

***Versuch Nr.1:* Bestimmung der
Dampfdruckkurve einer reinen
Flüssigkeit**

Gruppe 17

Armin Melnyk (250 09 27)

&

Oliver Clemens (250 16 95)

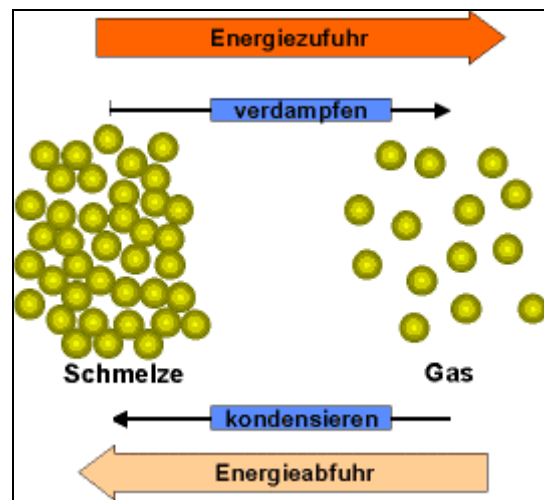


Durchgeführt am 16.12.2004

Betreuer: Sudip Roy

1. Theorie

Erwärmt man eine Flüssigkeit, beginnen die Moleküle immer stärker zu schwingen. Irgendwann ist ihre Energie so groß, dass sie vom flüssigen in den gasförmigen Zustand übergehen. Die Temperatur, bei der dieser Vorgang beginnt heißt Siedetemperatur, den zugehörigen Druck nennt man Dampfdruck. Eine Flüssigkeit siedet genau dann, wenn der Dampfdruck der Moleküle größer oder gleich dem äußeren Druck ist. Schematisch sieht dieser Vorgang folgendermaßen aus:



Die Energie die die Moleküle einer Flüssigkeit aufbringen müssen, um zu Verdampfen nennt man Verdampfungsenthalpie. Diese Energie ist umso kleiner, je kleiner der äußere Druck ist. Das bedeutet, dass die Siedetemperatur proportional zum Außendruck ist. Je kleiner der Außendruck, desto tiefer ist der Siedepunkt der Flüssigkeit. Diese Zusammenhänge werden mittels der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung beschrieben.

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2}$$

In unserem Versuch verwendet man jedoch eine andere Form dieser Gleichung, bei der man durch Auftragung von $1/T$ gegen $\ln(p)$ aus der Steigung der erhaltenen Geraden die Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H$ und aus dem Ordinatenabschnitt die Verdampfungsentropie $\Delta_v S$.

$$\ln p = -\frac{\Delta_v H}{RT} + \frac{\Delta_v S}{R}$$

2. Versuchsdurchführung

Da der Versuchsaufbau bereits vollständig ist, kann man sofort mit der Durchführung beginnen. Zuerst evakuiert man die Apparatur mit der Vakuumpumpe bis das im Rundkolben befindliche Xylol zu sieden beginnt (20-40 Torr). Man schaltet den Heizpilz und den Magnetrührer ein. Sobald das Xylol am Rückfluss kocht, sich also Gleichgewichtsbedingungen eingestellt haben, liest man die Siedetemperatur am Thermometer und den Druck (Dampfdruck) am Quecksilber-Manometer ab. Dann erhöht man den Innendruck der Apparatur, indem man einen Finger auf den Belüftungsschlauch hält und die Belüftung kurz öffnet. Im Schlauch kommt es sofort zum Druckausgleich mit der Evakuierten Apparatur und der Innendruck steigt. Durch Wiederholung dieses Vorgangs kann

man den Druck langsam auf die gewünschten Werte erhöhen. Wichtig ist, dass man nicht belüftet ohne den Belüftungsschlauch zuzuhalten, da sonst das Quecksilbermanometer zerstört wird. Der Druck wird in Schritten von 30 bis 40 Torr erhöht. Man notiert jeweils die Siedetemperatur mit der dazugehörigen Druckdifferenz zur späteren Auswertung.

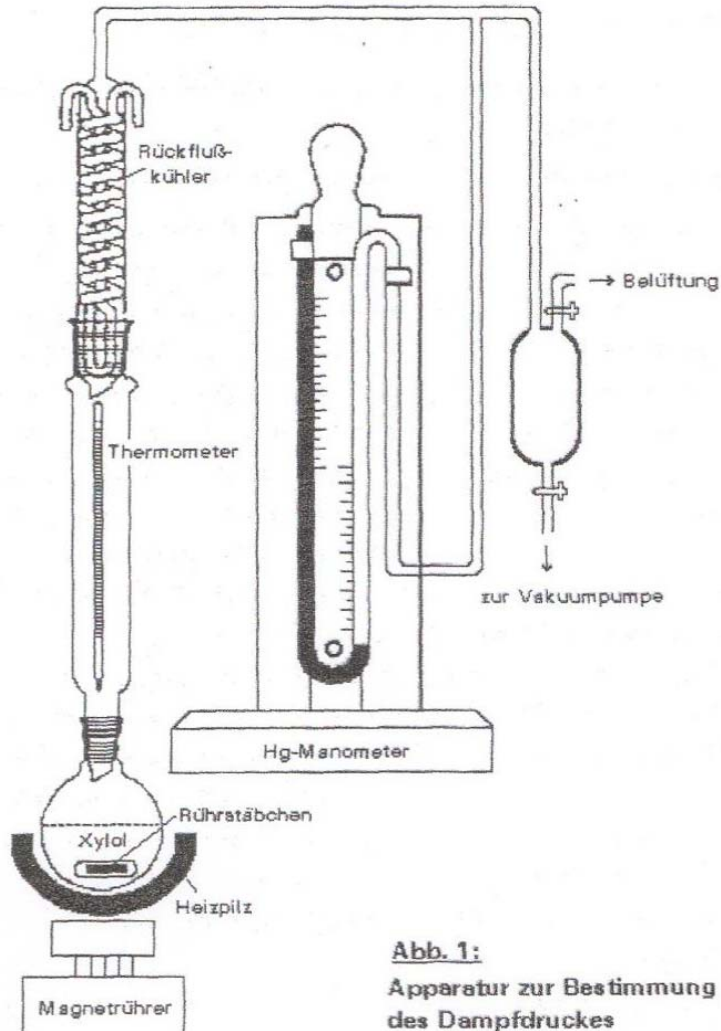


Abb. 1:
Apparatur zur Bestimmung
des Dampfdruckes

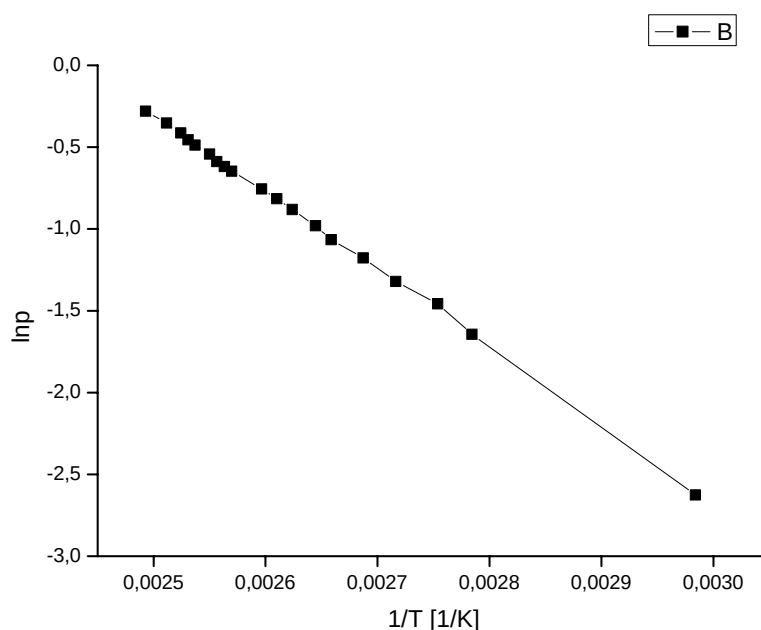
3. Messergebnisse

Die Werte für die Verdampfungsenthalpie und die Verdampfungsentropie ermittelt man graphisch, indem man den natürlichen Logarithmus des Dampfdrucks gegen den reziproken Wert der Siedetemperatur aufträgt. Dabei ergibt sich eine Gerade. Durch Extrapolieren kann man den y-Achsenabschnitt auslesen.

Dieser ist gleich $-\frac{\Delta H_{\text{verd}}}{R}$, die Steigung der Geraden entspricht $\frac{\Delta S_{\text{verd}}}{R}$.

t in °C	t in K	1/t	p höher	p niedriger	p in Torr	p in atm	ln p	delta(1/T)	delta(ln(p))
62	335,15	0,002983739	601	546	55	0,072368421	-2,625985248	8,9027E-06	0,036363636
86	359,15	0,002784352	648	501	147	0,193421053	-1,642885847	7,75262E-06	0,013605442
90	363,15	0,002753683	664	487	177	0,232894737	-1,457168701	7,58277E-06	0,011299435
95	368,15	0,002716284	677	474	203	0,267105263	-1,320112454	7,3782E-06	0,009852217
99	372,15	0,002687089	693	459	234	0,307894737	-1,177997318	7,22044E-06	0,008547009
103	376,15	0,002658514	708	446	262	0,344736842	-1,06497393	7,0677E-06	0,007633588
105	378,15	0,002644453	719	434	285	0,375	-0,980829253	6,99313E-06	0,007017544
108	381,15	0,002623639	734	419	315	0,414473684	-0,880745794	6,88348E-06	0,006349206
110	383,15	0,002609944	745	409	336	0,442105263	-0,816207273	6,81181E-06	0,005952381
112	385,15	0,002596391	755	398	357	0,469736842	-0,755582652	6,74125E-06	0,005602241
116	389,15	0,002569703	776	378	398	0,523684211	-0,646866428	6,60337E-06	0,005025126
117	390,15	0,002563117	782	373	409	0,538157895	-0,619603277	6,56957E-06	0,004889976
118	391,15	0,002556564	789	367	422	0,555263158	-0,588313119	6,53602E-06	0,004739336
119	392,15	0,002550045	799	357	442	0,581578947	-0,542008551	6,50273E-06	0,004524887
121	394,15	0,002537105	812	345	467	0,614473684	-0,486989176	6,4369E-06	0,004282655
122	395,15	0,002530685	820	338	482	0,634210526	-0,455374319	6,40436E-06	0,004149378
123	396,15	0,002524296	830	327	503	0,661842105	-0,412728263	6,37207E-06	0,003976143
125	398,15	0,002511616	846	312	534	0,702631579	-0,352922594	6,30822E-06	0,003745318
128	401,15	0,002492833	866	292	574	0,755263158	-0,280689037	6,21422E-06	0,003484321

Auftragung von 1/T gegen ln (p)



$$Y = A + B \cdot X$$

$$Y = 11,52048 - 4729,9664 \cdot X$$

$\frac{\Delta S_{\text{verd}}}{R}$ entspricht dem Y Achsenabschnitt.

$$\frac{\Delta S_{\text{verd}}}{R} = 11,52048$$

$-\frac{\Delta H_{\text{verd}}}{R}$ entspricht der Steigung der Geraden.

$$-\frac{\Delta H_{\text{verd}}}{R} = -4729,9664K$$

$$\Delta H_{\text{verd}} = -4729,9664K \cdot (-R) = 4729,9664K \cdot 8,3145 \frac{J}{mol \cdot K} = 39327 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta S_{\text{verd}} = 11,52048 \cdot R = 11,52048 \cdot 8,3145 \frac{J}{mol \cdot K} = 95,78 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$R = -0,99958$$

3. Fragen

1. Wenn der Dampfdruck der Flüssigkeit gleich dem Aussendruck ist.
2. Die Troutonsche Regel besagt das die Verdampfungsentropien verschiedener Flüssigkeiten im Mittel gleich groß sind und vom speziellen Typ der Moleküle unabhängig sind. Diese Feststellung macht man nicht bei allen Substanzen. Es werden oft beträchtliche Abweichungen von dem mittleren Wert $88 \frac{J}{K \cdot mol}$ gefunden. Alle

Verbindungen mit Verdampfungsentropien größer als $88 \frac{J}{K \cdot mol}$ sind im flüssigen Zustand

über Wasserstoffbrückenbindungen assoziiert. Assoziierte Wassermoleküle besitzen weniger Bewegungsfreiheiten als nicht assoziierte, was eine kleinere Entropie des Wassers und damit eine größere Verdampfungsentropie zur Folge hat.

Im durchgeführten Versuch wurde eine Verdampfungsentropie von

$\Delta S_{\text{verd}} = 95,78 \frac{J}{K \cdot mol}$ gefunden. Der Wert ist also größer. Daraus kann man erkennen,

dass es Wechselwirkungen zwischen den Xylolmolekülen geben muss oder der ermittelte Wert weicht aus anderen Gründen von der Trouton'schen Regel ab, z.B. wegen Messfehler.

3. Die Temperaturabhängigkeit von ΔH und ΔS wird durch folgende beiden Gleichungen bestimmt:

$$\begin{aligned} \Delta H^{T_2} &= \Delta H^{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p \cdot dT \\ \Delta S^{T_2} &= \Delta S^{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta c_p}{T} \cdot dT \end{aligned}$$

4. Erwärmt man einen Stoff, so nimmt die Verdampfungsenthalpie stetig ab und zwar so lange, bis alle Teilchen in den gasförmigen Zustand übergegangen sind. Dies ist so zu erklären, dass mit steigender Temperatur die innere Energie aufgrund der Molekularbewegung zunimmt. Die Enthalpie hängt definitionsgemäß von der inneren Energie ab ($H = U + pv$). Ist der Stoff vollständig im gasförmigen Zustand, dann wird die Verdampfungsenthalpie auch logischerweise Null, da keine Teilchen mehr vorhanden sind, die noch flüssig sind.

5. Man muss um die Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen zu beschreiben grundsätzlich zwischen endothermen (wärmeverbrauchenden) und einer exothermen (wärmeliefernden) Reaktionen unterscheiden, da sich eine Temperaturänderung auf diese beiden Arten von Reaktionen unterschiedlich auswirkt:
 - Exotherme Reaktionen
Eine Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der Ausgangsstoffe (Edukte).
 - Endotherme Reaktionen
Eine Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der Endstoffe (Produkte).

Herleitung:

Für die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion gilt:

$$\ln K = \frac{-\Delta_R G}{R \cdot T}$$

Leitet man nach der Temperatur T ab, erhält man:

$$\frac{d \ln K}{dt} = -\frac{1}{R} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta_R G}{T} \right)$$

Unter Zuhilfenahme der Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta_R G}{T} \right) = -\frac{\Delta_R H}{T^2}$ erhält man die Vant`Hoff`sche Reaktionsisobare:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_R H}{R \cdot T^2}$$

6. Tiefgekühlte Lebensmittel müssen gut verpackt sein, da sie sonst langsam austrocknen würden. Der Grund dafür ist, dass alle Lebensmittel in irgendeiner Form Wasser enthalten. Dieses Wasser steht mit dem steht mit dem Wasserdampf und dem Eis in der Kühltruhe im Gleichgewicht. Da aber der Gefrierprozess dazu führt, dass sich das gasförmige Wasser aus der Gefriertruhenluft als Eis in der Truhe niederschlägt (→ Vereisung der Truhe) wird das Gleichgewicht gestört. Um diese Gleichgewichtsstörung zu beseitigen geht erneut Wasser aus den Lebensmitteln in den gasförmigen Zustand und das Spiel beginnt von neuem. Folge ist Gefrierbrand.

4. Erklärung

Wir erklären, dass wir den gesamten Versuch selbst durchgeführt haben, die angegebenen Messdaten selbst gemessen haben, und das Protokoll nur unter Anwendung der angegebenen Quellen selbst geschrieben haben.

Armin Melnyk

Oliver Clemens

5. Quellen

- 1) Praktikumsskript
- 2) Peter W. Atkins; „Physikalische Chemie“; VCH-Verlag; 3.-Auflage 2001
- 3) Protokoll zu Versuch A1 von M. Becker und S. Sticher SS 2003
- 4) Protokoll zu Versuch A1 von Frauke Maurer und Saskia Hähn SS 2003

Versuch Nr.2: Siedediagramm für eine binäre Mischung

Gruppe 17

Armin Melnyk (250 09 27)

&

Oliver Clemens (250 16 95)

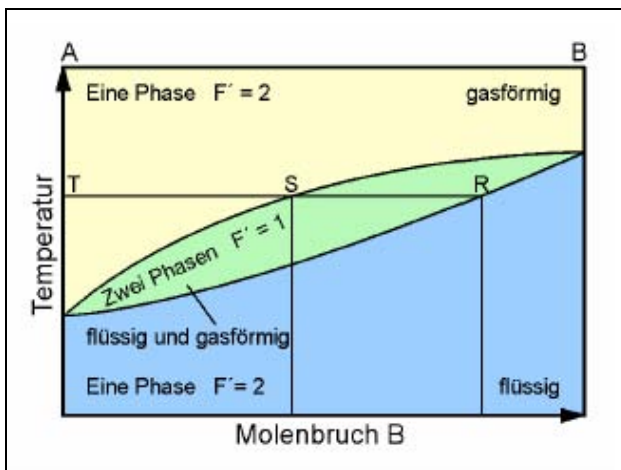


Durchgeführt am 16.11.2004

Betreuer: *Sudip Roy*

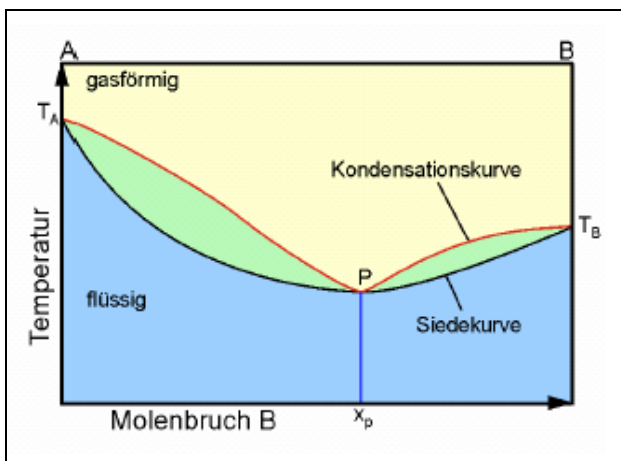
1. Theorie

Die Siedetemperatur hängt bei reinen Stoffen lediglich vom Umgebungsdruck des Systems ab. Ist der Dampfdruck der Flüssigkeitsmoleküle größer als der Außendruck, so beginnt der Stoff vom flüssigen in den Gasförmigen Zustand überzugehen. Bei binären Systemen hängt der Siedepunkt zwar ebenfalls vom Aussendruck ab, jedoch ist er in weit größeren Ausmaßen von der Zusammensetzung der Mischung abhängig. Diese Erscheinung ist auf die Wechselwirkung der einzelnen Moleküle der Mischung untereinander zurückzuführen. Man kann dies nun graphisch darstellen, indem man die Siedetemperatur gegen die Zusammensetzung der Mischung aufträgt. Dabei kann man sowohl Volumenprozent, Massenprozent, sowie den Molenbruch als Zusammensetzung auf die Abszisse auftragen. Auf diese Art erhält man ein Siedediagramm, das dann z.B. so aussehen kann:

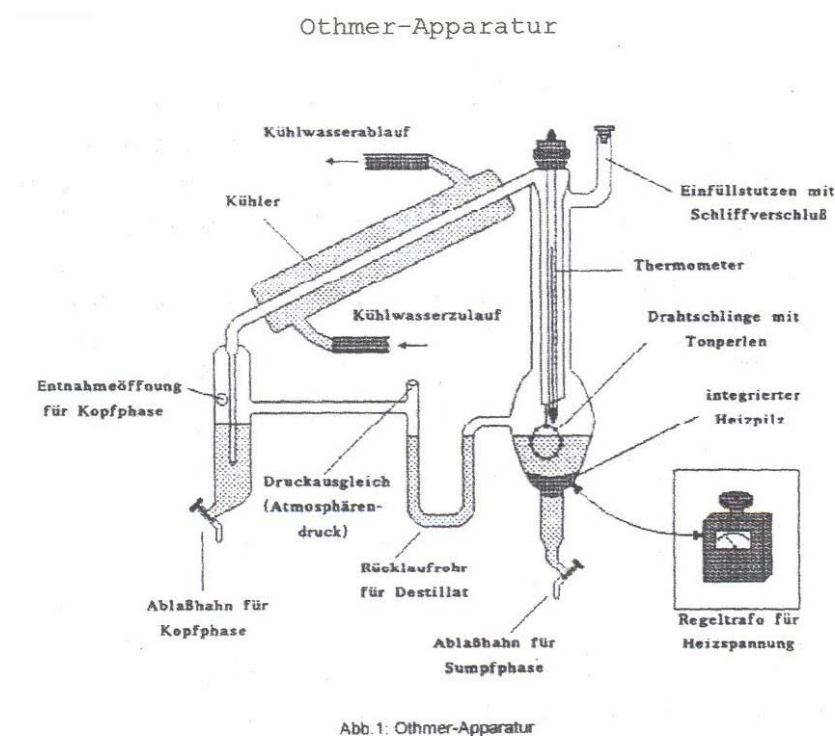


Für die Destillation sind solche Diagramme extrem nützlich, da man mit ihrer Hilfe die Anzahl der theoretischen Böden, also die Anzahl an Destillationsschritten ablesen kann. Dazu wendet man das Hebelgesetz an: Man zeichnet eine Linie senkrecht von der x-Achse bis zur unteren der beiden schwarzen Kurven, der Siedekurve (im Diagramm Punkt R). Den Molenbruch der Mischung kann man auf der Achse ablesen. Nun verbindet man im rechten Winkel zur ersten Gerade zum Punkt S, der auf der Kondensationskurve liegt. Fällt man von S aus nun das Lot auf die x-Achse, so kann man dort den Molenbruch der Kondensierten Phase bzw. der Dampfphase ermitteln.

Das oben gezeigte Diagramm steht für eine Mischung die kein Azeotrop hat. Ein Azeotrop ist ein Gemisch, das ohne Änderung der Zusammensetzung in die Gasphase übergeht. Dies bedeutet praktisch, dass man ein Azeotrop durch Destillieren nicht weiter aufreinigen kann. Siedediagramme von azeotropen Gemischen sehen schematisch so aus:



2. Versuchsdurchführung



Es soll ein Siedediagramm der Mischung von Ethylmethylketon und Cyclohexan erstellt werden. Dazu werden zuerst 70ml der folgenden Mischungen hergestellt:

Mischungs-Nr.	Vol% Cyclohexan	V _{Cyclohexan} [ml]	V _{Butanon} [ml]
1	10	7	63
2	25	17,5	52,5
3	40	28	42
4	50	35	35
5	60	42	28
6	75	52,5	17,5
7	90	63	7

Von jeder dieser Mischungen muss der Brechungsindex im Abbé Refraktometer bestimmt werden, um eine Eichgerade zu erstellen, da kein linearer Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex und der Zusammensetzung besteht. Mit dieser Eichgerade wird im Versuchsverlauf immer wieder die jeweilige Probenzusammensetzung bestimmt, indem man vom Brechungsindex auf die Abszisse das Lot fällt.

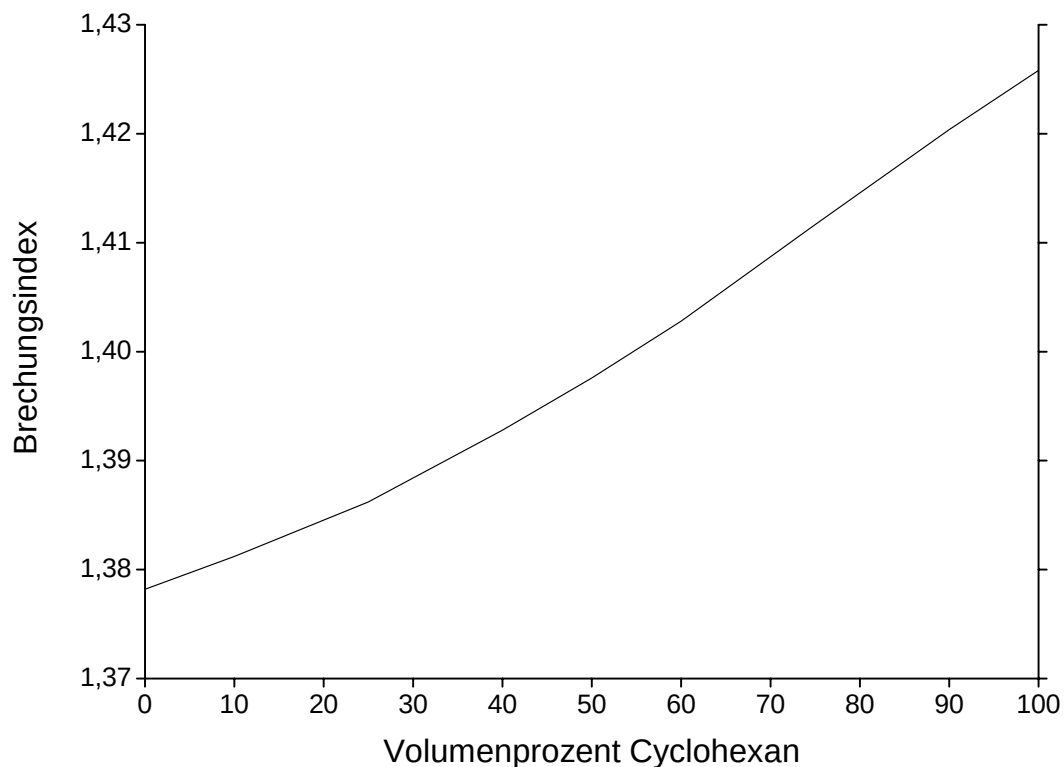
Es werden vier Mischungen gleichzeitig untersucht. Dazu füllt man die Mischungen 3-6 in die vier vorhandenen Othmer-Apparaturen und schaltet den Regeltrafo mit ~80V ein. Bei Erreichen des Gleichgewichtes, ändert sich die Kopftemperatur am Thermometer nicht mehr. Diese Temperatur wird dann notiert. Dann nimmt man an jeder Apparatur eine Probe von einigen Tropfen im Sumpf und im Kopf und bestimmt die Brechungsindices. Danach entnimmt man aus der Kopfphase 10ml, um das Gleichgewicht zu stören. Man wartet abermals, dass sich das Gleichgewicht einstellt, liest die Temperatur ab und nimmt erneut Proben analog zur ersten Messung und bestimmt auch davon die Brechungsindices.

Schließlich werden noch einmal 10ml der Kopfphase entnommen und genauso wie vorher verfahren. Ganz analog zu den ersten beiden Messungen. Aus den nun erhaltenen Werten bestimmt man das Azeotrop indem man die Zusammensetzung der Sumpfphase gegen die der Kopfphase aufträgt. Die erste Winkelhalbierende schneidet den so erhaltenen Graphen nun an der Stelle, wo das Azeotrop vorliegt. Mit den verbliebenen drei Mischungen und der ermittelten azeotropen Zusammensetzung macht man nun exakt dieselben Messreihen. Um das Siedediagramm zu erhalten muss man jetzt nur noch die Temperatur gegen die Zusammensetzung auftragen.

3. Messergebnisse und Auswertung

Eichgerade:

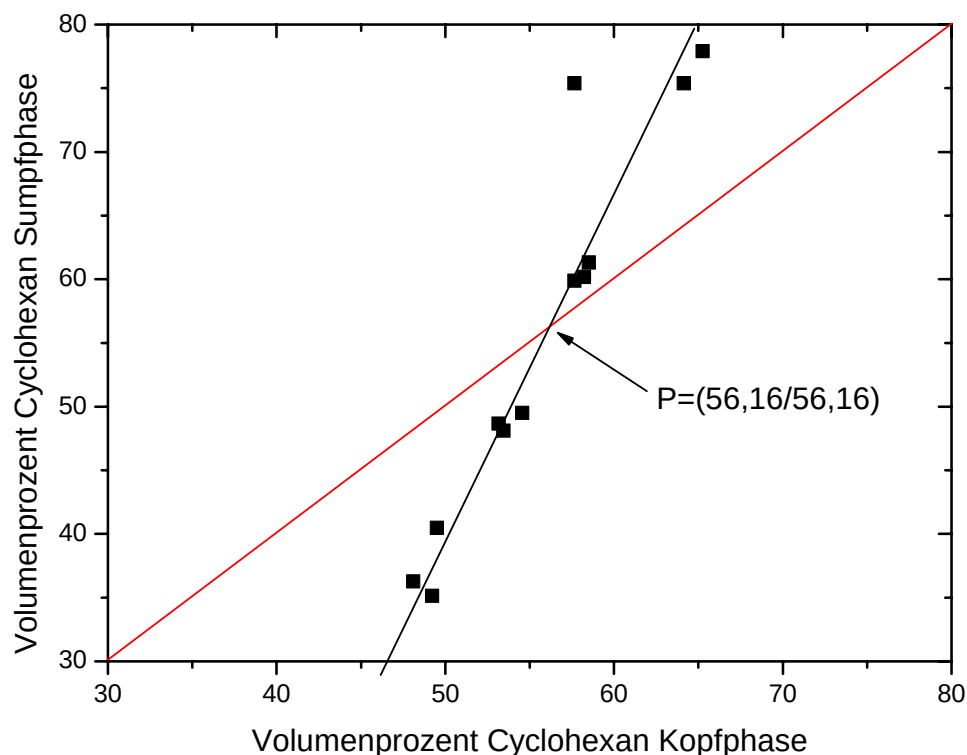
Volumen% Cyclohexan	Volumen Cyclohexan in ml	Volumen Keton in ml	Brechungsindex
0,00	0	70	1,3782
10,01	7	62,9	1,3812
24,96	17,5	52,6	1,3862
40,00	28	42	1,3928
50,00	35	35	1,3976
60,00	42	28	1,4028
75,07	52,7	17,5	1,4117
90,00	63	7	1,4204
100,00	70	0	1,4258



Messwerte:

Volumen% Cyclohexan	Temp. In °C	Index Kopfp	Volumenprozent Cyclohexan In der Kopfphase	Index Sumpf	Volumenprozent Cyclohexan in der Sumpfphase	
40,00	71	1,3975		49,5	1,393	40,49
50,00	70,5	1,3998		54,56	1,3975	49,5
60,00	70,4	1,4016		57,66	1,4028	59,9
75,07	71	1,4046		57,66	1,4118	75,39
40,00	71,2	1,3972		49,22	1,3908	35,15
50,00	70,8	1,3992		53,16	1,397	48,66
60,00	70,8	1,4018		58,23	1,4029	60,19
75,07	71,6	1,4052		64,13	1,412	75,39
40,00	71,6	1,3968		48,1	1,3912	36,28
50,00	71	1,3994		53,44	1,3968	48,1
60,00	70,8	1,402		58,5	1,4036	61,32
75,07	71,8	1,406		65,26	1,4134	77,92

Bestimmung der azeotropen Zusammensetzung: Hierzu wird die Zusammensetzung der Kopfphase gegen die Zusammensetzung der Sumpfphase aufgetragen und der Schnittpunkt mit der ersten Winkelhalbierende(rot) betrachtet:



Es lässt sich erkennen, dass die azeotrope Zusammensetzung in etwa bei 56 % liegt.

Volumen% Cyclohexan	Temp. In °C	Index Kopf	Volumenprozent Cyclohexan In der Kopfphase	Index Sumpf	Volumenprozent Cyclohexan In der Sumpfphase
10,01	75,8	1,3858	24,17	1,3816	10,95
24,96	72,2	1,3932	40,78	1,386	24,74
90,00	74,6	1,4128	77,08	1,4212	91,14
56,00	70,6	1,4008	56,25	1,4006	55,97
10,01	75,6	1,3834	16,58	1,3804	7,29
24,96	73,1			1,3847	20,8
90,00	76,1	1,4158	82,14	1,4224	93,68
56,00	70,6	1,4008	56,25	1,4008	56,25
10,01	78	1,42	89,26	1,4244	97,7
24,96	74,4	1,3894	32,06	1,3824	13,77
90,00	77,4	1,382	12,36	1,3796	4,76
56,00	70,8	1,4008	56,25	1,4006	55,97

Da die Brechungsindizes der ermittelten azeotropen Zusammensetzung, bis auf zwei ausnahmen gleich sind, ist sicher dass die experimentell bestimmte Mischung aus 56 Vol% Cyclohexan und 44 Vol% 2-Butanon auch wirklich das Azeotrop ist.

Bestimmung der Siedetemperaturen von Cyclohexan und Methylethylketon.
Luftdruck: $P_0 = 727$ torr

- Literaturwerte:

$$T_{Cyclohexan}^{760\text{ torr}} = 80,55^\circ\text{C} = 353,70\text{K}$$

$$T_{2-Butanon}^{760\text{ torr}} = 79,60^\circ\text{C} = 352,75\text{K}$$

$$\Delta S_{verd.} = 85\text{ J / mol} \cdot \text{K (Trouton'sche Regel)}$$

- Experimentell ermittelte Siedetemperaturen bei 727 torr:
Es gilt: a) Trouton'sche Regel:

$$\Delta_v S = \frac{\Delta_v H}{T} \Rightarrow \Delta_v H = \Delta_v S \cdot T$$

b) Clausius-Clapeyron:

$$n \left(\frac{p}{p^0} \right) = \frac{\Delta_v H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) = \frac{\Delta_v S \cdot T}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

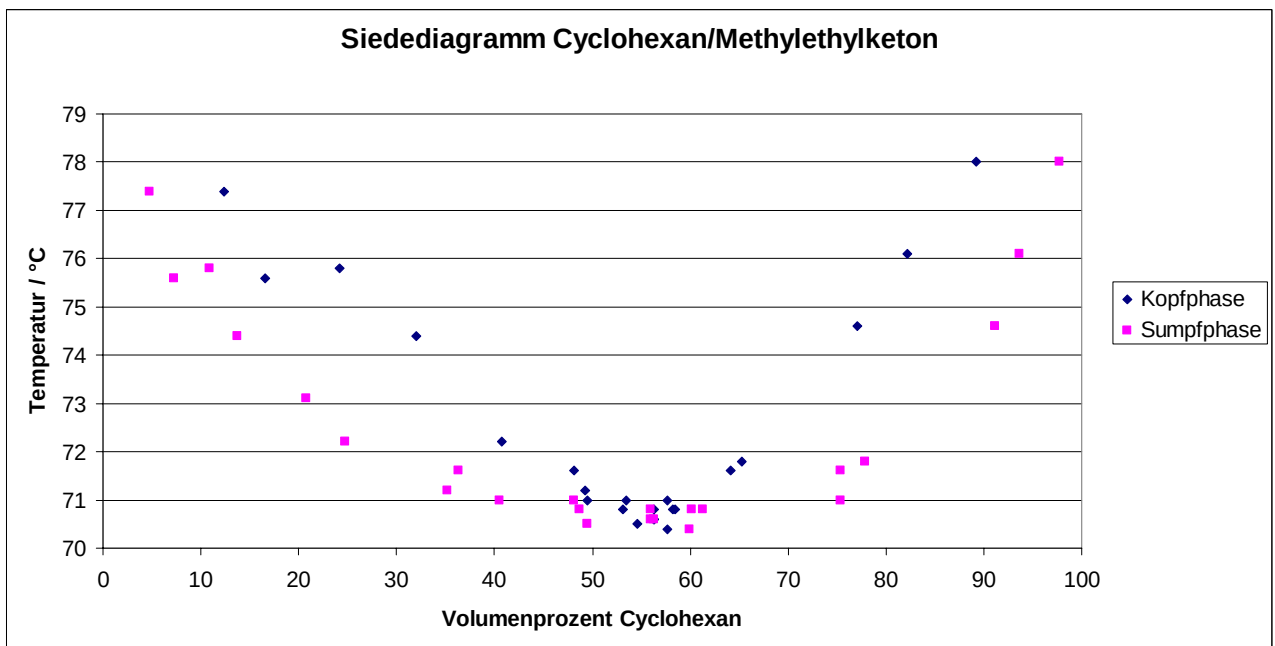
$$\Leftrightarrow \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} = \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) \cdot \frac{R}{\Delta_v S \cdot T}$$

$$\Leftrightarrow T' = \left(\frac{1}{T} - \frac{R}{\Delta_v S \cdot T} \cdot \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) \right)^{-1}$$

$$T_{\text{Cyclohexan}}^{727\text{ torr}} = \left(\frac{1}{353,70\text{ K}} - \frac{8,314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{85\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 353,70\text{ K}} \cdot \ln\left(\frac{727\text{ torr}}{760\text{ torr}}\right) \right)^{-1} = 352,17\text{ K}$$

$$T_{\text{2-Butanon}}^{727\text{ torr}} = \left(\frac{1}{352,75\text{ K}} - \frac{8,314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{85\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 352,75\text{ K}} \cdot \ln\left(\frac{727\text{ torr}}{760\text{ torr}}\right) \right)^{-1} = 351,22\text{ K}$$

Aus den Berechneten Werten kann man nun das Siedediagramm zeichnen.

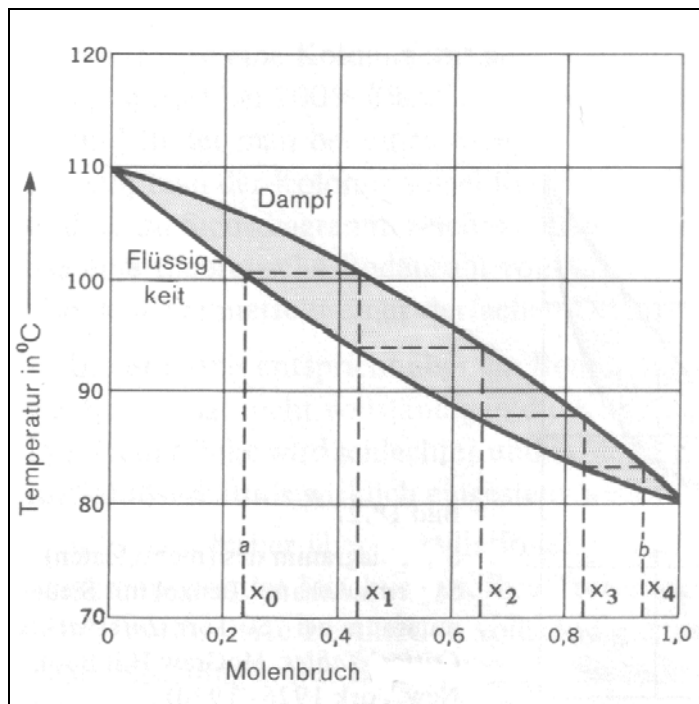


4. Fragen

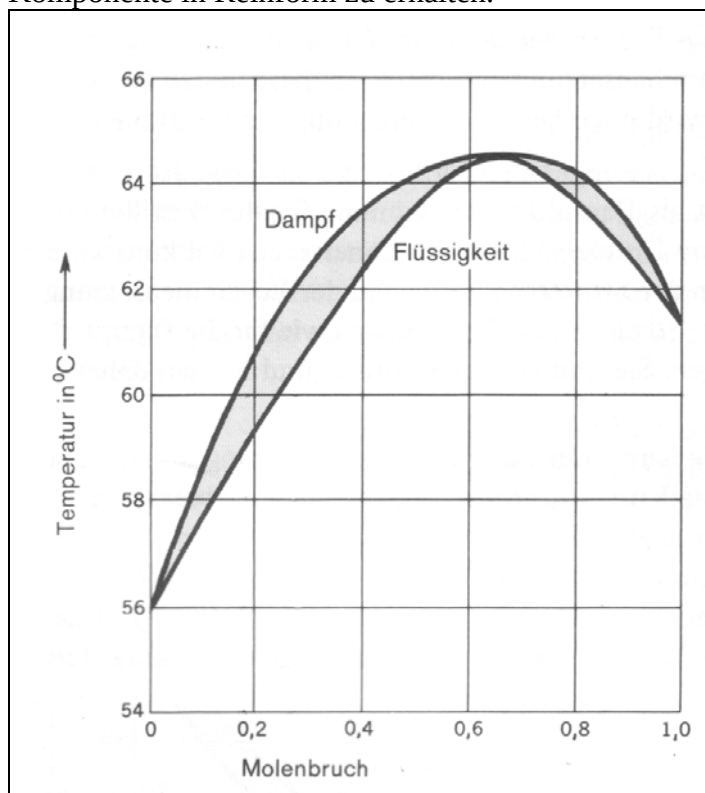
4.1 Welche anderen Formen von Siedediagrammen sind bekannt.

- Siedediagramm eines idealen Systems

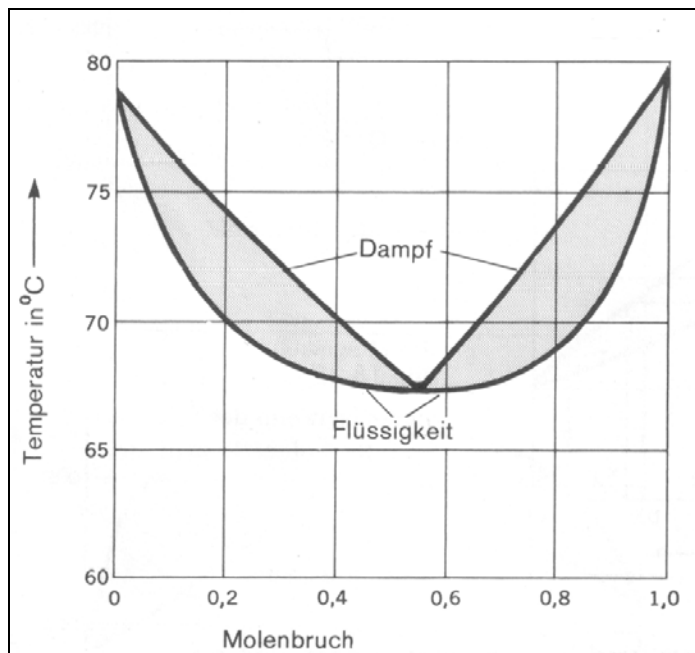
Bei diesem Typ von Siedediagramm ist das binäre Gemisch durch Destillation vollständig auftrennbar. Die niedersiedendere Komponente ist in der Gasphase immer stärker angereichert als die höher siedende. Kondensiert man den Dampf und destilliert erneut wird die niedersiedende Komponente immer stärker angereichert.



- Siedediagramm eines nichtidealen Systems mit Siedemaximum
Das hier dargestellte Diagramm besitzt ein Siedemaximum und eine azeotrope Zusammensetzung, d.h. Destillation allein genügt nicht, um die niedriger siedende Komponente in Reinform zu erhalten.



- Siedediagramm eines nichtidealen Systems mit Siedeminimum
Das Diagramm erklärt sich analog zu b) mit dem Unterschied, dass bei dem azeotropen Gemisch ein Siedeminimum vorliegt.



4.2 Welche alternativen Einheiten zur Auftragung auf der Abszisse eines Siedediagramms kennen sie

- Gewichtsprozent $\text{Gew}\% = \frac{m_i}{m_{\text{ges}}} \cdot 100 = \omega_i$
- Volumenprozent $\text{Vol}\% = \frac{V_i}{V_{\text{ges}}} \cdot 100$
- Molenbruch $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{ges}}}$

4.3 Rechnen sie bitte den bestimmten Wert Vol% Cyclohexan des Azeotrops in diese Einheiten um

- Gewichtsprozent: $m = \rho \cdot V$
 $\text{Vol}\%_{\text{Cyclohexan}} (\text{Azeotrop}) = 56,25\%$
 $V_{\text{Cyclohexan}} = 39,375 \text{ ml}$
 $V_{2\text{-Butanon}} = 30,625 \text{ ml}$
 $m_{\text{Cyclohexan}} = 0,779 \text{ g/ml} \cdot 39,375 \text{ ml} = 30,673 \text{ g}$
 $m_{2\text{-Butanon}} = 0,805 \text{ g/ml} \cdot 30,625 \text{ ml} = 24,653 \text{ g}$
 $m_{\text{ges}} = 55,326 \text{ g}$

$$\omega_{\text{Cyclohexan}} = \frac{m_{\text{Cyclohexan}}}{m_{\text{ges}}} \cdot 100 = 55,44\%$$

$$\omega_{2\text{-Butanon}} = \frac{m_{2\text{-Butanon}}}{m_{\text{ges}}} \cdot 100 = 44,56\%$$

- Molenbruch: $n = \frac{\rho \cdot V}{M}$
 $M_{\text{Cyclohexan}} = 84 \text{ g/mol}$
 $M_{2\text{-Butanon}} = 72,1 \text{ g/mol}$
 $n_{\text{Cyclohexan}} = 0,365 \text{ mol}$
 $n_{2\text{-Butanon}} = 0,342 \text{ mol}$

$$n_{\text{ges}} = 0,707 \text{ mol}$$

$$x_{\text{Cyclohexan}} = \frac{n_{\text{Cyclohexan}}}{n_{\text{ges}}} = 51,62\%$$

$$x_{\text{2-Butanon}} = \frac{n_{\text{2-Butanon}}}{n_{\text{ges}}} = 48,38\%$$

4.4 Kann man Azeotrope Gemische trennen

Man kann Azeotrope Gemische auf verschiedene Arten voneinander trennen.

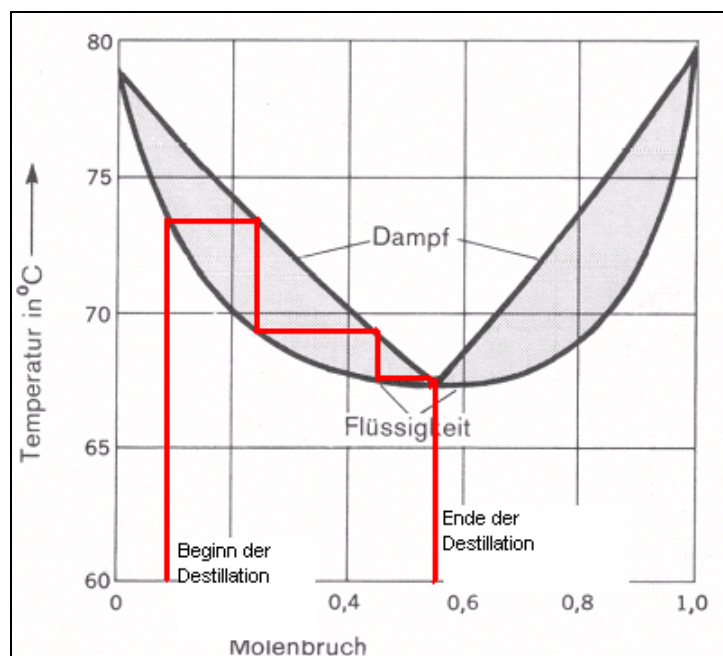
- Zugabe einer Substanz, die nur mit einer der beiden Komponenten reagiert z.B. einer Fällungsreagenz. So wird die eine Komponente ausgefällt, die andere bleibt übrig.
- Verwendung eines Molekularsiebes z.B. einer Substanz mit fest definierter Porengröße. So kann eine Komponente durchfließen, die andere wird festgehalten und bleibt übrig.
- Trennung durch Säulenchromatographie

4.5 Was versteht man unter einem theoretischem Boden

Um ein Gemisch destillativ aufzureinigen sind oft mehrere Destillationsschritte nötig. Die Anzahl dieser Destillationsschritte bezeichnet man als Anzahl theoretischer Böden.

4.6 Welche Zusammensetzung haben die Kopf- bzw. die Sumpfphase, eine ausreichende Anzahl von Böden vorausgesetzt.

Man erhält letztendlich sowohl in der Kopfphase als auch im Sumpf das azeotrope Gemisch. Bei jeder Destillation reichert sich die Sumpfphase mehr mit 2-Butanon an, da Cyclohexan flüchtiger ist. D.h. die Kopfphase enthält bei jedem Destillationsschritt mehr Cyclohexan als 2-Butanon, bis man die azeotrope Zusammensetzung erhält. Schematisch ist die Auswertung der Destillation im folgenden Bild dargestellt:



Man startet die Destillation links, im Bild mit einem Molenbruch von 0,08. Man erhält letztendlich das Azeotrop.

4.7 Warum entnehmen sie zur Störung des Gleichgewichtes die 10ml aus der Kopfphase und nicht aus der Sumpfphase

Es werden 10 ml aus der Kopfphase entnommen, da sich dann ein neues Gleichgewicht einstellen muss. Bei einer Entnahme aus der Sumpfphase würde sich lediglich das Volumen, jedoch nicht die Zusammensetzung ändern.

5. Diskussion

Das erhaltene Siedediagramm ist ein Siedediagramm mit Siedeminimum. Aus der Tatsache, dass die Brechungsindices der Azeotropen Mischung übereinstimmen kann man erkennen das die ermittelte Zusammensetzung der Azeotropen Mischung recht genau ist. Eine recht große Fehlerquellen in diesem Versuch ist mit Sicherheit der Ablesefehler der sowohl bei der Erstellung der Lösungen gemacht wird, als auch beim Ablesen der Siedetemperatur. Der Ablesefehler bei der Erstellung der Lösungen lässt sich auf die Büretten zurückführen. Diese wackeln so sehr, dass ein genaues Ablesen fast unmöglich ist. Die Skala der Thermometer ist nur noch sehr ungenau zu erkennen. Daher ist auch hier ein genaues Ablesen sehr schwer. Auch Bestimmung der Brechungsindices am Abbé-Refraktometers kann es zu Fehler kommen.

6. Erklärung

Wir erklären, dass wir den gesamten Versuch selbst durchgeführt haben, die angegebenen Messdaten selbst gemessen haben, und das Protokoll, nur unter Anwendung der angegebenen Quellen selbst geschrieben haben.

Armin Melnyk

Oliver Clemens

7. Literatur

- Praktikumsskript Grundpraktikum in physikalischer Chemie WS 2004/2005
Universität des Saarlandes
- Peter W. Atkins Physikalische Chemie 3. Auflage 2001
- Protokoll Protokoll zu Versuch A2 von Frauke Maurer und Saskia Hähn (SS 2003)
Protokoll zu Versuch A2 von M. Becker und S. Sticher (SS 2003)

Versuch Nr.5: Kalorimetrische Messungen

Gruppe 17

Armin Melnyk (250 09 27)

&

Oliver Clemens (250 16 95)

Durchgeführt am 08./09.11.2004

Betreuer: Valeri Grigoryan

1.Theorie

1.1.Zum Versuchsaufbau und dem kalorimetrischen Messprinzip

In der Chemie ist es wichtig, die bei Reaktionen frei werdenden Wärme- und Energiemengen zu kennen. Über die Bestimmung solcher Wärmeenergien kann auf Bindungsarten und –verhältnisse in den untersuchten Molekülen geschlossen werden.

Energiemengen lassen sich jedoch nicht direkt messen. Man nutzt daher Veränderungen in der Umgebung, beispielsweise das Anheben eines Gewichtes (mechanische Arbeit), oder wie in unserem Fall eine Temperaturerhöhung/-erniedrigung des Systems aus und rechnet auf die vom System vollzogene Energieänderung um.

Messapparaturen, mit denen sich Reaktionswärmen bestimmen lassen, bezeichnet man als Kalorimeter. Für geringe Temperaturdifferenzen lässt sich die Beziehung zwischen Temperatur- und Wärmeänderung wie folgt angeben:

$$Q = C \cdot \Delta T$$

ΔT = Temperaturänderung

C = Kalorimeterkonstante

Q = Reaktionswärme

Es ist also wichtig, vor dem Versuch die Kalorimeterkonstante zu messen. Diese Bestimmung ist über 3 Wege möglich:

- Addition der Wärmekapazitäten aller Kalorimeterbestandteile (fehlerbehaftet, da alle Massen und Wärmekapazitäten der Bestandteile bekannt sein müssen)
- Zuführung einer bekannten Wärmemenge an chemischer Energie (man lässt eine chemische Reaktion ablaufen, deren Reaktionswärme bekannt ist und bestimmt über die Temperaturveränderung die Kalorimeterkonstante)
- Zuführung einer bekannten Wärmemenge durch elektrische Heizung. Diese Art der Eichung wird in unserer Versuchsanordnung genutzt. Dem Kalorimeter wird dabei über eine Heizplatine die Wärmemenge Q zugeführt. Kennt man den Heizwiderstand R , die angelegte Spannung U und die Heizdauer Δt lässt sich Q über folgende Gleichung berechnen

$$Q_{el} = \frac{U^2}{R} \cdot \Delta t$$

Die auftretende Temperaturänderung wird in unserem Versuch durch eine graphische Auswertung bestimmt. Ein in das Kalorimeter eingebauter Temperaturfühler ist mit einem Temperaturschreiber verbunden, der die Temperaturänderung graphisch darstellt und recht empfindlich reagiert. Man wartet daher vor Versuchsbeginn eine Zeitlang ab, bis der Gang des Schreibers etwa linear verläuft (Vorperiode). Dann setzt man die Reaktion in Gange, und der Schreiber nimmt den Temperatursprung auf (Hauptperiode). Danach wartet man wieder solange ab, bis der Gang des Schreibers linear verläuft. Verlängert man nun die beiden Geraden und zieht eine Senkrechte zur Zeitachse durch den Wendepunkt der Kurve, so ergibt sich aus dem Abstand der beiden Schnittpunkte von den beiden Geraden mit der Senkrechten die Temperaturdifferenz ΔT .

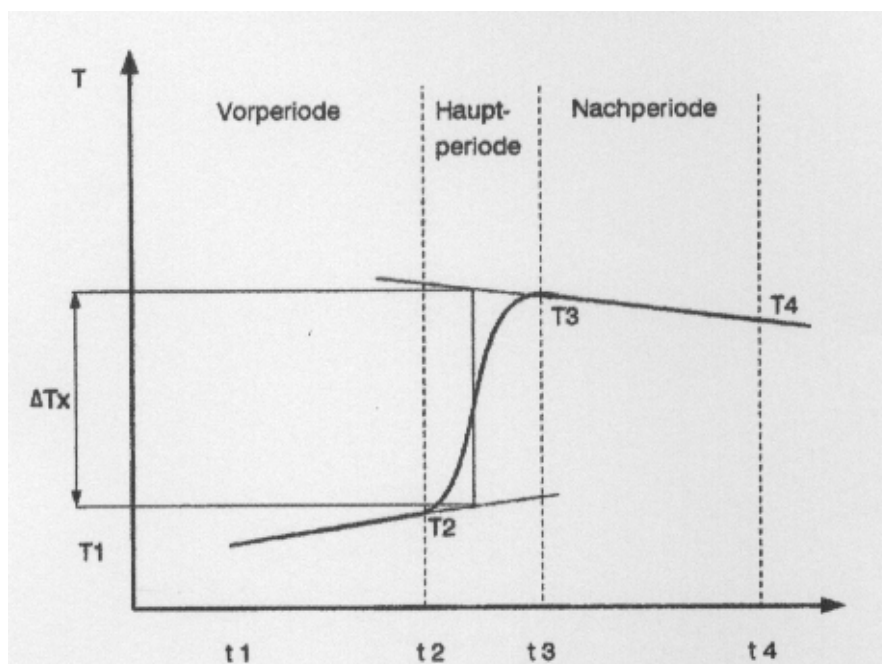
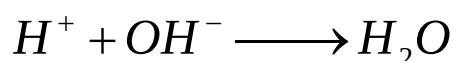


Abbildung 1: Auswertung der Schreiberdaten

1.2.Theorie zur Bestimmung von Neutralisationswärmen

Bei der Neutralisation einer Base mit einer Säure (natürlich auch umgekehrt) wird Wärme durch die Vereinigung eines Protons mit einem Hydroxylion zu einem Wassermolekül frei:

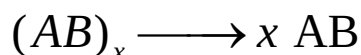


Diese Wärme wird als Neutralisationswärme bezeichnet. Gleichzeitig wird jedoch auch durch die auftretende Verdünnung eine Verdünnungswärme freigesetzt. Daher muss man den Versuch in zwei Schritten durchführen. Als erstes setzt man eine bestimmte Laugenmenge bekannter Konzentration mit einer ebenfalls bestimmten, zur Neutralisation ausreichenden Säuremenge um und misst die dabei auftretende Temperaturänderung ΔT_1 . Diese wird durch die Verdünnungs- und die Neutralisationswärme hervorgerufen. In einem zweiten Versuch wird dann die gleiche Menge dest. Wasser wie zuvor Lauge mit der gleichen Menge an Säure umgesetzt und eine Temperaturänderung ΔT_2 beobachtet, die nur durch die Verdünnungswärme hervorgerufen wird. Die durch die Neutralisation hervorgerufene Temperaturdifferenz kann dann über $\Delta T_{\text{Neutralisation}} = \Delta T_1 - \Delta T_2$ berechnet werden, und über $Q_{\text{Neutralisation}} = C \cdot \Delta T_{\text{Neutralisation}}$ in die Neutralisationswärme umgerechnet werden. Die molare Neutralisationsenthalpie ergibt sich dann aus

$$\Delta H_{\text{Neutralisation, molar}} = \frac{Q_{\text{Neutralisation}}}{c_{\text{Lauge}} \cdot V_{\text{Lauge}}}$$

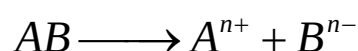
1.3.Theorie zur Lösungswärme eines Elektrolyten

Will man ein Salz in einer Lösung auflösen, so kann dieser Prozess in mehrere Teilschritte untergliedert werden. Als erstes muss das Salz beim Lösen in unimolekulare Bestandteile zerlegt werden:

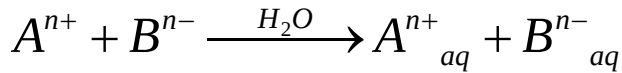


Dieser Schritt verläuft, endotherm, d.h. das System muss Energie in Form von Wärme aus der Umgebung entnehmen, um in diesen Zustand gelangen zu können. Die aufgebrachte Energie wird als Gitterenthalpie bezeichnet. Dieser Schritt allein würde also eine Temperaturerniedrigung bewirken.

Im zweiten Schritt muss das Molekül in Ionen gespalten werden. Für diesen Schritt wird die Dissoziationsenthalpie benötigt, er verläuft ebenfalls endotherm.



Der nächste Schritt ist der energiefreisetzende Schritt: Um das Molekül ordnen sich nun Wassermoleküle an, die sogenannte Hydratationsenthalpie wird freigesetzt. Dieser Schritt verläuft exotherm, d.h. er gibt Energie in Form von Wärme an die Umgebung ab. Man kann in der Umgebung eine Temperaturerhöhung beobachten.



In unserem Fall wird mit wasserfreiem Na_2CO_3 und $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ gearbeitet. Bei Na_2CO_3 kompensiert die Hydratationsenthalpie die Dissoziationsenthalpie und die Gitterenthalpie, die Reaktion setzt Wärme frei und erhöht damit die Temperatur der Umgebung. An $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ sind die Wassermoleküle schon angelagert worden, die Auflösung des Salzes setzt sich also nur aus endothermen Teilschritten zusammen, es wird eine Temperaturerniedrigung der Umgebung festzustellen sein.

Nach dem Versuch soll bei uns $\frac{\Delta H}{n_2}$ gegen $\frac{n_1}{n_2}$ aufgetragen werden. $\frac{\Delta H}{n_2}$

entspricht dabei der molaren Lösungsenthalpie. Sie ist nicht konstant für beliebige Zugaben des Salzes. Dies rührt daher, dass bei zunehmender Konzentration des Salzes in der Lösung die Verdünnungsenthalpie geringer wird. Es müssen weitere Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und Molekülen beachtet werden. Die molare Lösungsenthalpie strebt bei kleinen n_1/n_2 , d.h. bei hoher Konzentration des Salzes in der Lösung, gegen einen Grenzwert, der als letzte Lösungsenthalpie bezeichnet wird. Das kleinstmögliche n_1/n_2 ist dabei durch das Löslichkeitsprodukt des Salzes bedingt. Bei geringen Verdünnungen, d.h. großen n_1/n_2 , strebt die Lösungsenthalpie einem Grenzwert entgegen, der als erste Lösungsenthalpie bezeichnet wird. Die Steigung in jedem Punkt des Graphen wird als differentielle Verdünnungsenthalpie bezeichnet, den zugehörigen Achsenabschnitt der Tangente bezeichnet man als differentielle Lösungsenthalpie.

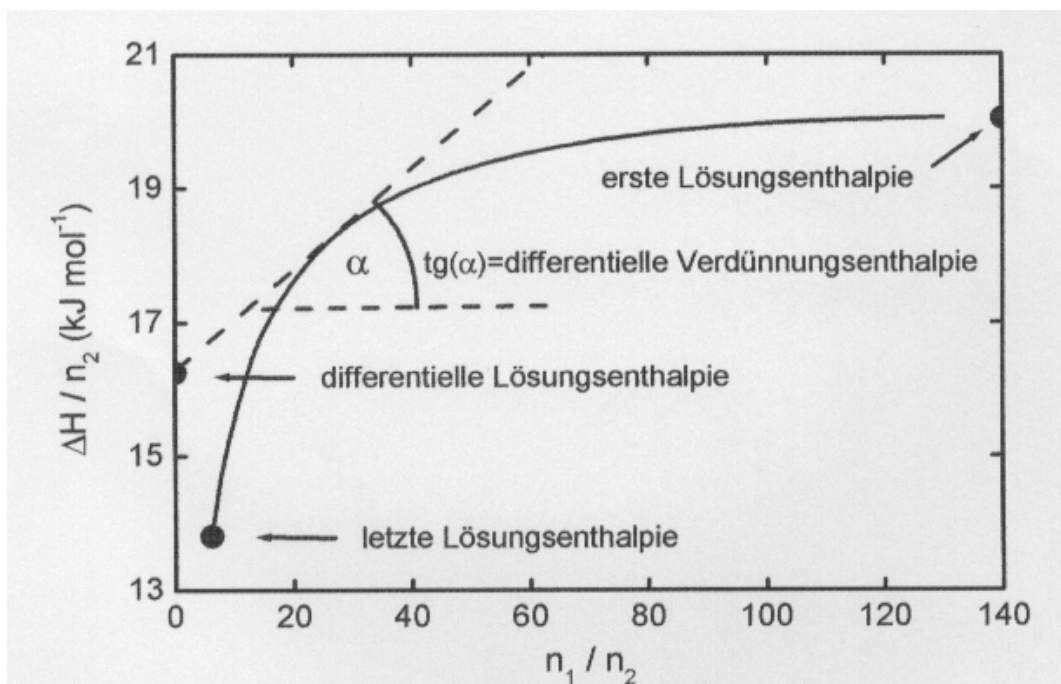


Abbildung 2: Zur Lösungsenthalpie von Salzen, Bsp. $NaCl/H_2O$

2.Versuchsdurchführung und Auswertung

2.1.Versuchsaufbau

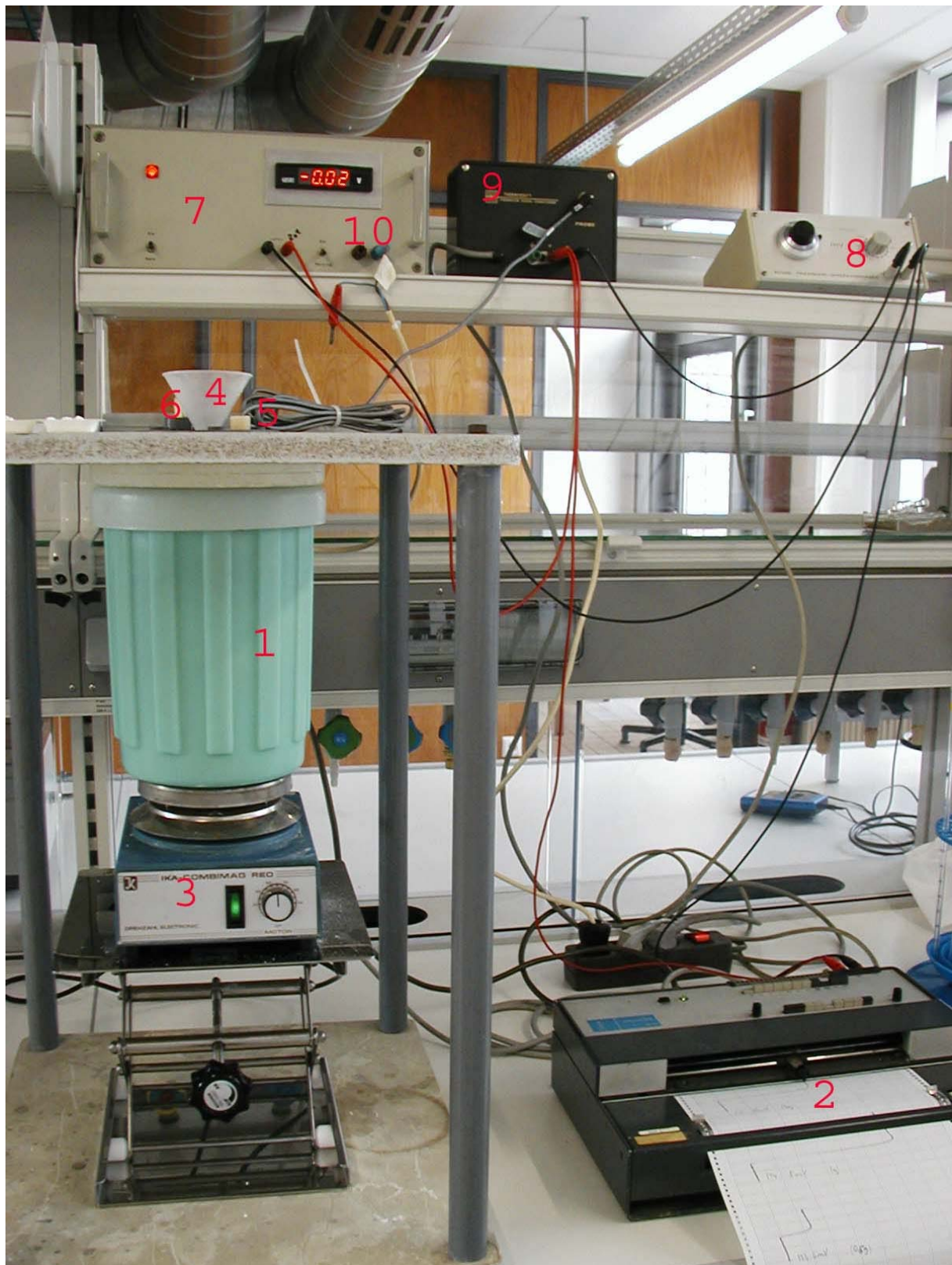


Abbildung 3: Versuchsaufbau

1 Dewargefäß, 2 Schreiber, 3 Magnetprüher, 4 Trichter bzw. Einlaufpipette, 5 Thermistorfñhler, 6 Heizwiderstand, 7 stabilisierte Spannungsquelle mit Digitalvoltmeter, 8 einstellbare Kompensationsspannung, 9 Eingang Thermistorsignal, liefert Temperaturproportionale Ausgangsspannung an Schreiber, 10 Zuschaltbarer Ballastwiderstand mit Umschalter und Ereignismarkierung, setzt Heizung in Gang

In das gereinigte Dewargefäß wird das genau pipettierte Volumen eines Reaktionspartners (Lauge bzw. Wasser) gefñllt. Danach werden alle Geräte eingeschaltet. Der Schreiber wird über die einstellbare Kompensationsspannung (8) und am Schreiber selbst kalibriert, die Geschwindigkeit des Papierlaufs wird auf 1cm pro Sekunde gestellt, die Empfindlichkeitseinstellung (range) wird je nach durchzufñhrender Messung am Schreiber selbst gewñhlt. Danach wird die Vorperiode abgewartet. Nun gibt man über den Trichter, bzw. die Einlaufpipette, den jeweiligen Reaktanden zu, die erfolgende Temperaturveränderung wird über den Schreiber aufgenommen, danach wird vor der Startung der nächsten Messung die Nachperiode abgewartet.

Will man eine Eichmessung durchfñhren so wartet man ebenfalls eine Vorperiode ab, schaltet dann die Heizung (10) zu (Zeitpunkt wird am Schreiber markiert), nach einer erfolgten Markierung von knapp 80% der Maximalmarkierung schaltet man sie wieder ab (es erfolgt abermals eine Markierung) und wartet die Nachperiode ab.

3.Bestimmung der Neutralisationswärme

3.1.Durchfñhrung

Ins Dewargefäß werden zuerst 600 ml 0,05 n NaOH pipettiert. Die zugehörige Einlaufpipette wird mit 5 ml 6,5 n HCl befüllt. Nach Zugabe der HCl und Messung der Temperaturerhöhung wird die Eichmessung mit der nun leicht sauren Kochsalzlösung vorgenommen. Danach wird das Dewargefäß geleert und mit 600 ml H₂O befüllt, die Einlaufpipette abermals mit 5 ml 6,5 n HCl. Diese wird dann wieder ins Dewargefäß eingelassen und die Temperaturerhöhung gemessen. Die range-Einstellung beträgt 10 mV bei Eichmessung und HCl + NaOH und 5 mV bei HCl + H₂O. Dies bedeutet für das Auswerten der Temperatur aus der Aufzeichnung des Schreibers eine Temperaturerhöhung von 0,1 K / 2 cm.

3.2.Auswertung

Die Temperaturerhöhung ergibt sich aus der graphischen Auswertung (l = gemessene Länge). Der Auswertefaktor ist die Umrechnung für die range-Einstellung.

$$\Delta T = \text{Auswertefaktor} \cdot l$$

Messung	gemessene Länge in cm (Auswertefaktor)	Temperaturerhöhung ΔT in K
Eichmessung	14,1 (0,1K/2cm)	0,705
HCl + NaOH	13,8 (0,1K/2cm)	0,69
HCl + H ₂ O	4,8 (0,05K/2cm)	0,12

Die Heizzeit wird graphisch bestimmt und ergibt sich aus

$$\Delta t = \frac{l}{v}$$

mit $v = \frac{1 \text{ cm}}{60 \text{ s}}$ als Laufgeschwindigkeit des Papiers

gemessene Länge $l = 9,75 \text{ cm}$

$$\rightarrow \Delta t = 585 \text{ s}$$

Der Heizwiderstand beträgt $R = 114 \text{ Ohm}$, die Spannung $U = 19,76 \text{ V}$.

Daraus ergibt sich die Kalorimeterkonstante mit

$$C = \frac{U^2 \cdot \Delta t}{R \cdot \Delta T_{\text{Eichung}}} = 2842,08 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Nun kann man die Reaktionswärme der Neutralisation mit

$$Q_{\text{Neutralisation}} = C \cdot (\Delta T_{\text{HCl,NaOH}} - \Delta T_{\text{HCl,H}_2\text{O}}) = 1619,98 \text{ J} = 1,62 \text{ kJ}$$

Die Neutralisierte Menge ergibt sich aus $n = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 0,03 \text{ mol}$

$c(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ mol/l}$ $V(\text{NaOH}) = 0,6 \text{ l}$

Die molare Neutralisationsenthalpie ergibt sich aus

$$\Delta H_{\text{Neutralisation}} = -\frac{Q_{\text{Neutralisation}}}{n} = -\frac{1,61998 \text{ kJ}}{0,03 \text{ mol}} = -54 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

3.3.Fehlerbetrachtung

$$\Delta H_{\text{Neutralisation}} = \frac{U^2 \cdot l \cdot (\Delta T_{\text{HCl,NaOH}} - \Delta T_{\text{HCl,H}_2\text{O}})}{v \cdot R \cdot \Delta T_{\text{Eichung}} \cdot c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}$$

Fehlerquellen

$$\Delta \Delta T_x = 0,01 \text{ K}$$

$$\Delta l = 0,1 \text{ cm}$$

$$\Delta R = 0,1 \Omega$$

$$\Delta U = 0,01 \text{ V}$$

$$\Delta V = 6 \cdot 0,00012 \text{ l} = 0,00072 \text{ l}$$

$$\Delta \Delta H = \left(2 \cdot \frac{U \cdot l \cdot (\Delta T_{\text{HCl,NaOH}} - \Delta T_{\text{HCl,H}_2\text{O}})}{v \cdot R \cdot \Delta T_{\text{Eichung}} \cdot c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})} \cdot \Delta U \right)^2 + \left(\frac{U^2 \cdot (\Delta T_{\text{HCl,NaOH}} - \Delta T_{\text{HCl,H}_2\text{O}})}{v \cdot R \cdot \Delta T_{\text{Eichung}} \cdot c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})} \cdot \Delta l \right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{U^2 \cdot l}{v \cdot R \cdot \Delta T_{\text{Eichung}} \cdot c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})} \cdot \Delta \Delta T_x \right)^2 + \left(\frac{U^2 \cdot l \cdot (\Delta T_{\text{HCl,NaOH}} - \Delta T_{\text{HCl,H}_2\text{O}})}{v \cdot R^2 \cdot \Delta T_{\text{Eichung}} \cdot c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})} \cdot \Delta R \right)^2 + \left(\frac{U^2 \cdot l \cdot (\Delta T_{\text{HCl,NaOH}} - \Delta T_{\text{HCl,H}_2\text{O}})}{v \cdot R \cdot \Delta T_{\text{Eichung}}^2 \cdot c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})} \cdot \Delta \Delta T_x \right)^2 + \left(\frac{U^2 \cdot l \cdot (\Delta T_{\text{HCl,NaOH}} - \Delta T_{\text{HCl,H}_2\text{O}})}{v \cdot R \cdot \Delta T_{\text{Eichung}} \cdot c(\text{NaOH}) \cdot V^2(\text{NaOH})} \cdot \Delta V \right)^2$$

$$\Delta \Delta H = 1641,79 \text{ J}$$

$$\Delta H_{\text{Neutralisation}} = -(54 \pm 1,64) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

3.4.Abschlussbetrachtung

Die gemessene Neutralisationsenthalpie stimmt mit dem Literaturwert aus dem Atkins von $-55,8 \text{ kJ/mol}$ ziemlich gut überein. Der relative Fehler beträgt ca. 3,2 % und könnte aus der Vielzahl der Fehlerquellen herrühren.

4.Bestimmung der Lösungswärme von Elektrolyten

4.1.Durchführung

Die Durchführung erfolgt prinzipiell wie in 3.1. beschrieben. Anstatt der Einlaufpipette verwendet man einen Trichter, durch den die jeweiligen Mengen an Salz hinzugegeben werden. Die range-Empfindlichkeit ist je nach zugegebener Salzmenge verschieden. Bei der Messung der Lösungswärmen des Natriumcarbonatdecahydrat wird der Schreiber zuvor umgepolt. Im Dewargefäß befinden sich 300 ml H_2O . Die Besonderheit, dass sich nach jeder Zugabe an Salz die Kalorimeterkonstante nach jeder Salzzugabe ändert wird durch Eichmessung vor und nach dem Versuch ausgeglichen. Man kann dann die Kalorimeterkonstante unter Annahme linearer Abhängigkeit von der zugegebenen Masse m des Salzes berechnen als $C(m)=a \cdot m + C_0$.

4.2.Auswertung

4.2.1.Auswertung für Na_2CO_3

Als erstes wird die Abhängigkeit der Kalorimeterkonstante bestimmt.

Die Eichmessung erfolgte vor Zugabe des Salzes ($m=0\text{g}$) und nach Zugabe der Gesamtmenge an Salz ($m=31\text{g}$).

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 103,98 \text{ g/mol} \quad n=m/M$$

$$C = \frac{U^2 \cdot \Delta t}{\Delta T \cdot R}$$

$$R = 114\Omega$$

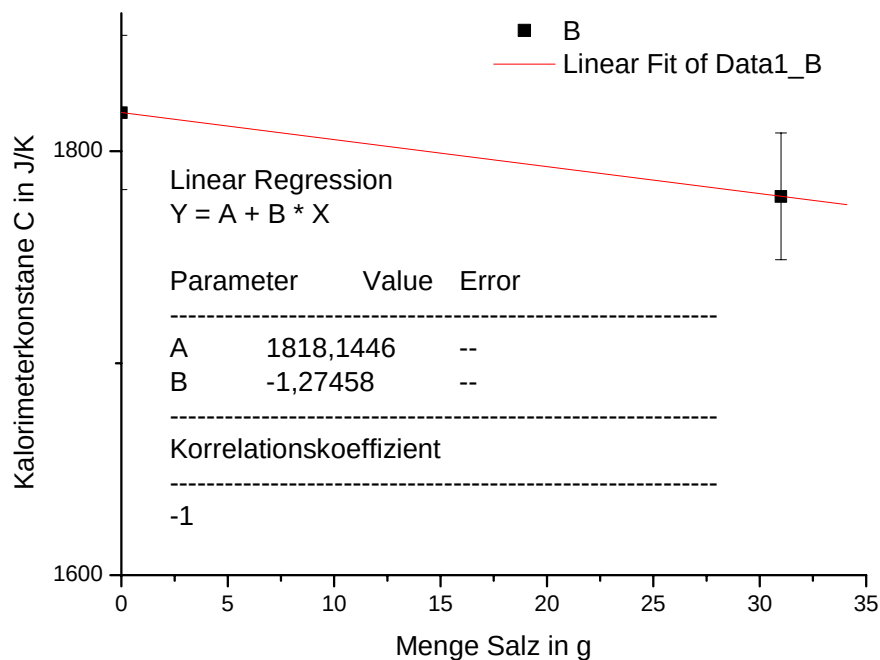
Der Fehler in der Kalorimeterkonstante ergibt sich wie folgt:

$$\Delta C = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot U \cdot \Delta t}{R \cdot \Delta T} \cdot \Delta U\right)^2 + \left(\frac{U^2}{R \cdot \Delta T} \cdot \Delta \Delta t\right)^2 + \left(-\frac{U^2 \cdot \Delta t}{R^2 \cdot \Delta T} \cdot \Delta R\right)^2 + \left(-\frac{U^2 \cdot \Delta t}{R \cdot \Delta T^2} \cdot \Delta \Delta T\right)^2}$$

$$\Delta U = 0,01V; \Delta R = 0,1\Omega; \Delta \Delta T = 0,01K;$$

$$\Delta \Delta t \text{ ergibt sich aus } \Delta \Delta t = \Delta x \cdot \frac{60s}{1cm} = 6s \text{ mit } \Delta x = 0,1 \text{ cm}$$

Masse Salz in g	Stoffmenge in mol	ΔT	Heizzeit Δt in s	Spannung U in V	C	ΔC
0	0	0,755	402	19,73	1818,1446	36,3626506
31	0,29813426	0,91	474	19,73	1778,63268	29,9099242



Die Kalorimeterkonstante nach Zugabe der jeweiligen Menge errechnet sich also über

$$C(m) = -1,27 \frac{J}{g \cdot K} \cdot m(Na_2CO_3) + 1818,14 \frac{J}{K}$$

Nun können an Hand der aus den Messungen gewonnenen Daten die molaren Lösungswärmen sowie die dazugehörigen Stoffmengen von Lösemittel und gelöstem Stoff berechnet werden.

$$Q = C \cdot \Delta T$$

$$\frac{\Delta H}{n_2} = - \frac{\sum Q}{\sum n_2}, \text{ da die Reaktion exotherm verläuft}$$

$$M(Na_2CO_3) = 105,99 \text{ g/mol}$$

$$n_1 = \frac{\rho(H_2O) \cdot V(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{1000 \frac{g}{l} \cdot 0,3l}{18 \frac{g}{mol}} = 16,67 \text{ mol}$$

Zugabe Salz / g	Gesamtmenge Salz / g ($\sum n_2$)	Stoffmenge Salz / mol	ΔT
1	1	0,0094	0,1425
0,5	1,5	0,0142	0,075
0,5	2	0,0189	0,08
2	4	0,0377	0,31
3	7	0,0660	0,475
3	10	0,0943	0,515
3	13	0,1227	0,51
9	22	0,2076	1,66
9	31	0,2925	1,75

C	Q pro Zugabe	$\sum Q$	$-\frac{\sum Q}{\sum n_2} = \frac{\Delta H}{n_2}$	$\frac{n_1}{\sum n_2} = \frac{n_1}{n_2}$
1816,87	258,90	258,90	-27441,16	1766,85
1816,23	136,22	395,12	-27919,21	1177,90
1815,59	145,25	540,37	-28636,79	883,43

1813,04	562,04	1102,41	-29211,13	441,71
1809,22	859,38	1961,79	-29704,29	252,41
1805,39	929,78	2891,57	-30647,72	176,69
1801,57	918,80	3810,37	-31066,22	135,91
1790,10	2971,56	6781,93	-32673,50	80,31
1778,63	3112,60	9894,53	-33829,72	57,00

Die zugehörigen Fehler für $\frac{\Delta H}{n_2}$ und $\frac{n_1}{n_2}$ ergeben sich aus

$$\Delta\left(\frac{n_1}{n_2}\right) = \sqrt{\left(\frac{\rho(H_2O) \cdot M(Na_2CO_3)}{M(H_2O) \cdot m(Na_2CO_3)} \cdot \Delta V(H_2O)\right)^2 + \left(\frac{\rho(H_2O) \cdot V(H_2O) \cdot M(Na_2CO_3)}{M(H_2O) \cdot m(Na_2CO_3)^2} \cdot \Delta m(Na_2CO_3)\right)^2}$$

$\Delta V = 0,00036$ l, da für 300 ml 3 mal pipettiert werden musste; $\Delta m = 0,01g$ (geschätzt)

$$\Delta\left(\frac{\Delta H}{n_2}\right) = \sqrt{\left(\frac{C \cdot M(Na_2CO_3)}{m(Na_2CO_3)} \cdot \Delta \Delta T\right)^2 + \left(\frac{\Delta T \cdot M(Na_2CO_3)}{m(Na_2CO_3)} \cdot \Delta C\right)^2 + \left(\frac{C \cdot \Delta T \cdot M(Na_2CO_3)}{m(Na_2CO_3)^2} \cdot \Delta m\right)^2}$$

für ΔC wird der größere Fehler von $36,36 \frac{J}{K}$ verwendet

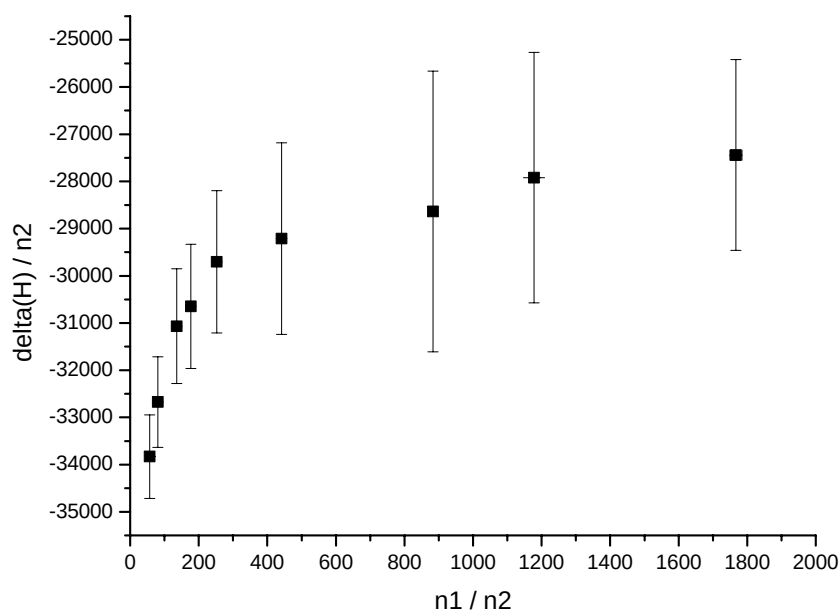
$\Delta \Delta T = 0,01$ K; $\Delta m = 0,01$ g $\Rightarrow$ diese beiden Fehlergrößen addieren sich bei fortschreitenden Messungen

Der Einfachheit halber wurden für die Fehlerberechnungen die Temperaturerhöhungen und die Massen aufaddiert. Die Fehler in diesen Größen wurden auch aufaddiert. Diese Verfahrensweise ist nicht ganz korrekt und bringt geringe Fehler mit sich (da die Kalorimeterkonstante so für den gesamten Bereich vereinheitlicht wird), sollte aber für die Fehlerbetrachtung ausreichende Anhaltspunkte liefern.

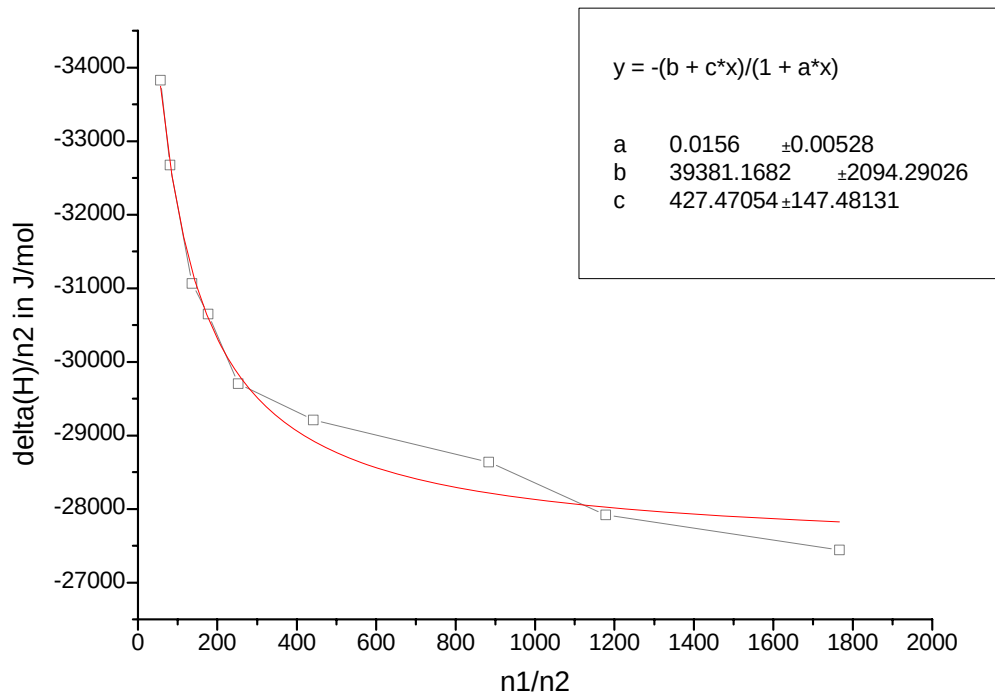
m_{gesamt}	ΔT_{gesamt}	C	ΔC	Δm	$\Delta \Delta T_{\text{gesamt}}$
1	0,1425	1816,87	36,36	0,01	0,01
1,5	0,2175	1816,23	36,36	0,02	0,02
2	0,2975	1815,59	36,36	0,03	0,03
4	0,6075	1813,04	36,36	0,04	0,04
7	1,0825	1809,22	36,36	0,05	0,05
10	1,5975	1805,39	36,36	0,06	0,06
13	2,1075	1801,57	36,36	0,07	0,07
22	3,7675	1790,10	36,36	0,08	0,08
31	5,5175	1778,63	36,36	0,09	0,09

$\frac{\Delta H}{n_2}$	$\Delta \left(\frac{\Delta H}{n_2} \right)$	$\frac{n_1}{n_2}$	$\Delta \left(\frac{n_1}{n_2} \right)$
-27441,16	2021,18	1766,85	17,79
-27919,21	2653,05	1177,90	15,77
-28636,79	2974,05	883,43	13,29
-29211,13	2029,89	441,71	4,45
-29704,29	1508,69	252,41	1,83
-30647,72	1315,61	176,69	1,08
-31066,22	1214,61	135,91	0,75
-32673,50	962,04	80,31	0,31
-33829,72	882,90	57,00	0,18

Trägt man nun $\frac{\Delta H}{n_2}$ gegen $\frac{n_1}{n_2}$ auf, ergibt sich der folgende Graph:



Aus dem Fit des Graphen lässt sich die erste Lösungsenthalpie berechnen:



$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left(-\frac{39381.17 + 427.47 \cdot x}{1 + 0.0156 \cdot x} \right) = -27401,92 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

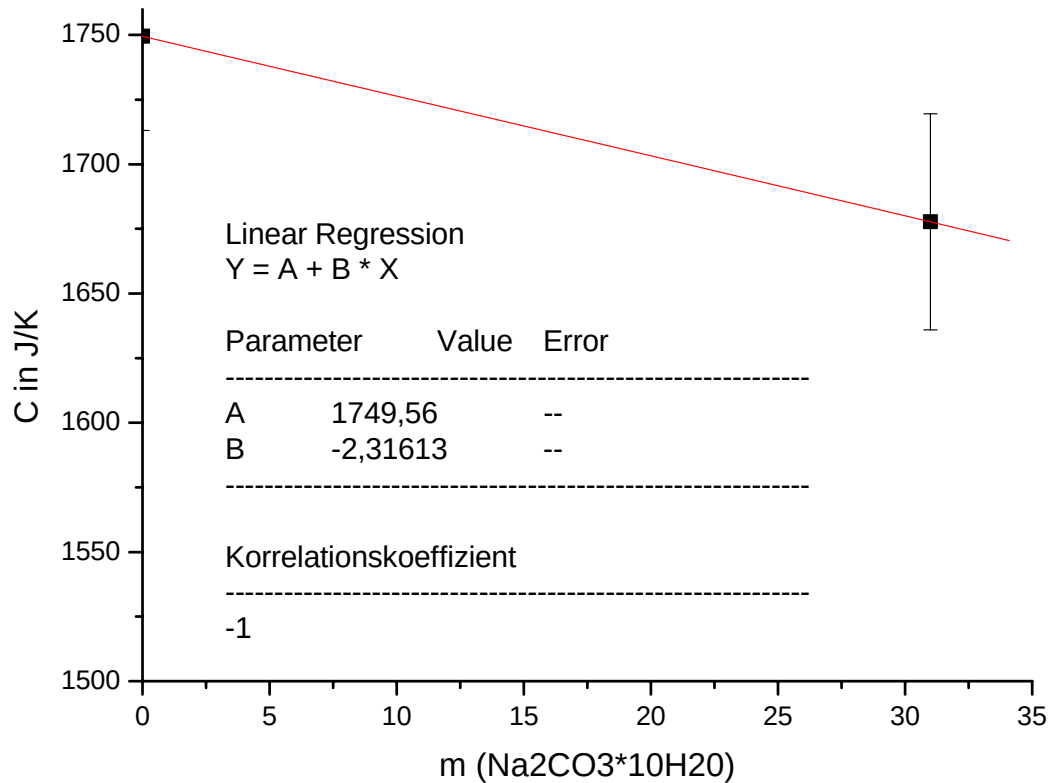
4.2.2. Auswertung für $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Die Auswertung wurde analog zu 4.2.1 durchgeführt.

Eichmessung:

Masse Salz in g	Stoffmenge in mol	ΔT	Heizzeit Δt in s	Spannung U in V	C	ΔC
0	0	0,74	378	19,76	1749,56	36,48
31	0,2541	0,635	312	19,73	1677,76	41,76

Daraus ergibt sich die Eichgerade:



$$C(m) = -2,32 \frac{J}{K \cdot g} \cdot m(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) + 1749,56 \frac{J}{K}$$

Nun können an Hand der aus den Messungen gewonnenen Daten die molaren Lösungswärmen sowie die dazugehörigen Stoffmengen von Lösemittel und gelöstem Stoff berechnet werden.

Die Molmasse beträgt $M(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) = 286,14 \frac{g}{mol}$

$$\frac{\Delta H}{n_2} = + \frac{\sum Q}{\sum n_2}, \text{ da die Reaktion endotherm verläuft}$$

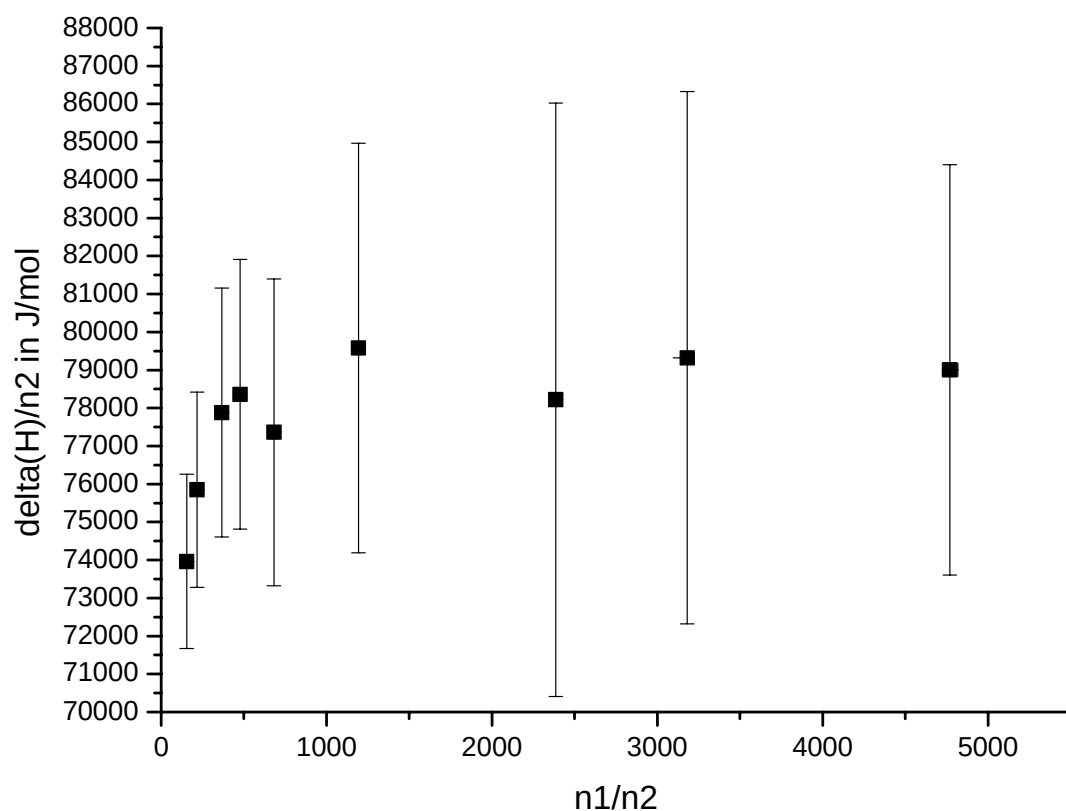
Zugabe Salz in g	Gesamtmenge Salz in g ($\sum n_2$)	Gesamt-Stoffmenge Salz in mol	ΔT
1	1	0,0035	0,158
0,5	1,5	0,0052	0,08
0,5	2	0,0070	0,075
2	4	0,0140	0,325
3	7	0,0245	0,45
3	10	0,0349	0,49
3	13	0,0454	0,465
9	22	0,0769	1,35
9	31	0,1083	1,3

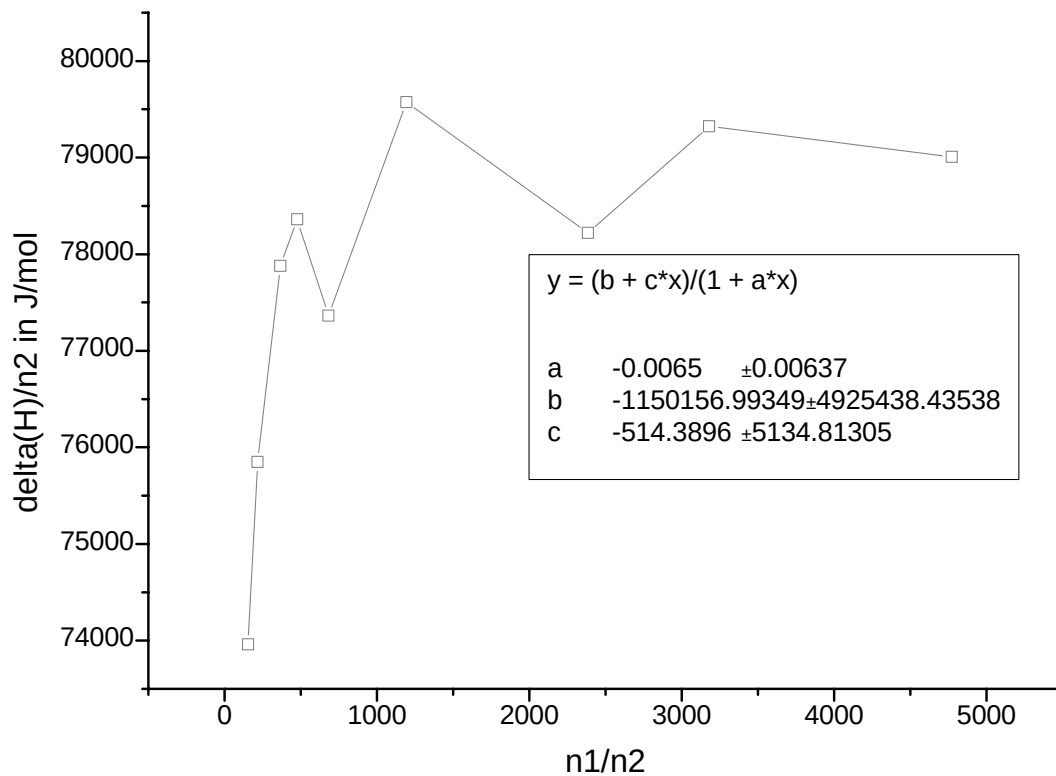
C	Q pro Zugabe	$\sum Q$	$\frac{\sum Q}{\sum n_2} = \frac{\Delta H}{n_2}$	$\frac{n_1}{\sum n_2} = \frac{n_1}{n_2}$
1747,24	276,06	276,06	79006,73	4770,79
1746,08	139,69	415,75	79322,39	3180,52
1744,92	130,87	546,62	78218,49	2385,39
1740,28	565,59	1112,21	79575,87	1192,70
1733,32	779,99	1892,20	77361,42	681,54
1726,36	845,92	2738,12	78362,28	477,08
1719,4	799,52	3537,64	77879,82	366,98
1698,52	2293,00	5830,64	75848,72	216,85
1677,64	2180,93	8011,58	73962,35	153,90

Nun werden wieder die Fehler für $\frac{\Delta H}{n_2}$ und $\frac{n_1}{n_2}$ betrachtet, dies wird analog zu 4.2.1 durchgeführt, jedoch ist der größte Fehler für C diesmal 41,76 J/K.

m_{gesamt}	ΔT_{gesamt}	C	ΔC	Δm_{gesamt}	$\Delta \Delta T_{\text{gesamt}}$
1	0,158	1747,24	41,76	0,01	0,01
1,5	0,238	1746,08	41,76	0,02	0,02
2	0,313	1744,92	41,76	0,03	0,03
4	0,638	1740,28	41,76	0,04	0,04
7	1,088	1733,32	41,76	0,05	0,05
10	1,578	1726,36	41,76	0,06	0,06
13	2,043	1719,4	41,76	0,07	0,07
22	3,393	1698,52	41,76	0,08	0,08
31	4,693	1677,64	41,76	0,09	0,09

$\frac{\Delta H}{n_2}$	$\Delta\left(\frac{\Delta H}{n_2}\right)$	$\frac{n_1}{n_2}$	$\Delta\left(\frac{n_1}{n_2}\right)$
79006,73	5402,22	4770,79	48,03
79322,39	7006,38	3180,52	42,56
78218,49	7807,79	2385,39	35,88
79575,87	5390,74	1192,70	12,01
77361,42	4037,70	681,54	4,93
78362,28	3543,84	477,08	2,92
77879,82	3273,81	366,98	2,02
75848,72	2567,88	216,85	0,83
73962,35	2293,28	153,90	0,48





Origin malt keinen Fit durch die Werte, da unsere Werte nicht streng monoton wachsend sind. Die Fitparameter berechnet das Programm jedoch dennoch.

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left(\frac{-1150156.99 - 514.39 \cdot x}{1 - 0.0065 \cdot x} \right) = 79136,92 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Die erste Lösungsenthalpie beträgt demnach +79,14 kJ/mol.

4.3. Betrachtung der durch die Messung erhaltenen Ergebnisse / Diskussion der Fehler

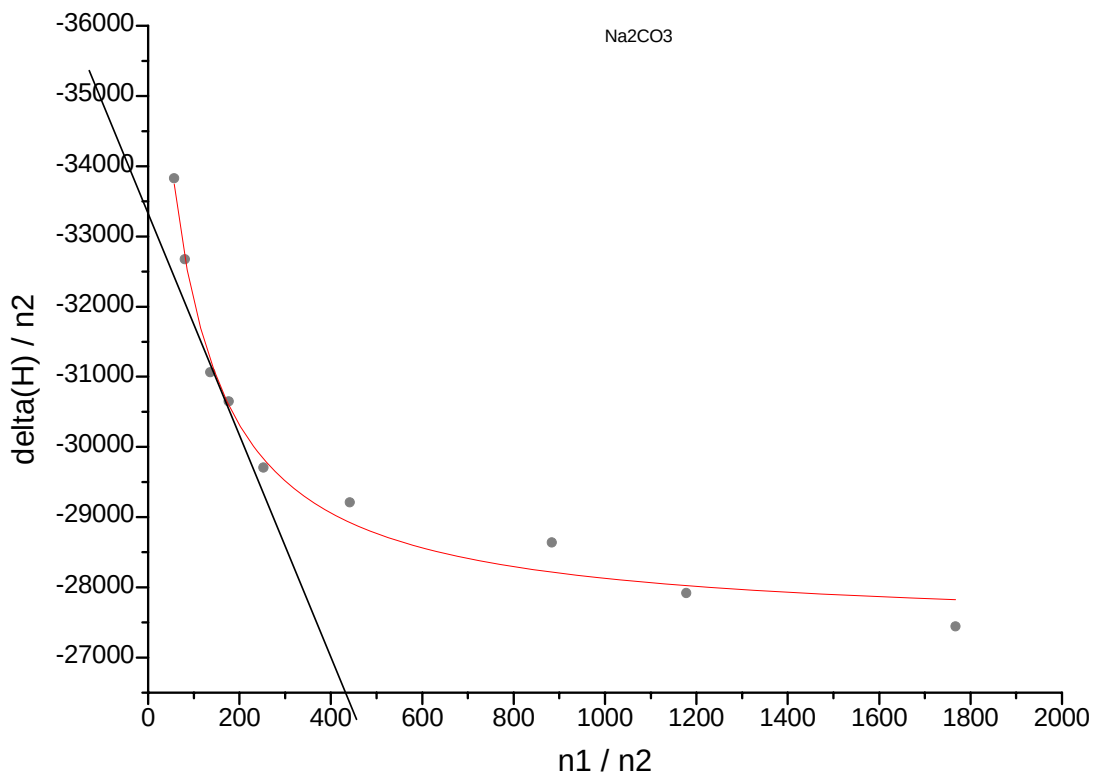
Der Atkins gibt die erste molare Lösungsenthalpie von Na_2CO_3 mit -26,7 kJ/mol an. Der von uns durch Extrapolation erhaltene Wert von -27,4 kJ/mol weicht vom Literaturwert um 2,6 % ab, die Messung war also ganz in Ordnung. Zu $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ wurde kein Literaturwert gefunden. Der Graph zeigt jedoch, dass die Messung nicht einwandfrei verlaufen war. Dies könnte eventuell an dem inhomogenen Charakter der Substanz liegen, die im Entnahmegefäß teilweise verklumpt und teilweise pulvrig vorlag. Aber auch die in 5.3. betrachteten Fehler können natürlich für die „unschöne“ Kurve verantwortlich sein.

5.Beantwortung der Zusatzaufgaben

5.1.Bestimmen sie aus ihrer graphischen Auswertung die differentielle Lösungs- und Verdünnungsenthalpie von Na_2CO_3 bei 110 mmol.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 16,667 \text{ mol}; n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,110 \text{ mol}$$

$$\rightarrow n_1/n_2 = 151,518$$



Nach Auswertung ergibt sich die differentielle Lösungsenthalpie aus dem Achsenabschnitt der an den Punkt angelegten Tangente mit ca. -33.320 J/mol , die differentielle Lösungsenthalpie aus der Steigung der Tangente mit $(-33.320 - (-26.500)) / (0 - 431) \text{ J/mol} = 15,82 \text{ J/mol}$.

5.2.Berechnen Sie die Energie, die bei hoher Verdünnung bei Anlagerung von 10 Wassermolekülen an Na_2CO_3 frei wird.

Die Hydratationsenthalpie ergibt sich als Differenz der beiden ersten Lösungsenthalpien.

$$- 27.401,92 \text{ J/mol} - 79.136,92 \text{ J/mol} = -106.538,84 \text{ J/mol} = -106,54 \text{ kJ/mol}$$

Die Hydratationsenthalpie von Na_2CO_3 beträgt ca. $-106,54 \text{ kJ/mol}$.

5.3. Welchen systematischen Fehler begeht man bei der Bestimmung der Lösungswärmen? Wie könnte man diesen Fehler umgehen?

Durch die Einsetzung des Trichters ist die Apparatur nicht mehr vollständig isoliert. Würde man statt dieser Apparatur ein adiabatisches Kalorimeter verwenden, könnte man diese Fehlerquelle minimieren. Des weiteren steht das Salz nach dem Abwiegen noch in Kontakt mit der Luft. Dadurch können über die Luftfeuchtigkeit schon teile des Salzes in hydratisierter Form vorliegen und die Wärmetönung der Messung verfälschen. Dies könnte man umgehen, wenn man das Salz für die Zeit nach des Abwiegens noch in einen Exikator stellen würde.

6. Erklärung

Wir erklären, dass wir den gesamten Versuch selbst durchgeführt, die angegebenen Messdaten selbst gemessen und das Protokoll nur unter Anwendung der angegebenen Quellen selbst geschrieben haben.

Armin Melnyk

Oliver Clemens

7. Quellen

- Atkins, Physikalische Chemie, 3. Auflage
- Praktikumsskript Wintersemester 04/05
- Protokoll zum Versuch B1 von Martin Becker und Stefan Sticher, SS 2003

8. Zur Auswertung benutzte Computerprogramme

- Origin 7.5
- Microsoft Excel, Microsoft Word
- Derive 5

Versuch Nr. 4: Messung von Reaktionswärmen im adiabatischen Bombenkalorimeter
28.10.2004, Gruppe 17, Armin Melnyk & Oliver Clemens

***Versuch Nr.4:* Messung von Reaktionswärmen im adiabatischen Bombenkalorimeter**

Gruppe 17

Armin Melnyk (250 09 27)

&

Oliver Clemens (250 16 95)



Durchgeführt am 28.10.2004
Betreuer: Uwe Beister

Versuch Nr. 4: Messung von Reaktionswärmen im adiabatischen Bombenkalorimeter

28.10.2004, Gruppe 17, Armin Melnyk & Oliver Clemens

1. Einleitung / Theoretische Hintergründe

In der Praxis ist es wichtig die Reaktionsenthalpien verschiedener Reaktionen zu kennen. Eine direkte Bestimmung dieser Energie ist jedoch nicht möglich. Man macht sich daher die durch die Reaktion hervorgerufene Temperaturerhöhung in der Umgebung zu Nutze und rechnet auf die Reaktionsenthalpie. Eine auf diesem Prinzip beruhende Apparatur ist das adiabatische Bombenkalorimeter. Die endgültige Berechnung wird über mehrere Zwischenschritte realisiert. Als erstes muss man die Kalorimeterkonstante der Apparatur bestimmen. Dazu verbrennt man eine Substanz, deren Reaktionswärme bekannt ist.

$$Q' = C \cdot \Delta T \Leftrightarrow C = \frac{Q'}{\Delta T}$$

Q' := Reaktionswärme ergibt sich aus $Q_{\text{Substanz}} + Q_{\text{Bindfaden}}$

C := Kalorimeterkonstante, Wärmekapazität des Kalorimeters

ΔT := gemessene Temperaturzunahme

Die Formel besagt also, dass sich bei einer zugeführten Wärmemenge Q' die Temperatur um $\Delta T = T_{\text{Ende}} - T_{\text{Start}}$. Nach dem Verbrennen der „Eichsubstanz“ wird die Substanz unbekannter Verbrennungswärme verbrannt. Man ermittelt abermals die resultierende Temperaturdifferenz und berechnet über $Q = C \cdot \Delta T$ die Reaktionswärme. Diese ist jedoch nicht der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ gleich zu setzen. Diese ergibt sich definitionsgemäß aus

$$\Delta_R H = \Delta U + p \cdot V = Q + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$\Delta n = n_{\text{gasförmig, nach der Reaktion}} - n_{\text{gasförmig, vor der Reaktion}}$, da die flüssigen und festen

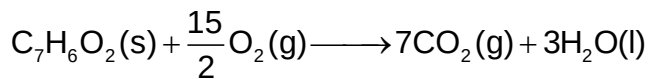
Reaktionsteilnehmer volumenmäßig vernachlässigt werden können.

Den beiden Verbrennungen liegen folgende Reaktionsgleichungen zu Grunde:

Versuch Nr. 4: Messung von Reaktionswärmen im adiabatischen Bombenkalorimeter

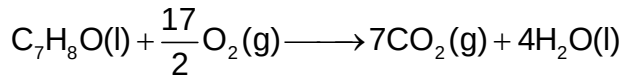
28.10.2004, Gruppe 17, Armin Melnyk & Oliver Clemens

Benzoessäure :



$$\Delta n = 7 - \frac{15}{2} = -0,5$$

Benzylalkohol :



$$\Delta n = 7 - \frac{17}{2} = -1,5$$

ΔU bezeichnet die Änderung der Inneren Energie und ist, bedingt durch den Versuchsaufbau, mit Q ($Q < 0$, da exotherm) gleichzusetzen. Auf den Aufbau soll aber im Folgenden noch eingegangen werden.

$$\Delta_R H = Q + p \cdot v$$

$$R = \text{Gaskonstante} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}; T = 298 \text{ K}$$

2. Versuchsaufbau, Eigenschaften der Apparatur und Durchführung

Abbildung 1: Aufbau der Apparatur



Versuch Nr. 4: Messung von Reaktionswärmen im adiabatischen Bombenkalorimeter

28.10.2004, Gruppe 17, Armin Melnyk & Oliver Clemens

Abbildung 2: Innerer Aufbau der Kalorimeterbombe



Versuch Nr. 4: Messung von Reaktionswärmen im adiabatischen Bombenkalorimeter

28.10.2004, Gruppe 17, Armin Melnyk & Oliver Clemens

Die jeweilige Substanz wurde abgewogen und in den Glastiegel (2) gefüllt, dieser wurde in die Einhängenvorrichtung (6) gehängt. An den

Zünddraht (5) wurde ein Baumwollfaden der Verbrennungswärme

$50 \frac{\text{J}}{\text{Faden}}$ geknüpft, der mit der Substanz in Kontakt stand. Danach wurde

der Deckel (4) in den Bombenkörper (3) gesteckt und dieser mit der

Überwurfmutter (1) handfest verschlossen. Der nun verschlossene

Bombenkörper wurde wie in Abbildung 1 zu sehen in die Apparatur

eingesteckt. Auf dem Bild nicht zu sehen ist der Computer, der mit dem

Kalorimeter verbunden war und über den dieses auch bedient werden

musste. Nach Start des Versuchs und Eingabe der Masse der

abgewogenen Substanz tauchte die Kalorimeterbombe automatisch in

das Wasserbad ein, die Versuchsanordnung war als adiabatisch (weder

Energie- noch Stofftransport) zu betrachten. Im Adiabatischen Mantel

des Wasserbads ist ein Temperaturfühler eingebaut, ein zweiter

Temperaturfühler taucht in das Wasserbad selbst. Besteht nun auch nur

ein geringster Temperaturunterschied zwischen Wasserbad und Mantel

wird die Temperatur der Wand über eine Heizung automatisch der

Temperatur des Wasserbades angepasst. Ein Wärmetransport von

Wand zu Wasser bzw. umgekehrt ist damit nicht möglich und das

System ist adiabatisch zu betrachten und nahezu perfekt isoliert. Die

Bombe selbst ist aus robustem Stahl und isochor („volumengleich“). Dies

hat den Vorteil, dass keine Volumenarbeit verrichtet wird, die

abgegebene Wärme entspricht der Änderung der Inneren Energie

($\Delta_R U = Q$).

Der weitere Versuch lief automatisch ab. Das Kalorimeter füllte die

Bombe mit Sauerstoff ($p = 30 \text{ bar}$) und temperierte das Wasser zu

Beginn des Versuchs auf 29°C . Es zündete nach „Klick auf Start“ das

Versuch Nr. 4: Messung von Reaktionswärmen im adiabatischen Bombenkalorimeter

28.10.2004, Gruppe 17, Armin Melnyk & Oliver Clemens

Bombeninnere, verbrannte damit die Benzoesäure (bzw. den Benzylalkohol), temperierte den „Adiabatischen Mantel“, maß den auftretenden Temperaturunterschied des Wasserbades und „spuckte“ die Werte (Wärmekapazität des Kalorimeters, Temperaturdifferenz).

3. Auswertung der Messdaten

3.1. Aus der Messung erhaltene Daten, Berechnung der Verbrennungswärme der beiden Verbindungen

Folgende Daten gab der Computer nach der Durchführung des Versuches aus:

Wärmekapazität des Kalorimeters $C = 10.500,0 \text{ J/K}$

	Benzoessäure	Benzylalkohol
Einwaage / Volumen	$0,445 \pm 0,001\text{g}$	$0,5 \pm 0,01\text{ml}$
Temperaturerhöhung	$1,3282 \pm 0,0001\text{K}$	$1,8276 \pm 0,0001\text{K}$
$H_0 = \Delta_R H$	$-30.387,0 \text{ J/g}$	$-36.323,4 \text{ J/g}$

Als Fremdenergie für den Zündfaden wurden von uns 50 J/Faden angegeben, das Gerät setzte noch eine zusätzliche Zündenergie von 70 J hinzu. Die erhaltenen Reaktionsenthalpien lassen sich durch Multiplikation mit der Molaren Masse in die Molaren Reaktionsenthalpien umrechnen.

	Benzoessäure	Benzylalkohol
H_0 in kJ/g	$-30,3870$	$-36,3234$
Molare Masse in g/mol	$122,13$	$108,15$
H_0 in kJ/mol	$-3711,1643$	$-3928,3757$
H_0 in kcal/mol	$-889,9675$	$-942,0565$

Versuch Nr. 4: Messung von Reaktionswärmen im adiabatischen Bombenkalorimeter

28.10.2004, Gruppe 17, Armin Melnyk & Oliver Clemens

Die Molare Verbrennungswärme Q_m ergibt sich über folgende Gleichung:

$$Q = Q_m \cdot n + Q_{\text{fremd}} = C \cdot \Delta T$$

$$\Rightarrow Q_m = (C \cdot \Delta T - Q_{\text{fremd}}) \cdot \frac{M}{m} = (C \cdot \Delta T - Q_{\text{fremd}}) \cdot \frac{M}{\rho \cdot V}$$

$$Q_{\text{fremd}} = Q_{\text{Bindfaden}} + Q_{\text{Zündung}} = 120 \text{ J}$$

$$Q_m(\text{Benzoessäure}) = (10.500 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 1,3282 \text{ K} - 120 \text{ J}) \cdot \frac{122,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,445 \text{ g}} = 3794,57 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 909,97 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$Q_m(\text{Benzylalkohol}) = (10.500 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 1,8276 \text{ K} - 120 \text{ J}) \cdot \frac{108,15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,525 \text{ g}} = 3928,38 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 942,06 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Als Fehler für die Q_m Werte ergeben sich:

$$\begin{aligned} \Delta Q_m(\text{Benzoessäure}) &= \sqrt{(C \cdot \frac{M}{m} \cdot \Delta \Delta T)^2 + (- (C \cdot \Delta T - Q_{\text{fremd}}) \cdot \frac{M}{m^2} \cdot \Delta m)^2} \\ &= 8527,11 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 8,53 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 2,04 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta Q_m(\text{Benzylalkohol}) &= \sqrt{(C \cdot \frac{M}{\rho \cdot V} \cdot \Delta \Delta T)^2 + (- (C \cdot \Delta T - Q_{\text{fremd}}) \cdot \frac{M}{\rho \cdot V^2} \cdot \Delta V)^2} \\ &= 78567,87 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 78,57 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 18,84 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Bedeutet als relative Fehler :

$$\frac{\Delta Q_m}{Q_m}(\text{Benzoessäure}) = \frac{8,53}{3794,57} = 0,22\%$$

$$\frac{\Delta Q_m}{Q_m}(\text{Benzylalkohol}) = \frac{78,57}{3928,38} = 2,00\%$$

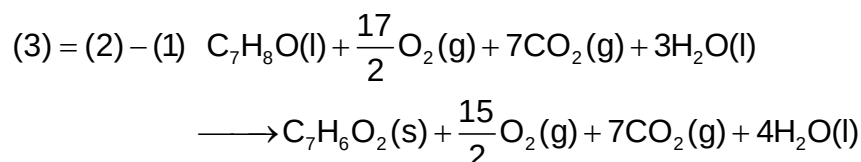
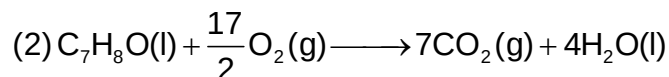
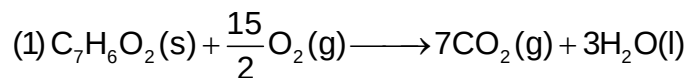
$$Q_m(\text{Benzoessäure}) = 3794,57 \pm 8,53 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 909,97 \pm 2,04 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$Q_m(\text{Benzylalkohol}) = 3928,38 \pm 78,57 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 942,06 \pm 18,84 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

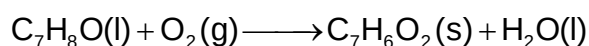
Versuch Nr. 4: Messung von Reaktionswärmen im adiabatischen Bombenkalorimeter

28.10.2004, Gruppe 17, Armin Melnyk & Oliver Clemens

3.2 Berechnung der Reaktionsenthalpie der Oxidation von Benzylalkohol zu Benzoesäure



vereinfacht:



Daraus ergibt sich für die Berechnung der Reaktionsenthalpie

$$\Delta_{\text{R}}H(3) = \Delta_{\text{R}}H(2) - \Delta_{\text{R}}H(1) = (-3928,3757 + 3711,1643) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -216,6114 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

3.3 Diskussion der Unterschiede in den Verbrennungswärmen der einzelnen Substanzen

Der Unterschied in den Beträgen der Verbrennungsenthalpien/-wärmen von Benzoesäure und Benzylalkohol beruht darauf, dass die Benzoesäure bereits ein Sauerstoffatom mehr an sich gebunden hat als der Alkohol. Bei dieser Verbrennung wird jedoch die Energiefreisetzung durch die Spaltung der C-H bzw. C-C Bindungen und Neuknüpfung der C-O Bindung hervorgerufen. Eine C-O Bindung ist demnach energieärmer als eine C-H Bindung, so dass diese Energie bei der Reaktion nicht mehr freiwerden kann. Es müssen 7 C-C (3 C=C (vereinfacht, da im Benzol alle Bindungen gleichlang) + 4 C-C) Bindungen, 7 C-H und eine O-H Bindung beim Benzylalkohol gespalten werden.

$$\frac{216}{3928} \approx \frac{1}{18}$$

Versuch Nr. 4: Messung von Reaktionswärmen im adiabatischen Bombenkalorimeter

28.10.2004, Gruppe 17, Armin Melnyk & Oliver Clemens

Es müssen gleichzeitig 14 C=O Bindungen entstehen sowie 8 H-O Bindungen. Bei der Benzoesäure werden jedoch nur 13 C=O Bindungen neu geknüpft, was näherungsweise an das oben berechnete 1/18 an Minderenergiefreisetzung heranreicht.

4. Abschlussbetrachtung, Diskussion möglicher Fehlerquellen

Der durch die Messung erhaltene Wert für Benzoesäure weicht von dem im Atkins angegebenen Wert von -3228 kJ/mol um ca. 480 kJ/mol ab. Dies ist eine doch beachtlich starke Abweichung und würde einen Fehler von knapp 15% bedeuten. Für Benzylalkohol wurde in der Literatur kein Wert gefunden, der Wert scheint mit knapp -3900 kJ/mol in Angesicht der Betrachtung unter 3.3 jedoch auch wesentlich zu hoch zu sein. Wir möchten im Folgenden eventuelle Gründe für diese Abweichung präsentieren und einen alternativen Weg zur Berechnung der Reaktionsenthalpie präsentieren:

- Reinheit der Substanzen: Daraus sollte eigentlich keine Abweichung der Messung resultieren und wenn doch, dann eher in die andere Richtung. Es wäre möglich, dass der Alkohol bzw. die Säure mit Wasser leicht verunreinigt waren, daraus hätte jedoch eine geringere Verbrennungswärme/-enthalpie resultieren müssen.

- Die Benzoesäure wurde zu einer Tablette verpresst. Die Tablettenpresse befindet sich allerdings laut Praktikumsbetreuer Uwe Beister in einem „mangelhaften Zustand“ und hätte das Ergebnis ein wenig verfälschen können. Nach dem Pressen der Tablette war eine kleine metallische Einlagerung erkennbar, die im Folgenden Schritt mitgewogen wurde. Dies würde bedeuten, dass eine eigentlich geringere

Versuch Nr. 4: Messung von Reaktionswärmen im adiabatischen Bombenkalorimeter

28.10.2004, Gruppe 17, Armin Melnyk & Oliver Clemens

Masse an Benzoesäure für die hohe Enthalpie verantwortlich wäre – die Enthalpie wäre abzüglich des Metallgewichts noch ein wenig höher ausgefallen. Fraglich ist jedoch ob die Verbrennungswärme von z.B. Eisen, die wesentlich geringer ist als die der Benzoesäure, überhaupt zu einer stärker exothermen Reaktion führen kann. War das Metall in der Presse mit der Zeit schon oxidiert, so hätte sich sogar ein noch höherer Wert für die Verbrennungswärme ergeben müssen, da $\Delta_R H \sim \frac{1}{m}$. Auch ist fraglich, ob die Zündenergie bzw. die durch die Verbrennung hervorgerufene Wärme ausgereicht hätte, um das Metall, so es denn nicht oxidisch vorlag, zu oxidieren.

- Ein weitere Fehlerquelle liegt in der möglicherweise unvollständig abgelaufenen Verbrennung. Nach Durchführung des Versuches schlug sich im Glastiegel, sowohl bei Verbrennung der Benzoesäure als auch des Benzylalkohols, ein schwarzer fester Rest nieder, der höchstwahrscheinlich aus Kohlenstoff bestand. Dies würde jedoch wiederum bedeuten, dass die Verbrennung nicht vollständig ablief, und die Verbrennungsenthalpie hätte abermals eher geringer ausfallen müssen, da der Kohlenstoff auf einem energetisch höheren Niveau liegt als CO_2 .

- Auch zu beachten ist, dass bei der Verbrennung CO_2 und H_2O entsteht, und die Lösung des CO_2 in Wasser exotherm verläuft.

Betrachtet man allerdings die Tatsache, dass $K_{\text{solv}} = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{CO}_2(\text{g})]} \approx 100$ ist,

lässt sich wiederum anzweifeln, ob dieser Vorgang tatsächlich die Verbrennungsenthalpie in einem solch deutlichen Maße in die Höhe „geschraubt“ hätte.

Versuch Nr. 4: Messung von Reaktionswärmern im adiabatischen Bombenkalorimeter

28.10.2004, Gruppe 17, Armin Melnyk & Oliver Clemens

- Eine wie wir denken weitaus wahrscheinlichere Fehlerquelle ist eine fehlerhafte Eichung der Apparatur. Die Kalorimeterkonstante könnte eventuell falsch gewählt worden sein. Benzoessäure wird in der Praxis oftmals zur Eichung von Kalorimetern verwendet, weil sie in der Regel recht zuverlässige Ergebnisse liefert. So ergäbe sich durch Eichung mit der Benzoessäure eine Kalorimeterkonstante von

$$C = \frac{\text{Brennwert}_{\text{Benzoessäure}} \cdot m_{\text{Benzoessäure}} + \text{Zündenergie} + \text{Verbrennungsenergie}_{\text{Faden}}}{\Delta T}$$
$$= \frac{6320 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \cdot 4,17 \frac{\text{J}}{\text{cal}} \cdot 0,445 \text{ g} + 70 \text{ J} + 50 \text{ J}}{1,3282 \text{ K}} = 8920 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Berechnet man nun weiter mit diesem Wert und der Temperaturerhöhung die Verbrennungsenthalpie von Benzylalkohol, so erhält man

$$\Delta_R H(\text{Benzylalkohol}) = -C \cdot \Delta T + 120 \text{ J} + \Delta n \cdot R \cdot T$$
$$= (-8920 \cdot 1,8276 \text{ J} + 120 \text{ J}) \cdot \frac{108,15}{0,525 \text{ mol}} - 1,5 \cdot 8,314 \cdot 298 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$
$$= -3.337,25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

und für die Benzoessäure ein Wert von ca. $-3218 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, was mit dem Literaturwert aus dem Atkins sehr gut übereinstimmt (Abweichung ca. 0,3%). Da für Benzylalkohol kein Literaturwert gefunden wurde, können wir das Ergebnis leider nicht vergleichen, wir denken jedoch, dass dieser Wert eine geringere Abweichung als die vom Gerät angegebenen $-3928,38 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bedeuten würde.

Versuch Nr. 4: Messung von Reaktionswärmen im adiabatischen Bombenkalorimeter

28.10.2004, Gruppe 17, Armin Melnyk & Oliver Clemens

5. Erklärung

Wir erklären, dass wir den Versuch selbst durchgeführt haben, die angegebenen Messdaten selbst gemessen haben, und das Protokoll nur unter Anwendung der angegebenen Quellen selbst geschrieben haben.

Armin Melnyk

Oliver Clemens

6. Quellen

- 1.) Praktikumsskript Wintersemester 2004/2005
- 2.) Peter W. Atkins, „Physikalische Chemie“ 4. Auflage
- 3.) Gerd Wedler, „Physikalische Chemie“ 5. Auflage
- 4.) Protokoll zum Versuch „Messung von Reaktionswärmen im adiabatischen Kalorimeter“ von Martin Becker und Stefan Sticher (15.05.03)

***Versuch Nr.6:* Bestimmung der Adsorptionsisotherme**

Gruppe 17

Armin Melnyk (250 09 27)

&

Oliver Clemens (250 16 95)



Durchgeführt am 04.11.2004
Betreuer: Abu Assaduzzaman

1. Abstract

Im durchgeführten Versuch sollte die Adsorption von Essigsäure an Aktivkohle bei 0°C (in Eiswasser) und bei 22°C bestimmt werden. Dazu wurden Essigsäurelösungen unterschiedlicher bekannter Konzentration zu je 100 ml hergestellt und mit je 2 g Aktivkohle versetzt. Danach wurde ca. 15 Minuten gewartet bis sich ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht eingestellt hatte. Die Kohle wurde abfiltriert und die Konzentration der Essigsäure via Titration bestimmt. Diese entspricht der Gleichgewichtskonzentration. Im Folgenden wurde aus den bekannten eingesetzten Volumina und Massen sowie aus den Konzentrationen der Essigsäure vor und nach der Adsorption die adsorbierte Menge Essigsäure in mol pro Gramm Aktivkohle berechnet. Diese wurde dann in einem log-log-Plot gegen die Gleichgewichtskonzentration aufgetragen. Aus dem Plot lassen sich dann die Konstanten für die Freundlich-Isotherme ablesen.

Die durch die Messung erhaltenen Werte:

Temperatur	k	n
0°C	$4,389 \pm 0,295$	$0,4993 \pm 0,0235$
22°C	$3,393 \pm 0,155$	$0,5279 \pm 0,016$

2. Theoretische Grundlagen

Unter Adsorption versteht man die Bindung bzw. Anlagerung eines Teilchens an eine Oberfläche. Man unterscheidet dabei zwei Arten der Adsorption:

- Bei der Physisorption wird das Adsorbat (der zu adsorbierende Stoff) nur via van-der-Waals-Kräfte an das Adsorbens gebunden. Da die Bindung an die Oberfläche also nur über Massenanziehung erfolgt ist auch eine Adsorption in mehreren Schichten möglich. Für die Chemisorption genügen Aktivierungsenergien um die 20 kJ/mol.
- Bei der Chemisorption wird das Adsorbat über kovalente bzw. ionische Bindungen an das Adsorbens gebunden. Es werden also elektronische Bindungen zwischen den Stoffen hergestellt, eine Adsorption in mehreren Schichten ist daher eher unwahrscheinlich. Durch die chemische Bindung liegen die Aktivierungsenergien mit ca. 200 kJ/mol jedoch wesentlich höher.

Die Adsorption ist vor allem abhängig von der Temperatur. Dies wird einem klar, wenn man sich vorstellt, dass die Teilchen bei einer höheren Temperatur stärker schwingen und sich somit leichter wieder von der

Oberfläche lösen können. Es ist daher wichtig, den Versuch unter isothermen Bedingungen durchzuführen. Auch wichtig ist zu warten bis sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption eingestellt hat. Zur Beschreibung der durch den Versuch erhaltenen Daten soll eine Isotherme nach Freundlich benutzt werden. Diese ist aus empirischen Erkenntnissen entstanden und kann daher nicht hergeleitet werden. Die Freundlich-Isotherme hat folgende Form:

$$a = k \cdot c^n$$

Dabei ist a die adsorbierte Menge an Stoff in mol pro Gramm Adsorbens, c die Konzentration der Adsorbat-Lösung im Gleichgewicht, k und n sind empirische Konstanten.

Ziel war es, diese Konstanten zu bestimmen.

3.Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

(Berechnungen der angegebenen Größen und verw. Formeln folgen in 4.)

Als erstes musste der Faktor unserer Essigsäure via Titration mit 0,1 mol/l Natronlauge (f=1,000) bestimmt werden. Dazu wurde die Essigsäure im Verhältnis 1:3 mit destilliertem Wasser verdünnt und titriert.



Abbildung 1: Titrier-Büretten

Der Faktor der Lösung ergibt sich aus

$$f = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot f(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HAc}) \cdot c(\text{HAc})}$$

Für den Faktor der Essigsäure ergab sich ein Wert von 1,005.

$c(\text{NaOH})$ = Konzentration der Natronlauge

$V(\text{NaOH})$ = verbrauchtes Volumen an Natronlauge bei der Titration

$f(\text{NaOH})$ = Faktor Natronlauge (bekannt)

$V(\text{HAc})$ = zum Titrieren entnommenes Volumen an Natronlauge

$c(\text{HAc})$ = Konzentration der Essigsäure laut Flasche

Im folgenden wurden nun jeweils 2 Essigsäure-Lösungen folgender Konzentrationen hergestellt (eine für 22°C- und eine für 0°C-Messung).

Lösung	$V(\text{HAc})$	$V(\text{H}_2\text{O})$	$c(\text{HAc})$ vorher
1	5	95	0,0201
2	10	90	0,0402
3	20	80	0,0804
4	40	60	0,1608

5	65	35	0,2613
6	100	0	0,4020

Die Lösungen wurden dann mit ca. 2 g Aktivkohle (genaue Werte bei den Berechnungen in 4.), die man zuvor auf einer Digitalwaage abgewogen hatte) versetzt und 15 Minuten geschüttelt. Danach wurde die Aktivkohle abfiltriert und die Gleichgewichts-Konzentration der Essigsäure via Titration (pro Lösung 2 Titrationsen und anschließende Mittelwert-Bildung) bestimmt. Dabei wurden von den entsprechenden Lösungen folgende Mengen titriert:

Lösung	Titrationvolumen in ml
1	25
2	25
3	10
4	10
5	5
6	5



Abbildung 2: Aufbau der Titriervorrichtung

Die 6 Lösungen für die Adsorptionsisothermen-Bestimmung bei 0°C wurden beim Schütteln in Eiswasser gebadet in diesem dann stehen gelassen und erst als zweites bearbeitet, weil bei niedrigeren Temperaturen eine längere Zeit zur Einstellung des Gleichgewichts notwendig ist.



Abbildung 3: Aktivkohle in Essigsäure in Eiswasser

Aus dem Verbrauch der bei der Konzentration verbrauchten Natronlauge wurde dann die Gleichgewichtskonzentration bestimmt. Die Menge der adsorbierten Essigsäure berechnet sich dann wie folgt:

$$n(\text{HAc})_{\text{adsorbiert}} = (c(\text{HAc})_{\text{vorher}} - c(\text{HAc})_{\text{GGW}}) \cdot V(\text{HAc})_{\text{verwendet}}$$

$V(\text{HAc})$ war in diesem Fall immer 100 ml

Dividiert man nun die adsorbierte Menge Essigsäure durch die jeweils eingesetzte Menge an Aktivkohle in g, so erhält man

$$a = \frac{n(\text{HAc})_{\text{adsorbiert}}}{m_{\text{Aktivkohle}}} \quad \text{in mol / g .}$$

4.Auswertung der im Versuch erhaltenen Messdaten

4.1.Bestimmung des Faktors der Essigsäure

Der Faktor der Essigsäure ergibt sich wie folgt

$$f = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot f(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HAc}) \cdot c(\text{HAc})}$$

$$f(\text{NaOH}) = 1,000$$

ml H ₂ O	ml HAC	ml NAOH	c (HAc)	f (HAc)
15,000	5,100	20,300	0,398	0,995
15,000	5,000	20,300	0,406	1,015
			Mittelwert f	1,005

Der Faktor der Essigsäure ist

$$f(\text{HAc}) = 1,005$$

4.2.Herstellung der Essigsäurelösungen verschiedener Konzentration

Die Konzentrationen der hergestellten Lösungen ergeben sich wie folgt

$$c(\text{Lösung } x) = \frac{c(\text{HAc}) \cdot f(\text{HAc}) \cdot V(\text{HAc})}{(V(\text{HAc}) + V(\text{H}_2\text{O}))}$$

$$c(\text{HAc}) = 0,4 \text{ mol/l}; f(\text{HAc}) = 1,005$$

Wir verwendeten für beide Versuchsreihen die gleichen Volumina.

Lösung	V(Hac)	V(H ₂ O)	c(HAc) vorher
1	5	95	0,020
2	10	90	0,040
3	20	80	0,080
4	40	60	0,161
5	65	35	0,261
6	100	0	0,402

4.3. Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen der Essigsäure

4.3.1. Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen der Essigsäure bei 22°C

Die Gleichgewichtskonzentration ($c(\text{HAc})_{\text{nachher}}$) ergibt sich wie folgt:

$$c(\text{HAc})_{\text{nachher}} = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot f(\text{NaOH})}{V_{\text{titriert}}}$$

V_{titriert} bezeichnet das Volumen, das von uns per Pipette eingesaugt und danach titriert wurde.

Da 2 Titrationen pro Lösung durchgeführt werden wird noch aus den beiden errechneten Konzentrationen der Mittelwert gebildet.

Lsg.	V_{titriert} in ml	Verbrauch NaOH 1 in ml	Verbrauch NaOH 2 in ml	$c(\text{HAc})_{\text{nachher 1}}$ in mol/l	$c(\text{HAc})_{\text{nachher 2}}$ in mol/l	Mittelwert $c(\text{HAc})_{\text{nachher}}$ in mol/l
1	25	2,800	2,900	0,011	0,012	0,011
2	25	6,600	6,650	0,026	0,027	0,027
3	10	6,000	6,200	0,060	0,062	0,061
4	10	12,800	12,850	0,128	0,129	0,128
5	5	10,950	11,000	0,219	0,220	0,220
6	5	17,400	17,600	0,348	0,352	0,350

4.3.2. Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration der Essigsäure bei 0°C

Die Berechnung verläuft analog zu 4.3.1.

Lsg.	V_{titriert} in ml	Verbrauch NaOH 1 in ml	Verbrauch NaOH 2 in ml	$c(\text{HAc})_{\text{nachher 1}}$ in mol/l	$c(\text{HAc})_{\text{nachher 2}}$ in mol/l	Mittelwert $c(\text{HAc})_{\text{nachher}}$ in mol/l
1	25	2,800	2,900	0,011	0,012	0,011
2	25	6,300	6,400	0,025	0,026	0,025
3	10	5,800	5,85	0,058	0,059	0,058
4	10	12,700	12,700	0,127	0,127	0,127
5	5	11,100	11,100	0,222	0,222	0,222
6	5	17,600	17,600	0,352	0,352	0,352

4.4. Bestimmung der absorbierten Menge an Essigsäure pro Gramm Aktivkohle

4.4.1. Bestimmung der adsorbierten Menge an Essigsäure pro Gramm Aktivkohle bei 22°C

Die adsorbierte Menge an Essigsäure pro Gramm Aktivkohle ergibt sich wie folgt:

$$a = \frac{[c(\text{HAc})_{\text{vorher}} - c(\text{HAc})_{\text{nachher}}] \cdot V_{\text{verwendete Essigsäure}}}{m_{\text{Aktivkohle}}}$$

$$V_{\text{verwendete Essigsäure}} = 0,1 \text{ l}$$

Lsg.	C _{vorher} in mol/l	C _{nachher} in mol/l	m _{Aktivkohle} in g	a in mmol/g
1	0,020	0,011	1,998	0,435
2	0,040	0,027	1,995	0,687
3	0,080	0,061	2,000	0,970
4	0,161	0,128	2,006	1,623
5	0,261	0,220	2,001	2,090
6	0,402	0,350	2,004	2,596

4.4.2. Bestimmung der adsorbierten Menge an Essigsäure pro Gramm Aktivkohle bei 0°C

Die Berechnung erfolgt wie in 4.4.1.

Lsg.	C _{vorher} in mol/l	C _{nachher} in mol/l	m _{Aktivkohle} in g	a in mmol/g
1	0,020	0,011	1,994	0,436
2	0,040	0,025	2,009	0,737
3	0,080	0,058	2,003	1,106
4	0,161	0,127	2,006	1,685
5	0,261	0,222	1,995	1,971
6	0,402	0,352	1,995	2,507

4.5. Fehlerrechnung

Um nun a gegen c_{GGW} (c_{nachher}) (bzw. ln(a) gegen ln(c)) mit Fehlerbalken auftragen zu können, ist eine Fehlerrechnung unabkömmlich.

4.5.1. Berechnung der Fehler für $c(\text{HAc})_{\text{GGW}}$ bzw. $\ln(c(\text{HAc})_{\text{GGW}})$

$$c(\text{HAc})_{\text{GGW}} = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot f(\text{NaOH})}{V_{\text{titriert}}}$$

$$\Delta V(\text{NaOH}) = |(V_1 - V_2) : 2|$$

$$\Delta V_{\text{titriert}} = 0,1 \text{ ml (mit Pipette pipettiert)}$$

$$\Delta c(\text{HAc})_{\text{GGW}} = \sqrt{\left(\frac{c(\text{NaOH}) \cdot f(\text{NaOH})}{V_{\text{titriert}}} \cdot \Delta V(\text{NaOH}) \right)^2 + \left(\frac{V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot f(\text{NaOH})}{V_{\text{titriert}}^2} \cdot \Delta V_{\text{titriert}} \right)^2}$$

$$\Delta \ln(c) = \sqrt{\left(\frac{1}{c} \cdot \Delta c \right)^2}$$

4.5.1.1. Berechnung der Fehler für $c(\text{HAc})_{\text{GGW}}$ bzw. $\ln(c(\text{HAc})_{\text{GGW}})$ bei 22°C

Lsg	$c(\text{HAc})_{\text{GGW}}$ in mol/l	$V(\text{NaOH})_1$ in ml	$V(\text{NaOH})_2$ in ml	Mittelwert aus V_1 u. V_2	$\Delta V(\text{NaOH})$ in ml
1	0,011	2,800	2,900	2,850	0,05
2	0,027	6,600	6,650	6,625	0,025
3	0,061	6,000	6,200	6,100	0,1
4	0,128	12,800	12,850	12,825	0,025
5	0,220	10,950	11,000	10,975	0,025
6	0,350	17,400	17,600	17,500	0,1

V_{titriert} in ml	$\Delta V_{\text{titriert}}$ in l	$\Delta c(\text{HAc})_{\text{GGW}}$ in mol/l	Inc	$\Delta \ln(c)$
25,000000	0,100000	0,000205	-4,474142	0,017994
25,000000	0,100000	0,000146	-3,630611	0,005499
10,000000	0,100000	0,001171	-2,796881	0,019203
10,000000	0,100000	0,001307	-2,053774	0,010188
5,000000	0,100000	0,004418	-1,516403	0,020129
5,000000	0,100000	0,007280	-1,049822	0,020800

4.5.1.2. Berechnung der Fehler für $c(\text{HAc})_{\text{GGW}}$ bzw. $\ln(c(\text{HAc})_{\text{GGW}})$ bei 0°C

Lsg	$c(\text{HAc})_{\text{GGW}}$ in mol/l	$V(\text{NaOH})_1$ in ml	$V(\text{NaOH})_2$ in ml	Mittelwert aus V_1 u. V_2	$\Delta V(\text{NaOH})$ in ml
1	0,011	2,800	2,900	2,850	0,05
2	0,025	6,300	6,400	6,350	0,05
3	0,058	5,800	5,85	5,825	0,025
4	0,127	12,700	12,700	12,700	0
5	0,222	11,100	11,100	11,100	0
6	0,352	17,600	17,600	17,600	0

V_{titriert} in ml	$\Delta V_{\text{titriert}}$ in l	$\Delta c(\text{HAc})_{\text{GGW}}$ in mol/l	$\ln c$	$\Delta \ln(c)$
25,000000	0,100000	0,000205	-4,474142	0,017994
25,000000	0,100000	0,000224	-3,673006	0,008832
10,000000	0,100000	0,000634	-2,843011	0,010882
10,000000	0,100000	0,001270	-2,063568	0,010000
5,000000	0,100000	0,004440	-1,505078	0,020000
5,000000	0,100000	0,007040	-1,044124	0,020000

4.5.2. Berechnung der Fehler für a bzw. $\ln(a)$

4.5.2.1. Berechnung der Fehler für a bzw. $\ln(a)$ bei 22°C

$$a = \frac{n_{\text{vorher}} - n_{\text{nachher}}}{m_{\text{Kohle}}}$$

$$n_{\text{vorher}} = c_0(\text{HAc}) \cdot f(\text{HAc}) \cdot V(\text{HAc})_{\text{pipettiert}}$$

$$\Delta f = \frac{f_2 - f_1}{2} = 0,01$$

$$n_{\text{nachher}} = c_{\text{GGW}} \cdot V(\text{HAc} + \text{H}_2\text{O})$$

Δc_{GGW} , c_{GGW} wurde schon berechnet

$\Delta V(\text{HAc})_{\text{pipettiert}}$ ergibt sich aus der Anzahl der durchgeführten

Pipettierungen mal 0,1 ml (Fehler der Pipetten),

ebenso $\Delta V(\text{HAc} + \text{H}_2\text{O})$

$$a = \frac{c_0(\text{HAc}) \cdot f(\text{HAc}) \cdot V(\text{HAc})_{\text{pipettiert}} - c(\text{HAc})_{\text{GGW}} \cdot V(\text{HAc} + \text{H}_2\text{O})_{\text{pipettiert}}}{m_{\text{Kohle}}}$$

$$\Delta a = \sqrt{\left(\frac{c_0(\text{HAc}) \cdot V(\text{HAc})_{\text{pipettiert}}}{m_{\text{Kohle}}} \cdot \Delta f(\text{HAc}) \right)^2 + \left(\frac{c_0(\text{HAc}) \cdot f(\text{HAc})}{m_{\text{Kohle}}} \cdot \Delta V(\text{HAc})_{\text{pipettiert}} \right)^2 + \left(\frac{-V(\text{HAc} + \text{H}_2\text{O})_{\text{pipettiert}}}{m_{\text{Kohle}}} \cdot \Delta c(\text{HAc})_{\text{GGW}} \right)^2 + \left(\frac{-c(\text{HAc})_{\text{GGW}}}{m_{\text{Kohle}}} \cdot \Delta V(\text{HAc} + \text{H}_2\text{O})_{\text{pipettiert}} \right)^2 + \left(\frac{c_0(\text{HAc}) \cdot f(\text{HAc}) \cdot V(\text{HAc})_{\text{pipettiert}} - c(\text{HAc})_{\text{GGW}} \cdot V(\text{HAc} + \text{H}_2\text{O})_{\text{pipettiert}}}{m_{\text{Kohle}}^2} \cdot \Delta m_{\text{kohle}} \right)^2}$$

$$\Delta \ln a = \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a} \right)^2}$$

$c_0(\text{HAc})$ in mol/l	$V(\text{HAc})_{\text{pipettiert}}$ in L	Anzahl Pipp.	$\Delta V_{\text{pipettiert}}$ in L	$f(\text{HAc})$	$\Delta f(\text{HAc})$
0,4000	0,0050	1,0000	0,0001	1,0050	0,0100
0,4000	0,0100	1,0000	0,0001	1,0050	0,0100
0,4000	0,0200	1,0000	0,0001	1,0050	0,0100
0,4000	0,0400	2,0000	0,0002	1,0050	0,0100
0,4000	0,0650	3,0000	0,0003	1,0050	0,0100
0,4000	0,1000	1,0000	0,0001	1,0050	0,0100

$c(\text{HAc})_{\text{GGW}}$ in mol/l	$\Delta c(\text{HAc})_{\text{GGW}}$ in mol/l	$V(\text{HAc} + \text{H}_2\text{O})$ in L	Anzahl Pipp.	$\Delta V(\text{HAc} + \text{H}_2\text{O})$ in l	m_{Kohle} in g	Δm_{Kohle} in g
0,0114	0,0002	0,1000	5,0000	0,0005	1,9980	0,0010
0,0265	0,0001	0,1000	4,0000	0,0004	1,9950	0,0010
0,0610	0,0012	0,1000	4,0000	0,0004	2,0000	0,0010
0,1283	0,0013	0,1000	4,0000	0,0004	2,0060	0,0010
0,2195	0,0044	0,1000	6,0000	0,0006	2,0010	0,0010
0,3500	0,0073	0,1000	1,0000	0,0001	2,0040	0,0010

a in mol/g	Δa in mol/g	lna	$\Delta \ln(a)$
0,0004354	0,00002	-7,739	0,057
0,0006867	0,00003	-7,284	0,043
0,0009700	0,00007	-6,938	0,077
0,0016226	0,00011	-6,424	0,070
0,0020890	0,00027	-6,171	0,130
0,0025948	0,00042	-5,954	0,160

4.5.2.2.Berechnung der Fehler für a bzw. ln(a) bei 0°C

Die Berechnung erfolgt analog zu 4.5.2.1.

$c_0(\text{HAc})$ in V(HAc)_{pipettiert}	Anzahl	$\Delta V_{\text{pipettiert}}$ in			
mol/l	Pipp.	L	f	Δf	
0,4000	1,0000	0,0001	1,0050	0,0100	
0,4000	1,0000	0,0001	1,0050	0,0100	
0,4000	1,0000	0,0001	1,0050	0,0100	
0,4000	2,0000	0,0002	1,0050	0,0100	
0,4000	3,0000	0,0003	1,0050	0,0100	
0,4000	1,0000	0,0001	1,0050	0,0100	

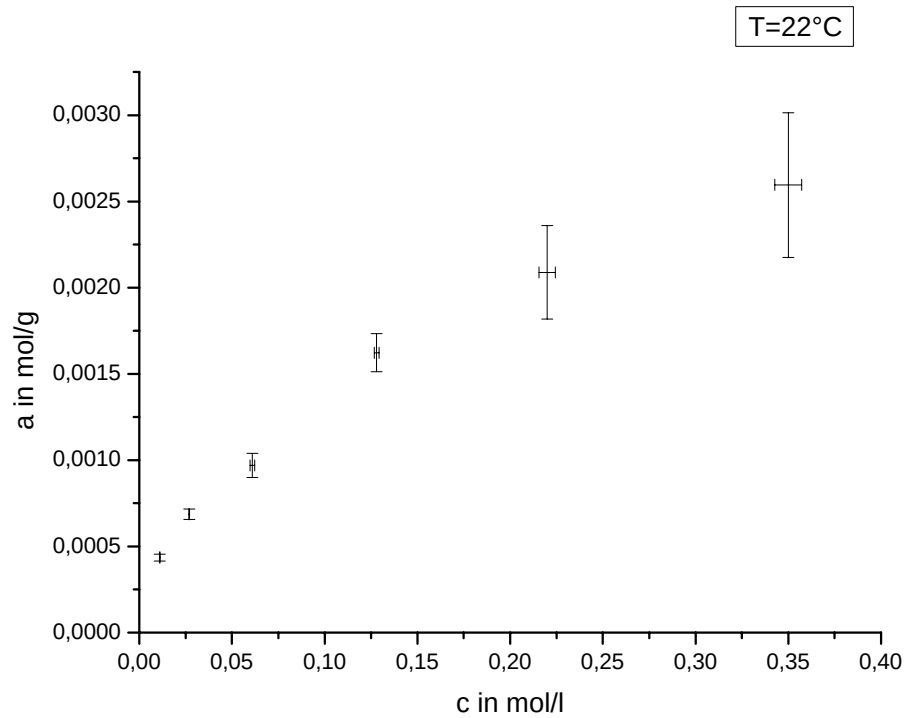
$c(\text{HAc})_{\text{GGW}}$	$\Delta c(\text{HAc})_{\text{GGW}}$	V(HAc+H₂O)	Anzahl	$\Delta V(\text{HAc} + \text{H}_2\text{O})$	m_{Kohle} in g	Δm_{Kohle} in g
in mol/l	in mol/l	in L	Pipp.	in l		
0,0114	0,0002	0,1000	5,0000	0,0005	1,9940	0,0010
0,0254	0,0002	0,1000	4,0000	0,0004	2,0090	0,0010
0,0583	0,0006	0,1000	4,0000	0,0004	2,0030	0,0010
0,1270	0,0013	0,1000	4,0000	0,0004	2,0060	0,0010
0,2220	0,0044	0,1000	6,0000	0,0006	1,9950	0,0010
0,3520	0,0070	0,1000	1,0000	0,0001	1,9950	0,0010

a in mol/g	Δa in mol/g	lna	$\Delta \ln(a)$
0,000436	0,00002	-7,737	0,057
0,000737	0,00003	-7,213	0,042
0,001106	0,00006	-6,807	0,051
0,001685	0,00011	-6,386	0,067
0,001970	0,00027	-6,230	0,139
0,002506	0,00041	-5,989	0,162

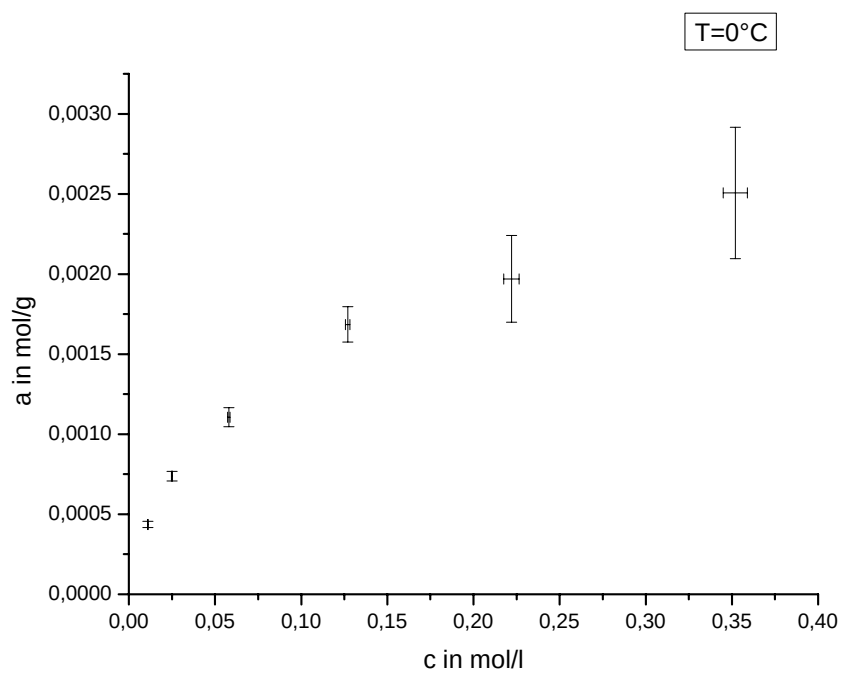
5.Diagramme

5.1.Auftragung a gegen c_{GGW}

5.1.1. Auftragung a gegen c_{GGW} bei 22°C

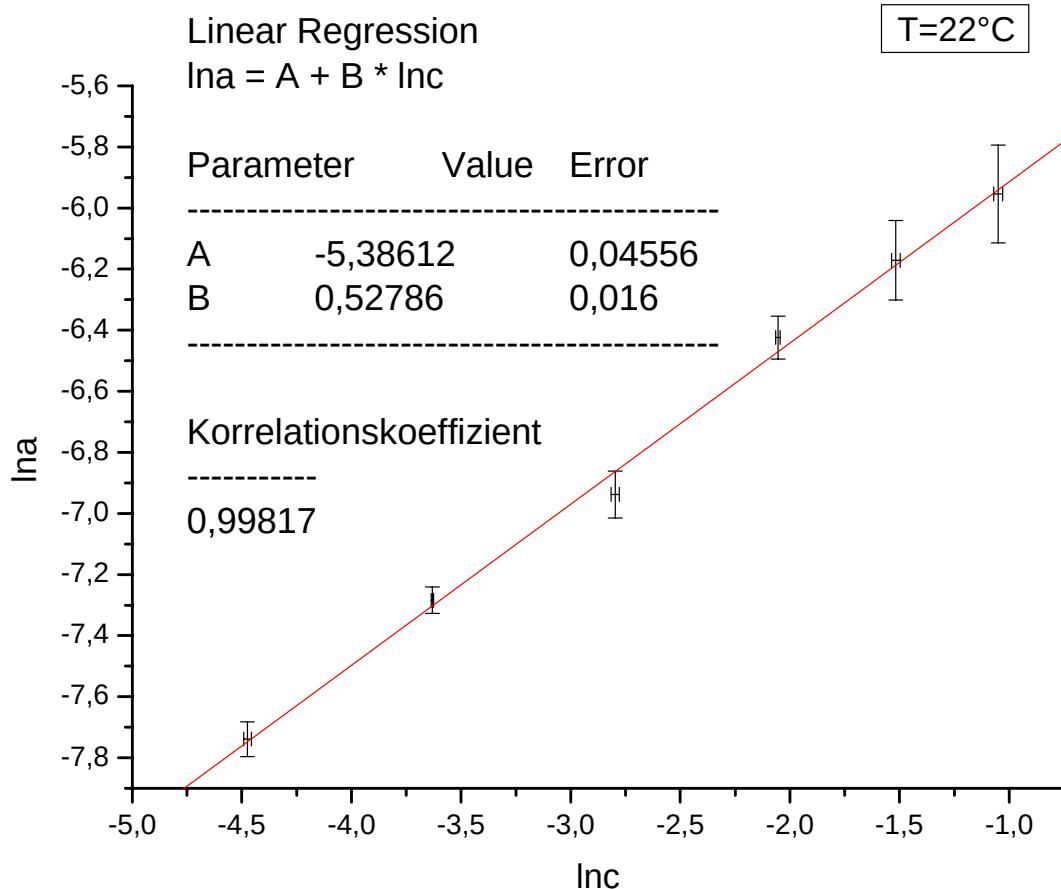


5.1.2. Auftragung a gegen c_{GGW} bei 0°C



5.2.Auftragung $\ln a$ gegen $\ln c_{\text{GGW}}$

5.2.1.Auftragung $\ln a$ gegen $\ln c_{\text{GGW}}$ bei 22°C und Umrechnung der Konstanten



$$\ln a = \ln k + n \cdot \ln c$$

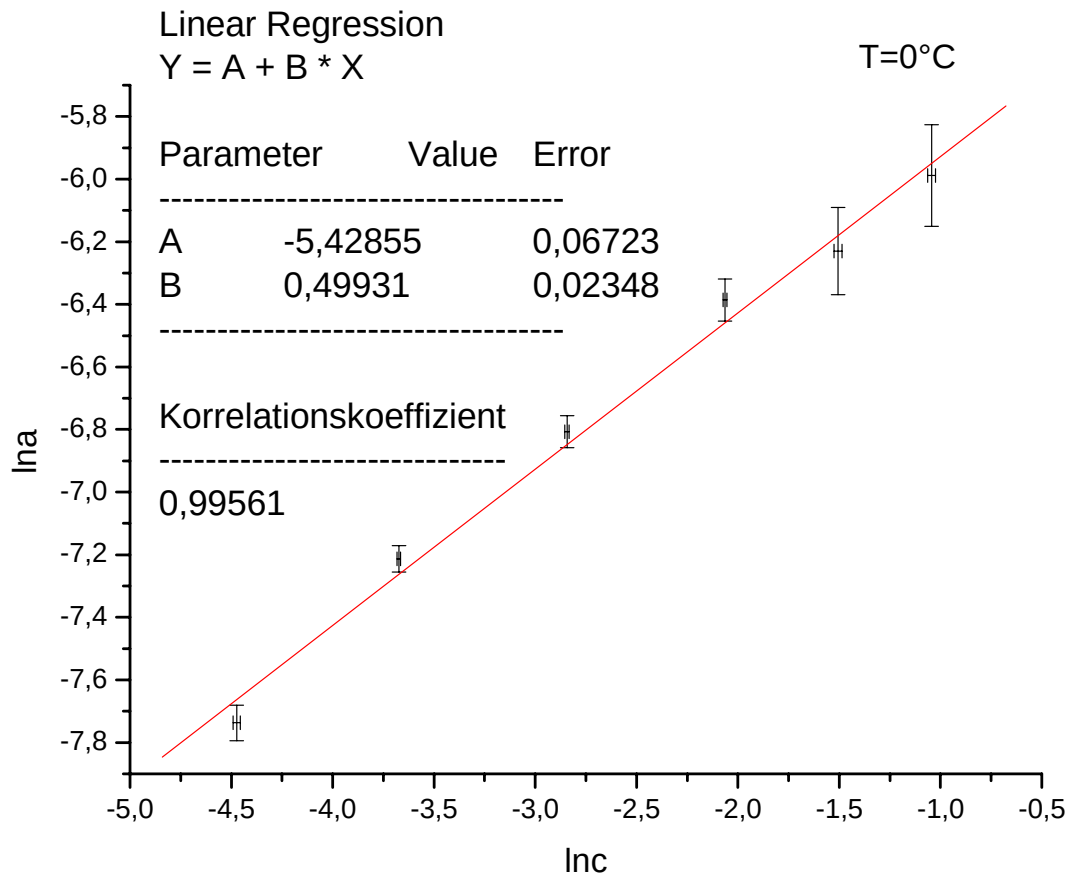
$$n = 0,5279 \pm 0,016$$

$$k = e^A \pm e^A \cdot \Delta A = e^{-5,3861} \pm e^{-5,3861} \cdot 0,0457$$

$$= (3,393 \pm 0,155) \cdot 10^{-3}$$

$$a = (3,393 \pm 0,155) \cdot 10^{-3} \cdot c^{0,5279 \pm 0,016}$$

5.2.2.Auftragung $\ln a$ gegen $\ln c_{\text{GW}}$ bei 0°C



$$\ln a = \ln k + n \cdot \ln c$$

$$n = 0,4993 \pm 0,0235$$

$$k = e^A \pm e^A \cdot \Delta A = e^{-5,4286} \pm e^{-5,4286} \cdot 0,0672$$

$$=(4,389 \pm 0,295) \cdot 10^{-3}$$

$$a = (4,389 \pm 0,295) \cdot 10^{-3} \cdot c^{(0,4993 \pm 0,0235)}$$

6.Beantwortung der Fragen

6.1.Welches sind die Einheiten von k und n?

n ist als Exponent einheitslos, k hat die Einheit $\frac{l^n}{g \cdot mol^{n-1}}$, da mit mol^n / l^n multipliziert mol / g herauskommen muss.

6.2.Geben Sie die Formeln für vier weitere Adsorptionsisothermen an und erläutern sie diese kurz in Stichworten.

- Langmuir-Isotherme: Geht von einer Bedeckung durch eine Monolage aus, das adsorbierte Teilchen dissoziiert dabei auf der Oberfläche nicht. Bei hohen Druck geht die Bedeckung der Oberfläche gegen einen Sättigungswert.

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot P}$$

θ = Bedeckungsgrad der Oberfläche

$$K = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \text{ (Geschw.konst Adsorption durch Desorption)}$$

p = Druck bzw. Konzentration des Adsorbats in der Gasphase bzw. Lösung

- BET-Isotherme: Geht davon aus, dass bei erhöhtem Druck zuerst ein Sättigungswert erreicht wird, danach die adsorbierte Menge durch Bildung von mehreren Adsorptionsschichten jedoch wieder zunimmt.

$$\frac{V}{V_{mono}} = \frac{c \cdot z}{(1 - z) \cdot (1 - (1 - c) \cdot z)} \quad z = \frac{p}{p^*}$$

- Temkin-Isotherme: Geht davon aus, dass die Adsorptionseenthalpie linear vom Druck abhängt.

$$\theta = c_1 \cdot \ln(c_2 \cdot p)$$

$c_{1,2} :=$ empirische Konstanten

- Nernst-Isotherme: Gilt nur für geringe Konzentrationen:

$$\theta = k \cdot c$$

k := empirische Konstante

6.3. Leiten sie die Adsorptionsisotherme nach Freundlich und Langmuir her, führen sie jeweils eine Geradentransformation durch und geben sie dann Achsenabschnitt und Steigung an.

- Freundlich-Isotherme: Beruht auf empirischen Erfahrungen und lässt sich daher nicht herleiten.

$$a = k \cdot c^n \rightarrow \ln \text{ anwenden}$$

$$\ln a = \ln k + n \cdot \ln c$$

$\ln a$ gegen $\ln c$ aufgetragen ergibt Gerade der Steigung n und Achsenabschnitt $\ln k$.

- Langmuir Isotherme: Wird über Geschwindigkeit der Änderung der Oberflächenbedeckung hergeleitet. Im GGW müssen angelagerte und „abgelagerte“ Teilchen gleich sein.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ads} \cdot p \cdot N \cdot (1 - \theta)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_{des} \cdot N \cdot \theta$$

Adsorptionsgeschwindigkeit & Desorptionsgeschwindigkeit sind im GGW gleich, durch gleichsetzen und umformen erhält man die oben schon beschriebene Formel.

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \rightarrow \frac{1}{X}$$

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1 + K \cdot p}{K \cdot p} = \frac{1}{K \cdot p} + 1$$

Trägt man $\frac{1}{\theta}$ gegen $1/p$ auf erhält man eine Gerade mit Steigung $1/K$ und y-Achsenabschnitt 1.

6.4. Wie groß ist die bedeckte Oberfläche der Probe bei 0,26 mol/l Ausgangskonzentration, wenn ein Essigsäuremolekül eine Fläche von 50 Å² einnimmt? Verwenden Sie die aus Ihrem Versuch erhaltenen Ergebnisse und beziehen Sie den Faktor der Essigsäure mit ein.

$$A_{\text{Kohle, bedeckt}} = a(\text{HAc}) \cdot m_{\text{Kohle}} \cdot A_{\text{Essigsäuremolekül}} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}$$

$$A_{\text{Essigsäuremolekül}} = 50 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

Man kann in guter Näherung davon ausgehen, dass nur ein Bruchteil der Essigsäuremoleküle an die Oberfläche angelagert

werden. c ist dann gleich $c_0 = 0,26 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

$$m_{\text{Kohle}} \approx 2 \text{ g}$$

$$a(\text{HAc}) = k \cdot c^n$$

$$= 1,670 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}} \text{ bei } 22^\circ\text{C}$$

$$= 2,24 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}} \text{ bei } 0^\circ\text{C}$$

$$A_{\text{Kohle, bedeckt}} = 1005,67 \text{ m}^2 \text{ bei } 22^\circ\text{C}$$

$$A_{\text{Kohle, bedeckt}} = 1348,93 \text{ m}^2 \text{ bei } 0^\circ\text{C}$$

6.5. Erläutern Sie den Begriff Adsorptionsgleichgewicht

Sind zu Beginn der Lösung noch keine Teilchen an der Oberfläche angelagert, so lagern sich diese im Laufe der Zeit dann jedoch an der Oberfläche an. Der Bedeckungsgrad der Oberfläche nimmt zu und die Teilchen haben es immer schwieriger, noch einen freien Platz zu finden und zu adsorbieren. Gleichzeitig werden jedoch auch adsorbierte Teilchen von der Oberfläche wieder gelöst und in die Lösung zurückgeführt. Nach einer gewissen Zeit lagern sich genauso viele Teilchen pro Zeiteinheit ab wie an, man sagt dann ein Adsorptionsgleichgewicht hat sich eingestellt.

6.6.Für welche Anwendungsbereiche ist das Erstellen von Adsorptionsisothermen von Bedeutung?

Das Erstellen von AIT spielt eine wichtige Rolle bei der Herstellung von Katalysatoren, da man an Ihnen die Effizienz des Katalysators deuten kann. Durch AIT kann man Poren und Oberflächengrößen bestimmen. Sie dienen auch dazu, um die Aufnahmekapazität von Filtern zu berechnen, um Oberflächenkonzentrationen und aktive Zentren zu bestimmen.

7.Abschlussbetrachtung

Es wurden keine Literaturwerte für die Freundlichkonstanten zu unserem Versuch gefunden. Die relativen Fehler $\frac{\Delta k}{k}$ bzw. $\frac{\Delta n}{n}$ liegen mit knapp 5-7% dabei jedoch im akzeptablen Bereich, der Fehler ergibt sich daraus, dass mehr als 5 Fehlergrößen in die Berechnung mit eingehen. Die Korrelationskoeffizienten von über 99% zeigen an, dass unsere Werte einer Geraden sehr gut genügen.

Zu entscheiden, ob die Adsorption eher einer Physisorption oder Chemisorption genügt fällt schwer. Für die Physisorption spricht, dass die Aktivkohle unpolar ist und Essigsäure in der Lösung überwiegend undissoziiert und damit nichtionisch vorliegt. Die bei unseren Temperaturen durchgeführten Versuche bringen nur geringe Aktivierungsenergien mit sich (ca. 2,5 kJ/mol), begünstigen daher auch die Physisorption. Die adsorbierte Menge strebt jedoch scheinbar gegen einen Grenzwert, es scheint keine Anlagerung in mehreren Schichten zu erfolgen (Dies könnte jedoch auch daran liegen, dass unsere Lösungen einfach noch zu niedrig konzentriert waren, um ein weiteres Ansteigen der Kurve beobachten zu können).

Auf Grund der Versuchsergebnisse möchten wir uns jedoch nicht auf eine Art der Adsorption festlegen.

8.Erklärung

Wir erklären, dass wir den Versuch selbst durchgeführt haben, die angegebenen Messdaten selbst gemessen haben, und das Protokoll nur unter Anwendung der angegebenen Quellen selbst geschrieben haben.

Armin Melnyk

Oliver Clemens

9.Quellen

- Praktikumsskript WS 04/05
- Protokoll von Martin Becker und Stefan Sticher (SS 03)
- Peter W. Atkins, Physikalische Chemie, 3.Auflage

10.Verwendete Computerprogramme

- Microsoft Excel zur Berechnung der in den Tabellen aufgeführten Werten
- Microsoft Word + Formeleditor als Textverarbeitung
- Origin 7.5 zur Erstellung der Graphen, Berechnung der Bestgeraden, der Korrelationskoeffizienten und den Konstanten k und n

11.Anlagen

- 1 Messprotokoll
- 1 CD mit Protokoll (Protokoll.doc) und Messprotokoll (Messprotokoll.doc)

Versuch Nr.7: Molmassenbestimmung

Gruppe 17

Armin Melnyk (250 09 27)

&

Oliver Clemens (250 16 95)



Durchgeführt am 6.12.2004
Betreuer: Abu Assaduzaman

1. Abstract

Die Ebullioskopie und die Kryoskopie sind zwei einfache und schnelle Methoden zur Molmassenbestimmung. Durch Kryoskopie fanden wir einen Wert von 112,20 g/mol, und durch Ebullioskopie 157,84 g/mol. Die zu bestimmende Substanz dürfte Naphtalin gewesen sein. Dies lässt sich bereits durch den markanten Geruch erraten. Weiterhin kommt der Wert der Kryoskopie der Molmasse von Naphtalin (128 g/mol) sehr nahe.

2. Theorie

Wird in einem Lösemittel ein Stoff gelöst, so ändern sich Gefrierpunkt und Siedepunkt des Lösemittels. Dies ist durch eine Erniedrigung des Dampfdruckes zu erklären. Dieser Effekt ist ein reiner Entropieeffekt. Die Siedepunktserhöhung (Ebullioskopie) und die Gefrierpunktserniedrigung (Kryoskopie) sind kolligative Eigenschaften, d.h. sie sind nur von der Konzentration und nicht von der Art des Stoffes abhängig.

Nach dem Raoult'schen wird der Dampfdruck eines reinen Lösemittels durch das Lösen eines Stoffes erniedrigt

$$\frac{\Delta p}{p_1^0} = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

p_1^0 : Dampfdruck des reinen Lösungsmittels

p_1 : Dampfdruck Lösungsmittels mit gelöstem Stoff

n_1 : Stoffmenge des Lösungsmittels

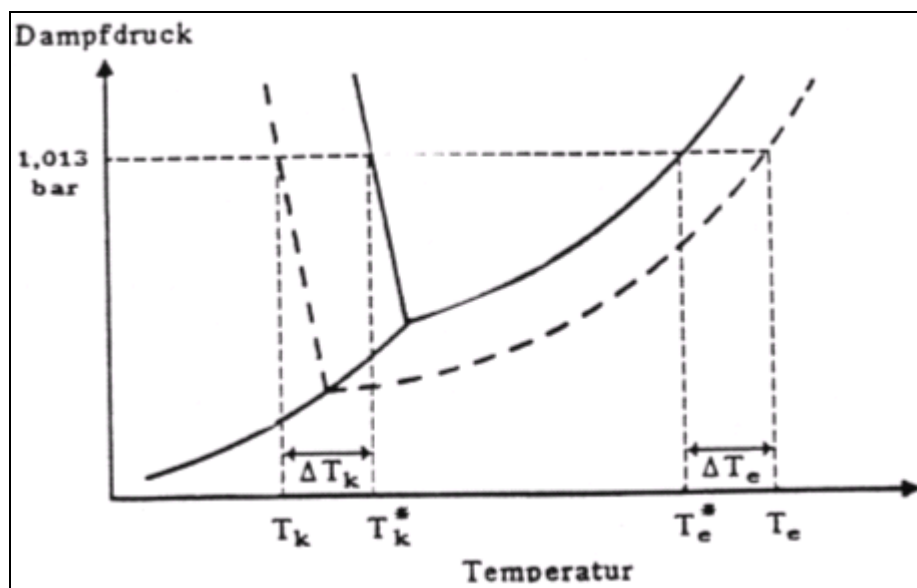
n_2 : Stoffmenge des zu lösenden Stoffes

x_2 : Molenbruch des gelösten Stoffes

Demnach ist die Dampfdruckerniedrigung Δp direkt proportional zum Molenbruch des gelösten Stoffes. Diese Dampfdruckerniedrigung hat folgende Konsequenzen:

- Verschiebung der Dampfdruckkurve $\Rightarrow$ Dampfdruck ist erst bei einer höheren Temperatur gleich dem Außendruck $\Rightarrow$ Siedepunktserhöhung
- Verschiebung der Schmelzkurve $\Rightarrow$ Gefrierpunktserniedrigung

Die folgende Abbildung zeigt die Gefrierpunktserniedrigung ΔT_k und die Siedepunktserhöhung ΔT_e :



Diese Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung ist proportional zum Molenbruch des gelösten Stoffes. Als Konzentrationsangabe verwendet man die Molalität M^* , da diese im Gegensatz zur Molarität C temperaturunabhängig ist.

Ebullioskopie: $T_e - T_e^* = \Delta T_e = E_e M^*$
 E_e : ebullioskopische Konstante

Kryoskopie: $T_k^* - T_k = \Delta T_k = E_k M^*$
 E_k : kryoskopische Konstante

$M^* = \frac{n_{\text{Stoff}}}{m_{LM}} = \frac{m_{\text{Stoff}}}{M_{\text{Stoff}} \cdot m_{LM}} \Rightarrow$ Gleichung für die Molmassenbestimmung mittels
 Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktserniedrigung:

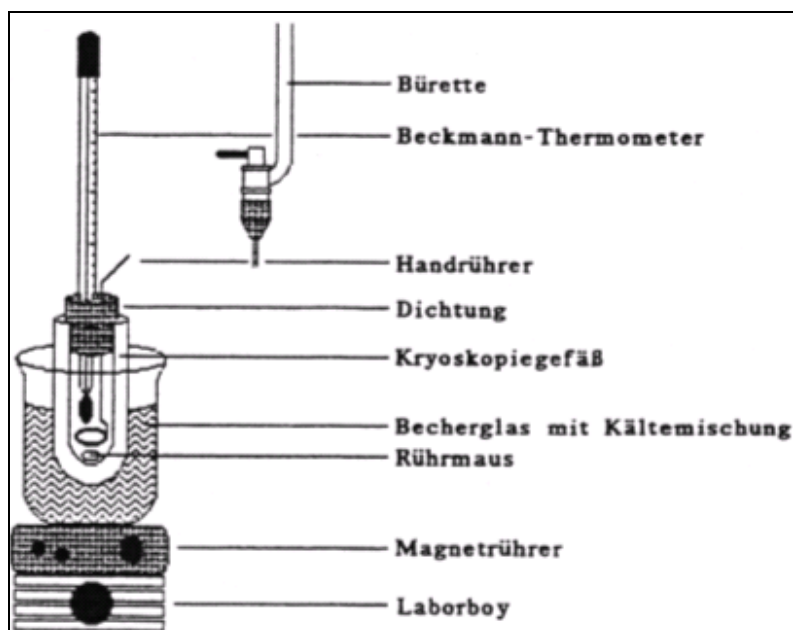
Ebullioskopie: $M_{\text{Stoff}} = \frac{E_e}{\Delta T_e} \cdot \frac{m_{\text{Stoff}}}{m_{LM}}$

Kryoskopie: $M_{\text{Stoff}} = \frac{E_k}{\Delta T_k} \cdot \frac{m_{\text{Stoff}}}{m_{LM}}$

3. Versuchsdurchführung

3.1 Kryoskopie

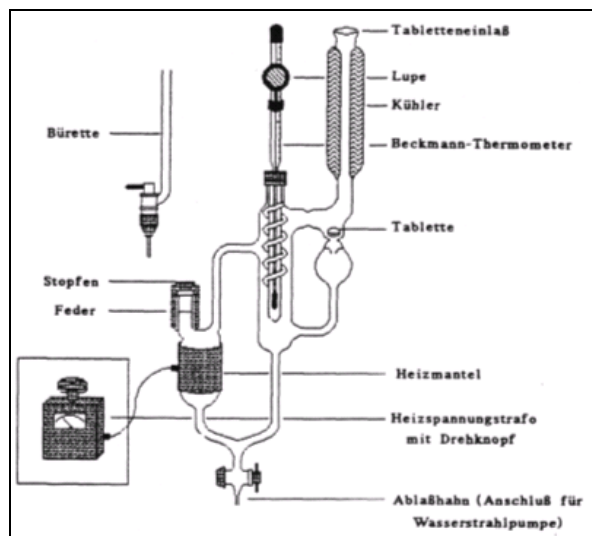
Versuchsaufbau



Zuerst wird in einem Becherglas eine Kältemischung aus Eis und Industriesalz hergestellt. In dieses Becherglas wurde das Kryoskopiegefäß, welches mit 30ml Cyclohexan (Lösungsmittel) befüllt wurde, eingetaucht. Unter ständigem Rühren (mittels Rührmaus und Handrührer) wurde das Cyclohexan abgekühlt und dann dessen Gefrierpunkt bestimmt, den man an der Bildung feiner Kristalle erkennen kann. Weiterhin ist der Punkt am Konstant bleiben der Temperatur zu erkennen. Anschließend wurden 4 Probenportionen (ca. 50mg) der zu untersuchenden Substanz nacheinander zu dem Lösungsmittel gegeben und den dazugehörigen Gefrierpunkt bestimmt. Daraus wurde die Gefrierpunktserniedrigung berechnet.

3.2 Ebullioskopie

Versuchsaufbau



Zuerst wurden 86ml Cyclohexan in das Ebullioskopiegefäß gefüllt, diese mittels Heizung unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und dann wurde die Siedetemperatur des reinen Lösungsmittels notiert. Die Siedetemperatur erkennt man daran, dass sich ein thermisches Gleichgewicht einstellt und dadurch die Quecksilbersäule nicht mehr steigt. Anschließend wurden nacheinander 4 Stoffportionen (ca. 500mg) der zu analysierenden Substanz in dem Cyclohexan gelöst und die daraus resultierenden Siedepunkte notiert, woraus man wiederum die jeweilige Siedepunktserhöhung berechnen konnte.

4. Auswertung

4.1 Kryoskopie

Berechnung der Molmasse:
$$M_{\text{Stoff}} = \frac{E_k}{\Delta T_k} \cdot \frac{m_{\text{Stoff}}}{m_{\text{LM}}}$$

$V_{\text{Cyclohexan}} = 30\text{ml}$

$\rho_{\text{Cyclohexan}} = 0,778\text{ g/ml}$ (Handbook of Chemistry and Physics)

$E_k = -20,0\text{ kg K/mol} = -20,0 \cdot 10^3\text{ g K/mol}$

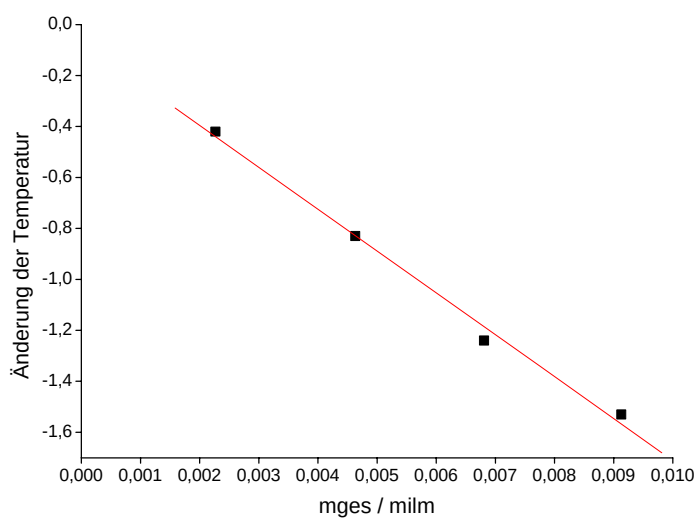
$T_k(\text{gemessen}) = 279,66\text{K}$

$m_{\text{ILM}} = 23,34\text{g}$

	Lösemittel pur	Zugabe in g	Zugabe in g	Zugabe in g	Zugabe in g
Masse zug.	23,34	0,053	0,055	0,051	0,054
Masse ges.	23,34	0,053	0,108	0,159	0,213
$m_{\text{ges}}/m_{\text{ILM}}$		0,00227	0,00463	0,00681	0,00913
t in min	Temperatur	Temperatur	Temperatur	Temperatur	Temperatur
0	9,7	9,3	8,77	9,5	7,9
1	9,3	8,67	8,2	9,09	7,61
2	9	8,2	7,7	8,68	7,31
3	8,72	7,7	7,05	8,35	7,03
4	8,5	7,34	6,71	7,98	6,8
5	8,33	6,99	6,31	7,67	6,44
6	8	6,56	6	7,3	6,1
7	7,65	6,36	5,83	6,93	5,95
8	7,32	6,25	5,83	6,66	5,6
9	6,91	6,18	5,79	6,35	5,46
10	6,73	6,17	5,76	6,1	5,2
11	6,61	6,16	5,75	5,78	5,05
12	6,6	6,15	5,75	5,59	5,05
13	6,58	6,16		5,34	5,05
14	6,58			5,43	5,05
15	6,58			5,43	
Schmelztemp	6,58	6,16	5,75	5,34	5,05
Differenz		0,42	0,83	1,24	1,53
Molmasse		108,13	111,50	109,87	119,29

→ $\bar{M} = 112,20 \text{ g/mol}$

Auftragung von Gefrierpunktserniedrigung gegen Quotienten aus Stoffmasse und Lösungsmittelmasse:



⇒ Regressionsgerade:

$$y = b \cdot x + a$$

$$y = -164,26057 \text{ K} \cdot x - 0,06707$$

$$\Delta a = 0,0596$$

$$\Delta b = 9,5299$$

Korrelationskoeffizient:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^n y_i^2 - n \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2 \right)}}$$

$$\Rightarrow R = -0,190005$$

Fehlerbalken:

$$\Delta m_{\text{Stoff}} = 0,001 \text{ g}$$

$$\Delta V_{\text{Cyclohexan}} = 0,1 \text{ ml}$$

$$\Delta m_{\text{LM}} = \rho_{\text{Cyclohexan}} \cdot \Delta V_{\text{Cyclohexan}} = 0,778 \text{ g/ml} \cdot 0,1 \text{ ml} = 0,0778 \text{ g}$$

$$\Delta(\Delta T) = 0,01 \text{ K}$$

$$\Delta \left(\frac{m_{\text{ges}}}{m_{\text{LM}}} \right) = \left| \frac{\Delta m_{\text{ges}}}{m_{\text{LM}}} \right| + \left| - \frac{m_{\text{ges}}}{(m_{\text{LM}})^2} \cdot \Delta m_{\text{LM}} \right|$$

ΔT [K]	$\Delta(\Delta T)$ [K]	$m_{\text{ges}}/m_{\text{LM}}$	$\Delta(m_{\text{ges}}/m_{\text{LM}})$
-0,42	0,01	0,00227	0,000050
-0,83	0,01	0,00463	0,000058
-1,24	0,01	0,00681	0,000065
-1,53	0,01	0,00913	0,000073

Bestimmung der Molmasse aus der Steigung der erhaltenen Geraden

$$\Delta T_k = \frac{E_k}{M_{\text{Stoff}}} \cdot \frac{m_{\text{Stoff}}}{m_{\text{LM}}}$$

Die Steigung der Geraden entspricht $\frac{E_k}{M_{\text{Stoff}}}$

$$\Rightarrow M_{\text{Stoff}} = \frac{E_k}{-164,26057 \text{ K}} = \frac{-20,0 \cdot 10^3 \text{ g K/mol}}{-164,26057 \text{ K}} = 121,76 \text{ g/mol}$$

$$\Delta b = \frac{E_k}{\Delta M_{\text{Stoff}}} \Rightarrow \Delta M_{\text{Stoff}} = \frac{E_k}{b^2} \cdot \Delta b = \frac{-20,0 \cdot 10^3 \text{ g K/mol}}{(-164,26057 \text{ K})^2} \cdot 9,5299 \text{ K} = 7,064 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow \bar{M} = 121,76 \text{ g/mol} \pm 7,064 \text{ g/mol}$$

Fehlerrechnung der Messung:

allgemeine Formel:

$$\Delta f(x_1 \dots x_n) = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f(x_1 \dots x_n)}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \right|$$

Fehlergrößen: $\Delta(\Delta T) = 0,01\text{K}$
 $\Delta m_{\text{Stoff}} = 0,001\text{g}$
 $\Delta V_{\text{Cyclohexan}} = 0,1\text{ml}$
 $\Delta m_{\text{LM}} = \rho_{\text{Cyclohexan}} \cdot \Delta V_{\text{Cyclohexan}} = 0,778 \text{ g/ml} \cdot 0,1\text{ml} = 0,0778 \text{ g}$
mit $\Delta E_k = 0$

$$\Delta M_{\text{Stoff}} = \left| -\frac{E_k}{\Delta T^2} \cdot \frac{m_{\text{Stoff}}}{m_{\text{LM}}} \cdot \Delta(\Delta T) \right| + \left| -\frac{E_k}{\Delta T} \cdot \frac{m_{\text{Stoff}}}{m_{\text{LM}}^2} \cdot \Delta m_{\text{LM}} \right| + \left| \frac{E_k}{\Delta T} \cdot \frac{1}{m_{\text{LM}}} \cdot \Delta m_{\text{Stoff}} \right|$$

$m_{\text{Stoff}} [\text{g}]$	$M [\text{g/mol}]$	$\Delta M [\text{g/mol}]$
0,053	108,13	4,98
0,055	111,50	5,28
0,051	109,87	4,97
0,054	119,29	8,99

$$\Rightarrow \bar{M} = 112,20 \text{ g/mol} \pm 6,06 \text{ g/mol}$$

2. Berechnung der kryoskopischen Konstanten:

$$E_k = \frac{R \cdot T_0^2 \cdot M_{\text{LM}}}{\Delta_{\text{Sm}} H} = -20554 \text{ g K/mol} = -20,55 \text{ kg K/mol}$$

T_0 : Gefrierpunkt des Lösungsmittels ($T_0 = 279,73 \text{ K}$)

M_{LM} : molare Masse des Lösungsmittels ($M_{\text{LM}} = 84,16 \text{ g/mol}$)

$\Delta_{\text{Sm}} H$: Standardschmelzenthalpie ($\Delta_{\text{Sm}} H = 31,65 \text{ J/g} = 2663,7 \text{ J/mol}$)

$\Rightarrow$ Abweichung um 2,75% vom Literaturwert

4.2 Ebullioskopie

Berechnung der molaren Masse:

$$M_{\text{Stoff}} = \frac{E_e}{\Delta T_e} \cdot \frac{m_{\text{Stoff}}}{m_{\text{LM}}}$$

$V_{\text{Cyclohexan}} = 86 \text{ ml}$

$\rho_{\text{Cyclohexan}} = 0,778 \text{ g/ml}$

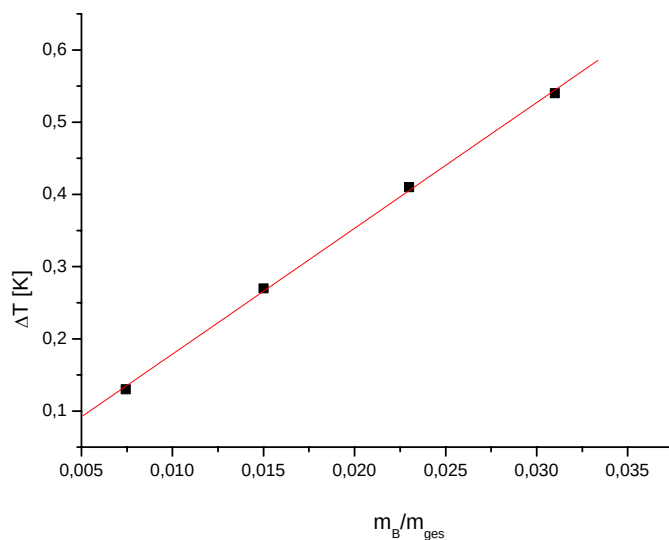
$E_e = 2,79 \text{ kg K/mol} = 2,79 \cdot 10^3 \text{ g K/mol}$

$m_{\text{LM}} = 63,018$

	Lösemittel pur	Zugabe in g	Zugabe in g	Zugabe in g	Zugabe in g
Masse	66,908	0,497	0,518	0,5311	0,4994
Masse ges.	66,908	0,497	1,015	1,5461	2,0455
$m_{\text{ges}}/m_{\text{ILM}}$		0,00743	0,015	0,023	0,031
Siedetemp	0,21	0,34	0,48	0,62	0,75
Differenz		0,13	0,27	0,41	0,54
Molmasse		159,418674	156,757538	157,246098	157,954455

$$\Rightarrow \bar{M} = 157,84 \text{ g/mol}$$

Auftragung von Siedepunktserhöhung gegen Quotienten aus Stoffmasse und Lösungsmittelmasse:



Gleichung der Regressionsgeraden: $y = b \cdot x + a$

$$\Rightarrow \text{Regressionsgerade: } y = 17,39977 \text{ K} \cdot x + 0,00503$$

$$\Delta a = 0,0074$$

$$\Delta b = 0,3519$$

Korrelationskoeffizient:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^n y_i^2 - n \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2 \right)}}$$

$$\Rightarrow R = -0,18869807$$

Fehlerbalken:

$$\Delta m_{\text{Stoff}} = 0,001 \text{ g}$$

$$\Delta V_{\text{Cyclohexan}} = 0,1 \text{ ml}$$

$$\Delta m_{\text{LM}} = \rho_{\text{Cyclohexan}} \cdot \Delta V_{\text{Cyclohexan}} = 0,778 \text{ g/ml} \cdot 0,1 \text{ ml} = 0,0778 \text{ g}$$

$$\Delta(\Delta T) = 0,005 \text{ K}$$

$$\Delta \left(\frac{m_{\text{ges}}}{m_{\text{LM}}} \right) = \left| \frac{\Delta m_{\text{ges}}}{m_{\text{LM}}} \right| + \left| - \frac{m_{\text{ges}}}{(m_{\text{LM}})^2} \cdot \Delta m_{\text{LM}} \right|$$

ΔT [K]	$\Delta(\Delta T)$ [K]	$m_{\text{ges}}/m_{\text{LM}}$	$\Delta(m_{\text{ges}}/m_{\text{LM}})$
0,13	0,005	0,00743	0,0000235
0,27	0,005	0,015	0,0000324
0,41	0,005	0,023	0,0000417
0,54	0,005	0,031	0,000051

Bestimmung der Molmasse aus der Steigung der erhaltenen Geraden

$$\Delta T_e = \frac{E_e}{M_{\text{Stoff}}} \cdot \frac{m_{\text{Stoff}}}{m_{\text{LM}}}$$

Die Steigung der Geraden entspricht $\frac{E_e}{M_{\text{Stoff}}}$

$$\Rightarrow M_{\text{Stoff}} = \frac{E_e}{17,39977 \text{ K}} = \frac{2,79 \cdot 10^3 \text{ g K/mol}}{17,39977 \text{ K}} = 160,35 \text{ g/mol}$$

$$\Delta b = \frac{E_k}{\Delta M_{\text{Stoff}}} \Rightarrow \Delta M_{\text{Stoff}} = \frac{E_k}{b^2} \cdot \Delta b = \frac{2,79 \cdot 10^3 \text{ g K/mol}}{(17,39977 \text{ K})^2} \cdot 0,3519 \text{ K} = 3,24 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow \bar{M} = 160,35 \text{ g/mol} \pm 3,24 \text{ g/mol}$$

Fehlerrechnung der Messung:

allgemeine Formel:
$$\Delta f(x_1 \dots x_n) = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f(x_1 \dots x_n)}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \right|$$

Fehlergrößen:

$$\Delta(\Delta T) = 0,005 \text{ K}$$

$$\Delta m_{\text{Stoff}} = 0,001 \text{ g}$$

$$\Delta V_{\text{Cyclohexan}} = 0,1 \text{ ml}$$

$$\Delta m_{\text{LM}} = \rho_{\text{Cyclohexan}} \cdot \Delta V_{\text{Cyclohexan}} = 0,778 \text{ g/ml} \cdot 0,1 \text{ ml} = 0,0778 \text{ g}$$

$$\Delta E_k = 0$$

$$\Delta M_{\text{Stoff}} = \left| -\frac{E_e}{\Delta T^2} \cdot \frac{m_{\text{Stoff}}}{m_{LM}} \cdot \Delta(\Delta T) \right| + \left| -\frac{E_e}{\Delta T} \cdot \frac{m_{\text{Stoff}}}{m_{LM}^2} \cdot \Delta m_{LM} \right| + \left| \frac{E_e}{\Delta T} \cdot \frac{1}{m_{LM}} \cdot \Delta m_{\text{Stoff}} \right|$$

m _{Stoff} [g]	M [g/mol]	ΔM [g/mol]
0,497	159,42	6,64
0,518	156,76	1,73
0,531	157,25	0,82
0,494	157,95	0,47

$\Rightarrow \bar{M} = 157,84 \text{ g/mol} \pm 2,415 \text{ g/mol}$ bei identischen Messungen

Berechnung der ebullioskopischen Konstanten:

$$E_e = \frac{R \cdot T_0^2 \cdot M_{LM}}{\Delta_v H} = 1735,39 \text{ g K/mol} = 1,7354 \text{ kg K/mol}$$

T₀: Siedetemperatur des Lösungsmittels (T₀ = 273,36 K)

M_{LM}: molare Masse des Lösungsmittels (M_{LM} = 84,16 g/mol)

Δ_vH: Standardverdampfungsenthalpie (Δ_vH = 358 J/g = 30129,3 J/mol)

$\Rightarrow$ Abweichung um 37,81% vom Literaturwert

5. Fragen

a. Warum wird bei Kryoskopie und Ebullioskopie meist die Molalität als Konzentrationseinheit gewählt?

Da die Molarität vom Volumen des Lösemittels abhängig ist, und dieses wiederum von der Temperatur bestimmt wird. Da man nun aber sowohl bei der Kryoskopie als auch bei der Ebullioskopie nicht mit konstanten Temperaturen arbeitet, ist die Molarität ungeeignet.

Molarität: $c = \frac{n_{\text{Stoff}}}{V_{LM}}$

Molalität: $M^* = \frac{n_{\text{Stoff}}}{m_{LM}}$

Dadurch dass sich die Molalität auf die Masse des Lösungsmittel bezieht und diese temperaturunabhängig ist, ändert sich auch bei Temperaturänderung die Molalität nicht, ist also temperaturunabhängig

b. Welches Verfahren liefert die exakteren Werte, welche Methode ist empfindlicher? Begründen Sie ihre Antwort und nehmen Sie Bezug auf ihre Ergebnisse.

Die Kryoskopie liefert die exakteren Werte der zu bestimmenden Molmasse. Dies liegt daran, dass man bei der Kryoskopie pro mol gelöstem Stoff in einer bestimmten Masse Lösungsmittel eine viel größere Gefrierpunktserniedrigung hat als die Siedepunktserhöhung der Ebullioskopie bei gleicher Molalität (vgl. kryoskopische bzw. ebullioskopische Konstante). Ungenauigkeiten machen sich dadurch bei der Kryoskopie viel stärker bemerkbar. Ein Wägefehler z.B macht sich hier viel stärker bemerkbar, da die dadurch hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung viel größer ist als die bei der Ebullioskopie durch die gleiche Menge hervorgerufene Siedepunktserhöhung. Die Probemenge der zu untersuchenden Substanz ist bei der Kryoskopie viel geringer (1/10) als bei der Ebullioskopie. Dadurch kann man sagen, dass die Kryoskopie die empfindlichere Methode ist. Die von uns bestimmte Molmasse bei der Kryoskopie (112,20 g/mol) liegt auch sehr viel näher an der tatsächlichen Molmasse (128 g/mol). Die bestimmte Molmasse bei der Ebullioskopie (157,84,06 g/mol) liegt weit vom tatsächlichen Wert entfernt. Unsere bestimmten Werte der Molmasse stimmen also mit unserer obigen Überlegung überein.

6. Diskussion

Molmasse Kryoskopie:

aus der Messung: $\bar{M} = 112,20 \text{ g/mol} \pm 6,06 \text{ g/mol}$

aus dem Diagramm: $\bar{M} = 121,76 \text{ g/mol} \pm 7,064 \text{ g/mol}$

Molmasse Ebullioskopie:

aus der Messung: $\bar{M} = 157,84 \text{ g/mol} \pm 2,415 \text{ g/mol}$

aus dem Diagramm: $\bar{M} = 160,35 \text{ g/mol} \pm 3,24 \text{ g/mol}$

Da wir durch den Geruch vermuten, dass es sich bei der Probesubstanz um Naphthalin handelt, werden wir unsere Werte bezogen auf dessen Molmasse diskutieren.

Der Wert für die zu bestimmende Molmasse des Naphthalins ($M = 128,2 \text{ g/mol}$) ist bei der Kryoskopie deutlich besser als bei der Ebullioskopie.

prozentuale Abweichung vom tatsächlichen Wert:

Kryoskopie:

aus der Messung: $\sim 12,5\%$

aus dem Diagramm: $\sim 5\%$

Ebullioskopie:

aus der Messung: $\sim 23,1\%$

aus dem Diagramm: $\sim 25,1\%$

Bei der Bestimmung der ebullioskopischen bzw. kryoskopischen Konstanten zeigt sich erneut dass die Kryoskopie die genauere Methode ist. Hier ist der Fehler bei der Ebullioskopie sogar noch größer.

Kryoskopie: -20,55 kg K/mol
prozentuale Abweichung vom tatsächlichen Wert: 2,75%

Ebullioskopie: 1,735 kg K/mol
prozentuale Abweichung vom tatsächlichen Wert: 37,8%

mögliche Fehlerquellen der Kryoskopie liegen in der Ungenauigkeit bei der Gefrierpunktserkennung. Auch Wägefehler bzw. Ablesefehler beim Volumen des Lösemittels lassen sie nicht ganz ausschließen. Auch eventuell vorkommende Unterkühlung kann das Ergebnis deutlich verfälschen. Weiterhin lassen sich die Thermometer nur sehr schwer genau ablesen. Hier wurde mit Sicherheit auch ein großer Fehler gemacht

Mögliche Fehlerquellen der Ebullioskopie sind ebenfalls diverse Ablesefehler, beim Wägen, beim Volumen des Lösmittels und bei der Temperaturbestimmung.

7. Erklärung

Wir erklären, dass wir den gesamten Versuch selbst durchgeführt haben, die angegebenen Messdaten selbst gemessen haben und das Protokoll unter Anwendung der angegebenen Quellen selbst geschrieben haben.

Armin Melnyk

Oliver Clemens

8. Literatur

Praktikumsskript Grundpraktikum in physikalischer Chemie SS 2003
 Universität des Saarlandes
Protokoll Protokoll von Frauke Maurer und Saskia Hähn
Peter W. Atkins Physikalische Chemie; 3.Auflage 2001
Microsoft Word XP
Microsoft Exel XP
Origin 6.0 Professional

Versuch Nr.8: Reale Gase

Gruppe 17

Armin Melnyk (250 09 27)

&

Oliver Clemens (250 16 95)



Durchgeführt am 08.12.2004

Betreuer: Yi Dong

1. Abstract

Im durchgeführten Versuch wurden $p(V)$ -Diagramme von SF_6 bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Aus dem Diagramm bei der kritischen Temperatur wurde der kritische Druck als p -Wert des Wendepunktes abgelesen:

kritische Temperatur T_{krit}	kritischer Druck p_{krit}

Danach wurde durch eine $(p \cdot V)$ gegen $(1/V)$ Auftragung bei verschiedenen Temperaturen die in der Apparatur eingeschlossene Stoffmenge an SF_6 sowie die 1. Virialkoeffizienten der verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Temperatur	Stoffmenge n / mmol	Virialkoeffizient B / 1/mol

2. Theorie zum Versuch und Versuchsdurchführung

2.1. Theorie zum Versuch

Um das Verhalten von Gasen zu beschreiben gibt es mehrere Ansätze, von denen im folgenden 3 kurz erläutert werden

2.1.1. Das Ideale Gasgesetz

Wie der Name schon vermuten lässt handelt es sich beim Idealen Gasgesetz nur um eine Näherung. Es beruht auf der Annahme, dass die Teilchen ein praktisch vernachlässigbares Eigenvolumen besitzen und es keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen gibt. Diese Annahme gilt auch für kleine Drücke und hohe Temperaturen ziemlich gut. Das Gesetz lautet:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$p = \text{Druck}$$

$$V = \text{Volumen}$$

$$n = \text{Stoffmenge}$$

$$T = \text{Temperatur}$$

$$R = \text{Gaskonst.} = 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

2.1.2. Die van-der-Waals-Gleichung für Reale Gase

Eine bessere Näherung für kleine Temperaturen und hohe Drücke liefert die van-der-Waals-Gleichung. Sie berücksichtigt das Eigenvolumen b der Teilchen und eine stoffspezifische Konstante a , die sonstige Wechselwirkungen des Stoffes beschreibt. Die vdW-Gleichung lautet:

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$V_m = \frac{V}{n} = \text{Molvolumen}$$

Durch Ableiten der Gleichung lassen sich durch die Wendepunktskriterien die kritischen Größen des Gases bei Kenntnis von a und b wie folgt bestimmen:

$$p_{\text{krit}} = \frac{a}{27 \cdot b^2} \quad T_{\text{krit}} = \frac{8 \cdot a}{27 \cdot R \cdot b^2} \quad V_{m,\text{krit}} = 3b$$

2.1.3. Virial-Gleichung

Die Virial-Gleichung für Reale Gase beruht darauf, dass sich jede Funktion durch eine Potenzreihenentwicklung darstellen lässt. Dadurch können auch komplexere Einflüsse wie etwa die Kondensation in die Beschreibung des Gases mit einfließen.

$$p \cdot V_m = R \cdot T + B \cdot p + C \cdot p^2 + D \cdot p^3 + \dots$$

bzw. durch Umformung

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \cdot \left(1 + \frac{\beta \cdot n}{V} + \frac{\gamma \cdot n^2}{V^2} + \dots\right)$$

Man kann in guter Näherung die Reihe nach dem ersten Glied abbrechen:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \cdot \left(1 + \frac{\beta \cdot n}{V}\right)$$

Trägt man nun $p \cdot V$ gegen $1/V$ auf so erhält man eine Gerade der Form

$$(pV) = A + B \cdot \frac{1}{V}$$

mit $A = n \cdot R \cdot T$ und $B = n^2 \cdot R \cdot T \cdot \beta$

Aus einer solchen Auftragung lässt sich die Stoffmenge des Gases als

$$n = \frac{A}{R \cdot T} \text{ und der 1. Virialkoeffizient } \beta = \frac{B}{n^2 \cdot R \cdot T} \text{ bestimmen.}$$

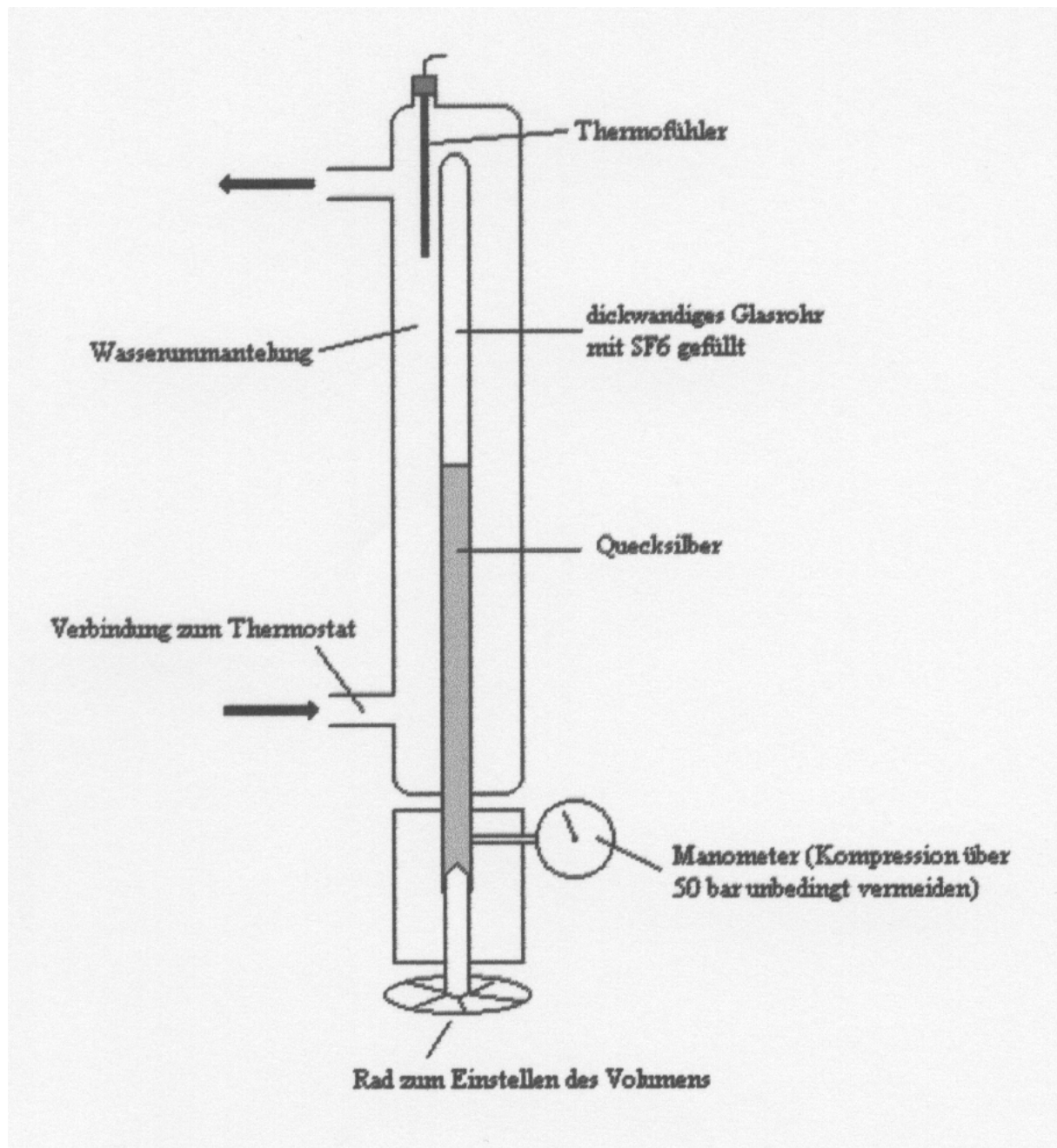
Der Kompressibilitätsfaktor z des Gases gibt an, in wie weit sich das Gas noch ideal verhält und ist definiert als

$$z = \frac{p \cdot V}{n \cdot R \cdot T}, \text{ geht also für Ideales Verhalten gegen 1.}$$

Der reduzierte Druck eines Gases ist definiert als

$$p_{red} = \frac{p}{p_{krit}}$$

2.2.Versuchsdurchführung



Die Temperatur der Wasserummantelung (und damit des Gases) wird über ein Thermostat eingestellt. Durch Drehen am Rad zum Einstellen des Volumens kann nun das Volumen sowie der Druck des Gases verändert werden. Es sollen Wertepaare bei $T = 303 \text{ K} / 318,5 \text{ K} / 328 \text{ K} / 338 \text{ K}$ aufgenommen werden.

3.Auswertung

3.1.Auftragung von p(V) bei den Temperaturen T₁ bis T₄

Die Fehler beim Ablesen von p und V werden mit $\Delta p = ?$ bar und $\Delta V = ?$ ml angenommen.

Wertetabellen (p und V bei den jew. Temperaturen)

Diagramme (je 2 in 1)

3.2.Bestimmung des kritischen Drucks aus der kritischen Isotherme

Diagramm mit zeichnerischer Auswertung

$$p_{\text{krit}} = ? \quad \Delta p_{\text{krit}} = ?$$

3.3.Bestimmung der eingeschlossenen Gasmenge und des Virialkoeffizienten bei den Temperaturen T₃ und T₄

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \cdot \left(1 + \frac{\beta \cdot n}{V}\right)$$

$$(pV) = A + B \cdot \frac{1}{V}$$

$$\text{mit } A = n \cdot R \cdot T \text{ und } B = n^2 \cdot R \cdot T \cdot \beta$$

$$\Delta(p \cdot V) = \sqrt{(\Delta p \cdot V)^2 + (\Delta V \cdot p)^2}$$

$$\Delta\left(\frac{1}{V}\right) = \sqrt{\left(\frac{-\Delta V}{V^2}\right)^2}$$

$$n = \frac{A}{R \cdot T} \quad \Delta n = \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{R \cdot T}\right)^2 + \left(\frac{-A \cdot \Delta T}{R \cdot T^2}\right)^2}$$

$$\beta = \frac{B}{n^2 \cdot R \cdot T} \quad \Delta \beta = \sqrt{\left(\frac{\Delta B}{n^2 \cdot R \cdot T}\right)^2 + \left(\frac{-2 \cdot B \cdot \Delta n}{n^3 \cdot R \cdot T}\right)^2 + \left(\frac{-B \cdot \Delta T}{n^2 \cdot R \cdot T^2}\right)^2}$$

Wertetabellen (p*v , 1/V und jeweilige delta bei den beiden Temperaturen)

Diagramme

Die Werte für A und B und deren Fehler wurden über die, auf der mitabgegebenen CD abgespeicherten, Datei Bestgerade.xls berechnet, die auf den von Herrn Prof. Dr. Springborg besprochenen Formeln zur Berechnung einer Regressionsgeraden beruht und selbst geschrieben wurde.

1bar = 100 000 Pa

Temperatur	A in bar*cm ³	B in bar*cm ⁶
T ₃ =		
T ₄ =		

Temperatur	n in mol	β in L/mol
T ₃ =		
T ₄ =		

3.4.Auftragung des Realfaktors z gegen den Druck und den kritischen Druck bei den Temperaturen T₁ bis T₃

$$z = \frac{p \cdot V}{n \cdot R \cdot T}$$

$$\Delta z = \sqrt{\left(\frac{\Delta p \cdot V}{n \cdot R \cdot T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V \cdot p}{n \cdot R \cdot T}\right)^2 + \left(\frac{-V \cdot p \cdot \Delta n}{n^2 \cdot R \cdot T}\right)^2 + \left(\frac{-V \cdot p \cdot \Delta T}{n \cdot R \cdot T^2}\right)^2}$$

Für n wird hier der Mittelwert aus den beiden zuvor berechneten Werten genommen:

$$n = \frac{n_1 + n_2}{2} = ?$$

$$\Delta n = \frac{|n_2 - n_1|}{2} = ?$$

$$p_{red} = \frac{p}{p_{krit}}$$
$$\Delta p_{red} = \sqrt{\left(\frac{\Delta p}{p_{krit}}\right)^2 + \left(\frac{-p \cdot \Delta p_{krit}}{p_{krit}^2}\right)^2}$$

Wertetabellen (p, pred, z mit delta für 3Ts) und Diagramme

4.Abschlussbetrachtung

5.Erklärung

Wir erklären, dass wir den Versuch selbst durchgeführt, die angegebenen Werte selbst gemessen und das Protokoll nur unter Verwendung der in 6. angegebenen Quellen selbst geschrieben haben.

Armin Melnyk

Oliver Clemens

6.Quellen

- Atkins, Physikalische Chemie, 3.Auflage
- Praktikumsskript WS 2004/05
- Protokoll von Martin Becker & Stefan Sticher, SS 2003

Versuch Nr.9: Gleichgewichts- Elektrochemie

Gruppe 17

Armin Melnyk (250 09 27)

&

Oliver Clemens (250 16 95)



Durchgeführt am 02.12.2004
Betreuerin: Yi Dong

1. Abstract

In einem ersten Versuch sollten die EMK's verschiedener Konzentrationsketten bestimmt werden.

In einem zweiten Teil des Versuchs wurden über EMK-Messungen die Löslichkeitsprodukte vierer Salze bestimmt.

Salz	K_L in (mol/l) ² bzw. 3	pK _L	Löslichkeit in mol/l
AgCl	3,353E-10	9,47	1,8311E-05
AgBr	4,448E-45	44,35	1,03599E-15
AgI	1,124E-12	11,95	1,06029E-06
Ag ₂ S	2,551E-16	15,59	1,59731E-08

In einem dritten Versuch sollte über eine EMK-T-Auftragung die thermodynamischen Größen der Kalomel- mit der Ag/AgCl-Elektrode bestimmt werden. Diese ergaben sich wie folgt:

$$\Delta H = (5,03 \pm 0,24) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta S = (30,41 \pm 0,76) \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta G_{298\text{K}} = (4,03) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

2. Allgemeine Theorie

Bei allen von uns durchgeführten Versuchen wird die Elektromotorische Kraft (kurz: EMK) von galvanischen Zellen gemessen. Galvanische Zellen sind Versuchsanordnungen bei denen Oxidation und Reduktion eines Redoxprozesses räumlich getrennt voneinander ablaufen und die Elektronen dabei über einen Leiter (bei uns: Metalldraht) von der Anode (Ort der Oxidation) zur Kathode (Ort der Reduktion) transportiert werden.

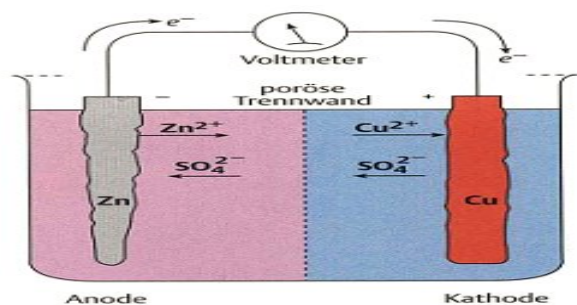


Abbildung: Daniell-Element (Quelle: <http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/echemie/danelet.htm>)

Die beiden Halbzellen besitzen jeweils ein Potential. Dieses lässt sich für eine Reaktion



wie folgt berechnen:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a(A^{n+})}{a(A)} \right) \text{ bzw. } \ln \left(\frac{a(\text{Oxidierter Form})}{a(\text{Reduzierter Form})} \right)$$

F = Faradaykonstante

T = Temperatur

n = Anzahl der übertragenen Elektronen

R = Gaskonstante

Da A in unserem Fall Silber und damit ein Feststoff ist wird seine Aktivität als $a(\text{Ag})=a(\text{A})=1$ gesetzt. Die Aktivität der oxidierten Form kann mit seiner Konzentration in verdünnten Lösungen gleichgesetzt werden. E_0 wird als Standardpotential der Zelle bezeichnet. Es ergibt sich aus Messung der Elektrode gegen die Standardwasserstoffelektrode, deren Potential willkürlich auf 0 gesetzt wurde. Es lassen sich in der Realität jedoch nur Potentialdifferenzen und nie das Potential einer Zelle an sich messen.

Eine Konzentrationskette ist ein galvanisches Element deren Zellen sich nur in der Aktivität (Konzentrationen) der eingesetzten Reagenzien unterscheiden. Für unsere Silber-Konzentrationskette lässt sich die Potentialdifferenz (die EMK) messen über:

$$\Delta E = \text{EMK} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_2(\text{Ag}^+)}{c_1(\text{Ag}^+)} \right)$$

$$c_2 > c_1$$

Aus der EMK einer Zelle lässt sich über $\Delta G = -n \cdot F \cdot \text{EMK}$ die freie Reaktionsenthalpie der Reaktion bestimmen. Bedenkt man nun, dass des weiteren gilt $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, so lässt sich die Gleichung umformen zu:

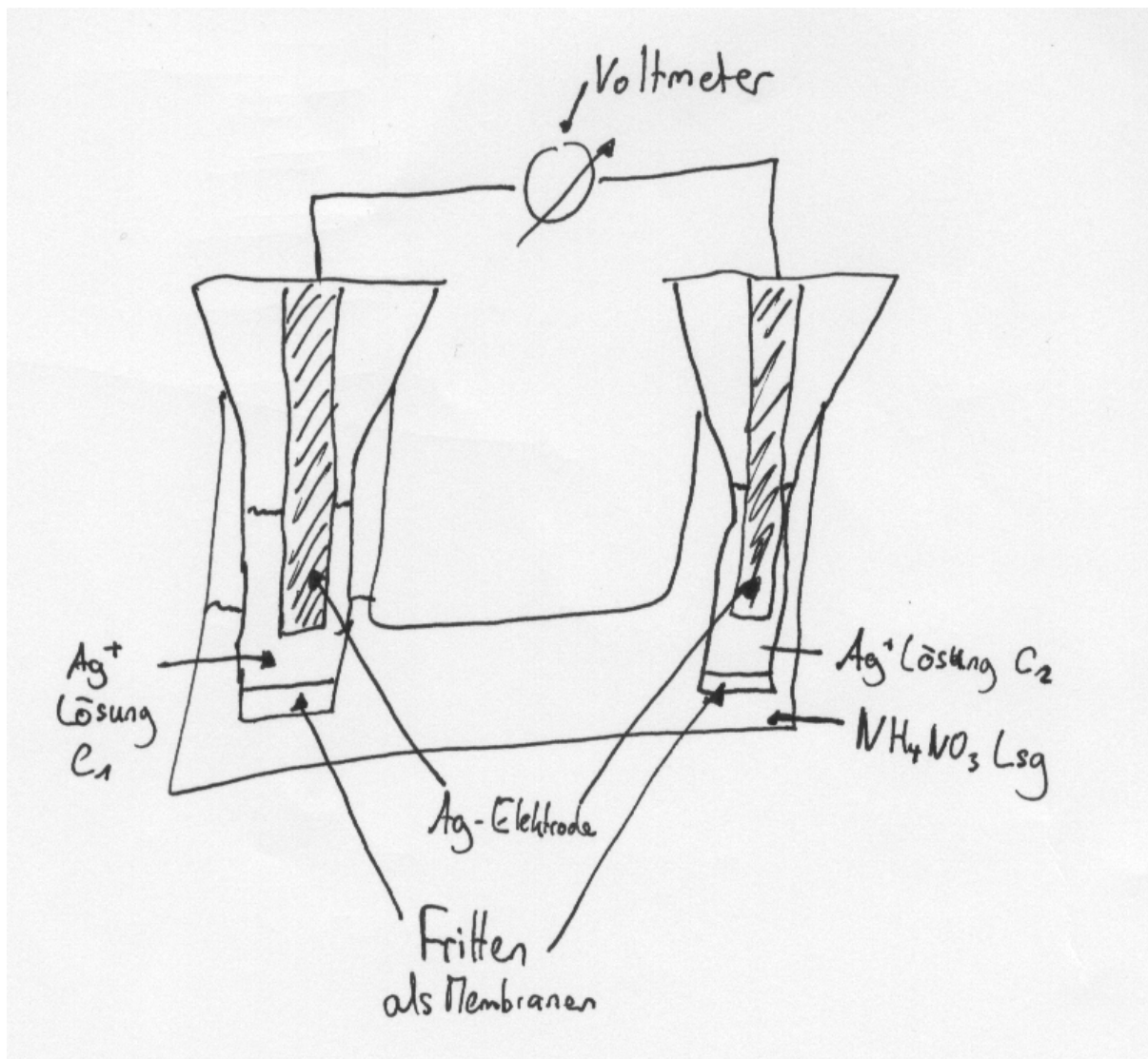
$$\text{EMK} = \frac{(\Delta H - T \cdot \Delta S)}{-n \cdot F} = -\frac{\Delta H}{n \cdot F} + \frac{\Delta S}{n \cdot F} \cdot T$$

Achsenabschn.+Steigung · T

Misst man nun die EMK einer galvanischen Zelle bei verschiedenen Temperaturen, so lässt sich auf einer Auftragung der EMK gegen die Temperatur die Reaktionsenthalpie sowie –entropie der Reaktion bestimmen, indem man die Steigung mit $n \cdot F$ bzw. den Achsenabschnitt mit $-n \cdot F$ multipliziert.

3.Messen der EMK's der Konzentrationskette

3.1.Versuchsaufbau und -durchführung



Die Lösungen der verschiedenen Konzentrationen wurden in das jeweilige Elektrodengefäß gegeben und danach in die Leitfähigkeitsbrücke eingesetzt. Danach wurde gewartet, bis sich am Spannungsmessgerät ein konstanter Wert eingestellt hatte und dieser notiert. Dies wurde für 4 Konzentrationsketten gemacht.

3.2.Auswertung

$$EMK_{\text{expected}} = 0,059 \cdot \log \left(\frac{c_1}{c_2} \right)$$

$$\left(\frac{c_1}{c_2} \right)_{\text{gemessen}} = 10^{\frac{EMK_{\text{gemessen}}}{0,059}}$$

c ₁ in mol/l	c ₂ in mol/l	c ₁ /c ₂	zu erwartende Spannung EMK_{expected} in V	gemessene Spannung EMK_{gemessen} in mV	c ₁ /c ₂ aus gemessener Spannung $\left(\frac{c_1}{c_2} \right)_{\text{gemessen}}$
0,05	0,005	10	0,0590	52,05	7,6
0,1	0,005	20	0,0768	65,9	13,1
0,5	0,005	100	0,1180	98,81	47,3
0,5	0,05	10	0,0590	45,68	5,9

3.3.Abschlussbetrachtung

Man kann erkennen, dass die gemessenen EMK's von den zu erwartenden EMK's ein wenig nach unten abweichen. Mögliche Gründe dafür könnten sein, dass die Temperatur im Labor nicht exakt 25°C gewesen war. Da jedoch ein Temperatur von 21°C auch nur eine Abweichung um 1,4% bedeuten würde, erklärt dies die Höhe des Fehlers noch nicht ($\frac{298}{294} = 1,014 \Rightarrow 1,4 \% \text{ Fehler}$). Eine weitere Fehlerquelle liegt

darin, dass die Elektroden nicht richtig dicht waren. Dadurch konnte eine Erniedrigung der Ag⁺-Konzentration durch einströmende NH₄NO₃-Lösung erfolgen, was die erhaltenen Messwerte wohl stark verfälscht hätte. Diesen Fehler halten wir für am wahrscheinlichsten. Eine weitere Fehlerursache könnte gewesen sein, dass die Konzentrationen der verwendeten Lösungen nicht mehr exakt waren, was auch durchaus möglich ist, da diese schon länger im Praktikumsraum standen, von den Studenten öfters geöffnet werden müssen, und das Silber durch Lichteinstrahlung oxidiert werden kann.

4. Bestimmen der Löslichkeitsprodukte verschiedener Salzlösungen

4.1. Versuchsaufbau und -durchführung

Der Aufbau des Versuchs ist der gleiche wie in 3.1. beschrieben. Zur Herstellung der Salzlösungen wurden folgende Mengen an AgNO_3 und NaX-Lösung zusammengegeben.

$$c(X^-) = \frac{c_0(X^-) \cdot V(X^-) - c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{V(X^-) + V(\text{AgNO}_3)}$$

für $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

$$c(X^-) = \frac{c_0(X^-) \cdot V(X^-) - 0,5 \cdot c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{V(X^-) + V(\text{AgNO}_3)}$$

für $X = \text{S}$

herzustellende Salzlösung AgX	V(AgNO_3)	c(AgNO_3)	V(NaX)	c(NaX)	c(X^-) nach zusammengeben der Lösungen
AgCl	10 ml	0,1 mol/l	10 ml	0,3 mol/l	0,1 mol/l
AgBr	10 ml	s.o.	10 ml	0,3 mol/l	0,1 mol/l
AgI	10 ml	s.o.	10 ml	0,3 mol/l	0,1 mol/l
Ag_2S	10 ml	s.o.	10 ml	0,15 mol/l	0,05 mol/l

Danach wurde die Lösung in ein Elektrodengefäß gefüllt, die Referenzelektrode wurde mit 0,1 mol/l AgNO_3 befüllt. Die beiden Elektroden wurden danach in die Leitfähigkeitsbrücke mit NH_4NO_3 gegeben und die resultierende EMK gemessen.

Die übrige AgCl-Lösung wurde nach der Messung mit Konzentriertem Ammoniak bis zur vollständigen Auflösung des Niederschlages versehen und gegen die gleiche Referenzelektrode vermessen.

4.2.Auswertung

$$EMK = -0,059 \cdot \log \left(\frac{c(Ag^+)}{c_{Referenz}(Ag^+)} \right)$$

$$\text{mit } c_{Referenz}(Ag^+) = 0,1 \frac{mol}{l}$$

$$\Leftrightarrow c(Ag^+) = c_{Referenz}(Ag^+) \cdot 10^{\frac{EMK}{0,059}}$$

$$K_L = c(Ag^+) \cdot c(X) \quad \text{für } X=Cl, Br, I$$

$$\text{bzw. } K_L = c(Ag^+)^2 \cdot c(S^{2-})$$

$$pK_L = -\log(K_L)$$

	U in V	c(Anion) in mol/l	c(Ag ⁺) in mol/l	K _L (mol/l) ² bzw. 3	pK _L	Literaturwerte für pK _L
AgCl	0,441	0,1	3,353E-09	3,353E-10	9,47	9,96
Ag ₂ S	1,211	0,05	2,982E-22	4,448E-45	44,35	49
AgBr	0,587	0,1	1,124E-11	1,124E-12	11,95	12,4
AgI	0,802	0,1	2,551E-15	2,551E-16	15,59	16
(Ag(NH ₃) ₂) ⁺	0,549	0,1	4,954E-11			

Man kann erkennen, dass im Amin-Komplex die Menge an freien Ag⁺-Ionen geringer ist als in gesättigten Salzlösungen. Man kann daraus schließen, dass die Komplexbildungskonstante für Ag(NH₃)₂⁺ sehr groß und der Komplex daher sehr stabil sein muss. Des weiteren lässt sich vermuten, dass der Komplex recht reduktionsbeständig sein muss, denn sonst hätte man auch nach der Komplexbildung eine EMK feststellen sollen können.

Die Löslichkeiten der Salze lassen sich wie folgt berechnen:

für $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

$$K_L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{X}^-) \quad c(\text{Ag}^+) = c(\text{X}^-) = L$$

$$\Leftrightarrow L = \sqrt{K_L}$$

für $X=\text{S}^{2-}$

$$K_L = c(\text{Ag}^+)^2 \cdot c(\text{S}^{2-}) \quad c(\text{S}^{2-}) = L$$

$$c(\text{Ag}^+) = 2 \cdot c(\text{S}^{2-}) = 2 \cdot L$$

$$\Leftrightarrow K_L = 4 \cdot L^3 \quad \Leftrightarrow L = \sqrt[3]{\frac{K_L}{4}}$$

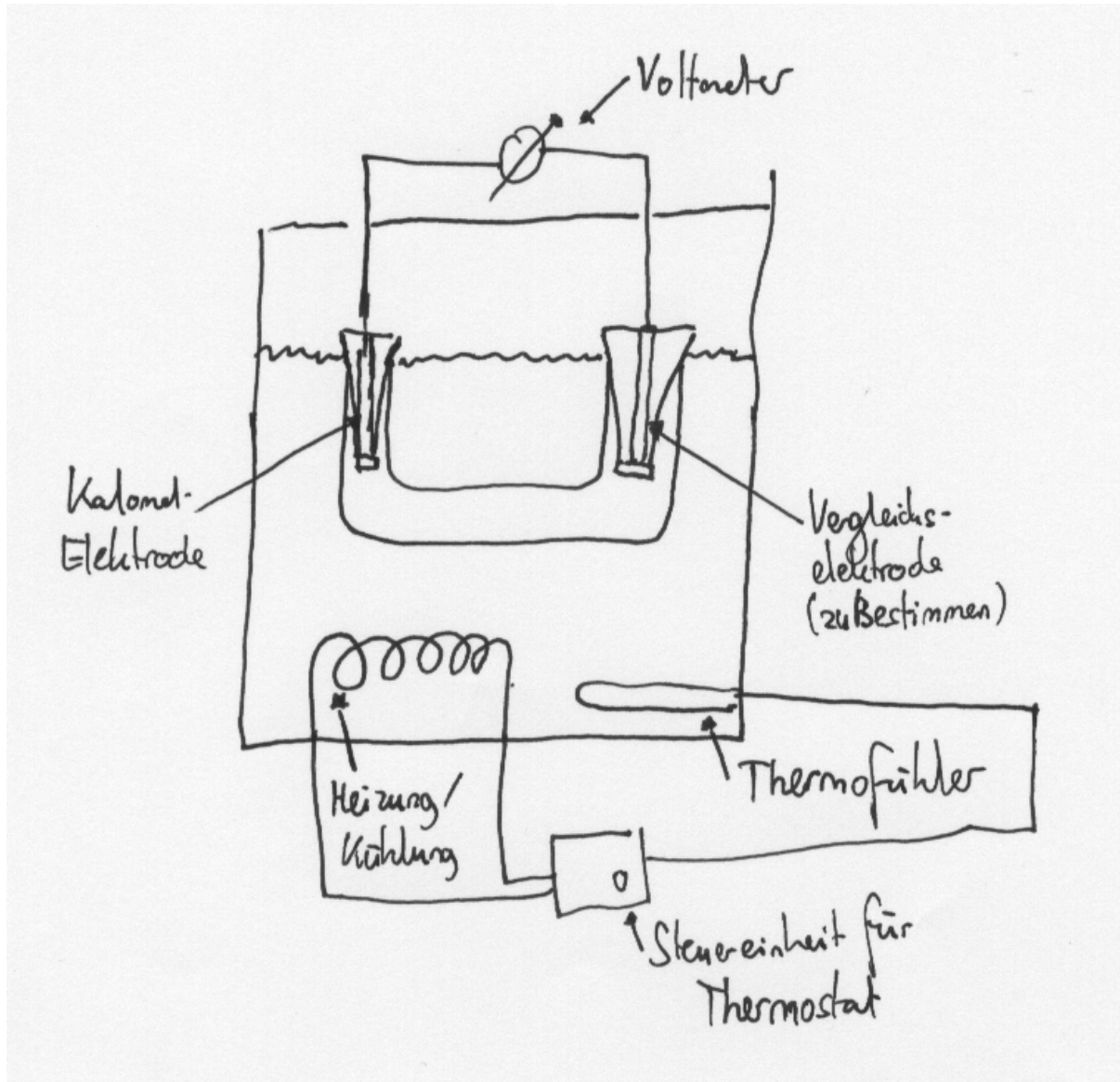
Salz	Löslichkeit
AgCl	1,8311E-05
Ag ₂ S	1,03599E-15
AgBr	1,06029E-06
AgI	1,59731E-08

4.3.Abschlussbetrachtung

Man kann erkennen, dass die gemessenen Werte ziemlich gut mit den Literaturwerten übereinstimmen. Lediglich der Wert für Silbersulfid weicht um knapp 5 ab. Verdeutlicht man sich, dass dies für den K_L -Wert eine Abweichung um ca. 100.000 bedeutet, ist die von uns gemessene Löslichkeit von Silbersulfid natürlich viel zu hoch. Die Tendenz der Löslichkeitsprodukte und die zunehmende schlechtere Löslichkeit von $\text{Cl} \rightarrow \text{I}$ wurde jedoch durch den Versuch sehr gut deutlich.

5. Bestimmung der freien Reaktionsenthalpie, Reaktionsentropie und Reaktionsenthalpie eines galvanischen Elements

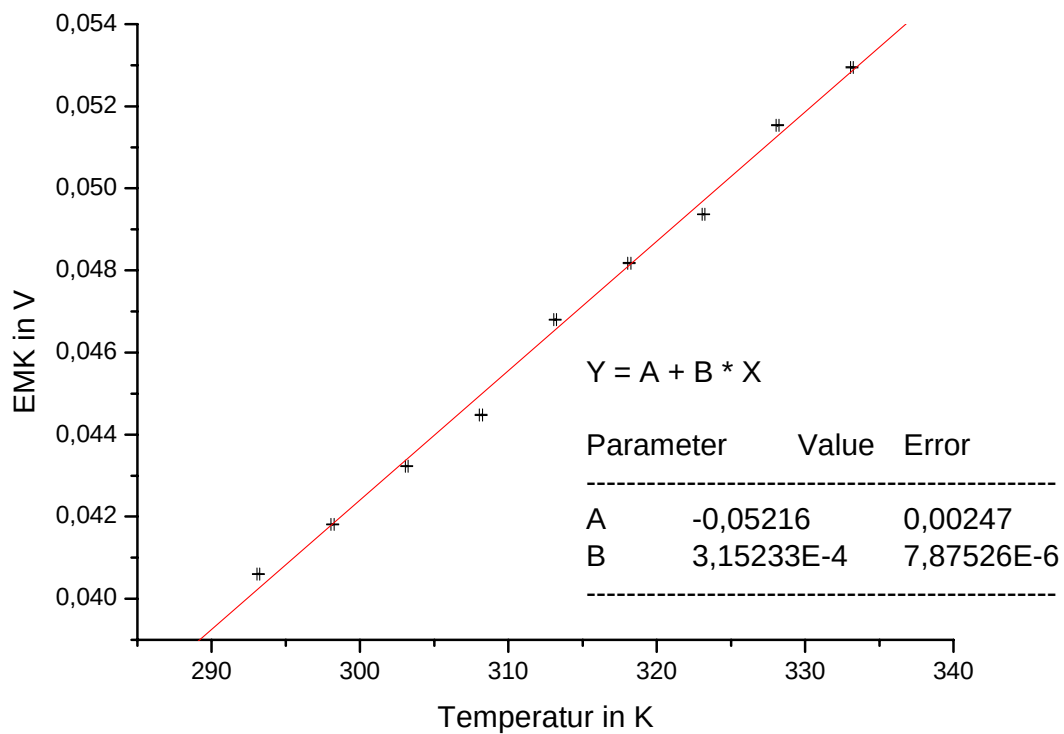
5.1. Versuchsaufbau und -durchführung



Die Temperatur wurde in Schritten von 5°C von 20°C auf 60°C erhöht, die jeweilige EMK wird vom Spannungsmesser abgelesen. Aus der EMK bei 25°C soll auf die Vergleichselektrode geschlossen werden, da bekannt war, dass eine der Elektroden eine Kalomel-Elektrode ist.

5.2.Auswertung

T	delta(T)	EMK	delta(EMK)
293,15	0,1	0,0406	0,00001
298,15	0,1	0,04181	0,00001
303,15	0,1	0,04323	0,00001
308,15	0,1	0,04448	0,00001
313,15	0,1	0,0468	0,00001
318,15	0,1	0,04818	0,00001
323,15	0,1	0,04937	0,00001
328,15	0,1	0,05154	0,00001
333,15	0,1	0,05295	0,00001



Es soll bestimmt werden, welche die Vergleichselektrode war:

$$EMK(298,15K) = E_0(Kalomel) - E_0(gesucht)$$

$$\Leftrightarrow E_0(gesucht) = -EMK(298,15K) + E_0(Kalomel)$$

$$= (-0,04181 + 0,269)V = 0,227 V$$

Das Potential einer Ag/AgCl Elektrode wird in der Literatur mit 0,220 V angegeben, wir gehen daher aus, dass die gemessene Elektrode eine Ag/AgCl-Elektrode war.

Die freie Standard-Reaktionsenthalpie des ablaufenden Redoxprozesses ergibt sich aus

$$\Delta G_{298K} = -EMK(298K) \cdot z \cdot F$$

$$= -0,04181 \cdot 1 \cdot 96485 \text{ V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} = -4,03 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta \Delta G = \sqrt{(-\Delta EMK \cdot z \cdot F)^2 + (B \cdot \Delta T \cdot z \cdot F)^2}$$

$$= \sqrt{(0,00001 \text{ V} \cdot 96485 \text{ As})^2 +}$$

Nun soll die Reaktionsenthalpie sowie die Reaktionsentropie berechnet werden:

$$EMK = \frac{(\Delta H - T \cdot \Delta S)}{-z \cdot F} = -\frac{\Delta H}{z \cdot F} + \frac{\Delta S}{z \cdot F} \cdot T$$

$$\Rightarrow \Delta H = -A \cdot z \cdot F \quad \Delta S = B \cdot z \cdot F$$

$$\Rightarrow \Delta \Delta H = -\Delta A \cdot z \cdot F \quad \Delta \Delta S = \Delta B \cdot z \cdot F$$

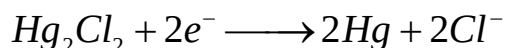
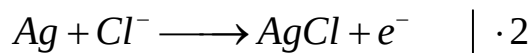
$$F = 96.485 \text{ A} \cdot \text{s}$$

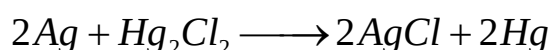
$$\Delta H = (5,03 \pm 0,24) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta S = (30,41 \pm 0,76) \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

5.3.Abschlussbetrachtung

Da Silber das geringere Redoxpotential hat, sollten bei dem hier vorliegenden System folgende Reaktionen ablaufen:





Literaturwerte für die thermodynamischen Größen wurden zu dieser Reaktion nicht gefunden, die Entropiezunahme lässt sich jedoch in der Gesamtgleichung erkennen (3 Teilchen → 4 Teilchen). Es ist daher

praktisch nicht möglich zu sagen, in wieweit unsere Ergebnisse der Wirklichkeit entsprechen.

6.Fragen

6.1.Fragen zum Versuchsteil 1

- 1.) Eine Konzentrationskette ist ein galvanisches Element dessen Halbzellen sich nur durch die unterschiedliche Konzentration der in den Halbzellen zu oxidierenden/reduzierenden Spezies unterscheiden. Ihre EMK ergibt sich aus:

$$EMK = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_2}{c_1} \right) \quad \text{für } c_2 > c_1$$

- 2.) Der theoretisch zu erwartende Wert ergibt sich bei Standardbedingungen, wenn nur ein Elektron übertragen wird aus:
 $EMK = 0,059V \cdot \log 10 = 0,059$

- 3.) Eine andere Methode zur Bestimmung von Potentialen ist zum Beispiel über die Poggendorfsche Kompensationsspannung. Sie misst die Differenz der Zellpotentiale, wenn praktisch kein Strom fließt. Dass kein Strom fließt wird durch Erhöhen/erniedrigen eines Widerstandes erreicht.

- 4.) Wurde auch schon in 3.3. behandelt. Als wichtige mögliche Fehlerquellen wären zu nennen:
- Lösungen besitzen nicht die Konzentration die draufsteht
 - undichte Fritten bewirken eine Verdünnung der Lösung
 - die Temperatur entspricht nicht der Standardtemperatur von 25°C

- 5.) Die Salzbrücke hat die Aufgabe einen Ionentransport zwischen Anode und Kathode zu ermöglichen. Wäre sie nicht so würden sich die Elektroden nach kürzester Zeit aufladen und eine weitere Reaktion verhindert werden. Man verwendet dabei Salze, die eine hohe Leitfähigkeit und zur Verminderung des Widerstandes eine kleine Hydrathülle besitzen (Ladung auf großem Teilchen verteilt) (KCl, NH_4NO_3).

6.2.Fragen zum Versuchsteil 2

1.)

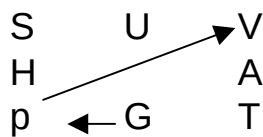
$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$$

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT$$

Umrechnungsfaktoren: siehe Guggenheim-Schema

- 2.) Bei Elektroden erster Art besteht die an der Elektrode ablaufende Reaktion aus einem Schritt, es erfolgt keine Folgereaktion (wie z.B. Salzbildung). Die Reaktionen laufen daher reversibel ab. Als Beispiel wäre z.B. das Daniell-Element zu nennen. Bei Elektroden zweiter Art findet nach der Reduktion noch eine Folgereaktion wie z.B. die Salzbildung statt. Das entstehende Ion wird daher aus dem System direkt wieder entfernt und kann nicht wieder zurückreagieren. Das Potential der Elektrode ist daher über das Löslichkeitsprodukt definiert und hängt damit auch von der Aktivität des Gegenions des Salzes ab. Ein Beispiel für eine Elektrode 2. Art ist die Ag/AgCl-Elektrode.

- 3.) Guggenheim-Schema: Durch dieses Schema lassen sich die



Fundamentalgleichungen einfacher merken und herleiten.

Beispiel für die Bestimmung eines

Umrechnungsfaktors: $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$

- 4.) Das Silber wird in den Silbersalzen durch Lichteinwirkung zu Silber oxidiert. (Dieses Prinzip machte man sich zu früheren Zeiten in der Schwarz-Weiß-Fotografie zu Nutzen).
- 5.) Ein Thermostat besteht aus einem Temperaturfühler, Heizung, Kühlung und einer Steuereinheit. Der Temperaturfühler misst die Temperatur im Behältnis und sollte daher sehr empfindlich sein. Dieses Signal wird dann an die Steuereinheit weitergegeben, die dann Heizung und Kühlung schaltet und somit die Temperatur im Behältnis auf den gewünschten Wert einstellt.
- 6.) Der Spannungsmesser muss dazu einen praktisch unendlichen Innenwiderstand besitzen, damit kein Stromfluss zugelassen wird. Setzt ein Stromfluss ein so reagiert das galvanische Element und ändert damit sein Potential praktisch in jedem Augenblick.

7. Erklärung

Wir erklären, dass wir den Versuch selbst durchgeführt, die im Protokoll angeführten Werte selbst gemessen und das Protokoll nur unter den in 8. angegebenen Quellen selbst geschrieben haben.

Armin Melnyk

Oliver Clemens

8. Quellen

- Praktikumsskript WS 04/05
- Atkins, Physikalische Chemie, 3. Auflage
- Skoog, Leary, Instrumentelle Analytik
- Protokoll von Martin Becker und Stefan Sticher, SS 2003
- <http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/echemie/danelet.htm>

***Versuch Nr.9:* Elektrische Leitfähigkeit von Elektrolyten**

Gruppe 17

Armin Melnyk (250 09 27)

&

Oliver Clemens (250 16 95)



Durchgeführt am 28.10.2004
Betreuer: Habib Ur Rehman

1. Theorie:

Die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung wird durch die in ihr enthaltenen Ionen bedingt. Die Leitfähigkeit ist sowohl von der Konzentration der Ionen als auch von ihrer Ladung abhängig. Unter der *Überföhrungszahl* t versteht man den Bruchteil des gesamten elektrischen Stroms, der von einer Ionensorte transportiert wird. Für die positiven Kationen wird die Überföhrungszahl mit t_+ angegeben und für die negativen Anionen mit t_- . Für t_+ bzw. t_- gilt:

$$t_+ = \frac{I_+}{I_{\text{ges}}} \qquad t_- = \frac{I_-}{I_{\text{ges}}}$$

Weiterhin gilt: $t_+ + t_- = 1$

Bei der *Hittorf'schen Methode zur Messung der Überföhrungszahlen* verwendet man eine in drei Teile untergliederte Elektrolysezelle und schickt in einer bestimmten Zeit Δt einen Strom I hindurch. Dieser transportiert die die Elektrizitätsmenge $c = \Delta t \cdot I$. Bei einer 100%-igen Stromausbeute würden sich folglich c Protonen an der Kathode abscheiden. Gemessen wird aber nur eine Abnahme von $(a-b)$ Protonen im Kathodenraum. Dabei gibt a die Protonenzahl im Kathodenraum vor Versuchsbeginn und b die Protonenzahl nach Versuchsende an. Daraus folgt, dass $c - (a-b)$ Protonen aus dem Anoden- in den Kathodenraum gelangt sind. Aus diesen Konzentrationsänderungen, die mittels Leitfähigkeitstitrationen vorher und nachher bestimmt werden, kann man die Überföhrungszahlen errechnen:

$$t_+ = \frac{c - (a - b)}{c} = 1 - \frac{(a - b)}{c}$$

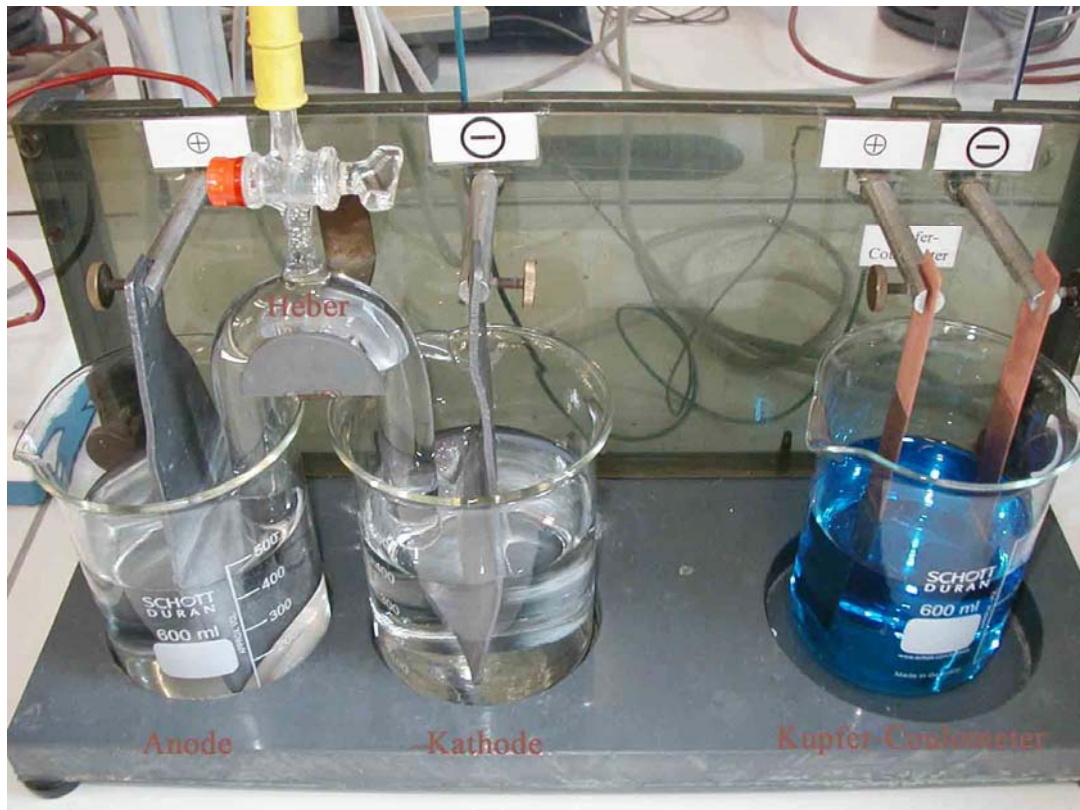
$$t_- = 1 - t_+ = \frac{(a - b)}{c}$$

Die durchgeflossene Ladungsmenge wird theoretisch $Q = I \cdot t$

Und experimentell mittels eines Coulometers bestimmt $Q = z \cdot F \cdot \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}}$

2. Versuchsdurchföhrung:

Man föhrt eine Elektrolyse von 0,02n Schwefelsäure an Blei-Elektrode durch. Es werden zwei Bechergläser mit je 450ml Schwefelsäure, die über eine leitende Brücke miteinander verbunden werden, verwendet. In diese tauchen die Blei-Elektroden ein. Dann wird ein Strom von 35mA über einen Zeitraum von 120min durch die Lösung geschickt. Die durchgeflossene Ladungsmenge wird mittels eines Kupfer-Coulometers gemessen. Die beiden Kupfer-Elektroden tauchen in eine, als Elektrolytlösung verwendete OETTEL'sche Lösung (125g CuSO_4 , 50g konz. Schwefelsäure, 50g Ethanol in 1000g dest. Wasser) ein. Die zuvor gereinigte Kathode wird vor und nach dem Versuch gewogen und daraus die durchgeflossene Ladungsmenge bestimmt. Vor Versuchsbeginn und nach Versuchsende wird die Anzahl der Protonen im Kathodenraum mittels einer Titration der Schwefelsäure gegen Natronlauge und mittels einer konduktometrischen Titration bestimmt.



3. Messergebnisse und Auswertung:

Bestimmung der entladenen Protonen:

Theoretisch: Eingestellte Stromstärke: $I = 45\text{mA} = 0,035\text{A}$

Dauer der Elektrolyse: $t = 120\text{min} = 7200\text{s}$

$$Q = I * t = 0,045\text{A} * 7200\text{s} = 252\text{C}$$

$$\text{Anzahl der entladenen Protonen: } c = \frac{Q}{F} = \frac{252\text{C}}{96485\text{C/mol}} = 0,00261\text{mol}$$

Exp.

Gewicht der Kupfer-Kathode:

$m_1 = 20,999\text{g}$ (Kupfer-Elektrode vorher)

$m_2 = 21,080\text{g}$ (Kupfer-Elektrode nachher)

$M_{\text{Cu}} = 63,55\text{g/mol}$

Masse an reduzierten Cu^{2+} -Ionen: $m_{\text{Cu}} = m_2 - m_1 = 21,080\text{g} - 20,999\text{g} = 0,081\text{g}$

$$Q = z * F * \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = 2 * 96485\text{C/mol} * \frac{0,081\text{g}}{63,55\text{g/mol}} = 245,957\text{C}$$

$$\text{Anzahl der entladenen Protonen: } c = \frac{Q}{F} = \frac{245,957\text{C}}{96485\text{C/mol}} = 0,00255\text{mol}$$

Bei der weiteren Versuchsauswertung wird der experimentell ermittelte Wert benutzt.

Fehlerrechnung:

$$\text{Allgemeine Formel: } \Delta f(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_i} \Delta x_i \right|$$

Fehlergröße: $\Delta m_{\text{Cu}} = 0,001\text{g}$

$$c = \frac{Q}{F} = z * \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}}$$

$$\Delta c = \left| \frac{z}{M_{\text{Cu}}} * \Delta m_{\text{Cu}} \right| = 3,14 * 10^{-5}\text{mol}$$

Bestimmung der Protonenzahl a (vor der Elektrolyse):

$C_{\text{NaOH}} = 0,5\text{mol/l}$

$F_{\text{NaOH}} = 1,000$

$V_{\text{Titriervorlage}} = 100\text{ml}$

$V_{\text{Schwefelsäure}} = 450\text{ml}$

$V_{\text{NaOH}} = 4,05\text{ml}$

$$a = \frac{C_{\text{NaOH}} * f_{\text{NaOH}} * V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{Titriervorlage}}} * V_{\text{Schwefelsäure}} = 0,00911\text{mol}$$

Fehlerrechnung:

$$\text{Allgemeine Formel: } \Delta f(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_i} \Delta x_i \right|$$

Fehlergrößen: $\Delta V_{\text{Titriervorlage}} = 0,05\text{ml}$
 $\Delta V_{\text{Schwefelsäure}} = 0,05\text{ml}$
 $\Delta V_{\text{NaOH}} = 0,05\text{ml}$

$$\Delta a = \left| \frac{C_{\text{NaOH}} * f_{\text{NaOH}} * \Delta V_{\text{NaOH}} * V_{\text{Schwefelsäure}}}{V_{\text{Titriervorlage}}} \right| + \left| \frac{C_{\text{NaOH}} * f_{\text{NaOH}} * V_{\text{NaOH}} * \Delta V_{\text{Schwefelsäure}}}{V_{\text{Titriervorlage}}} \right|$$

$$+ \left| \frac{C_{\text{NaOH}} * f_{\text{NaOH}} * V_{\text{NaOH}} * V_{\text{Schwefelsäure}}}{(V_{\text{Titriervorlage}})^2} * \Delta V_{\text{Titriervorlage}} \right| = 1,14 * 10^{-4} \text{mol}$$

Bestimmung der Protonenzahl b (nach der Elektrolyse):

$C_{\text{NaOH}} = 0,5\text{mol/l}$
 $f_{\text{NaOH}} = 1,000$
 $V_{\text{Titriervorlage}} = 100\text{ml}$
 $V_{\text{Schwefelsäure}} = 450\text{ml}$
 $V_{\text{NaOH}} = 4,05\text{ml}$

$$b = \frac{C_{\text{NaOH}} * f_{\text{NaOH}} * V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{Titriervorlage}}} * V_{\text{Schwefelsäure}} = 0,00911\text{mol}$$

Fehlerrechnung:

Allgemeine Formel: $\Delta f(x_1 \dots x_n) = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f(x_1 \dots x_n)}{\partial x_i} \Delta x_i \right|$

Fehlergrößen: $\Delta V_{\text{Titriervorlage}} = 0,05\text{ml}$
 $\Delta V_{\text{Schwefelsäure}} = 0,05\text{ml}$
 $\Delta V_{\text{NaOH}} = 0,05\text{ml}$

$$\Delta b = \left| \frac{C_{\text{NaOH}} * f_{\text{NaOH}} * \Delta V_{\text{NaOH}} * V_{\text{Schwefelsäure}}}{V_{\text{Titriervorlage}}} \right| + \left| \frac{C_{\text{NaOH}} * f_{\text{NaOH}} * V_{\text{NaOH}} * \Delta V_{\text{Schwefelsäure}}}{V_{\text{Titriervorlage}}} \right|$$

$$+ \left| \frac{C_{\text{NaOH}} * f_{\text{NaOH}} * V_{\text{NaOH}} * V_{\text{Schwefelsäure}}}{(V_{\text{Titriervorlage}})^2} * \Delta V_{\text{Titriervorlage}} \right| = 1,14 * 10^{-4} \text{mol}$$

Bestimmung der Überführungszahlen t^+ und t^-

$a = 9,11 * 10^{-3} \text{mol}$
 $b = 9,11 * 10^{-3} \text{mol}$
 $c = 2,55 * 10^{-3} \text{mol}$

$$t^+ = 1 - \frac{a - b}{c} = 1 - 0 = 1$$

$$t^- = \frac{a - b}{c} = 0$$

Fehlerrechnung:

Allgemeine Formel: $\Delta f(x_1 \dots x_n) = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f(x_1 \dots x_n)}{\partial x_i} \Delta x_i \right|$

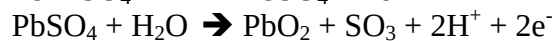
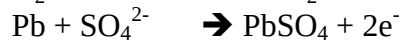
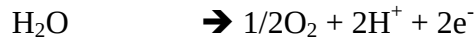
Fehlergrößen: $\Delta a = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 $\Delta b = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 $\Delta c = 3,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

$$\Delta t^+ = \Delta t^- = \left| -\frac{1}{c} \cdot \Delta a \right| + \left| -\frac{1}{c} \cdot \Delta b \right| + \left| -\frac{a-b}{c^2} \cdot \Delta c \right| = 0,0894$$

4.Fragen:

4.1 Welche Reaktionen finden im Anodenraum statt?

Anode ist Ort der Oxidation. Diese ist



4.2 Diskutieren sie den systematischen Fehler bei der im Versuch angewendeten Messmethode.

Systematischer Fehler bei dieser Methode

- unvollständige Dissoziation
- Titer der NaOH-Lösung kann durch CO_2 -Adsorption verfälscht sein
- Ablesefehler

4.3 Berechnen sie die Überführungszahlen aus den Ionenbeweglichkeiten

$$u_{\text{H}^+} = 36,34 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{sV}}$$

$$u_{\text{SO}_4^{2-}} = 8,29 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{sV}}$$

$$t_{\text{H}^+} = \frac{u_{\text{H}^+}}{u_{\text{H}^+} + u_{\text{SO}_4^{2-}}} = 0,814$$

$$t_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{u_{\text{SO}_4^{2-}}}{u_{\text{H}^+} + u_{\text{SO}_4^{2-}}} = 0,186$$

4.4 Erläutern sie die hohe Beweglichkeit von H^+ und OH^- Ionen

Dies kann durch den Grotthuß-Mechanismus (auch Tunnel-Effekt genannt) erklärt werden. Hier bewegen sich nicht einzelne solvatisierte Protonen durch die Lösung, sondern es findet eine Umlagerung von Bindungen in einer Kette von Wassermolekülen statt, die den Transport der Ladung bewirkt.

4.5 Beschreiben sie die prinzipielle Messanordnung zur Bestimmung der Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung

Zur Messung der Leitfähigkeit wird der Widerstand der Elektrolytlösung gemessen. Der Kehrwert des spez. Widerstandes ist die elektrische Leitfähigkeit

5.Diskussion:

Die von uns ermittelten Werte für die Überführungszahlen von H^+ und SO_4^- stimmen entfernt mit dem Literaturwert überein.

Experimentell von uns bestimmt: $1,000 \pm 0,0894$

H^+

Literaturwert: 0,814

→ prozentuale Abweichung: $\sim 18,6\%$

Experimentell von uns bestimmt: $0,000 \pm 0,0894$
 SO_4^{2-}
Literaturwert 0,186

→ prozentuale Abweichung: $\sim 100\%$

Dieser recht hohe Fehler kann durch folgende mögliche Fehlerquellen entstanden sein:

- Ablesefehler beim Titrieren
- Ablesefehler beim Pippetieren
- Fehler bei der Zeitbestimmung
- Zulange nach der Titration gewartet bis Leitfähigkeitsbrücke entfernt wurde, Brücke nicht gleichmäßig in beide Becken abgelaufen (wurde jedoch vom Bremser durchgeführt)

6. Erklärung:

Wir erklären hiermit, dass wir den gesamten Versuch selbst durchgeführt haben, die angegebenen Messdaten selbst gemessen haben und das Protokoll unter Anwendung der angegebenen Quellen selbst geschrieben haben.

Armin Melnyk

Oliver Clemens

7. Quellen:

Praktikumsskript Grundpraktikum in physikalischer Chemie WS 2004/2005
Universität des Saarlandes

Peter W. Atkins Physikalische Chemie 3. Auflage 2001

Protokoll Protokoll zu Versuch D3 von Frauke Maurer und Saskia Hähn (SS 2003)

Anlagen: Diagramm zur konduktometrischen Titration.

***Versuch Nr.11: Kinetik –
Rohrzuckerinversion & Kinetische
Untersuchung der Reduktion von
Peroxodisulfat-Ionen durch Iodid-Ionen***

Gruppe 17

**Armin Melnyk (250 09 27) &
Oliver Clemens (250 16 95)**

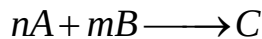


**Durchgeführt am 18./19.11.2004
Betreuerin: Denitsa Alamenova**

1. Abstract & Theorie zur Kinetik

In der Praxis ist es wichtig, sowohl Reaktionsmechanismus als auch Geschwindigkeit einer Reaktion zu kennen, um die Effizienz einer Reaktion zu verbessern und ihre Zeitananspruchnahme abschätzen zu können.

Man kann für die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion folgende Gleichung angeben:



$$RG = \frac{d[C]}{dt} = -k \cdot [A]^n \cdot [B]^m$$

Die Summe aus n+m wird dabei als Ordnung der Reaktion bezeichnet. Bei Reaktionen 0. Ordnung ist die RG unabhängig von der Konzentration der gewählten Ausgangsstoffe. k bezeichnet man als die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion. Kann eine Reaktion in mehrere Teilreaktion, so können wesentlich schnellere Teilreaktionen für die Ermittlung des Geschwindigkeits-Zeit-Gesetzes vernachlässigt werden. Man spricht dann von Pseudo-Ordnungen.

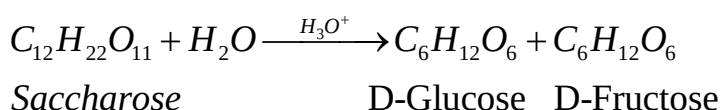
Es wurden von uns zwei Versuche durchgeführt. Bei der Rohrzuckerinversion sollte die Reaktionsordnung, die Geschwindigkeitskonstante bei verschiedenen Temperaturen und die Aktivierungsenergie der Inversion bestimmt werden. Die Ergebnisse dazu sind in 2.3 und 2.4 zu finden.

In einem zweiten Versuch sollten Reaktionsordnung, Geschwindigkeitskonstante und Halbwertszeit bei der Reduktion von Peroxodisulfat mit Iodid-Ionen gemacht werden, bei Iodid-Überschuss sowie bei Anwesenheit von Iodid im stöchiometrischen Verhältnis. Der Versuch selbst verlief nicht optimal, die Ergebnisse und die Betrachtung der Probleme sind in 3.4 sowie 3.5 dargestellt.

2. Rohrzuckerinversion

2.1. Theorie

Der Rohrzuckerinvertierung liegt folgende Reaktionsgleichung zu Grunde:



Die Säure wirkt bei dieser Reaktion nur als Katalysator und wird daher nicht verbraucht.

Die auf den Versuch zur Auswertung benötigte Theorie gründet in der optischen Aktivität organischer Substanzen mit Chiralitätszentren. Diese drehen linear polarisiertes Licht um einen für die jeweilige Substanz spezifischen Drehwinkel α . Sowohl Saccharose als auch die durch die Inversion entstandenen Spaltungsprodukte sind optisch aktiv.

$$\alpha = c \cdot d \cdot \beta$$

$$\alpha = \text{Drehwinkel}$$

$$c = \text{substanzspezifische Konstante}$$

$$d = \text{Dicke des Rohrs}$$

$$\beta = \text{Massenkonzentration der Substanz}$$

Aus der Gleichung kann man lesen, dass bei ansonst gleichen Bedingungen, der Drehwinkel nur von der Konzentration der Substanz abhängt. Für die spätere Auftragung bestimmt man daher den Drehwinkel der reinen Zuckerlösung α_0 , den der vollständig invertierten Substanz α_∞ und in den jeweiligen Messreihen den Drehwinkel der Lösung zu verschiedenen Zeiten α_t . Man kann daher in den späteren Auftragungen zur Bestimmung der Geschwindigkeits-Zeit-Gesetze die Konzentration des Stoffes zur jeweiligen Zeit durch $\alpha_t - \alpha_\infty$ ersetzen.

Die Bestimmung der jeweiligen Drehwinkel erfolgt mit Hilfe eines Polarimeters. Der prinzipielle Aufbau einer solchen Apparatur sieht folgendermaßen aus:

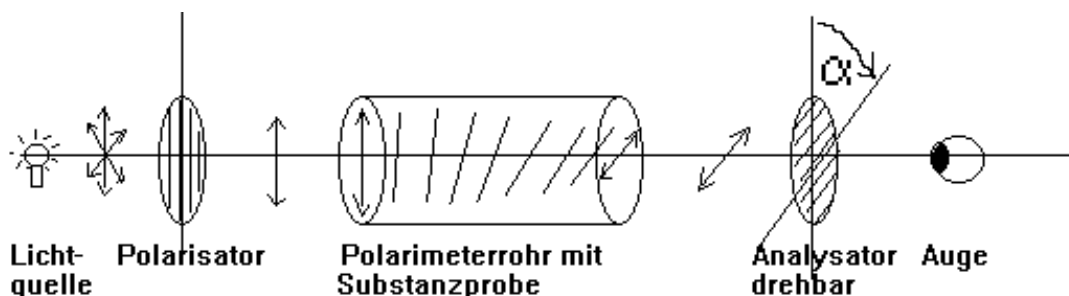


Abbildung 1: schematischer Aufbau eines Polarimeters (Quelle: <http://www.tgs-chemie.de/chiralitaet.htm>)

Das Polarimeterrohr wurde in unserem Versuch über eine Wasserheizung temperiert.

2.2.Durchführung

Es wurden 40,011 g Rohrzucker in 200 ml Wasser (Lösung A) gelöst. Nun wurden zur Bestimmung des Drehwinkels der nichtinvertierten Lösung 20 ml Lösung A mit 20 ml dest. Wasser verdünnt und vermessen. Zur Bestimmung des Drehwinkels bei vollständiger Invertierung wurden 20 ml Lösung A mit 20 ml 2n HCl versetzt bei ca. 70°C 20 Minuten stehen gelassen und anschließend vermessen. Diese Messung schlug bei uns jedoch, trotz 3-facher Ausführung stets fehl. Die Lösung wurde nach der Erhitzung zu dunkel, so dass das Polarimeter die Drehung nicht mehr vermessen konnte. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die Temperierung des Wassers zu hoch ausfiel und die Lösung damit unbrauchbar machte. Der Drehwinkel der vollständigen invertierten Lösung wurde bei Kommilitonen erfragt und uns mit $-3,05^\circ$ angegeben. Anschließend wurden die Säure und Lösung A auf die jeweilige Temperatur temperiert (25°C, 30°C, 35°C, 40°C), jeweils 20 ml Lsg. A und 20 ml 2n HCl zusammengegeben und in das Polarimeter eingefüllt. Der Drehwinkel der Substanz wurde über einen Zeitraum von 30 min alle 5 min notiert.

2.3.Auswertung

Bei der Vermessung der Lösungen ergaben sich folgende Werte.

α_0	12,09
α_∞	-3,05

Als Fehler für die Zeit wird $\Delta t = 2s$ angenommen, der Fehler des Drehwinkels wird auf $0,01^\circ$ festgesetzt. Da α_∞ nicht von uns selbst vermessen worden, wird ein höherer Fehler von $0,2^\circ$ angenommen.

$$\Delta(\alpha_t - \alpha_\infty) = \sqrt{(\Delta\alpha_t)^2 + (\Delta\alpha_\infty)^2} = 0,2002^\circ$$

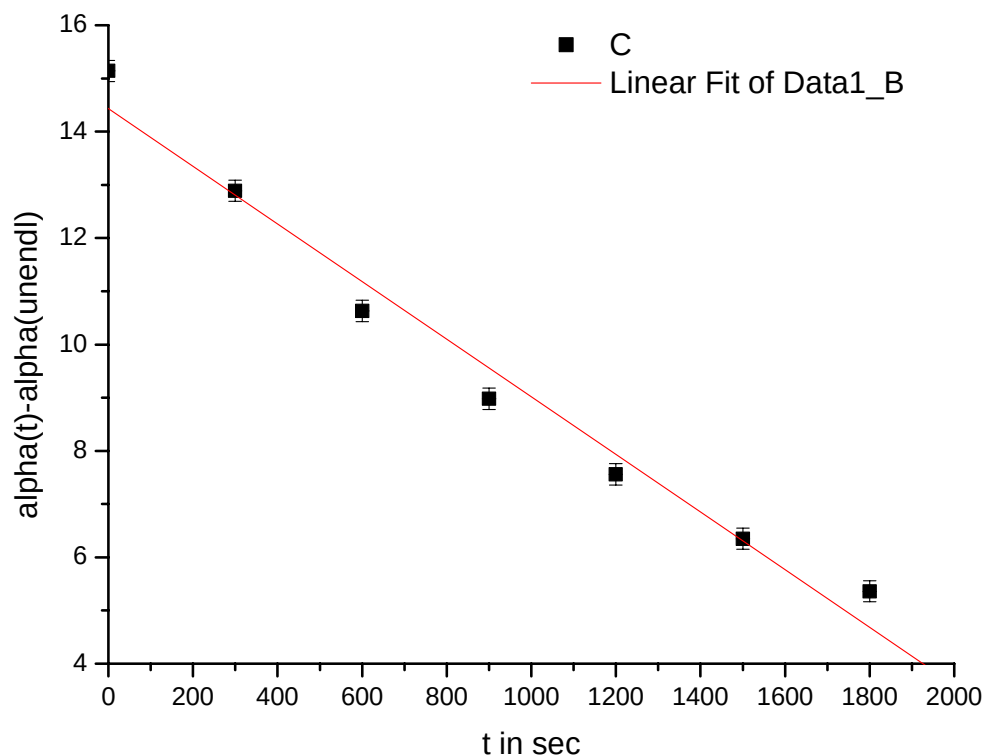
$$\Delta \ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = \sqrt{\left(\frac{\Delta(\alpha_t - \alpha_\infty)}{(\alpha_t - \alpha_\infty)} \right)^2}$$

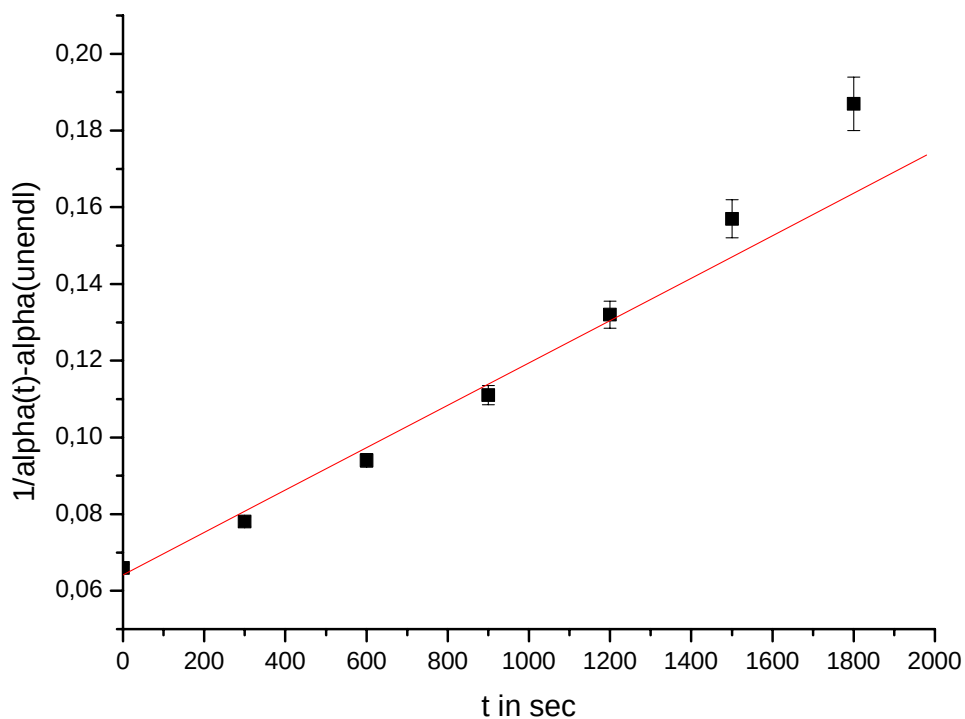
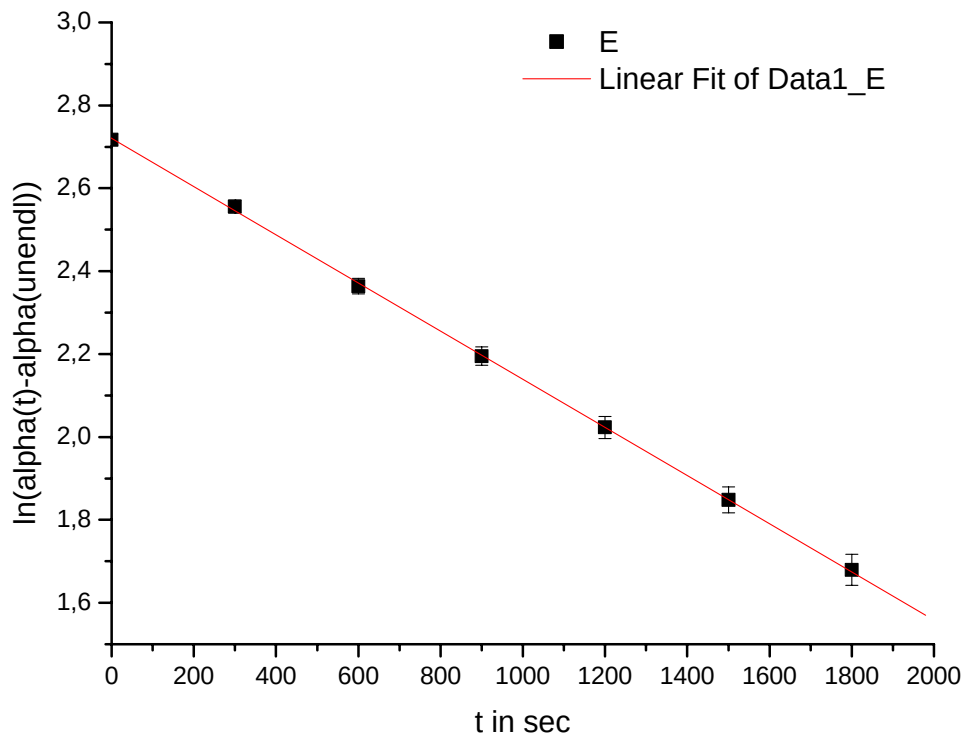
$$\Delta \left(\frac{1}{(\alpha_t - \alpha_\infty)} \right) = \sqrt{\left(\frac{\Delta(\alpha_t - \alpha_\infty)}{(\alpha_t - \alpha_\infty)^2} \right)^2}$$

2.3.1.Auswertung für T=25°C

Zeit / sec	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\Delta(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$\Delta \ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$\frac{1}{(\alpha_t - \alpha_\infty)}$	$\Delta \left(\frac{1}{(\alpha_t - \alpha_\infty)} \right)$
0	12,09	15,14	0,2002	2,717	0,0132	0,066	0,000873
300	9,84	12,89	0,2002	2,556	0,0155	0,078	0,001205
600	7,58	10,63	0,2002	2,364	0,0188	0,094	0,001772
900	5,93	8,98	0,2002	2,195	0,0223	0,111	0,002483
1200	4,51	7,56	0,2002	2,023	0,0265	0,132	0,003503
1500	3,3	6,35	0,2002	1,848	0,0315	0,157	0,004965
1800	2,31	5,36	0,2002	1,679	0,0374	0,187	0,006968

Zur Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes erfolgt nun eine Auftragung von 1. $\alpha_t - \alpha_\infty$ (0.Ordnung), 2. $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ (1.Ordnung), 3. $1/(\alpha_t - \alpha_\infty)$ (2.Ordnung) gegen die Zeit. Ergibt die Auftragung eine Gerade, kann man auf die jeweils zu Grunde liegende Reaktionsordnung schließen





Es lässt sich erkennen, dass die Auftragung einem Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung am besten genügt. Die Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich aus der Steigung der Geraden

und beträgt $5,80 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, der Fehler für k beträgt $1,69 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Sie wurde mit einer selbst geschriebenen Excel-Tabelle berechnet, die auf den korrekten Formeln für die Berechnung der Regressionsgeraden beruht. Die Tabelle ist auf der beigefügten CD unter Bestgerade.xls gespeichert.

Die Halbwertszeit der Reaktion ergibt sich aus

$$T_{0,5} = \frac{\ln(2)}{k} = 1193 \text{ s}$$

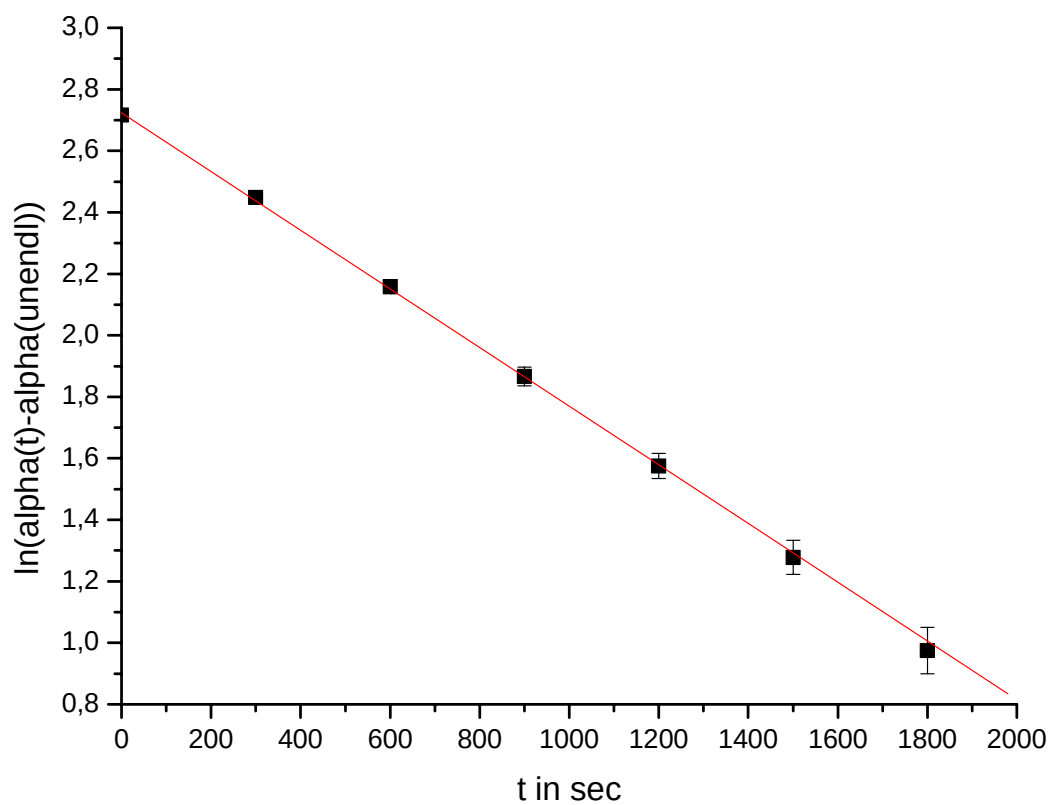
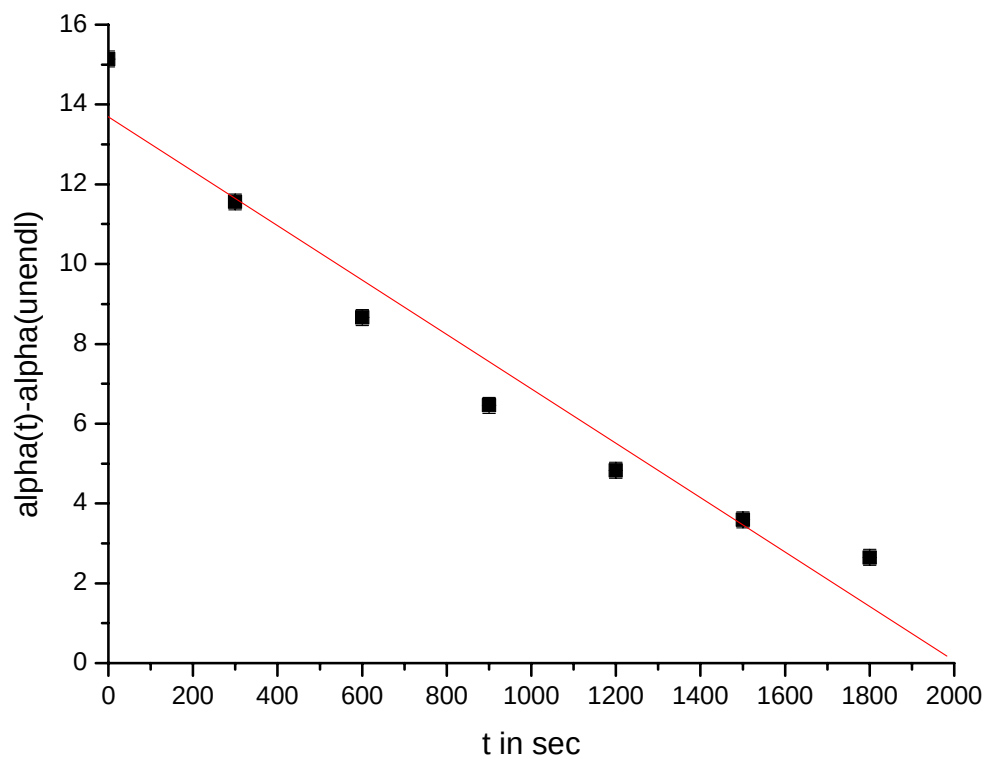
$$\Delta T_{0,5} = \sqrt{\left(-\frac{\ln 2}{k^2} \cdot \Delta k\right)^2} = 35 \text{ s}$$

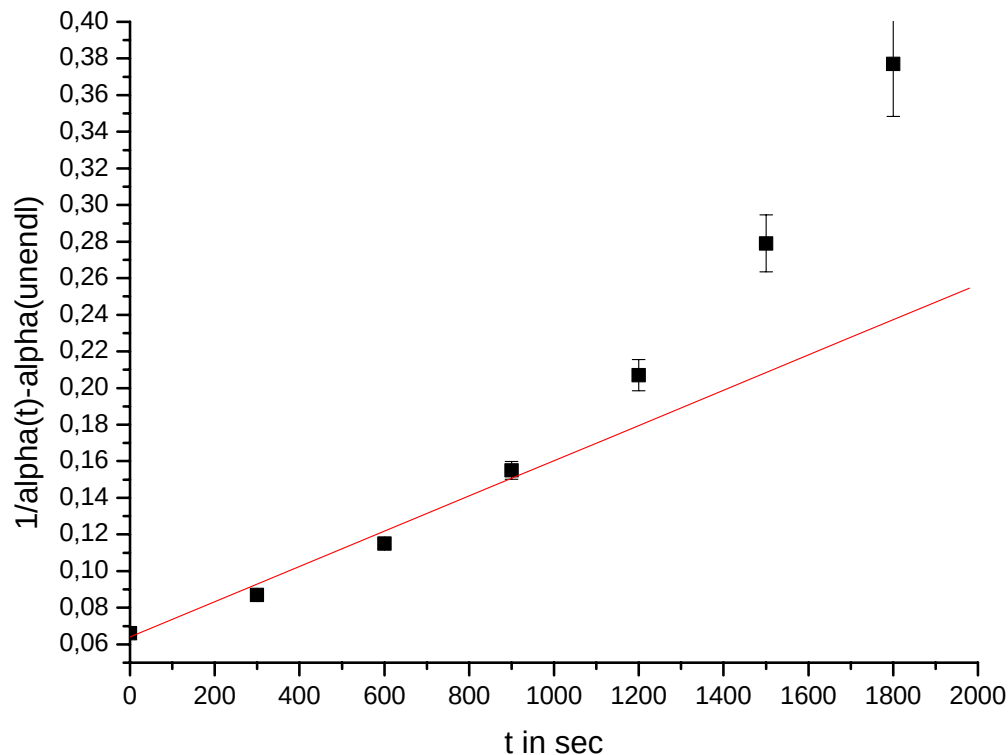
$$k_{25^\circ\text{C}} = (5,8 \cdot 10^{-4} \pm 1,69 \cdot 10^{-5}) \text{ s}^{-1}$$

$$T_{0,5 \text{ } 25^\circ\text{C}} = (1193 \pm 35) \text{ s}$$

2.3.2.Auswertung für T=30°C

Zeit / sec	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\Delta(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$\Delta \ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$\frac{1}{(\alpha_t - \alpha_\infty)}$	$\Delta \left(\frac{1}{(\alpha_t - \alpha_\infty)} \right)$
0	12,09	15,14	0,2002	2,717	0,0132	0,066	0,000873
300	8,51	11,56	0,2002	2,448	0,0173	0,087	0,001498
600	5,61	8,66	0,2002	2,159	0,0231	0,115	0,002669
900	3,41	6,46	0,2002	1,866	0,0310	0,155	0,004797
1200	1,78	4,83	0,2002	1,575	0,0414	0,207	0,008582
1500	0,54	3,59	0,2002	1,278	0,0558	0,279	0,015534
1800	-0,4	2,65	0,2002	0,975	0,0755	0,377	0,028508





Es lässt sich erkennen, dass die Auftragung einem Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung am besten genügt. Die Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich aus der Steigung der Geraden und beträgt $9,70 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, der Fehler für k beträgt $3,12 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Die Halbwertszeit der Reaktion ergibt sich aus

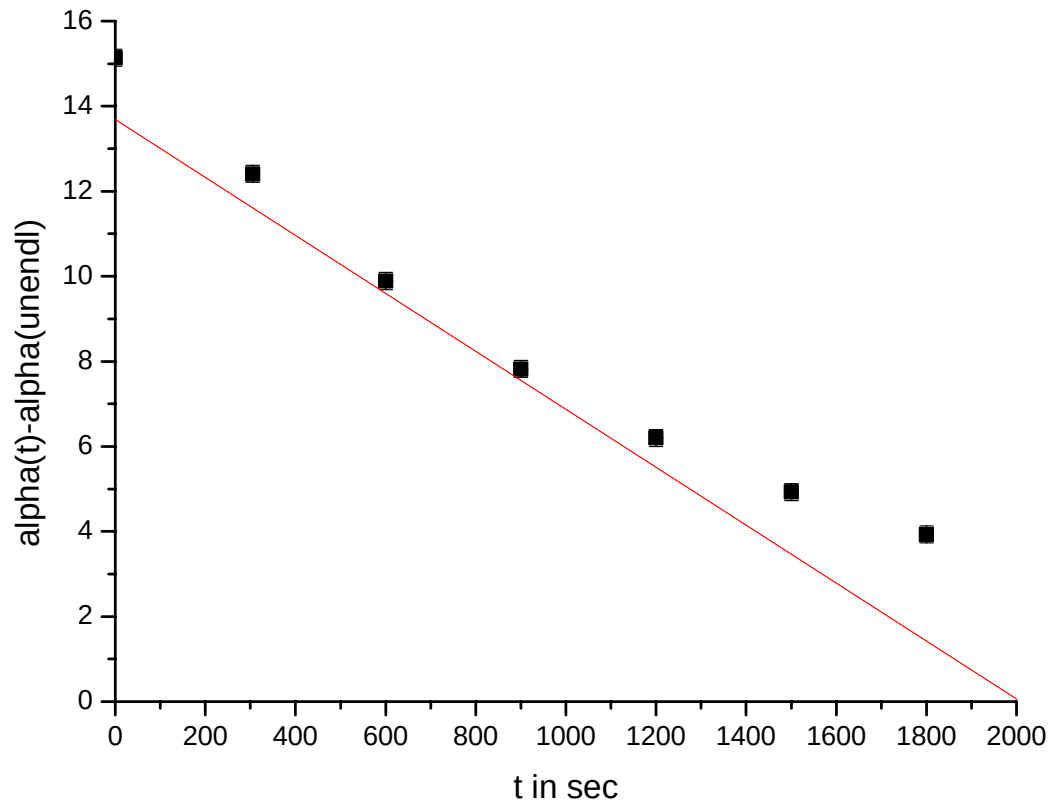
$$T_{0,5} = \frac{\ln(2)}{k} = 726 \text{ s}$$

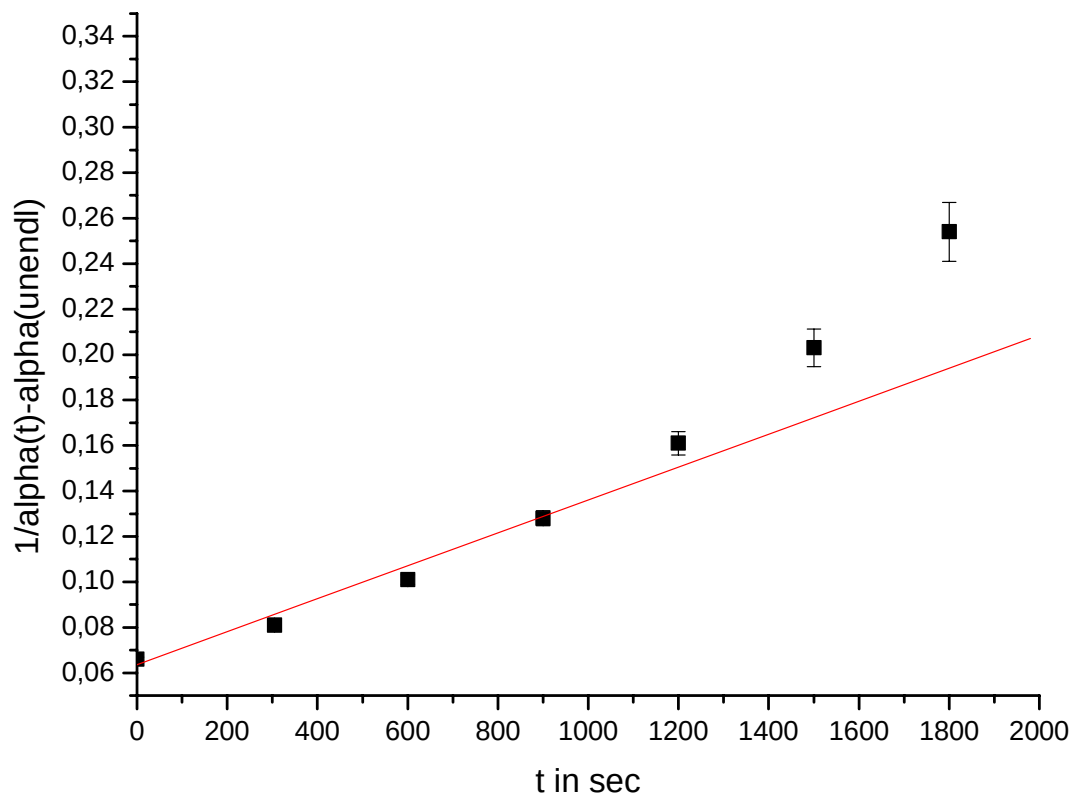
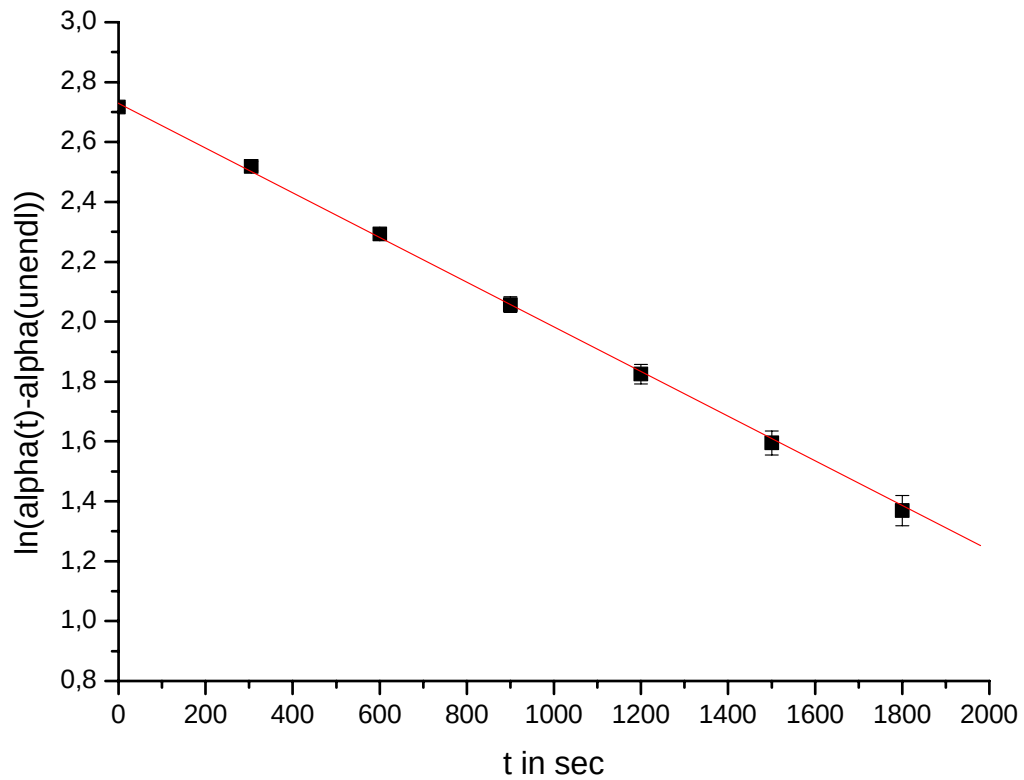
$$\Delta T_{0,5} = \sqrt{\left(-\frac{\ln 2}{k^2} \cdot \Delta k\right)^2} = 23 \text{ s}$$

$k_{30^\circ\text{C}} = (9,70 \cdot 10^{-4} \pm 3,12 \cdot 10^{-5}) \text{ s}^{-1}$ $T_{0,5 \text{ } 30^\circ\text{C}} = (726 \pm 23) \text{ s}$
--

2.3.3.Auswertung für T=35°C

Zeit / sec	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\Delta(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$\Delta \ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$\frac{1}{(\alpha_t - \alpha_\infty)}$	$\Delta\left(\frac{1}{(\alpha_t - \alpha_\infty)}\right)$
0	12,09	15,14	0,2002	2,717	0,0132	0,066	0,000873
305	9,36	12,41	0,2002	2,519	0,0161	0,081	0,001300
600	6,84	9,89	0,2002	2,292	0,0202	0,101	0,002047
900	4,77	7,82	0,2002	2,057	0,0256	0,128	0,003274
1200	3,15	6,2	0,2002	1,825	0,0323	0,161	0,005208
1500	1,88	4,93	0,2002	1,595	0,0406	0,203	0,008237
1800	0,88	3,93	0,2002	1,369	0,0509	0,254	0,012962





Es lässt sich erkennen, dass die Auftragung einem Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung am besten genügt. Die Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich aus der Steigung der Geraden und beträgt $7,58 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, der Fehler für k beträgt $2,20 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Die Halbwertszeit der Reaktion ergibt sich aus

$$T_{0,5} = \frac{\ln(2)}{k} = 929 \text{ s}$$

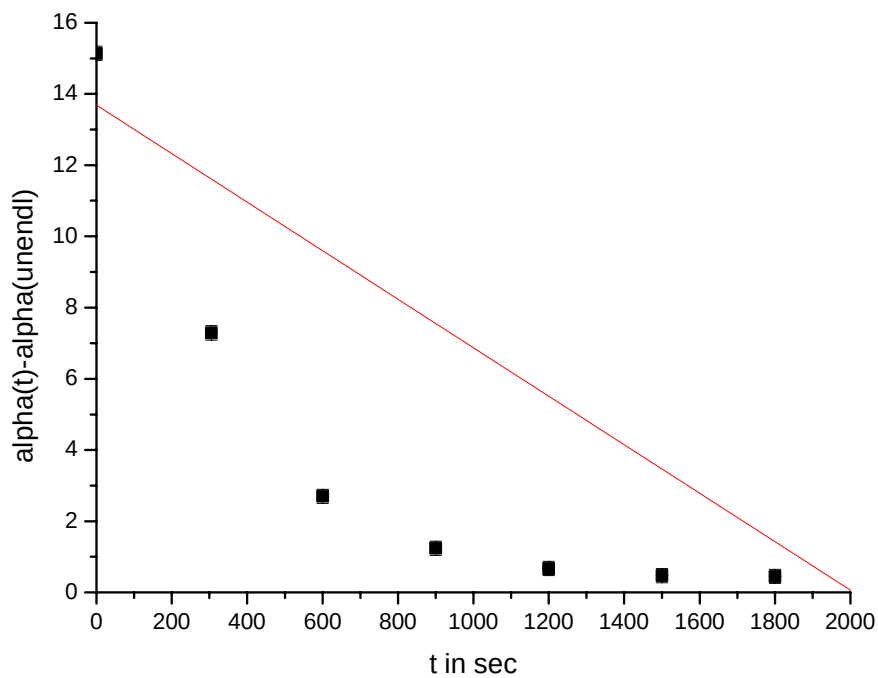
$$\Delta T_{0,5} = \sqrt{\left(-\frac{\ln 2}{k^2} \cdot \Delta k\right)^2} = 27 \text{ s}$$

$$\left(\begin{array}{l} k_{35^\circ\text{C}} = (7,58 \cdot 10^{-4} \pm 2,20 \cdot 10^{-5}) \text{ s} \\ T_{0,5 \text{ } 35^\circ\text{C}} = (929 \pm 27) \text{ s} \end{array} \right)$$

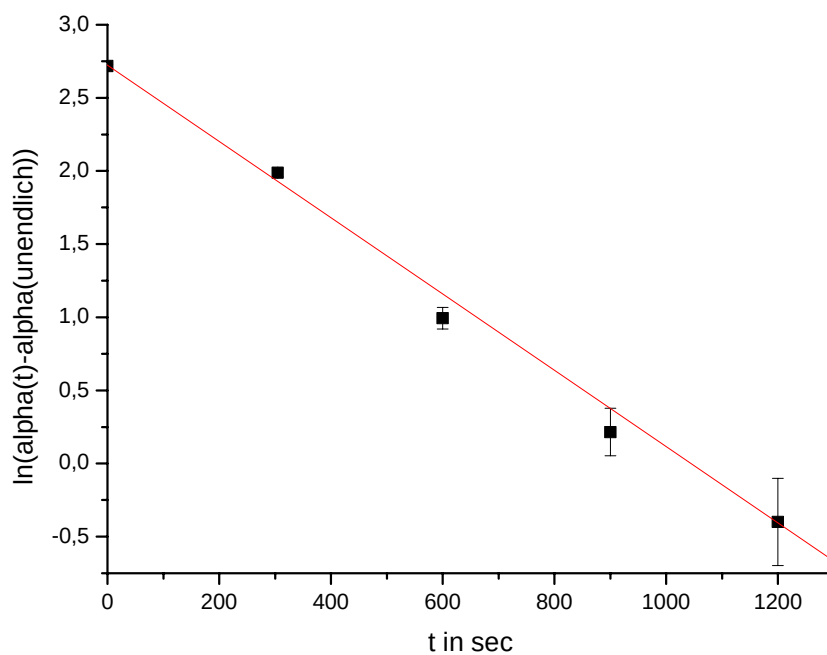
Es muss offensichtlich ein Fehler unterlaufen sein. Entweder wurde ein Fehler in der 30°C oder in der 35°C Messung begangen. Man kann zwar sehr gut bei beiden Messungen die Reaktion erster Ordnung erkennen, jedoch hätte die Geschwindigkeitskonstante bei 35°C größer als die bei 30°C ausfallen müssen. Auffällig dabei ist, dass die gemessenen Winkel bei 30°C zu jedem Zeitpunkt der Messung höher waren, es ist scheinbar ein systematischer und kein zufälliger Fehler unterlaufen. Der einzige, unserer Meinung nach mögliche, Fehler liegt darin, dass evtl. eine Luftblase in der Polarimeterrohre bei einer der beiden Messungen eingeschlossen war, trotz Kontrolle der Röhre auf Lufteinschlüsse nach bestem Gewissen. Die Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie in 2.4. lässt vermuten, dass die Messung bei 35°C nicht korrekt verlief.

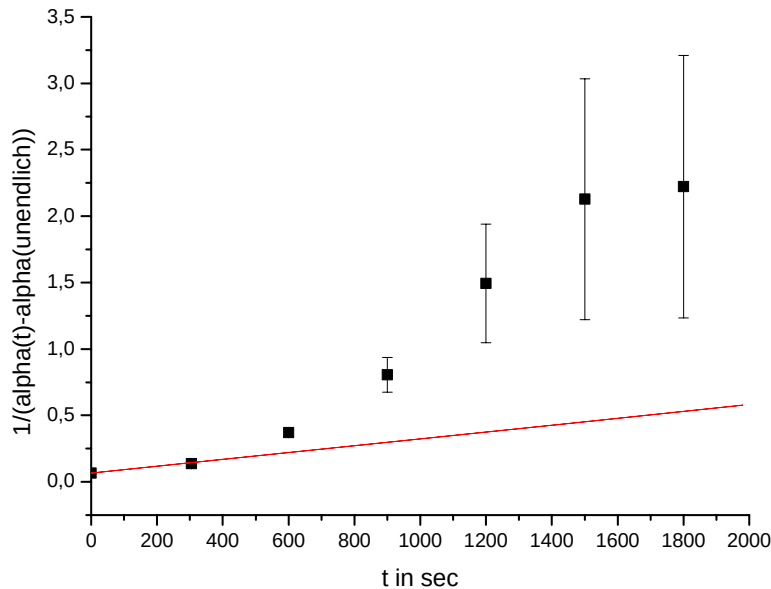
2.3.4.Auswertung für T=40°C

Zeit / sec	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\Delta(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$\Delta \ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$\frac{1}{(\alpha_t - \alpha_\infty)}$	$\Delta \left(\frac{1}{(\alpha_t - \alpha_\infty)} \right)$
0	12,09	15,14	0,2002	2,717	0,0132	0,066	0,000873
300	4,24	7,29	0,2002	1,987	0,0275	0,137	0,003767
615	-0,35	2,7	0,2002	0,993	0,0741	0,370	0,027462
900	-1,81	1,24	0,2002	0,215	0,1615	0,806	0,130203
1200	-2,38	0,67	0,2002	-0,400	0,2988	1,493	0,445979
1500	-2,58	0,47	0,2002	-0,755	0,4260	2,128	0,906292
1800	-2,6	0,45	0,2002	-0,799	0,4449	2,222	0,988642



Aus dieser Auftragung lässt sich erkennen, dass die Lösung scheinbar den maximal-Winkel langsam zu erreichen beginnt. Sie strebt daher einem Grenzwert zu, der Drehwinkel verändert sich nicht mehr weiter. Daher werden für die ln-Auftragung nur die ersten 5 Wertepaare zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante gefittet.





Es lässt sich erkennen, dass die Auftragung einem Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung am besten genügt. Die Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich aus der Steigung der Geraden und beträgt $26,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, der Fehler in k beträgt $2,06 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Die Halbwertszeit der Reaktion ergibt sich aus

$$T_{0,5} = \frac{\ln(2)}{k} = 266 \text{ s}$$

$$\Delta T_{0,5} = \sqrt{\left(-\frac{\ln 2}{k^2} \cdot \Delta k\right)^2} = 20 \text{ s}$$

$$k_{40^\circ\text{C}} = (2,67 \cdot 10^{-3} \pm 2,06 \cdot 10^{-4}) \text{ s}^{-1}$$

$$T_{0,5 \text{ } 40^\circ\text{C}} = (266 \pm 20) \text{ s}$$

Der Winkel scheint sich jedoch langsam einem Sättigungswert zu nähern.

2.4. Bestimmung der Aktivierungsenergie der Reaktion

Die Aktivierungsenergie lässt sich über einen Arrheniusplot bestimmen.

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

$$\ln(k(T)) = \ln k_0 - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Trägt man $\ln(k(T))$ gegen $1/T$ auf so kann man die E_A berechnen, indem man die Steigung der Geraden mit $-R$ multipliziert.

Temperatur in Kelvin	k in 1/s
298	0,000581
303	0,000954
308	0,000746
313	0,00261

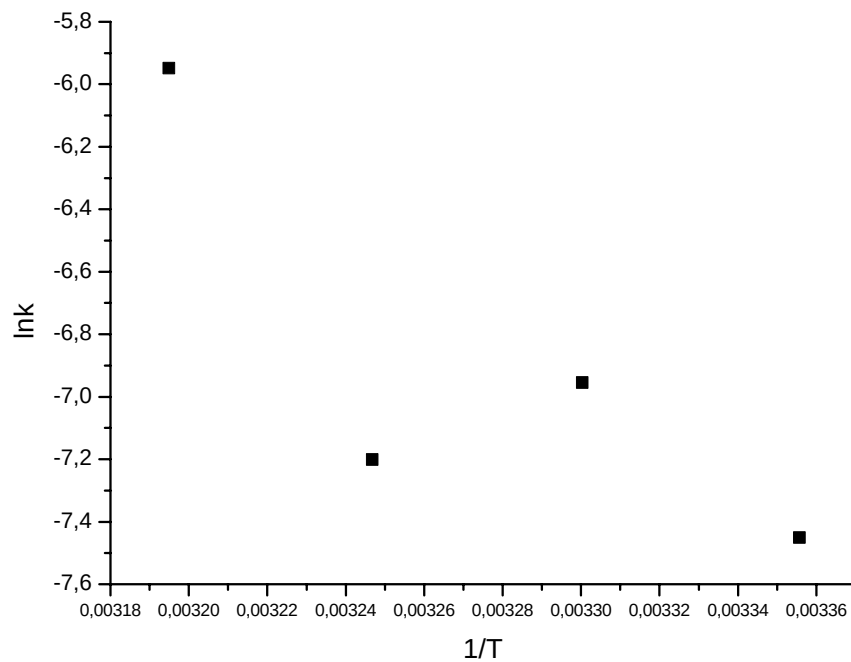
Der Fehler der Temperatur wird auf 0,2 K geschätzt, die Fehler der k-Werte sind bereits errechnet worden.

Die Fehler für $\ln(k)$ und $1/T$ ergeben sich wie folgt:

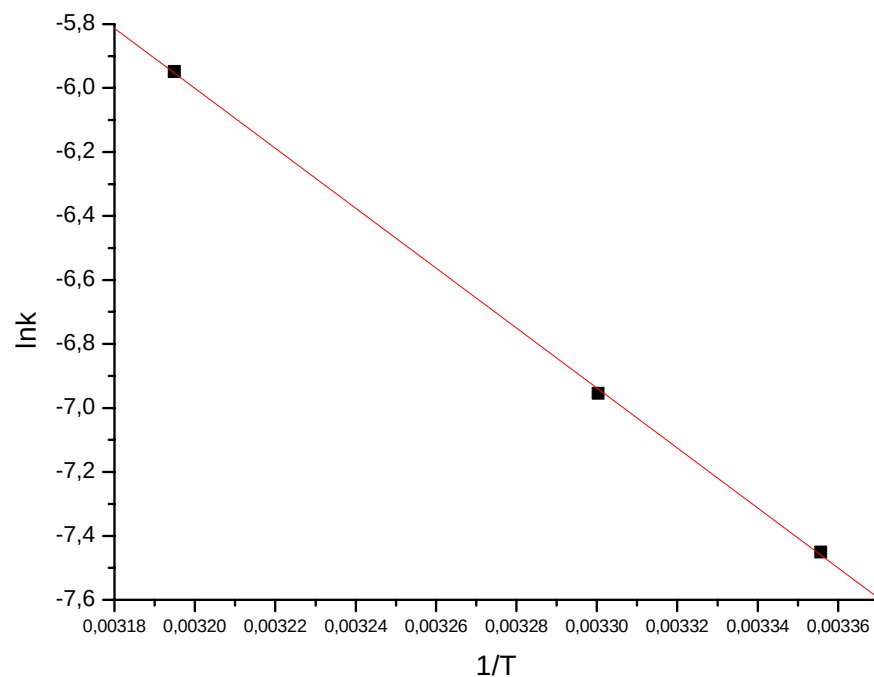
$$\Delta \ln(k) = \sqrt{\left(\frac{\Delta k}{k}\right)^2} \quad \Delta \left(\frac{1}{T}\right) = \sqrt{\left(-\frac{\Delta T}{T^2}\right)^2}$$

T	delta T	1/T	delta 1/T
298	0,2	0,0033557	2,25215E-06
303	0,2	0,00330033	2,17844E-06
308	0,2	0,00324675	2,10828E-06
313	0,2	0,00319489	2,04146E-06

k	delta k	ln k	delta ln k
0,00058	0,0000169	-7,45248245	0,02913793
0,00097	0,0000312	-6,93821449	0,03216495
0,000758	0,000022	-7,18482717	0,02902375
0,00267	0,000206	-5,92567681	0,07715356



Aus der Auftragung lässt sich erkennen, dass scheinbar die Messung bei 35°C fehlerhaft verlaufen sein muss. Zur Berechnung der Steigung wird daher dieser Wert nicht berücksichtigt.



Die Steigung der Best-Geraden beträgt $-9508,78 \text{ K}$, der Fehler in der Steigung beträgt $5887,63 \text{ K}$ (Berechnung mit Bestgerade.xls).

$$E_A = -9508,78 \text{ K} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 779.056,0 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 77,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta E_A = \Delta \text{Steigung} \cdot R = 5887,63 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 5,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$E_A = (77,9 \pm 48,9) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

2.5.Fehlerbetrachtung

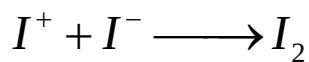
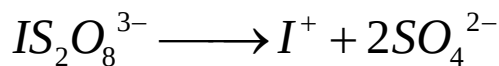
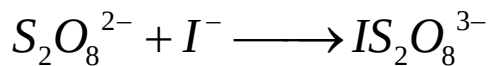
Es wurden für die Reaktion keine Literaturwerte gefunden. Wir gehen jedoch davon aus, dass die Messung, trotz der wahrscheinlich fehlerhaften 35°C Messung und des nicht bestimmbar $\alpha_{\text{unendlich}}$, recht gut verlaufen ist. Der systematisch begangene Fehler der 35°C liegt wahrscheinlich in der nicht korrekten Befüllung der Polarisatorkammer. Wahrscheinlich war eine Luftblase eingeschlossen, obwohl, wie wir nochmals betonen möchten, das Rohr sorgfältig kontrolliert wurde. Dadurch ergäbe sich eine geringere Länge der Polarisationskammer und damit eine systematische, für alle Zeiten gleiche Veränderung des Drehwinkels. Die Bestimmung von $\alpha_{\text{unendlich}}$ schlug wegen zu langem bzw. zu heißem Kochen fehl. Wäre noch mehr Zeit gewesen, hätte diese Messung nochmals durchgeführt werden können. Durch die zu hohe Temperatur können Nebenreaktionen wie Oxidation des Zuckers eintreten, die auch die optische Aktivität stark beeinträchtigen können. Die nach dem Kochen erhaltene Lösung war zu dunkel, das Polarimeter konnte auf Grund der zu starken Lichtabsorption des Stoffes keinen Drehwinkel mehr messen.

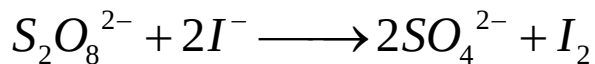
Der Fehler der Aktivierungsenergie scheint recht hoch zu sein, er ergibt sich dadurch, dass zwar die Werte für $\ln(k)$ und $1/T$ kleine Fehler haben, die Absolutwerte für $1/T$ jedoch so dicht beieinander liegen, dass auch kleine Fehler die Steigung in diesem Bereich wesentlich beeinträchtigen können.

3.Kinetische Untersuchung der Reduktion von Peroxodisulfat-Ionen durch Iodid-Ionen

3.1.Theorie

Die Reduktion lässt sich in 3 Teilgleichungen zerlegen.





Der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte bei der Reaktion sind die ersten beiden Teilschritt (es müssen sich zwei anionische Teilchen verbinden, das gebildete Anion muss wieder Zerfallen), der letzte Schritt läuft wesentlich schneller ab. Daher lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung vereinfachen.

$$RG = \frac{d[I_2]}{dt} = -k \cdot [S_2O_8^{2-}] \cdot [I^-]$$

Liegt nun Iodid im hohen Überschuss vor, so lässt sich die Gleichung nochmals vereinfachen (die Iodid-Ionen-Konzentration nimmt praktisch während der Reaktion nur unwesentlich ab; $c(I^-) = \text{const.}$):

$$RG = -k' \cdot [S_2O_8^{2-}] \rightarrow [S_2O_8^{2-}](t) = [S_2O_8^{2-}]_0 \cdot e^{-k' \cdot t}$$

Es ist für diesen Fall also eine Reaktion erster Ordnung zu erwarten.

Liegen Peroxodisulfat und Iodid zueinander in stöchiometrischen Verhältnissen vor so gilt:

$$[I^-] = 2 \cdot [S_2O_8^{2-}]$$

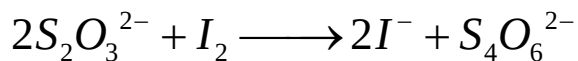
Das Geschwindigkeitsgesetz lässt sich dann wie folgt vereinfachen:

$$RG = \frac{d[I_2]}{dt} = -2 \cdot k \cdot [S_2O_8^{2-}]^2 = -k' \cdot [S_2O_8^{2-}]^2$$

$$\rightarrow [S_2O_8^{2-}](t) = \frac{1}{2 \cdot k \cdot t} = \frac{1}{k' \cdot t}$$

k' lässt sich experimentell bestimmen, die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion ist $k=k'/2$.

Die Konzentration der Peroxodisulfat-Ionen wird über indirekte Titration des entstehenden Iods mit Thiosulfat bestimmt.



Nun ergibt sich, dass von der Ausgangskonzentration an Peroxodisulfat um halb soviel an Ionen abgenommen hat, wie bei der indirekten Titration an Thiosulfat verbraucht wurde. Es ergibt sich folgende Gleichung zur Berechnung der noch vorliegenden Konzentration an Peroxodisulfat:

$$c(t)(S_2O_8^{2-}) = c_0(S_2O_8^{2-}) - \frac{c(S_2O_3^{2-}) \cdot V(S_2O_3^{2-})}{2 \cdot V_{\text{Vorlage}}}$$

3.2.Durchführung

Als erstes sollte die Ausgangskonzentration der Thiosulfat-Lösung aus der Flasche bestimmt werden. Es wurde ein Überschuss an Iodid-Lösung zu 25 ml Peroxodisulfat-Lösung hinzugegeben, und durch Erwärmen auf ca. 60°C zum vollständigen Umsatz gebracht. Das entstehende Iod wird mit Thiosulfat-Lösung bekannter Konzentration titriert und die Ausgangskonzentration wie in 3.1. bestimmt. Danach wurde die Reduktion einmal bei stöchiometrischer Iodid-Konzentration und einmal im Überschuss an Iodid-Ionen ablaufen gelassen. Dazu wurden 100 ml Peroxodisulfat-Lösung mit 100 ml Iodid-Lösung (Überschussreaktion), bzw. 125 ml Peroxodisulfat-Lösung mit 18,85 ml Iodid-Lösung (stöch. Verhältnis) versetzt. In Zeitabständen von 5 min wurden dann bei beiden Messreihen 10 ml aus dem Reaktionsgefäß abpipettiert, in zuvor gekühltes Wasser gegeben um einen weiteren Reaktionsablauf zu stoppen und das entstandene Iod mit Thiosulfat titriert.

3.3. Bestimmung der Ausgangskonzentration der Peroxodisulfat-Lösung

25 ml der Peroxodisulfat-Lösung wurden mit 25 ml Iodid-Lösung versetzt und erwärmt, von der Lösung wurden 10 ml abpipettiert und das entstehende Iod mit Thiosulfatlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) titriert.

Die Ausgangskonzentration ergibt sich dann aus

$$c_0(S_2O_8^{2-}) = \frac{c(S_2O_3^{2-}) \cdot V(S_2O_3)}{2 \cdot \frac{1}{5} V(S_2O_8^{2-})}$$

Titration Nr.	Verbrauchte S_2O_3 in ml	Konzentration Peroxodisulf. in mol/L
1	3,7	0,037
2	3,8	0,038
3	3,8	0,038

Der Mittelwert aus den durchgeführten Konzentrationen beträgt $0,0377 \text{ mol/L} = c_0$.

Fehlerbetrachtung

$$\Delta c_0 = \sqrt{\left(\frac{c(S_2O_3^{2-}) \cdot \Delta V(S_2O_3)}{2 \cdot \frac{1}{5} V(S_2O_8^{2-})} \right)^2 + \left(\frac{c(S_2O_3^{2-}) \cdot V(S_2O_3)}{2 \cdot \frac{1}{5} V(S_2O_8^{2-})^2} \cdot \Delta V(S_2O_8^{2-}) \right)^2}$$

$$\Delta V(S_2O_3^{2-}) = 0,05 \text{ ml}$$

$$\Delta V(S_2O_8^{2-}) = 0,1 \text{ ml}$$

$$V(S_2O_3^{2-}) = \overline{V(S_2O_3^{2-})} = 3,77 \text{ ml}$$

$$\longrightarrow \Delta c_0 = \sqrt{(3,32 \cdot 10^{-3})^2 + (1 \cdot 10^{-3})^2} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 0,0035 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$c_0(S_2O_8^{2-}) = (0,0377 \pm 0,0035) \frac{mol}{l}$$

3.4. Betrachtung der Reaktion bei einem Überschuss an Iodid-Ionen

3.4.1. Auswertung der durch die Messung erhaltenen Daten

Es wurden 100 ml Peroxodisulfat-Lösung mit 100 ml Iodid-Lösung gemischt. Die Ausgangskonzentration der Lösung beträgt daher:

$$c_0'(S_2O_8^{2-}) = \frac{100ml}{100ml + 100ml} \cdot c_0(S_2O_8^{2-}) = 0,01885 \frac{mol}{l}$$

$$\Delta c_0' = \sqrt{\left(\frac{V_{Iodid} \cdot c_0 \cdot \Delta V_{Peroxodi.}}{(V_{Peroxodi.} + V_{Iodid})^2} \right)^2 + \left(\frac{V_{Peroxodi.}}{V_{Peroxodi.} + V_{Iodid}} \Delta c_0 \right)^2 + \left(-\frac{V_{Peroxodi.} \cdot c_0 \cdot \Delta V_{Iodid}}{(V_{Peroxodi.} + V_{Iodid})^2} \right)^2} = 0,00175 \frac{mol}{l}$$

$$\Delta V_{Peroxodi} = \Delta V_{Iodid} = 0,1l$$

$$c_0'(S_2O_8^{2-}) = (0,01855 \pm 0,00175) \frac{mol}{l}$$

Der Berechnung der Konzentration zur jeweiligen Zeit liegt folgende Gleichung zu Grunde:

$$c(S_2O_8^{2-}) = c_0'(S_2O_8^{2-}) - \frac{c(S_2O_3^{2-}) \cdot V(S_2O_3^{2-})}{2 \cdot V_{Vorlage}}$$

$$V_{Vorlage} = 10 \text{ ml}$$

Der Fehler ergibt sich wie folgt:

$$\Delta c(S_2O_8^{2-}) = \sqrt{\left(\Delta c_0(S_2O_8^{2-})\right)^2 + \left(\frac{c(S_2O_3^{2-}) \cdot \Delta V(S_2O_3^{2-})}{2 \cdot V_{Vorlage}}\right)^2 + \left(\frac{c(S_2O_3^{2-}) \cdot V(S_2O_3^{2-}) \cdot \Delta V_{Vorlage}}{2 \cdot V_{Vorlage}^2}\right)^2}$$

$$\Delta V_{Vorlage} = 0,1 \text{ ml} \quad \Delta V(S_2O_3^{2-}) = 0,05 \text{ ml}$$

Des weiteren soll auch auf eine Reaktion 1. bzw. 2. Ordnung überprüft werden. Dazu soll eine $\ln(c(\text{Peroxodisulfat}))$ Auftragung und eine $1/c$ – Auftragung gemacht werden. Die Fehler hierfür ergeben sich wie folgt:

$$\Delta \ln(c(S_2O_8^{2-})) = \sqrt{\left(\frac{\Delta c(S_2O_8^{2-})}{c(S_2O_8^{2-})}\right)^2}$$

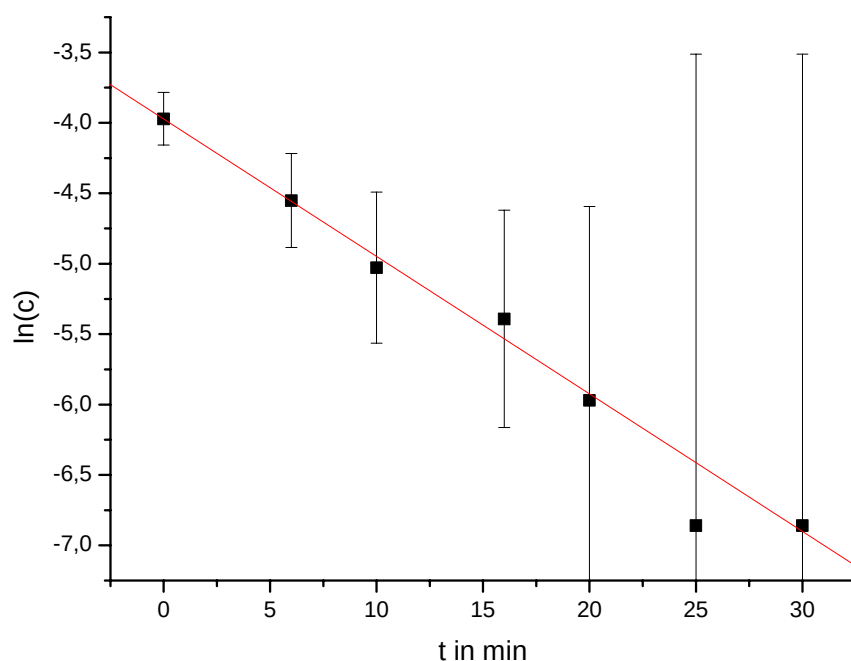
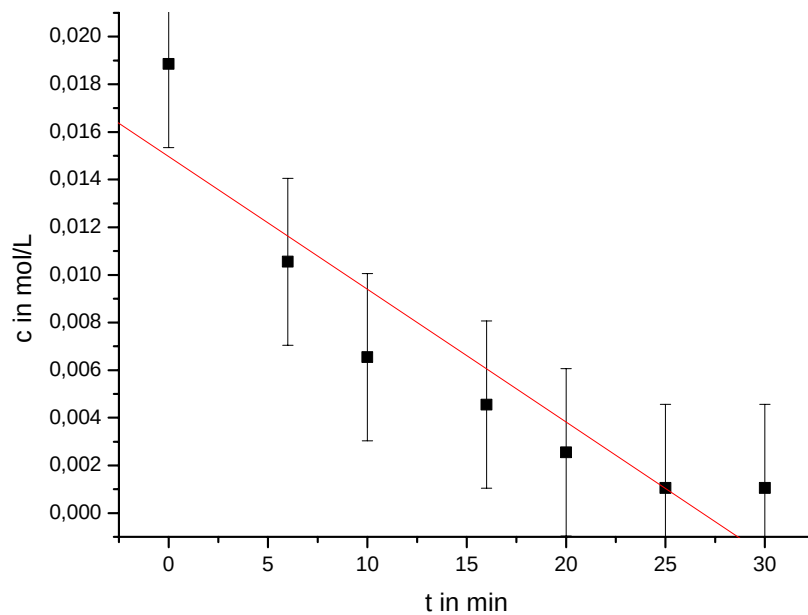
$$\Delta \left(\frac{1}{c(S_2O_8^{2-})}\right) = \sqrt{\left(\frac{\Delta c(S_2O_8^{2-})}{c^2(S_2O_8^{2-})}\right)^2}$$

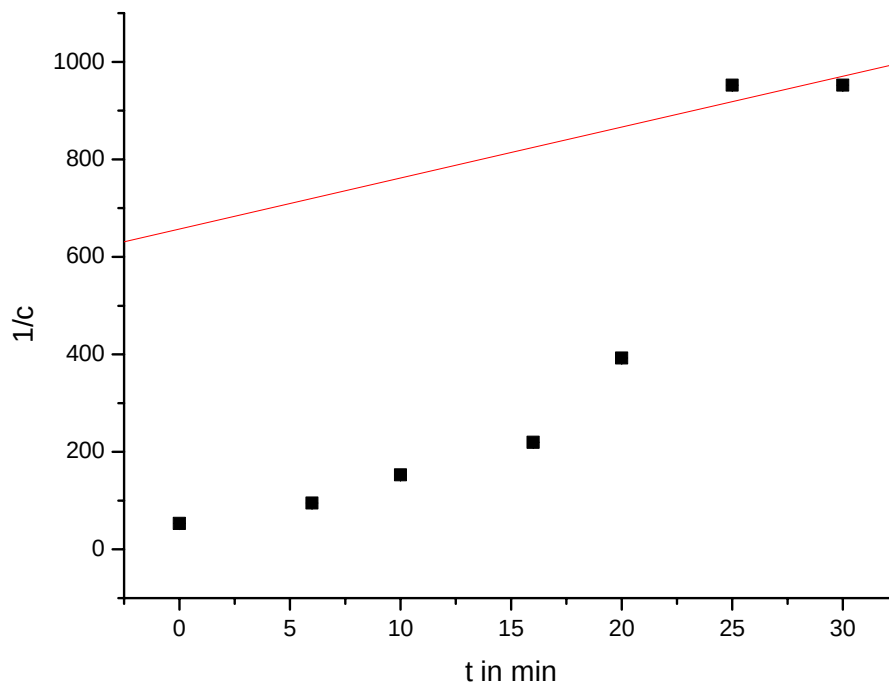
Die Werte sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

t in Minuten	V(S ₂ O ₃ ²⁻)	c(S ₂ O ₈ ²⁻)	Δ c(S ₂ O ₈ ²⁻)	ln(c(S ₂ O ₈ ²⁻))	Δ ln(c(S ₂ O ₈ ²⁻))	1/ c(S ₂ O ₈ ²⁻)	Δ 1/ c(S ₂ O ₈ ²⁻)
0		0,01885	0,00176777	-3,97124237	0,09378074	53,05039788	6,28127E-07
6	1,6	0,01055	0,00176958	-4,55162942	0,16773234	94,78672986	1,96958E-07
10	2,4	0,00655	0,00177184	-5,02829023	0,27050919	152,6717557	7,60162E-08
16	2,8	0,00455	0,0017733	-5,39262805	0,3897367	219,7802198	3,67118E-08
20	3,2	0,00255	0,00177499	-5,97166192	0,69607567	392,1568627	1,15419E-08
25	3,5	0,00105	0,00177641	-6,85896511	1,69181704	952,3809524	1,95849E-09
30	3,5	0,00105	0,00177641	-6,85896511	1,69181704	952,3809524	1,95849E-09
35	3,8	-0,00045	0,00177795	#ZAHL!	-3,95099612	-2222,2222	3,60035E-10
40	3,8	-0,00045	0,00177795	#ZAHL!	-3,95099612	-2222,2222	3,60035E-10

Man kann erkennen, dass die Werte bei $t=35$ min und $t=40$ min sinnlos sind, da scheinbar übertitriert wurde. Sie wurden daher für die folgende graphische Darstellung nicht berücksichtigt.

Nun sollen die Geschwindigkeitsordnung wie schon in 2.3. anhand der grafischen Darstellung bestimmt werden. Für Δt wird ein Fehler von 1/30 min angenommen.





Man kann erkennen, dass die ln-Auftragung den besten linearen Fit ergibt, die Reaktion ist also demnach, wie zu erwarten, 1.Ordnung.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ergibt sich aus der Steigung der Geraden und beträgt (Berechnung über Bestgerade.xls):

$$k = (0,103 \pm 0,044) \frac{1}{\text{min}} = (0,00172 \pm 0,00073) \frac{1}{\text{s}}$$

Die Halbwertszeit ergibt sich aus:

$$T_{0,5} = \frac{\ln 2}{k} = 403 \text{ s} = 6,72 \text{ min}$$

Der Fehler der Halbwertszeit beträgt:

$$\Delta T_{0,5} = \sqrt{\left(-\frac{\ln 2 \cdot \Delta k}{k^2} \right)^2} = 172 \text{ s} = 2,87 \text{ min}$$

$$T_{0,5} = (403 \pm 172) \text{ s}$$

3.4.2.Abschlussbetrachtung

Die Titration gestaltete der Jod-Lösung gestaltete sich als äußerst problematisch. Ein Endpunkt war nicht konkret zu erkennen, uns wurde von der Praktikumsbetreuerin empfohlen ohne Stärke-Indikator zu titrieren, da so oftmals übertitriert werde. Durch die schwierige Gestaltung der Endpunktserkennung sind, wie auch schon bei der Auswertung beschrieben, Werte für die Titration entstanden, die offensichtlich nicht korrekt sein können. Schloss man diese jedoch bei der Bestimmung der Bestgerade aus, so ließ sich dennoch ein recht brauchbarer Wert für Geschwindigkeitskonstante und Halbwertszeit erhalten, deren relative Fehler mit ca. 40% sehr hoch sind. Die grobe Größenordnung der Werte sollte jedoch einigermaßen akzeptabel sein. Ein möglicher Fehler der sich zusätzlich in die Werte niedergeschlagen haben könnte, ist, dass nach Zugabe der Lösung in das gekühlte Wasser zu lange gewartet wurde, bis die Titration durchgeführt wurde.

3.5.Betrachtung der Reaktion bei Zugabe von Iodid-Ionen im stöchiometrischen Verhältnis

3.5.1.Auswertung der durch die Messung erhaltenen Daten

Wie viel ml Iodid-Lösung muss zu 125 ml Peroxodisulfat-Lösung zugegeben werden?

$$V(I^-) = \frac{c(S_2O_8^{2-}) \cdot V(S_2O_8^{2-})}{c(I^-)} \cdot 2 = 18,85\text{ml}$$

Faktor 2: Es werden letztendlich 2 Iodid-Teilchen bei der Reduktion verbraucht.

Es wurden 125 ml Peroxodisulfat-Lösung mit 18,85 ml Iodid-Lösung gemischt. Die Ausgangskonzentration der Lösung beträgt daher:

$$c_0'(S_2O_8^{2-}) = \frac{125ml}{125ml + 18,85ml} \cdot c_0(S_2O_8^{2-}) = 0,0328 \frac{mol}{l}$$

$$\Delta c_0' = \sqrt{\left(\frac{V_{Iodid} \cdot c_0 \cdot \Delta V_{Peroxodi.}}{(V_{Peroxodi.} + V_{Iodid})^2} \right)^2 + \left(\Delta c_0 \cdot \frac{V_{Peroxodi.}}{V_{Peroxodi.} + V_{Iodid}} \right)^2 + \left(-\frac{V_{Peroxodi.} \cdot c_0 \cdot \Delta V_{Iodid}}{(V_{Peroxodi.} + V_{Iodid})^2} \right)^2} = 0,0030 \frac{mol}{l}$$

$$\Delta V_{Peroxodi} = \Delta V_{Iodid} = 0,1l$$

$$c_0'(S_2O_8^{2-}) = (0,0328 \pm 0,0030) \frac{mol}{l}$$

Der Berechnung der Konzentration zur jeweiligen Zeit liegt folgende Gleichung zu Grunde:

$$c(S_2O_8^{2-}) = c_0'(S_2O_8^{2-}) - \frac{c(S_2O_3^{2-}) \cdot V(S_2O_3^{2-})}{2 \cdot V_{Vorlage}}$$

$$V_{Vorlage} = 10 \text{ ml}$$

Der Fehler ergibt sich wie folgt:

$$\Delta c(S_2O_8^{2-}) = \sqrt{\left(\Delta c_0'(S_2O_8^{2-}) \right)^2 + \left(\frac{c(S_2O_3^{2-}) \cdot \Delta V(S_2O_3^{2-})}{2 \cdot V_{Vorlage}} \right)^2 + \left(\frac{c(S_2O_3^{2-}) \cdot V(S_2O_3^{2-}) \cdot \Delta V_{Vorlage}}{2 \cdot V_{Vorlage}^2} \right)^2}$$

$$\Delta V_{Vorlage} = 0,1 \text{ ml} \quad \Delta V(S_2O_3^{2-}) = 0,05ml$$

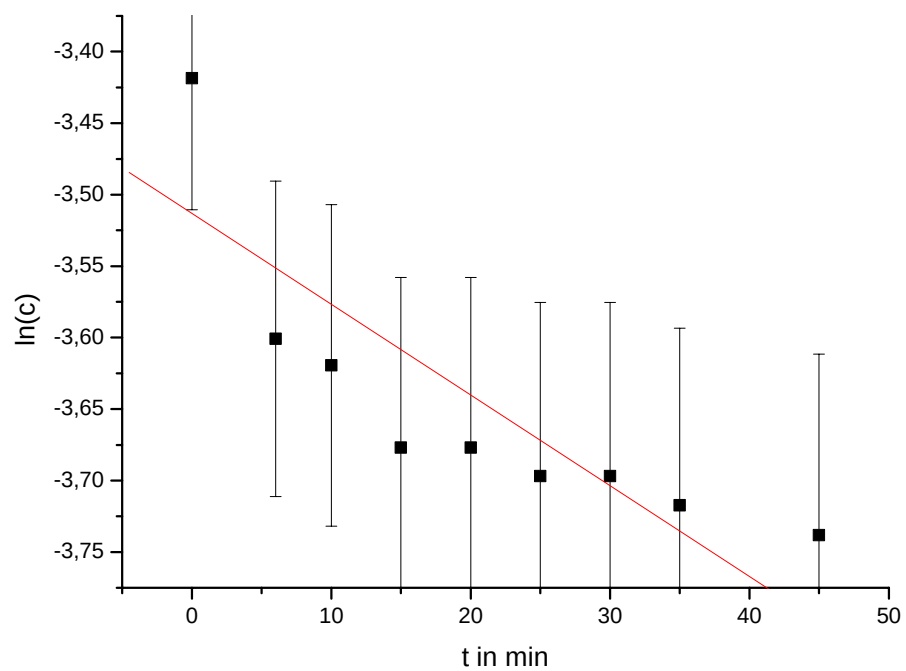
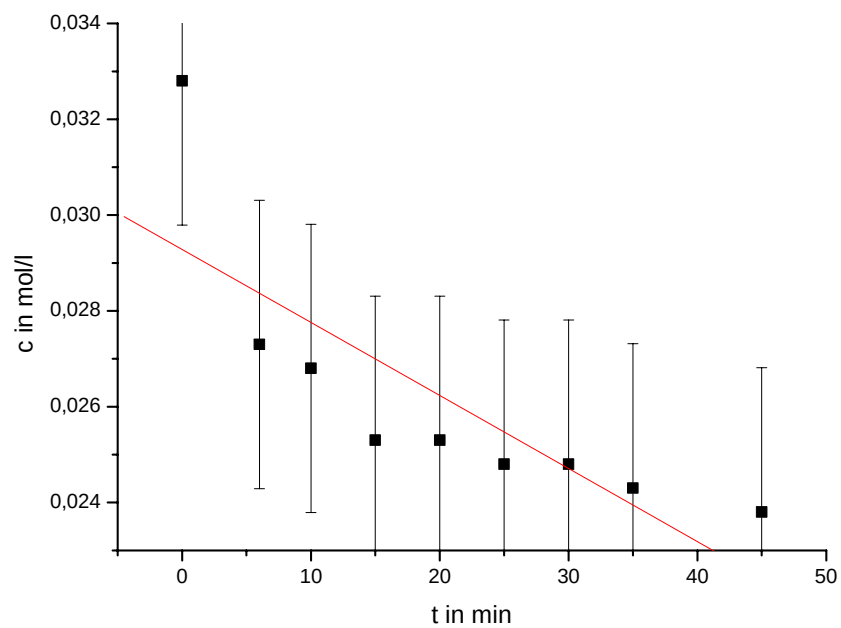
Des weiteren soll auch auf eine Reaktion 1. bzw. 2. Ordnung überprüft werden. Dazu soll eine $\ln(c(\text{Peroxodisulf}))$ Auftragung und eine $1/c$ – Auftragung gemacht werden. Die Fehler hierfür ergeben sich wie folgt:

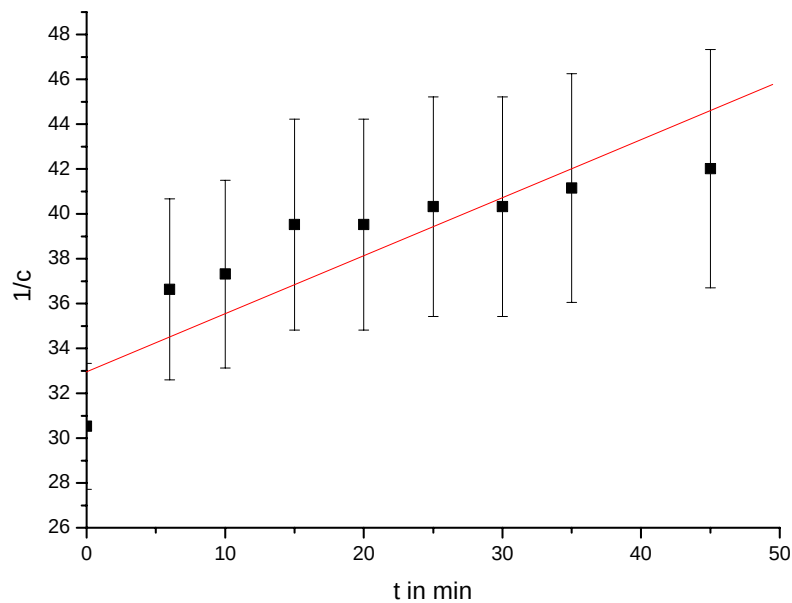
$$\Delta \ln(c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})) = \sqrt{\left(\frac{\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}\right)^2}$$

$$\Delta \left(\frac{1}{c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}\right) = \sqrt{\left(\frac{\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{c^2(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}\right)^2}$$

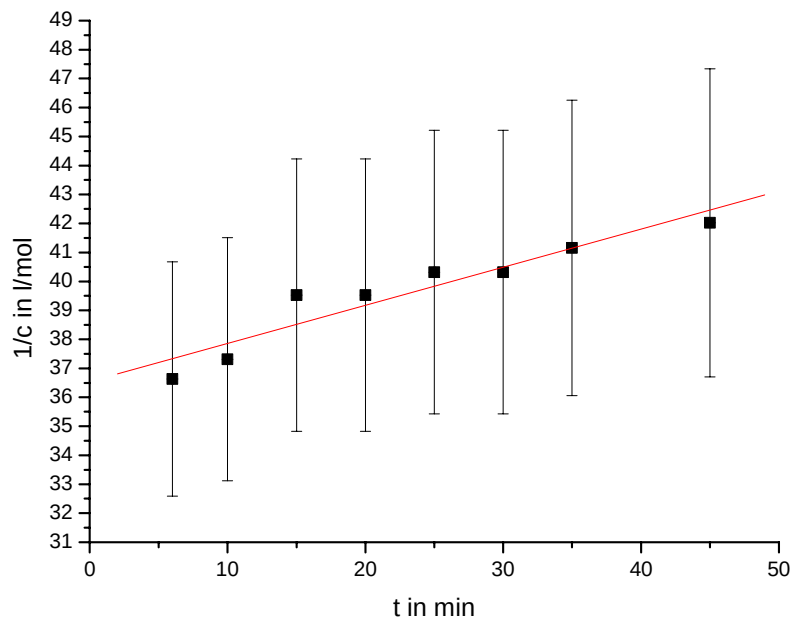
t in Minuten	V(S ₂ O ₃ ²⁻)	c(S ₂ O ₈ ²⁻)	$\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$	$\ln(c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}))$	$\Delta \ln(c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}))$	$1/c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$	$\Delta 1/c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$
0	0	0,0328	0,003010	-3,4186	0,0919	30,5252	2,8051
6	1,1	0,0273	0,003011	-3,6009	0,1103	36,6300	4,0399
10	1,2	0,0268	0,003011	-3,6194	0,1124	37,3134	4,1922
15	1,5	0,0253	0,003011	-3,6770	0,1190	39,5257	4,7045
20	1,5	0,0253	0,003011	-3,6770	0,1190	39,5257	4,7045
25	1,6	0,0248	0,003011	-3,6969	0,1214	40,3226	4,8964
30	1,6	0,0248	0,003011	-3,6969	0,1214	40,3226	4,8964
35	1,7	0,0243	0,003012	-3,7173	0,1239	41,1523	5,1002
40	1,6	0,0248	0,003011	-3,6969	0,1214	40,3226	4,8964
45	1,8	0,0238	0,003012	-3,7381	0,1265	42,0168	5,3170
57	1,8	0,0238	0,003012	-3,7381	0,1265	42,0168	5,3170
60	1,8	0,0238	0,003012	-3,7381	0,1265	42,0168	5,3170

Man kann erkennen, dass die Werte bei t=57min und t=60min für die Gerade nicht relevant sind. Auch der Wert bei t=40min muss durch einen Titrierfehler entstanden sein.





Aus den Auftragungen kann man erkennen, dass die Messung äußerst schlecht verlief, und praktisch keine ordentliche Linearisierung der Daten möglich ist. Auf eventuelle Fehler soll bei der Fehlerdiskussion ausführlich eingegangen werden. Die $1/c$ -Auftragung sollte sich jedoch bei Ausschluss des Anfangswertes noch halbwegs linearisieren lassen, die danach berechneten Werte für Halbwertszeit und Geschwindigkeitskonstante müssen jedoch in ihrer Richtigkeit äußerst angezweifelt werden. Es lässt sich aus den von uns erhaltenen Werten kein konkreter Schluss auf eine Reaktion 0., 1. oder 2. Ordnung machen. Für die Auswertung wurde daher ein Verlauf nach 2. Ordnung einfach angenommen.



Durch Berechnung mit Bestgerade.xls ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante

$$k' = (1,800 \pm 2,306) \frac{l}{mol \cdot min} = (0,03 \pm 0,038) \cdot \frac{l}{mol \cdot s}$$

$$\Rightarrow k = \frac{k'}{2} = (0,015 \pm 0,019) \cdot \frac{l}{mol \cdot s}$$

Die Halbwertszeit ergibt sich für eine Reaktion zweiter Ordnung aus

$$T_{0,5} = \frac{1}{k \cdot c_0(S_2O_8^{2-})} = 2032s$$

$$\Delta T_{0,5} = \sqrt{\left(-\frac{1}{k^2 \cdot c_0(S_2O_8^{2-})} \cdot \Delta k \right)^2 + \left(-\frac{1}{k \cdot c_0(S_2O_8^{2-})^2} \cdot \Delta c_0(S_2O_8^{2-}) \right)^2} = 2580s$$

$$c_0'(S_2O_8^{2-}) = (0,0328 \pm 0,0030) \frac{mol}{l}$$

$$T_{0,5} = (2032 \pm 2580)s$$

3.5.2.Abschlussbetrachtung

Die Messung ist alles andere als gut verlaufen, die erhaltenen Werte müssen stark angezweifelt werden. Die Reaktionsordnung lässt sich nicht eindeutig bestimmen, keine der 3 Auftragungen stellte einen deutlich erkennbaren linearen Verlauf dar. Dies spiegelt sich natürlich auch letztendlich in den erhaltenen Werten für die Geschwindigkeitskonstante und die Halbwertszeit nieder, der einzig wohl erkennbare Sachverhalt ist, dass die Reaktion bei stöchiometrischem Verhältnis deutlich langsamer verläuft. Die dafür im wesentlichen verantwortlichen Fehler sind die gleichen, die auch schon in 3.4.2. behandelt wurden. Der größte Fehler in den Titrationsen scheint bei zu den frühen Reaktionszeitpunkten gemacht worden zu sein, die in diesem Bereich titrierten Volumina sollten nicht schon so nahe bei den Volumina der späteren Reaktionszeitpunkte liegen. Ein vielleicht möglicher Grund dafür ist, dass das Wasser bei den ersten Reaktionen nicht richtig kaltgestellt war und die Reaktion daher nicht gestoppt wurde.

4.Erklärung

Wir erklären, dass wir den gesamten Versuch selbst durchgeführt haben, die angegebenen Messdaten selbst gemessen und das Protokoll nur unter Verwendung der in 5. angegebenen Quellen selbst geschrieben haben.

Armin Melnyk

Oliver Clemens

5.Quellen

- Atkins, Physikalische Chemie, 3.Auflage
- Praktikumsskript Wintersemester 04/05
- Protokoll zum Versuch Kinetik von Martin Becker und Stefan Sticher, SS 03
- <http://www.tgs-chemie.de/chiralitaet.htm>

***Versuch Nr.12:* Oszillierende Reaktionen**

Gruppe 17

Armin Melnyk (250 09 27)

&

Oliver Clemens (250 16 95)



Durchgeführt am 28.10.2004

Betreuer: Steffen Conrad

1. Abstrakt

Chemische Oszillationen sind Analoga von elektrischen Oszillationen, wobei die Autokatalyse die Rolle der pos. Rückkopplung übernimmt.

Allerdings erfolgt die chem. Oszillation nicht wie die phys. Oszillation um einen Gleichgewichtszustand, sondern um einen stationären Zustand, in welchem die den Prozess treibende Kraft von null verschieden ist.

Es gibt drei Bedingungen, die erfüllt sein müssen, damit Oszillationen auftreten können:

- die Reaktion muss weit vom Gleichgewicht entfernt sein
- der Reaktionsmechanismus muss autokatalytische Schritte enthalten
- das System muss in zwei stationären Zuständen existieren können

Manche Reaktionen zeigen zeitliche Oszillationen, bei anderen treten räumliche periodische Variationen auf.

Beim betrachten einer zeitlichen Oszillation versucht man die räumliche Oszillation zu verhindern. Die Betrachtung einer räumlichen Oszillation erfolgt über eine zweidimensionale Reaktionsführung. Hier bei wird eine dünne Schicht des Reaktionsgemisches auf dem Boden einer Kristallisierschale beobachtet.

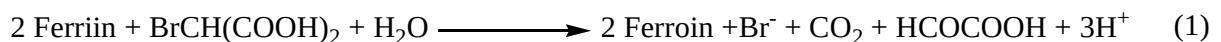
Der Theoretische Hintergrund für diese räumliche Oszillation ist:

Allgemein gilt, dass die hohe Bromidkonzentration, die nach dem Durchlaufen einer Welle zurückbleibt, dem dichten Aufeinanderfolgen einer zweiten Welle eine definierte Grenze setzt.

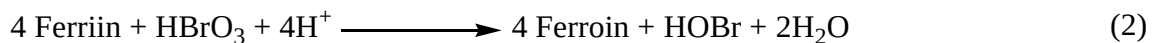
Ist zum Beispiel an einer Stelle gerade die Br⁻-Konzentration sehr hoch, so greift diese hohe Konzentration auch auf die benachbarten Raumeinheiten über (Ausgleich des Konzentrationsgefälles) usw. So breitet sich ein gewisser Zustand der Reaktion über den Raum aus. Von innen heraus bildet sich dann aber die hohe Br⁻-Konzentration durch das Ablaufen der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion wieder zurück. Somit breitet sich ein mehr, oder minder breites Band mit einer hohen Br⁻-Konzentration aus, das sich farblich vom Rest der Schicht absetzt. Passiert dies oft hintereinander, so beobachtet man mehrere konzentrische Wellenfronten, die vom Zentrum ausgehen [Walker 1980].

Der in den Versuchen behandelten Belousov-Zhabotinsky Reaktion spielen folgende Reaktionen die entscheidende Rolle:

Ferriin reagiert mit der Brommalonsäure:

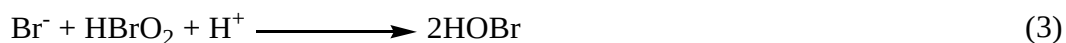


Das entstehende Ferroin wird von der Bromsäure zu Ferriin oxidiert:



Rückkopplung:

Da als Zwischenprodukt HBrO₂ auftritt, wird (2) blockiert. Das Zwischenprodukt wiederum wird durch Br⁻ verbraucht, was zur Folge hat, dass (2) nicht mehr ablaufen kann:



2. Versuchsdurchführung

2.1 zeitliche Oszillation

Zunächst erfolgt die Kalibrierung des Spektrometers. Hierzu wird ein Absorptionsspektrum einer 0,0025 M Ferroin Lösung ermittelt. Die Wellenlänge der max. Absorption wird bestimmt, und in allen nachfolgenden Messungen verwendet.

Danach werden 4 wässrige Lösungen mit einem Volumen von 50ml aus den folgenden Komponenten hergestellt. KBrO₃, Malonsäure, Schwefelsäure, KBr und Ferroin.

Zunächst werden KBrO₃, Malonsäure, Schwefelsäure, KBr in einem 50ml Erlenmeyerkolben zusammengegeben. Nun wartet man bis die braune Farbe des entstandenen Broms wieder verschwunden ist. Anschließend gibt man Ferroin hinzu und verdünnt mit des. Wasser auf 50ml.

Die Adsorptionsmessungen werden mit einem Spektrometer durchgeführt, indem man eine Sonde in die zu messende Lösung eingührt..

2.2 räumliche Oszillation

Hier wird eine Lösung aus KBrO₃, Malonsäure, Schwefelsäure, KBr und Ferroin hergestellt (vergleiche zeitliche Oszillation). Nun wird eine dünne schicht dieser Lösung auf den Boden einer Kristallisierungsschale gegeben.

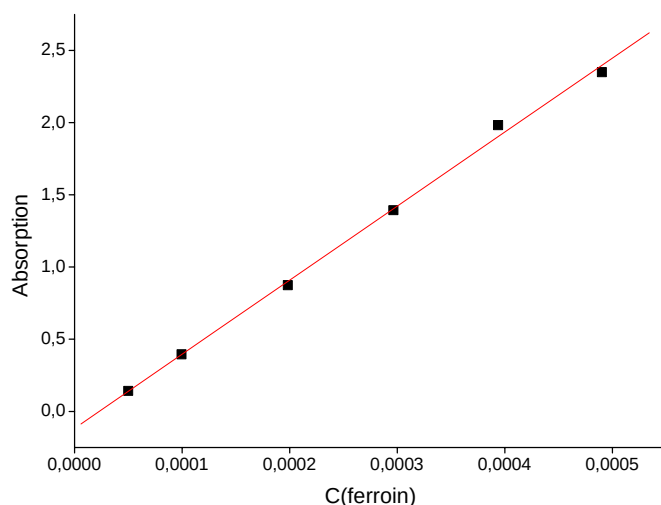
Aus Mangel an Stammlösung von KBrO₃ konnte keine zweite unterschiedlich konzentrierte Lösung hergestellt werden. Daher wurde nur die eine Lösung untersucht. Die Untersuchung bei diesem Versuch beschränkt sich auf qualitative Beobachtungen.

3. Auswertung

3.1 zeitliche Oszillation

Verdünnungsreihe

V(Wasser)	c0(ferroin)	V(ferroin)	c(nachher)	Absorption
100	0,025	0,2	0,00004990	0,1423
50	0,025	0,2	0,00009960	0,3959
50	0,025	0,4	0,00019841	0,8739
50	0,025	0,6	0,00029644	1,3941
50	0,025	0,8	0,00039370	1,982
50	0,025	1	0,00049020	2,3495



$$Y = A + B * X$$

$$Y = -0,11669 + 5128,63577 * X$$

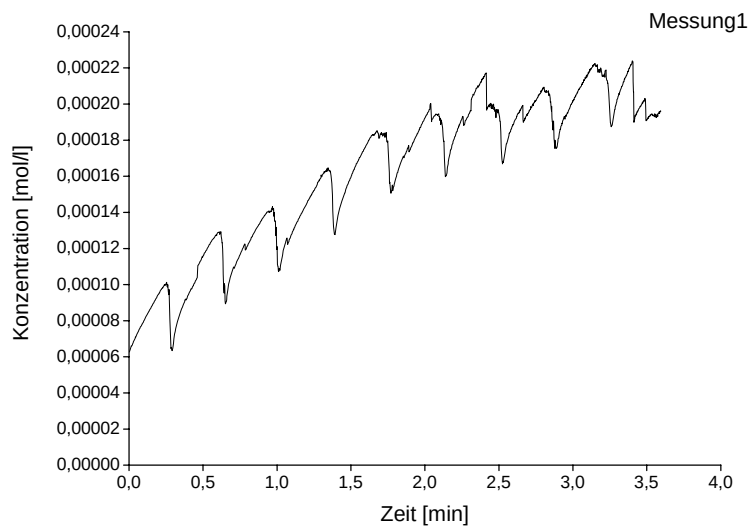
$$R = 0,99877$$

$$\text{Fehler in A: } 0,03802$$

$$\text{Fehler in B: } 127,34521$$

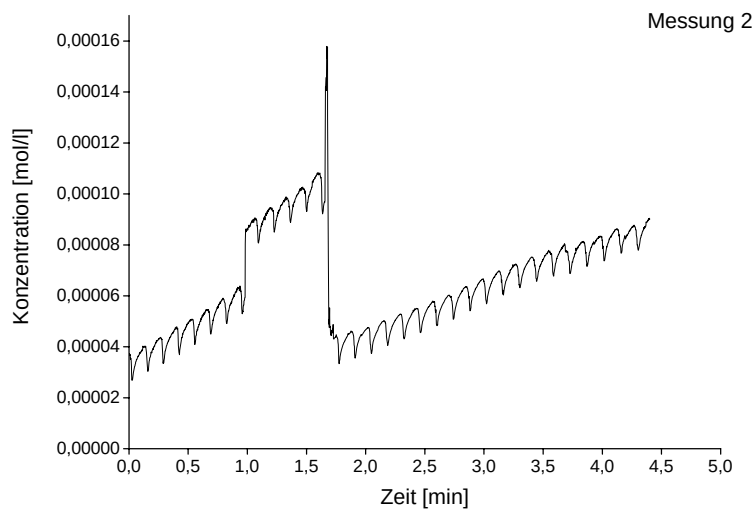
Messung1

Zugabe an	Konzentration [mol/l]
Bromid	0,03614458
Bromat	0,06024096
Schwefelsäure	0,60240964
Malonsäure	0,18072289
Ferroin	0,00040161
Wasser	



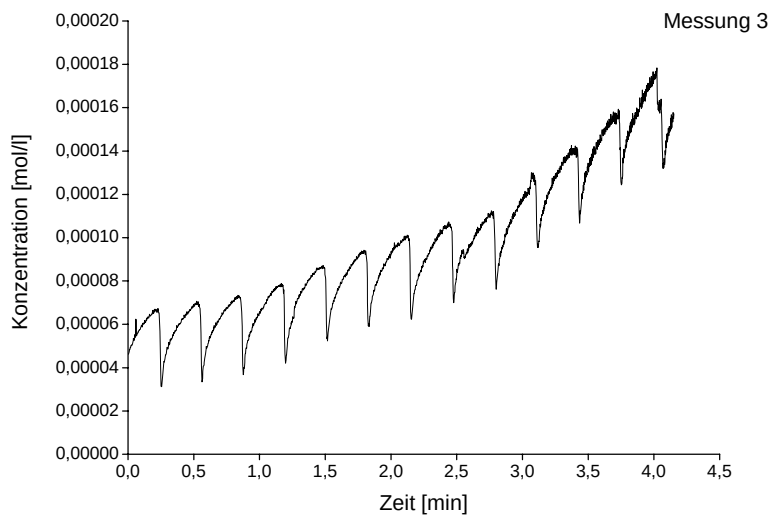
Messung 2

Zugabe an	Konzentration [mol/l]
Bromid	0,02385686
Bromat	0,05367793
Schwefelsäure	0,89463221
Malonsäure	0,26838966
Ferroin	0,00039761
Wasser	



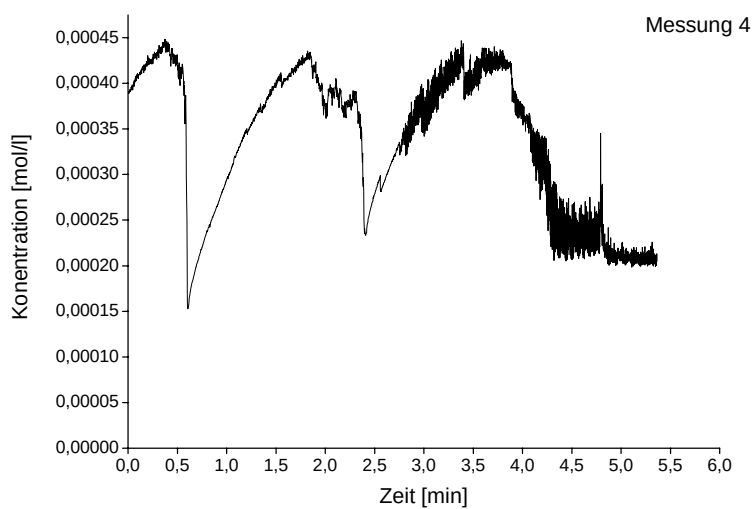
Messung 3

Zugabe an	Konzentration [mol/l]
Bromid	0,03018109
Bromat	0,07847082
Schwefelsäure	0,50301811
Malonsäure	0,18108652
Ferriin	0,00035211
Wasser	



Messung 4

Zugabe an	Konzentration [mol/l]
Bromid	0,08823529
Bromat	0,05882353
Schwefelsäure	0,68627451
Malonsäure	0,23529412
Ferriin	0,0004902
Wasser	



Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten:

Die Bestimmung erfolgt durch Näherung (fit durch Origin 6,0) an die Gleichung

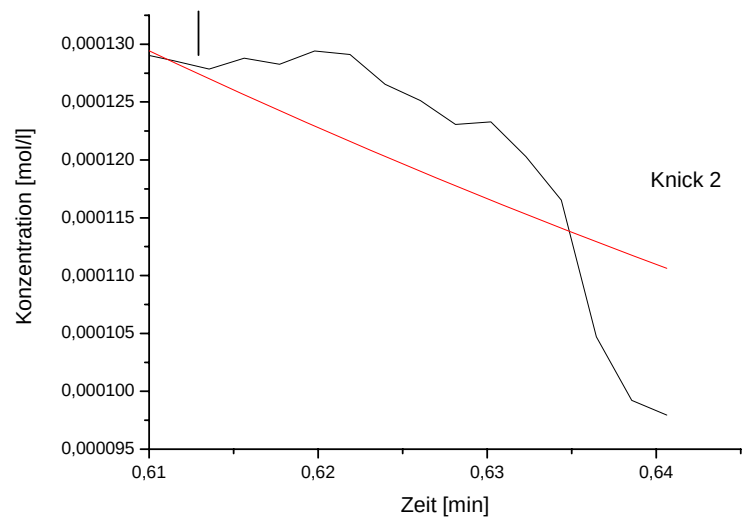
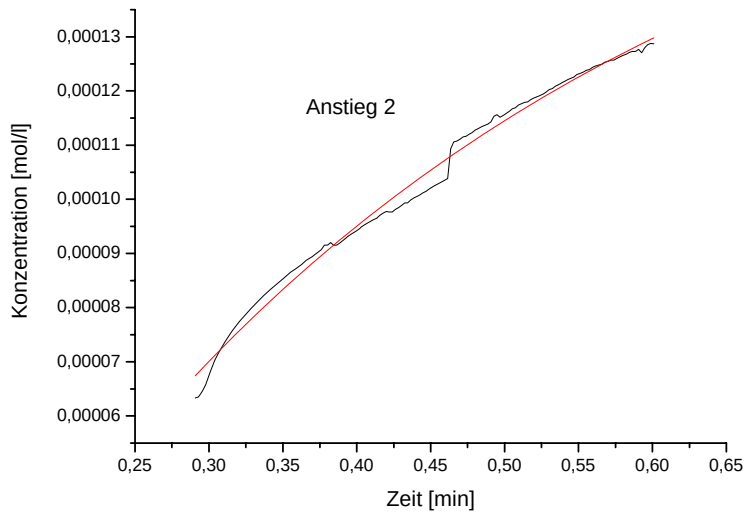
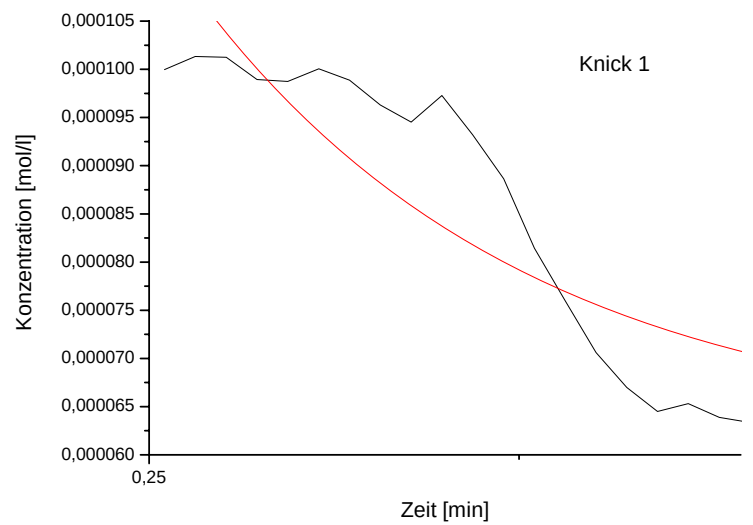
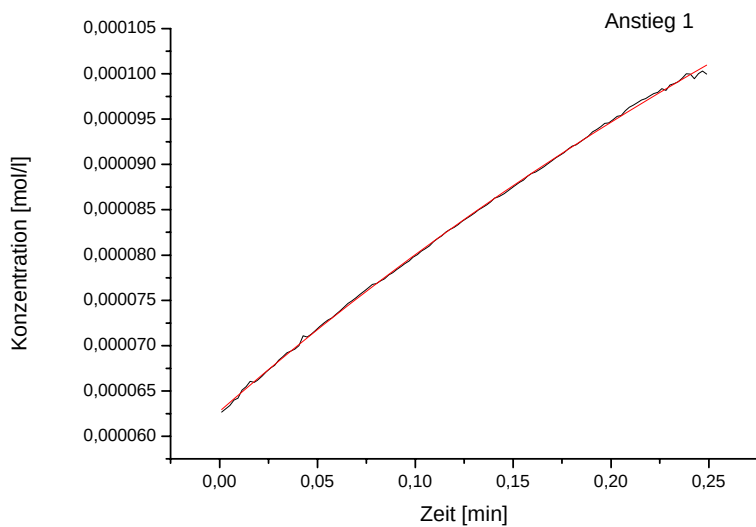
$$y = A_0 \cdot e^{-\frac{x}{t_0}} + y_0$$

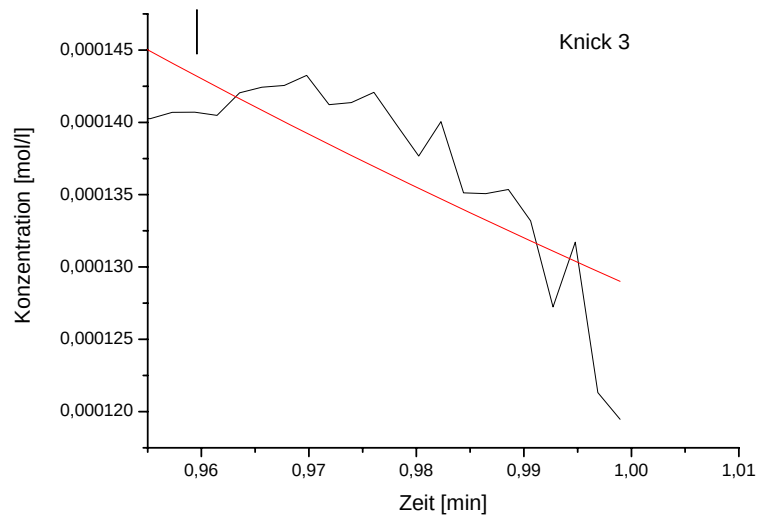
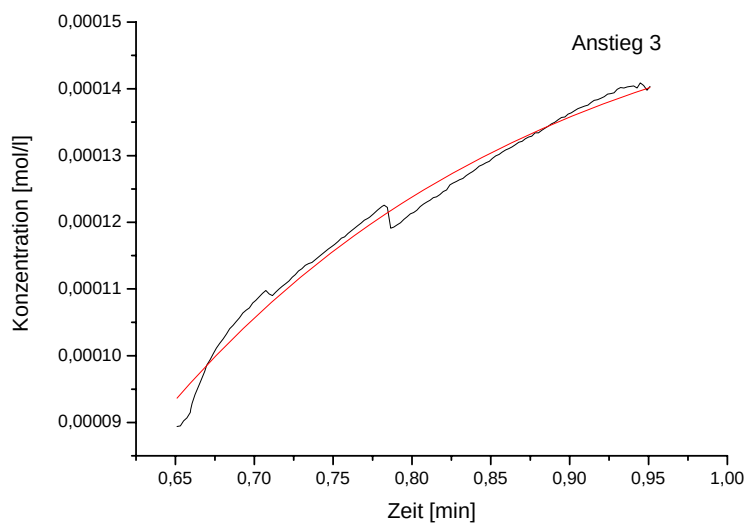
Weiterhin bedeutet im Folgenden:

Anstieg = $c_{\text{Br}^-} > c_k \rightarrow$ Bestimmung von k_1

Knick = $c_{\text{Br}^-} < c_k \rightarrow$ Bestimmung von $k_1 + k_2$

Messung 1:





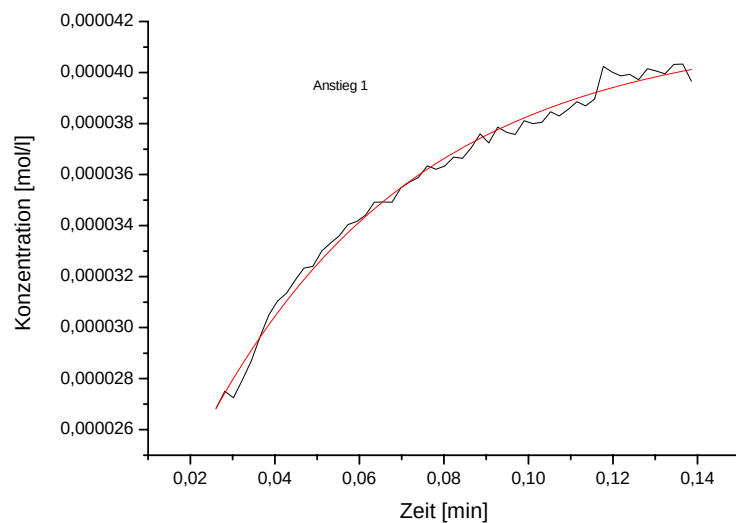
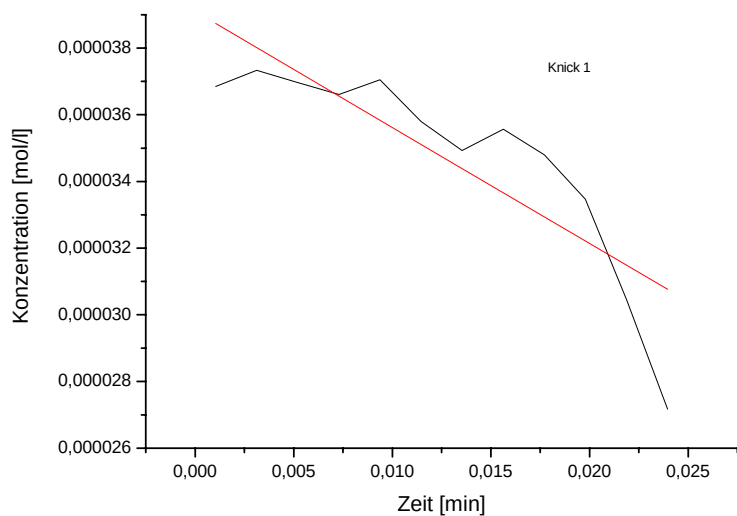
Anstieg				
	Y_0	A_0	t_1 [min]	k_1 [min^{-1}]
1	0.00017	-0.00011	0.59405	1,68336
2	0.00018	-0.00024	0.40041	2,49744
3	0.00016	-0.00097	0.24163	4,13856

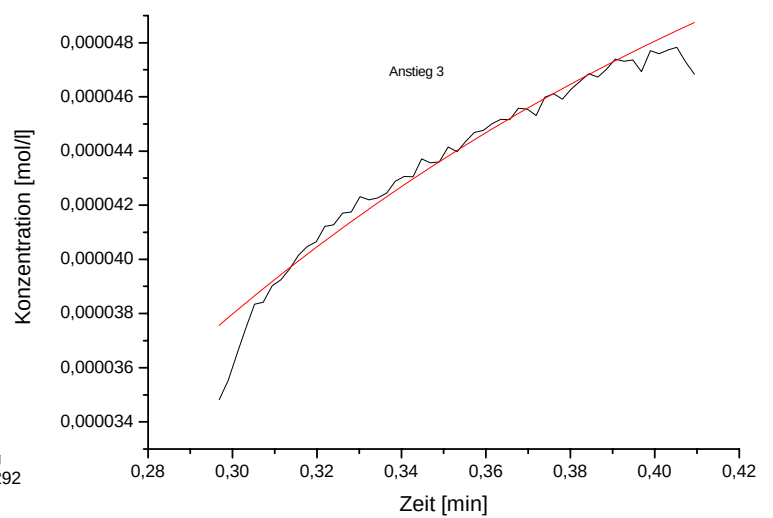
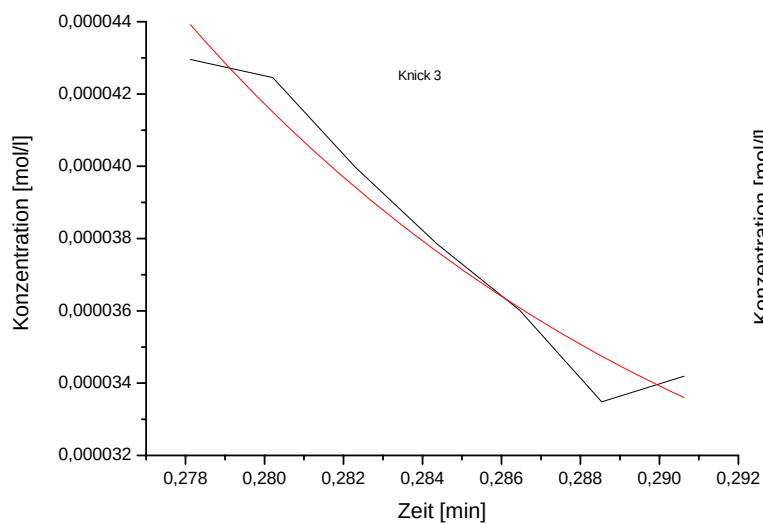
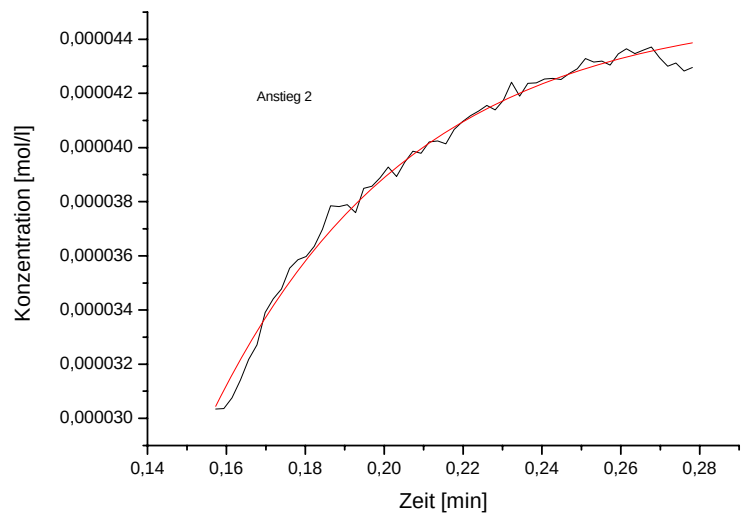
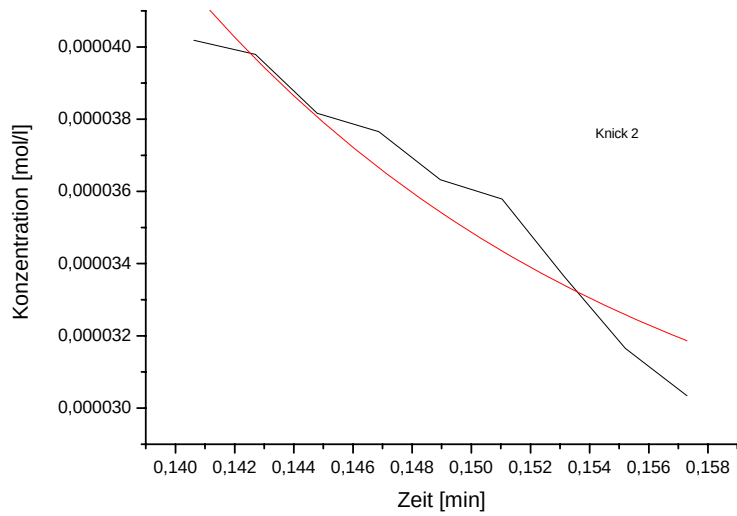
→ Mittelwert: 2,77312

Knick				
	Y_0	A_0	t_1 [min]	$k_1 + k_2$ [min^{-1}]
1	0.00006	3.85803	0.02233	44,7828
2	0.00004	0.01071	0.12698	7,87526
3	0.00006	0.00706	0.2174	4,59982

→ Mittelwert: 19,08596

Messung 2:





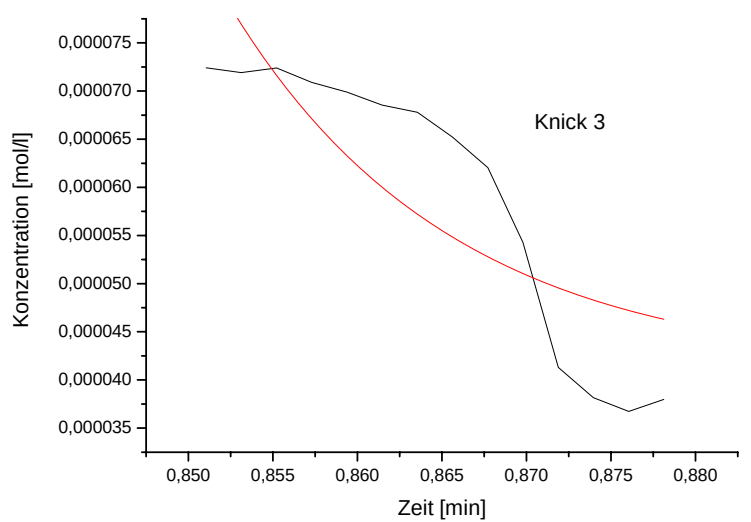
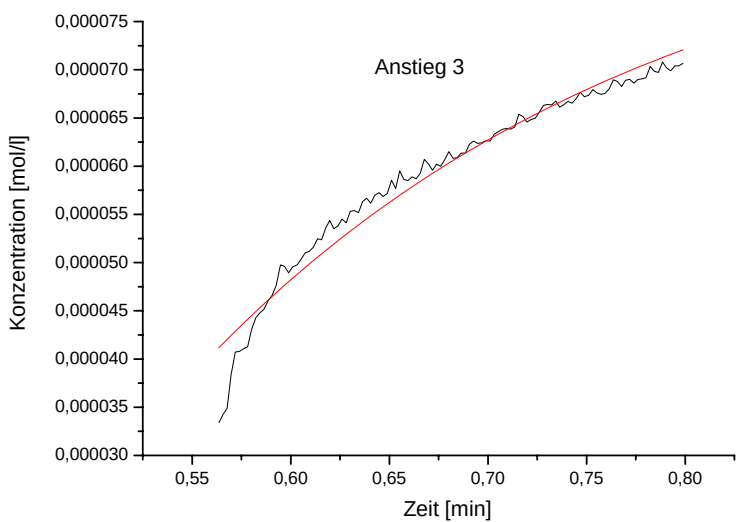
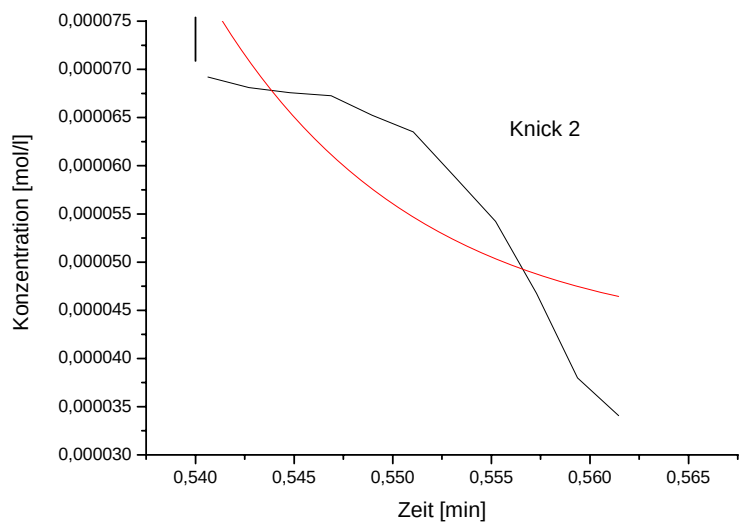
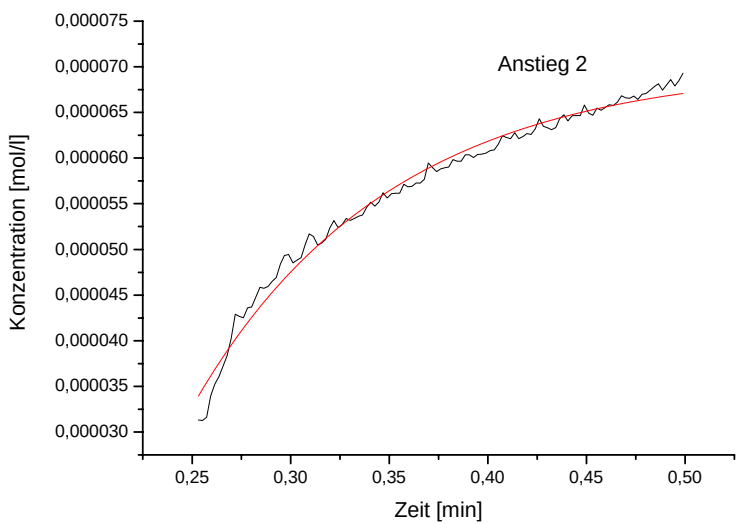
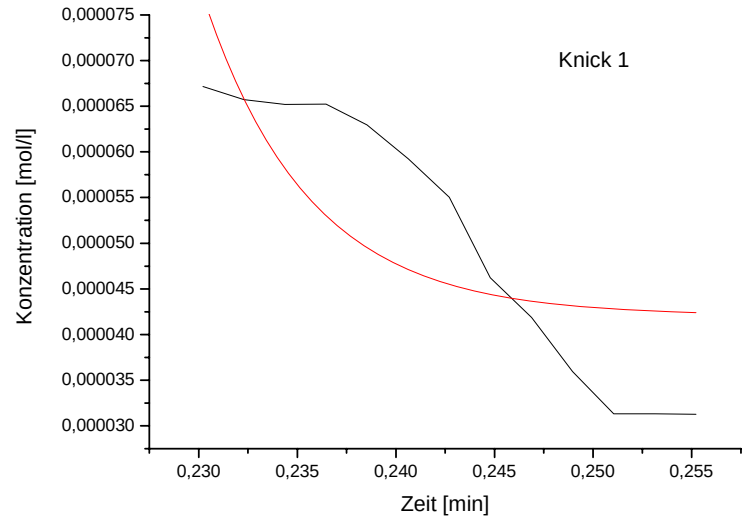
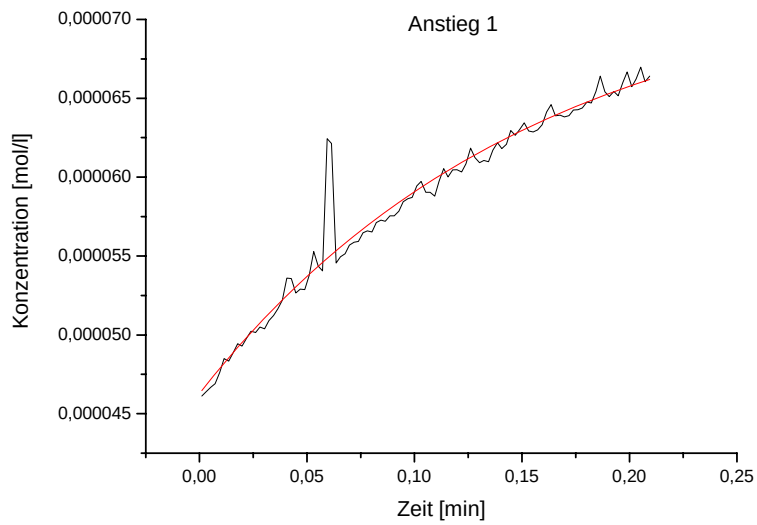
Anstieg				
	Y_0	A_0	t_1 [min]	k_1 [min ⁻¹]
1	0.00004	-0.00002	0.05014	19,9442
2	0.00005	-0.00033	0.05037	19,8531
3	0.00006	-0.00013	0.18007	5,55340

➔ Mittelwert: 15,1169

Knick				
	Y_0	A_0	t_1 [min]	$k_1 + k_2$ [min ⁻¹]
1	-1.91867	1.91871	5513.63646	0,000181
2	0.00003	0.12383	0.01556	64,26735
3	0.00003	6898.76818	0.01405	71,17438

➔ Mittelwert: 45,1473

Messung 3



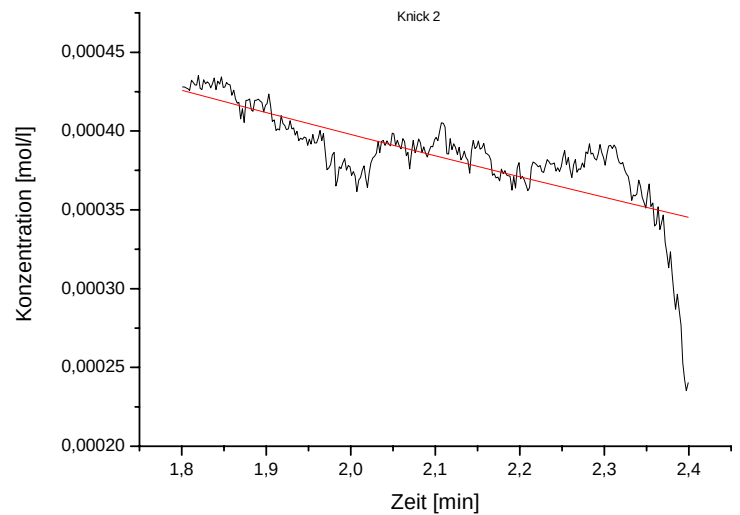
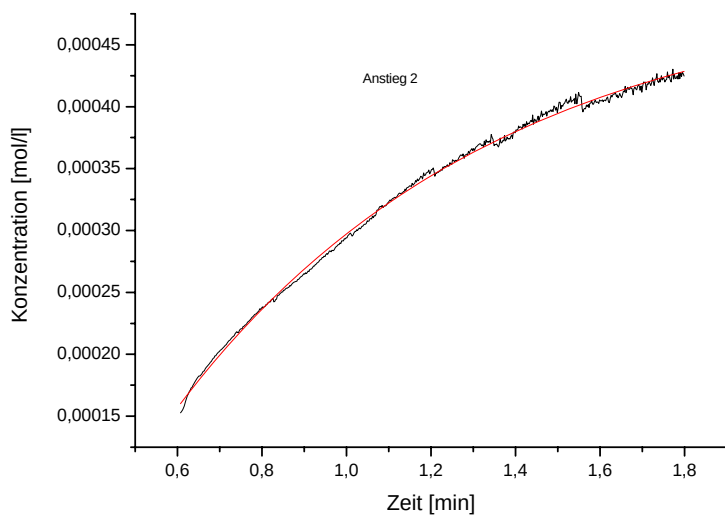
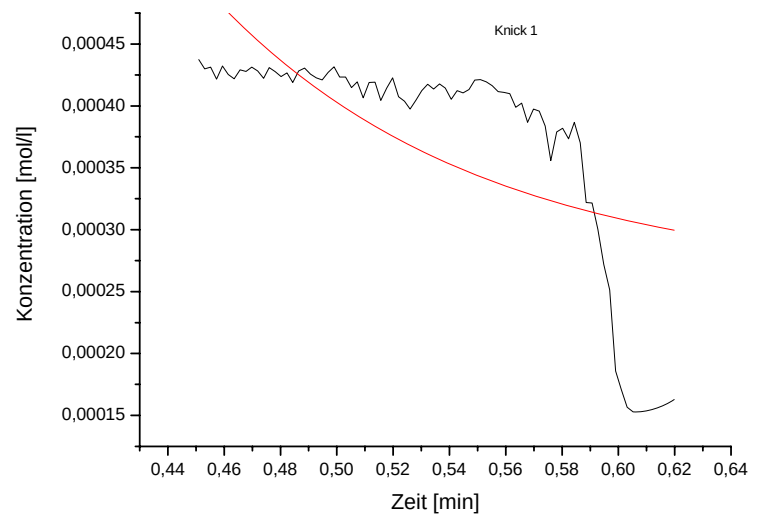
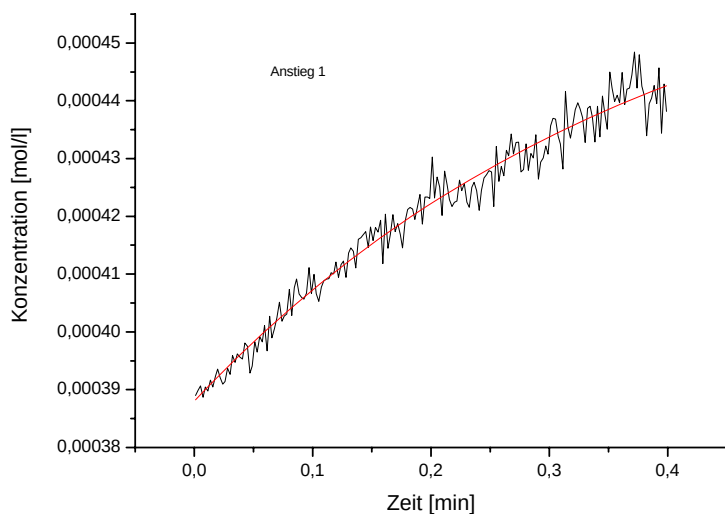
Anstieg				
	Y_0	A_0	t_1 [min]	k_1 [min^{-1}]
1	0.00007	-0.00003	0.15449	6,47291
2	0.00007	-0.00046	0.09992	10,0080
3	0.00009	-0.00055	0.23202	4,30997

→ Mittelwert: 6,93030

Knick				
	Y_0	A_0	t_1 [min]	$k_1 + k_2$ [min^{-1}]
1	0.00004	1.3566E14	0.00538	185,8736
2	0.00004	2.9237E18	0.01025	97,56100
3	0.00004	6.1758E23	0.01312	76,21951

→ Mittelwert: 119,88470

Messung 4



Anstieg				
	Y_0	A_0	t_1 [min]	k_1 [min ⁻¹]
1	0.00047	-0.00009	0.39102	2,5574
2	0.0005	-0.00076	0.75545	1,3237

➔ Mittelwert: 1,94056

Knick				
	Y_0	A_0	t_1 [min]	$k_1 + k_2$ [min ⁻¹]
1	0.00026	0.02955	0.0938	10,66099
2	-0.00024	0.00098	4.68411	0,245796

➔ Mittelwert: 5,45339

Die Kursiv/Fett gedruckte Werte können nicht stimmen, da in diesem Fall $k_2 < 0$ sein müsste.

Fehlerrechnung:

verwendete Formel $\Delta x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2}{(n-1)}}$ mit n = Anzahl der Messungen
 x = Messwert
 $\bar{x}$ = Mittelwert

Die Ergebnisse wurden mit Excel berechnet und in folgender Tabelle zusammengefasst:

Versuch	Delta(k_1)	Ergebnis
Anstieg V1	1,2506004	$k_1 = (2,77312 \pm 1,25060040) \text{ min}^{-1}$
Anstieg V2	8,28235921	$k_1 = (15,1169 \pm 8,28235921) \text{ min}^{-1}$
Anstieg V3	2,87641897	$k_1 = (6,93030 \pm 2,87641897) \text{ min}^{-1}$
Anstieg V4	0,87235764	$k_1 = (1,94056 \pm 0,87235764) \text{ min}^{-1}$
Versuch	Delta($k_1 + k_2$)	Ergebnis
Knick V1	22,3142962	$k_1 + k_2 = (19,0860 \pm 22,3142962) \text{ min}^{-1}$
Knick V2	39,2507806	$k_1 + k_2 = (45,1473 \pm 39,2507806) \text{ min}^{-1}$
Knick V3	41,1081845	$k_1 + k_2 = (119,885 \pm 41,1081845) \text{ min}^{-1}$
Knick V4	7,3646543	$k_1 + k_2 = (5,45339 \pm 7,36465430) \text{ min}^{-1}$

2.2 räumliche Oszillation

Räumliche Oszillation				
	Konzentration	$c(\text{nachher})$	$V_{\text{ges}}(\text{nachher})$	$V(\text{abgemess})$
Bromid	0,3	0,04	30	4
Bromat	0,3	0,2	30	20
Schwefelsäure	5	0,333	30	1,998
Malonsäure	1,5	0,1	30	2
Ferroin	0,025	0,00167	30	2,004
				30,002

Zu Beginn der Beobachtung lag eine homogene rote Fläche vor. Nach ca. einer Minute tauchten an verschiedenen Stellen völlig ungeordnet und unvorhersehbar hellblaue Punkte auf. Diese vergrößerten sich gleichmäßig kreisförmig, in ihrer Mitte konnte man ein Wiederaufblitzen der roten Farbe erkennen, was anschaulich verdeutlichte, dass es sich um Wellen handelte. Hatten sich die Wellen um einen bestimmten Abstand von ihrem Ursprung und Zentrum entfernt, tauchten hier neue hellblaue Punkte auf, die sich genauso entwickelten. Stießen zwei Wellen aneinander, verstärkte sich an dieser Stelle die blaue Farbe ein wenig, wodurch sie etwas plastisch erschienen. Stieß eine Welle gegen die Gefäßwand, so hatte man den Eindruck, dass sie das gar nicht beeinflusste. Sie bewegte sich einfach weiter, als ob keine Begrenzung vorhanden wäre und zeigte keinerlei Verzerrungen oder ähnliches.

Ein weiterer Versuch konnte aufgrund Bromatmangels nicht durchgeführt werden.

3. Fehlerbetrachtung

Eine mögliche Fehlerquelle liegt an den nicht frei skalierbaren Pipetten. Dadurch wird es sehr schwer eine genaue Konzentration einzustellen.

Bei der Messung kann sich ebenfalls ein Fehler einstellen. Durch Luftblasen an der Elektrode wird die Messung beeinträchtigt.

Des weiteren kann man erkennen, dass die Fits für die Anstiege die Kurve ganz gut beschreiben; die Fits für die Knicke passen jedoch nicht gut. Dies wird auch in den stark variierenden Werten für $k_1 + k_2$ deutlich.

4. Erklärung:

Wir erklären dass wir den gesamten Versuch selbst durchgeführt haben, die angegebenen Messdaten selbst gemessen haben und das Protokoll nur unter Anwendung der angegebenen Quellen selbst geschrieben haben.

Armin Melnyk

Oliver Clemens

5.Quellen:

- 1) Peter W. Atkins, „Physikalische Chemie“
- 2) Praktikumsskript
- 3) Protokoll „Oszillierende Reaktionen“ von Ulrike Prüm und Mandy Wild
- 4) Origin 6.0
- 5) Microsoft Office XP Professional Edition
- 6) Math Type