

**Grundpraktikum**

**Physikalische Chemie**

**BA-Lehramt**

**Universität Paderborn  
Department Chemie**



## Sicherheitsunterweisung

1. Vor Praktikumsbeginn muss jeder Praktikumsteilnehmer die Laborordnung lesen. Sie liegt in jedem Praktikumsraum aus. Darüber hinaus muss der Inhalt der Broschüre *Sicheres Arbeiten in Laboratorien. Grundlagen und Handlungshilfen (BGI 850-0)* bekannt sein.
2. Im Labor müssen Schutzkittel, Schutzbrille und festes geschlossenes Schuhwerk getragen werden.
3. Essen, Trinken und Rauchen sind im Labor verboten.
4. Druckgasflaschen sind in den Räumen gegen Umfallen gesichert. Sie dürfen nicht aus ihren Halterungen genommen werden.
5. Bei Arbeiten mit Flüssigstickstoff müssen aus Vorsorge vor Kälteverbrennungen Handschmuck abgelegt werden und geeignete Kälteschutzhandschuhe getragen werden.
6. Vor Versuchsbeginn muss sich jeder Praktikumsteilnehmer Kenntnis über die Funktion und Bedienung der Versuchsapparaturen aneignen; zum anderen muss er sich Kenntnis über die chemischen Substanzen, mit denen er arbeitet, und deren Gefahrenpotential verschaffen. Hierzu geben die H- und P-Sätze der Hersteller Auskunft, zum anderen enthält der Laborsicherheitsordner in Raum K1.07 entsprechende Informationen über die verwendeten Chemikalien.
7. Elektrische Schaltungen, die vor Versuchsbeginn von Studierenden aufgebaut werden, dürfen erst nach Prüfung durch den Assistenten in Betrieb genommen werden.
8. Nach Versuchende ist die Versuchsapparatur zu reinigen. In den Sicherheitsschränken unter den Abzügen im Praktikumsraum befinden sich entsprechende Abfallkanister für halogenierte und nichthalogenierte Lösemittel, ebenso gibt es Abfalltonnen für feste kontaminierte Verbrauchsmaterialien und Behälter für Glasabfall.
9. Bei Arbeitsunfällen benachrichtigen Sie bitte den Assistenten, dies gilt auch bei Verschütten größerer Mengen Chemikalien.
10. Der **Notruf 112** ist über alle Telefone erreichbar.  
Informieren Sie sich über das Verhalten im Brandfall und über die Standorte von Feuerlöschern und Erste-Hilfe-Kästen.



## Laborordnung für die Praktika der Physikalischen Chemie

1. Experimentelle Arbeiten dürfen generell nur durchgeführt werden, wenn sich mindestens zwei Personen in einem Raum oder in Ruf- bzw. Sichtweite aufhalten.
2. Dabei muss für die Personen Zugang zu den Feuerlösch- und Erste-Hilfe-Einrichtungen bestehen.
3. Ferner ist sicherzustellen, dass Zugang zu einem Feuermeldeknopf und zu einem Telefon besteht, um im Gefahrenfalle Hilfe anzufordern. **Notruf: 112**
4. Bei allen Arbeiten in den Laboratorien ist den Anordnungen der Aufsichtsführenden nachzukommen. Die speziellen Sicherheitsvorschriften und Betriebsanweisungen sind zu beachten.
5. Vor erstmaliger Benutzung der Laboranlagen und Messgeräte ist eine Einweisung durch eine fachkundige Person erforderlich.
6. Rauchen, Essen und Trinken sind im Labor grundsätzlich verboten.
7. Unfälle sind sofort dem zuständigen Versuchsbetreuer zu melden.
8. Das Entfernen von Sicherheitseinrichtungen (z. B. Schutzhauben, Schutzschalter) ist nicht zulässig.
9. Bei Tätigkeiten im Bereich von Laserstrahlen ist den Anweisungen des Laserschutzbeauftragten Herrn Dr. Andreas Hoischen (Raum NW1.884, Tel. 5760) nachzukommen.
10. In den Chемielaboren K1.07, K1.14, K1.15, K1.26 und K1.28 sind immer Schutzbrille und Schutzkittel zu tragen.
11. Bei Arbeiten mit leicht entflammmbaren Stoffen darf keine offene Flamme im Labor vorhanden sein.
12. Nach Beendigung der Versuche ist der Laborplatz in ordentlichem Zustand zu verlassen. Geräte sind zu säubern.
13. Abfälle, Säuren und Lösungsmittel sind nur in die dafür vorgesehenen Behälter zu geben.
14. Schwangere Personen haben keinen Zutritt zu den Laborräumen.



# **Praktikumsordnung**

## **1. Teilnahme**

Teilnahmeberechtigt sind nur Studierende, die an der Sicherheitseinweisung zum Praktikum teilgenommen haben und die Laborordnung kennen. Studierende, die an der Sicherheitseinweisung nicht teilgenommen haben, aber dennoch am Praktikum teilnehmen wollen, müssen die Sicherheitseinweisung in Form einer mündlichen Prüfung beim Praktikumsleiter oder Sicherheitsbeauftragten nachholen. Für die Teilnahme am Praktikum sollte mindestens eine der Lehrveranstaltungen PC I oder PC II bestanden sein.

## **2. Durchführung**

- a) Die Studierenden müssen pünktlich zum Versuchstermin erscheinen.
- b) Alle Versuche müssen bearbeitet werden.
- c) Vor Beginn des Versuchs überprüft der Betreuer in einem Antestat, ob sich die Studierenden ausreichend auf den Versuch vorbereitet haben. Bei schlechter Vorbereitung entscheidet der Versuchsbetreuer, ob die Wiederholung eines Antestates zu einem gegebenen Versuch noch am gleichen Tag stattfindet oder ob ein neuer Termin angesetzt wird (→ nicht bestanden). Werden insgesamt mehr als zwei Antestate (zum gleichen oder zu verschiedenen Versuchen) nicht bestanden, gilt das gesamte Praktikum als nicht bestanden.
- d) Der experimentelle Teil der Versuche endet mit einer Besprechung der Studierenden mit dem Betreuer, bei der das Messprotokoll abgezeichnet und die ordnungsgemäße Beendigung des Versuchs überprüft wird.

## **3. Protokolle**

- a) Für jeden Versuch wird von der Gruppe in der Regel ein gemeinsames Protokoll erstellt und die Protokollnoten werden allen Gruppenmitgliedern angerechnet. Die einzelnen Gruppenmitglieder können auch individuelle Protokolle abgeben, deren Noten nur dem Protokollanten angerechnet werden.
- b) In den Protokollen sollen die Studierenden in eigenen Worten Theorie, Durchführung und Auswertung des Versuchs zusammenfassen. Benutzte Quellen (Literatur, Webseiten etc.) sind anzugeben. Die Protokolle sollen folgende Gliederung besitzen:
  1. Motivation und Ziel des Versuchs (max. drei Sätze).

2. Prinzipieller Versuchsaufbau und Grundlagen der Auswertung. Dieser Abschnitt soll keine Abschrift der Versuchsvorschrift enthalten, sondern anhand einer Skizze und der wichtigsten Formeln den Versuch beschreiben; möglichst knapp, aber so ausführlich, dass die Zusammenhänge nachvollziehbar sind.
  3. Versuchsdurchführung (Unter welchen Bedingungen, wie Druck und Temperatur, und in welchen Schritten wurde die Messung durchgeführt; wo traten Schwierigkeiten auf?)
  4. Auswertung und Ergebnisse
  5. Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse (einschließlich Diskussion der Fehlerquellen und Abschätzung der Fehler)
  6. Anhang: Vom Betreuer abgezeichnetes Messprotokoll
- c) Das Protokoll muss spätestens zwei Wochen nach Versuchsdurchführung abgegeben werden. Wird diese Frist nicht eingehalten, gilt der entsprechende Versuch als nicht bestanden. Bei Krankheit ist ein ärztliches Attest vorzulegen.
- d) Das Abtestat wird vom Betreuer auf dem Laufzettel vermerkt.

#### **4. Notenvergabe**

Die Note eines Versuchs entspricht der Bewertung des Protokolls. Mindestens sechs der sieben Versuche müssen mit ausreichend oder besser bestanden sein. Die Gesamtnote ergibt sich aus dem Mittelwert der Protokollnoten.

#### **5. Verstöße**

Bei Verstößen gegen diese Praktikumsordnung oder bei Betrugsvorwürfen kann der Praktikumsleiter Sanktionen anordnen. Diese können von der Vergabe einer Sonderaufgabe oder der Wiederholung des Versuchs bis zum Ausschluss aus dem Praktikum reichen.

## Liste der Versuche

<b>1</b>	<b>Anisotherme Verbrennungskalorimetrie</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Molwärme von Gasen</b>	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>Homogenes Gasgleichgewicht</b>	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>Verdampfungsgleichgewicht</b>	<b>35</b>
<b>5</b>	<b>Zersetzungsspannung</b>	<b>39</b>
<b>6</b>	<b>Konzentrationsketten (I) und Löslichkeitsprodukt (II)</b>	<b>45</b>
<b>7</b>	<b>Kinetik einer Reaktion 1. Ordnung</b>	<b>51</b>

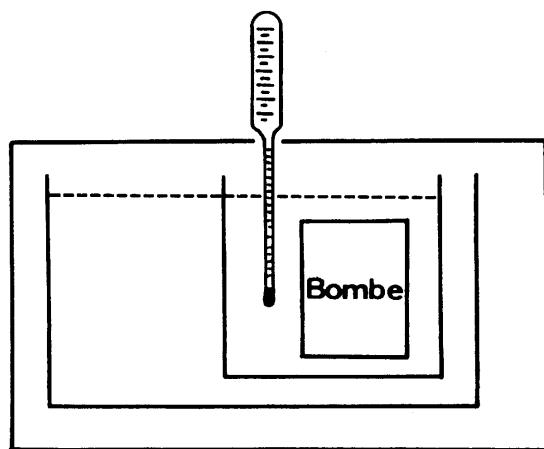


## Versuch 1: Anisotherme Verbrennungskalorimetrie

### Theorie

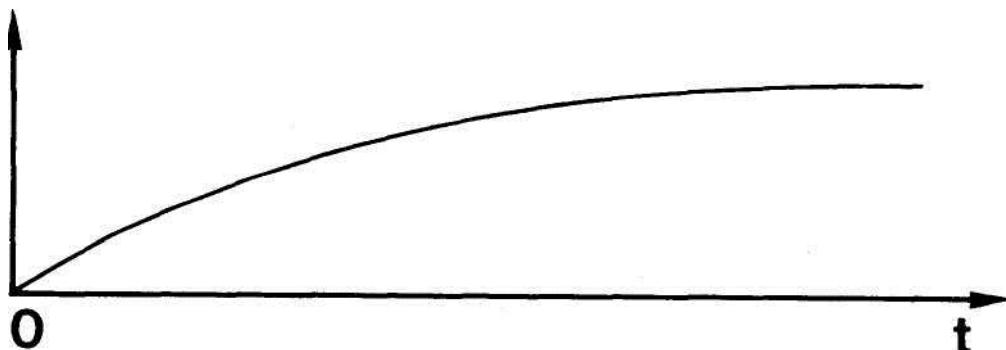
Mit Hilfe der Kalorimetrie kann man Wärmemengen, die bei Phasenumwandlungen, bei Mischungs-, Lösungs- und Verdünnungsvorgängen oder bei chemischen Reaktionen umgesetzt werden, experimentell bestimmen. In diesem Versuch wird die Verbrennungswärme organischer Substanzen mit einem *anisothermen* Bombenkalorimeter gemessen.

Bei der kalorimetrischen Bombe handelt es sich um einen Stahlbehälter, in dem sich die zu verbrennende Substanz unter einem Sauerstoffdruck von 30 atm befindet. Die Zündung erfolgt elektrisch.



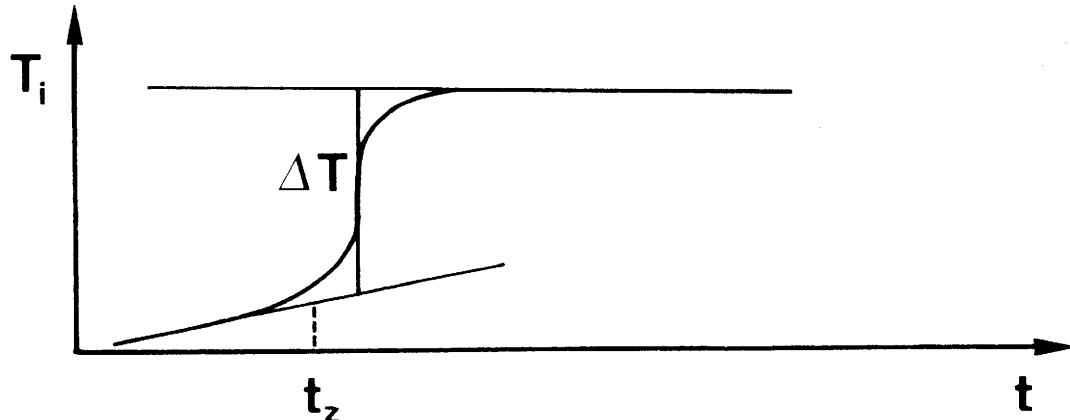
Das anisotherme Kalorimeter selbst besteht im Wesentlichen aus zwei Wasserbehältern (Abb. 1). Der innere wird auf eine niedrige Temperatur gebracht. Als Folge tritt ein Wärmefluss vom äußeren zum inneren Behälter auf, bis die Temperatur in beiden wieder gleich ist (Abb. 2).

**Abbildung 1:** Anisothermes Kalorimeter



**Abbildung 2:** Temperatur des Kalorimeterinnengefäßes  $T_i$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  nach Abkühlung bei  $t = 0$

Im inneren Gefäß befindet sich die kalorimetrische Bombe. Läuft darin eine Verbrennung ab, bei der die Wärmemenge  $Q$  frei wird, ändert sich der Verlauf der Temperatur-Zeit-Funktion, da die Wärmemenge  $Q$  an das Wasser abgegeben wird. Man erhält einen Kurvenverlauf, wie er in Abb. 3 dargestellt ist.



**Abbildung 3:** Temperatur-Zeit-Kurve des Kalorimeterinnengefäßes, wenn bei  $t = t_z$  in der Bombe eine Probe gezündet wurde.

Die Verbrennungswärme berechnet sich nach:

$$Q = C_K \Delta T \quad (1)$$

$T$  wird graphisch aus der Temperatur-Zeit-Kurve bestimmt.  $C_K$  ist die Wärmekapazität des Kalorimeters. Sie muss durch eine Eichmessung mit einer Substanz bekannter Verbrennungswärme ermittelt werden.

Bei der Verbrennung in reiner Sauerstoffatmosphäre läuft folgende Reaktion ab:



Um mit der beschriebenen Arbeitsweise zufriedenstellende Ergebnisse zu erzielen, muss die Reaktion schnell, quantitativ und eindeutig sein.

Nach dem 1. Hauptsatz ist die Änderung der inneren Energie  $\Delta U$  bei einer Reaktion gleich der Summe der dem System zugeführten Wärme  $Q$  und der an ihm verrichteten Arbeit  $W$ :

$$\Delta U = Q + W \quad (2)$$

In diesem Fall kommt nur Volumenarbeit,  $W = -p\Delta V$ , in Betracht. Damit ist die Verbrennungswärme

$$Q = \Delta U + p \Delta V \quad (3)$$

Unter Standardbedingungen ergibt sich:

a) bei konstantem Volumen ( $\Delta V = 0$ ):

$$Q_v = \Delta_c U_T^0 \quad (4)$$

b) bei konstantem Druck:

$$Q_p = \Delta_c U_T^0 + p \Delta V = \Delta_c H_T^0 \quad (5)$$

$\Delta_c U_T^0$  molare Standardverbrennungsenergie bei der Temperatur T in J/mol

$\Delta_c H_T^0$  molare Standardverbrennungsenthalpie bei der Temperatur T in J/mol

$Q_V$  molare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen in g/mol

$Q_p$  molare Verbrennungswärme bei konstantem Druck in J/mol

$\Delta V$   $\Sigma V_P - \Sigma V_A$

$\Sigma V_P$  Summe der Molvolumina der Verbrennungsprodukte

$\Sigma V_A$  Summe der Molvolumina der Ausgangsstoffe

Nach Gleichung (1) ist die Verbrennungswärme, die an das Kalorimeter abgegeben wird, proportional zu dem gemessenen Temperaturanstieg:

$$Q = C_K \Delta T \quad (6)$$

Für exakte Messungen muss die Verbrennungswärme des Zünddrahtes berücksichtigt werden:

$$Q = C_K \Delta T - q_D L$$

$q_D$  Verbrennungswärme des Zünddrahtes in J/cm

$L$  Länge des Zünddrahtes in cm

Die molare Verbrennungswärme  $Q_V$  ist dann  $Q_V = \frac{-Q}{n}$ , und mit  $n = \frac{m}{M}$  erhält man:

$$Q_V = -\frac{M}{m} (C_K \Delta T - q_D L) \quad (7)$$

$n$  Molzahl

$M$  Molmasse des verbrannten Stoffes in g/mol

$m$  Masse des verbrannten Stoffes in g

Nach Gleichung (5) kann auch die Verbrennungsenthalpie berechnet werden:

$$\Delta_{CH_T}^0 = \Delta_{CU_T}^0 + p\Delta V \quad (8)$$

Nach Gleichung (4) ist dabei  $\Delta_{CU_T}^0 = Q_V$ .

Sind sowohl Reaktionsprodukte als auch Ausgangsstoffe fest oder flüssig, ist  $\Delta V$  und damit  $p\Delta V$  vernachlässigbar. In diesem Fall ist

$$\Delta_{CH_T}^0 = \Delta_{CU_T}^0 \quad (9)$$

Im vorliegenden Versuch kann diese Vereinfachung nicht gemacht werden, da Gase sowohl bei den Ausgangsstoffen ( $O_2$ ), als auch bei den Produkten ( $CO_2$ ) auftreten. Der Term  $p\Delta V$  kann aber mit hinreichender Genauigkeit nach dem idealen Gasgesetz berechnet werden:

$$p \Delta V = \Delta n_{gas} R T \quad \text{wobei: } \Delta n_{gas} = \sum n_{gas P} - \sum n_{gas A}$$

$$\Delta_{CH_T}^0 = \Delta_{CU_T}^0 + \Delta n_{gas} R T \quad (10)$$

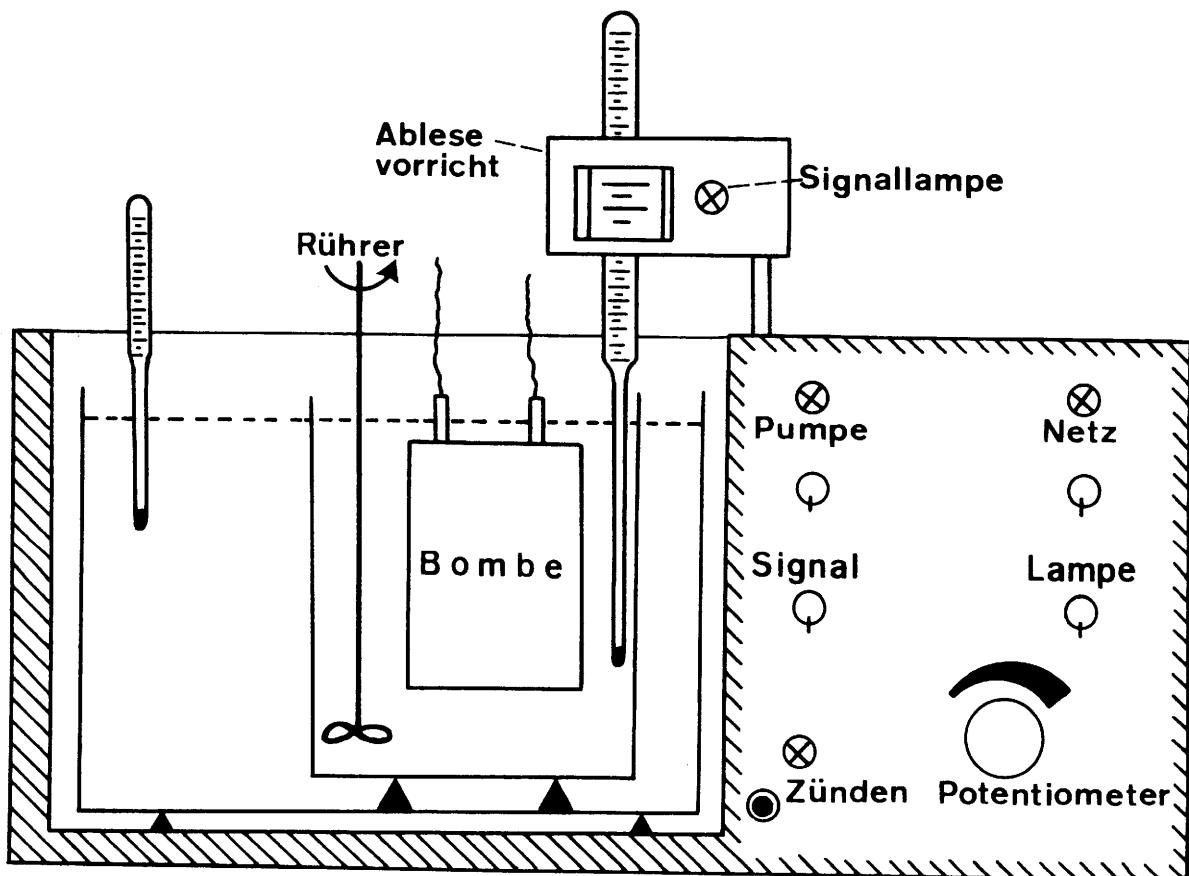
## Aufgaben

1. Bestimmen Sie die Wärmekapazität des benutzten Kalorimeters durch eine Eichmessung mit Benzoesäure.
2. Für zwei Substanzen mit bekannter Summenformel sollen die molaren Verbrennungswärmen gemessen und daraus die molaren Verbrennungsenthalpien ermittelt werden.
3. Mit Hilfe der Verbrennungsenthalpien von Graphit, Wasserstoff und Benzol soll die Standardbildungsenthalpie von Benzol bei 293 K errechnet werden.

	C (Graphit)	H <sub>2</sub>	Benzol
$\Delta_{CH_{293}}^0$ (kJ/mol)	-393	-286	-3272

## Ausführung

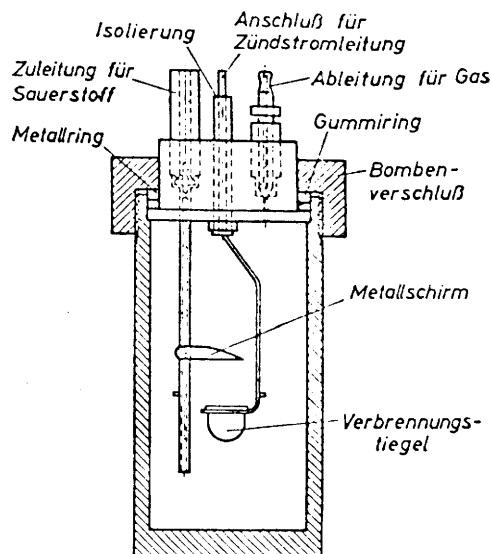
Abbildung 4 zeigt das für die Messung der Verbrennungswärmen benutzte anisotherme Kalorimeter. In Abb. 5 ist die kalorimetrische Bombe dargestellt.



**Abbildung 4:** Anisothermes Kalorimeter

Das äußere Kalorimetergefäß wird vollkommen, das innere mit 2700 ml destilliertem Wasser gefüllt. Dabei ist darauf zu achten, dass das teure Präzisionsthermometer beim Hantieren nicht beschädigt wird. Das Gerät wird mit dem Schalter "Netz" in Betrieb genommen. Man überzeuge sich durch Betätigen des Schalters "Pumpe", dass der Rührer funktionsfähig ist.

Um die Wärmekapazität des Kalorimeters zu ermitteln, wird eine Eichsubstanz (Benzoesäure) mit bekannter Verbrennungswärme benutzt. Für die Messung wird ca. 1 g Benzoesäure zusammen mit ca. 15 cm Zünddraht, dessen Masse  $m$  und Länge  $L$  vorher genau zu bestimmen ist, zu einer Tablette gepresst. Anschließend wird die Tablette genau gewogen, in den Verbrennungstiegel der Bombe gelegt und die Enden des Zünddrahtes gut an den Zuleitungen befestigt.



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung der kalorimetrischen Bombe

Nunmehr wird der Bombenkopf auf sein Gehäuse gesetzt und die Überwurfmutter von Hand angezogen. Dann wird die Bombe über den Sauerstoffreiniger mittels Druckschläuchen mit der Sauerstoffflasche verbunden. Nachdem bei offenem Auslassventil ca. 1/2 Minute die Luft aus der Bombe gespült wurde, wird sie anschließend bei geschlossenem Ventil unter einen Sauerstoffdruck von 30 atm gesetzt. Jetzt kann die Bombe in das Kalorimeterinnengefäß gebracht werden. Das Wasser darf dabei nicht über die Isoliermanschette des Zündpols reichen. Nachdem man sich davon überzeugt hat, dass die Bombe dicht ist (falls Sauerstoff entweicht, Überwurfmutter fester anziehen), wird der Zündstecker auf die Bombe gesteckt. Durch den Schalter "Lampe" wird die Skalenbeleuchtung an der Ablesevorrichtung des Präzisionsthermometers eingeschaltet. Dort befindet sich auch eine rote Signallampe, die im Minutenrhythmus aufleuchtet, nachdem der Schalter "Signal" betätigt wurde. (Kurz vor dem Aufleuchten rüttelt ein Vibrator den Quecksilberfaden des Thermometers zusammen, beim Aufleuchten sollte dann abgelesen werden. Wenn außerhalb dieses Zeitpunkts abgelesen wird, kann die Trägheit des Quecksilberfadens durch *vorsichtiges* Klopfen von Hand überwunden werden. Wenn die Temperatur im Innenbehälter konstant bleibt, kann mit dem eigentlichen Messvorgang begonnen werden.

Zunächst gibt man soviel Eis in das Kalorimeterinnengefäß, dass zwischen innerem und äußerem Behälter ein Temperaturunterschied von ca. 1,7 Grad besteht. Die Temperatur des Innengefäßes wird im 30-Sekunden-Rhythmus abgelesen. Mit der ersten Ablesung wird eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Temperatur und Zeit werden notiert.

Wenn der Temperaturunterschied nur noch ca. 1 Grad beträgt, wird die Probe gezündet,

indem man den Knopf "Zündung" drückt und das Potentiometer im Uhrzeigersinn dreht (die Lampe neben dem Zündungsknopf leuchtet auf). Dadurch wird ein stärker werdender Zündstrom durch den Zünddraht geschickt, dessen Durchbrennen nach ca. 5 Sekunden durch Erlöschen der Lampe neben dem Zündknopf angezeigt wird.

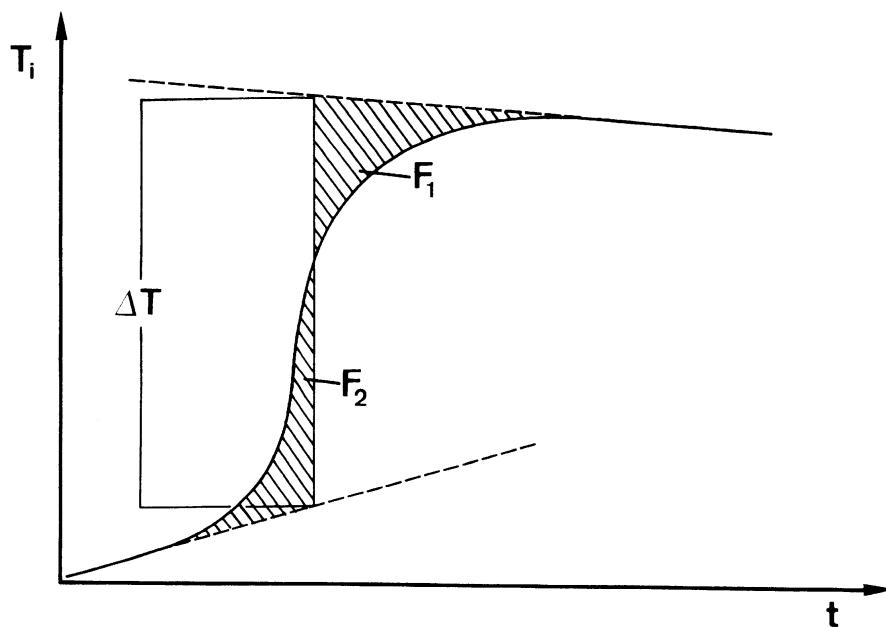
Nach der Zündung sollte man die Temperatur alle 15 Sekunden ablesen. Die bei der Verbrennung freiwerdende Wärme bewirkt einen schnelleren Temperaturanstieg. Wenn sich die Temperatur nur noch wenig ändert, wird wieder alle 30 Sekunden abgelesen, bis die Temperatur konstant bleibt (Änderung um weniger als 0,005 Grad). Die Eichmessung ist damit beendet.

Die Bombe wird aus dem Kalorimetergefäß genommen und vorsichtig über das Auslassventil mit dem beiliegenden Vierkantschlüssel belüftet. Nachdem sie von Wasser und Ruß befreit worden ist, erfolgt die Messung mit einer unbekannten Substanz, die vom Assistenten ausgegeben wird. Damit verfährt man wie bei der Eichmessung beschrieben.

## **Auswertung**

Die Auswertungen können nach den im Abschnitt „Theorie“ abgeleiteten Formeln erfolgen. Die Verbrennungswärme der Benzoesäure beträgt 26,447 kJ/g, die des Zünddrahtes 2,9 J/cm.

Zur Ermittlung der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  wird die gemessene Temperatur gegen die Zeit aufgetragen und dann gemäß der in Abb. 6 angegebenen Weise verfahren, so dass die Flächen  $F_1$  und  $F_2$  gleich groß werden.



**Abbildung 6:** Ermittlung von  $\Delta T$  aus einer Temperatur-Zeit-Kurve

## Zubehör

- 1 Kalorimeter mit Innengefäß
- 1 Außenmantelthermometer ( $0 - 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- 1 geeichtetes Thermometer ( $15 - 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- 1 Kalorimeterbombe mit Quarzschälchen
- 1 Gestell für Kalorimeterbombenkopf
- 1 Ersatzquarzschälchen
- 1 Sauerstoffflasche
- 1 Sauerstoffdruckminderventil
- 1 Sauerstoffreiniger
- 1 Druckschläuche für Sauerstoff
- 1 Packung Dichtungen für die Druckschläuche
- 1 Tablettenpresse
- 1 Rolle Zünddraht
- 1 Nickelspatel

## **Chemikalien**

- 1 Flasche Benzoesäure
- verschiedene Substanzen zur Verbrennung

## **Werkzeug**

- 1 Sechskantschlüssel
- 1 17er-Maulschlüssel
- 1 Vierkantmaulschlüssel (für Belüftungsventil der Bombe)

## Versuch 2: Molwärme von Gasen

### Theorie

Die Molwärme eines Stoffes C ist definiert als

$$C \equiv \frac{\partial Q}{\partial T} \quad (1)$$

mit

- $Q$  Wärmemenge,
- $T$  Temperatur.

Wird  $dQ$  dem Stoff bei konstantem Volumen zugeführt, so gilt

$$dQ = dU \quad (2)$$

das heißt, die gesamte zugeführte Wärme kommt der inneren Energie  $U$  zugute. Für diesen Fall ergibt sich für eine Stoffmenge  $n = 1$  mol:

$$c_V \equiv \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3)$$

wobei  $c_V$  als Molwärme bei konstantem Volumen bezeichnet wird.

Erfolgt die Wärmezufuhr bei konstantem Druck, so tritt zwangsläufig Volumenarbeit auf, und man erhält wegen

$$dQ = dH \quad (4)$$

mit

- $H$  Enthalpie

für  $n = 1$  mol die Molwärme bei konstantem Druck  $c_P$ :

$$c_P \equiv \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (5)$$

.

$c_p$  ist im Allgemeinen größer als  $c_v$ , da ein Teil der dem System bei konstantem Druck zugeführten Wärme wieder als Volumenarbeit abgegeben wird.

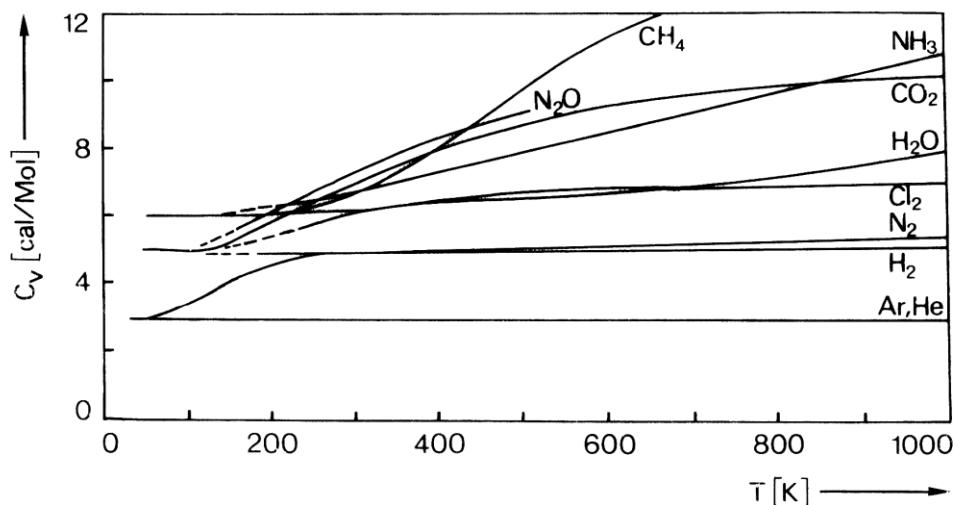
Für ideale Gase gilt:

$$c_p - c_v = R \quad (6)$$

mit

$R$  Gaskonstante.

Die Molwärmen von Gasen zeigen unterschiedliches Temperaturverhalten (Abb. 1). Die Molwärmen  $c_v$  der einatomigen Edelgase Ar und He sind unabhängig von der Temperatur und betragen  $3 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Während  $c_v$  bei den zweiatomigen Gasen  $\text{Cl}_2$  und  $\text{N}_2$  schon bei relativ niedrigen Temperaturen den Wert  $5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  erreicht, steigt dieser bei  $\text{H}_2$  erst bei höheren Temperaturen auf diesen Wert an.



**Abbildung 1:** Temperaturabhängigkeit der Molwärme einiger Gase.

Bei  $\text{Cl}_2$  fällt auf, dass dieser Wert von  $5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  schon bei ca. 150 K überschritten wird und mit steigender Temperatur dem Wert  $7 \text{ cal K}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$  zustrebt. Bei den Gasen mit mehr als 2 Atomen werden offensichtlich wesentlich höhere Werte erreicht, die jedoch bei tieferen Temperaturen bei den gewinkelt aufgebauten Molekülen auf 6 bzw. bei linear aufgebauten auf  $5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  abfallen. Eine beschränkte Erklärungsmöglichkeit für diese unterschiedlichen

Werte bietet die sogenannte klassische Theorie der Molwärme. Danach entfällt auf jeden Freiheitsgrad der Translation und der Rotation je  $R/2$  (ca.  $1 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) sowie auf jeden Freiheitsgrad der Oszillation  $R$  (ca.  $2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).

Da einatomige Gase nur drei Translationsfreiheitsgrade besitzen, sollte  $c_V 3 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  betragen. Dieser Wert wird experimentell auch gefunden. Bei den zweiatomigen Gasen treten zwei Freiheitsgrade der Rotation und ein Freiheitsgrad der Oszillation hinzu, somit wären für  $c_V 7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  zu erwarten. Dieser Wert wird offenbar nur von  $\text{Cl}_2$ , nicht jedoch von  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  im untersuchten Temperaturbereich erreicht (Abbildung 1). Im Fall dreiatomiger Gase bleibt es bei einem linearen Molekül bei zwei Freiheitsgraden der Rotation, während bei einem gewinkelten Molekül derer drei zu berücksichtigen sind. Da die Gesamtzahl der Freiheitsgrade  $3 N$  ( $N$  Anzahl der Atome des betreffenden Moleküls) beträgt, verbleiben beim linearen Molekül für die Oszillation vier Freiheitsgrade. Somit wären für  $c_V 12$  bzw.  $13 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  anzusetzen. Vergleicht man diese Werte mit experimentellen Daten von  $\text{CO}_2$  (linear) und  $\text{H}_2\text{O}$  (gewinkelt) in Abbildung 1, so zeigen diese bis kurz oberhalb von  $100 \text{ K}$  nur den Wert für Translation und Rotation. (5 bzw.  $6 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) und erst bei höheren Temperaturen ein Überschreiten dieser Werte, ohne jedoch die berechneten Grenzwerte von 12 bzw.  $13 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  zu erreichen.

Eine Erklärung für dieses Temperaturverhalten bot erst die Quantentheorie (M. Planck, 1900), nach der bei periodischen Vorgängen wie der Rotation und der Oszillation Energie nur in ganzzahligen Vielfachen eines bestimmten Energiequantums vom Molekül aufgenommen werden kann. Liegt die mittlere kinetische Energie der stoßenden Gasteilchen bei einer gegebenen Temperatur erheblich unter der Größe eines bestimmten Energiequants, so ist die entsprechende Rotation bzw. Oszillation weitgehend nicht angeregt.

## Aufgabenstellung

Die Molwärmens  $c_P$  von Argon und Stickstoff sollen mit einem Strömungskalorimeter (Abbildung 2, Abbildung 3) bei Raumtemperatur ermittelt werden. Dabei wird das strömende Gas elektrisch beheizt und die Temperaturen vor und hinter dem Heizelement gemessen. Im stationären Fall ergibt sich die Molwärme  $c_P$  aus Heizleistung  $P$ , Molmasse  $M$ , Volumenstrom  $dV/dt$ , Gasdichte  $\rho$  und Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zu

$$c_P = \frac{P \cdot M}{dV/dt \cdot \rho \cdot \Delta T} \quad (7)$$

Die Heizleistung ist das Produkt der Stromstärke  $I$  und der effektiven Spannung  $U_{eff}$  am Heizelement.

## **Versuchsdurchführung**

Argon und Stickstoff werden aus Gasflaschen entnommen und in einem Temperierbad auf konstante Temperatur gebracht.

Zur Bestimmung der Gastemperatur wird ein Digitalthermometer mit einem Platinmessdraht benutzt.

Zur Durchführung der Messung wird am Niederdruckmanometer des Reduziventils der Gasflasche ein geringer Überdruck eingestellt und mit dem Absperrventil ein konstanter Volumenstrom eingestellt, der am Rotameter (Oberkante des Schwebekörpers) abgelesen wird. Ein Diagramm zur Umrechnung der Skalenteile in L/s befindet sich im Anhang dieser Versuchsvorschrift (Abbildung 4). Der Volumenstrom soll im Bereich von 0,07 L/s bis 0,10 L/s liegen.

Die zum elektrischen Aufheizen des Gases erforderliche Leistung wird einem Netzgerät entnommen. Die Werte von Gleichstrom und -spannung werden mit einem Universal-messgerät ermittelt. Der eingestellte Strom darf einen Wert von  $I_{max} = 3 \text{ A}$  **nicht überschreiten**, da sonst der Heizleiter beschädigt werden kann.

Bei der Berechnung der Heizleistung ist zu berücksichtigen, dass die Zuleitungs- und Übergangswiderstände, deren Summe  $R = 0,825 \Omega$  beträgt, den Messwert der Spannung verfälschen, da sie zur Aufheizung des Gases nicht beitragen.

Die Temperaturen des Gasstromes vor (Messstelle 1) und hinter dem Heizelement (Messstelle 2) (Abbildung 3) werden alle 2 Minuten notiert, bis der stationäre Zustand (konstante Temperaturdifferenz) erreicht ist. Die Heizleistung und der Volumenstrom sind so einzustellen, dass sich eine Temperaturdifferenz im Bereich von 10 bis 30 K ergibt.

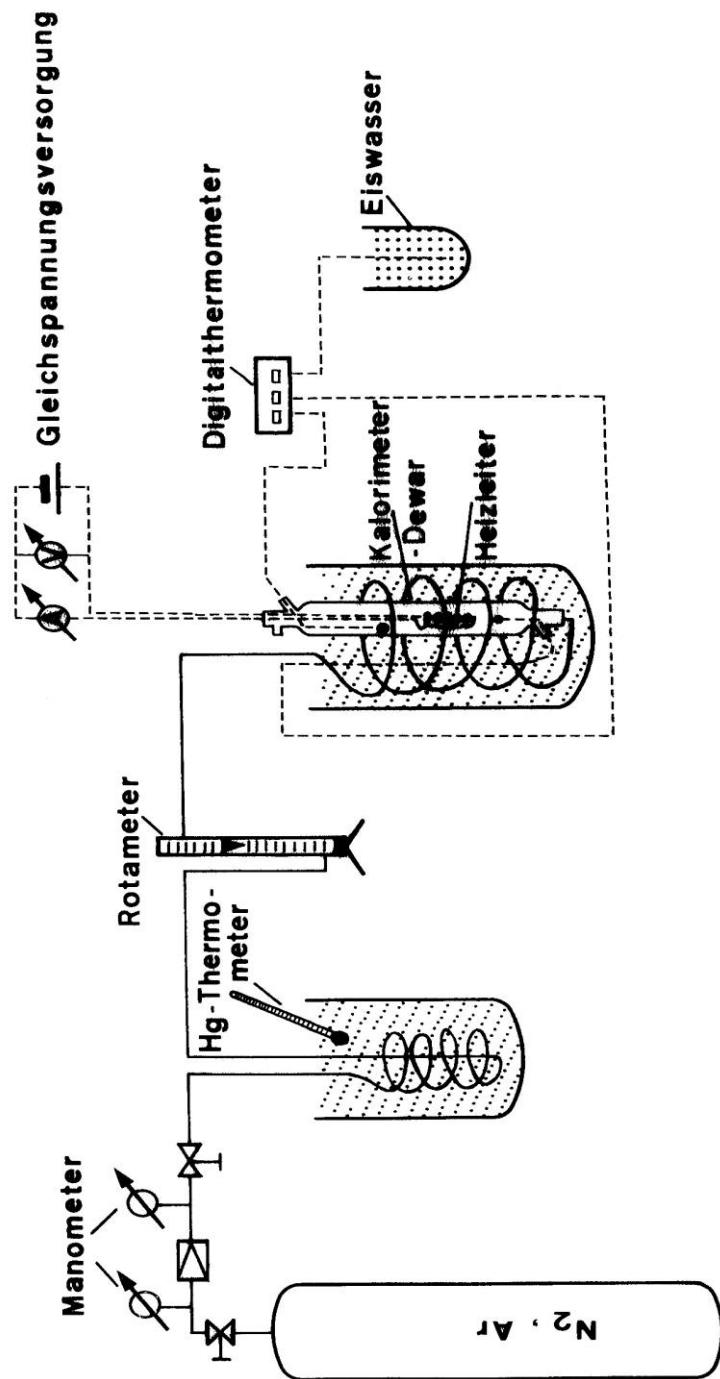
Für jedes Gas sind drei Messungen bei jeweils verschiedenen Werten für Volumenstrom und Heizleistung durchzuführen.

## **Literatur**

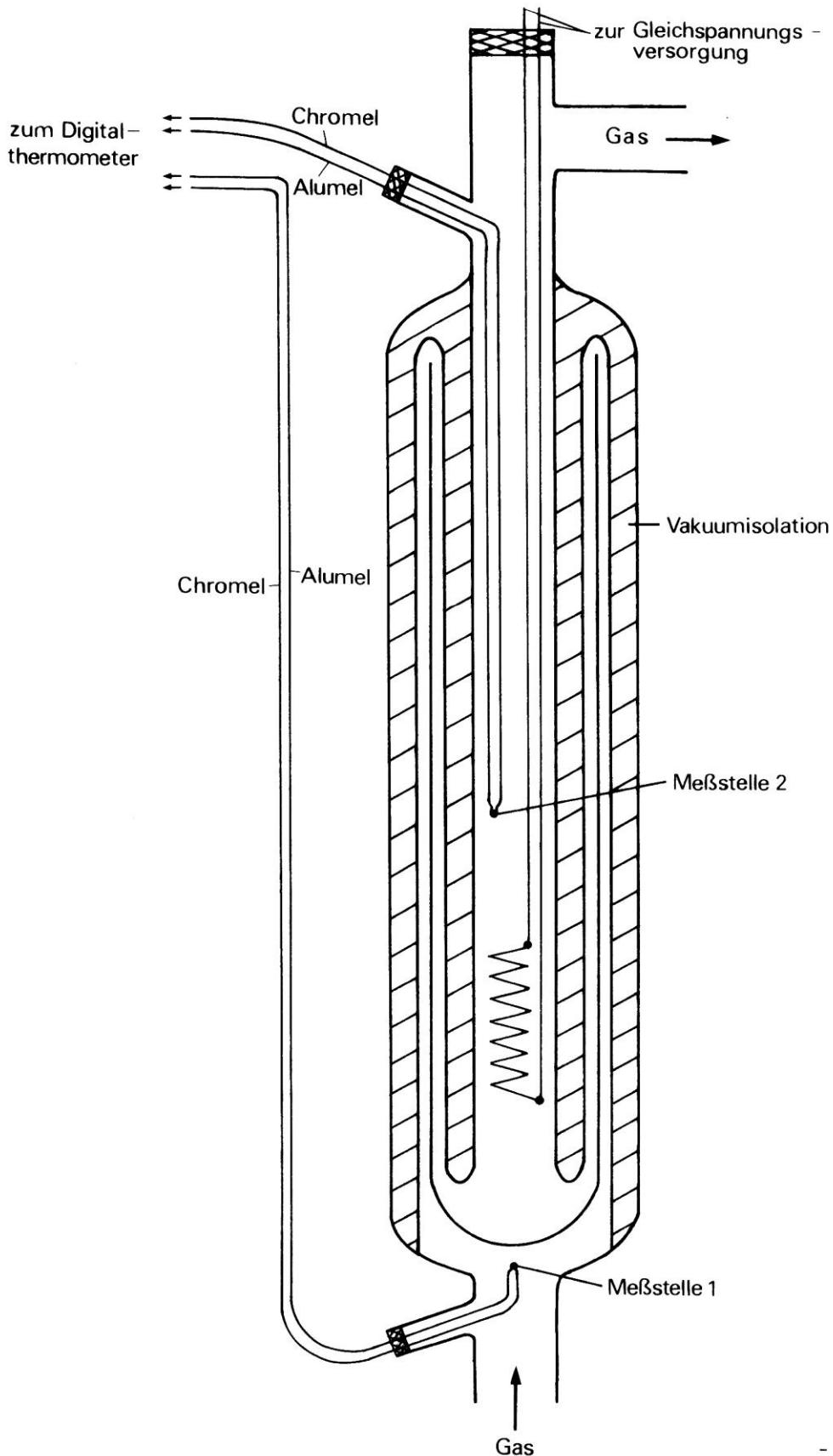
Lehrbücher der Physikalischen Chemie

## **Zubehör**

- 1 Gasflasche mit Stickstoff, 1 Gasflasche mit Argon
- 2 Reduzierventile mit je 2 Manometern
- 2 Temperiergefäße mit 2 Kupferspiralen
- 1 Rotameter
- 1 Quecksilberthermometer
- 1 Digitalthermometer mit Messstellumschalter und Thermoelement
- 1 Universalgerät (Messgerät und Spannungsquelle)
- Kabel
- Schläuche

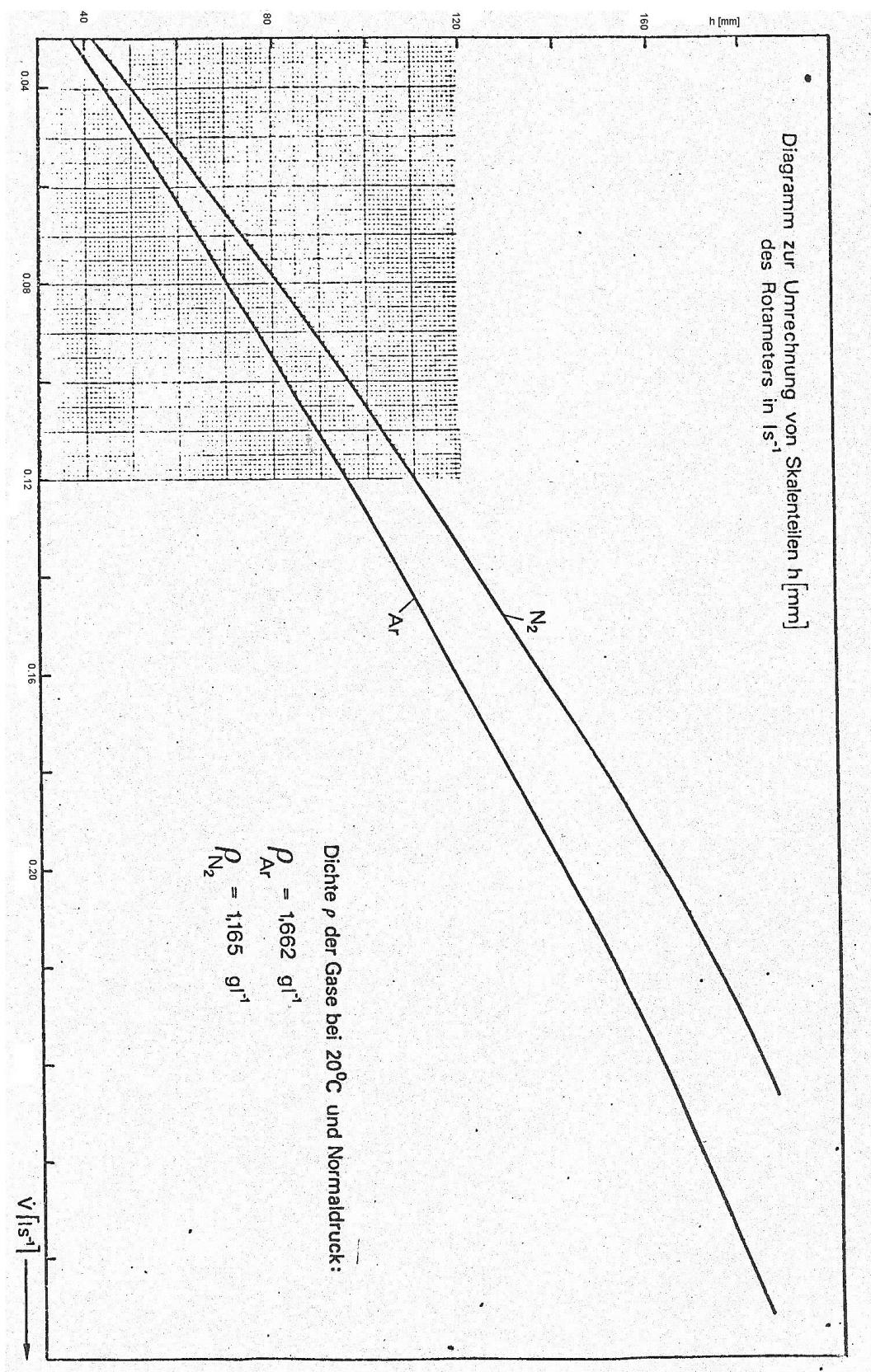


**Abbildung 2:** Skizze des Strömungskalorimeters zur Molwärmebestimmung.



- 8

**Abbildung 3:** Konstruktion des Kalorimeter-Dewars. (Chromel: Ni-Cr-Legierung, Alumel: Al-Cr-Legierung).



**Abbildung 4:** Diagramm zur Umrechnung von Skalenteilen  $h$  [mm] des Rotameters in Volumenstrom  $dV/dt$  [L/s].

## Versuch 3: Homogenes Gasgleichgewicht

### Theorie

Dieser Versuch behandelt die Thematik des chemischen Gleichgewichts. Es wird die Zerfallsreaktion von  $\text{N}_2\text{O}_4$  ( $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ ) untersucht, die nur in der Gasphase abläuft (homogene Reaktion). Anhand der indirekt bei verschiedenen Temperaturen zu messenden Gasdichten des Stickstoffoxid-Gemisches sollen die mittlere Molmasse  $\bar{M}$ , der Dissoziationsgrad  $\alpha$  und die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  bestimmt werden. Mit Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten lassen sich die thermodynamischen Größen  $\Delta_R G^\circ$ ,  $\Delta_R H^\circ$  und  $\Delta_R S^\circ$  berechnen.

Der folgende Abschnitt behandelt die Theorie zur Bestimmung dieser Größen.

Für Zerfallsreaktionen ist es sinnvoll, den Dissoziationsgrad  $\alpha$  zu verwenden, der den Bruchteil der zerfallenen Moleküle von den ursprünglich vorhandenen angibt. Mit der allgemeinen Definition zur Aufstellung der Gleichgewichtskonstante (chemisches Massenwirkungsgesetz):

$$K_p = \prod \left( \frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} \quad (1)$$

$p_i$ : Partialdrücke der einzelnen Komponenten

$\nu_i$ : stöchiometrischer Faktor

ergibt sich für diese spezielle Reaktion:

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2)$$

$p$ : Gesamtdruck des Gasgemisches

$p_0$ : Standarddruck in der Einheit von  $p$

Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  wird unter der Annahme ermittelt, dass das ideale Gasgesetz gilt:

$$pV = \frac{m}{\bar{M}} \cdot RT \quad (3)$$

$\bar{M}$ : mittlere Molmasse des Gasgemisches  $\sum_i x_i M_i$

Durch Einsetzen der Gasdichte  $\rho$ , die sich experimentell ermitteln lässt, und anschließendes Umformen erhält man:

$$\bar{M} = \frac{\rho}{p} \cdot RT \quad (4)$$

$\rho$ : Dichte des Gasgemisches  $\frac{m_{Gas}}{V_{Gas}}$

Für diese Reaktion lässt sich dann der folgende Zusammenhang zwischen der mittleren Molmasse  $\bar{M}$  und dem Dissoziationsgrad  $\alpha$  ableiten:

$$\bar{M} = M_{N_2O_4} \cdot \frac{1}{1 + \alpha} \quad (5)$$

Molmasse N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 92,06 g mol<sup>-1</sup>

Mit diesen Beziehungen ist man nun in der Lage, die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  für diese Reaktion zu berechnen.

Die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  ermöglicht die Bestimmung von weiteren für das Gasgleichgewicht charakteristischen thermodynamischen Größen:  $\Delta_R G^\circ$ ,  $\Delta_R H^\circ$  und  $\Delta_R S^\circ$ . Beginnen wir mit der Berechnung der Freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G^\circ$ :

Für das chemische Potential  $\mu_i$  einer Komponente mit dem Partialdruck  $p_i$  im idealen Gaszustand gilt:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (6)$$

$\mu_i^0$ : chemisches Potential bei Standarddruck

Das chemische Standardpotential ist nur eine Funktion der Temperatur. Stehen die Komponenten eines Gasgemisches bei konstantem Druck und konstanter Temperatur im chemischen Gleichgewicht, so nimmt die obige Gleichung die Form an:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln \frac{p_i}{p_0} = 0 \quad (7)$$

Im Falle des chemischen Gleichgewichts ist die Änderung des chemischen Potentials Null:  $d\mu = 0$ , bzw. das chemische Potential der Komponenten ist gleich:  $\mu_E = \mu_P$ .

Die Summe der chemischen Potentiale über alle Komponenten,  $\sum \nu_i \mu_i$ , entspricht der molaren Freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$ . Sie beschreibt die Gesamtänderung der Freien Reaktionsenthalpie infolge der Reaktion und gestattet somit eine Aussage über die Möglichkeit einer Reaktion, da eine Reaktion nur spontan (freiwillig) abläuft, wenn die Freie Reaktionsenthalpie abnimmt.  $\Delta_R G$  ist die Differenz zwischen den Freien Enthalpien der Produkte und denen der Edukte. Die stöchiometrischen Faktoren erhalten definitionsgemäß für Edukte (im Reaktionsverlauf abnehmende Komponenten) negative und für Produkte (im Reaktionsverlauf zunehmende Komponenten) positive Vorzeichen. Betrachtet man eine Reaktion, die sich im Gleichgewicht befindet, wendet die neuen Erkenntnisse an und ersetzt die Summe der Partialdrücke unter Beachtung der Logarithmengesetze, so erhält man:

$$\Delta_R G^0 = -RT \cdot \ln K_p \quad (8)$$

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  lässt sich die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  berechnen:

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = -\frac{1}{R} \cdot \frac{\partial \left( \frac{\Delta_R G^0}{T} \right)}{\partial T} = \frac{\Delta_R H^0}{RT^2} \quad (9)$$

(van't Hoff'sche Reaktionsisobare)

Die letzte gesuchte Größe ist die Standardreaktionsentropie  $\Delta_R S^0$ , die man bei Kenntnis der übrigen Größen aus der bekannten Fundamentalgleichung bestimmen kann:

$$\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0 \quad (10)$$

Für viele Reaktionen findet man die thermodynamischen Größen tabelliert, so dass man umgekehrt die Gleichgewichtskonstante und ihre Temperaturabhängigkeit daraus berechnen kann.

## Versuchsdurchführung

### 1. Abfüllung des N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / NO<sub>2</sub>-Gasgemisches in die Wägekolben

Zum besseren Verständnis des Textes (z. B. Bezeichnung der Hähne) nehmen Sie bitte die Skizze der Apparatur am Ende dieser Versuchsvorschrift zur Hand.

Zunächst wird einer der Wägekolben an die entsprechende Stelle in der Abfüllapparatur eingesetzt. Dabei sind der *Hahn des Kolbens*, der *Hahn zur Belüftung* und der *Hahn zur Vakuumpumpe* an der Abfüllapparatur (Geräte unter dem Abzug) geschlossen.

Vor dem Einschalten der Vakuumpumpe werden die Schliffe der beiden Kühlfallen und das Ansatzstück zur Befüllungsapparatur gefettet und an den Pumpenstand eingebaut. Zur Kühlung der Fallen wird flüssiger Stickstoff verwendet. Der Hahn zur Belüftung der Apparatur und der Absperrhahn zur Vakuumpumpe am Pumpenstand sind geschlossen. Nach dem Einschalten der Vakuumpumpe mittels des Schalters auf dem Motor, lässt man die Pumpe ca. 5 Minuten arbeiten, bevor die *Hähne zur Vakuumpumpe* am Pumpenstand und *an der Abfüllanlage* langsam geöffnet werden. Dabei beobachtet man das Manometer. Wenn ein annähernd konstanter Wert erreicht ist, öffnet man *den Hahn des Wägekolbens* und evakuiert die Anlage bis zu einem Druck von ca. 0,2 mbar. Ist dieser Druck annähernd erreicht und konstant, wird der evakuierte Kolben von der Abfüllapparatur entfernt (*Hahn zur Vakuumpumpe* schließen und *Belüftungshahn* öffnen) und die Leermasse auf einer Analysenwaage bestimmt. Danach wird der Kolben wieder mit der Abfüllapparatur verbunden und noch einmal evakuiert. Vor der eigentlichen Befüllung wird dieser zuerst einmal mit dem Gasgemisch vorgespült. Dabei ist der *Hahn zur Vakuumapparatur* geschlossen. Dann wird zuerst das Flaschenventil des N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NO<sub>2</sub>-Druckbehälters geöffnet, bevor auch das Niederdruckventil langsam geöffnet wird. Die Temperatur der Gasflasche soll dabei > 21,5 °C betragen (warum?). Nach ca. 10 Sekunden schließt man wieder das Niederdruckventil und öffnet den *Hahn zur Vakuumapparatur* (langsam!), wobei das Gasgemisch aus der Abfüllapparatur in den Kühlfallen kondensiert. Hat sich wieder ein Druck von ca. 0,2 mbar eingestellt, schließt man den *Hahn zur Vakuumapparatur*. Jetzt kann mit der endgültigen Abfüllung begonnen werden, die analog zum Spülvorgang abläuft, ohne jedoch das Gasgemisch in die Kühlfallen zu leiten. Nach ausreichender Befüllung (welcher Gasdruck sollte mindestens im Kolben herrschen?) schließt man den Kolbenhahn und öffnet den *Hahn zu Belüftung* der Apparatur. Der Wägekolben kann nun von der Apparatur entfernt werden. In gleicher Weise wird mit dem zweiten Wägekolben verfahren. (Warum benutzt

man zwei Kolben?). Die Vakuumpumpe bleibt auch nach Befüllung des zweiten Kolbens eingeschaltet.

*Hahn (kursiv) = Hahn an der Abfüllapparatur unter dem Abzug*

## **2. Temperierung der Wägekolben**

Die Temperierung der Kolben erfolgt in einem Wasserbad, beginnend mit einer Temperatur von ca. 28 °C und drei weiteren, jeweils ca. 10 °C höher liegenden Temperaturen (Warum beginnt man die Messreihe bei der niedrigsten Temperatur?). Beim Einsetzen der Kolben in das Wasserbad ist darauf zu achten, dass der Kolbenhahn nicht nass wird. Nach etwa 10 Minuten Temperierzeit werden die Kolben belüftet. Dazu verbindet man den zu belüftenden Kolben mit dem Absaugschlauch der Membranpumpe, ohne dass ein Vakuum anliegt. Dann öffnet man den Kolbenhahn kurzzeitig und schließt ihn sofort wieder. Das entwichene Gasgemisch wird mit Hilfe der Membranpumpe abgesaugt. Bevor man den Hahn zur Absaugvorrichtung öffnet, hebt man den Absaugschlauch etwas aus dem Kolben an, damit Luft nachströmen kann und somit beim Schließen des Hahns kein Wasser in den Kolbenhals zurückschlägen kann. Mit dem zweiten Kolben wird analog verfahren. Der Belüftungsvorgang wird in regelmäßigen Zeitabständen solange wiederholt, bis kein Gas mehr entweicht. Dann hat sich bei der entsprechenden Temperatur das Gleichgewicht eingestellt. Die Kolben werden aus dem Temperierbad entnommen, abgetrocknet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine Wägung erfolgt auf der Analysenwaage. Die drei weiteren Messungen verlaufen nach demselben Prinzip.

## **3. Bestimmung des Gasraumvolumens der Wägekolben**

Der Innenraum, den zuvor das Gasgemisch eingenommen hatte, wird nun mit Leitungswasser gefüllt. Dabei ist darauf zu achten, dass möglichst wenige Luftblasen an der Kolbenwand haften. Für die Temperatur des Leitungswassers wird Raumtemperatur angenommen. Eine Wägung der wassergefüllten Kolben erfolgt mit der Laborwaage (Wägebereich bis 1 kg).

## **Auswertung**

Aus den Gewichtsdifferenzen der gasgefüllten und der evakuierten Kolben wird die Gasmasse für jede Temperatur ermittelt. Das Innenvolumen der Kolben wird aus der Masse des Wassers und seiner Dichte berechnet. Mit diesen Daten lässt sich die Dichte des Gasgemisches für die vier verschiedenen Temperaturen in den beiden Wägekolben bestimmen. Die erhaltenen

Werte für die Gasdichte unter Atmosphärendruck in den beiden Kolben werden für die jeweiligen Temperaturen gemittelt, und es wird der Mittelwert für die weiteren Berechnungen verwendet. Die Dichten des  $\text{N}_2\text{O}_4 / 2 \text{NO}_2$ -Gasgleichgewichts ermöglichen eine Bestimmung der mittleren Molmasse  $\bar{M}$ , des Dissoziationsgrades  $\alpha$  und der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$ . Des Weiteren lassen sich für die vier Temperaturen aus den in der Einleitung genannten Beziehungen die Freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G^\circ$  und die Standardreaktionsentropie  $\Delta_R S^\circ$  berechnen. Die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R H^\circ$  wird graphisch mit Hilfe der van't Hoff'schen Reaktionsisobaren bestimmt.

Für die Auswertung werden der Luftdruck und die Raumtemperatur benötigt.

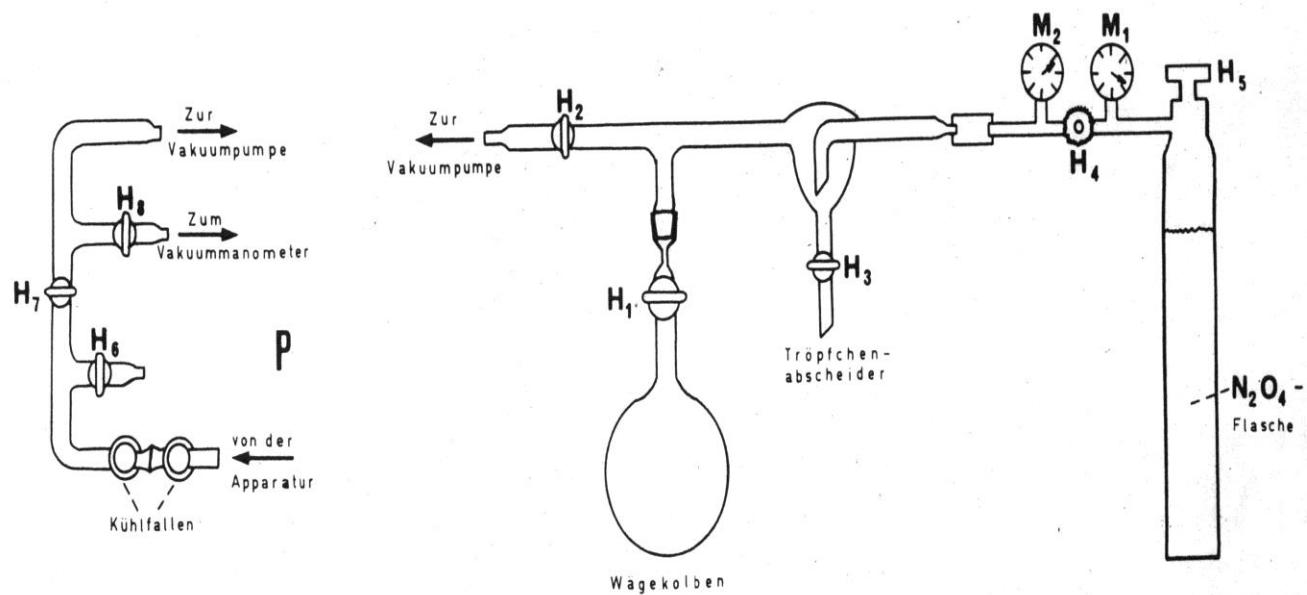
## **Aufgaben**

1. Diskutieren Sie die Vorzeichen aller ermittelten Standardgrößen.
2. Leiten Sie den Zusammenhang zwischen  $K_p$  und  $\alpha$  (Gl. 2), sowie zwischen  $\bar{M}$  und  $\alpha$  (Gl. 5) für diese spezielle Reaktion ab.
3. Leiten Sie die Gibbs-Helmholtz-Gleichung 
$$\frac{\partial \left( \frac{\Delta_R G}{T} \right)}{\partial T} = -\frac{\Delta_R H}{T^2}$$
 aus der Fundamentalgleichung  $\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S$  her.
4. Machen Sie allgemeine Aussagen über die Druckabhängigkeit der verschiedenen Gleichgewichtskonstanten  $K_p$ ,  $K_c$ ,  $K_x$ .
5. Nehmen Sie eine qualitative Fehlerabschätzung vor.
6. Informieren Sie sich vor Versuchsbeginn über die möglichen Gefahren der verwendeten Chemikalien und beachten Sie die Sicherheitshinweise.

**Tabelle 1:** Dichte  $\rho$  des Wassers bei der Temperatur T

<b>T [°C]</b>	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	19,5	20,0
<b><math>\rho</math> [g cm<sup>-3</sup>]</b>	0,99877	0,99869	0,99860	0,99850	0,99840	0,99830	0,00820
<b>T [°C]</b>	20,5	21,0	21,5	22,0	22,5	23,0	23,5
<b><math>\rho</math> [g cm<sup>-3</sup>]</b>	0,99810	0,99799	0,99788	0,99777	0,99766	0,99754	0,99742
<b>T [°C]</b>	24,0	24,5	25,0	25,5	26,0	26,5	27,0
<b><math>\rho</math> [g cm<sup>-3</sup>]</b>	0,99730	0,99717	0,99704	0,99691	0,99678	0,99665	0,99651
<b>T [°C]</b>	27,5	28,0	28,5	29,0	29,5	30,0	
<b><math>\rho</math> [g cm<sup>-3</sup>]</b>	0,99637	0,99623	0,99609	0,99594	0,99580	0,99565	

# Apparatur zur Abfüllung von $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$



## Versuch 4: Verdampfungsgleichgewicht

### Theorie

Das Verdampfungsgleichgewicht ist ein Beispiel für ein heterogenes Gleichgewicht, nämlich zwischen Flüssigkeit und Dampf. Der Dampfdruck  $p$ , der sich über einer Flüssigkeit einstellt, hängt von der Art der Flüssigkeit und der Temperatur  $T$  ab. Er ist unabhängig von der Flüssigkeitsmenge und dem Dampfvolumen. Derartige Gleichgewichte werden durch zwei grundsätzliche Gesetzmäßigkeiten beschrieben: Dem GIBBSSchen Phasengesetz und der CLAUSIUS-CLAPEYRONSchen Gleichung. Das Phasengesetz lautet:

$$P + F = K + 2 \quad (1)$$

worin  $P$  die Zahl der Phasen,  $F$  die Zahl der sogenannten Freiheiten, also frei wählbaren Zustandsvariablen (z. B.  $p$ ,  $T$ ), und  $K$  die Zahl der Komponenten bedeutet. Im betrachteten Beispiel einer einkomponentigen Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrem Dampf ist  $K = 1$ ,  $P = 2$  (Flüssigkeit und Dampf) und folglich  $F = 1$ . Nur über eine Zustandsvariable kann noch frei verfügt werden. Wählt man eine bestimmte Temperatur, so ist der Dampfdruck über der Flüssigkeit festgelegt.

Die CLAUSIUS-CLAPEYRONSche Gleichung gibt die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes an:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H}{T \cdot (V_d - V_f)} \quad (2)$$

mit

- |              |                                  |
|--------------|----------------------------------|
| $\Delta_v H$ | molare Verdampfungsenthalpie,    |
| $V_d$        | molares Volumen des Dampfes,     |
| $V_f$        | molares Volumen der Flüssigkeit. |

Auf der Grundlage des 1. und 2. Hauptsatzes der Thermodynamik lässt sich diese Gleichung relativ schnell ableiten: Die Gleichgewichtsbedingung  $G_d = G_f$  (molare GIBBSSche Energie bzw. freie Enthalpie von Dampf und Flüssigkeit) gilt überall auf der Dampfkurve  $p = p(T)$ , so dass auch alle Änderungen von  $G_d$  und  $G_f$ , hervorgerufen durch Temperatur- und Druckänderungen, gleich sein müssen.

Mathematisch ausgedrückt: Das totale Differential  $dG_d$  muss gleich  $dG_{fl}$  sein:

$$\left( \frac{\partial G_d}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial G_d}{\partial P} \right)_T dp = \left( \frac{\partial G_{fl}}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial G_{fl}}{\partial P} \right)_T dp \quad (3)$$

Mit Hilfe der Beziehungen

$$\left( \frac{\partial G_d}{\partial T} \right)_p = -S_d \quad \text{bzw.} \quad \left( \frac{\partial G_{fl}}{\partial T} \right)_p = -S_{fl} \quad (4a, 4b)$$

mit

- $S_d$  molare Entropie des Dampfes,
- $S_{fl}$  molare Entropie der Flüssigkeit

und

$$\left( \frac{\partial G_d}{\partial P} \right)_T = V_d \quad \text{bzw.} \quad \left( \frac{\partial G_{fl}}{\partial P} \right)_T = V_{fl} \quad (5a, 5b)$$

folgt aus der Gleichgewichtsbedingung  $G_d = G_{fl}$ :

$$-S_d \cdot dT + V_d \cdot dp = -S_{fl} \cdot dT + V_{fl} \cdot dp \quad (6)$$

$$(V_d - V_{fl}) \cdot dp = (S_d - S_{fl}) \cdot dT \quad (7)$$

Berücksichtigt man, dass

$$S_d - S_{fl} = \Delta_V S = \frac{H_d}{T} - \frac{H_{fl}}{T} = \frac{\Delta_V H}{T} \quad (8)$$

so erhält man:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_V H}{T \cdot (V_d - V_{fl})} \quad (2)$$

Diese Beziehung kann auch auf anderem Wege abgeleitet werden, z.B. mit Hilfe eines reversiblen Kreisprozesses<sup>[1]</sup>.

Der Quotient aus (8) ist die Verdampfungsentropie und hat für viele Flüssigkeiten, deren Moleküle in der flüssigen Phase nicht assoziiert sind, am Siedepunkt den Wert von ca. 88 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Dieser Befund wird als TROUTONSche Regel bezeichnet. Es ist dabei zu beachten, dass  $\Delta_v H$  die Verdampfungenthalpie am Siedepunkt bedeutet.

## **Aufgabenstellung**

### **1. Teil**

- a) Nehmen Sie die Dampfdruckkurve einer Flüssigkeit von 0 °C bis kurz unterhalb der Raumtemperatur auf (Apparatur A).
- b) Leiten Sie, ausgehend von der Beziehung (2), die „verkürzte“ CLAUSIUS-CLAPEYRONSche Gleichung:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H}{R \cdot T^2} \quad (9)$$

ab.

- c) Bestimmen Sie auf Grund der verkürzten CLAUSIUS-CLAPEYRONSchen Gleichung (9) graphisch die molare Verdampfungenthalpie der Flüssigkeit, indem Sie mit Hilfe der linearen Regression die Steigung der Gerade ermitteln. Berechnen Sie aus dem mittleren Fehler der Geradensteigung den mittleren Fehler der Verdampfungenthalpie. Berechnen Sie anschließend die Siedetemperatur und die TROUTONSche Konstante der Substanz.
- d) Welchen Einfluss hätte eine Assoziation im flüssigen *und* gasförmigen Zustand auf die Größe der TROUTONSchen Konstanten? In welchem Sinne muss der hier experimentell in größerem Temperaturabstand vom Siedepunkt ermittelte Wert – ungeachtet einer möglichen Assoziation – von dem erwarteten Wert abweichen?

### **2. Teil**

- a) Nehmen Sie die Dampfdruckkurve einer weiteren Flüssigkeit von Raumtemperatur an aufwärts auf, soweit es der Messbereich des Manometers gestattet (Apparatur B).
- b) Auswertung wie unter Teil 1 c).

## Versuchsdurchführung

### **1. Teil**

Nachdem man geprüft hat, dass die Apparatur (A) vakuumdicht ist (das Vakuummanometer des Pumpenstandes zur Überprüfung des Vakuums nur durch sehr vorsichtiges Drehen in Messstellung bringen), wird das Verdampfungsgefäß (V) zu ca. 1/3 mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, mit der Apparatur verbunden und mit Eiswasser auf 0 °C im Wasserbad abgekühlt, sodann die Rührung eingeschaltet. Nachdem die Kühlfallen (F) des Pumpenstandes (P) vom Assistenten (und nur von diesem) mit flüssigem Stickstoff gefüllt worden sind, evakuiert man bei geschlossenem H<sub>6</sub>, aber offenem H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>7</sub> und H<sub>8</sub> die Apparatur solange, bis angenommen werden kann, dass sie luftfrei ist. Dann schließt man H<sub>1</sub> und evakuiert weiter, bis der Druck konstant bleibt. Jetzt schließt man H<sub>3</sub>, öffnet H<sub>1</sub> und liest Druck- und Temperaturwert am Manometer (M) bzw. Thermometer (T) ab, wenn diese annähernd konstant bleiben. Wenn die Temperatur sich um ca. 1 ° erhöht hat (keine Heizung einschalten!), wird H<sub>1</sub> wieder geschlossen, H<sub>3</sub> geöffnet und die Apparatur bis zur Druckkonstanz evakuiert. Anschließend H<sub>3</sub> wieder schließen und H<sub>1</sub> öffnen, Druck- und Temperaturwerte ablesen, usw., bis man kurz unterhalb der Raumtemperatur angelangt ist. Bei gutem Vakuum kann auf das zwischenzeitliche Evakuieren vor jeder Druck- und Temperaturbestimmung verzichtet werden.

### **Wichtig:**

Vor dem Abschalten der Pumpe die Apparatur bei geöffnetem H<sub>3</sub> vorsichtig über H<sub>6</sub> belüften.

### **2. Teil**

Die Apparatur B gestattet im Gegensatz zu A auch Dampfdruckmessungen oberhalb der Raumtemperatur (Verfahren von SMITH und MENZIES). Zwischen der zu untersuchenden Flüssigkeit und dem eigentlichen Manometer (M) ist ein Hilfsmanometer (I = Isoteniskoprohr) zwischengeschaltet, welches zusammen mit der Versuchsflüssigkeit im Verdampfungsgefäß (V) im Wasserbad erwärmt wird. Auf dieses Manometer wirkt von der Seite des Verdampfungsgefäßes her der zu messende Dampfdruck, von der anderen Seite der Luftdruck, der über H<sub>3</sub> und H<sub>4</sub> so eingereguliert wird, dass die Flüssigkeitsmenisken im Isoteniskoprohr gleich hoch stehen. Dieser Gegendruck ist dann gleich dem Dampfdruck der Untersuchungsflüssigkeit und wird über das Manometer (M) gemessen. Vor Beginn der

## PC-Grundpraktikum

Messung wird das Isoteniskoprohr (I) und das Verdampfungsgefäß (V), wie in der Zeichnung angegeben, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt.

Nach dem Zusammenbau der Apparatur, Kontrolle der Füllhöhe des flüssigen Stickstoffs in den Kühlfallen (F), Einschalten des Kühlwassers und der Rührung, wird diese bei geschlossenen H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub> und H<sub>6</sub>, jedoch geöffneten H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub> und H<sub>8</sub> (Vakuumpumpe bei geschlossenem H<sub>1</sub> in Betrieb nehmen, dann vorsichtiges, teilweises Öffnen von H<sub>1</sub>!), zur Entfernung der Luft zwischen dem Verdampfungsgefäß (V) und dem Isoteniskoprohr (I) bis zur Druckkonstanz evakuiert. Dann H<sub>1</sub> schließen, H<sub>6</sub> vorsichtig öffnen und Pumpe abschalten, Gegenluftdruck über H<sub>3</sub> oder H<sub>4</sub> (Fein- und Grobeinstellung) so einregulieren, dass die Menisken im Isoteniskoprohr (I) gleich hoch stehen.

Danach wird langsam aufgeheizt, bei Erreichen annähernder Temperaturkonstanz der Dampfdruck wieder über H<sub>3</sub> oder H<sub>4</sub> kompensiert und bei M abgelesen. Zwischenzeitlich, wenn sich die Menisken in I zu stark verschoben haben sollten, ohne Ablesung den Gegendruck erhöhen, um ein „Durchschlagen“ des Dampfdruckes zu vermeiden. Die Druck-Temperatur-Ablesungsintervalle richten sich nach der Temperaturempfindlichkeit des Dampfdruckes der jeweiligen Untersuchungsflüssigkeit. Mit Hilfe des Kontaktthermometers (K) kann gegebenenfalls eine obere Temperaturgrenze eingestellt werden. Nach Erreichen der Messbereichsgrenze des Manometers den Versuch beenden. Die Apparatur vorsichtig über H<sub>3</sub> oder H<sub>4</sub> belüften.

## Auswertung

Die Messergebnisse sind in einem *p-T*-Diagramm aufzutragen. Zur graphischen Bestimmung der molaren Verdampfungsenthalpie ist  $\log(p) = f(1/T)$  darzustellen.

## Literatur

1. E. Wicke, Einführung in die Physikalische Chemie II
2. Lehrbücher der Physikalischen Chemie.

## Zubehör

- 2 Dampfdruckapparaturen mit einem gemeinsamen Vakuumpumpenstand sowie einem bzw. zwei Manometern
- 1 Thermometer (1/10 ° Einteilung)

1 Kontaktthermometer

1 Magnetrührer mit Heizung

1 Temperiergefäß

### Apparaturen zur Dampfdruckmessung

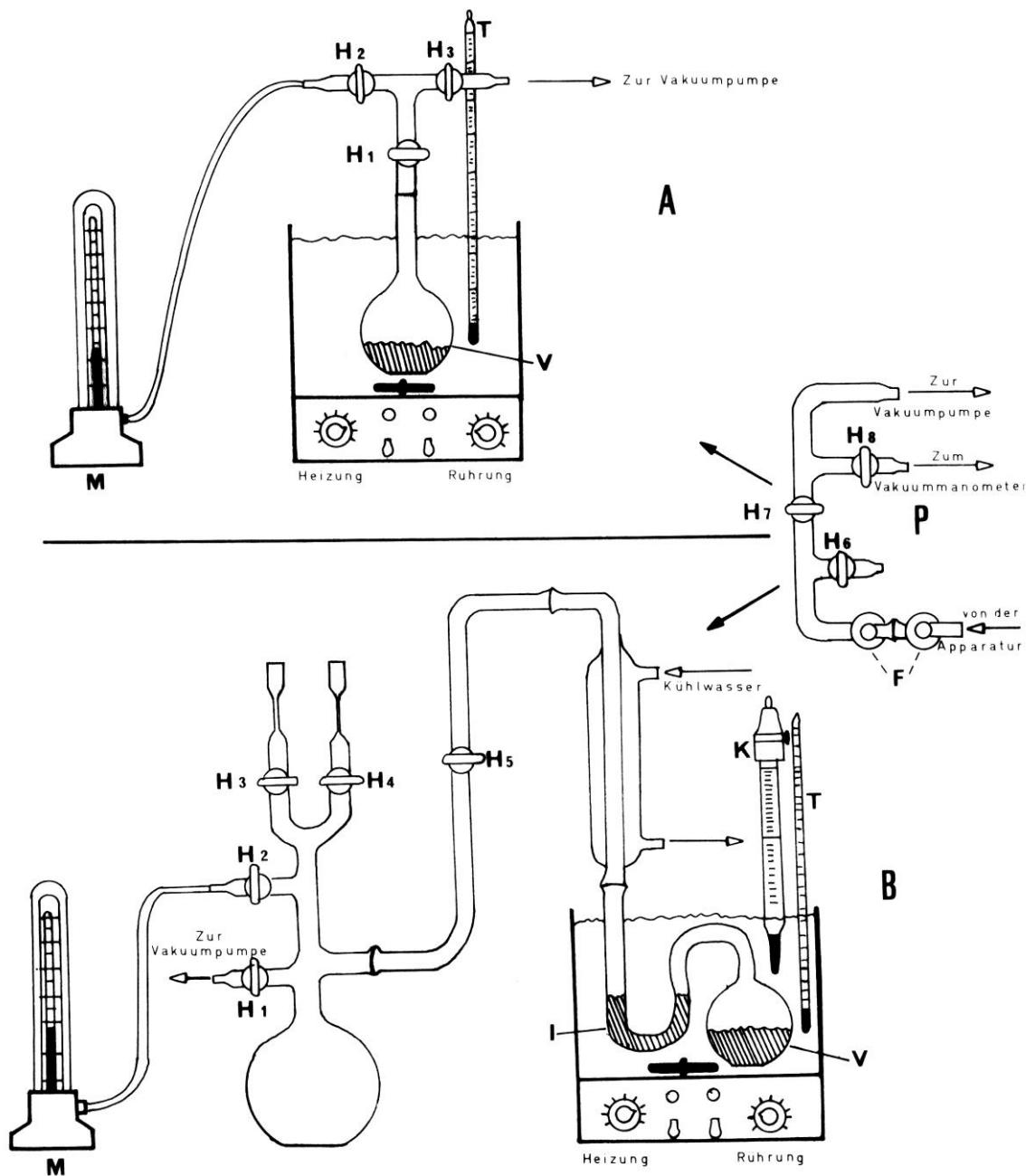


Abbildung 1

## Versuch 5: Zersetzungsspannung

### Theorie

Bei Anlegen einer Gleichspannung an die Elektroden einer elektrolytischen Zelle ist der Stromdurchgang durch eine Lösung (außer von der Wanderung der Ionen) häufig von Vorgängen abhängig, die an den Elektroden selbst oder in ihrer Nähe auftreten. Diese bewirken eine der angelegten Spannung entgegengerichtete elektromotorische Kraft  $U_{EMK}$ , die als galvanische Polarisation bezeichnet wird. Ein Spezialfall dieser Polarisation ist die sogenannte *Abscheidungspolarisation*, die z. B. bei der hier behandelten Elektrolyse von HCl auftritt. Eine 1 M HCl-Lösung wird zwischen einer Kathode aus einem großen platinisierten Platinblech und einer Anode aus einer kleinen Platinspitze elektrolysiert. Durch die Abscheidung von den entsprechenden Gasen an den Elektroden wirkt die Kathode wie eine Wasserstoffelektrode und die Anode wie eine Chlorelektrode. Das Potential zwischen Chloranode und Wasserstoffkathode hängt vom jeweiligen Gasdruck und der Aktivität der Salzsäure ab. Die Einzelpotentiale einer Wasserstoff- bzw. Chlor-Elektrode sind gegeben durch:

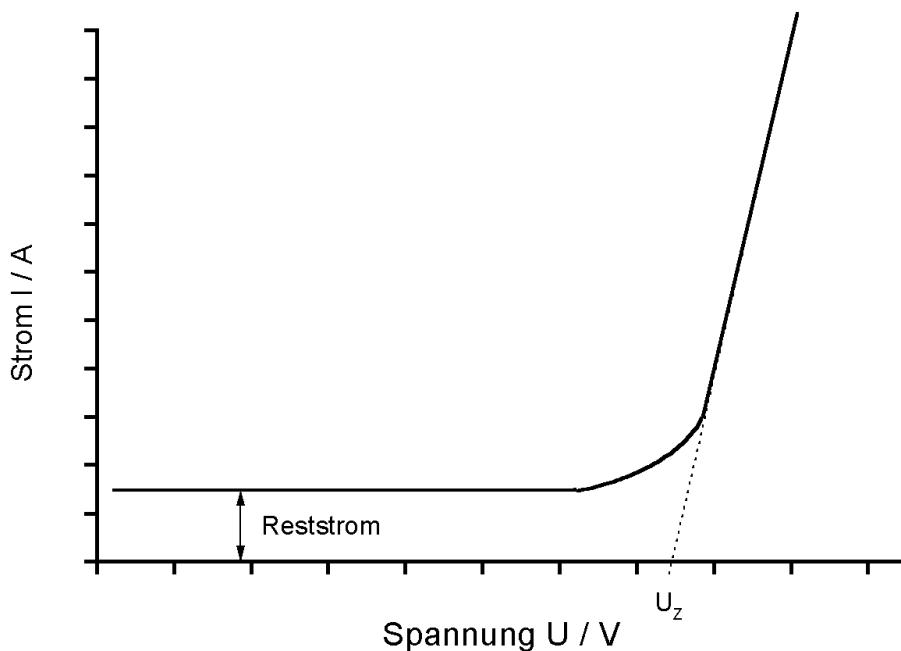
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}} \right) \quad (\varphi^0 = 0) \quad (1)$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{\sqrt{p_{Cl_2}}}{a_{Cl^-}} \right) \quad (2)$$

$p$  = Gasdruck;  $a$  = Aktivität

Es bildet sich somit eine Gegen- $U_{EMK}$  (*Polarisationsspannung*) aus, die schließlich die angelegte Spannung kompensiert, so dass kein Strom mehr durch die Lösung fließen kann. Mit wachsender Spannung steigt die Gasbeladung an den Elektroden an, bis schließlich der Außendruck erreicht ist. Von hier an kann die Polarisationsspannung nicht mehr wachsen, da die abgeschiedenen Gase in die Atmosphäre entweichen. Bei weiterer Erhöhung der Spannung beobachtet man jetzt einen starken Anstieg der Stromstärke. Den Grenzwert der angelegten Spannung, bis zu dem die Polarisation diese zu kompensieren vermag, bezeichnet man als *Zersetzungsspannung* ( $U_z$ ) des Elektrolyten. Sie ist der  $U_{EMK}$  einer Chlorknallgaskette unter Atmosphärendruck in einer 1 M HCl-Lösung gleichzusetzen.

Unterhalb der Zersetzungsspannung sollte theoretisch kein Strom durch den Elektrolyten fließen. Tatsächlich kann man jedoch einen geringen Strom beobachten, der dadurch zustande kommt, dass sich ständig geringe Mengen Wasserstoff und Chlor im Elektrolyten lösen und von der Elektrodenoberfläche weg diffundieren. Derjenige Strom, der diese Menge dauernd ersetzt, so dass der Gleichgewichtszustand nahezu erhalten bleibt, wird *Reststrom* genannt (s. Abb. 1).

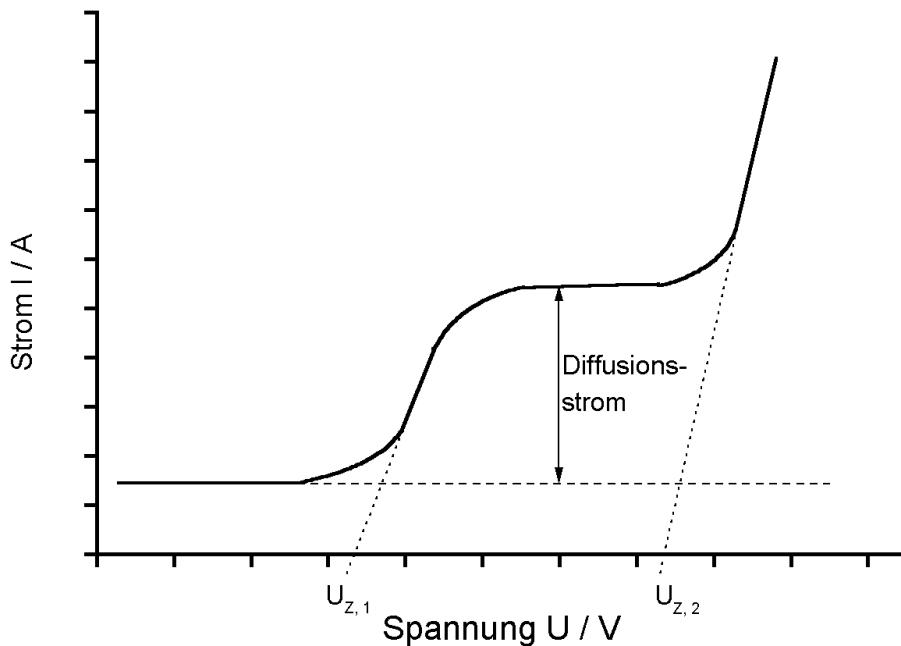


**Abbildung 1:** Strom-Spannungskurve

Da mit zunehmender Polarisation und entsprechend höherer Beladung der Elektrode mit abgeschiedenem Stoff auch die Diffusion stärker wird, nimmt auch der Reststrom mit steigender Polarisationsspannung zu, so dass sich der Zersetzungspunkt nicht als scharfer Knickpunkt in der Strom-Spannungskurve bemerkbar macht (s. Abb. 1).

Fügt man zu der HCl-Lösung eine kleine Menge KI, so ergeben sich folgende Verhältnisse: Bei angelegter Spannung unterhalb der Zersetzungsspannung von HI ( $= U_{Z,1}$  der Abb. 2), die niedriger liegt als diejenige von HCl ( $= U_{Z,2}$  der Abb. 2), fließt nur der Reststrom. Bei Überschreiten der Zersetzungsspannung von HI steigt zwar die Stromstärke an, jedoch nur bis zu einem Grenzwert (s. Abb. 2), da die Anode auch oberhalb der Zersetzungsspannung von HI vollständig polarisiert wird: Die in Lösung vorhandenen  $\text{Cl}^-$ -Ionen steigern durch Abscheidung an der Anode die Gegen- $U_{EMK}$  entsprechend der angelegten Spannung. Auf die

Ionen in der Lösung wirkt jetzt praktisch kein elektrisches Feld, so dass der Transport der  $\text{I}^-$ -Ionen zur Anode, wo sie oberhalb der Zersetzungsspannung von HI abgeschieden werden, nur durch Diffusion erfolgen kann.



**Abbildung 2:** Diffusionsstrom

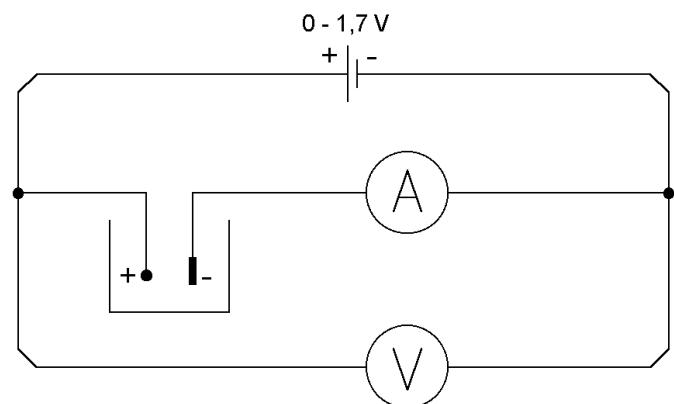
Der auf diese Weise entstehende *Diffusionsstrom* im Bereich zwischen den Zersetzungsspannungen von HI und HCl ist der  $\text{I}^-$ -Konzentration proportional, er ist jedoch unabhängig von der angelegten Spannung, d. h. die Stromspannungskurve verläuft über eine bestimmte Strecke annähernd parallel zur Spannungsachse (s. Abb. 2). Sobald die Zersetzungsspannung von HCl erreicht ist, mündet dieser horizontale Ast der Kurve in den Teil mit linearem Anstieg, wie er bei der Elektrolyse von reinen HCl-Lösung erhalten wird (s. Abb. 2). In der *Polarographie* nutzt man bei abgewandelter Versuchsanordnung die Proportionalität zwischen Diffusionsstrom und Ionenkonzentration zur analytischen Bestimmung von Stoffen aus.

## Aufgaben

Es sind die Strom-Spannungs-Kurven einer wässrigen 1 M HCl-Lösung sowie jeweils einer solchen bei Zusatz verschiedener Mengen KBr und KI zwischen 0 und 1,7 Volt zu bestimmen und aus ihnen die Zersetzungsspannungen von HCl, HBr und HI zu ermitteln. Man prüfe die Beziehung zwischen der Konzentration von  $\text{Br}^-$ - bzw.  $\text{I}^-$ -Ionen und dem durch sie bewirkten Diffusionsstrom.

## Ausführung

Die zur Durchführung des Versuches erforderliche Schaltung ist Abbildung 3 zu entnehmen. Man verwendet jedoch ein Netzteil, das sowohl die angelegte Spannung als auch den dazugehörenden Strom anzeigt. Die Elektroden sind also nur direkt mit der Stromversorgung zu verbinden. Die Elektrolysezelle wird mit 50 ml einer 1 M HCl-Lösung (Messzylinder) gefüllt. Kathode (Pt-Blech) sowie Anode (Pt-Spitze) werden durch die hierfür vorgesehene Öffnung in das Gefäß eingeführt.



**Abbildung 3:** Schaltbild

Die Ausgangsspannung des Netzgerätes wird, ausgehend von 0 V, schrittweise bis etwa 1,7 V erhöht. Nach jeder Einstellung wartet man ca. 10-20 s und registriert den fließenden Strom. Mit Beginn der Zersetzungsspannung erhöht man die Spannung in kleineren Schritten (0,1 – 0,05 V).

Vor der zweiten Messung werden zur HCl-Lösung (aus dem 1. Versuch) etwa 150 mg KBr und vor der dritten weitere 300 mg hinzugefügt. Entsprechend verfährt man mit der Zugabe von KI. Vor der ersten Messung mit KI müssen allerdings das Reaktionsgefäß und die

## PC-Grundpraktikum

Elektroden gründlich mit VE-Wasser gespült werden. 50 ml HCl sind frisch in die Elektrolysezelle einzufüllen.

**Es ist jeweils auf vollständiges Lösen des Salzes zu achten!**

**Die Spannung sollte 1,7 V nicht übersteigen!**

Nach Versuchende wird gründlich gespült, das Reaktionsgefäß mit VE- oder destilliertem Wasser gefüllt und die Elektroden eingetaucht.

### **Platinierung der Pt-Elektroden**

Sobald die Messergebnisse unbefriedigend sind, muss die Kathode frisch platiniert werden. Hierzu gibt man eine  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung in das Platinierungsgefäß und taucht beide Elektroden ein. Für etwa 2 Minuten legt man eine Spannung von 4 Volt an. Die Lösung wird wieder in das Vorratsfläschchen zurückgegossen und der Vorgang mit verdünnter Schwefelsäure wiederholt. Die Kathode ist in beiden Fällen der Minuspol. Zum Schluss spült man mit Wasser.

### **Auswertung**

Die Messdaten werden aufgetragen und die Strom-Spannungskurven gezeichnet. Die Knickpunkte sind mehr oder weniger unscharf. Um sie zeichnen zu können, verlängert man die Kurvenäste bis zur Abszisse. Zur besseren Ablesung des Diffusionsstroms können die Kurven im interessierenden Spannungsbereich gespreizt werden.

Abweichungen sind zu diskutieren.

### **Zubehör**

1 Elektrolysezelle

1 Pt-Kathode, 1 Pt-Anode

1 Netzgerät

2 Digital-Messgeräte

Kabel

1 50 ml Messzylinder

HCl-Lösung, KBr und KI,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung



## V 6: Konzentrationsketten (I) und Löslichkeitsprodukt (II)

### Theorie Teil I

Die elektromotorische Kraft  $U_{EMK}$  eines galvanischen Elementes ist ein Maß für die *Triebkraft* der in ihm ablaufenden Reaktion. Das Produkt aus Ladungszahl der Atome/Moleküle  $z$ , Faraday-Konstante  $F$  und der Zellspannung  $U_{EMK}$  ist gleich der freien Enthalpie  $\Delta G$  der Reaktion:

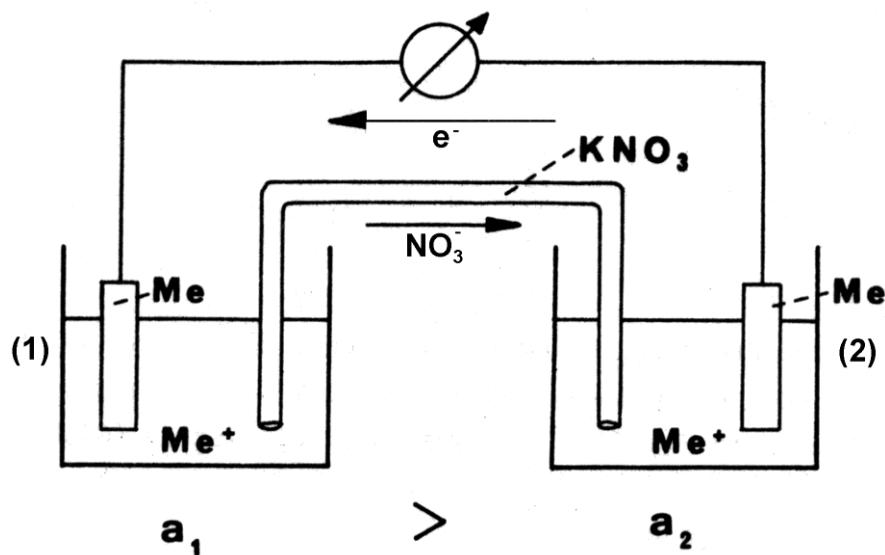
$$\Delta G = -z F U_{EMK} \quad (1)$$

Die gemessene Zellspannung kann nur zur Berechnung von  $\Delta G$  verwendet werden, wenn bei der Messung *reversible Bedingungen*, d. h. Stromlosigkeit, herrschen. Experimentell kann dies durch die *Poggendorf-Kompensationsmethode* (bzw. in diesem Fall durch die Verwendung eines Digitalvoltmeters mit sehr hohem Innenwiderstand) realisiert werden.

Die *Konzentrationsabhängigkeit* der  $U_{EMK}$  lässt sich am einfachsten an einer sogenannten Konzentrationskette verfolgen. Diese ist durch folgende Anordnung gegeben:

Zwei Einzelelemente des gleichen Metalls tauchen in *ihre* Kationenlösungen verschiedener Aktivitäten  $a_1$  und  $a_2$ , wobei gilt:  $a_1 > a_2$ .

Die beiden Einzelzellen sind mit einer Salzbrücke (sogenannter Stromschlüssel) leitend verbunden, so dass ein Ladungsausgleich durch Ionenwanderung erfolgt (vgl. Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Schematischer Aufbau einer Konzentrationskette

Über eine Leitung, welche die beiden Elektroden verbindet, fließen Elektronen aus der Halbzelle niedrigerer Konzentration (2) zu der Elektrode in der konzentrierteren Halbzelle (1) und reduzieren dort die Kationen zum elementaren Metall. Eine entsprechende Zahl von Anionen wandert durch die Salzbrücke in die Zelle 2. Da dort ein Elektronendefizit vorliegt, können gerade so viele Kationen in Lösung gehen, wie Anionen aus Zelle 1 zugewandert sind.

Allgemein gilt: In einer Konzentrationskette wandert der Elektrolyt von der Halbzelle höherer Aktivität in diejenige niedrigerer Aktivität. **Gleichgewicht herrscht, wenn  $a_1 = a_2$  ist.** Beim theoretischen „Transport“ eines Elektrolytteilchens aus der Halbzelle 1 in die Halbzelle 2 wird Arbeit geleistet. (Die Volumina der Zellen seien so groß, dass praktisch keine Aktivitätsänderung auftritt).

Durch Anlegen einer der  $U_{EMK}$  gleich großen Gegenspannung kann der Transport *reversibel* vorgenommen werden. Es fließen  $z F$  Elektronen pro Mol transportiertem Elektrolyten durch die Leitung.

Als Arbeit gilt in der Physik allgemein eine Kraft  $k$  multipliziert mit einer Wegstrecke  $\Delta s$ :

$$W = k \Delta s.$$

Im Falle der elektrischen Arbeit ist die Kraft gleich der Ladungsmenge  $Q$  [Coulomb] multipliziert mit der elektrischen Feldstärke  $E$ :

$$k = Q E.$$

Daraus folgt:  $W = Q E \Delta s.$

Die elektrische Feldstärke  $E$  multipliziert mit einem Ladungsabstand  $\Delta s$  entspricht jedoch einer elektrischen Spannung  $U$ . (Damit kein Spannungsabfall auftritt, darf kein Strom fließen. Dieser Fall entspricht dem vollständig reversiblen Fall. Es wird daher  $W_{rev}$  betrachtet.)

Also ist  $W_{rev} = Q U.$

Die Ladungsmenge lässt sich aus dem Produkt der Stoffmenge  $n$  mit der Ladungszahl der Atome/Moleküle  $z$  und der Faraday-Konstanten  $F = 96490 \text{ C/mol}$  berechnen:

$$Q = n z F.$$

Damit ist die reversible elektrische Arbeit:

$$W_{rev} = n z F U_{EMK} \quad (2)$$

Da die Vorgänge in einer Konzentrationskette einer Verdünnung der konzentrierteren Lösung (über den „Umweg“ einer elektrochemischen Reaktion) entsprechen, wird also reversible Verdünnungsarbeit geleistet. Diese ist analog der Expansionsarbeit eines idealen Gases:

$$W_{rev} = -n R T \ln(a_2/a_1) \quad \text{bzw.} \quad W_{rev} = n R T \ln(a_1/a_2) \quad (= \Delta G_I), \quad (3)$$

wobei  $T$  die absolute Temperatur und  $R$  die ideale Gaskonstante ( $R = 8,314 \text{ V C K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) sind.

Mit Gleichung (2) ergibt sich also:

$$n z F U_{EMK} = n R T \ln(a_1/a_2)$$

Daraus folgt die *Nernstsche Gleichung* für Konzentrationsketten:

$$U_{EMK} = R T / (z F) \cdot \ln(a_1/a_2). \quad (4)$$

Gleichung (4) gilt für den Fall, dass der Konzentrationsausgleich zwischen den Halbzellen nicht durch Diffusion stattfinden kann (Konzentrationskette ohne Überführung). Experimentell wird dies durch die Trennung der Halbzellen mit Hilfe einer Salzbrücke realisiert, welche einen Elektrolyten enthält, deren Anionen und Kationen sich etwa *gleich schnell bewegen*. Kann hingegen Diffusion der potentialbestimmenden Ionen stattfinden (z. B. bei Trennung der beiden Halbzellen lediglich durch ein Diaphragma), so findet Überführung statt. Meistens besitzen Anionen und Kationen verschiedene Beweglichkeiten. Wenn durch den Elektrolyten die Ladungsmenge  $Q = 96490 \text{ As}$  fließt, wandern  $n_{(Ht)}^+$  Mol Silberionen aus der verdünnten in die konzentriertere Lösung ( $n_{(Ht)}^+ = \text{Überführungszahl}$ ). Der hierzu notwendige Arbeitsaufwand beträgt:

$$\Delta G_2 = n_{(Ht)}^+ R T \ln(a_1/a_2) \quad (5)$$

Gleichzeitig wandern  $n_{(Ht)}^-$  Mol  $\text{NO}_3^-$ -Ionen in umgekehrter Richtung, also aus der konzentrierten in die verdünnte Lösung. Hierbei wird folgende Arbeit gewonnen:

$$\Delta G_3 = -n_{(Ht)}^- \cdot R T \ln(a_1/a_2) \quad (6)$$

Die gesamte Reaktionsarbeit setzt sich also aus der molaren Arbeit ohne Überführung (Gl. (3)) und den beiden Überführungsarbeiten zusammen:

$$\begin{aligned}\Delta G &= -z F U_{EMK} = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 \\ &= (-1 + n_{(Ht)}^+ - n_{(Ht)}^-) R T \ln(a_1/a_2)\end{aligned}\quad (7)$$

Mit  $1 - n_{(Ht)}^+ = n_{(Ht)}^-$  ergibt sich:

$$\Delta G = -z F U_{EMK} = -2 n_{(Ht)}^- \cdot R T \ln(a_1/a_2) \quad (8)$$

und daraus:

$$U_{EMK} = 2 n_{(Ht)}^- \cdot R T / (z F) \ln(a_1/a_2) \quad (9)$$

Gleichung (9) ist die *Nernst'sche Gleichung* für Konzentrationsketten mit Überführung. Für den Sonderfall gleich schnell wandernder Ionen ( $n_{(Ht)}^+ = n_{(Ht)}^- = 0,5$ ) erhält man den oben angegebenen Zusammenhang (Gleichung (4)). Dieser Fall ist hier durch die Verwendung von  $\text{KNO}_3$  als Elektrolyten in der Salzbrücke gegeben.

## Theorie Teil II

Für eine Lösung, die das schwerlösliche Salz MX als Bodensatz enthält, gilt:

$$a(M^+) \cdot a(X^-) = L_{MX}$$

Das Löslichkeitsprodukt  $L$  ist bei Anwesenheit des Bodensatzes eine Konstante, die lediglich von der Temperatur abhängt.

Falls vollkommen reines Wasser mit vollkommen reinem  $\text{AgCl}$  in Berührung steht, ist

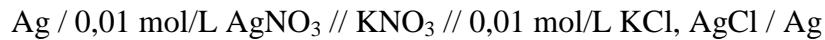
$$a(\text{Ag}^+) = a(\text{Cl}^-).$$

Es genügt dann, eine der beiden Aktivitäten zu messen, um  $L_{\text{AgCl}}$  zu bestimmen. Das ist experimentell jedoch nur sehr schwer durchzuführen, da Spuren löslicher Chloride die Aktivitäten der Ionen und damit die Messwerte unkontrollierbar beeinflussen.

Daher ist es zweckmäßiger, eine bekannte, relativ große Menge eines leicht löslichen Chlorides vorzugeben, um damit den Faktor  $a(\text{Cl}^-)$  festzulegen. Die Aktivität der  $\text{Ag}^+$ -Ionen des dissozierten  $\text{AgCl}$  kann dann durch Messung der  $U_{EMK}$  einer Silberkonzentrationskette

ermittelt werden. Hierbei wird die eine Elektrode von einer  $\text{Ag}^+$ -Ionenlösung bekannter Konzentration umspült, wobei die andere in die gesättigte  $\text{AgCl}$ -Lösung (hergestellt in z. B. 0,01 mol/L KCl) taucht. Hier handelt es sich dann um eine *Elektrode 2. Art*. Das bedeutet, dass an dem Elektrodengleichgewicht neben dem Metall und den gelösten Ionen auch das schwer lösliche Salz des betreffenden Metalls beteiligt ist.

Die oben beschriebene Kette sieht wie folgt aus:



### Aufgaben Teil I

1. Es sind die Spannungen  $U_{EMK}$  der folgenden Konzentrationsketten zu messen:

- a)  $\text{Ag} / 0,1 \text{ mol/L AgNO}_3 // \text{KNO}_3 // 0,01 \text{ mol/L AgNO}_3 / \text{Ag}$
- b)  $\text{Ag} / 0,1 \text{ mol/L AgNO}_3 // \text{KNO}_3 // 0,001 \text{ mol/L AgNO}_3 / \text{Ag}$
- c)  $\text{Ag} / 0,1 \text{ mol/L AgNO}_3 // \text{KNO}_3 // 0,0001 \text{ mol/L AgNO}_3 / \text{Ag}$
- d)  $\text{Ag} / 0,01 \text{ mol/L AgNO}_3 // \text{KNO}_3 // 0,001 \text{ mol/L AgNO}_3 / \text{Ag}$
- e)  $\text{Ag} / 0,01 \text{ mol/L AgNO}_3 // \text{KNO}_3 // 0,0001 \text{ mol/L AgNO}_3 / \text{Ag}$
- f)  $\text{Ag} / 0,001 \text{ mol/L AgNO}_3 // \text{KNO}_3 // 0,0001 \text{ mol/L AgNO}_3 / \text{Ag}$

Beachten Sie, dass es sich bei den Angaben um Konzentrationen handelt, in Ihre Berechnungen jedoch die Aktivitäten (Wie sind die Angaben umzurechnen?) eingehen müssen.

2. Stellen Sie die Ergebnisse in Form einer Tabelle zusammen, die neben den gemessenen auch die berechneten Werte für  $U_{EMK}$  sowie die relativen Abweichungen enthält.
3. Diskutieren Sie die Ursachen von Abweichungen der gemessenen von den berechneten Werten für  $U_{EMK}$ .

### Aufgaben Teil II

1. Bestimmen Sie die Spannung der folgenden Konzentrationskette:



Berechnen Sie daraus das Löslichkeitsprodukt von  $\text{AgCl}$ .

2. Vergleichen Sie den berechneten Wert mit einem Literaturwert und diskutieren sie eventuelle Abweichungen.

## Ausführung Teil I

Die Lösungen stellt man sich durch Verdünnung (jeweils 1:10) einer 0,1molaren  $\text{AgNO}_3$ -Lösung in 100-ml-Messkölbchen her. Zum Abmessen der 10 ml genügt ein Messzylinder. Die angesetzten Lösungen *verbleiben* nach Versuchsende für die folgenden Arbeitsgruppen *in den Körbchen*.

Die Messapparatur besteht aus einem W-Rohr, das durch Keramikfritten in Anoden-, Kathoden- und Mittelraum getrennt ist. Die beiden äußeren Schenkel füllt man mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung gleich hoch auf, wobei *nur die Fritten vollständig benetzt* sein müssen. Der Mittelraum wird ebenso hoch mit 0,1molarer  $\text{KNO}_3$ -Lösung gefüllt.

Die Ag-Elektroden setzt man vorsichtig auf den Boden auf. Sie müssen vor jeder Messung mit Filterpapier *abgerieben* werden.

Die Spannung zwischen den Elektroden wird direkt mit dem Voltmeter gemessen. Nach jeder Messung ist der entleerte Schenkel mit destilliertem Wasser zu spülen.

## Ausführung Teil II

Zelle und Schaltung sind identisch mit Versuchsteil I. Zur Erzeugung des  $\text{AgCl}$ -Niederschlages gibt man in einen Schenkel 0,01molare  $\text{KCl}$ -Lösung. Beim Eintauchen der *abgeriebenen* Ag-Elektrode löst sich genügend Silber, um auf der Elektrodenoberfläche einen dünnen  $\text{AgCl}$ -Niederschlag zu erzeugen.

Die Berechnung der  $\text{Ag}^+$ -Aktivität auf der  $\text{AgCl}$ -Seite erfolgt ebenfalls mit Hilfe der Nernstsschen Gleichung (ohne Überführung).

Nach Versuchsende wird das W-Rohr mehrfach mit dest. Wasser gespült und – **gefüllt mit dest. Wasser** – in die Halterung gespannt.

## Entsorgung

Die silbersalzhaltigen Lösungen sind in den Behälter für Schwermetallabfälle zu entsorgen.

## Zubehör

1 Voltmeter, 1 W-Rohr, 2 Ag-Elektroden mit Kabeln, 3 100-ml-Messkolben

## Versuch 7: Kinetik einer Reaktion 1. Ordnung

An Kristallviolett-Lösungen werden photometrische Messungen zur Bestätigung des Lambert-Beerschen Gesetzes durchgeführt. Mit Hilfe eines Photometers wird der Zerfall des Mangan(III)-oxalat-Komplexes in Abhängigkeit von der Zeit gemessen und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1. Ordnung bestimmt.

### Theorie

#### Reaktionen 1. Ordnung

Man nennt eine chemische Reaktion von 1. Ordnung, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration  $c$  eines Reaktanten proportional ist:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c . \quad (1)$$

$k$  nennt man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Durch Variableneinteilung und Integration erhält man:

$$c = c_0 \cdot \exp(-kt) \quad (2)$$

bzw.

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \quad (3)$$

$c$  = Konzentration zur Zeit  $t$

$c_0$  = Konzentration zur Zeit  $t = 0$

### Spektralphotometrie

Licht einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  durchstrahle eine Küvette. Die Intensität des austretenden Lichts sei mit  $I$  bezeichnet, wenn die Küvette mit einer Farbstofflösung gefüllt ist, mit  $I_0$  bei Füllung mit dem reinen Lösungsmittel.

Die Definition für die optische Extinktion  $E$  lautet:

$$E = -\lg \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ist die Extinktion proportional der Schichtdicke  $d$  der Lösung und der Konzentration  $c$  des gelösten, absorbierenden Stoffes:

$$E = \epsilon c d \quad (5)$$

Die Proportionalitätskonstante  $\varepsilon$  wird molarer dekadischer Extinktionskoeffizient genannt (Einheit:  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ). Der Wert von  $\varepsilon$  hängt von der Wellenlänge  $\lambda$  ab: Die Funktion  $\varepsilon = f(\lambda)$  nennt man das Absorptionsspektrum eines Stoffes. Für analytische Messungen wählt man bevorzugt die Wellenlängen maximaler Extinktion.

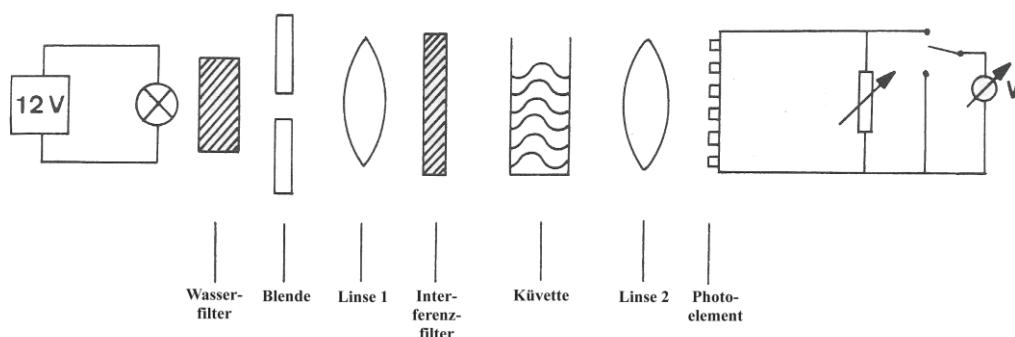
## Aufgaben

- Am Beispiel Kristallviolett ermittle man die Abhängigkeit der Extinktion  $E$  von der Schichtdicke  $d$  und der Konzentration  $c$  bei der Wellenlänge  $\lambda = 581$  nm. Dazu trage man  $E$  als Funktion von  $d$  bzw.  $c$  auf und berechne nach Gleichung (5) den sich jeweils ergebenden molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$ .
- Man bestimme die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls des komplexen Mangan(III)-oxalat-Ions. Dazu trage man  $\ln E$  als Funktion der Zeit  $t$  auf. Man bestimme die Steigung und berechne daraus  $k$  unter Zuhilfenahme der Gleichungen (3), (4) und (5). Die Messung erfolgt bei der Wellenlänge  $\lambda = 513$  nm.

## Durchführung der Messungen

### Allgemeines

Die zur Verfügung stehende photometrische Messanordnung ist in Abb. 1 skizziert.



**Abbildung 1**

Das Licht einer Glühlampe (12 V, stabilisierte Spannung) wird durch einen Kondensor gebündelt. Ein Wasserfilter dient zur Zurückhaltung der Wärmestrahlung. Mit einer Blende kann die Lichtintensität geregelt werden. Eine Linse fokussiert den durch ein Interferenzfilter

monochromatisierten Lichtstrahl auf die Küvette. Mit einer zweiten Linse wird der aus der Küvette austretende Lichtstrahl gebündelt und trifft auf ein Photoelement. Der entstehende Photostrom ist der Intensität der einfallenden Strahlung proportional und wird mit einem Multimeter ermittelt.

Zur Bestimmung der Extinktion  $E$  bei einer bestimmten Wellenlänge ist es erforderlich, das Verhältnis  $I/I_0$  zu messen. Dazu wird zunächst die mit dem reinen Lösungsmittel (dest. Wasser) gefüllte Küvette in den Strahlengang gebracht. Nach dem Ablesen des Wertes für  $I_0$  wird dann nach zweimaligem Vorspülen die mit der zu messenden Farbstofflösung gefüllte Küvette in den Strahlengang gebracht und der Wert für  $I$  abgelesen. Zur Messung von  $I_0$  und  $I$  müssen stets gleiche (!) Küvetten verwendet werden.

Mit den Messungen sollte frühestens 5 Minuten nach dem Einschalten der Lampe begonnen werden. Man beachte, dass die Interferenzfilter nur bei geschlossener Blende aus dem Strahlengang entfernt werden dürfen. Küvetten und Interferenzfilter müssen sehr vorsichtig behandelt werden (die Küvetten *nur* an den matten Seitenwänden anfassen!). Die Küvetten werden zur Entfernung letzter Farbstoffreste mit Aceton gespült.

### **Prüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes für Kristallviolett**

- a. Es wird die Abhängigkeit des Verhältnisses  $I/I_0$  von der Schichtdicke  $d$  bei konstanter Konzentration  $c = 5 \cdot 10^{-6}$  M gemessen. Es stehen Küvetten mit folgenden Schichtdicken zur Verfügung:

$$\begin{aligned} d &= 20 \text{ mm} \\ &10 \text{ mm} \\ &5 \text{ mm} \\ &2 \text{ mm} \\ &1 \text{ mm} \end{aligned}$$

Es ist darauf zu achten, dass für jede Küvette auch der Wert für  $I_0$  bestimmt wird.

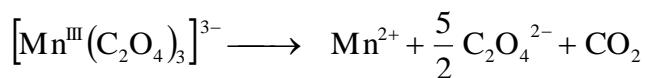
- b. Es wird die Abhängigkeit des Verhältnisses  $I/I_0$  von der Konzentration  $c$  bei konstanter Schichtdicke  $s = 20$  mm gemessen. Dazu stelle man sich von der ausstehenden  $5 \cdot 10^{-5}$  molaren Lösung zunächst eine  $5 \cdot 10^{-6}$  molare her, indem man 50 ml abpipettiere und in einem 500 ml Kolben auf 500 ml auffülle. Hiervon pipettiere

man für die spätere Messung 100 ml in ein Becherglas. Den 500-ml-Kolben fülle man dann wieder auf. Von dieser verdünnten Lösung werden erneut 100 ml für die Messung entnommen, der Kolben erneut aufgefüllt, und so weiter. Dies wiederhole man so lange, bis man 10 Lösungen unterschiedlicher Konzentration angesetzt hat. Bei den Messungen beginnt man mit der Lösung mit der *niedrigsten* Konzentration und arbeitet sich zu den größeren Konzentrationen vor.

Man messe das Verhältnis  $I/I_0$  jeder Lösung dreimal hintereinander.

### **Untersuchung der Geschwindigkeit des Zerfalls des komplexen Mangan(III)-oxalat-Ions**

Der Zerfall des komplexen Mangan(III)-oxalat-Ions erfolgt nach der Bruttogleichung:



Da mit Fortschreiten der Reaktion eine Entfärbung der Lösung eintritt, kann man deren Verlauf photometrisch verfolgen.

- Die Ausgangslösungen sind:
1. 0,02 M MnSO<sub>4</sub>
  2. 0,02 M Oxalsäure
  3. 0,002 M KMnO<sub>4</sub>

Man gibt zunächst in einem Becherglas die Lösungen 1 und 2 im Verhältnis 1:7 zusammen (10 + 70 ml). Danach wird die Kuvette der Schichtdicke  $s = 20$  mm mit dest. H<sub>2</sub>O gefüllt und der Wert für  $I_0$  ermittelt. Dann werden 20 ml der Lösung 3 zu dem angesetzten Gemisch der Lösungen 1 und 2 hinzugegeben, worauf sich der braune Mangan(III)-Komplex bildet. Man schüttle gut um, setze gleichzeitig die Stoppuhr in Gang und fülle die zu messende braune Lösung in die Messkuvette. Man verfolge die Reaktion 15 Minuten und notiere die Raumtemperatur.

### **Zur Diskussion (Protokoll)**

- a) Wie lautet die Formel für die Abhängigkeit von  $I/I_0$  von der Konzentration bzw. Schichtdicke? Skizzieren Sie den Verlauf der Funktionen.
- b) Wie groß ist die Halbwertszeit einer Reaktion 1. Ordnung?

- c) Geben Sie den allgemeinen Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion  
1. Ordnung an.
- d) Zählen Sie weitere Messmethoden auf, die zur Verfolgung eines Reaktionsablaufs geeignet sind.

## **Zubehör**

1 Optische Bank mit Lampe, Wasserfilter, Blende, 2 Linsen, Photoelement, Filterhalter

1 digitales Multimeter

1 Stoppuhr

1 Messkolben 500 ml, 1 Messkolben 100 ml

2 Vollpipetten 50 ml, 2 Vollpipetten 20 ml, 1 Vollpipette 10 ml

2 Bechergläser 100 ml, 1 Becherglas 250 ml

jeweils 2 Küvetten mit den Schichtdicken 1 mm, 2 mm, 5 mm, 10 mm, 20 mm

2 Interferenzfilter ( $\lambda = 581 \text{ nm}$  und  $\lambda = 513 \text{ nm}$ )

## **Lösungen:**

$5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  Kristallviolett

0,02 M MnSO<sub>4</sub>

0,02 M Oxalsäure

0,002 M KMnO<sub>4</sub>