

Praktikum

Physikalische Chemie

PC-I und PC-II

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. Ferner ist sich Kenntnis über die verwendeten chemischen Substanzen und deren Gefahrenpotential zu verschaffen. Hierzu geben z. B. die H- und P-Sätze der Hersteller Auskunft. Der Laborsicherheitsordner im Raum K1.07 enthält auch entsprechende Informationen über die 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 Versuchsbetreuer. 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 PC-I

1a	Anisotherme Verbrennungskalorimetrie	13
2a	Molwärme von Gasen	21
3a	Joule-Thomson-Koeffizient	29
4a	Homogenes Gasgleichgewicht	35
5a	Verdampfungsgleichgewicht	43
6a	Zersetzungsspannung	49
7a	Konzentrationsketten (I) und Löslichkeitsprodukt (II)	55

Liste der Versuche PC-II

1b	Aktivierungsenergie der Rohrzuckerinversion	63
2b	Kinetik einer Reaktion 2. Ordnung	67
3b	Überführungszahlen (I) und Ionenbeweglichkeit (II)	71
4b	Viskosität von Flüssigkeiten	79
5b	Quantelung des Lichts: Der Photoeffekt	87
6b	Absorptionsspektroskopie	93
7b	Rotationsschwingungsspektroskopie	107

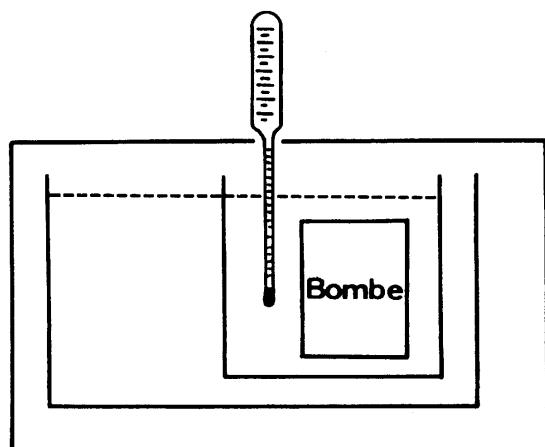
Versuche PC-I

Versuch 1a: 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

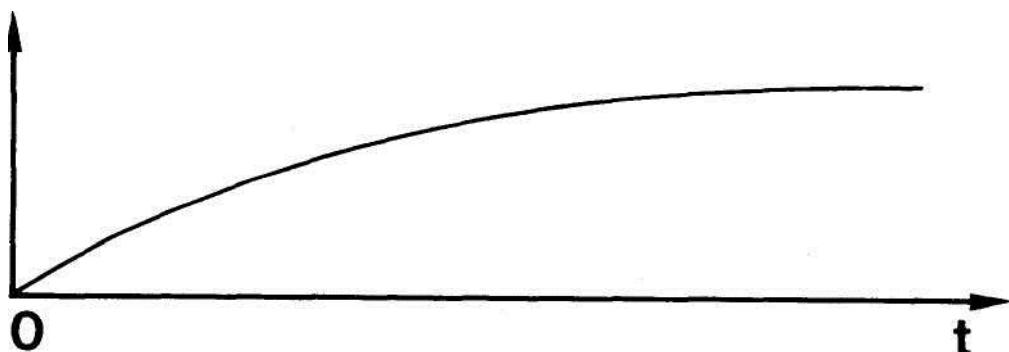


Abbildung 2: Temperatur des Kalorimeterinnengefäßes T_i in Abhängigkeit von der Zeit t nach Abkühlung bei $t = 0$

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.

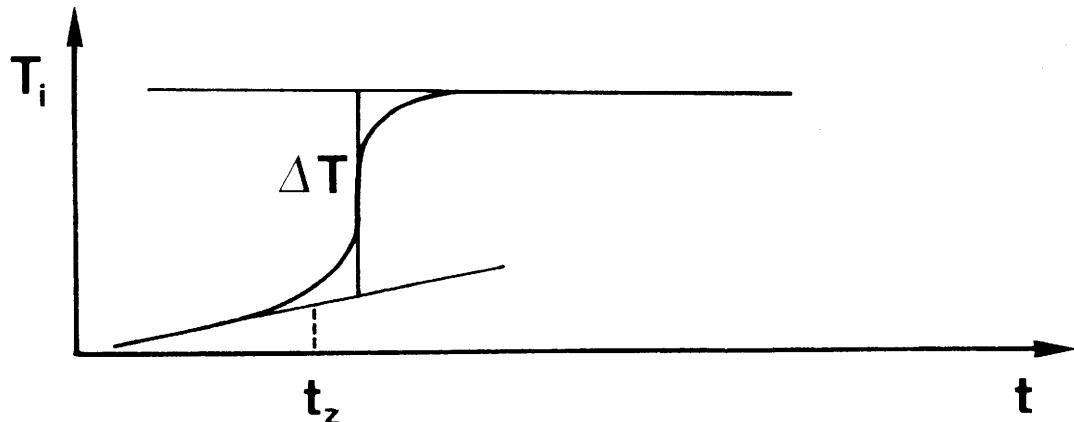


Abbildung 3: Temperatur-Zeit-Kurve des Kalorimeterinnengefäßes, wenn bei $t = t_z$ in der Bombe eine Probe gezündet wurde.

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 ΔU 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

ΔV $\Sigma V_P - \Sigma V_A$

ΣV_P Summe der Molvolumina der Verbrennungsprodukte

ΣV_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 ΔV 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

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

	C (Graphit)	H ₂	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.

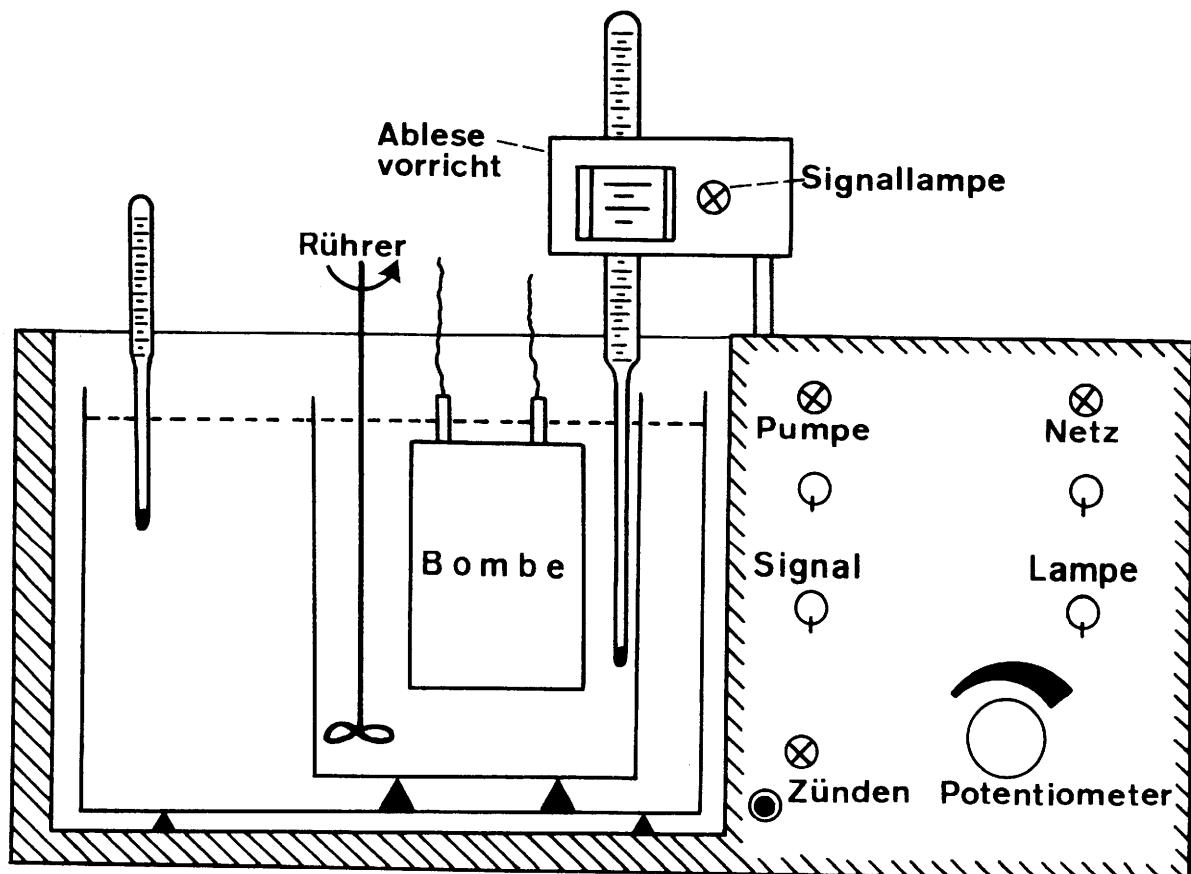


Abbildung 4: Anisothermes Kalorimeter

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.

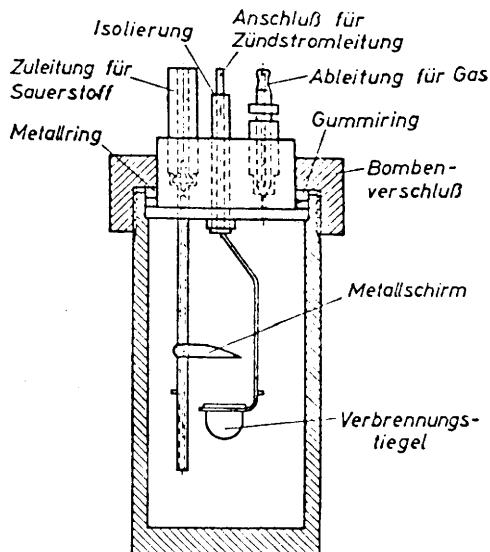


Abbildung 5: Schematische Darstellung der kalorimetrischen Bombe

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 ΔT 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.

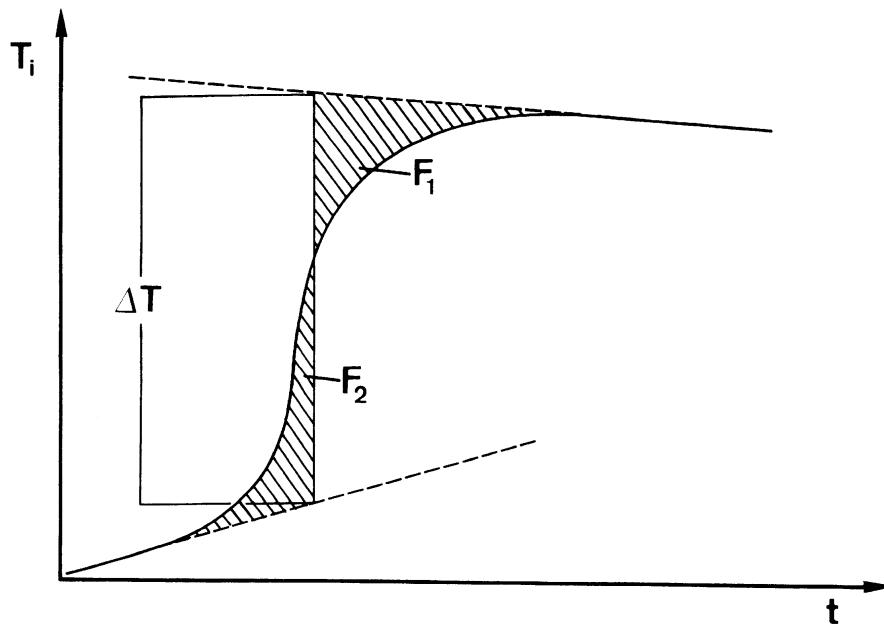


Abbildung 6: Ermittlung von ΔT aus einer Temperatur-Zeit-Kurve

Zubehör

- 1 Kalorimeter mit Innengefäß
- 1 Außenmantelthermometer ($0 - 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$)
- 1 geeichtes 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 2a: 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 Cl_2 und N_2 schon bei relativ niedrigen Temperaturen den Wert $5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ erreicht, steigt dieser bei H_2 erst bei höheren Temperaturen auf diesen Wert an.

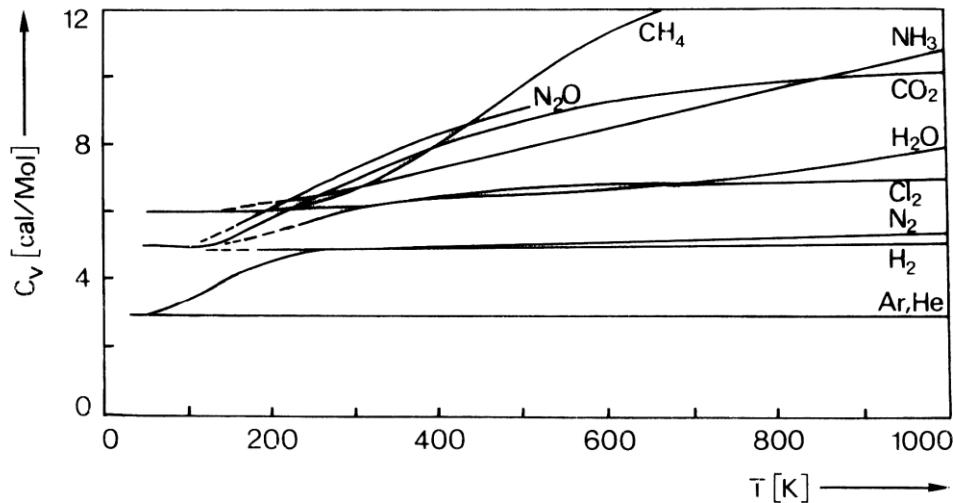


Abbildung 1: Temperaturabhängigkeit der Molwärme einiger Gase.

Bei 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 Cl_2 , nicht jedoch von H_2 und 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 $3N$ (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 CO_2 (linear) und H_2O (gewinkelt) in Abbildung 1, so zeigen diese bis kurz oberhalb von 100 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 ρ und Temperaturdifferenz ΔT 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 Universalmessgerät 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

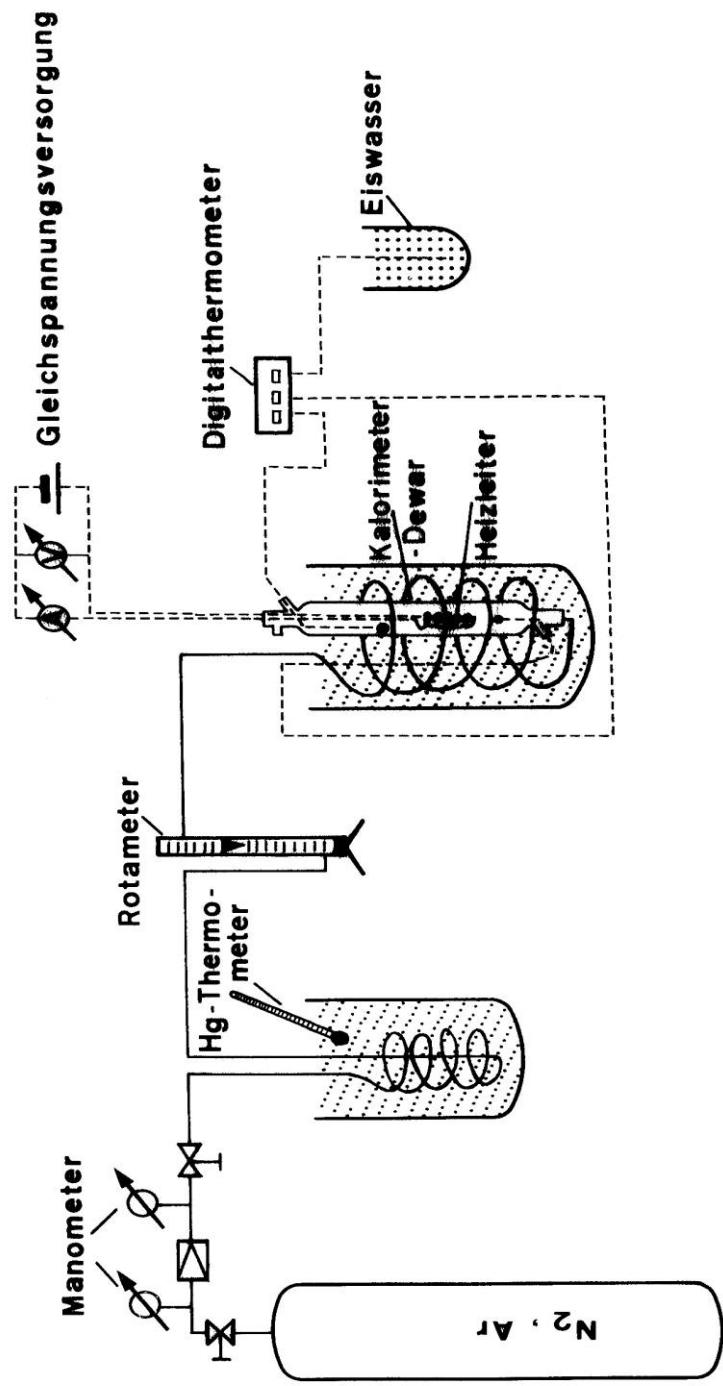
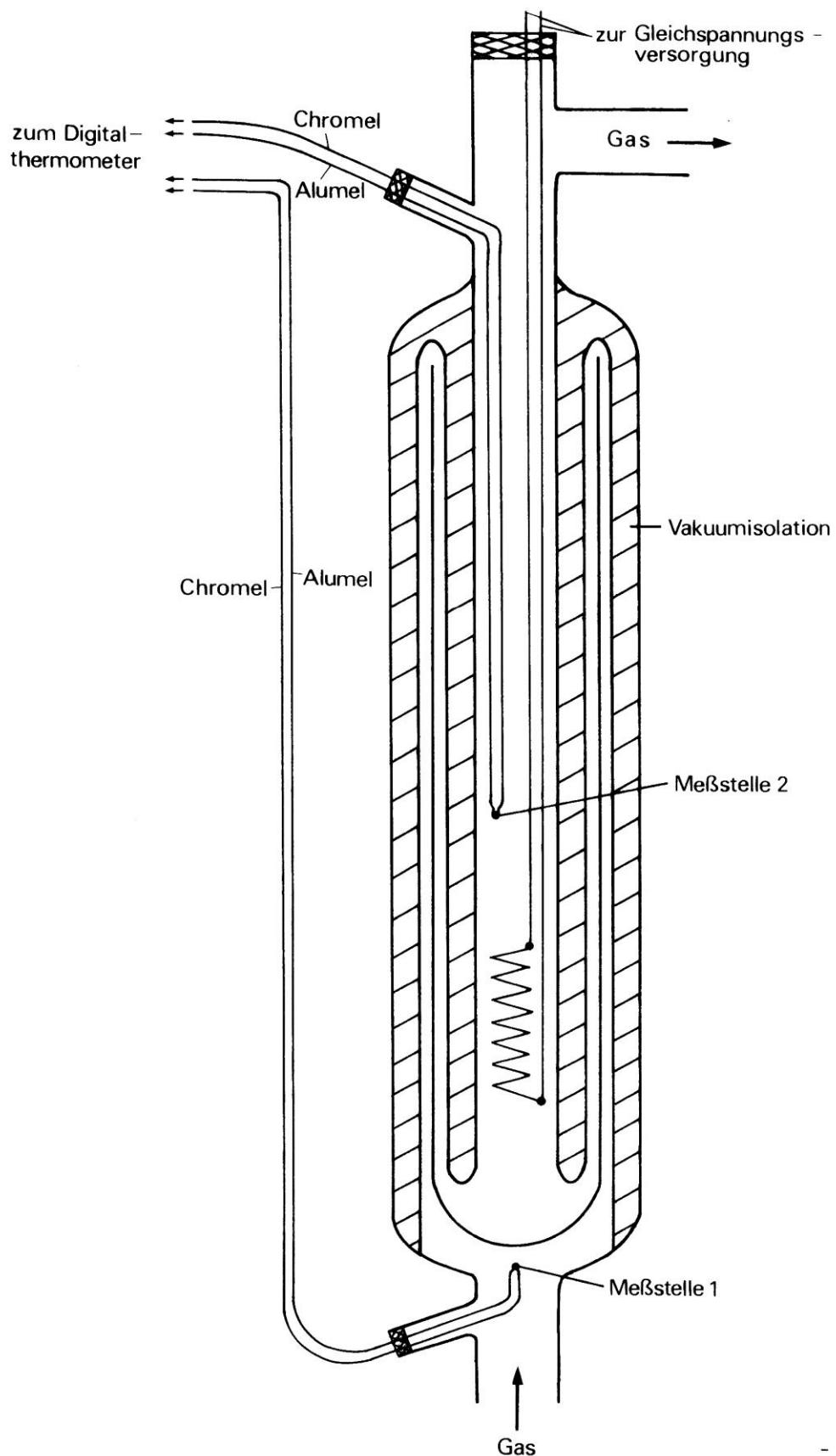


Abbildung 2: Skizze des Strömungskalorimeters zur Molwärmebestimmung.



- 8

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

Diagramm zur Umrechnung von Skalenteilen h [mm] des Rotameters in ls^{-1}

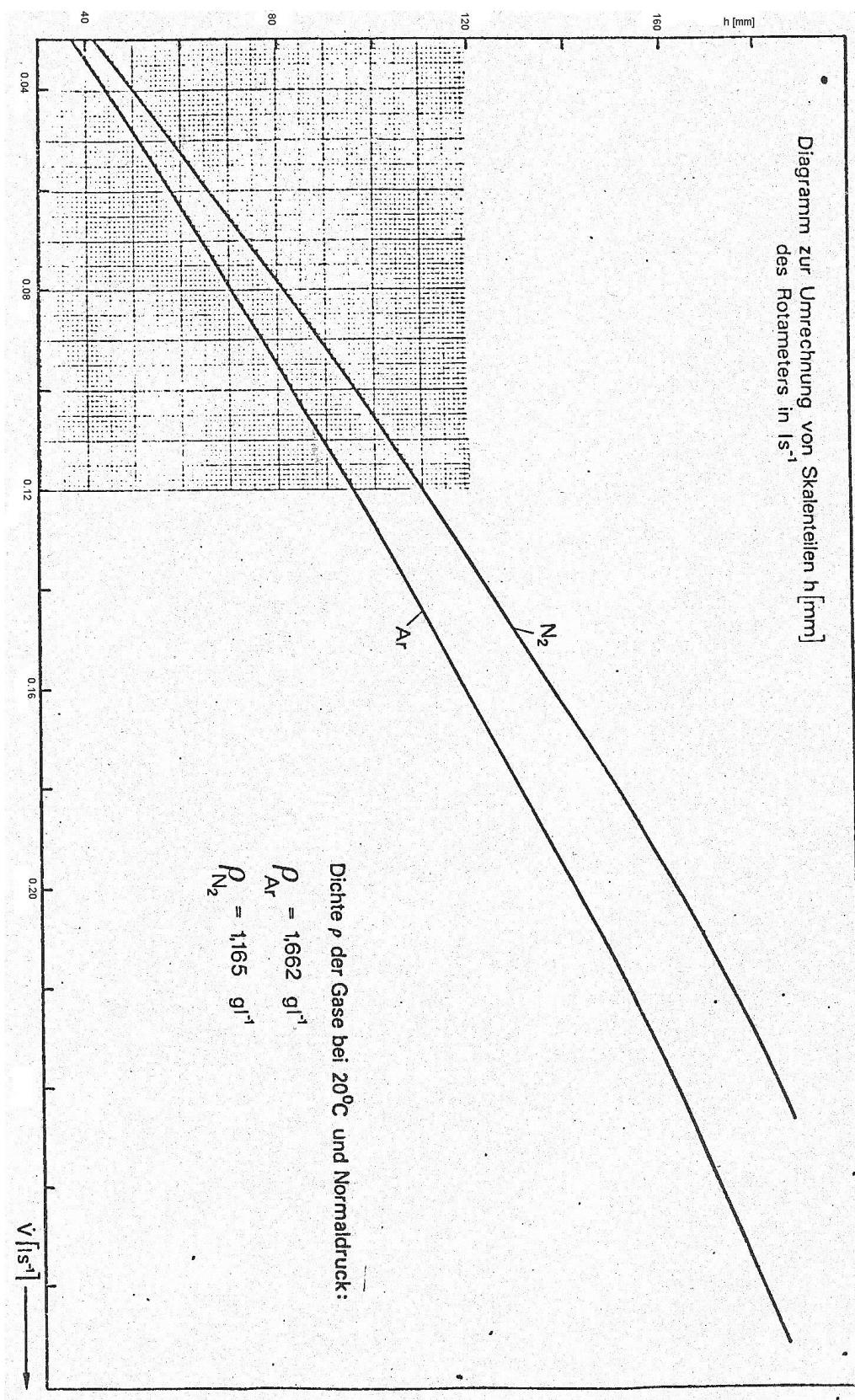


Abbildung 4: Diagramm zur Umrechnung von Skalenteilen h [mm] des Rotameters in Volumenstrom dV/dt [L/s].

Versuch 3a: Joule-Thomson-Koeffizient

Theorie

Wenn ein Gas durch eine Drossel oder einen porösen Stopfen strömt, dann entspannt es sich unter Druckabfall. Im Falle eines idealen Gases tritt bei der Druckerniedrigung keine Temperaturänderung ein. Im Falle eines realen Gases beobachtet man jedoch in der Regel eine Temperaturniedrigung. Das Ausmaß der Temperaturänderung mit dem Druck wird beschrieben durch den *Joule-Thomson-Koeffizient* μ_{JT} , der ein Maß für die Abweichung eines Gases vom idealen Verhalten ist.

In diesem Versuch soll zunächst der Joule-Thomson-Koeffizient von Kohlendioxid bei 24 °C gemessen werden. Anschließend ist der Messwert mit dem Koeffizienten, der aus den thermodynamischen Daten berechnet wurde, zu vergleichen.

Der schematische Aufbau der Messapparatur ist in Abb. 1 zu sehen. Das Diagramm beschreibt die Strömung des Gases durch eine Drossel, wobei es aus einem Zustand (p_1, V_1, T_1) mit der inneren Energie U_1 in einen Zustand (p_2, V_2, T_2) mit der inneren Energie U_2 übertritt.

Wir betrachten 1 Mol eines Gases und setzen voraus, dass das Gas so langsam strömt, dass es sich im Gleichgewicht befindet. Die Arbeit W , die die Umgebung am System verrichtet, ist gegeben durch

$$W = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (1)$$

Das System ist thermisch isoliert, so dass kein Wärmebetrag Q aufgenommen oder abgegeben werden kann. Prozesse dieser Art werden als *adiabatisch* bezeichnet.

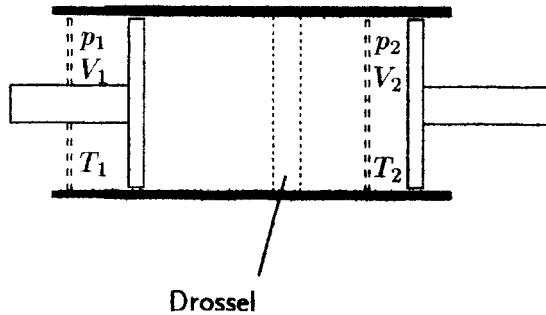


Abbildung 1: Messapparatur

Für die Änderung der inneren Energie gilt nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik für ein adiabatisches System ($Q = 0$)

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W = W \quad (2)$$

Kombination der Gleichungen (1) und (2) ergibt

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 \quad (3)$$

und somit

$$H_1 = H_2 \quad (4)$$

Die Enthalpie des Gases ändert sich beim Durchströmen der Drossel somit nicht. Der adiabatische Prozess ist *isenthalpisch*.

Der Joule-Thomson-Koeffizient μ_{JT} ist definiert als die Änderung der Temperatur mit dem Druck bei konstanter Enthalpie.

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (5)$$

In Rahmen der Thermodynamik kann abgeleitet werden, dass

$$\mu_{JT} = \frac{\left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]}{C_p}, \quad (6)$$

wobei C_p die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck ist. Für ein ideales Gas ist der Zähler der Gleichung (6) gleich Null und damit ist auch μ_{JT} gleich Null. Unter Bedingungen, bei denen bei einem realen Gas die Anziehungskräfte zwischen den Gasteilchen größer sind

als die Abstoßungskräfte, ist der Joule-Thomson-Koeffizient positiv, und das Gas kühlt sich bei der Entspannung von höheren zu niedrigen Drücken ab. Mit steigender Temperatur des zu entspannenden Gases wird der Koeffizient immer kleiner, bis μ_{JT} bei der sogenannten *Inversionstemperatur* den Wert Null erreicht. Oberhalb dieser Temperatur ist μ_{JT} negativ und das Gas erwärmt sich bei der Entspannung. Die Inversionstemperatur der meisten Gase liegt oberhalb der Raumtemperatur - für Stickstoff bei 621 K und für Kohlendioxid bei ~1500 K. Bei Helium und Wasserstoff sind die Abstoßungskräfte zwischen den Gasteilchen so klein, dass eine Abkühlung bei der Entspannung erst bei tieferen Temperaturen auftritt. Die Inversionstemperaturen liegen bei ~40 K bzw. 202 K.

Der Joule-Thomson-Koeffizient kann auch unter Zuhilfenahme der *Virialgleichung* für Gase formuliert werden:

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + \frac{Bn}{V} + \dots \quad (7)$$

wobei B der *zweite Virialkoeffizient* ist und höhere Terme vernachlässigt werden. B ist temperatur-, aber nicht druckabhängig. Mit Gleichung (7), berücksichtigt in Gleichung (6), findet man, dass für 1 Mol Gas

$$\mu_{JT} \approx \frac{T \frac{dB}{dT} - B}{C_p} \quad (8)$$

Aufgaben

Aus experimentellen Befunden folgt, dass der Term $(\partial T / \partial p)_H$ für Druckdifferenzen Δp bis zu 1 bar, mit denen im Versuch gearbeitet werden soll, nahezu konstant ist. Man kann dann Gleichung (5) umschreiben zu

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H \quad (9)$$

1. Zeichnen Sie an Hand Ihrer Messergebnisse einen Graphen ΔT gegen Δp und legen Sie durch die Punkte eine Ausgleichsgerade, die die Abszisse schneidet. Aus der Steigung ermitteln Sie den Koeffizienten μ_{JT} in Einheiten von K bar^{-1} .

2. Werte des zweiten Virialkoeffizienten für Kohlendioxid sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Tragen Sie B von Kohlendioxid gegen T auf und ermitteln Sie dB/dT bei 298 K, indem Sie die Steigung der Tangente an der Kurve bestimmen. Damit berechnen Sie μ_{JT} für Kohlendioxid mit Hilfe der Gleichung (8). $C_{p,CO_2} = 0.37 \text{ dm}^3 \text{ bar}/(\text{mol K})$

Vergleichen Sie den gemessenen Joule-Thomson-Koeffizienten mit dem berechneten Wert aus dem Virialansatz und erklären Sie den Unterschied.

Tabelle 1: Zweiter Virialkoeffizient von Kohlendioxid

T/K	$B/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$
280.0	-143.3
290.0	-132.5
300.0	-122.7
310.0	-113.9
320.0	-105.8

Ausführung

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 2 gezeigt. Das Wasserbad dient der Temperierung des einströmenden Gases. Die Temperatur beträgt Raumtemperatur und muss am Versuchstag ermittelt werden. Bei *geschlossenem* Absperrhahn und *entspanntem* Druckminderventil wird das Hauptventil der Druckarmatur der Gasflasche geöffnet. Dann öffnet man sehr vorsichtig den Absperrhahn und erhöht am Druckminderer den Gasdruck im System mit einer Rate von 50 mbar/min, bis der Enddruck von 600 mbar erreicht ist. Nach Einstellung konstanter Temperaturen an den Thermometern T_1 und T_2 werden diese notiert. Dann wird der Druck in der Apparatur auf 550 mbar verringert. Dieses Verfahren wird dann für Druckdifferenzen von 500, 450 usw. bis auf 200 mbar wiederholt.

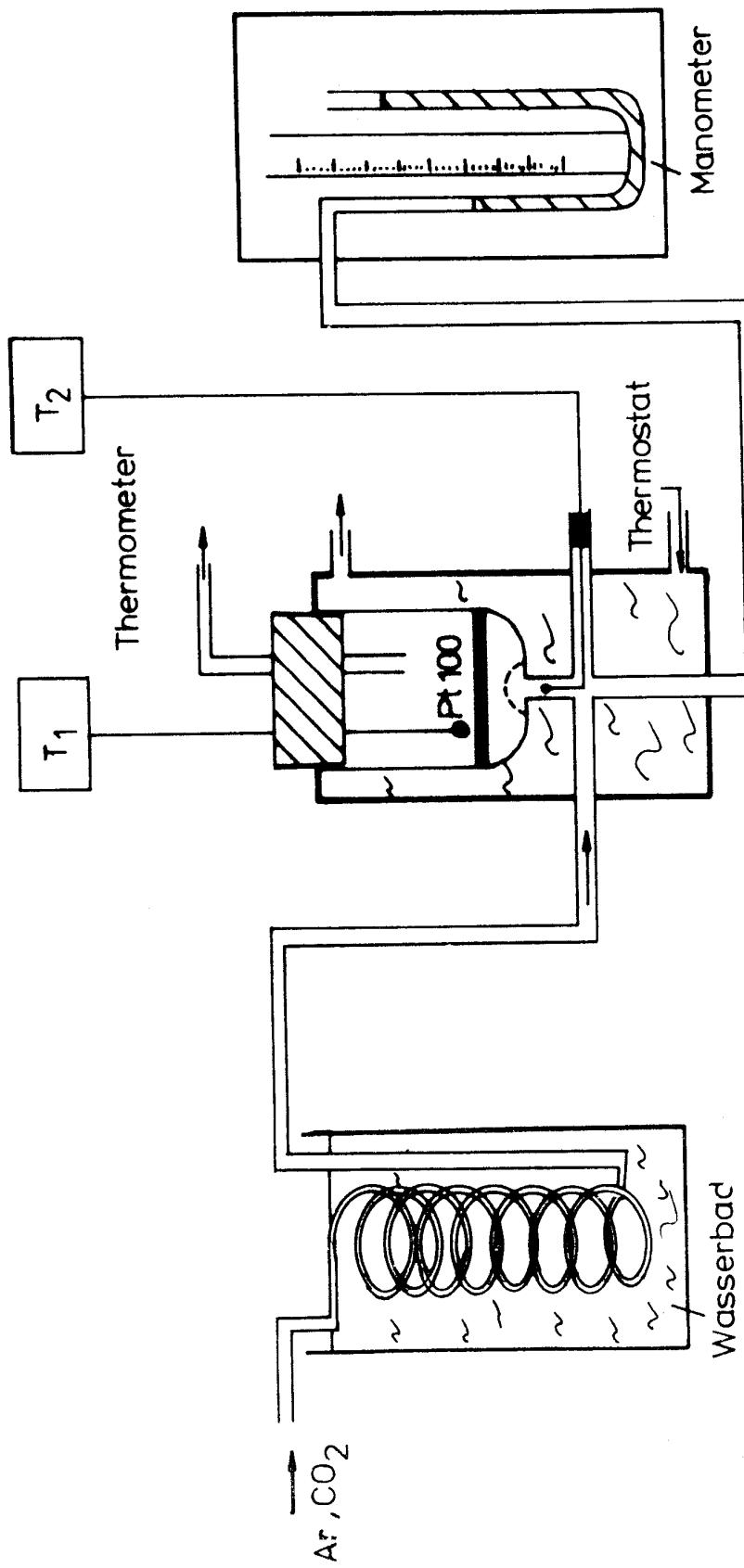


Fig. 2

Versuch 4a: Homogenes Gasgleichgewicht

Theorie

Dieser Versuch behandelt die Thematik des chemischen Gleichgewichts. Es wird die Zerfallsreaktion von N_2O_4 ($\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$) 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 α 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 α 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

ν_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 α 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 ρ , die sich experimentell ermitteln lässt, und anschließendes Umformen erhält man:

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

ρ : 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 α ableiten:

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

Molmasse N₂O₄: 92,06 g mol⁻¹

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 μ_i einer Komponente mit dem Partialdruck p_i im idealen Gaszustand gilt:

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

μ_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 N₂O₄ / NO₂-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 Vakuumölpumpe 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 Vakumpumpe 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 < 0,08 mbar. Ist dieser Druck unterschritten und konstant, wird der evakuierte Kolben von der Abfüllapparatur entfernt (*Hahn zur Vakuumpumpe* schließen und *Belüftungshahn* öffnen) und die Leermasse wird 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 N₂O₄/NO₂-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 < 0,08 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 sowie die Gasflasche 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 Vakumpumpe 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 α 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.

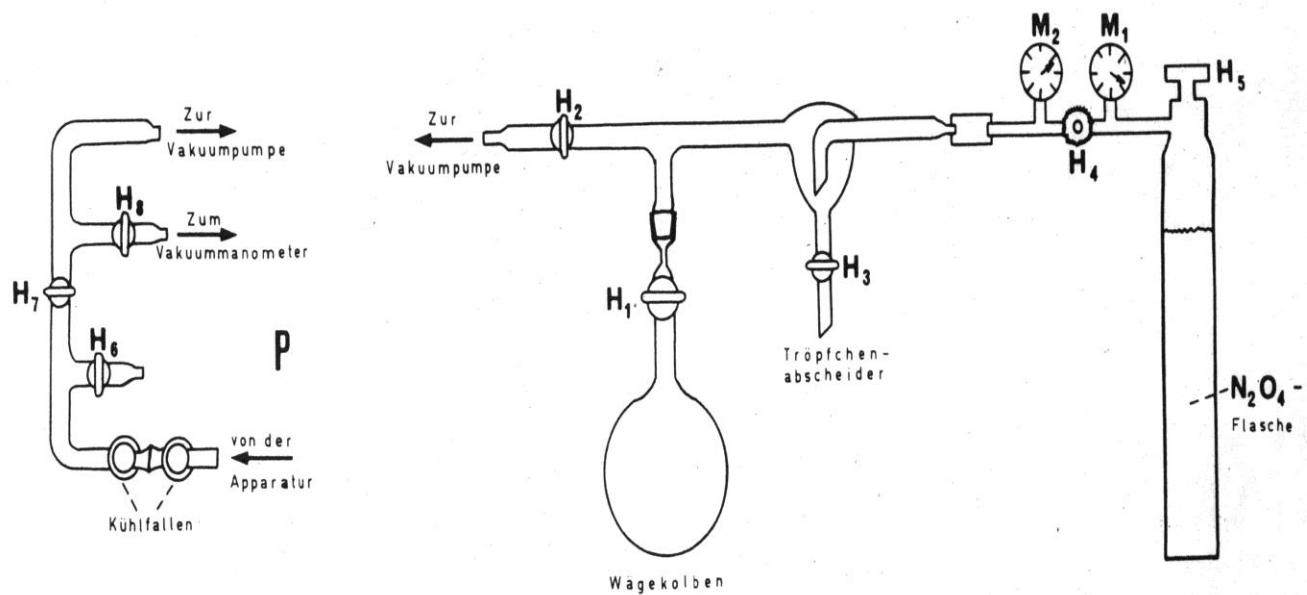
Aufgaben

1. Diskutieren Sie die Vorzeichen aller ermittelten Standardgrößen.
2. Leiten Sie den Zusammenhang zwischen K_p und α (Gl. 2), sowie zwischen \bar{M} und α (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 ρ des Wassers bei der Temperatur T

T [°C]	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	19,5	20,0
ρ [g cm⁻³]	0,99877	0,99869	0,99860	0,99850	0,99840	0,99830	0,99820
T [°C]	20,5	21,0	21,5	22,0	22,5	23,0	23,5
ρ [g cm⁻³]	0,99810	0,99799	0,99788	0,99777	0,99766	0,99754	0,99742
T [°C]	24,0	24,5	25,0	25,5	26,0	26,5	27,0
ρ [g cm⁻³]	0,99730	0,99717	0,99704	0,99691	0,99678	0,99665	0,99651
T [°C]	27,5	28,0	28,5	29,0	29,5	30,0	
ρ [g cm⁻³]	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 5a: 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^[1].

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⁻¹ mol⁻¹. 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 H₆, aber offenem H₁, H₂, H₃, H₇ und H₈ die Apparatur solange, bis angenommen werden kann, dass sie luftfrei ist. Dann schließt man H₁ und evakuiert weiter, bis der Druck konstant bleibt. Jetzt schließt man H₃, öffnet H₁ 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 H₁ wieder geschlossen, H₃ geöffnet und die Apparatur bis zur Druckkonstanz evakuiert. Anschließend H₃ wieder schließen und H₁ 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 H₃ vorsichtig über H₆ 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 H₃ und H₄ 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

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 H₃, H₄ und H₆, jedoch geöffneten H₁, H₂, H₅, H₇ und H₈ (Vakuumpumpe bei geschlossenem H₁ in Betrieb nehmen, dann vorsichtiges, teilweises Öffnen von H₁!), zur Entfernung der Luft zwischen dem Verdampfungsgefäß (V) und dem Isoteniskoprohr (I) bis zur Druckkonstanz evakuiert. Dann H₁ schließen, H₆ vorsichtig öffnen und Pumpe abschalten, Gegenluftdruck über H₃ oder H₄ (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 H₃ oder H₄ 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 H₃ oder H₄ 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

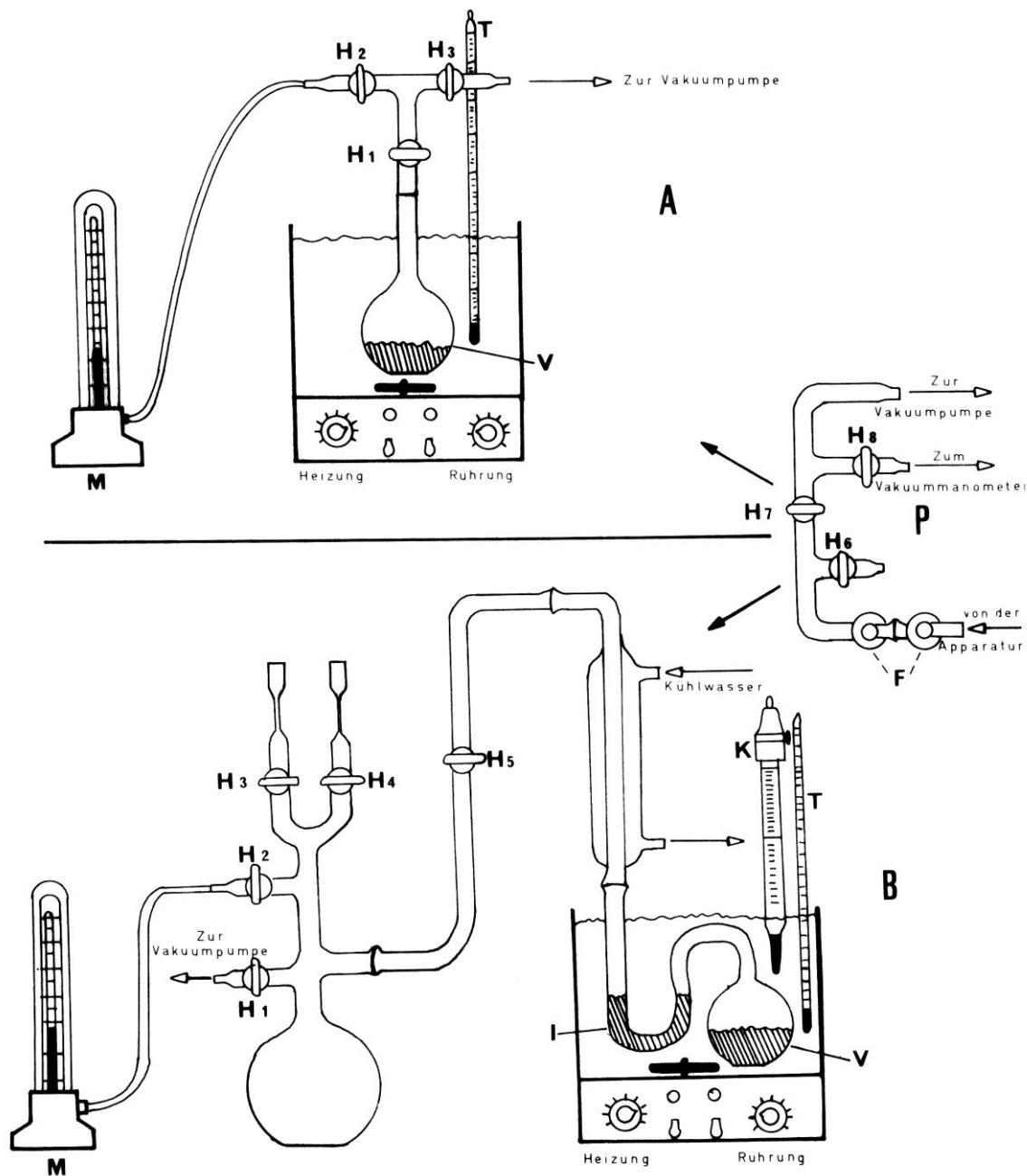


Abbildung 1

Versuch 6a: 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 Salzsäure auftritt. Eine 1 M HCl-Lösung wird zwischen einer Kathode aus einem großen platinierten Platinblech und einer Anode aus einer kleinen Platin spitze 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).

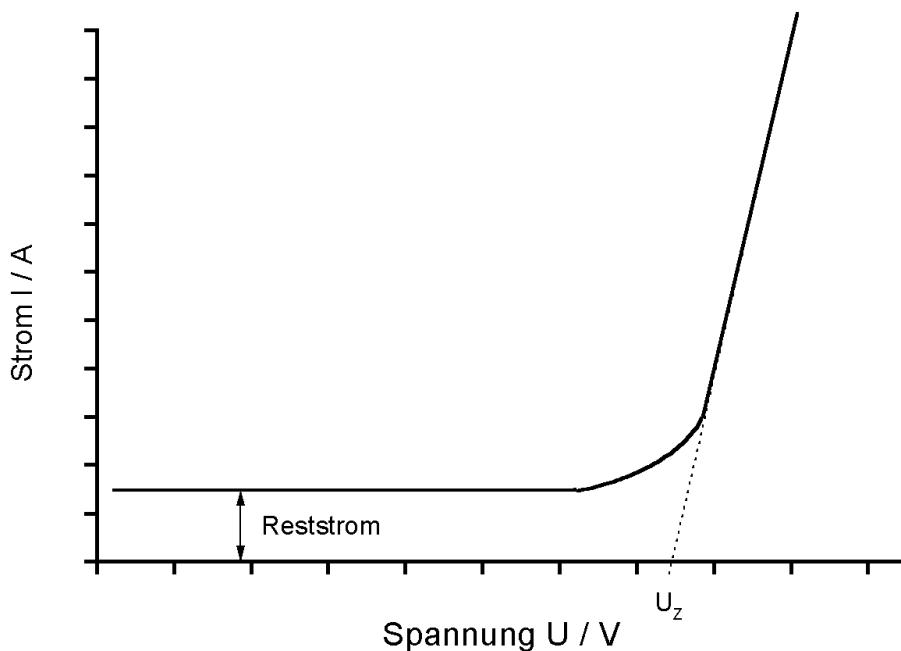


Abbildung 1: Strom-Spannungskurve

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 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 I^- -Ionen zur Anode, wo sie oberhalb der Zersetzungsspannung von HI abgeschieden werden, nur durch Diffusion erfolgen kann.

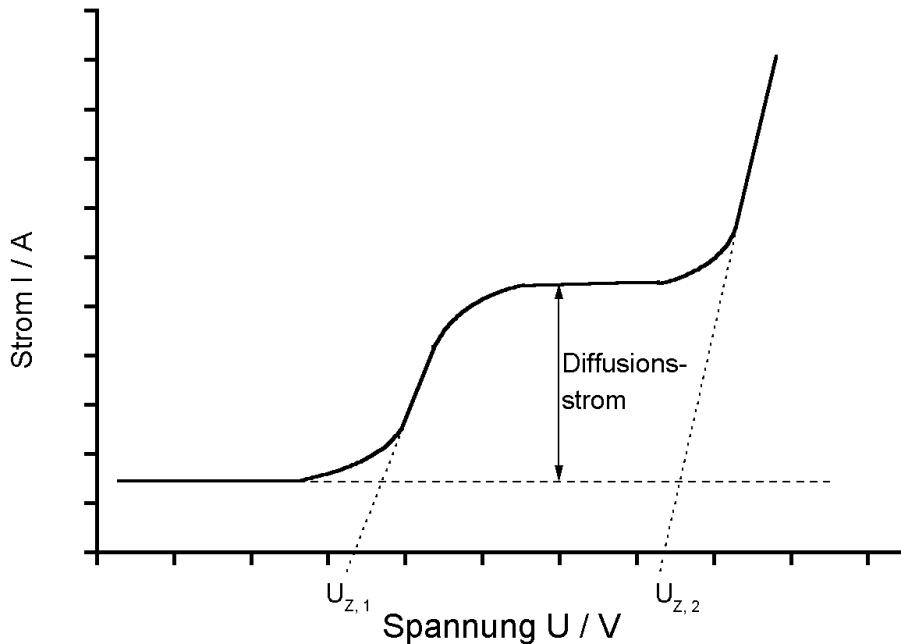


Abbildung 2: Diffusionsstrom

Der auf diese Weise entstehende *Diffusionsstrom* im Bereich zwischen den Zersetzungsspannungen von HI und HCl ist der 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 Br^- - bzw. 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 dazugehörigen 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.

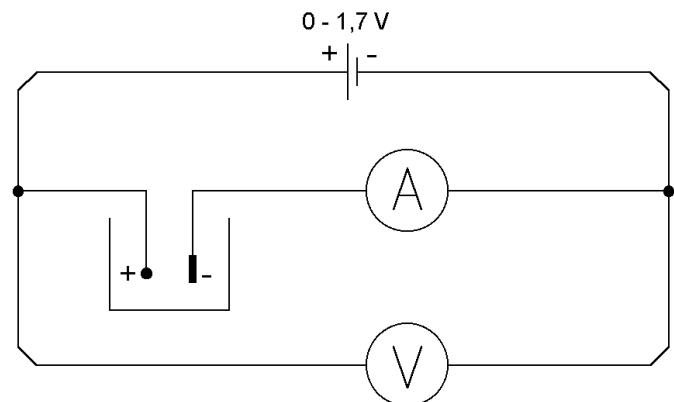


Abbildung 3: Schaltbild

Die Ausgangsspannung des Netzgerätes wird, ausgehend von 0 V, schrittweise (welche Intervalle sind sinnvoll?) bis etwa 1,7 V erhöht. Nach jeder Einstellung wartet man ca. 5-10 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

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 (warum?).

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 H_2PtCl_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, H_2PtCl_6 -Lösung

V 7a: 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 ΔG der Reaktion:

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

Die gemessene Zellspannung kann nur zur Berechnung von ΔG 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).

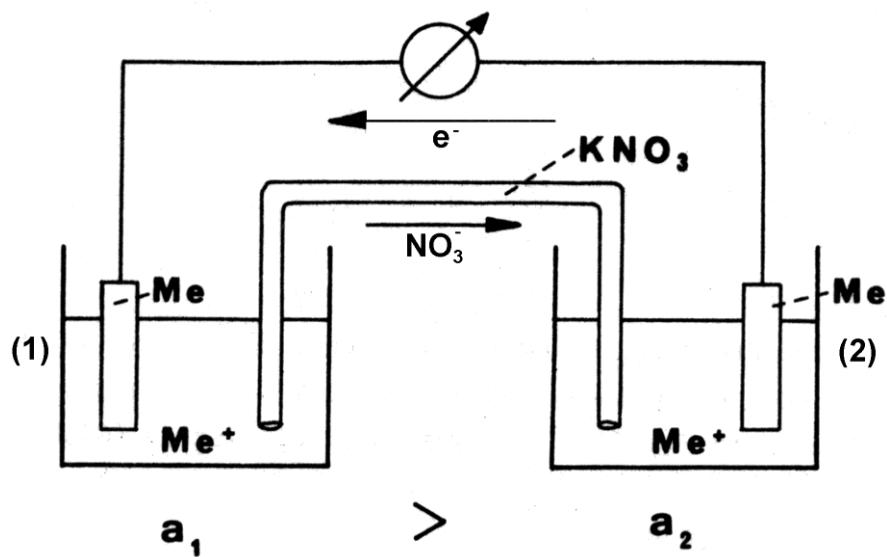


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Konzentrationskette

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 Δs :

$$W = k \Delta s.$$

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 Δs 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 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 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 AgCl in Berührung steht, ist

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

Es genügt dann, eine der beiden Aktivitäten zu messen, um L_{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 Ag^+ -Ionen des dissozierten AgCl kann dann durch Messung der U_{EMK} einer Silberkonzentrationskette

ermittelt werden. Hierbei wird die eine Elektrode von einer Ag^+ -Ionenlösung bekannter Konzentration umspült, wobei die andere in die gesättigte 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 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 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 Kölbchen*.

Die Messapparatur besteht aus einem W-Rohr, das durch Keramikfritten in Anoden-, Kathoden- und Mittelraum getrennt ist. Die beiden äußeren Schenkel füllt man mit AgNO_3 -Lösung gleich hoch auf, wobei *nur die Fritten vollständig benetzt* sein müssen. Der Mittelraum wird ebenso hoch mit 0,1molarer 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 AgCl -Niederschlages gibt man in einen Schenkel 0,01molare KCl -Lösung. Beim Eintauchen der *abgeriebenen* Ag-Elektrode löst sich genügend Silber, um auf der Elektrodenoberfläche einen dünnen AgCl -Niederschlag zu erzeugen.

Die Berechnung der Ag^+ -Aktivität auf der 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

Versuche PC-II

Versuch 1b: Aktivierungsenergie der Rohrzuckerinversion

Die Hydrolyse von Rohrzucker (Saccharose) zu Glucose und Fructose wird als Rohrzuckerinversion bezeichnet. Das dabei entstehende Gemisch wird Invertzucker (Kunst- oder Kriegshonig) genannt. Dieser Vorgang wird als Invertierung bezeichnet, weil sich hierbei das Vorzeichen der optischen Rotation ändert. Diese Hydrolyse kann durch Enzyme oder Säuren katalysiert werden. Ziel dieses Versuches ist es, über die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsenergie dieser Reaktion zu bestimmen.

Vorbereitung für den Versuch

Für eine sinnvolle Durchführung des Versuches ist folgendes Grundlagenwissen notwendig:

- **Reaktionsgleichung der Rohrzuckerinversion**
- Polarisiertes Licht
- Aufbau eines Polarimeters
- Geschwindigkeitsgesetze von chemischen Reaktionen
- Aktivierungsenergie
- Chiralität
- optische Aktivität

Theorie

Eine sinnvolle Annahme für die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung dieser Reaktion ist:

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_3 [R] [H_3O^+] [H_2O]$$

- [R] Konzentration des Rohrzuckers
[H₃O⁺] Konzentration der Hydroniumionen
[H₂O] Konzentration des Wassers
k₃ Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

Es würde sich also rein formal um eine Reaktion 3. Ordnung handeln. Da die Konzentration an H₃O⁺ konstant ist (warum?) und die des Wassers fast konstant ist, da dieses im Überschuss eingesetzt wird, lassen sich diese beiden Konzentration mit k₃ zu einer neuen Geschwindigkeitskonstante k zusammenfassen. Es gilt somit:

$$-\frac{d [R]}{dt} = k [R]$$

Unter diesen Voraussetzungen verläuft die Reaktion nach dem Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion 1. Ordnung (für den theoretischen Hintergrund vgl. Versuch Kinetik 1. Ordnung). Diese Art von Reaktionsordnung wird pseudo-1.-Ordnung genannt.

Aktivierungsenergie

Für viele Reaktionen ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Arrhenius-Beziehung gegeben. Es gilt:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

- A Frequenzfaktor
- E_a Aktivierungsenergie
- R allg. Gaskonstante
- T absolute Temperatur
- k Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

Eine Auftragung von $\ln(k)$ gegen $1/T$, der sogenannte Arrhenius-Plot, ergibt eine Gerade, aus der sich E_a und A bestimmen lassen. Für welche Reaktion gilt die Arrhenius-Beziehung nicht?

Optische Aktivität

Bringt man eine gelöste Substanz mit chiraler Struktur (kein Racemat), d. h. einer Struktur ohne Symmetriezentrum oder Symmetrieebene, zwischen zwei gekreuzte Linearpolarisatoren eines Polarimeters, so hellt sich das Gesichtsfeld auf. Chirale Substanzen modulieren linear polarisiertes Licht, so dass sich die Schwingungsebene des Lichtes dreht. Durch Drehen des 2. Polarisators (Analysators) um einen Winkel α lässt sich der ursprüngliche Zustand (Dunkelheit) wieder herstellen. Die Schwingungsebene des linear polarisierten Lichtes wurde also von der Lösung um den Winkel α gedreht. Diese Drehung ist abhängig von der Wellenlänge des Lichtes. Diese Abhängigkeit $\alpha(\lambda)$ heißt optische Rotationsdispersion. Der gemessene Drehwert α ist abhängig von:

$$\alpha = [\alpha] \cdot c \cdot d$$

- $[\alpha]$ spezifische optische Rotation
- c Konzentration der chiralen Substanz
- d Schichtdicke der durchstrahlten Probe

Durchführung

Die Reaktion wird jeweils bei vier verschiedenen Temperaturen zwischen 30 und 45 °C verfolgt. Diese Temperaturen sind am Thermostaten einzustellen.

25 ml 1,6 M Rohrzuckerlösung und 10 ml 3 N H₂SO₄ sind vor dem Vermischen in zwei verschiedenen Reagenzgläsern im Thermostaten auf die Versuchstemperatur zu bringen (Temperierzeit 20 Minuten). Die beiden Lösungen werden innig miteinander vermischt. Zu diesem Zeitpunkt startet die „Reaktionszeit“. Die Küvette muss mit der Reaktionslösung vorgespült werden. Nach dem endgültigen Befüllen der Küvette dürfen dort keine Luftblasen mehr vorhanden sein. Nach dem Einsetzen der Küvette ins Polarimeter wird der Drehwert gemessen. Es ist zügig zu arbeiten, da zu Beginn der Reaktion die größten Änderungen im Drehwert erfolgen. Daher sind auch die Messintervalle zu Beginn kürzer zu wählen (20 s). Die Messung ist beendet, wenn sich der Drehwert nicht mehr signifikant ändert. Die Messdauer liegt zwischen 30 und 90 Minuten. Zur Bestimmung des Enddrehwertes bei vollständigem Reaktionsablauf wird der Rest der Reaktionslösung für 30 Minuten in einem Wasserbad auf 70° C erwärmt. Danach wird bei der entsprechenden Reaktionstemperatur der Drehwert gemessen.

Achten Sie beim Ablesen auf die Unterteilung der Messskala („Nonius“) und machen Sie sich vor der Vermessung der Reaktionslösungen **intensiv** mit dem Umgang und dem Ablesen des Polarimeters vertraut.

Spülen Sie nach Versuchsende die Küvette gründlich mit dest. Wasser aus. Es dürfen auf gar keinen Fall aggressive Reaktionslösungen im Polarimeter verbleiben.

Auswertung

Der gemessene Drehwert setzt sich additiv aus der optischen Drehung der einzelnen Komponenten zusammen

$$\alpha = [\alpha_s] \cdot (c_0 - x) \cdot d + [\alpha_l] \cdot x \cdot d$$

- $[\alpha_s]$ spezifische Drehung des Rohrzuckers
- $[\alpha_l]$ spezifische Drehung des Invertzucker (Glucose und Fructose)
- x Konzentration des Invertzuckers
- c_0 Anfangskonzentration der Saccharose
- d Schichtdicke

Leiten Sie hiermit eine Beziehung her, mit der Sie die Konzentration durch die Messgröße α in dem Gewindigkeitsgesetz pseudo-1.-Ordnung ersetzen können. Berücksichtigen Sie, dass bei vollständiger Reaktion nur noch Invertzucker vorliegt (nach welcher Reaktionszeit?):

$$\alpha = [\alpha_l] \cdot x \cdot d$$

Hieraus erhalten Sie eine Beziehung, mit der Sie aus der Auftragung von $\ln(\alpha)$ gegen t die entsprechende Geschwindigkeitskonstante bestimmen können.

Tragen Sie in einem weiteren Diagramm $\ln(k)$ gegen $1/T$ auf und bestimmen Sie durch lineare Regression die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor.

Welchen Einfluss hat die Mutarotation der Glucose auf die Messergebnisse?

Zubehör

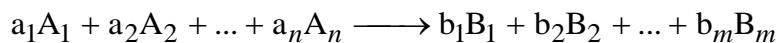
- 1 Polarimeter
- 1 Messzelle
- 1 Wasserbad
- 1 Thermostat mit Thermometer
- 1 Stoppuhr
- 2 Reagenzgläser
- 1 Vollpipette 25 ml
- 1 Vollpipette 10 ml
- 1 Becherglas 250 ml
- 1,6 M Rohrzuckerlösung
- 3 N Schwefelsäure

Versuch 2b: Kinetik einer Reaktion 2. Ordnung

Es wird die Geschwindigkeit der Verseifung des Essigsäureethylesters mit Natronlauge bei konstanter Temperatur untersucht. Die Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Reaktion erfolgt durch Titration von Proben, die dem Reaktionsgemisch entnommen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung wird bestimmt.

Theorie

Die Geschwindigkeit einer beliebigen chemischen Reaktion



wird durch die Abnahme eines Edukts A_i oder die Zunahme eines Produktes B_j beschrieben:

$$-\frac{1}{a_i} \frac{dc(A_i)}{dt} \quad \text{bzw.} \quad +\frac{1}{b_j} \frac{dc(B_j)}{dt}.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im Allgemeinen eine Funktion der Konzentration der Reaktanden und der Temperatur T :

$$-\frac{1}{a_i} \frac{dc(A_i)}{dt} = f(c(A_1), \dots, c(A_n), T). \quad (1)$$

Unter bestimmten Bedingungen kann diese Funktion durch den Produktansatz

$$f(c(A_1), \dots, c(A_n), T) = k(T) \cdot f(c(A_1)) \cdot \dots \cdot f(c(A_n)) \quad (2)$$

dargestellt werden. Für isotherme Vorgänge ist $k(T) = k$, und die allgemeine Differentialgleichung (1) lässt sich dann folgendermaßen schreiben:

$$-\frac{1}{a_i} \frac{dc(A_i)}{dt} = k \cdot f(c(A_1)) \cdot \dots \cdot f(c(A_n)). \quad (3)$$

Ist die Summe der Exponenten der $f(c(A_i))$ gleich n , so spricht man von einer Reaktion n -ter Ordnung bezüglich der Reaktanden. Für den speziellen Fall einer Reaktion zweiter Ordnung ($n = 2$) wird (3) zu

$$-\frac{1}{a_i} \frac{dc(A_i)}{dt} = k \cdot c(A_1) \cdot c(A_2) \quad i = 1, 2 \quad (4)$$

Dieser Fall liegt bei jeder bimolekularen Reaktion ($a_i = 1; i = 1, 2$) vor. Schreibt man vereinfachend $A_1 = A$ und $A_2 = B$, so erhält man die allgemein gebräuchliche Form

$$-\frac{dc(A)}{dt} = -\frac{dc(B)}{dt} = k \cdot c(A) \cdot c(B). \quad (5)$$

Bezeichnet man die Anfangskonzentrationen der Reaktanden A und B zur Zeit $t = 0$ mit a und b , und mit x die Konzentration des zur Zeit t schon vorhandenen Reaktionsproduktes, dann ist $(a - x)$ bzw. $(b - x)$ die Konzentration des Stoffes A bzw. B zur Zeit t . Die Differentialgleichung der Reaktionsgeschwindigkeit nimmt damit folgende Form an:

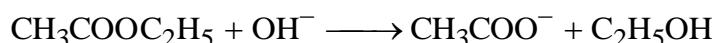
$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)(b - x). \quad (6)$$

Die Integration in den entsprechenden Grenzen liefert

$$\ln \frac{a - x}{b - x} = (a - b) k t + \ln \frac{a}{b}. \quad (7)$$

Aufgaben

1. Man untersuche den zeitlichen Verlauf der Reaktion



Das Reaktionsgemisch enthalte einen Überschuss an OH^- -Ionen. Man entnehme in zeitlichen Intervallen Proben, stoppe die Reaktion durch Zugabe von Säure ab und bestimme den jeweiligen OH^- -Gehalt durch Rücktitration der überschüssigen Säure. Man ermittle das Verhältnis $c_{\text{Ester}} / c_{\text{Ester}, t=0}$ und trage es als Funktion der Zeit auf.

2. Man trage die Funktion $\ln \frac{(a - x)}{(b - x)} = f(t)$ auf und ermittle die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung.

3. Man gebe den Reaktionsmechanismus für die saure Esterverseifung an und vergleiche Sie mit dem Mechanismus für die alkalische Esterverseifung. Wie lauten die beiden Differentialgleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit?

4. Man führe die bereits angedeutete Integration aus für die beiden Fälle:

- a) $a \neq b$,
- b) $a = b$.

Vergleichen Sie die somit erhaltenen Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

5. Unter welchen Bedingungen verläuft die umgekehrte Reaktion – die Veresterung der Essigsäure mit Ethanol – als umkehrbare Reaktion erster Ordnung?

Man gebe dafür die Differentialgleichung der Reaktionsgeschwindigkeit an und ermittle daraus durch Integration die beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Ausführung

Es werden 3 ml Essigsäureethylester in einem Messkolben mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt, 10 ml abpipettiert und die 10 ml erneut auf 100 ml aufgefüllt ($c_{\text{Ester}, t=0}$ ca. 0,03 M). In einen zweiten Messkolben werden 100 ml 0,05 N NaOH gegeben. Beide Messkolben werden im Thermostaten auf die Reaktionstemperatur von 20 °C gebracht.

Haben die Lösungen konstante Temperatur angenommen (nach ca. 10 Minuten), werden sie möglichst vollständig bei laufendem Rührer in das Reaktionsgefäß gegossen. Wenn etwa die Hälfte beider Lösungen eingeflossen ist, wird eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Zu den Zeitpunkten von etwa 3, 7, 13, 20, 30 und 45 Minuten nach Reaktionsbeginn werden je 20 ml Reaktionsgemisch entnommen und in einen bereitgestellten Erlenmeyerkolben mit 20 ml 0,05 N H₂SO₄ gegossen. Ist etwa die Hälfte eingeflossen, wird die Zeit abgelesen.

Durch Titration der überschüssigen Säure mit 0,05 N NaOH ergibt sich die Konzentration c_{OH^-} im Reaktionsgemisch. Es wird mit Phenolphthalein bis zum Farbumschlag titriert. Zur Bestimmung der OH⁻-Endkonzentration $c_{\text{OH}^-, t=\infty}$ werden dem Reaktionsgemisch zwei Proben von je 20 ml entnommen, in einen Erlenmeyerkolben gebracht und 20 Minuten lang in einem Wasserbad auf ca. 70 °C erwärmt, um die Reaktion schneller zu beenden. Dann werden wiederum je 20 ml 0,05 N H₂SO₄ zugeben und mit 0,05 N NaOH zurücktitriert.

Bei der Auswertung berücksichtige man die Relation:

$$c_{\text{Ester}} = c_{\text{OH}^-} - c_{\text{OH}^-, t=\infty}.$$

Die beim Reaktionsablauf herrschende Temperatur ist zu notieren.

Zubehör

1 Thermostat mit Thermometer, 1 Reaktionsgefäß mit Rührer

1 Stoppuhr

9 Erlenmeyerkolben 200 ml, 1 Becherglas 250 ml

3 Messkolben 100 ml, 1 Messpipette 10 ml, 3 Messpipetten 20 ml

1 automatische Bürette mit 0,05 N NaOH und mit 0,05 N H₂SO₄

Essigsäureethylester, Phenolphthalein

V 3b: Überführungszahlen (I) und Ionenbeweglichkeit (II)

Theorie

Für die spezifische Leitfähigkeit κ eines starken, verdünnten Elektrolyten gilt:

$$\kappa = F \cdot c \cdot (\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- z_- u_-) \quad (1)$$

wobei F [C mol⁻¹] die Faradayzahl, c die Einwaage-Konzentration des Elektrolyten in [mol cm⁻³], ν_{\pm} die Zerfallszahl, z_{\pm} die Ladungszahl und u_{\pm} [cm²·s⁻¹·V⁻¹] die Beweglichkeit des Kations bzw. des Anions bedeuten. Über die Beziehung zwischen der molaren Leitfähigkeit Λ und κ ,

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}, \quad (2)$$

folgt aus Gleichung (1):

$$\Lambda = F (\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- z_- u_-) \quad (3)$$

bzw. wegen

$$\lambda_{\pm} = F z_{\pm} u_{\pm} \quad (4)$$

das *Kohlrauschsche Additivitätsgesetz*:

$$\Lambda = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-, \quad (5)$$

wobei λ_{\pm} die molaren Einzelleitfähigkeiten der Ionen des Elektrolyten darstellen. Die molare Leitfähigkeit ist also unter Berücksichtigung der Zerfallszahlen von Kation und Anion gleich der Summe der molaren Einzelleitfähigkeiten.

Um den Mechanismus des Ionentransports näher beschreiben zu können, muss man die Einzelwerte u_{\pm} bzw. λ_{\pm} kennen. Durch Messung von κ lässt sich jedoch lediglich die Summe ($\nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$) der Einzelwerte bestimmen. Zur experimentellen Bestimmung dieser Einzelwerte bieten sich verschiedene Verfahren an:

- I. Methode der Überführungsmessung
- II. Methode der wandernden Grenzfläche
- III. Methode der Konzentrationskette mit und ohne Überführung

In diesem Versuch werden die ersten beiden Methoden behandelt.

I. Bestimmung der Überführungszahlen nach Hittorf

Bei der Elektrolyse treten in der Umgebung der Elektroden Konzentrationsänderungen auf, die von den verschiedenen Beweglichkeiten von Kationen und Anionen herröhren (Hittorf, 1853). Die beiden Ionenarten tragen daher unterschiedlich zum Ladungstransport bei. Anhand der Gleichung (5) sieht man, dass das

Kation den Bruchteil

$$t_+ = \frac{\nu_+ \cdot \lambda_+}{\nu_+ \cdot \lambda_+ + \nu_- \cdot \lambda_-} = \frac{\nu_+ \cdot \lambda_+}{\Lambda}$$

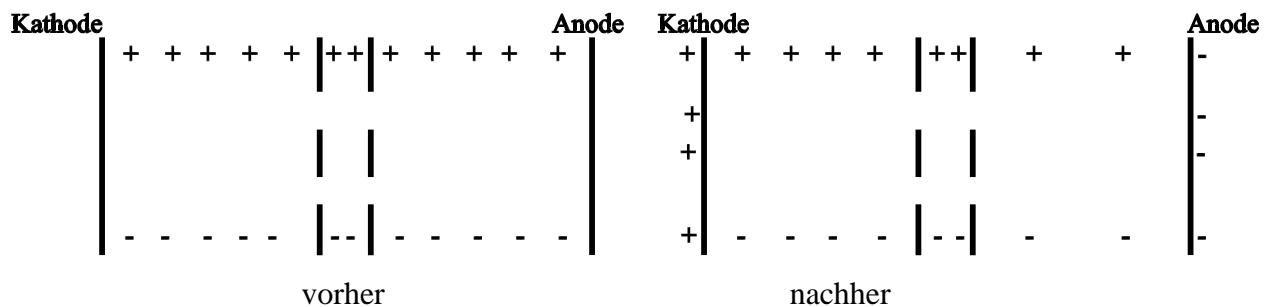
Anion den Bruchteil

$$t_- = \frac{\nu_- \cdot \lambda_-}{\nu_+ \cdot \lambda_+ + \nu_- \cdot \lambda_-} = \frac{\nu_- \cdot \lambda_-}{\Lambda} \quad (6)$$

zur Gesamtleitfähigkeit beiträgt. t_{\pm} nennt man Hittorfsche Überführungszahlen. Es muss also stets $t_+ + t_- = 1$ sein.

Die auftretenden Konzentrationsänderungen soll das folgende, allgemeine Bild veranschaulichen. Eine Lösung des binären Elektrolyten HCl ($\nu_{\pm} = 1$; $z_{\pm} = 1$) wird in einem Hittorfschen Überführungsgefäß elektrolysiert, das in Anoden-, Mittel- und Kathodenraum getrennt ist.

Es fließe eine Ladungsmenge von $4 F$ durch den Elektrolyten, wobei angenommen wird, dass $u_{H^+} = 3 u_{Cl^-}$.



Dabei transportieren voraussetzungsgemäß die schneller wandernden H^+ -Ionen eine Ladung von $3 \text{ mol } F$, die Cl^- -Ionen nur $1 \text{ mol } F$. Gleichzeitig scheiden sich an den Elektroden je $4 \text{ mol } \text{H}^+$ bzw. Cl^- ab. Eine Stoffbilanz, in der sowohl Entladung als auch Wanderung zu berücksichtigen sind, verdeutlicht die Vorgänge:

	Kathodenraum	Mittelraum	Anodenraum
Entladung	- 4 H ⁺	0	- 4 Cl ⁻
Zuwanderung	+ 3 H ⁺	+ 3 H ⁺ + 1 Cl ⁻	+ 1 Cl ⁻
Abwanderung	- 1 Cl ⁻	- 3 H ⁺ - 1 Cl ⁻	- 3 H ⁺
Summe	- 1 HCl	0	- 3 HCl

Man erkennt die stärkere Verarmung an HCl im Anodenraum im Vergleich zum Kathodenraum; im Mittelraum bleibt die Konzentration konstant. Die Berechnung der Überführungszahlen t_{\pm} erfolgt aus den Stoffmengenänderungen im Anoden- bzw. Kathodenraum. Sie wird im Folgenden für den Fall einer H₂SO₄-Elektrolyse formuliert. Ist insgesamt eine Ladungsmenge von $n_q F$ Coulomb geflossen (ermittelt mit Hilfe des Gascoulometers), so ergeben sich folgende Änderungen:

Anodenraum:

Da keine Abscheidung von SO₄²⁻-Ionen stattfindet (O₂-Entwicklung↑), entstehen bei einer Abscheidung von n_q mol H⁺-Ionen im Kathodenraum n_q mol H⁺-Ionen im Anodenraum. Gleichzeitig wanderten $t_{H^+} n_q$ H⁺-Ionen aus dem Anodenraum ab, so ist die Stoffmengenänderung der H⁺-Ionen Δn_{An} nach beendeter Elektrolyse

$$\Delta n_{An}(H^+) = n_q - t_{H^+} n_q \quad (7)$$

Kathodenraum:

Es sind n_q mol H⁺-Ionen abgeschieden worden (H₂-Entwicklung↑), gleichzeitig $t_{H^+} n_q$ mol aus dem Anodenraum zugewandert. Die Stoffmengenänderung der H⁺-Ionen Δn_{Kat} nach beendeter Elektrolyse beträgt also:

$$\Delta n_{Kat}(H^+) = -n_q + t_{H^+} n_q \quad (8)$$

Hieraus ergibt sich die Überführungszahl der H⁺-Ionen zu:

$$t_{H^+} = 1 + \frac{\Delta n_{Kat}(H^+)}{n_q} \quad \text{bzw.} \quad t_{H^+} = 1 - \frac{\Delta n_{An}(H^+)}{n_q} \quad (9)$$

Experimentell wird in *beiden* Elektrodenräumen die Stoffmenge der H⁺-Ionen gemessen, da sich im Anodenraum O₂ unter Entstehung von H⁺-Ionen entwickelt.

Mit der Gleichung (6) lassen sich nun die Einzelwerte λ_{\pm} bzw. u_{\pm} berechnen:

$$\lambda_{\pm} = \frac{t_{\pm} \cdot \Lambda}{v_{\pm}} ; \quad u_{\pm} = \frac{t_{\pm}}{z_{\pm} \cdot v_{\pm}} \cdot \frac{\Lambda}{F} \quad (10)$$

Aus den beiden erhaltenen Werten für t_{H^+} aus den Gleichungen (9) ist der arithmetische Mittelwert zu bilden.

II. Bestimmung der Ionensetzung nach der Methode der wandernden Grenzfläche

Bezieht man die Geschwindigkeit w_{\pm} [cm s⁻¹] eines Kations bzw. Anions auf die angelegte Feldstärke E [V cm⁻¹], so erhält man die Ionensetzung u_{\pm} [cm² V⁻¹ s⁻¹]:

$$u_{\pm} = \frac{w_{\pm}}{E} \quad (11)$$

Um die Setzung einer Ionensorte zu erhalten, kann man entweder den Anteil einer Ionenart an der Gesamtsatzung ermitteln (siehe Teil I) oder die Setzung einer Ionensorte direkt messen. In der vorliegenden Aufgabe wird die Wanderung des MnO₄⁻-Anions bei Anlegen eines Feldes auf Grund seiner intensiven Rotfärbung verfolgt.

Aufgaben

Teil I

1. Es sind die Überführungszahlen der H⁺- und der SO₄²⁻-Ionen einer 0,1 N H₂SO₄-Lösung sowie ihre Einzelleitfähigkeiten zu bestimmen ($\Lambda_{H_2SO_4} = 423 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$).
2. Diskutieren Sie Wanderungsmechanismen, die zu den erhaltenen Ergebnissen führen, und die Abweichung Ihrer Messwerte von Literaturangaben.

Teil II

1. Bestimmen Sie die Ionensetzung des MnO₄⁻-Ions einer verdünnten wässrigen KMnO₄-Lösung.

Ausführung

Teil I

Zur Messung der gesamten geflossenen Ladungsmenge $n \cdot F$ wird ein Gas-Coulometer verwendet. Dies ist ein Hoffmannscher Wasserzersetzungssapparat, in dem eine 0,1 N H₂SO₄-Lösung an zwei Platinelektroden elektrolysiert wird. Die sich beim Stromdurchgang entwickelnden Gase H₂ und O₂ werden getrennt aufgefangen. Vor Beginn der eigentlichen Messung muss zunächst etwa 5 Minuten ein Strom durch das Coulometer geschickt werden, damit sich die Flüssigkeit mit Gas sättigen kann ($U \approx 10$ V).

Das Überführungsgefäß besteht aus zwei Rundkolben mit Verbindungsrohr. In einen Kolben werden bei geöffneten Hähnen 60 cm³ einer 0,1 N H₂SO₄-Lösung aus einer Bürette eingefüllt. Die Apparatur wird waagerecht eingespannt. Danach taucht man die Platinelektroden in die Lösung in den Kolben ein und schaltet sie in Reihe mit dem Coulometer. Vor Versuchsbeginn sollen die Flüssigkeitsoberflächen im Hoffmanschen Wasserzersetzungssapparat auf gleicher Höhe liegen. Es ist eine Netzspannung von 40 – 50 V anzulegen.

Nachdem sich 10 – 12 cm³ O₂ im Coulometer gebildet haben, ist der Versuch beendet. Die Hähne werden geschlossen. Aus jedem Kolben werden 20 ml Lösung mit einer Pipette entnommen und mit 0,1 N KOH und Phenolphthalein als Indikator titriert. Auch der Titer der ausgangs verwendeten 0,1 N H₂SO₄ ist zu bestimmen.

Aus der Eudiometerablesung des Wasserzersetzungssapparates sind zunächst die Stoffmengen der abgeschiedenen Gase H₂ und O₂, n_{H_2} und n_{O_2} über das ideale Gasgesetz zu berechnen:

$$pV = nRT \quad (12)$$

$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2} V_{H_2}}{RT}; \quad n_{O_2} = \frac{P_{O_2} V_{O_2}}{RT} \quad (13)$$

Hier bedeuten p_{H_2, O_2} (bar) den Partialdruck und V (cm³) das Volumen des betreffenden abgeschiedenen Gases, $R = 83,14 \text{ cm}^3 \text{ bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, sowie T (K) die Raumtemperatur.

Die Partialdrücke errechnen sich wie folgt aus dem Luftdruck p_A , dem H₂O-Partialdruck p_{H_2O} bei T und dem hydrostatischen Druck der Wassersäule unter dem aufgefangenen Gas p_h :

$$p_{H_2, O_2} = p_B - p_{H_2O} + p_h \quad (14)$$

Aus den so erhaltenen Stoffmengen ist die gesamt geflossene Ladungsmenge $n_q F$ bzw. n_q zu berechnen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass 1 mol F 0,5 Mol H_2 bzw. 0,25 Mol O_2 abscheidet. Im Idealfall ergibt die Berechnung von n_q aus n_{H_2} und n_{O_2} den gleichen Wert. Hier ist jedoch für n in Gleichung (9) der arithmetische Mittelwert von beiden einzusetzen.

Teil II

Zur Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeit von MnO_4^- -Ionen werden verdünnte KNO_3 - und $KMnO_4$ -Lösungen verwendet. Man benetzt zunächst die Laufstrecke mit der KNO_3 -Lösung. Dann legt man die Plexiglasplatte fest auf und entfernt die überquellende Flüssigkeit vorsichtig mit Filterpapier.

Anschließend füllt man eine Kammer mit der KNO_3 -Lösung und die andere Kammer mit der $KMnO_4$ -Lösung. Die $KMnO_4$ -Lösung wird in die Kammer gegenüber der Anode eingefüllt. Es ist eine Spannung von 40 – 50 Volt anzulegen.

Zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit wird die Laufstrecke der Farbfront in Abhängigkeit von der Zeit registriert.

Auswertung

Nach 3, 5, 10 und 12 Minuten wird die Front ausgemessen und die Wanderungsgeschwindigkeit und Ionenbeweglichkeit berechnet. Es sind zwei Durchgänge auszuführen.

Zubehör

1 Netzgerät
1 Überführungsgefäß
1 Kammer für Ionenwanderung
2 Pt-Elektroden
1 Hoffmannscher Wasserzersetzungssapparat mit 2 Pt-Elektroden
2 Spritzflaschen
1 Pipette (20 ml)
automatische Büretten
Titrierkolben
Filterpapier
Kabelmaterial

Tabelle: Dampfdruck von Wasser unter 100° C (mm Hg)

Temp. °C	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
15	12,788	12,953	13,121	13,290	13,461
16	13,634	13,809	13,987	14,166	14,347
17	14,530	14,715	14,903	15,092	15,284
18	15,477	15,673	15,871	16,071	16,272
19	16,477	16,685	16,894	17,105	17,319
20	17,535	17,753	17,974	18,197	18,422
21	18,650	18,880	19,113	19,349	19,587
22	19,827	20,070	20,316	20,565	20,815
23	21,065	21,324	21,583	21,845	22,110
24	22,377	22,648	22,922	23,198	23,476
25	23,758	24,039	24,326	24,617	24,912

Versuch 4b: Viskosität von Flüssigkeiten

Theorie

Bei strömenden Flüssigkeiten (und Gasen) muss die innere Reibung berücksichtigt werden. Letztere tritt überall dort auf, wo sich benachbarte Flüssigkeitsschichten verschieden schnell bewegen, also senkrecht zur Bewegung ein Geschwindigkeitsgefälle besteht. In einer von Wänden begrenzten strömenden Flüssigkeit entsteht ein solches stets schon dadurch, dass die der Wand unmittelbar anliegende Flüssigkeitsschicht (oder Gasschicht, außer bei sehr niedrigen Gasdrucken) an der Wand haftet, also relativ zu ihr ruht.

Genau wie die äußere Reibung, mit der sie im Übrigen nichts gemein hat, so sucht auch die innere Reibung, die Geschwindigkeiten von aneinander grenzenden Schichten auszugleichen. Sie ist also eine Kraft F , welche die schnellere Schicht zu verlangsamen, die langsamere zu beschleunigen sucht. Es sei v die örtliche Geschwindigkeit, A die Berührungsfläche zweier Schichten, x die zur Geschwindigkeit v senkrechte Koordinate, also die Richtung des Geschwindigkeitsgefälles, dieses selbst demnach dv/dx . Dann gilt bei allen nicht sehr zähen Flüssigkeiten (und bei Gasen) das *Newton'sche Reibungsgesetz* (1678):

$$F = \eta A \frac{dv}{dx} \quad (1)$$

Die Größe η ist eine Stoffkonstante, die *dynamische Zähigkeit* oder *Viskosität* Flüssigkeiten, welche diesem Gesetz gehorchen, heißen reinviskose oder *Newton'sche Flüssigkeiten*. Die SI-Einheit der dynamischen Viskosität ist

$$1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} = \text{ N m}^{-2} \text{ s}$$

Üblich ist auch noch 1 P (Poise) = $10^{-1} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Das in Gleichungen sehr oft auftretende Verhältnis von Zähigkeit und Dichte, $\nu = \eta/\rho$, heißt die *kinematische Zähigkeit* und wird in der SI-Einheit $1 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ oder 1 St (Stokes) = $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ gemessen.

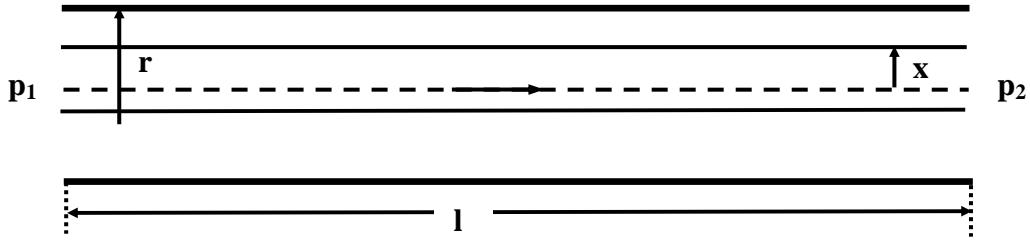


Abbildung 1

Die Viskosität kann mit einem Kapillarviskosimeter bestimmt werden. Das Messprinzip dieses Viskosimetertyps beruht auf dem *Hagen-Poiseuilleschen Gesetz*, das man wie folgt ableiten kann: Eine kreiszylindrische Röhre (Kapillare, s. Abb. 1) habe den Radius r . In dieser wird ein axialer zylindrischer Stromfaden einer reinviskosen Flüssigkeit vom Radius x betrachtet. Am Anfang der Röhre herrsche der Druck p_1 , an ihrem Ende der Druck p_2 , wobei $p_1 > p_2$. Auf den Stromfaden wirkt infolgedessen die Kraft $(p_1 - p_2)\pi x^2$ in Strömungsrichtung. Weiterhin wirkt nach Gleichung (1) in der Mantelfläche, $A = 2\pi x l$, der Stromröhre (l = Länge der Röhre) die Kraft $\eta 2\pi x l dv/dx$. Bei stationärer Strömung und konstantem Rohrquerschnitt erfolgt keine Beschleunigung der Flüssigkeit mehr, so dass die Summe dieser Kräfte gleich Null sein muss:

$$(p_1 - p_2)\pi x^2 + \eta 2\pi x l dv/dx = 0 \quad (2)$$

oder

$$\frac{dv}{dx} = -\frac{p_1 - p_2}{2\eta l} \cdot x \quad (3)$$

Bei der Integration dieser Gleichung ist zu beachten, dass die der Rohrwandung anliegende Flüssigkeit stets an der Wand ($x = r$) haftet, also die Geschwindigkeit $v = 0$ hat. Dann folgt

$$v(x) = \frac{p_1 - p_2}{4\eta l} \cdot (r^2 - x^2) \quad (4)$$

Mit Hilfe des Geschwindigkeitsprofils ist es möglich, den durch die Kapillare strömenden Volumenstrom $\dot{V} = dV/dt$ zu berechnen:

$$\dot{V} = \int_0^r v(x) 2\pi x dx \quad (5)$$

Die integrierte Form von Gleichung (5)

$$dV = \frac{\pi r^4}{8\eta l} (p_1 - p_2) dt \quad (6)$$

wird als Hagen-Poiseuillesches Gesetz bezeichnet. Dieses lässt erkennen, dass die Viskosität η mit Hilfe einer Durchflusszeitmessung bestimmbar ist.

Die Viskosität von Flüssigkeiten nimmt mit wachsender Temperatur außerordentlich stark ab. Die Temperaturabhängigkeit von η lässt sich in vielen Fällen wie folgt beschreiben:

$$\eta = A e^{E_A / RT}, \quad (6)$$

wobei A eine Konstante, T die absolute Temperatur und R die allgemeine Gaskonstante bedeuten. E_A kann als Aktivierungsenergie des viskosen Flusses aufgefasst werden.

Aufgaben

1. Bestimmen Sie in einer Parallelmessung die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität η von Heptan und 1-Heptanol mit Hilfe zweier Kapillarviskosimeter nach Ubbelohde (Prinzip des hängenden Kugelniveaus).
2. Ermitteln Sie die Aktivierungsenergie des viskosen Flusses E_A von Heptan und 1-Heptanol aus den Messergebnissen nach 1.
3. Diskutieren Sie die erhaltenen η - und E_A -Werte im Vergleich Heptan mit 1-Heptanol.
4. Welche apparativen Größen sind in der Apparatekonstanten K (s. Gleichung (7)) zusammengefasst, die auf den verwendeten Viskosimetern angegeben ist.
5. Welcher "Mechanismus" liegt der Viskosität von Flüssigkeiten, welcher derjenigen von Gasen zugrunde? Vergleichen Sie die entsprechenden Temperaturabhängigkeiten von η miteinander und begründen Sie diese.
6. Warum bezeichnet man die Viskosität auch als Transportgröße? Welche Transportgrößen kennen Sie noch? Informieren Sie sich über die allgemeine Transportgleichung.
7. Bei welchen physiko-chemischen Vorgängen spielt die Viskosität eine Rolle?

Durchführung

zu verwendende Viskosimeter: Heptan: Kapillare 0
1-Heptanol: Kapillare 1

Nach Erreichen der Temperaturkonstanz des Viskosimeter-Temperierbades ca. 10 min weiter temperieren. Absperrhahn des Rohrs (2) (s. Abb. 2) schließen. Peleusball an Rohr (1) aufsetzen, und die Flüssigkeit durch die Kapillare (7) über die Mess- (8) bis in die Vorlaufkugel (9) pumpen. Den Peleusball auf Rohr (1) abnehmen und danach den Absperrhahn des Rohrs (2) öffnen. Kontrolle von Niveaugleichheit in Niveau- (5) und Vorratsgefäß (4). Mittels Stoppuhr Messung der Zeitspanne (Durchflusszeit) t , in der unterer Rand des Meniskus der Flüssigkeit von der oberen Kante der Ringmarke M_1 , zur oberen Kante der Ringmarke M_2 absinkt (ca. 3–5 Wiederholungen). Messungen bei 4 Temperaturen ausführen (ca. 25, 35, 45 und 55 °C).

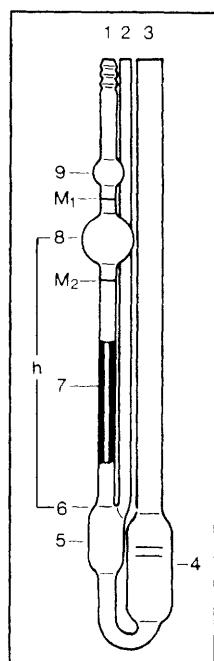


Abbildung 2

Beschreibung

Das Gerät besteht im wesentlichen aus den drei Rohrteilen (1, 2 und 3), der Kapillare (7) mit der Meßkugel (8), der Vorlaufkugel (9) (bei KPG-Ubbelohde-Viskosimeter) und dem Niveaugefäß (5). Über und unter der Meßkugel (8) sind auf dem Rohr (1) die Ringmarken M_1 und M_2 angebracht; durch diese Marken ist sowohl das Durchflußvolumen der Probe abgegrenzt, als auch die mittlere Druckhöhe h festgelegt. Die Kapillare (7) endet im als Kugelkalotte ausgebildeten oberen Teil (6) des Niveaugefäßes (5). Über diese Kugelkalotte (6) läuft die Probe aus der Kapillare (7) in Form eines dünnen Films ab (hängendes Kugelniveau).

Tabelle 1

Korrektursekunden ¹ : Durchflußzeit (s) Flow time (s) Durée de passage (s)	Correction seconds ¹ : Kapillare Nr. · Capillary No. · Tube capillaire No.						Secondes de correction ¹ :	
	0	0c	0a	I	I c	I a	II	
	— *	— *	— *	— *	(1,03)*	0,45	0,15	
40	— *	— *	— *	(3,96)*	0,66	0,29	0,10	
50	— *	— *	— *	(2,75)*	0,46	0,20	0,07	
60	— *	— *	— *	(2,02)*	0,34	0,15	0,05	
70	— *	— *	— *	(4,78)*	(1,55)*	0,26	0,11	0,04
80	— *	— *	(3,78)*	1,22	0,20	0,09	—	
90	— *	— *	(3,06)*	0,99	0,17	0,07	—	
100	— *	(7,07)*	(2,53)*	0,82	0,14	0,06	—	
110	— *	(5,84)*	2,13	0,69	0,12	0,05	—	
120	— *	(4,91)*	1,81	0,59	0,10	0,04	—	
130	— *	(4,18)*	1,56	0,51	0,08	0,04	—	
140	— *	(3,61)*	1,36	0,44	0,07	—	—	
150	— *	(3,14)*	1,20	0,39	0,06	—	—	
160	— *	2,76	1,06	0,34	0,06	—	—	
170	— *	2,45	0,94	0,30	0,05	—	—	
180	— *	2,18	0,85	0,28	0,05	—	—	
190	— *	1,96	0,77	0,25	0,04	—	—	
200	(10,33)*	1,77	0,77	0,20	—	—	—	
225	(8,20)*	1,40	0,60	0,16	—	—	—	
250	(6,64)*	1,13	0,49	0,13	—	—	—	
275	(5,47)*	0,93	0,40	0,11	—	—	—	
300	4,61	0,79	0,34	0,09	—	—	—	
325	3,90	0,66	0,29	0,08	—	—	—	
350	3,39	0,58	0,25	0,08	—	—	—	
375	2,95	0,50	0,22	0,07	—	—	—	
400	2,59	0,44	0,19	0,06	—	—	—	
425	2,30	0,39	0,17	0,05	—	—	—	
450	2,05	0,35	0,15	0,05	—	—	—	
475	1,84	0,31	0,13	0,04	—	—	—	
500	1,66	0,28	0,12	0,04	—	—	—	
550	1,37	0,23	0,10	—	—	—	—	
600	1,15	0,20	0,09	—	—	—	—	
650	0,98	0,17	0,07	—	—	—	—	
700	0,85	0,14	0,06	—	—	—	—	
750	0,74	0,13	0,05	—	—	—	—	
800	0,65	0,11	0,05	—	—	—	—	
850	0,57	0,10	0,04	—	—	—	—	
900	0,51	0,09	0,04	—	—	—	—	
950	0,46	0,08	0,03	—	—	—	—	
1000	0,42	0,07	0,03	—	—	—	—	

Auswertung

Prüfen Sie anhand der Tabelle 1, ob die gemessenen Durchflusszeiten korrigiert werden müssen (sog. Hagenbach-Korrekturen). Die Korrekturen richten sich nach dem Durchmesser der Kapillare (7) des Viskosimeters (Heptan: Kapillare 0; 1-Heptanol: Kapillare I) und sind von der gemittelten Durchflusszeit zu subtrahieren.

Die dynamischen Viskositäten η in cP ($= 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$) ergeben sich nach

$$\eta = K \rho t, \quad (7)$$

wobei K [$10^{-2} \text{ cm}^2 \text{s}^{-2}$] die Apparatekonstante (dem Viskosimeter aufgedruckt), ρ [g cm^{-3}] die Dichte und t [s] die gemittelte (gegebenenfalls korrigierte) Durchflusszeit bedeuten. Die benötigten Dichtewerte sind der Abb. 3 zu entnehmen.

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A nach Gleichung (6) wird $\ln \eta$ gegen $1/T$ aufgetragen (sog. Arrhenius plot).

Literatur

1. L. Ubbelohde, "Das einfachste und genaueste Viskosimeter und andere Geräte mit dem hängenden Niveau", Öl und Kohle 12, 949 (1936)
2. L. Ubbelohde, "Zur Viskosität" - Verlag S. Hirzel 1944 und 1953

Zubehör

Thermostat mit Kontakt- und Eichthermometer

2 Ubbelohde-Kapillarviskosimeter

2 Viskosimeter-Haltestellene

1 Glastemperiergefäß mit Deckel (2 Anschlussstutzen für Temperierflüssigkeit

1 Thermometerhalterung),

1 Eichthermometer

2 Einweg-Hähne

2 Dreiwege-Hähne

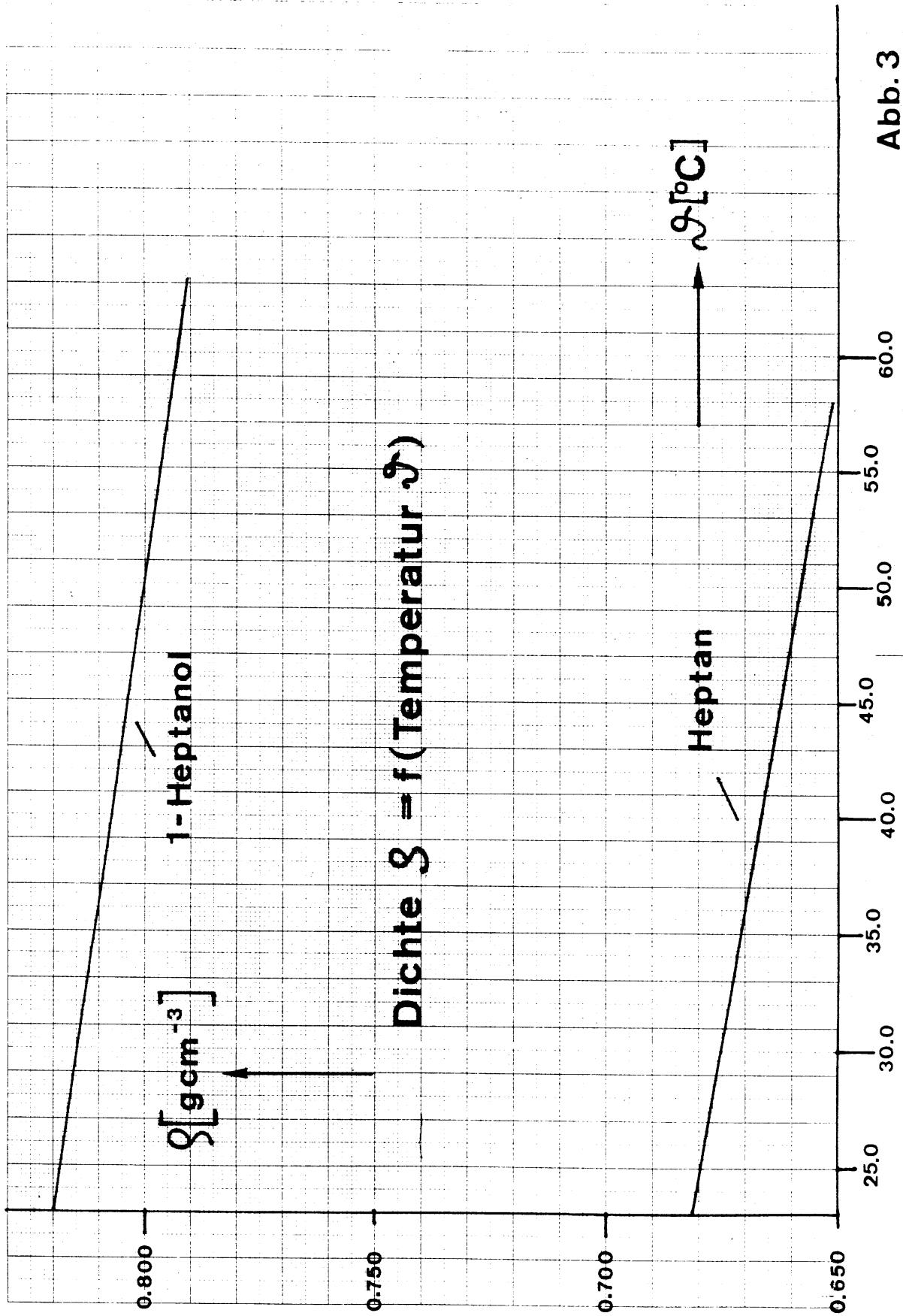
2 Doppelgebläse

2 Scherenuntersätze

2 Stoppuhren

1 Abtropfwanne

2 Vorratsflaschen mit Heptan bzw. 1-Heptanol.



Versuch 5b: Quantelung des Lichts: Der Photoeffekt

Motivation

Die Deutung des Photoeffektes durch A. Einstein zu Beginn des 20. Jahrhunderts war eines der wesentlichen Indizien dafür, dass das Licht aus kleinen, unteilbaren Energiepaketen (Quanten, Photonen) zusammengesetzt ist. Diese Deutung war ein weiterer Beleg für Max Plancks' Postulat ($E = h \cdot v$). Besonders befremdend musste es den damaligen Zeitgenossen erscheinen, dass die Energie eines Lichtquants mit der Frequenz des Lichtes zusammenhängt, aber von der Gesamtintensität des Lichts unabhängig ist. In diesem Versuch können Sie dieses Schlüsselexperiment der Quantenmechanik, das den Welle-Teilchen-Dualismus demonstriert, nachvollziehen und den Proportionalitätsfaktor zwischen der Frequenz und der Energie eines Photons (das Plancksche Wirkungsquantum h) selbst bestimmen.

Aufgabe

An einer Vakuum-Photozelle sollen über den äußeren Photoeffekt das Verhältnis h/e und die Austrittsarbeit W_a des Kathodenmaterials der Photozelle bestimmt werden.

Grundlagen.

(A) Äußerer Photoeffekt.

Bestrahlt man eine Metallplatte mit Licht hinreichend hoher Frequenz ω (Abb. 1), so treten aus der Metallplatte Elektronen aus.

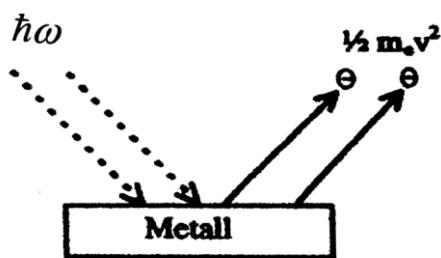


Abbildung 1: Äußerer Photoeffekt

Diese Elektronen haben unterschiedliche Geschwindigkeiten v von 0 bis zu einer Maximalgeschwindigkeit v_{\max} :

$$0 \leq v \leq v_{\max}$$

Die physikalische Deutung dieses Effektes erfolgte 1905 durch Einstein mit der folgenden Energiebilanz:

$$\hbar\omega = m_e v^2 / 2 + W_a \quad (1)$$

$\hbar\omega$ = Energie der einfallenden Photonen

$m_e v^2 / 2$ = kinetische Energie der ausgelösten Elektronen

W_a = Elektronen-Austrittsarbeit des Metalls

Die eingestrahlten Photonen müssen also mindestens in der Lage sein die Austrittsarbeit W_a aufzubringen, d.h. die Mindest- oder Grenzfrequenz beträgt:

$$\omega_{\min} = W_a / \hbar \quad (1a)$$

Licht mit Frequenzen unterhalb ω_{\min} kann keine Photoelektronen auslösen.

(B) Die Vakuum-Photozelle.

Legt man zwischen Anode und Kathode eine äußere Spannung passenden Vorzeichens an, so werden die von der Photokathode K bei Bestrahlung mit Licht ausgesandten Elektronen von der Anode A eingefangen und erzeugen so im Außenkreis einen Photostrom I_p (Abb.2).

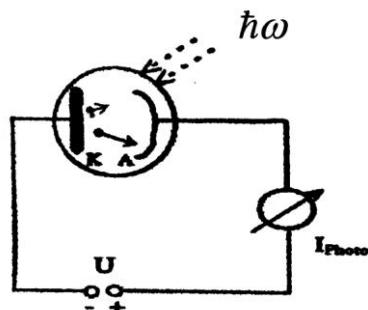


Abbildung 2: Darstellung des Photoeffekts

Der Photoeffekt wird zur Messung von Lichtintensitäten genutzt, da die Zahl der austretenden Elektronen (\propto Photostrom) zur Zahl der einfallenden Photonen proportional ist.

Bei hinreichend hoher Spannung U werden alle erzeugten Elektronen eingefangen und der Photostrom ist proportional zur Lichtintensität.

Misst man den Photostrom I_p in Abhängigkeit von der Anodenspannung U , so ergeben sich Kennlinien der folgenden Art (Abb.3).

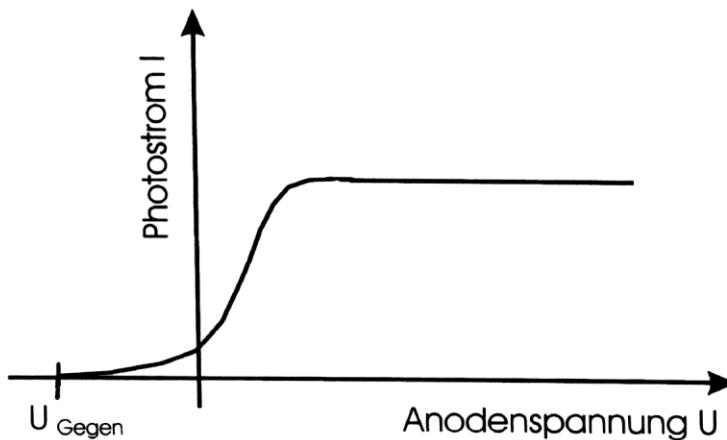


Abbildung 3: Kennlinie $I_p = f(U)$

Selbst bei negativer Anodenspannung lässt sich noch ein sehr geringer Photostrom messen.

Dieser wird erst dann Null, wenn die Anodenspannung den Wert U_g erreicht

(„Gegenfeldmethode“). Jetzt können auch die schnellsten Elektronen nicht mehr gegen das elektrische Gegenfeld der Anode anlaufen, d.h. es gilt:

$$m_e v_{\max}^2 / 2 = eU_g \quad (2)$$

Die Gegenfeldmethode erlaubt es also, die maximale kinetische Energie der Elektronen zu messen. Setzt man (2) in (1) ein, so folgt:

$$\hbar\omega = eU_g + W_a \quad (3)$$

Daraus folgt:

$$U_g = \hbar\omega/e - W_a/e \quad (4)$$

Bestrahlt man also eine Photozelle mit monochromatischem Licht unterschiedlicher Frequenz ω und misst die zugehörige Anodenspannung U_g , die den Photostrom I_p gerade zum Verschwinden bringt, so erhält man in einem U_g - ω -Diagramm Messwerte, die auf einer Geraden liegen.

Versuchsbeschreibung

Im vorliegenden Versuch wird das Kathodenmaterial einer Vakuum-Photodiode (Kathode aus einer Cäsium/Antimon-Legierung) mit monochromatischem Licht bestrahlt. Da der angeschlossene Messverstärker (Impedanzwandler) einen großen Eingangswiderstand ($> 10^{12} \Omega$) hat, können die an der Anode ankommenden Photoelektronen nicht abfließen und erzeugen ein Gegenfeld, welches so lange größer wird, bis es auch die schnellsten Elektronen nicht mehr überwinden können. Die entsprechende Gegenspannung kann am Messverstärker abgegriffen werden. Als Lichtquelle dient eine Hg-Dampflampe, welche einen Spalt beleuchtet. Dieser Lampenspalt wird durch eine Linse auf den Eintrittsspalt der Photozelle abgebildet. Die zu messenden Spektrallinien (366nm, 405nm, 436nm, 546nm, 578nm) werden mit Hilfe eines Gitters selektiert.

Versuchsdurchführung.

Vor Versuchsbeginn sind die folgenden Punkte zu prüfen bzw. auszuführen:

- Schaltungsaufbau
- Einschalten der Hg-Dampflampe (nur bei kalter Lampe, ca. 5 min Aufwärmzeit)
- Justage des Strahlengangs, Abbildung des Lampenspalts

Im ersten Teil ist die Abhängigkeit der Gegenspannung von der Frequenz des eingestrahlten Lichtes zu messen.

Im zweiten Versuchsteil soll durch Einbau eines Graufilters die Lichtintensität verringert werden und die Gegenspannung erneut als Funktion der Frequenz des eingestrahlten Lichtes gemessen werden.

Auswertung

Es sind die mit und ohne Filter gemessenen Gegenspannungen über den zugehörigen Frequenzen des Hg-Spektrums aufzutragen. Durch lineare Regression sind h/e sowie W_a zu bestimmen.

Versuch 6b: Absorptionsspektroskopie

Motivation

In diesem Versuch werden die Absorptionsspektren von Farbstofflösungen gemessen und mit Hilfe der Quantenmechanik (Vorlesung PC 3) interpretiert. Der Versuch besteht aus drei Teilen:

- A) Spektrale Lage der Absorption: Hier lernen Sie wie man ein Absorptionsspektrum misst und auswertet. Zumindest qualitativ können Sie die Ergebnisse mit dem quantenmechanischen Modell eines Teilchens im Potentialkasten interpretiert werden.
- B) Oszillatorenstärke: Hier lernen sie den Zusammenhang kennen zwischen der Intensität der Absorptionsbanden und dem Übergangsdipolmoment, einer Größe, die sich aus den Wellenfunktionen der elektronischen Zustände berechnen lässt.
- C) Ordnungsgrad: Hier wird der vektorielle Charakter des Übergangsdipolmoments deutlich: Sind die Farbstoffmoleküle orientiert, so hängt die Absorption vom Polarisationszustand des Lichts ab.

Teil A: Spektrale Lage der Absorption in Abhängigkeit von der Kettenlänge

Theoretische Grundlagen

Verantwortlich für die Lichtabsorption eines Farbstoffes sind im wesentlichen die im Molekül enthaltenen π -Elektronen. In linearen Cyaninfarbstoffen sind sämtliche Atome trigonal eben zueinander angeordnet. Die sp^2 -Hybridorbitale der C- und N-Atome führen zu einer zick-zack-förmigen Verknüpfung dieser Atome durch lokalisierte σ -Bindungen. Die delokalisierten π -Elektronen besetzen delokalisierte Molekülorbitale, deren Knotenebene in der durch die Kernschwerpunkte aufgespannten Ebene liegt (Abb. 1). Die π -Elektronen können sich im Bereich oberhalb und unterhalb der Molekülebene annähernd frei bewegen. Allerdings wirken in der Nähe eines positiven geladenen Atomrumpfes stärkere Anziehungskräfte als in der Mitte zwischen zwei Atomen. Um ein π -Elektron über den in Abb. 1 eingezeichneten Bereich hinauszuziehen, ist ein erheblicher Energieaufwand erforderlich, weil damit eine Ladungstrennung (in Elektron und positives Molekülion) verbunden ist. In Abb. 2 ist der eindimensionale Verlauf der potentiellen Energie $V(x)$ eines π -Elektrons längs der Molekülkette schematisch dargestellt.

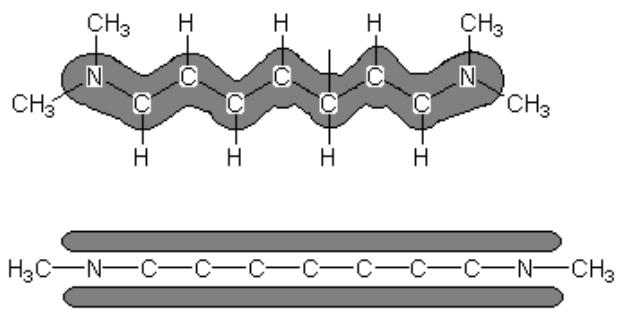


Abb. 1: π -Elektronenwolken eines Farbstoffmoleküls
a) Ansicht von oben
b) Ansicht von der Seite

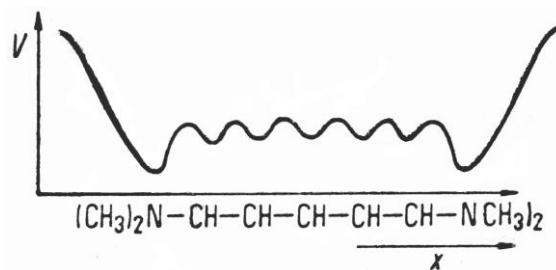


Abb. 2: Potentielle Energie V eines Elektrons im Feld des Molekülrumpfes

Näherungsweise lässt sich der periodische Verlauf des Potentials durch ein eindimensionales Kastenpotential ersetzen (Abb. 3): Im Bereich des Molekülrumpfes wird $V(x)$ als konstant angenommen und an den Enden des Moleküls steigt $V(x)$ unendlich steil an.

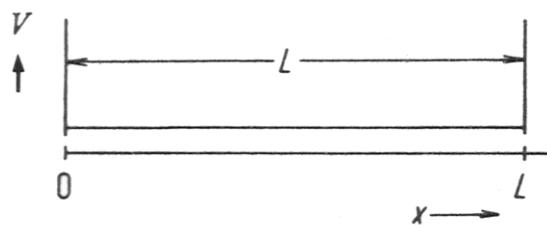


Abbildung 3: Vereinfachter Verlauf der potentiellen Energie V (L = Längsausdehnung des π -Elektronensystems)

In dieser Näherung werden π -Elektronen im Bereich $x = 0$ bis $x = L$ als frei beweglich angenommen. Die de Broglie-Wellen, die den Elektronen zuzuschreiben sind, werden an den Enden des Potentialkastens reflektiert. Durch Interferenz von Wellen, die in entgegengesetzter Richtung laufen, bilden sich stehende Materiewellen aus. Diese werden durch folgende Wellenfunktion beschrieben (Abb. 4):

$$\psi(x) = A \sin \frac{n\pi}{L} x \quad n = 1, 2, 3, \dots . \quad (1)$$

Der Amplitudenfaktor A wird zweckmäßigerweise so festgelegt, dass die Normierungsbedingung

$$\int_0^L \psi^2 dx = 1 \quad (2)$$

gilt.

Damit ergibt sich für ψ

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin \frac{n\pi}{L} x. \quad (3)$$

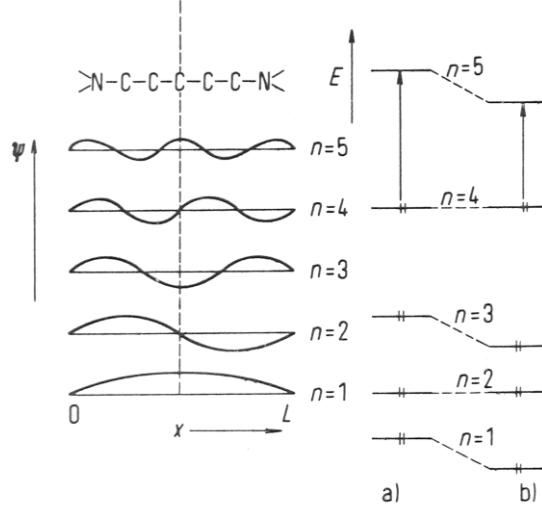


Abb. 4: Wellenfunktionen und Energieniveaus
a) für das Molekül in Abb. 1
b) bei Ersatz der mittleren CH-Gruppe durch ein N-Atom

Für die Wellenlängen Λ dieser stehenden Wellen gilt

$$\Lambda = \frac{2L}{n} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4)$$

Zwischen Λ und der Geschwindigkeit u eines Elektrons besteht nach de Broglie die Beziehung

$$\Lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e u} \quad (5)$$

(h = Plancksches Wirkungsquantum, p = Impuls, m_e = Masse des Elektrons). Für die Gesamtenergie E eines π -Elektrons im Kasten erhält man somit

$$E = V + \frac{1}{2} m_e u^2 = V + \frac{h^2}{2 m_e \Lambda^2} = V + \frac{h^2 n^2}{8 m_e L^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6)$$

Die Gleichungen (3) und (6) erhält man durch Lösen der eindimensionalen zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen im Kasten mit unendlich hohen Potentialwänden. Die möglichen Energiezustände werden nach dem Pauli-Prinzip in der Reihenfolge steigender Energie paarweise mit Elektronen besetzt. Der längstwelligen Absorptionsbande des Farbstoffs entspricht ein Übergang eines Elektrons aus dem obersten besetzten Zustand

(Energie E_A , Quantenzahl n_A) in das niedrigste unbesetzte Energieniveau (Energie E_B , Quantenzahl n_B). Für die Anregungsenergie ΔE dieses Übergangs erhält man

$$\Delta E = E_B - E_A = \frac{\hbar^2}{8m_e L^2} (n_B^2 - n_A^2). \quad (7)$$

Im Fall des in Abb. 1 dargestellten Farbstoffes ist eine geradzahlige Anzahl von π -Elektronen vorhanden. Ist Z die π -Elektronenzahl, dann sind im Grundzustand $Z/2$ Energiezustände des Moleküls mit je 2 π -Elektronen besetzt. Es ist also $n_A = Z/2$ und $n_B = Z/2 + 1$. Damit ergibt sich aus (7):

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{8m_e L^2} \left(\left(\frac{Z}{2} + 1 \right)^2 - \left(\frac{Z}{2} \right)^2 \right) = \frac{\hbar^2}{8m_e L^2} (Z + 1). \quad (8)$$

Die zugehörige Wellenlänge λ des vom Molekül absorbierten Lichtes berechnet sich zu

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8m_e L^2 c}{h} \frac{1}{(Z + 1)} \quad (9)$$

(c = Lichtgeschwindigkeit).

In den bisherigen Betrachtungen wurde die potentielle Energie des betrachteten Elektrons längs der Molekülkette als konstant angenommen. Diese Voraussetzung ist näherungsweise erfüllt, wenn das Molekül aus gleichen Atomen (z.B. Kohlenstoffatomen) besteht. Ersetzt man ein C-Atom durch ein anderes Atom, das eine größere Elektronegativität besitzt (z. B. ein Stickstoffatom), dann ist die potentielle Energie des betrachteten Elektrons an dieser Stelle niedriger. Damit ergibt sich nach (6) ein kleinerer Wert für die Gesamtenergie E . Die Erniedrigung der Gesamtenergie ist umso größer, je größer die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Bereich dieses Atoms ist.

Falls die Änderung des Potentialverlaufs $V(x)$ durch das Heteroatom nicht zu groß ist, kann man nach der Störungstheorie folgende qualitative Überlegung anstellen, die zeigt, wie sich die Einführung des Heteroatoms auf das ungestörte System auswirkt:

Für den in Abb. 1 dargestellten Farbstoff sind die Wellenfunktionen für die fünf untersten Elektronenzustände in Abb. 4 dargestellt (ungestörtes System). Von diesen Zuständen sind vier mit je 2 Elektronen besetzt. Der oberste besetzte Zustand besitzt in der Molekülmittle

einen Knoten der Wellenfunktion ($\psi = 0$), der niedrigste unbesetzte Zustand besitzt an dieser Stelle einen Bauch der Wellenfunktion. Ersetzt man in dem Molekül die mittlere CH-Gruppe durch ein N-Atom (gestörtes System), dann bleibt die Energie des obersten besetzten Zustands praktisch unbeeinflusst, die Energie des niedrigsten unbesetzten Zustands sinkt jedoch ab. Damit wird die Anregungsenergie kleiner, das Molekül absorbiert also bei größerer Wellenlänge. Aus einer solchen Verschiebung des Absorptionsmaximums kann also direkt auf die Lage der Knoten und Bäuche der Elektronenwellen geschlossen werden.

Aufgaben

- 1) Messen Sie für die Farbstoffe (s. Abb. 1) die Absorptionsspektren von 400 – 850 nm und ermitteln Sie die Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums.

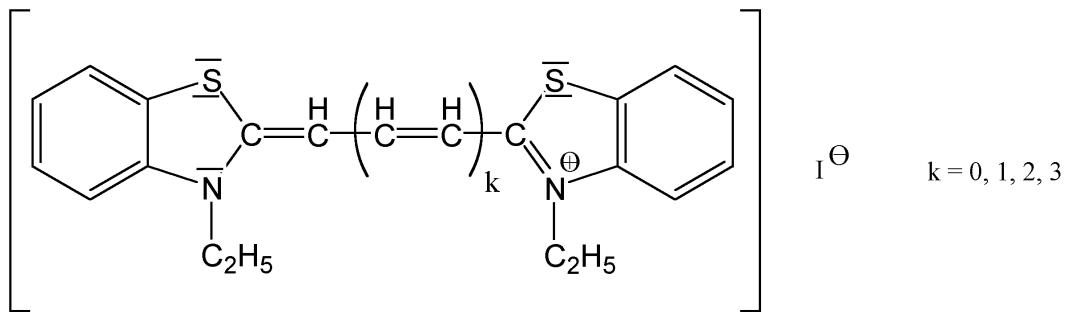


Abbildung 5: Molekülstruktur

- 2) Berechnen Sie für die verschiedenen Farbstoffe die Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums unter der Annahme, dass die Benzolringe und Schwefelatome vernachlässigt werden können. Für L setzen Sie $L = (j + 8/3) \cdot l$ (j = Anzahl der Bindungen, $l = 1,40 \text{ \AA}$ = mittl. Bindungslänge). Vergleichen Sie die berechneten Werte mit den experimentell ermittelten Ergebnissen
- 3) Ersetzt man bei dem Farbstoff mit $k = 1$ die mittlere CH-Gruppe durch ein N-Atom, dann liegt das Absorptionsmaximum bei 596 nm. Vergleichen Sie diesen Wert mit dem entsprechenden in Aufgabe 1) gemessenen und überprüfen Sie, ob die gefundene Verschiebung mit der störungs-theoretischen übereinstimmt.
- 4) Warum sind die N-Atome an den Kettenenden praktisch ohne Einfluss auf das Absorptionsspektrum?

Versuchsdurchführung

Die Farbstoffe 3, 3'-Diethylthiacyaninjodid ($k = 0$), 3, 3'-Diethylthiacarbocyaninjodid ($k = 1$), 3, 3'-Diethylthiadicarbocyaninjodid ($k = 2$) und 3, 3'-Diethylthiatricarbocyaninjodid ($k = 3$)

liegen in Methanol gelöst vor. Die Absorptionsspektren werden mit einem Spektralphotometer im Bereich von 400 – 750 nm aufgenommen. Es ist darauf zu achten, dass die genauen Konzentrationen und die Schichtdicken der Küvetten für die Auswertung notiert werden.

Zubehör

Spektralphotometer, 1 10 mm-Küvette, Messkolben mit Farbstofflösungen, Pipetten, Vorratsflasche mit Methanol

Literatur

- P. W. Atkins: Physikalische Chemie, VCH, Weinheim 2001
- G. Wedler: Lehrbuch der physikalischen Chemie, Wiley-VCH, Weinheim 1997
- H.-D. Försterling, H. Kuhn: Moleküle und Molekülanhäufungen, Springer, Berlin 1983

Teil B: Oszillatorenstärke eines linearen Cyaninfarbstoffes

Theoretische Grundlagen

Im Teil A wurde gezeigt, dass sich in Farbstoffmolekülen stehende Elektronenwellen ausbilden und dass die Anregungsenergie eines langgestreckten Cyaninfarbstoffes durch die Beziehung

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_B^2 - n_A^2) \quad (7)$$

gegeben ist.

In diesem Versuchsteil soll näher untersucht werden, welcher Anteil des auf die Farbstofflösung auftreffenden Lichtes von den Farbstoffmolekülen absorbiert wird. Dieser Anteil hängt von der Struktur des Farbstoffmoleküls, von der Natur des betrachteten Elektronenübergangs und von der Orientierung des Moleküls zum elektrischen Feldvektor des elektromagnetischen Feldes der Lichtwelle ab.

Je größer der Anteil des vom Einzelmolekül absorbierten Lichtes ist, umso größer ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient ε der Lösung:

$$\varepsilon = \frac{E}{c d} \quad (10)$$

(E = Extinktion, c = Konzentration, d = Schichtdicke).

Im Allgemeinen absorbiert ein Molekül nicht nur bei einer einzelnen Wellenlänge, sondern in einem bestimmten Wellenlängenbereich. Der Grund hierfür ist die Kopplung eines Elektronenübergangs mit Schwingungs- und Rotationsübergängen. Das Absorptionsspektrum eines Gases besitzt häufig diskrete Linien, die Übergängen zwischen den einzelnen Rotationsniveaus entsprechen. Lösungen der Farbstoffmoleküle zeigen hingegen (infolge einer Rotationsbehinderung der Moleküle und wegen stark erhöhter Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen) oft breite, diffuse Banden, da Rotations- und Schwingungslinien durch diese Effekte stark verbreitert werden.

Als Maß für den Anteil des absorbierten Lichts im Bereich der Absorptionsbande benutzt man die Oszillatorenstärke

$$f = \frac{4 m_e c \varepsilon_0 \ln 10}{N_A e^2} \int_{\text{Bande}} \varepsilon d\nu \quad (11)$$

(m_e = Masse des Elektrons, c = Lichtgeschwindigkeit, ε_0 = elektrische Feldkonstante, N_A = Avogadro-zahl, e = Elementarladung, ν = Frequenz des absorbierten Lichts).

Das Integral in (11) erhält man, indem man ε in Abhängigkeit von ν aufträgt und die Fläche unter der erhaltenen Kurve ausmisst.

Nach quantenmechanischen Überlegungen geht ein atomares oder molekulares System durch Absorption eines Lichtquants der Energie $h\nu = \Delta E = E_B - E_A$ nur dann vom Zustand A in den Zustand B über, wenn das Übergangsmoment \vec{M} nicht verschwindet:

$$\vec{M} = \int \psi_A \hat{\vec{\mu}} \psi_B d\tau \neq 0 \quad (12)$$

mit

$$\hat{\vec{\mu}} = e \hat{\vec{r}} \quad (13)$$

(ψ_A , ψ_B = Wellenfunktionen des obersten besetzten bzw. des niedrigsten unbesetzten Elektronenzustands, $\hat{\vec{\mu}}$ = elektrischer Dipolmoment-Operator, $d\tau = dx dy dz$ = Volumenelement, $\hat{\vec{r}}$ = Ortsoperator).

Zwischen \vec{M} und der experimentell zugänglichen Oszillatorenstärke f besteht folgende Beziehung:

$$f = \frac{8\pi^2 m_e}{3h^2 e^2} \Delta E |\vec{M}|^2 \quad (14)$$

Setzt man in (12) den Ausdruck für den Dipolmoment-Operator (13) ein und zieht e vor das Integral, so folgt, dass f durch das Quadrat eines Integrals bestimmt wird, das die am Übergang B←A beteiligten Wellenfunktionen und den Ortsoperator enthält:

$$f = \frac{8\pi^2 m_e}{3h^2} \Delta E \left(\int \psi_A \hat{\vec{r}} \psi_B d\tau \right)^2. \quad (15)$$

Bei statistischer Molekülverteilung in Lösung gilt

$$f = \frac{8\pi^2 m_e}{3h^2} \Delta E (X^2 + Y^2 + Z^2) \quad (16)$$

wobei X , Y und Z die Komponenten des Raumintegrals in (15) darstellen:

$$\begin{aligned} X &= \int \psi_A x \psi_B d\tau \\ Y &= \int \psi_A y \psi_B d\tau \\ Z &= \int \psi_A z \psi_B d\tau \end{aligned} \quad (17)$$

Man denkt sich den betrachteten langkettigen Cyaninfarbstoff in die x/y-Ebene gelegt (Längskette in x-Richtung) und nimmt vereinfachend an, dass das Molekül nicht zick-zack-förmig, sondern gestreckt gebaut ist. Dann ist $Y = 0$ und $Z = 0$, und aus (16) folgt

$$f = \frac{8\pi^2 m_e}{3h^2} \Delta E X^2. \quad (18)$$

Zur Berechnung des Integrals X bedienen wir uns Gleichung (3):

$$\begin{aligned} \psi_A &= \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin \frac{\pi x}{L} n_A \\ \psi_B &= \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin \frac{\pi x}{L} n_B \end{aligned} \quad (19)$$

Damit ist

$$X = \frac{2}{L} \int_0^L \left(\sin \frac{\pi x}{L} n_A \right) x \left(\sin \frac{\pi x}{L} n_B \right) dx \quad (20)$$

Die Ausführung der Integration ergibt, falls n_A geradzahlig und n_B ungeradzahlig oder umgekehrt n_B geradzahlig und n_A ungeradzahlig ist,

$$X = -\frac{2}{L} \left[\frac{1}{(n_A - n_B)^2} - \frac{1}{(n_A + n_B)^2} \right]. \quad (21)$$

Sind n_A und n_B beide geradzahlig oder ungeradzahlig, so erhält man $X = 0$.

Aus (18) erhält man für f nach (7) und (21)

$$\begin{aligned} f &= \frac{8\pi^2 m_e}{3h^2} \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_B^2 - n_A^2) \frac{4L^2}{\pi^4} \left[\frac{1}{(n_A - n_B)^2} - \frac{1}{(n_A + n_B)^2} \right]^2 \\ &= \frac{64}{3\pi^2} \frac{n_A^2 n_B^2}{(n_B^2 - n_A^2)^3} \end{aligned} \quad (22)$$

In unserem Fall ist $n_A = Z/2$ und $n_B = Z/2 + 1$, falls jedes besetzte Niveau zwei Elektronen besitzt und Z die Gesamtzahl der π -Elektronen ist. Damit ergibt sich

$$f = \frac{4}{3\pi^2} \frac{Z^2(Z+2)^2}{(Z+1)^3}. \quad (23)$$

Den Beziehungen (16) und (23) liegt die Voraussetzung zugrunde, dass die Farbstoffmoleküle in der Lösung statistisch verteilt sind. Da die Extinktion der Lösung in diesem Fall unabhängig vom Polarisationszustand des Lichts ist, ändert sich die experimentell gemessene Oszillationsstärke nicht, wenn man die Lösung mit Licht verschiedener Polarisationsrichtungen durchstrahlt (Abb. 6a). Sind die Farbstoffmoleküle hingegen entlang einer Vorzugsrichtung orientiert, dann absorbieren die Moleküle nur dann Licht, wenn der Vektor des elektrischen Feldes der Lichtwelle eine Komponente parallel zum Übergangsmoment der betrachteten Bande besitzt (Abb. 6b). Ist der Vektor des elektrischen Feldes senkrecht zum Übergangsmoment orientiert (Abb. 6c), dann wird überhaupt kein Licht absorbiert. Bei der hier betrachteten längstwelligen Bande eines Cyaninfarbstoffes sind, wie erwähnt, $X \neq 0$ und $Y = Z = 0$. Das Übergangsmoment ist also in der x-Richtung (entlang der Molekülachse) ausgerichtet. Im Fall von Abb. 6b ist die Extinktion und damit die Oszillatorenstärke dreimal so groß wie im Fall von Abb. 6a, denn in der isotropen Lösung sind die Moleküle auf alle drei Raumrichtungen gleichmäßig verteilt. Im Fall von Abb. 6c ist die Oszillatorenstärke Null.

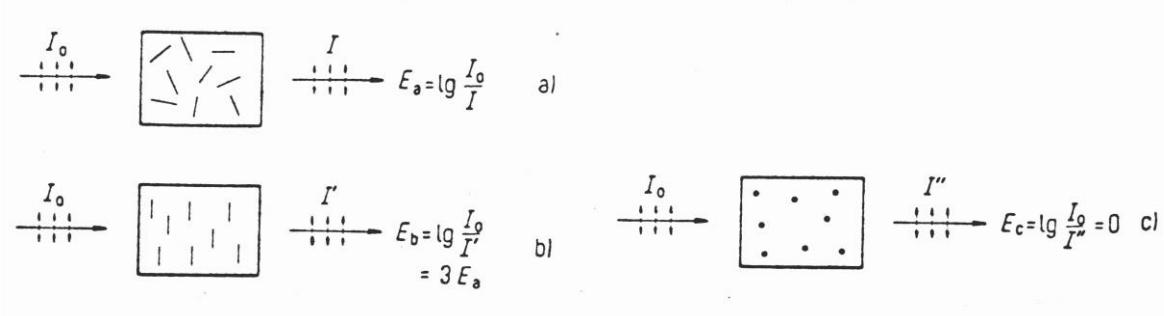


Abb. 6: Lichtabsorption von Farbstoffmolekülen

- a) Moleküle statistisch verteilt
- b) Übergangsmomente parallel zum Vektor der elektrischen Feldstärke orientiert
- c) Übergangsmomente senkrecht dazu orientiert

Eine orientierte Anordnung der Farbstoffmoleküle wird erreicht, indem man die Moleküle in eine hochpolymere Folie einbaut und diese anschließend in einer Richtung streckt.

Die Moleküle liegen in der ungestreckten Folie zunächst statistisch verteilt vor, können sich aber nicht mehr wie in einer Flüssigkeit frei bewegen. Beim Strecken orientieren sich die Längsachsen der Moleküle bevorzugt in Streckrichtung (Abb. 7).

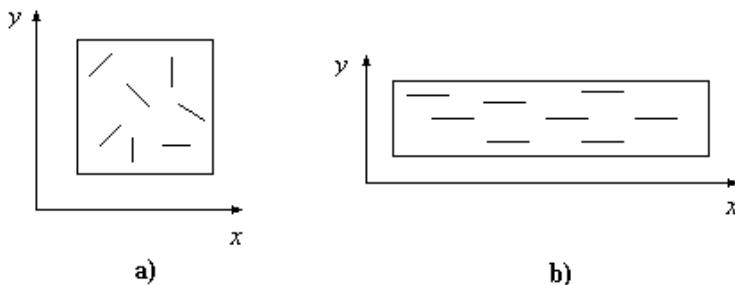


Abbildung 7: Statische Verteilung von Molekülen (a) und Ausrichtung nach dem Strecken einer Folie (b)

Bestrahlt man die Folie mit Licht, dessen elektrischer Vektor in Streckrichtung schwingt, dann sollte die Absorption stärker sein als bei einer ungestreckten Folie. Bei Drehung der Polarisationsebene des Lichtes um 90° sollte die Absorption erheblich abnehmen.

Aufgaben

- 1) Ermitteln Sie aus dem in Aufgabenteil A aufgenommenen Absorptionsspektrum von 3, 3'-Diethylthiacarbocyaninjodid ($k = 1$) die Oszillatorenstärke und vergleichen Sie diesen Wert mit dem nach Beziehung (23) zu erwartenden Wert. Schwefelbrücke und Benzolring werden dabei vernachlässigt.
- 2) Orientieren Sie die Farbstoffmoleküle durch Strecken einer vorbereiteten Polyvinylalkohol-Folie, in welcher der Farbstoff gelöst wurde. Messen Sie im

- linearpolarisierten Licht das Absorptions-spektrum einer ungestreckten Folie und unterschiedlich stark gestreckter Folien (Vektor des elektrischen Feldes parallel bzw. senkrecht zur Streckrichtung).
- 3) Schließen Sie aus den in Aufgabe 2 gemessenen Spektren auf den Grad der Orientierung in der Folie und verfolgen sie den Ordnungsgrad in Abhängigkeit vom Streckverhältnis.

Versuchsdurchführung

Zur Durchführung der Aufgabe 2 werden die Folien mit dem darin eingebetteten Farbstoff in eine Streckvorrichtung eingespannt und mit Hilfe einer Spindel nach einer angebrachten Längenskala auf das gewünschte Streckverhältnis gestreckt. Dabei werden die Folien kurzzeitig mit einem Fön erwärmt. Es werden 4 Streckverhältnisse zwischen 1:1 und 1:3 untersucht. Die Folien werden dann so in den Strahlengang, dass das Messlicht senkrecht auf die Folienfläche trifft und die Streckrichtung parallel zur vertikalen Spaltöffnung verläuft. In den Vergleichsstrahlengang wird eine Folie ohne Farbstoff gesetzt. Die Absorptions-Polarisationsspektren werden mit Hilfe einer Linear-Polarisationsfolie aufgenommen, die so in den Messstrahlengang gebracht wird, dass der Vektor des elektrischen Feldes des Lichtes einmal parallel und einmal senkrecht zur Streckrichtung schwingt. Hierbei empfiehlt es sich, auch in den Vergleichsstrahlengang eine Linear-Polarisationsfolie zu setzen, um eine mögliche Absorption der Polarisationsfolien zu kompensieren.

Auswertung

Tragen Sie ε gegen ν und ermitteln Sie die Fläche unter der Kurve (z.B. durch Auszählen der Kästchen auf Millimeterpapier).

Bilden Sie zur Lösung der Aufgabe 3 das Verhältnis der jeweils erhaltenen Extinktionen bei paralleler (E_{\parallel}) und senkrechter Orientierung (E_{\perp}) des Feldvektors zur Streckrichtung und stellen Sie das Streckverhältnis $E_{\parallel} / E_{\perp}$ in Abhängigkeit vom Streckverhältnis graphisch dar.

Zubehör

Spektralphotometer, Polyvinylalkohol-Folien mit und ohne Farbstoff, 1 Streckvorrichtung, Linear-Polarisationsfolien, 1 Fön

Literatur

- P. W. Atkins: Physikalische Chemie, VCH, Weinheim 2001
- G. Wedler: Lehrbuch der physikalischen Chemie, Wiley-VCH, Weinheim 1997
- H.-D. Försterling, H. Kuhn: Moleküle und Molekülanhäufungen, Springer, Berlin 1983

Teil C: Ordnungsgrades eines nematischen Flüssigkristalls

Theoretische Grundlagen

In Teil B wurde bereits erwähnt, dass ein Molekül nur dann absorbiert, wenn der Vektor des elektrischen Feldes der Lichtwelle eine Komponente hat, die in gleicher Richtung wie das Übergangsmoment der betrachteten Bande schwingt. Dies hat zur Folge, dass die Extinktion von der Güte der Orientierung der absorbierenden Moleküle abhängig ist.

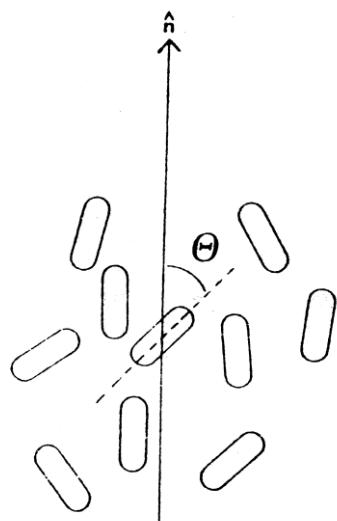


Abbildung 8: Direktor eines nematischen Flüssigkristalls

Als orientierendes Medium wird ein nematischer Flüssigkristall gewählt, der von Molekülen mit ausgeprägter Formanisotropie gebildet wird. Die Längsachsen sind mehr oder weniger parallel zu einer Vorzugsrichtung (dem Direktor \vec{n}) ausgerichtet. Löst man ebenfalls formanisotrope Farbstoffmoleküle in einem derartigen Flüssigkristall, so darf angenommen werden, dass die Orientierung der Längsachsen der Lösungsmittelmoleküle weitgehend auf diejenigen der gelösten Farbstoffmoleküle übertragen wird. Die Güte der Parallelorientierung wird durch den Ordnungsgrad S beschrieben, der wie folgt definiert ist:

$$S = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (24)$$

Dabei bedeutet θ den Winkel, den die Längsachse eines einzelnen Moleküls mit dem Direktor \vec{n} bildet. Der Direktor bezeichnet einen Mittelwert, der hier sowohl das Zeit- als auch das Scharmittel sein kann (Gleichgewichtsfall). Bei vollständiger Parallelorientierung aller Moleküllängsachsen ergibt sich für S der Wert 1, bei isotroper (statistischer) Verteilung dieser Achsen ist der Wert 0. Beim Übergang der flüssigkristallinen nematischen in die isotrop-flüssige Phase ändert sich demnach S auf den Wert 0. Die Änderung erfolgt im Allgemeinen diskontinuierlich, kann aber auch kontinuierlich sein. Da die Brownsche Molekularbewegung der Ausrichtung der Längsachsen entgegenwirkt, ist S temperaturabhängig. Die in nematischen Flüssigkristallen bestimmten Werte des Ordnungsgrades liegen typischerweise zwischen 0,35 und 0,8.

Besitzt ein in einem nematischen Flüssigkristall gelöstes Farbstoffmolekül ein elektronisches Übergangsmoment in Richtung seiner Längsachse, so kann S bei Einstrahlung mit linear polarisiertem Licht aus den Extinktionen E_{\parallel} und E_{\perp} nach folgender Beziehung berechnet werden (s. Literaturangabe):

$$S = \frac{E_{\parallel} - E_{\perp}}{E_{\parallel} + 2E_{\perp}}. \quad (24)$$

Aufgaben

- 1) Messen Sie im linearpolarisierten Licht das Absorptionsspektrum einer homogen orientierten Lösung von trans-4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben (DS) (Abb. 8a) in dem nematischen Flüssigkristall trans-4-n-Pentyl-(4-cyanophenyl)-cyclohexan (PCH) (Abb. 9b).

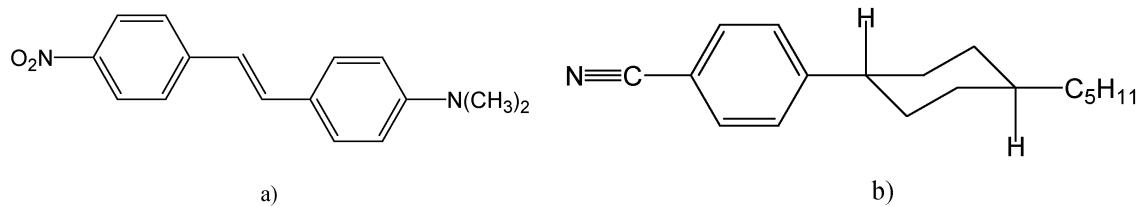


Abbildung 9: Molekülstrukturen

- 2) Bestimmen Sie die Extinktionen E_{\parallel} und E_{\perp} bei der Wellenlänge maximaler Absorption des DS bei den einzelnen Messtemperaturen.

- 3) Berechnen Sie aus den einzelnen Wertepaaren E_{\parallel} und E_{\perp} den Ordnungsgrad S und stellen sie dessen Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dar. Diskutieren Sie die Temperaturabhängigkeit von S .

Versuchsdurchführung

Mit einer bereits mit der Farbstoff/Flüssigkristall-Lösung gefüllten Messzelle (Schichtdicke = 10 µm) werden im Temperaturintervall von 40 – 60 °C jeweils zwei Absorptionsspektren aufgenommen, Polarisationsrichtung des Messlichts parallel bzw. senkrecht zur Vorzugsrichtung der Zelle. Die Messpunkte sollten so gewählt werden, dass sie in der Nähe des Klärpunktes (ca. 55 °C) einen Abstand von ca. 1°C, abseits davon ca. 3 °C haben. Nach jeder Temperatureinstellung ist eine Temperaturkonstanz über etwa 5 min abzuwarten.

Zubehör

Spektralphotometer, 1 Mettler-Heiztisch, Linearpolarisationsfolien, Messzelle

Literatur

- B. Bahadur: Dichroic Liquid Crystal Displays, Liquid Crystals – Applications and Uses, Vol. 3, Chapter 11, World Scientific, Singapore 1992

Versuch 7b: Rotationsschwingungsspektroskopie

Motivation

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie können bestimmte Eigenschaften von Molekülen bestimmt werden. Ein schwingendes und rotierendes Molekül kann Energie nur in bestimmten Beträgen aufnehmen. Aus dem IR-Spektrum lassen sich die Abstände zwischen den Energieniveaus der Schwingungs- und Rotationszustände bestimmen. Die Energiezustände der Schwingung hängen von der Kraftkonstante ab, die bei einem zweiatomigen Molekül ein Maß für die Stärke der chemischen Bindung darstellt. Die Energiezustände der Rotation hängen mit dem Trägheitsmoment des Moleküls, und daher in einem zweiatomigen Molekül mit dem Abstand zwischen den beiden Atomen zusammen. Daher kann der Bindungsabstand aus dem IR-Spektrum bestimmt werden.

Theorie

Die Bestimmung der Atomabstände einfach gebauter Moleküle anhand ihrer Rotationsschwingungsspektren ist eine Methode, die anderen physikalischen Methoden an Genauigkeit weit überlegen ist. Diese Art von Spektren kommt dadurch zustande, dass die Rotations- und Schwingungsenergien eines Moleküls überlagert sind. Geht man näherungsweise vom Modell des harmonischen Oszillators und starren Rotators aus, so ist der Energiezustand durch die Rotationsquantenzahl J und die Schwingungsquantenzahl v gekennzeichnet:

$$E_{v,J} = \hbar \omega (v + \frac{1}{2}) + \hbar^2 / (2I) J(J+1)$$

Da die Aufspaltung der Schwingungsniveaus ΔE_v etwa um den Faktor 10 größer ist als die der Rotationsniveaus ΔE_J , lässt sich folgendes Termschema konstruieren:

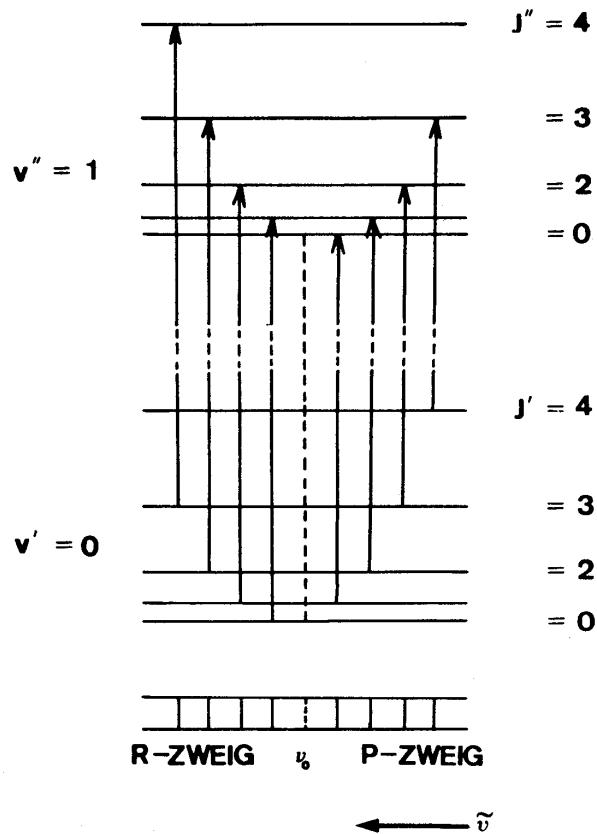


Abb. 1: Termschema

Für die Absorptionsübergänge zwischen den Rotationsschwingungsniveaus gilt die Auswahlregel $\Delta v = 1$, $\Delta J = \pm 1$; d. h. von einem gegebenen Ausgangsniveau v' , J' sind die beiden Endzustände $v'' = v' + 1$; $J'' = J' \pm 1$ erreichbar (vgl. Abb. 1).

Die Schwingungsabsorptionslinie eines zweiatomigen Moleküls spaltet in einen P- und einen R-Zweig auf. Es gilt für den

$$\text{R-Zweig} \quad \Delta J = J'' - J' = +1$$

$$\text{P-Zweig} \quad \Delta J = J'' - J' = -1$$

Die Rotationslinien im R- und P-Zweig besitzen wie im reinen Rotationsspektrum den Abstand $2 B$ (Abb. 2).

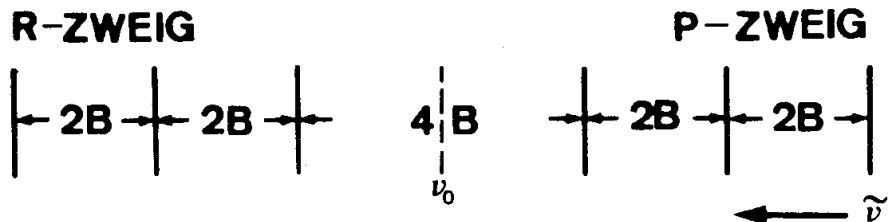


Abb. 2: Schematische Struktur des Rotationsschwingungsspektrums

Man kann daher aus den leicht zugänglichen Rotations-Schwingungsspektren die Rotationskonstante B, damit das Trägheitsmoment I, und bei Kenntnis der Atommassen den Kernabstand r des untersuchten Moleküls ermitteln.

Aufgaben

- 1) Mit Hilfe einer Polystyrol-Folie ist eine Wellenlängeneichung des externen Schreibers vorzunehmen.
- 2) Aus dem Rotations-Schwingungsspektrum ist die Kraftkonstante der Bindung im HCl-Molekül zu bestimmen.
- 3) Ermitteln Sie den Kernabstand im Chlorwasserstoff-Molekül aus dem aufgenommenen Spektrum.
- 4) Abstände und Intensitäten der einzelnen Rotationslinien im P- und R-Zweig sind zu diskutieren.

Ausführung

Die Messung wird an einem Infrarot-Spektrometer (Typ 1330) der Firma Perkin Elmer (Abb. 3) durchgeführt. Dieses Gerät arbeitet im Zweistrahlverfahren nach dem Prinzip des opt. Nullabgleichs.

Die Bedienung beider Geräte ist im Wesentlichen unkompliziert, darf aber nur nach Rücksprache mit dem zuständigen Assistenten vorgenommen werden. Ferner wird ausdrücklich darauf hingewiesen, die NaCl-Fenster der Gasküvette nicht mit den Fingern zu berühren oder in anderer Weise der Feuchtigkeit auszusetzen!

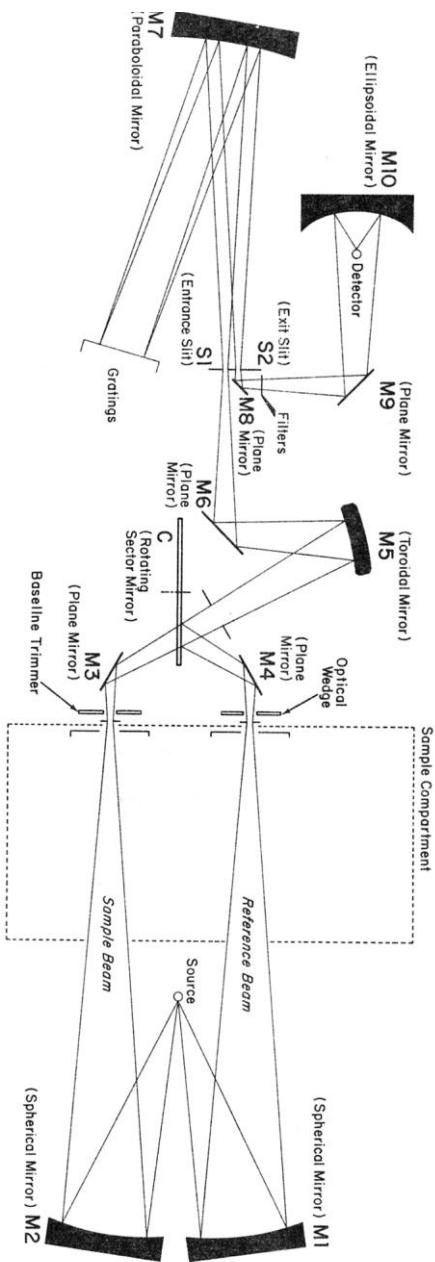


Abb. 3: Aufbau des Spektrometers

Auswertung

Für die Wellenlängeneichung (Aufgabe 1) benutzen Sie bitte folgende Eichbanden des Polystyrols (siehe auch: W. Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie; Steinkopff, Darmstadt, 2. Auflage, S. 128):

CH-Valenzschwingungen des Polystyrols

$$\nu (\text{cm}^{-1}): 3104,4 / 3082,6 / 3060,5 / 3026,5 / 3002,8 / 2924,2 / 2850,0$$

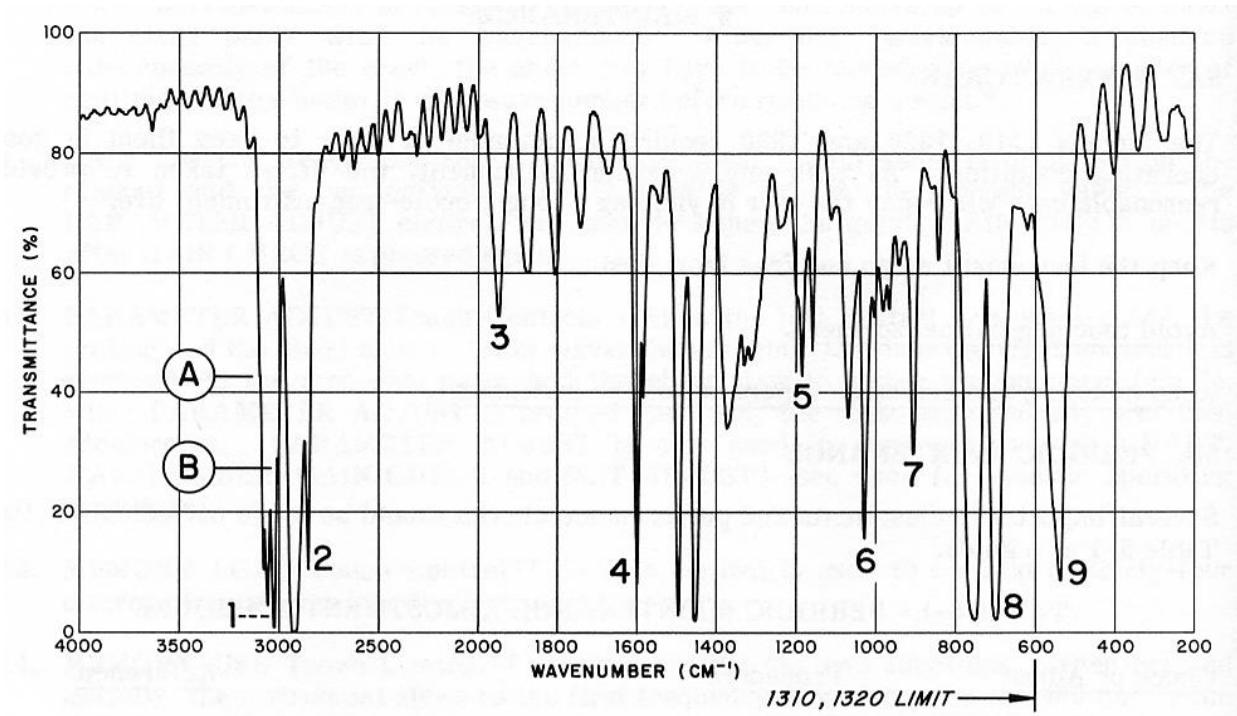


Abb. 4: IR-Spektrum von Polystyrol

1: (3027±6) cm⁻¹, 2: (2851±6) cm⁻¹, A, B: Schultern

Sowohl das Kalibrierspektrum als auch das Rotationsschwingungsspektrum sollen so aufgezeichnet werden (Einstelldaten am Spektrometer und Schreiber), dass der Bindungsabstand des HCl-Moleküls möglichst exakt bestimmt werden kann.

Diskutieren Sie die Fehlermöglichkeiten, die sich bei Messung und Auswertung ergeben!

Zubehör

1 Exsikkator mit Silicagel

1 Gasküvette mit NaCl-Fenstern

1 IR-Spektrometer 1330 (Perkin-Elmer)

1 Polystyrol-Folie

1 Tropftrichter

1 3-Hals-Kolben

1 Hahn

2 Kugelschliffklemmen

Schlauchmaterial

NaCl

H₂SO₄

Literatur

Informieren Sie sich über die Grundlagen der Rotationsschwingungsspektroskopie in den Lehrbüchern der Physikalischen Chemie, z. B.:

- P. W. Atkins: Physikalische Chemie
- G. Wedler: Lehrbuch der Physikalischen Chemie