen können Aspekte des Siedegleichgewichts diskutiert und verschiedene Systeme gut miteinander verglichen werden.

Es gilt die Konvention, dass man mit dem Index 1 die leichter siedende Komponente, d.h. diejenigen mit der tieferen Siedetemperatur, bezeichnet und die Kurven als Funktion der Molenbrüche $x_1^{(1)}$ und $x_1^{(g)}$ aufträgt. In einem Zweikomponentensystem gilt

$$x_1^{(l)} + x_2^{(l)} = 1$$
 und $x_1^{(g)} + x_2^{(g)} = 1$. (20)

Für jede Phase genügt somit die Angabe des Molenbruchs x_1 , der andere ergibt sich mit $x_2 = 1 - x_1$.

a) Siedediagramm (T, x-Isobare)

In der Fig. 2 ist das Siedediagramm eines idealen Systems mit Siedekurve und Kondensationskurve gezeigt. Die beiden Kurven bilden in der gemeinsamen Auftragung eine Linse mit zwei Eckpunkten, welche die beiden reinen Stoffe mit ihren Siedetemperaturen charakterisieren.

Die Siedetemperatur einer Mischung liegt in einem idealen System immer zwischen den Siedetemperaturen der beiden reinen Stoffe. Das Gebiet unterhalb der Siedekurve repräsentiert die Flüssigphase (l): Eine Mischung, deren Zusammensetzung und Temperatur durch den Punkt A gegeben ist, befindet sich unterhalb ihrer Siedetemperatur. Analog repräsentiert das Gebiet oberhalb der Taukurve die Gasphase (g): Eine Mischung, deren Zusammensetzung und Temperatur durch den Punkt F gegeben ist, ist zu heiss, um zu kondensieren. Zwischen der Siedekurve und der Taukurve liegt das Zweiphasengebiet (l)/(g). Isotherme Verbindungsgeraden (z.B. BC und DE) zwischen der Siede- und der Taukurve heissen Konoden. Sie geben die Zusammensetzungen von Flüssigkeit und Dampf im Siedegleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur an.

Anhand des Siedediagramms kann das (isobare) Sieden einer Flüssigkeit bzw. das Kondensieren eines Dampfs diskutiert werden: Erhöht man die Temperatur einer flüssigen Mischung vom Punkt A aus, so beginnt diese beim Punkt B zu sieden. Die mit dieser siedenden Flüssigkeit im Gleichgewicht stehende Dampfphase hat die vom Punkt C angegebene Zusammensetzung.¹

Erniedrigt man umgekehrt die Temperatur einer Gasmischung vom Punkt F aus, so beginnt diese beim Punkt D zu kondensieren, und das mit diesem Dampf im Gleichgewicht stehende Kondensat hat die vom Punkt E angegebene Zusammensetzung.

¹Der Dampf einer siedenden Mischung besteht also auch bei idealen Systemen keineswegs aus der reinen flüchtigeren Komponente 1, sondern ist lediglich mehr oder weniger stark angereichert mit dieser Komponente.

3 - Siedediagramm



Fig. 2 Berechnetes ideales (*links*) und experimentelles Siedediagramm (*rechts*) des Systems Benzen (1) – Toluen (2) bei 1 atm; experimentelle Werte aus [8]. Die Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den berechneten Kurven zeigt, dass sich diese Mischung in guter Näherung ideal verhält. Die Siede- und die Taukurve bilden eine Linse, die das Zweiphasengebiet einschliesst. Die Punkte A–F sind im Text erklärt. Das Gleichgewichtsdiagramm dieses Systems ist in Fig. 3 gezeigt.

Vergrössert man beim Sieden, damit der Druck konstant bleiben kann, das Volumen des Systems (oder lässt das Siedegefäss offen, damit der Dampf entweichen kann), so bewirkt die bevorzugte Verdampfung von Komponente 1 eine Konzentrationsabnahme dieser Komponente in der Flüssigkeit. Der Punkt B verschiebt sich dann entlang der Siedekurve nach oben und die Siedetemperatur steigt. Parallel dazu ändert sich auch die Dampfzusammensetzung bei dieser Temperatur, da sich der Punkt C entsprechend der Konode verschiebt. Die Menge der Flüssigkeit nimmt beim offenen Sieden kontinuierlich ab und diejenige des Dampfs zu; ebenso steigt die Siedetemperatur steig an bis zum Punkt E, wo der letzte Flüssigkeitsrest verdampft. Damit ist das ursprüngliche Flüssigkeitsgemisch komplett verdampft und das daraus entstandene Gasgemisch hat natürlich dieselbe Zusammensetzung.

b) Gleichgewichtsdiagramm ($x^{(g)}, x^{(l)}$ -Isobare)

Das Gleichgewichtsdiagramm des im vorangehenden Abschnitt beschriebenen idealen Systems ist in der Fig. 3 dargestellt. Es zeigt die Zusammensetzung $x_1^{(g)}$ der Dampfphase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung $x_1^{(l)}$ der Flüssigphase. Jedem Punkt auf der Gleichgewichtskurve ist eine bestimmte Siedetemperatur zugeordnet; diese nimmt im Diagramm von rechts oben nach links unten zu. Verläuft die Gleichgewichtskurve oberhalb der Diagonalen $x_1^{(g)} = x_1^{(l)}$, so ist der Dampf reicher an Leichtersiedendem als die Flüssigkeit, was für ideale Mischungen auch stets zu erwarten ist. In realen Systemen – vor allem in Mischungen zwischen polaren und apolaren Flüssigkeiten – findet man jedoch auch oft stark von der Idealität abweichende Gleichgewichtsdiagramme (vgl. Kap. 3.1.3.4).
Gleichgewichtsdiagramm des Sy-Fig. 3 stems Benzen (1)/Toluen (2) bei 1 atm; experimentelle Werte aus [8]. Die Kurve gibt die Zusammensetzung $x_1^{(g)}$ des Dampfs in Abhängigkeit von der Zusammensetzung $x_1^{(l)}$ der siedenden Flüssigkeit an und wurde für ideales Verhalten berechnet. Auf der Diagonalen sind die Zusammensetzungen von Flüssigkeit und Dampf gleich. Erwartungsgemäss ist hier für jede Mischung $x_1^{(g)} > x_1^{(l)}$, da Benzen leichter flüchtig als Toluen ist. Die Siedetemperatur nimmt von rechts oben (T_1^*) nach links unten (T_2^*) zu. Das Siedediagramm dieses Systems ist in Fig. 2 gezeigt.



3.1.3. Nichtideale Zweiphasensysteme

3.1.3.1. Raoultsches Gesetz

Zur Beschreibung von nichtidealen Mischphasen sind die Ausdrücke für die Aktivitäten a_i komplizierter als die Gleichungen (3) für ideale Systeme. Gasförmige Mischungen verhalten sich bei normalen Drücken und darunter in sehr guter Näherung noch immer ideal, d.h., es gilt nach wie vor

$$\mu_i^{(g)}(p, T, x_i^{(g)}) = \mu_i^{(g)*\Theta}(T) + RT \ln \frac{p}{p^{\Theta}} + RT \ln x_i^{(g)}.$$
(21)

In flüssigen Mischungen hingegen wird die Aktivität des Stoffs A_i durch das Produkt

$$a_i^{(1)} = f_i^{(1)} x_i^{(1)} \tag{22}$$

erweitert. Der Aktivitätskoeffizient $f_i^{(l)}$ hängt in nichtidealen flüssigen Mischungen von den Konzentrationen aller in dieser Mischung vorkommenden Stoffe A_{1...n} ab. Damit lautet das chemische Potential des Stoffs A_i in der flüssigen Mischung

$$\mu_i^{(l)}(p, T, x_{1...n}^{(l)}) = \mu_i^{(l)*}(p, T) + RT \ln a_i^{(l)}(p, T, x_{1...n}^{(l)})$$
(23)

$$= \mu_i^{(1)*}(p,T) + RT \ln x_i^{(1)} + RT \ln f_i^{(1)}(p,T,x_{1...n}^{(1)}) \quad .$$
(24)

Das Phasengleichgewicht zwischen der idealen Gasmischphase und der nichtidealen Flüssigmischphase lautet mit Gl. (7)

$$\mu_i^{(g)*\oplus}(T) + RT \ln \frac{p}{p^{\oplus}} + RT \ln x_i^{(g)} = \mu_i^{(l)*}(p,T) + RT \ln x_i^{(l)} + RT \ln f_i^{(l)}(p,T,x_{1...n}^{(l)}) \quad . \tag{25}$$

Daraus folgt:

$$\frac{p x_i^{(g)}}{f_i^{(1)} x_i^{(1)}} = p^{\circ} \exp\left(\frac{\mu_i^{(1)*}(p,T) - \mu_i^{(g)*\circ}(T)}{RT}\right) \quad .$$
(26)

Wie man sofort erkennt, ist die rechte Seite dieser Gleichung unabhängig von der Zusammensetzung, und das muss natürlich auch für die linke Seite der Gleichung gelten. Für den Spezialfall