

1 Thermodynamik

1.1 Grundlegende Versuche

Versuch 1.1 Thermospannung und Temperaturmessung

Aufgabenstellung

Die Messung der Thermospannung bei der Temperatur von

1. siedendem Stickstoff
2. siedendem Wasser
3. geschmolzenem Zinn (Schmelzpunkt)

Grundlagen

Die Thermospannung geht auf drei Beiträge zurück:

- Elektronendiffusionsanteil
- Temperaturabhängigkeit des Kontaktpotentials
- Phonon-Drift-Anteil

Häufig wird die Thermospannung in unzulässiger Verkürzung auf die Kontaktspannung zurückgeführt.

Volta-Effekt (1801) Zwischen zwei verschiedenen metallischen Leitern tritt eine innere Kontaktspannung (Galvani-Potentialdifferenz) auf. Sie ist einer experimentellen Bestimmung nicht zugänglich. Diese Spannung geht auf die unterschiedlichen chemischen Potentiale der Elektronen in den beiden Metallen zurück, sie kann nicht durch die Unterschiede der Elektronenaustrittsarbeit Φ der beiden Metalle erklärt werden [1]. Dieser Ausgleich findet durch Diffusion von Elektronen von Orten höheren chemischen Potentials zu solchen niedrigeren Potentials statt, nicht etwa durch Austritt der Elektronen aus dem einen Metall und Eintritt in das andere statt – wie dies bei der Annahme der Elektronenaustrittsarbeit als Ursache erforderlich wäre. An Hand der mit Φ zusammenhängenden äußeren Kontaktspannungen läßt sich

4 | 1 Thermodynamik

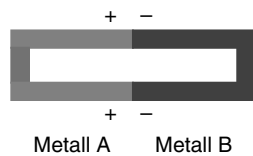
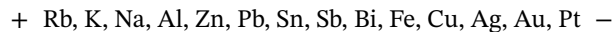


Abb. 1.1 Entstehung der Kontaktspannung mit $E_{F,B} < E_{F,A}$.

eine Voltasche Spannungsreihe¹⁾ aufstellen:



Denkt man sich einen geschlossenen Kreis metallischer Leiter, so ist bei gleicher Temperatur aller Metalle die Summe der Kontaktspannungen gleich null (Abb. 1.1).

Seebeck-Effekt (1822) Bringt man nun eine der beiden Kontaktstellen auf eine höhere Temperatur, so findet an dieser Kontaktstelle eine Neuverteilung der Elektronen statt. Bei geschlossenem Leiterkreis beobachtet man einen Thermostrom (Abb. 1.2).

Im offenen Kreis (Abb. 1.3) kann eine Thermospannung U_T gemessen werden. Sie läßt sich als Exponentialreihe darstellen (T in K):

$$U_T = a(T_2 - T_1) + (b/2)(T_2 - T_1)^2 + (c/3)(T_2 - T_1)^3 \quad (1.1)$$

wobei a , b und c empirische, für die Metallkombination typische Größen sind. Die differentielle Thermospannung $U_{T,diff}$ ist definiert als $U_{T,diff} = dU_T/dT$, also die Spannungsänderung bei einer Temperaturänderung von 1 K. Die Abb. 1.4 zeigt ein handelsübliches Thermoelement. Nur ein Kontakt wird verwendet, der zweite Kontakt wird durch eine elektronische Schaltung im Meßgerät simuliert.

Eine Einordnung der Metalle entsprechend ihren Werten der differentiellen Thermospannung (auch: Thermokraft) gegen ein Bezugsmetall (meist Kupfer) führt zur folgenden thermoelektrischen Spannungsreihe:

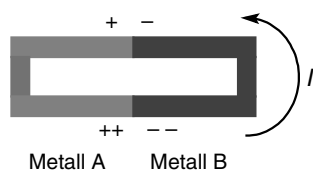
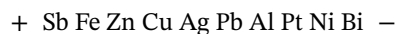


Abb. 1.2 Kontaktspannung und Stromfluß bei Temperaturdifferenz.

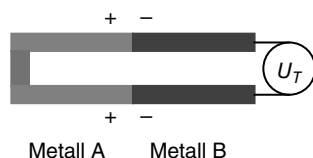


Abb. 1.3 Messung einer Thermospannung.

1) Diese Reihe wird oft und ungenau mit der elektrochemischen (Spannungs-)Reihe verwechselt, s. Versuch 2.1.

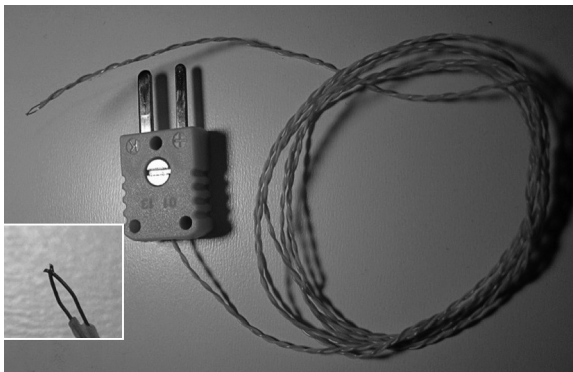


Abb. 1.4 Thermoelement Typ K mit zugehörigem Steckverbinder, kleines Bild: verschweißte Kontaktstelle.

Peltier-Effekt (1834) Fließt in einem aus zwei verschiedenen Leitern gebildeten Kreis ein elektrischer Strom, so wird an den Kontaktstellen je nach Stromrichtung Wärme erzeugt (Peltier-Wärme) oder es findet eine Abkühlung statt. Der Wärmestrom N_W ist dem fließenden Strom I direkt proportional, wobei der Proportionalitätsfaktor als Peltier-Koeffizient P_{AB} (A und B benennen die beiden Metalle) bezeichnet wird.

$$N_W = P_{AB} \cdot I \quad (1.2)$$

Diese Wärmeentwicklung wird also zusätzlich zu der Jouleschen Wärme (Widerstandsheizung in einem metallischen Leiter) beobachtet, wenn sich eine Kontaktstelle zweier verschiedener Metalle im Leiterkreis befindet.

Ausführung

Chemikalien und Geräte

- 2 Dekadenwiderstände
- 1 regelbarer Widerstand (Potentiometer)
- 1 Galvanometer
- 1 Elektrobrenner (oder vergleichbarer Ofen zum Aufschmelzen der Zinnprobe)
- 1 Thermoelementpaar
- 1 Weston-Normalelement
- 1 Heizplatte
- 1 Dewar-Gefäß
- 1 Becherglas
- Zinn
- Flüssiger Stickstoff
- Siedesteine

Aufbau und Versuchsablauf

Um eine Verfälschung der sehr kleinen Thermospannung durch einen Stromfluß zu vermeiden, wird die Messung nicht mit einem Voltmeter durchgeführt, sondern nach der Kompensationsmethode (Abb. 1.5, Poggendorf'sche Kompensationsschaltung).

6 | 1 Thermodynamik

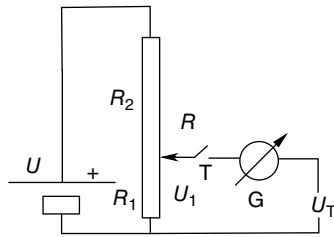


Abb. 1.5 Poggendorfsche Kompensationsschaltung.

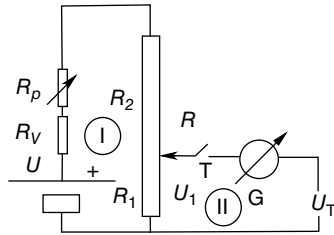


Abb. 1.6 Schaltplan zur Kompensationsschaltung.

Dabei wird aus einer Hilfsspannung U , die größer als die zu messende Spannung U_T sein muß, durch eine Spannungsteilerschaltung eine an R_1 abfallende Spannung U_1 gewonnen, die bei korrektem Abgleich der Teilerschaltung gleich U_T ist. Der Abgleich ist erreicht, wenn das Galvanometer G (Anschluß an seine Buchsen μA und $+$) in obiger Schaltung bei Schließen von Taster T keinen Stromfluß mehr anzeigt. In diesem Fall ist U_1 , der Teil der Spannung U , der über R_1 abfällt, genauso groß wie U_T , die zu messende Spannung.

$$U_T = U_1 = I \cdot R_1 \quad (1.3)$$

$$U = I \cdot R = (R_1 + R_2) \cdot I \quad (1.4)$$

$$U_T = U \cdot R_1 / (R_1 + R_2) \quad (1.5)$$

Für die Temperaturmessung wird eine erweiterte Schaltung mit zwei Widerstandsdekaden, einem Potentiometer R_p und einem Vorwiderstand R_v , der sich direkt am positiven Pol der Batterie befindet, verwendet (Abb. 1.6–1.9). Die schwarzen Buchsen des Potentiometers werden benutzt, die richtige Polung der Spannungsquellen muß überprüft werden, bevor die Eichung der Schaltung vorgenommen wird. Mit dem Regler $\leftarrow 0 \rightarrow$ kann der Nullpunkt auf Skalenmitte (100/40) justiert werden.

Eichung der Kompensationsschaltung nach Poggendorf Zur Eichung wird an Stelle der Spannung U_T ein Weston-Normalelement eingesetzt und das Galvanometer in den unempfindlichsten Bereich geschaltet (Stufenschalter rechts am Gerät).

Für R_1 berechnet man den Widerstandswert, der im Stromkreis II bei geschlossenem Taster T einen Strom von 0,1 mA fließen läßt. Die Spannung des Weston-Elements ist auf dem Gehäuse vermerkt. R_2 wird so eingestellt, daß der Widerstand in Ergänzung zu R_1 für jede einzelne Dekade den Wert 10 ergibt, also z. B.:

$$R_1 + R_2 = 12\,579,7 + 98\,531,3 = 111\,111,0 \Omega \quad (1.6)$$

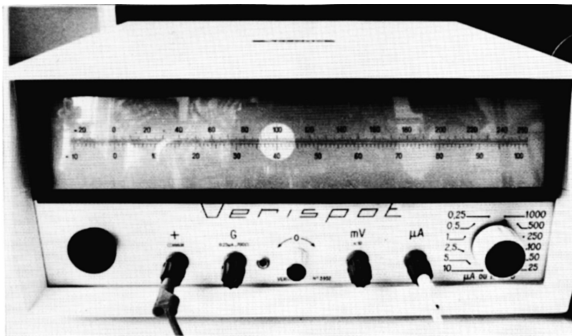


Abb. 1.7 Spiegelgalvanometer.

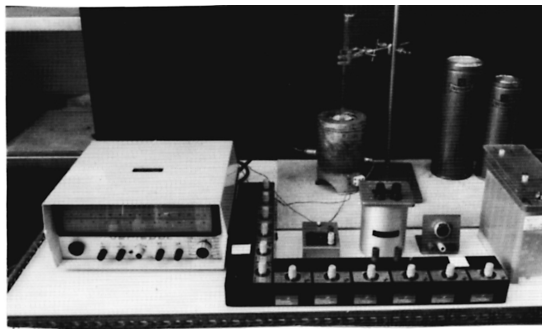


Abb. 1.8 Versuchsaufbau unverkabelt.

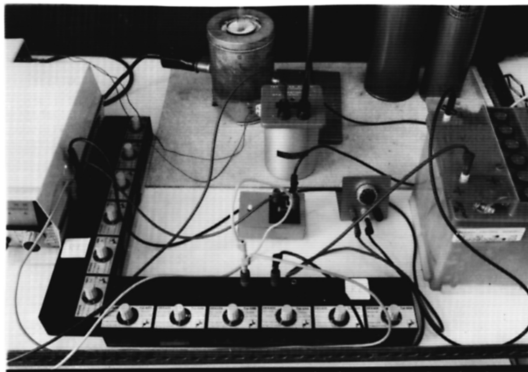


Abb. 1.9 Versuchsaufbau verkabelt.

Mit Hilfe des Potentiometers R_p und eventuell des Vorwiderstandes R_v wird nun der Gesamtwiderstand

$$R = R_1 + R_1 + R_p + R_v \quad (1.7)$$

im Stromkreis I so lange variiert, bis bei geschlossenem Taster im Stromkreis II kein Strom mehr fließt. Der Taster ist immer nur sehr kurz zu schließen, um unnötige Belastung des Weston-Elementes zu vermeiden.

8 | 1 Thermodynamik

Das Galvanometer sollte beim Schließen des Tasters in der empfindlichsten Stellung bei korrektem Abgleich den Wert 100/40 anzeigen. Man wählt bei geöffnetem Stromkreis die Mitte der Skala, also den Wert 100/40 als Nullpunkt, da man dann besser beurteilen kann, ob R_p zu klein oder zu groß ist. Nach dieser Eichung dürfen R_p und R_v nicht mehr verändert werden, da der Gesamtwiderstand für die Bestimmung der Thermospannung konstant bleiben muß. Die Thermospannung ergibt sich aus dem Verhältnis der bei der Eichung und bei der Messung der Thermospannung eingestellten Werte von R_1 sowie der Spannung des Weston-Elementes U_W zu

$$U_T = U_W \cdot (R_{1,T}/R_{1,W})/V \quad (1.8)$$

Messung der Thermospannung Das Weston-Element wird nach beendeter Eichung gegen ein Thermoelement ausgetauscht. Hier wird eine Kombination aus Eisen- und Konstantandrähten verwendet. Die Drähte werden durch Keramikröhrchen geführt und zusammengeschweißt, die anderen Enden der Drähte werden mit einem dünnen Schlauch isoliert und mit Steckern versehen. Als Bezugspunkt dient für alle Messungen der Schmelzpunkt von Eis (d. h. ein Kontakt steckt in Eiswasser), so daß man für die Thermospannung vereinfacht schreiben kann (T in °C):

$$U_T = a \cdot T + (b/2)T^2 + (c/3)T^3 \dots \quad (1.9)$$

und für die differentielle Thermospannung $U_{T,diff}$ (T in °C)

$$U_{T,diff} = dU_T/dT = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad (1.10)$$

Da c einen sehr kleinen Wert hat, ergibt sich für die differentielle Thermospannung bei nicht zu großer Temperaturdifferenz eine lineare Abhängigkeit.

Es werden Thermospannungen bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt, die gegeben sind durch den:

1. Siedepunkt von flüssigem Stickstoff
2. Siedepunkt von Wasser
3. Schmelzpunkt von Zinn

Die Kompensation wird jeweils ohne Veränderung des Gesamtwiderstandes durchgeführt, d. h. bei jeder Veränderung von R_1 muß eine genau entgegengesetzte Veränderung von R_2 erfolgen. Bitte stecken Sie das aus dem flüssigen Stickstoff entnommene Element nicht sofort in kochendes Wasser oder schmelzendes Zinn; der Temperaturschock würde es zerstören. Zur Messung des Schmelzpunktes von Zinn wird die Heizung des Ofens, in den das mit Zinn gefüllte Glasrohr eintaucht, am Regler eingeschaltet und auf ca. 3/4 der maximalen Leistung eingeregelt. Wenn nach ca. 15 min das Zinn geschmolzen ist, wird der Ofen abgeschaltet. Die Abkühlung ist durch Messung der Thermospannung im Abstand von je 30 s zu verfolgen, dabei kann es während des zu Beginn recht schnellen Abkühlens nötig sein, in einem unempfindlicheren Bereich des Galvanometers zu arbeiten. Eine Auftragung der Thermospannung als Funktion der Meßzeit zeigt bei der Erstarrungstempera-

tur ein Plateau, aus der dort gemessenen Thermospannung kann der Schmelzpunkt des Zinns ermittelt werden.

Auswertung

Die erhaltenen Werte werden gegen die Temperatur in ein Diagramm eingetragen. Für die verschiedenen Temperaturbereiche kann jetzt die differentielle Thermospannung angegeben werden.

Das Protokoll dieses Versuchs soll im Ergebnisteil enthalten:

- Tabelle der abgelesenen Widerstandswerte R_1 und R_2
- Tabelle der Thermospannungen als Funktion der Temperatur
- Zeichnung der Ergebnisse und der Literaturwerte
- Berechnung der Koeffizienten a , b , und c für die Potenzreihendarstellung der Thermospannung als Funktion der Temperaturdifferenz
- Fehlerbetrachtung und Fehlerabschätzung

Fragen und Anregungen

Was verstehen Sie unter: Austrittsarbeit, Thermoelemente, Methoden zur Temperaturmessung, Weston-Normalelement, Poggendorf'sche Kompensationsschaltung?

Literatur

1 Pelster, R., Pieper, R. und Hüttl, I. (2005). *PhyDid* 1/4: 10–22.

Weiterführende Literatur

Kohlrausch, F. (²⁴1996) *Praktische Physik*, Bd. 2. Stuttgart: Teubner-Verlag.

Livschitz, B.G. (Hrsg.) (1989). *Physikalische Eigenschaften der Metalle und Legierungen*.

Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

Versuch 1.2 Gasvolumetrie

Aufgabenstellung

1. Bestimmung eines unbekanntes, festen Hohlvolumens (V_1) mittels Druckmessung verschiedener Gasdrücke unter Verwendung von Helium
2. Überprüfung des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes für n -Butan
3. Bestimmung des Volumens, des Porenvolumens und der Dichte mittels Helium von Seesand, Glasperlen, Kochsalz und Aktivkohle

Grundlagen

Der Zusammenhang zwischen der extensiven Zustandsgröße V und den Zustandsvariablen n , p und T kann mit einer allgemeinen Zustandsgleichung

$$V = V(n, p, T) \quad (1.11)$$

oder für die Zustandsgröße p mit

$$p = p(n, T, V) \quad (1.12)$$

10 | 1 Thermodynamik

wiedergegeben werden. Diese Zusammenhänge – der zweite ist weniger gebräuchlich – werden als thermische Zustandsgleichungen bezeichnet. Die Volumenänderung kann durch ein totales Differential dargestellt werden

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{n,T} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{p,T} dn \quad (1.13)$$

Dabei ist das partielle Differential

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{p,T} = \frac{V}{n} = V_{\text{mol}} = V(p, T) \quad (1.14)$$

auch als Molvolumen bekannt. Die beiden anderen Differentiale hängen mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und den Kompressibilitätskoeffizienten von Gasen zusammen. Diese Zusammenhänge werden für Gase im folgenden Versuch nachvollzogen. Dabei ist das Boyle-Mariotte'sche Gesetz von besonderem Interesse:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = \text{const.} \quad (1.15)$$

Durch streng isotherme Messung von Gasvolumina und -drücken und der damit zusammenhängenden Drücke kann z. B. das Porenvolumen eines porösen Stoffes bestimmt werden.

Ausführung

Chemikalien und Geräte

Meßapparatur (vgl. Skizze in Abb. 1.10)

Helium, *n*-Butan

Aufbau und Versuchsablauf

Hinweise: Die Ermittlung des unbekanntes Volumens V_1 erfolgt durch die Einstellung von sechs verschiedenen Drücken ($15 \text{ mbar} < p_1 < 90 \text{ mbar}$). Das Schüttvolumen V_S des porösen Feststoffes ist mit einem Meßzylinder zu bestimmen.

Prinzipiskizze der hier verwendeten Apparatur, siehe Abb. 1.10.

Bedienung der Apparatur

1. Evakuieren der gesamten Apparatur:
 - Belüftungshahn Z schließen
 - Hahn A auf T-Stellung drehen
 - Hähne B, C öffnen (Hähne F und G geschlossen, Hähne D und E offen)
 - Vakuumpumpe einschalten
2. Zum Befüllen der beiden Gasballons mit Helium bzw. *n*-Butan Hahn F bzw. G öffnen und anschließend wieder schließen. Belüftungshahn Z der Apparatur muß dabei jeweils offen sein
3. Hähne D, E, F, G und Z schließen, Apparatur erneut evakuieren, abschließend Hahn A auf T-Stellung drehen
4. Wenn Vakuumanzeige $< 0,5 \text{ mbar}$ – Hahn C schließen (p_0 notieren), danach Hahn B schließen

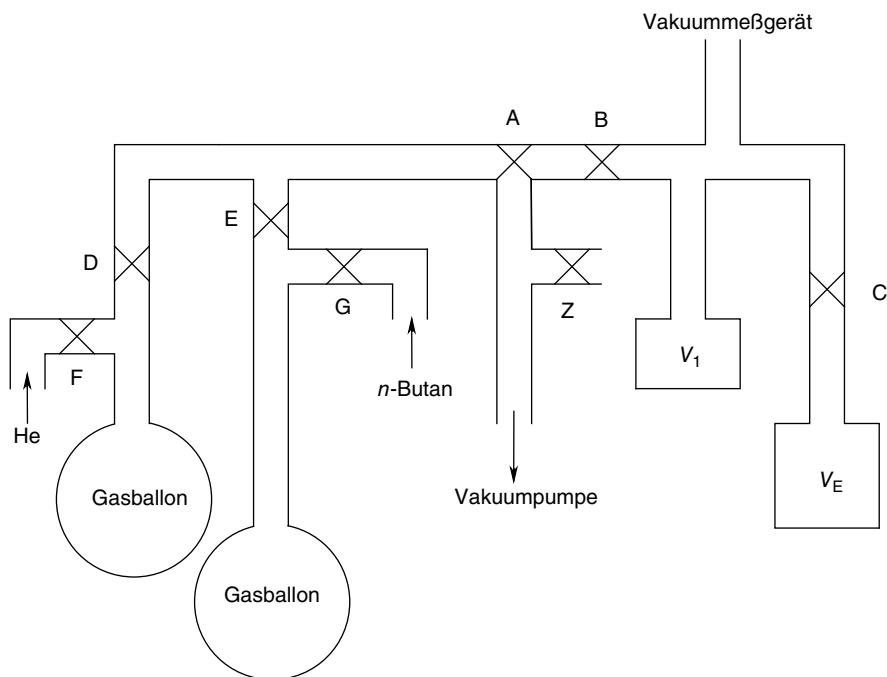


Abb. 1.10 Apparatur für die Gasvolumetrie. A ... Z bezeichnet Gashähne, dabei ist A ein Dreiweghahn.

5. Hahn A auf \perp -Stellung drehen
6. Einströmen des gewünschten Gases: Hahn D oder Hahn E öffnen und wieder schließen
7. in einem Schritt: Vakuumanzeige beobachten, Hahn B sehr langsam öffnen, Druck im Bereich von 15 bis 90 mbar einstellen, Hahn B wieder schließen
8. p_1 notieren
9. Hahn C öffnen
10. p_2 notieren
11. Für weitere Messung mit denselben Bedingungen: Hahn A auf \vdash -Stellung drehen zum Evakuieren
12. Hahn B öffnen
13. Weiter mit Punkt 5
14. Beendigung/Belüftung: Hahn A auf \top -Stellung drehen und Belüftungshahn Z öffnen, Vakuumpumpe ausschalten

Auswertung

Leiten Sie die Formel zur Berechnung von V_1 unter Berücksichtigung von p_0 her.

Darstellung aller experimentellen Daten zu Aufgabenstellung 1 und Berechnungswerte des unbekannten Volumens V_1 in tabellarischer Form.

Erfassung der experimentellen Daten zu Aufgabenstellung 2 und Überprüfung der Gültigkeit des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes an Hand der bisherigen Berech-

12 | 1 Thermodynamik

nungsergebnisse. (Überlegen Sie genau, wie die Gültigkeit nachzuweisen ist!) Um was für ein Gas handelt es sich bei n -Butan? Diskutieren sie die Gültigkeit des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes und damit das ideale bzw. reale Verhalten für n -Butan.

Leiten Sie die Formeln für die Berechnungen zu Aufgabenstellung 3 her. Tabellarische Zusammenstellung aller Meß- und Berechnungsergebnisse zu Aufgabenstellung 3. Je nach verwendeter Substanz kann es zu größeren Abweichungen von den theoretischen Werten kommen. Diskutieren Sie die Ursachen!

Erläutern Sie mindestens zwei weitere Anwendungsgebiete der Gasvolumetrie näher.

Fragen und Anregungen

- Beschreiben Sie die Eigenschaften eines idealen Gases. Unter welchen Zustandsbedingungen läßt sich ein reales Gas mit dem Modell des idealen Gases gut beschreiben?
- Was versteht man unter der Boyle-Temperatur?
- In diesem Versuch soll das Boyle-Mariotte'sche Gesetz überprüft werden. Wie lautet dieses Gesetz und welche Zustandsvariablen sollten dabei konstant gehalten werden?
- In einem Behälter mit einem Volumen von 5,5 L befinden sich 10 mol Ethan (g) bei einer Temperatur von 30 °C. Unter welchem Druck steht das Gas unter der Annahme:
 - a) Ideales Verhalten
 - b) Reales Verhalten nach van der Waals?
 Welchen Wert besitzt der Kompressionsfaktor? Dominieren anziehende oder abstoßende Kräfte zwischen den Gasteilchen? Begründung!
- Die van-der-Waals-Konstanten für Ethan lauten:

$$a = 5,562 \text{ L}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}; \quad b = 6,38 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ein ideales Gas ($V = 50 \text{ L}$) mit einer Temperatur von 25 °C und Normaldruck wird von Meeresspiegelniveau in eine Höhe von 6000 m gebracht. Welches Volumen nimmt das Gas nun ein, sofern die Gültigkeit der barometrischen Höhenformel vorausgesetzt wird? Was wird bei der Anwendung dieser Formel vernachlässigt? Die mittlere, molare Masse von Luft kann mit $29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ angenommen werden.

- Ein kugelförmiger Ballon mit $r = 10 \text{ m}$ ist mit Helium bei 20 °C gefüllt. Die umgebende Luftatmosphäre hat den konstanten Druck von 1 bar (Druckbeiträge von der Dehnung der Ballonhülle können vernachlässigt werden). Welche Masse kann der Heliumballon tragen? (Die Dichte der Luft bei 20 °C ist $\rho = 1,2041 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) Der He-Ballon wird auf 40 °C erhitzt. Welche Masse kann der heliumgefüllte Ballon nun tragen? (Die Umgebungsatmosphäre habe weiterhin eine Temperatur von 20 °C.)
- Bei gasvolumetrischen Untersuchungen kann man oftmals nicht von vornherein annehmen, daß sich die gasförmige Substanz entsprechend dem idealen Gasgesetz verhält. In diesem Fall müssen die Untersuchungen bei abnehmenden Drücken wiederholt, und die Ergebnisse auf den Druck null extrapoliert werden. Für

die Ermittlung der Molmasse aus Bestimmungen der Gasdichte gilt daher exakt

$$M = RT \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\rho}{p} \right) \quad (1.16)$$

- Folgende Dichten von gasförmigem Dimethylether als Funktion des Druckes wurden bei 25 °C erhalten:

p/kPa	12,22	25,20	36,97	60,37	85,23	101,3
$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	0,225	0,459	0,667	1,069	1,479	1,734

Leiten Sie die angegebene Formel zur exakten Ermittlung der molaren Masse aus den Gasdichten her. Welche molare Masse ergibt sich aus den Untersuchungen für Dimethylether? Vergleichen Sie den berechneten mit dem theoretischen Wert!

Weiterführende Literatur

Wedler, G. und Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.

Wolf, G. und Schneider, W. (1978). *Lehrwerk Chemie Arbeitsbuch 4 Chemische Thermodynamik*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

Versuch 1.3 Adiabatenkoeffizient

Aufgabenstellung

Messung der Adiabatenkoeffizienten nach Clément-Désormes: Es sollen die Adiabatenkoeffizienten und die Molwärmern c_p und c_V von Ar (1-atomig), N_2 (2-atomig) und CO_2 (3-atomig) bestimmt werden.

Grundlagen

Die Messung der Molwärme von Gasen bereitet wegen ihrer geringen Wärmekapazität (Molwärme, molare Wärmekapazität) und ihrer vergleichsweise kleinen Wärmeleitfähigkeit erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. Die Messung erfolgt daher vorzugsweise isobar in einer Durchflußapparatur.

Messungen der Molwärmern durch indirekte Methoden, die sich die bei Gasen stärker hervortretende Effekte wie Druck-, Volumen- und Temperaturänderungen zunutze machen, stellen eine weitere Option dar.

In diesem Versuch werden eine adiabatische Expansion und eine anschließende isochore Erwärmung eines „fast idealen“ Gases untersucht. Von den vier Zustandsveränderungen von Gasen (welche?) werden in der Praxis zwei nur annähernd erreicht, es gibt weder ein ideales Thermostatgefäß für den perfekt adiabatischen Prozeß noch den komplett konstanten Wert der Temperatur beim isothermen Prozeß. Man bezeichnet solche Prozesse als polytrope Prozesse, für die das Boyle-Mariotte Gesetz modifiziert wird:

$$p \cdot V^n = \text{const.} \quad (1.17)$$

14 | 1 Thermodynamik

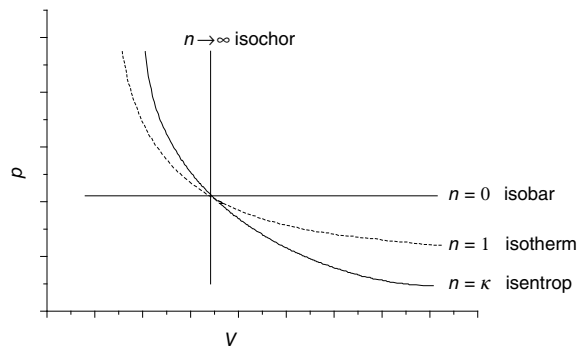


Abb. 1.11 Polytrope Prozesse.

mit n als Polytropenexponent. Für einige Werte von n ergeben sich typische Kurvenverläufe in Abb. 1.11.

Herleitung der Gleichung zur Bestimmung von κ nach Clément-Désormes Für die innere Energie und die Enthalpie gelten allgemein:

$$dU = \delta Q - p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (1.18)$$

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (1.19)$$

$$dH = \delta Q + V dp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_p dp \quad (1.20)$$

Geht man davon aus, daß die Zustandsänderung adiabatisch und reversibel vor sich geht, ist

$$\delta Q = 0 \quad (1.21)$$

Berücksichtigt man dies in den Gln. (1.18) und (1.20), so ist:

$$dU + p dV = \delta Q = 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV \quad (1.22)$$

$$dH - V dp = \delta Q = 0 = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_p dp - V dp \quad (1.23)$$

Für die differentielle Änderung des Energieinhaltes mit dem Volumen und die differentielle Änderung des Wärmeinhaltes mit dem Druck gilt mit Anwendung der Gibb'schen Fundamentalgleichungen und der Maxwell'schen Beziehung:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (1.24)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_p dH = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.25)$$

Werden diese Ergebnisse in Gln. (1.22) und (1.23) eingesetzt, folgt:

$$0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right) dV + p dV \quad (1.26)$$

$$0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (1.27)$$

$$0 = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right) dp - V dp \quad (1.28)$$

$$0 = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (1.29)$$

Weiterhin gelten

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = c_V dT \quad (1.30)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = c_p dT \quad (1.31)$$

In Gln. (1.27) und (1.29) eingesetzt folgt:

$$c_V dT_{a,r} = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV_{a,r} \quad (1.32)$$

$$c_p dT_{a,r} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp_{a,r} \quad (1.33)$$

Die Indices a und r geben an, daß die Zustandsänderung adiabatisch und reversibel vor sich geht. Sieht man das Gas als ideal an, so erhält man für die Differentialquotienten mit $p \cdot V = R \cdot T$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} \quad (1.34)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \quad (1.35)$$

Die Gln. (1.32) und (1.33) vereinfachen sich damit zu

$$c_V dT_{a,r} = -T \frac{R}{V} dV_{a,r} \quad (1.36)$$

$$c_p dT_{a,r} = -T \frac{R}{p} dp_{a,r} \quad (1.37)$$

Durch Umformen erhält man:

$$\frac{c_V dT_{a,r}}{T} = -\frac{R dV_{a,r}}{V} \quad (1.38)$$

$$\frac{c_p dT_{a,r}}{T} = -\frac{R dp_{a,r}}{p} \quad (1.39)$$

$$\frac{c_V dT_{a,r}}{R \cdot T} = -\frac{dV_{a,r}}{V} \quad (1.40)$$

$$\frac{c_p dT_{a,r}}{R \cdot T} = -\frac{dp_{a,r}}{p} \quad (1.41)$$

16 | 1 Thermodynamik

Nach Integration (mit $dx/x = d\ln x$) ergibt sich für eine reversible adiabatische Expansion vom Zustand 1 nach Zustand 2

$$\frac{c_V}{R}(\ln T_2 - \ln T_1) = -(\ln V_2 - \ln V_1) \quad (1.42)$$

$$\frac{c_V}{R}(\ln T_2 - \ln T_1) = \ln V_1 - \ln V_2 \quad (1.43)$$

$$\frac{c_p}{R}(\ln T_2 - \ln T_1) = \ln p_2 - \ln p_1 \quad (1.44)$$

Zum Quotienten c_p/c_V (dem Adiabatenkoeffizient) gelangt man durch Division von Gl. (1.42) durch Gl. (1.44):

$$\frac{c_p}{c_V} = \frac{\ln p_2 - \ln p_1}{\ln V_1 - \ln V_2} \quad (1.45)$$

In Gl. (1.43) ist der Ausdruck $\ln V_1 - \ln V_2$ allerdings nicht bekannt (die adiabatische Expansion erfolgt „ins Freie“). Er läßt sich jedoch über den zweiten Teil des Experiments (isochore Erwärmung) auf Meßgrößen zurückführen. Hierzu betrachten wir die Abb. 1.12. Nach der adiabatischen Expansion wird nur noch das Volumen V_1 betrachtet, da ein Teil des Gases entwichen ist. V_1 wird danach isochor auf T_1 (Umgebungstemperatur) zurückgeführt. Dabei stellt sich der Druck p_3 ein.

In Abb. 1.12 entspricht der Zustand:

- I: Zustandsgrößen vor der adiabatischen Expansion
 p_1, V_1, T_1 , es werden n Mole Gas betrachtet
- II: Zustandsgrößen nach der adiabatischen Expansion
 p_2, V_2, T_2 , es werden n Mole Gas betrachtet
- III: Zustandsgrößen vor der isochoren Erwärmung
 p_2, V_1, T_2 , es werden n' Mole Gas betrachtet
- IV: Zustandsgrößen nach der isochoren Erwärmung
 p_3, V_1, T_1 , es werden n' Mole Gas betrachtet

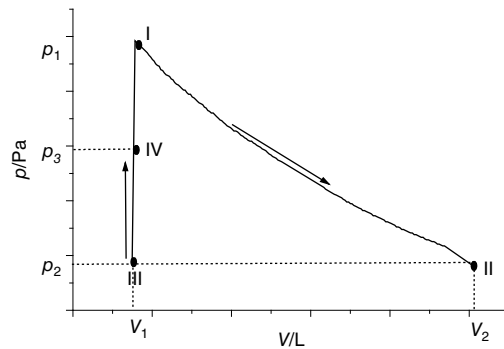


Abb. 1.12 Zustandsgrößen p , V und T bei adiabatischer Expansion (I \rightarrow II) und folgender isochorer Erwärmung (III \rightarrow IV) eines Teils des idealen Gases.

Alle Zustände können durch das ideale Gasgesetz beschrieben werden.

$$\text{I: } p_1 V_1 = n \cdot R \cdot T_1 \quad (1.46)$$

$$\text{II: } p_2 V_2 = n \cdot R \cdot T_2 \quad (1.47)$$

$$\text{III: } p_2 V_1 = n' \cdot R \cdot T_2 \quad (1.48)$$

$$\text{IV: } p_3 V_1 = n' \cdot R \cdot T_1 \quad (1.49)$$

Damit gilt:

$$\frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (1.50)$$

$$\frac{p_2 V_1}{p_3 V_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (1.51)$$

Die Größen V_1, V_2 in Gl. (1.28) lassen sich folglich durch p_3 und p_1 ersetzen (Weg: Gl. (1.33) nach V_1 auflösen, in Gl. (1.34) einsetzen, nach V_1/V_2 auflösen) und man erhält

$$\frac{c_p}{c_V} = \frac{\ln p_2 - \ln p_1}{\ln p_3 - \ln p_1} = \kappa \quad (1.52)$$

Das Verhältnis $(\ln p_2 - \ln p_1)$ zu $(\ln p_3 - \ln p_1)$ entspricht dem Adiabatenkoeffizienten κ , der daher durch die Messung der Drucke p_1, p_2 und p_3 ermittelt werden kann. Ist der Adiabatenkoeffizient bestimmt, so lassen sich die Molwärmen c_p und c_V unter Zuhilfenahme der Beziehung $R = c_p - c_V$ berechnen.

$$c_V = \frac{R}{(\kappa - 1)} \quad (1.53)$$

$$c_p = \frac{R \cdot \kappa}{(\kappa - 1)} \quad (1.54)$$

Da mit Anwendung der Gleichung $R = c_p - c_V$ nochmals ideales Verhalten der Gase vorausgesetzt wurde, vergrößert sich bei realen Gasen der Meßfehler von κ bei Umrechnung auf c_p oder c_V . In der Literatur wird κ auch als Poisson-Koeffizient, Adiabaten-Exponent, Isentropenexponent oder als Wärmekapazitätsverhältnis bezeichnet.

Ausführung

Chemikalien und Geräte

3 Glasballons

Hg-Manometer

Ar-Gas

N₂-Gas

CO₂-Gas

Aufbau

Zur Durchführung wird die folgend skizzierte Apparatur (Abb. 1.13) verwendet.

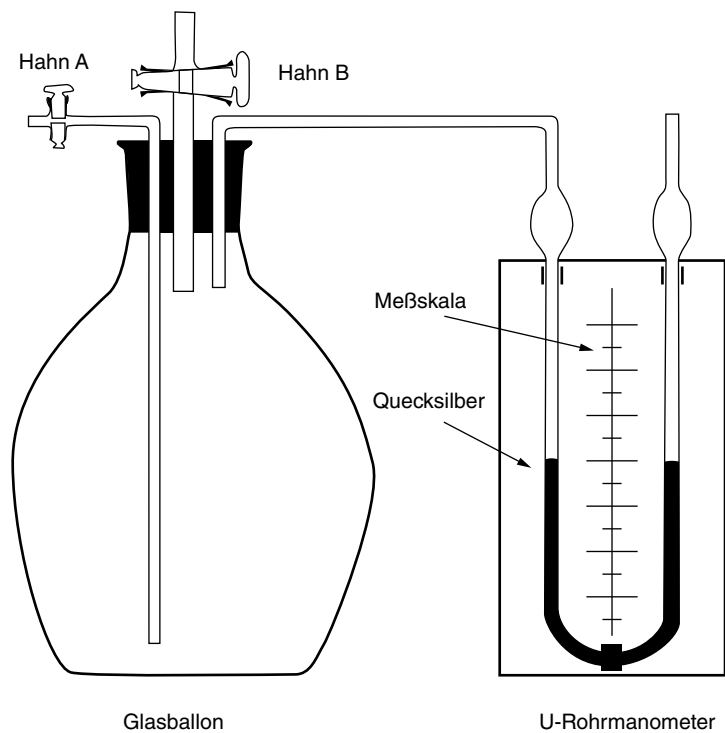


Abb. 1.13 Versuchsaufbau zur Messung des Adiabatenkoeffizienten.

Druckmessung Der Druck des Gases im Glasballon wird durch die Höhendifferenz der Flüssigkeitssäulen in den beiden Manometerschenkeln angezeigt. Die Höhen werden auf einer hinter dem Manometer befestigten Millimeterskala jeweils am oberen Rand des Meniskus der Flüssigkeitssäule abgelesen. Der Druck p des Gases auf die Manometerflüssigkeit, die sich unter Atmosphärendruck befindet, nimmt proportional der Höhendifferenz Δh der Flüssigkeitssäulen zu und ist außerdem proportional der Dichte der Flüssigkeit und der Fallbeschleunigung des Schwerefeldes g :

$$p = \rho \cdot g \cdot \Delta h / \text{Pa}, \quad \text{mit } g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \quad (1.55)$$

Wird der Luftdruck p_L (das zur Bestimmung nötige Barometer hängt an der Laborwand, seine Bedienung lassen Sie *sich* bitte von einem Betreuer erläutern) hinzuaddiert, so erhält man den Gesamtdruck des Gases im Gasraum:

$$p_{\text{ges}} = \rho \cdot g \cdot \Delta h + p_L \quad (1.56)$$

Die Druckmessungen werden mit Quecksilber als Manometerflüssigkeit durchgeführt. Die Dichte des Quecksilbers bei 25 °C ist $\rho_{\text{Hg}} = 13,534 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$.

Versuchsablauf

Die Feindruckminderer am Arbeitsplatz dürfen keinesfalls verstellt werden, die Druckeinstellungen sind durch Kontermuttern an den Einstellspindeln gesichert.

Die Flaschendruckminderer im Gasflaschenraum lassen Sie bitte vom Betreuer vor Versuchsbeginn öffnen; aus Sicherheitsgründen ist der Gasflaschenraum geschlossen. Vor Beginn eines der drei Teilversuche mit einer Gassorte müssen Sie den entsprechenden Gashahn in der Zuleitung öffnen; nach Ende des Teilversuches sollten Sie ihn selbstverständlich wieder schließen. Das Quecksilbermanometer ist über eine Steckverbindung mit dem gewünschten Glasballon zu verbinden (Abb. 1.13); dazu muß die Arretierhülse des festgehaltenen Verbinders von der Verbindungsstelle weggeschoben werden, erst dann kann die Verbindung getrennt werden. Sie kann durch einfaches Zusammenstecken wiederhergestellt werden.

Vor Beginn der Messungen wird der entsprechende Glasballon mit dem jeweiligen (!) Gas gespült. Dazu wird der Ballon bei geschlossenem Abblashahn B mit dem maximal möglichen Überdruck (ca. 0,2 atm) gefüllt. Nach Schließen des Einlaßhahnes A wird der Überdruck abgelassen, der Abblashahn geschlossen, es wird erneut Überdruck aufgebaut, abgelassen etc.; insgesamt wird dieser Vorgang fünfmal wiederholt.

Durch Öffnen des Hahnes A am Glasballon wird nun ein geringer Überdruck erzeugt (p_1). Die bei diesen Messungen erzeugten Überdrucke des Gases im Glasballon (p_1) sollen maximal

$$15 \text{ cm Hg-Säule} = 20\,000 \text{ Pa bzw. } 0,2 \text{ atm}$$

sein.

Der Hahn A wird wieder geschlossen und es wird kurz gewartet, bis sich im Glasballon durch Temperatúrausgleich ein konstanter Druck eingestellt hat.

Danach wird durch kurzzeitiges Öffnen des Hahnes B das Gas auf Atmosphärendruck entspannt (p_2). Dieser Prozeß stellt eine angenäherte adiabatische Expansion des Gases dar ($\delta Q = 0$), bei der sich das Gas abkühlt. Nach dem Schließen des Hahnes B steigt der Druck isochor durch Temperatúrausgleich (Wärmeaufnahme aus der Umgebung!) langsam auf p_3 an. Im Versuch laufen also nacheinander ein adiabatischer und ein isochorer Prozeß ab. Der Adiabatenkoeffizient κ kann direkt aus der Gleichung:

$$\frac{c_p}{c_V} = \frac{\ln p_2 - \ln p_1}{\ln p_3 - \ln p_1} = \kappa \quad (1.57)$$

errechnet werden (s. o.).

Die Druckmessung wird mit Quecksilber (statt z. B. Wasser) als Manometerflüssigkeit durchgeführt, um Aussagen über den Verlauf der adiabatischen Expansion bei größeren Druckdifferenzen zu erhalten.

Für jedes Gas sollen jeweils 10 steigende Meßwerte h_1 , h_2 aufgenommen werden. Zunächst wird der eingestellte Überdruck (Höhe h_1) abgelesen, danach die sich nach der isochoren Erwärmung ergebende Höhendifferenz Δh_2 . h_1 wird mittels Gl. (1.39) auf den Gesamtdruck p_1 umgerechnet, h_2 auf den Gesamtdruck p_3 . Der Druck p_2 nach der adiabatischen Expansion ist durch den Atmosphärendruck gegeben. Danach wird der Adiabatenkoeffizient κ mit Gl. (1.35) ermittelt.

20 | 1 Thermodynamik

Auswertung

1. Ermittlung von κ mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden. Es wird die Steigung der Auftragung von $(\ln p_2 - \ln p_1)$ gegen $(\ln p_3 - \ln p_1)$ ermittelt.
2. Berechnung der Molwärmen c_V und c_p mit Hilfe der Beziehung

$$R = c_p - c_V \quad (1.58)$$

Fragen und Anregungen

- Machen Sie sich zur Vorbereitung mit den folgenden Begriffen und Konzepten vertraut: ideales und reales Gas; Gasgesetz; 1. Hauptsatz der Thermodynamik; isochore, isobare, isotherme und adiabatische Prozesse; Molwärme; Kompression und Expansion des idealen Gases; kinetische Gastheorie; Methoden der Druckmessung.
- Informieren Sie sich über alternative Verfahren zur Bestimmung von κ : Kundt'sches Rohr, Verfahren nach Rüchardt.

Weiterführende Literatur

- Brdicka, R. (1977). *Grundlagen der Physikalischen Chemie*, 14. Aufl. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.
- Moore, W.J. und Hummel, D.O. (1986). *Physikalische Chemie*, 4. Aufl. Berlin, New York: Walter de Gruyter.
- Barrow, G.M. (1984). *Physikalische Chemie*, 6. Aufl. Wien: Bohmann-Vieweg Verlag.
- Wedler, G. und Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.

Versuch 1.4 Dampfdrücke**Aufgabenstellung**

Mit einem statischen Isoteniskop wird der Dampfdruck eines Alkohols bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Grundlagen

Die Verdampfungstendenz einer Flüssigkeit läßt sich durch Messung des Dampfdrucks in Abhängigkeit von der Temperatur charakterisieren. Bei den dafür verfügbaren Methoden unterscheidet man statische, dynamische und andere Methoden.

Bei statischen Methoden wird der Dampfdruck bei einer eingestellten Temperatur gemessen. Für die Druckmessung wirkt der Dampf direkt auf das Manometer ein, alternativ kann zwischen dem Dampfraum über der Flüssigkeit und dem Manometer ein Hilfsmanometer vorgesehen werden. Dies ist beim statischen Isoteniskop realisiert. In dem U-Rohrabschnitt zwischen dem mit der zu untersuchenden Flüssigkeit beschickten Rundkolben und der Verbindung zum Manometer wird ein Teil der durch Kondensation der verdampften Probenflüssigkeit im Kühler erhaltene Flüssigkeit eingesetzt. Sind der Druck über der Probe (der Dampfdruck) und in der Leitung zum Manometer gleich, befinden sich die beiden Menisken der Flüssigkeit im U-Rohr auf gleicher Höhe. Man wird also bei der Messung nach Einstellung

von Temperaturkonstanz und Evakuieren durch vorsichtiges Belüften am Feinreguliertventil diese Einstellung am Hilfsmanometer erreichen und am Manometer den Dampfdruck ablesen. Ein anderes Konzept des Hilfsmanometers ist mit dem Bodensteinmanometer im folgenden Versuch realisiert.

Bei dynamischen Methoden wird ein Druck eingestellt und die zugehörige Siedetemperatur bestimmt. Zu den weiteren Methoden gehören die Effusions- und die Mitführmethode.

Ausführung

Chemikalien und Geräte

Statisches Isoteniskop in Vakuumapparatur integriert

Alkohol

Kältemittel

Aufbau

Eine typische Vakuumapparatur mit einem statischen Isoteniskop zeigt Abb. 1.14.

Versuchsablauf

Vor Versuchsbeginn wird die Kühlfalle vor der Vakuumpumpe vorbereitet. Dazu werden 150 mL Ethanol in dem Dewar-Gefäß langsam mit Trockeneis versetzt, bis festes Trockeneis auf dem Gefäßboden sichtbar bleibt. Anschließend wird die Kühlfalle langsam in das Dewar-Gefäß getaucht. Bei Verwendung eines anderen Kältemittels ist ggf. anders vorzugehen. In das Isoteniskop gibt man 3 mL des Alkohols und befestigt es an der Apparatur.

Die Apparatur wird nun evakuiert. Nach Einschalten der Vakuumpumpe öffnet man den Absperrhahn ein wenig, das Feinreguliertventil bleibt zunächst geschlossen. Betätigen Sie das Feinreguliertventil nie mit Kraft! Durch Belüften der Apparatur gelingt es, den Alkohol in die Kugel des Isoteniskops zu bringen. Ist der Alko-

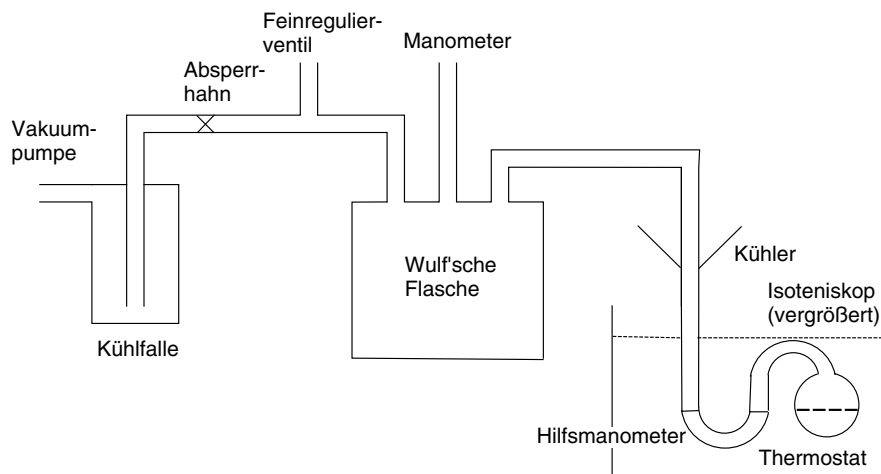


Abb. 1.14 Statisches Isoteniskop in Vakuumapparatur.

22 | 1 Thermodynamik

hol nahezu vollständig in der Kugel, wird die Apparatur wieder vollständig belüftet. Nun wird der obere Teil des Isoteniskops („Kühler“) mit einer Trockeneis-Ethanol-Kältemischung gekühlt, so daß der verdampfte Alkohol dort wieder kondensiert. Dazu füllt man das Gefäß zu etwa 2/3 mit Ethanol und gibt langsam Trockeneis zu. Während des Versuchs muß hin und wieder ein wenig Trockeneis nachgefüllt werden.

Für die eigentliche Messung wird die Vakuumpumpe wieder aktiviert und der Absperrhahn so weit geöffnet, daß der Alkohol im Isoteniskop gerade siedet. Durch langsames Öffnen des Feinregulierventils läßt sich nun der optimale Druck, bei dem der Alkoholpegel in den beiden Schenkeln des Hilfsmanometers gleich hoch ist, in der Apparatur herstellen und am Manometer ablesen. Der Vorgang Sieden-Einstellen-Ablesen wird bei jeder Temperatur dreimal wiederholt.

Während der Temperaturerhöhung beläßt man die Ventile in der Stellung der letzten Messung. Ausgehend von der Starttemperatur wird noch bei 10 weiteren Temperaturen jeweils mit 2 K Abstand gemessen. Notieren Sie sich zu jeder eingestellten Temperatur die gemessene Badtemperatur. Die gemessene Temperatur wird zur Auswertung verwendet.

Auswertung

- Tabellarische Zusammenstellung aller Meß- und Berechnungsergebnisse
- Graphische Darstellung p/mbar über $T/^\circ\text{C}$ und $\ln p$ über T^{-1} (K^{-1})
- Graphische Ermittlung (Regressionsgerade) der molaren Verdampfungsenthalpie der Flüssigkeit für den untersuchten Temperaturbereich
- Vergleich der erhaltenen Ergebnisse (Dampfdrücke und Verdampfungsenthalpie) mit Literaturdaten

Fragen und Anregungen

Machen Sie sich vor dem Versuch mit folgenden Begriffen, Konzepten und Geräten vertraut: Phasengleichgewichte in Einkomponentensystemen; Gleichgewichtsbedingungen; Sättigungs-Dampfdruck, allgemeingültige und spezielle Clausius-Clapeyron-Gleichung; Herleitung; Nutzungsmöglichkeiten; Dampfdruckgleichungen; statisches Isoteniskop

Weiterführende Literatur

Schulze, M. und Seidel, P. (2018). *Verdampfungsgleichgewicht und Dampfdruck*. Wiesbaden: Springer Spektrum.

Wolf, G. und Schneider, W. (1978). *Lehrwerk Chemie Arbeitsbuch 4 Chemische Thermodynamik*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

Versuch 1.5 Dampfdruckkurve**Aufgabenstellung**

Messung der Dampfdruckkurven leicht verdampfbarer Flüssigkeiten.

Es sollen Dampfdruckmessungen der folgenden Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden.

1. Aceton im Temperaturbereich: 0–20 °C (ca. 10–12 Meßpunkte)
2. Chloroform im Temperaturbereich: 0–20 °C (ca. 10–20 Meßpunkte)
3. Ether im Temperaturbereich: –15–5 °C (ca. 8–10 Meßpunkte)

Grundlagen

Die Bestimmung der Verdampfungsenthalpie ΔH_v erfolgt nach der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung. Sie lautet in ihrer exakten Form

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V_{\text{Dampf}} - V_{\text{Flüssigkeit}})} \quad (1.59)$$

Der Differentialquotient dp/dT gibt den Anstieg der Tangente an die Dampfdruckkurve an, aus ihr kann man ΔH_v berechnen. Im betrachteten Temperaturbereich (weit entfernt von der kritischen Temperatur) kann man das Molvolumen der Flüssigkeit gegenüber dem Molvolumen des Dampfes vernachlässigen. Drückt man ferner das Molvolumen des Dampfes durch die ideale Zustandsgleichung $V = (R \cdot T)/p$ aus, so gelangt man zu der Gleichung

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_v}{R \cdot T^2} \quad (1.60)$$

Diese vereinfachte Beziehung kann über ein nicht zu großes Temperaturintervall integriert werden:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.61)$$

Umformen der Gleichung ergibt

$$\ln p_2 - \ln p_1 = -\frac{\Delta H_v}{R \cdot T_2} + \frac{\Delta H_v}{R \cdot T_1} \quad (1.62)$$

Zusammenfassung der auf den Zustand 1 bezogenen Größen führt zu

$$\ln p_2 = -\frac{\Delta H_v}{R \cdot T_2} + \frac{\Delta H_v}{R \cdot T_1} + \ln p_1 \quad (1.63)$$

(Dies entspricht einer allgemeinen Geradengleichung $y = ax + b$.)

Bei Auftragung von $\ln p$ gegen die reziproke Temperatur ergibt sich unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von ΔH_v eine Gerade. Aus der Steigung läßt sich ΔH_v berechnen.

Es ist zu beachten, daß der erhaltene Wert für ΔH_v höher liegen sollte als die in der Literatur für 25 °C angegebenen Werte, da der Mittelwert der Messungen weit unterhalb dieses Wertes liegt. Findet man in der Literatur keine weiteren Werte, so muß man den Literaturwert von ΔH_v mit dem Kirchhoff'schen Satz auf die gewünschte Temperatur umrechnen:

$$\Delta H_{v,T_2} = \Delta H_{v,T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (c_{p,\text{Dampf}} - c_{p,\text{Flüssigkeit}}) dT \quad (1.64)$$

Ausführung**Chemikalien und Geräte**

Dampfdruckmeßapparatur
 Vakuumpumpe
 2-Hals-Rundkolben
 Temperaturfühler und Digitalthermometer
 Kühlfalle
 Dewar-Gefäß
 Ablesefernrohr
 Chloroform
 Aceton
 Ether
 Flüssiger Stickstoff
 Eis

Aufbau

Mit der abgebildeten Apparatur (Abb. 1.15) lassen sich statische Dampfdruckmessungen durchführen. Dazu wird die Meßtemperatur mit Hilfe eines Temperierbades von außen eingestellt und der dazugehörige Dampfdruck am Manometer abgelesen. Zwischen Flüssigkeit und Manometer wird ein sog. Bodenstein-Manometer (B.M.) eingefügt. Dadurch kann keine Flüssigkeit in das Manometer gelangen und das Quecksilber verschmutzen.

Das B.M. besteht aus einer Spiralmembran aus Quarzglas, die in ein Glasgefäß eingeschmolzen ist. Das Ende der Spiralmembran ist zu einem sehr dünnen, geraden Faden ausgezogen, der sehr empfindlich auf Druckdifferenzen reagiert. Der Glasfaden wird entsprechend dem Druckunterschied zwischen dem linken und rechten Anschluß des B.M. aus seiner Ruhelage abgelenkt. Um diese Ablenkung genauer erfassen zu können, verwendet man das Ablesefernrohr.

Als Pumpe wird eine Drehschiebervakuumpumpe verwendet, mit der ein Druck von < 1 mbar in der Apparatur erreicht werden kann. Um eine Verschmutzung der

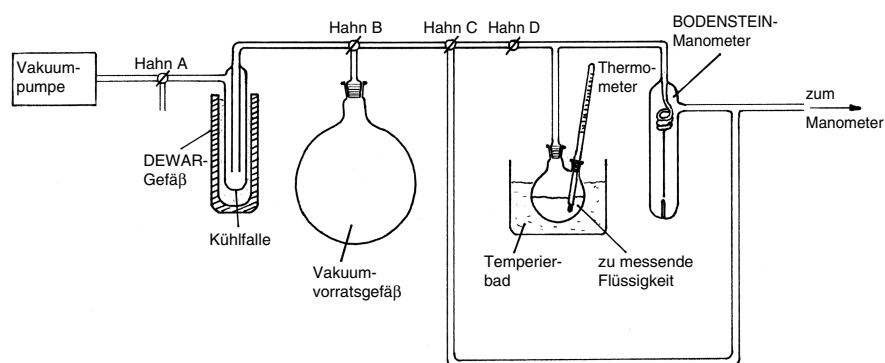


Abb. 1.15 Meßanordnung zur statischen Dampfdruckmessung; das Thermometer ist alternativ zum Fühler des Digitalthermometers vorgesehen.

Pumpe zu verhindern, muß zwischen Pumpe und Vakuumvorratsgefäß unbedingt eine Kühlfalle installiert werden. Diese besteht aus einem Abscheidegefäß, das in flüssigen Stickstoff taucht, welcher sich in einem Dewar-Gefäß befindet. (Falls Ihnen der Umgang mit flüssigem Stickstoff nicht geläufig ist, sollten Sie einen Betreuer im Praktikum fragen.)

Das benutzte Quecksilbermanometer hat einen Anzeigebereich von 0–280 mbar (0–210 Torr).

Versuchsablauf

Der Kolben wird so weit mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, bis der Temperaturfühler ca. 1 cm in die Flüssigkeit eintaucht. Nun wird das Kältebad gefüllt und der Kolben eingetaucht. Schon vorher sollte man das Ablesefernrohr einstellen, wobei alle Hähne geöffnet sein müssen. Man achte darauf, daß danach das Fernrohr nicht mehr verrückt wird, da man sonst den Bezugspunkt verliert und weitere Messungen unsinnig werden.

Zu Beginn ist Hahn C so zu stellen, daß alle Anschlüsse an ihm geöffnet sind, das Manometer ist zu schließen (Knopf eindrehen).

Hahn A wird geschlossen und die Pumpe ca. zehn Minuten in der Schalterstellung „ohne Gasballast“ betrieben, bis sie Betriebstemperatur erreicht hat. Dann werden der Hahn D geschlossen und die gesamte Apparatur mit Hilfe der Vakuumpumpe nach Öffnen von Hahn A bis auf einen Druck von ca. 10 mbar evakuiert. Die Pumpe wird nun in der Stellung „Gasballast“ betrieben. Danach wird Hahn B geschlossen. Ist die Apparatur dicht, so wird man nach einigen Minuten noch immer den vorher erreichten Druck am Hg-Manometer ablesen können. Steigt der Druck deutlich an, überprüfen Sie nochmals alle Schiffe und Schlauchverbindungen. Sollte der Druck in der Apparatur den Wert von 10 mbar nicht erreichen, ist möglicherweise die Kühlfalle durch ausgefrorene Flüssigkeit verstopft. Sie können die Falle nach Schließen von Hahn B und Druckausgleich mit Hahn A nach Öffnen der beiden Steckverbindungen vorsichtig ausbauen und durch eine leere Falle ersetzen. Wenn die Apparatur dicht ist, wird Hahn C so gestellt, daß nur die Leitungen nach Hahn B und D verbunden sind. Anschließend wird durch Öffnen von Hahn B und D der mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Kolben für einige Sekunden nur mit Hilfe des „Vakuumvorratsgefäßes“ evakuiert. Nachdem beide Hähne wieder geschlossen wurden, kann die Messung beginnen.

Das B.M. kann durch Betätigen des Ventils am Manometer einreguliert werden; wenn der Dampfdruck der Flüssigkeit größer ist als der Druck in der restlichen Apparatur. Liegen umgekehrte Verhältnisse vor, so muß man Hahn B am „Vakuumvorratsgefäß“ betätigen, um das B.M. wieder in seine Mittellage zu bringen. Nachdem der Dampfdruck abgelesen wurde, wird für die zweite Messung die nächste Temperatur einreguliert.

Steigt die Temperatur des Kältebades zu langsam an, so kann man durch Zugabe von warmem Wasser die Temperatur vorsichtig steigern. Vor der Druckablesung sollte die Temperatur einige Minuten konstant sein (Kolben vorsichtig schwenken, damit Temperatenausgleich erreicht wird).

26 | 1 Thermodynamik

Nach Beendigung der Messungen wird zuerst die Pumpe durch Öffnen von Hahn A und dann die Apparatur durch Öffnen des Ventils belüftet. Der Kolben wird außen sorgfältig abgetrocknet, das Lösungsmittel zur erneuten Verwendung in die entsprechenden Vorratsflaschen gegeben.

Auswertung

Im Protokoll sind die aus der graphischen Auftragung ermittelten Werte der Verdampfungsenthalpien mit Literaturwerten zu vergleichen.

Fragen und Anregungen

Bitte informieren Sie sich zur Vorbereitung über folgende Begriffe: Weitere thermodynamische Gesetze der Phasenübergänge; Gibb'sche Phasenregel; Phasendiagramm eines reinen Stoffes; Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie, Druckmeßgeräte, Bodensteinmanometer.

Weiterführende Literatur

Schulze, M. und Seidel, P. (2018). *Verdampfungsgleichgewicht und Dampfdruck*. Wiesbaden: Springer Spektrum.

Wedler, G. und Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.

Brdicka, R. (1977). *Grundlagen der physikalischen Chemie*. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.

Barrow, G.M. (1984). *Physikalische Chemie*. Wien: Bohmann-Vieweg Verlag.

Versuch 1.6 Bestimmung von Verdampfungsenthalpien**Aufgabenstellung**

Bestimmung der molaren Verdampfungsenthalpie einer organischen Flüssigkeit bei Raumtemperatur durch kalorimetrische Messung.

Grundlagen

Der Energieumsatz bei der Verdampfung einer Flüssigkeit kann in verschiedener Weise bestimmt werden. Im vorliegenden Versuch wird am Beispiel der molaren Verdampfungsenthalpie demonstriert, wie eine Phasenumwandlungsenthalpie kalorimetrisch bestimmt werden kann. Eine weitere Option – die Bestimmung der molaren Verdampfungsenthalpie aus Dampfdruckmessungen mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung berechnet – wird in Versuch 1.5 vorgestellt. Schließlich kann die Verdampfungsenthalpie mit der Regel von Trouton und Pictet abgeschätzt werden.

Die Enthalpieänderung bei Phasenumwandlungen unter konstantem Druck ist grundsätzlich eine Folge der unterschiedlichen zwischenmolekularen Kräfte in den beiden Phasen, die sich bei der Phasenumwandlungstemperatur im Gleichgewicht

befinden. Sie setzt sich aus zwei Teilen zusammen:

- Der Energie zur Veränderung der Wechselwirkungskräfte in der Phase ΔU_p und
- der Arbeit zur Volumenänderung ΔV_p (als Folge der Änderung der Wechselwirkungen) in der Umgebung beim Druck p , $\Delta H_p = \Delta U_p + p\Delta V_p$.

Beim Verdampfungsvorgang ist ΔH_p verschieden von ΔU_p .

Ausführung

Chemikalien und Geräte

Stromversorgung
Beckmann-Thermometer
Magnetrührer
Heizwiderstand
Verdampfergefäß
Anschluß
Wasserstrahlpumpe

Aufbau

Einen typischen Versuchsaufbau zeigt schematisch Abb. 1.16.

Versuchsablauf

Zur experimentellen Bestimmung von ΔH_p verwendet man ein anisothermes Kalorimeter, dessen schematischer Aufbau in Abb. 1.16 gezeigt wird. Dieses gehört zur Klasse der adiabatischen Kalorimeter. Die Substanz, deren Phasenumwandlung untersucht werden soll, wird in das Verdampfergefäß gefüllt, dieses wird anschließend in das mit Wasser (ca. 700 mL) gefüllte Kalorimeter eingesetzt.

Prinzipiell besteht jeder Meßvorgang aus der Heizphase (Kalibrierung des Gesamtsystems) und der Verdampfungsphase (eigentliche Messung). Das verwendete Kalorimeter ist natürlich nicht perfekt isoliert, so daß es zu einem permanenten Wärmeaustausch mit der Umgebung kommt. Um diesen Wärmeaustausch zu berücksichtigen, wird der Temperaturverlauf auch vor der elektrischen Kalibrierung (Vorperiode), zwischen Heizphase und Verdampfungsphase (Zwischenperiode) und nach dem Verdampfungsvorgang (Nachperiode) erfasst. Aus dem beobachteten Temperatur-Zeit-Verhalten, welches dann aus 5 Abschnitten besteht, werden durch Extrapolation der so erhaltenen Basislinien die Temperaturdifferenzen exakt und ohne Umgebungseinfluß bestimmt (s. Auswertung).

Aus den Temperaturdifferenzen werden die Wärmekapazität des Kalorimetersystems sowie die Verdampfungsenthalpie ΔH_p und mittels der verdampften Masse die molare Größe berechnet.

Hinweise:

- Die Kalibrierung (Bestimmung der Wärmekapazität des kompletten Kalorimetersystems mit Substanz) erfolgt elektrisch: Heizzeit acht Minuten, Spannung ca. 8 Volt. Die Erfassung der exakten Heizzeit ist wichtig!

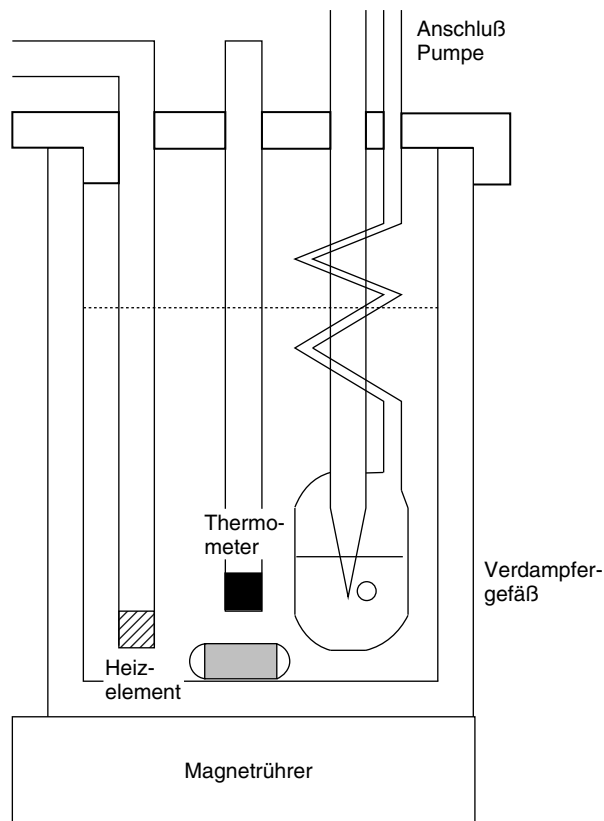


Abb. 1.16 Meßaufbau (anisothermes Kalorimeter) zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie.

- Vor-, Zwischen- und Nachperiode mindestens je 12 Minuten; Temperaturablesung alle 60 Sekunden ohne Pause
- Der Verdampfungsvorgang wird durch das Einschalten der Wasserstrahlpumpe gestartet und wird ca. acht Minuten dauern (oder bis $\Delta T \approx -1 \text{ K}$).
- Zur Temperaturmessung werden ein Beckmann-Thermometer oder ein hinreichend präzises Digitalthermometer genutzt (s. Hinweise).
- Der gesamte Meßvorgang wird dreimal durchgeführt.

Auswertung

Eine schematische Darstellung eines typischen Versuchsergebnisses zeigt Abb. 1.17.

Hilfestellung zur Auswertung der graphischen Darstellung

Der im Diagramm dargestellte Temperaturverlauf demonstriert den Temperaturanstieg im Kalorimeter vor, während und nach der Kalibrierung. Während zwischen der 8. und 12. Minute geheizt wird, ist deutlich erkennbar, daß die Temperatur auch in der Zeit davor und danach, d. h. in der Vor- und Nachperiode, nicht konstant ist. Diese beiden Basislinien werden extrapoliert und eine Senkrechte derart in das Dia-

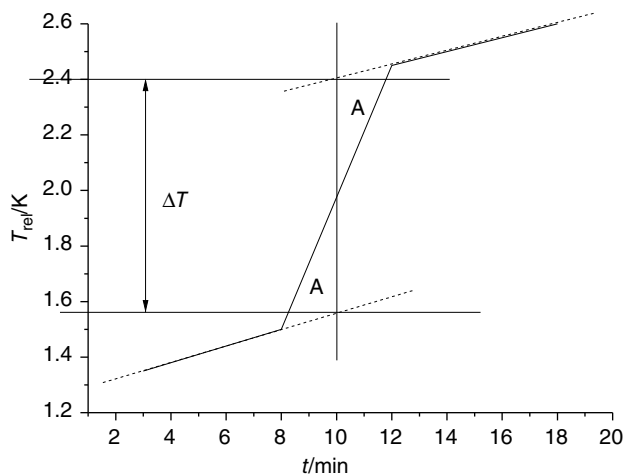


Abb. 1.17 Typischer Temperatur-Zeit-Verlauf, es ist eine relative Temperatur T_{rel} dargestellt.

gramm gelegt, daß die durch Basislinie, Senkrechte und Kurve eingeschlossenen jeweiligen Flächen A gleich groß sind. Die Temperaturdifferenz, die auf das Heizen zurückzuführen ist, ergibt sich aus den Schnittpunkten der Senkrechten mit den extrapolierten Basislinien. Sie kann z. B. zur zugeführten Wärmemenge in Beziehung gesetzt werden.

1. Zusammenstellung aller Meßergebnisse sowie der benötigten Hilfsgrößen
2. Graphische Darstellung der Temperatur-Zeit-Kurven, Bestimmung der benötigten Temperaturdifferenzen
3. Berechnung der spezifischen und molaren Verdampfungsenthalpie der untersuchten Flüssigkeit
4. Vergleich des experimentell ermittelten Wertes mit Literaturdaten
5. Die elektrische Kalibrierung ist bei Kalorimetern eine übliche und genaue Methode zur Bestimmung der Wärmekapazität des Systems. Wie können die bestimmten Wärmekapazitäten mit einer einfachen Rechnung, die nicht auf Ihren Meßwerten beruht, abgeschätzt werden?

Fragen und Anregungen

Bitte informieren Sie sich vor Versuchsbeginn über folgende Stichworte: Phasenumwandlungsenthalpien; molare Verdampfungsenthalpien, -energien; Bestimmungsmöglichkeiten; Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität; Clausius-Clapeyron-Gleichung; Regel von Trouton und Pictet; Kalorimeterarten; Beckmann-Thermometer.

Weiterführende Literatur

- Wedler, G. und Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Eucken, A. und Suhrmann, B. (1968). *Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben*. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig.

Versuch 1.7 Isotherme Kalorimetrie

Aufgabenstellung

Bestimmung der spezifischen Wärme mit einem Verdampfungskalorimeter.

1. Bestimmung der mittleren spezifischen Wärme von Blei, Kupfer und Wolfram; ausgehend von 293 K (jeweils drei Messungen)
2. Bestimmungen der mittleren spezifischen Wärme von Blei; ausgehend von 313 und 333 K (jeweils drei Messungen)

Grundlagen

Bei der isothermen Kalorimetrie wird versucht, Wärmemengen auf einen bestimmten Teil des Kalorimetersystems zu übertragen. Dieser Teil des Kalorimetersystems ist so gestaltet, daß die ihm zugeführte Wärmemenge einen deutlichen und leicht meßbaren Effekt zur Folge hat.

Die vollkommen isothermen Kalorimeter sind Phasenumwandlungskalorimeter, in denen Substanzen bei Zufuhr einer Wärmemenge eine Phasenumwandlung erfahren. Dabei stehen die zugeführte Energiemenge und die spezifische Phasenumwandlungsenthalpie im direkten Verhältnis.

Phasenumwandlungskalorimeter haben einen Nachteil: Sie gestatten kalorimetrische Messungen nur unter Bedingungen, wie sie bei den Phasenumwandlungspunkten vorliegen, die für kalorimetrische Messungen geeignet sind. Damit wird der Einsatzbereich der Phasenumwandlungskalorimeter so empfindlich eingeschränkt, daß sie nicht die Bedeutung adiabatischer Kalorimeter (und vor allem der angenähert adiabatischen Kalorimeter) erlangt haben. Von der erreichbaren Meßgenauigkeit her sind die Phasenumwandlungskalorimeter meist den adiabatischen und angenähert adiabatischen Kalorimetern deutlich überlegen.

Wegen der einfachen Handhabung und ihres einfachen apparativen Aufbaus sind die Phasenumwandlungskalorimeter geeignete Geräte zur präzisen Messung kalorischer Größen, für die nicht die Messung bei einer Standardtemperatur gefordert wird.

Ein Beispiel für eine derartige Meßaufgabe ist die Ermittlung der mittleren Molwärme von Metallen.

Ausführung

Chemikalien und Geräte

Thermostat

2 Dewar-Gefäße

Kalorimeter

Becherglas

Bürette

Trichter

Barometer (zur Feststellung des aktuellen Luftdrucks, Betreuer fragen)

Bleistücke

Kupferdraht

Wolframdraht

Flüssiger Stickstoff

Aufbau

Das verwendete isotherme Kalorimeter ist ein Verdampfungskalorimeter, das mit flüssigem Stickstoff als verdampfende Substanz arbeitet (Abb. 1.18–1.20).

Versuchsablauf

Ein doppelwandiges Glasgefäß (A), dessen äußerer Mantel evakuiert ist, wird mit Hilfe eines Trichters zu etwa 2/3 seiner Innenhöhe mit flüssigem Stickstoff gefüllt.

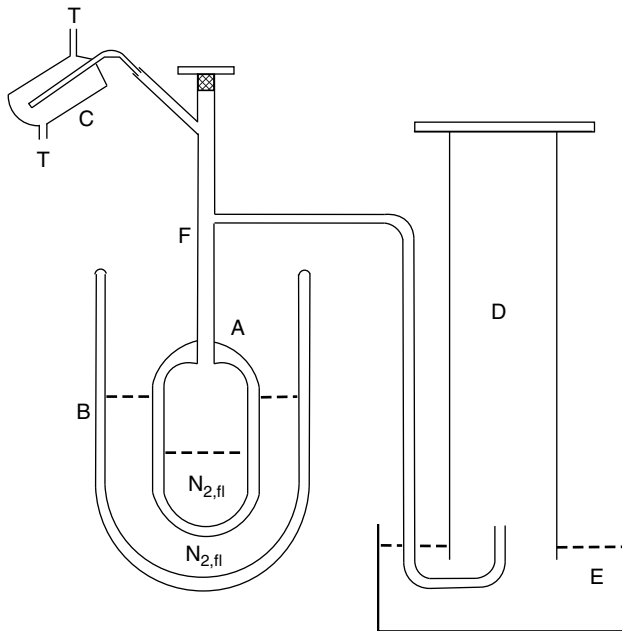


Abb. 1.18 Phasenumwandlungskalorimeter.

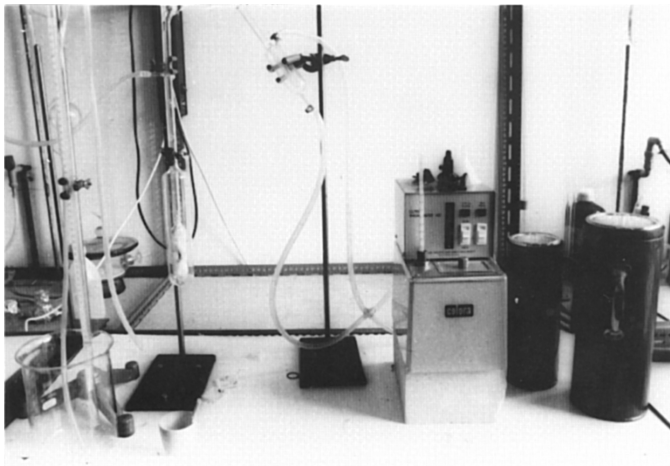


Abb. 1.19 Versuchsaufbau zum Phasenumwandlungskalorimeter.

32 | 1 Thermodynamik

füllt. Der Schliffstopfen auf A muß mit einer Schliffklammer gesichert werden! Die gesamte Anordnung befindet sich ihrerseits in einem mit flüssigem Stickstoff beschickten Dewar-Gefäß (B). Es darf nur so weit eintauchen, daß der äußere und der innere Flüssigkeitsspiegel auf gleicher Höhe sind. Das Innenrohr des Kalorimeters steht unmittelbar in Verbindung mit dem Probenraum (C), in dem die Probekörper vor Beginn des Experiments mit Hilfe des Thermostaten (G, Anschlüsse T) auf definierter Temperatur gehalten werden.

Der Innenraum des Kalorimeters ist über eine Schlauchverbindung (F) mit einem Eudiometer (Gasvolumenmeßgerät) verbunden, das aus einer Bürette (D) und einer mit Wasser gefüllten Sperrwanne (E) besteht.

Das mit einer geringen Menge (W: ca. 100 mg, Pb und Cu: ca. 50 mg) Metallspäne beschickte Probenrohr (C) wird mit dem Kalorimeter verbunden und mit Hilfe des Thermostaten (G) auf die vorgewählte Temperatur gebracht. Fünf Minuten nach Erreichen der vorgewählten Temperatur wird das Kalorimeter durch Einbringen der Schlauchverbindung (F) in die untere Mündung der Bürette (D) mit dem Eudiometer verbunden, sofern aus der Schlauchmündung nicht noch sehr rasch Gasblasen auftreten. (Sollte dies der Fall sein, so ist abzuwarten, bis die Gasentwicklung an der Schlauchmündung nachläßt).

Mit Anschluß des Eudiometers beginnt die Vorperiode, die durch Aufnahme der pro Zeiteinheit entwickelten Gasmenge genau zu registrieren ist. Nach einer Vorperiode von fünf Minuten werden die Probekörper durch Drehen des Probenrohres (C) im Schliff in das Verdampfungskalorimeter eingebracht. Die sofort und stürmisch

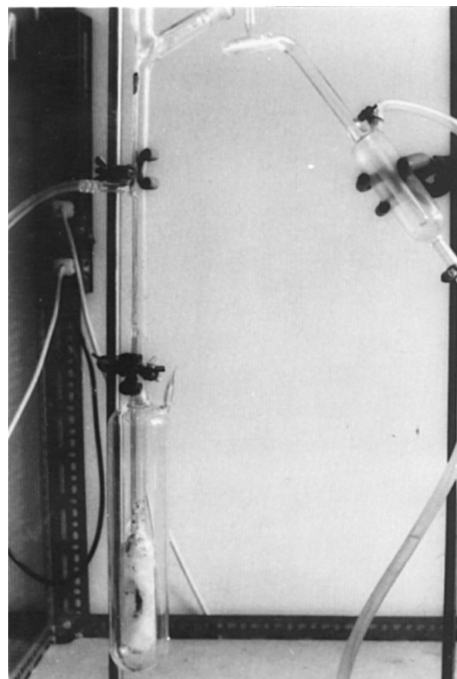


Abb. 1.20 Versuchsaufbau zum Phasenumwandlungskalorimeter, Ausschnitt.

einsetzende Hauptperiode ist durch eine möglichst rasche Ablesung des Standes der Gasentwicklung so lange zu verfolgen und zu registrieren, bis wieder die Gasentwicklungsgeschwindigkeit erreicht ist, die in der Vorperiode festgestellt werden konnte.

Auswertung

Je drei Teilversuche werden in einem Volumen-Zeit-Diagramm zusammengefaßt, aus dem das Meßergebnis ($V_2 - V_1$) unmittelbar bestimmt werden kann. Durch Kombination mit der Verdampfungsenthalpie des Stickstoffs (Literaturwert) wird die beim Versuch im Kalorimeter umgesetzte Wärmemenge berechnet.

Bei dem durchgeführten Versuch wird die Wärmemenge bestimmt, die durch den auf die Thermostatentemperatur $T_{\text{Therm.}}$ aufgeheizten Probekörper in das Kalorimeter übertragen wird. Dabei wird der Probekörper auf die Temperatur der Kalorimeterflüssigkeit $T_{\text{N}_2, \text{fl.}}$ (hier flüssiger Stickstoff) abgekühlt. Die dabei abgegebene Wärmemenge läßt sich über folgende Beziehung berechnen:

$$Q = \frac{m}{M} \int_{T_{\text{s,N}_2}}^{T_{\text{Therm.}}} c_p \cdot dT \quad (1.65)$$

m : Masse des Probekörpers in Gramm

M : Molmasse der Substanz

c_p : Molwärme der Substanz (Probekörper)

Diese Gleichung wird mit der Annahme eines konstanten Wertes von c_p (resp. eines mittleren Wertes c_p) integriert zu

$$Q = c_p (T_{\text{Therm.}} - T_{\text{s,N}_2}) \frac{m}{M} \quad (1.66)$$

c_p : Mittelwert der Molwärme im Temperaturbereich

Im Protokoll sind die Unterschiede zwischen den Meßwerten für die drei untersuchten Metalle zu diskutieren, dabei sollen die Regel von Dulong-Petit und der Schmelzpunkt der Metalle berücksichtigt werden.

Weiterführende Literatur

Wedler, G. und Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.

Versuch 1.8 Adiabatische Kalorimetrie

Aufgabenstellung

Kalorimetrische Bestimmung von Lösungs- und Neutralisationswärmen. Es werden die Lösungswärme für ein Salz und die Neutralisationswärme von HCl und NaOH bestimmt.

34 | 1 Thermodynamik

Grundlagen

In einem angenähert adiabatischen Kalorimeter (Thermosgefäß Abb. 1.21) von bekannter Wärmekapazität c_{Kal} stehen zugeführte oder entnommene Wärmemengen Q und beobachtete Temperaturänderungen ΔT in einer einfachen Beziehung zueinander:

$$Q = c_{\text{Kal}} \cdot \Delta T \quad (1.67)$$

Führt man eine bekannte Wärmemenge zu, so kann c_{Kal} leicht ermittelt werden. Nimmt man dabei eine elektrische Heizung (Joule'sche Wärme des elektrisch erhitzten Heizdrahts) vor, so stehen die umgesetzte elektrische Leistung und die Wärmemenge in folgendem Zusammenhang:

$$Q = U \cdot I \cdot t \quad (1.68)$$

mit U = Heizspannung, I = Heizstrom, t = Heizzeit.

Mit dem so ermittelten Wert c_{Kal} können nun andere thermochemischen Prozesse untersucht werden. Ihre Enthalpien können nach

$$\Delta H = -c_{\text{Kal}} \cdot \Delta T \quad (1.69)$$

ermittelt werden. Dabei ist der Unterschied zwischen differentieller und integraler Wärme zu beachten. Die unterschiedlichen Vorzeichen in Gln. (1.68) und (1.69) rühren von der unterschiedlichen Auffassung des betrachteten Systems her. In Gl. (1.68) wird dem Wasser von außen Wärme zugeführt, während in Gl. (1.69) die beim Prozeß abgegebene/aufgenommene Wärme (Enthalpie) betrachtet wird.

Ausführung**Chemikalien und Geräte**

Wärmeisoliertes Glasgefäß

Digitalthermometer

Heizvorrichtung (z. B. Heizdraht in paraffingefülltem Glasrohr)

Magnetrührer

Regelbare Gleichstromquelle

2 Multimeter

Stoppuhr

Wäßrige konzentrierte HCl

0,1 M NaOH

Ein Salz

Aufbau

Ein typisches Gefäß für die hier beschriebenen Messungen zeigt Abb. 1.21 in einer Schnittzeichnung.

Für die elektrische Heizung sind die benutzten Komponenten nach der in Abb. 1.22 wiedergegebenen Schaltung zu verbinden.

Den hier genutzten Versuchsaufbau gibt Abb. 1.23 wieder.

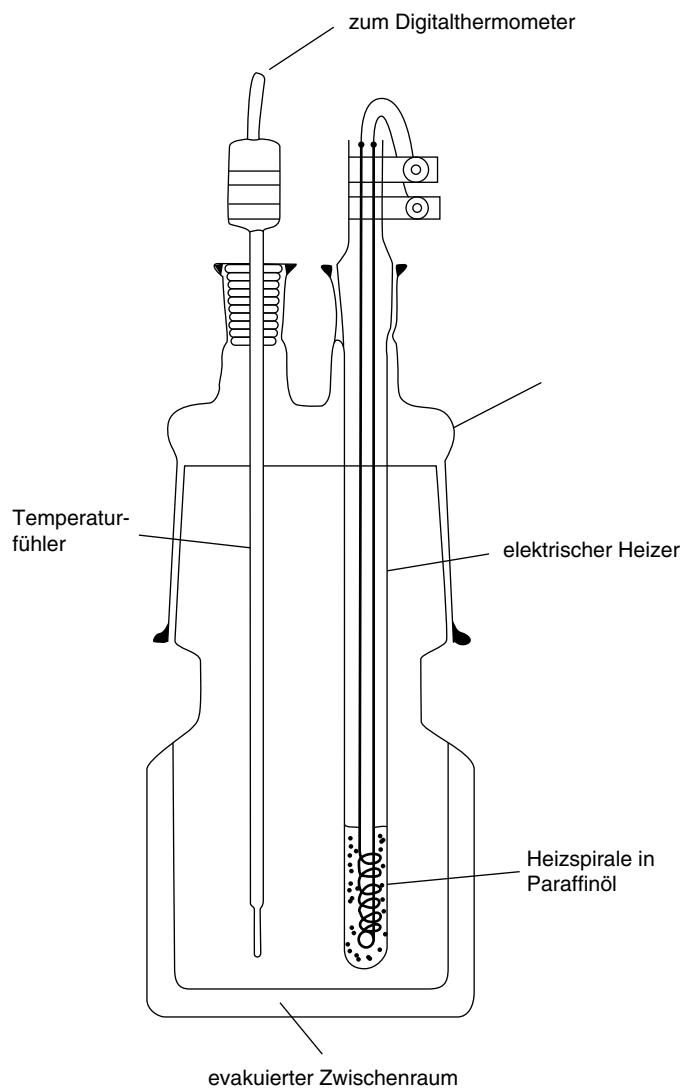


Abb. 1.21 Gefäß für die adiabatische Kalorimetrie.

Versuchsablauf

Es wird die Temperaturänderung während des Lösungs- bzw. Neutralisationsvorganges verfolgt und anschließend die Wärmekapazität des Kalorimeters durch Zufuhr einer bestimmten Wärmemenge (elektrische Energie) bestimmt. Um die Wärmekapazität konstant zu halten, verbleibt die Heizvorrichtung auch dann im Kalorimeter, wenn nicht geheizt werden soll.

Nachdem man die Schaltung nach Abb. 1.22 aufgebaut hat, wird der Tauchsieder zunächst in ein Becherglas mit Wasser getaucht (das Wasser dient nur zur Wärmeabfuhr beim nachfolgenden Einstellvorgang). Die elektrische Leistung wird mit Hilfe der regelbaren Spannungsquelle auf etwa 5–6 Watt eingestellt. Bei zu hoher

36 | 1 Thermodynamik

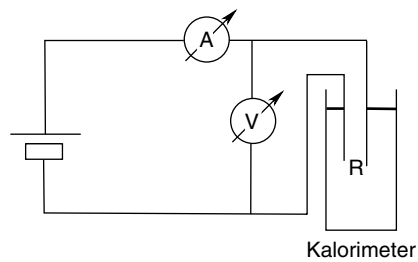


Abb. 1.22 Schaltung für die elektrische Heizung bei der adiabatischen Kalorimetrie.

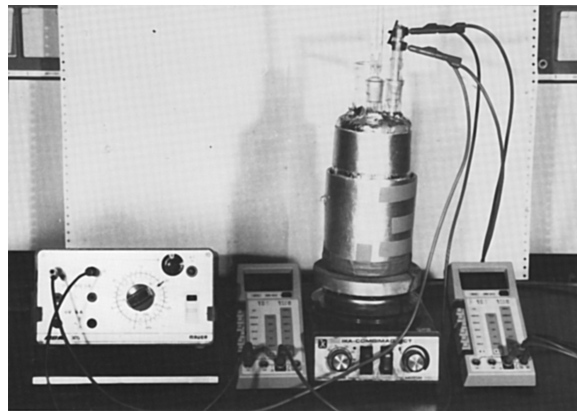


Abb. 1.23 Versuchsaufbau für die adiabatische Kalorimetrie.

Leistung wird der Tauchsieder unter Sieden der Paraffinfüllung zerstört! Nachdem diese Einstellung vorgenommen wurde, darf die Stellung des Reglers am Netzgerät nicht mehr verändert werden. Die Spannungsquelle wird nun ausgeschaltet.

Während der Tauchsieder abkühlt, kann das Meßgefäß für den ersten Teilversuch vorbereitet werden. Der Magnetrührer soll mit geringer Geschwindigkeit rühren. Bitte setzen Sie den Fühler des Temperaturmeßgerätes sorgfältig ein, achten Sie darauf, daß die Fühlerspitze nicht mechanisch belastet wird. Lassen Sie nichts in das Thermosgefäß hineinfallen (Magnetrührer, Pipetten).

1) Lösungswärme eines Salzes

Mit einer Pipette werden 350 mL destilliertes Wasser in das saubere, trockene Thermosgefäß gefüllt, der Magnetrührer wird eingeschaltet. Wenn die Temperatur ungefähr konstant bleibt (sie sollte keinesfalls noch sinken), beginnt die Vorperiode. Alle 30 s wird die Temperatur abgelesen. Nach etwa fünf Minuten wird das Salz zugegeben.

Beispiele: 4,4 g KNO_3 ; 4,00 g KCl ; 9,27 g NaCl ; 9,91 g KBr

Diese Zahlen sind Anhaltspunkte, es sollten ungefähr diese Mengen verwendet werden. Nur ein Salz untersuchen.

Man achtet darauf, daß das Salz vollständig in das Gefäß eingebracht wird und notiert die Zeit. Die Temperatur wird in dieser Hauptperiode der Messung alle zehn Sekunden abgelesen.

Anschließend nimmt man noch mindestens fünf Minuten lang die Nachperiode auf, wobei man wieder alle 30 s abliest. Die Nachperiode dient gleichzeitig als Vorperiode für die Bestimmung der Wärmekapazität in einem Aufheizvorgang. Zu einer definierten Zeit wird also die Spannungsquelle eingeschaltet und alle 30 s die Temperatur, die Stromstärke und die Spannung notiert. Die gesamte Temperaturänderung sollte 1,5 bis 2,0 °C betragen, dies ist nach etwa fünf Minuten erreicht.

Die Nachperiode bildet den Abschluß des ersten Teilversuches. Das Gefäß wird für die Durchführung des zweiten Teilversuchs gründlich gereinigt und getrocknet.

2) Neutralisationswärme von NaOH mit HCl

350 mL 0,1 M NaOH werden in das Thermosgefäß gegeben. 3 mL konzentrierter HCl werden in den verschlossenen Einsatz pipettiert, dieser wird anschließend in das Kalorimeter eingehängt. Nach der vermessenen Vorperiode wird der Verschuß des Einsatzes durch vorsichtiges Herunterdrücken des mit dem Stopfen verbundenen Glasstabes geöffnet, so daß die Säure zur vorgelegten NaOH zugefügt wird. Der weitere Verlauf der Durchführung erfolgt analog dem Teilversuch 1. Als Ergebnis dieses Schrittes wird die Neutralisationswärme plus einer Verdünnungswärme erhalten (Verdünnung des konzentrierten HCl). Zur Bestimmung der reinen Neutralisationswärme muß daher diese Verdünnungswärme ermittelt werden. Dies geschieht nach obiger Vorschrift, nur wird anstelle der NaOH 350 mL destilliertes Wasser vorgelegt.

Auswertung

Aus den Aufheizvorgängen wird nach folgender Formel die jeweilige Wärmekapazität des Kalorimeters bestimmt:

$$Q = c_{\text{Kal}} \cdot \Delta T = U \cdot I \cdot t \quad (1.70)$$

Der so erhaltene Wert wird zur Berechnung der Lösungs- und Neutralisationswärme herangezogen. Die Temperaturdifferenzen werden graphisch aus dem Temperatur-Zeit-Diagramm unter Berücksichtigung des Temperaturverlaufs der Vor- und Nachperiode entnommen.

Bei der Diskussion der Ergebnisse ist die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Lösungs- und Neutralisationswärme bei Vergleich mit den Literaturwerten zu berücksichtigen.

Weiterführende Literatur

Wedler, G. und Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.

Versuch 1.9 Wärmeflußkalorimetrie**Aufgabenstellung**

Bestimmung der Molwärme verschiedener Stoffe: Es sollen die Molwärmen von Kupfer, Eisen, Blei und Graphit mit Hilfe des Wärmefluß-Kalorimeters bestimmt werden.

Grundlagen

Ein Wärmefluß-Kalorimeter stellt die bereits von Dulong und Petit für die Ermittlung der Molwärmen von Metallen verwendete einfache Apparatur dar, deren Funktionen auf dem Newton'schen Abkühlungsgesetz beruht.

Manche Autoren rechnen das im Folgenden beschriebene Verfahren nicht zu den kalorimetrischen Verfahren, weil bei einer möglichen, besonders einfachen Auswertung des Experiments nicht eine Wärmemenge gemessen wird, sondern die Messung einer Abkühlungsgeschwindigkeit Grundlage des Experiments ist. Gemessen wird bei der Wärmeflußkalorimetrie letztlich stets die vom Ort der Wärmefreisetzung (durch die untersuchte Reaktion, Phasenumwandlung etc.) in einen möglichst gut isotherm gehaltenen Teil des Kalorimeters abfließende Wärmemenge. Dabei muß es prinzipiell unerheblich sein, ob

- die aus dem reagierenden Systemteil abfließende Wärmemenge durch Registrierung der Abkühlungsgeschwindigkeit in diesem Systemteil oder
- die durch seine definierte Wärmeabflußstrecke durchfließende Wärmemenge dort registriert oder
- die im isotherm gehaltenen Systemteil, der als „Wärmesenke“ dient, ankommende Wärmemenge gemessen wird.

Auf dem zweiten genannten Verfahren beruht die Wärmeflußkalorimetrie; die letztgenannte Vorgehensweise entspricht dem oben schon beschriebenen Verfahren der isothermen Kalorimetrie.

Wird schließlich die Abkühlung in dem Systemteil gemessen, in dem die Reaktion zur Wärmefreisetzung führte, so entspricht dieses Vorgehen sowohl dem oben an erster Stelle genannten Weg und auch dem im folgenden durchzuführenden Experiment.

In erster Näherung kann der Abkühlungsvorgang durch die Gleichung beschrieben werden:

$$\delta Q = -c \cdot dT = A(T - T_0) dt \quad (1.71)$$

mit

δQ : Wärmeverlust des Probekörpers

c : Wärmekapazität des Probekörpers

dT : Temperaturänderung des Probekörpers in der Zeit dt

t : Zeit

A : Apparatekonstante, in die die geometrischen Gegebenheiten, die Wärmeleitfähigkeiten der beteiligten Wärmeleitstrecken, die Oberflächenbeschaffenheit

der einander gegenüberstehenden Flächen, die Temperaturen in der experimentellen Anordnung eingehen

T_0 : Temperatur des Eisbades

T : Ist-Temperatur des Probekörpers zur Zeit t

Diese Näherungsformel gilt, sofern die Temperaturdifferenz $T - T_0 < 100\text{ °C}$ ist.

Vernachlässigt man die Temperaturabhängigkeit von A ebenso wie die von c (was für eine Näherungslösung zulässig ist), so kann man die Gleichung zwischen den Grenzen $t = 0$ und t bzw. T_a und T integrieren, wobei T_a die bei Versuchsbeginn gemessene Temperatur des Probekörpers ist. Zuvor wird die Gleichung umgeformt, und man erhält zunächst:

$$\frac{dT}{T - T_0} = -\frac{A}{c} dt \quad (1.72)$$

Zur Integration umgestellt ergibt sich

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{T - T_0} = -\frac{A}{c} \int_{t=0}^t dt \quad (1.73)$$

und schließlich

$$\ln(T - T_0) - \ln(T_a - T_0) = \ln \frac{T - T_0}{T_a - T_0} = -\frac{A}{c} t \quad (1.74)$$

Die Beziehung stellt das Newton'sche Abkühlungsgesetz dar, das häufig auch entlogarithmiert in folgender Form angegeben wird

$$T - T_0 = (T_a - T_0) \cdot e^{-\frac{t \cdot A}{c}} \quad (1.75)$$

oder

$$\ln(T - T_0) = \ln(T_a - T_0) - \frac{A \cdot t}{c} \quad (1.76)$$

Bei einer Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von A und c läßt sich die Gleichung in einem Diagramm mit $\ln(T - T_0)$ gegen t aufgetragen als Gerade darstellen. Aus der Steigung der Geraden läßt sich dann der Quotient A/c entnehmen und – falls A für vergleichbare Experimente gleich groß ist – das Verhältnis der Wärmekapazitäten der verwendeten Versuchskörper ermitteln.

Wie erwähnt, stellt dieses Lösungsverfahren nur eine Näherungslösung dar. Eine korrekte Lösung verlangt die Beachtung der Temperaturabhängigkeit von A und c .

Die Auswertung führt zu der Erkenntnis, daß die abgeflossene Energiemenge dem Integral über die die experimentelle Kurve repräsentierende Funktion – also der Fläche unter der entsprechenden dT/dt -Kurve (s. unten Abb. 1.27) – entspricht.

40 | 1 Thermodynamik

Ausführung**Chemikalien und Geräte** x, t -Schreiber oder Datenlogger

10 L Eimer

Dreibein

Heizplatte

Kalorimeter

Thermoelement

4 Probekörper

Eis

Aufbau

Das Experiment kann in der in Abb. 1.24–1.26 dargestellten Apparatur ausgeführt werden.

Für die Durchführung des Versuchs ist eine unmittelbare Registrierung des Temperaturganges über einen Schreiber möglich.

Die während der Versuchszeit isotherm gehaltene äußere Hülle des Kalorimeters dient als Wärmesenke. Sie besteht aus einem starkwandigen Abkühlungsgefäß aus Meßing und dem umgebenden Eis-Wasser-Bad. Beim Versuch wird der – zuvor aufgeheizte – Probekörper, der über ein Rohr fest mit dem Deckel des Abkühlungsgefäßes verbunden ist, in eine definierte Position innerhalb des Abkühlungsgefäßes gebracht.

In dieser Position besteht die Wärmeleitstrecke, auf der der Energieaustausch zwischen dem aufgeheizten Probekörper und der isotherm gehaltenen äußeren Hülle erfolgt, im Wesentlichen aus dem Luftmantel zwischen Probekörper und isothermer

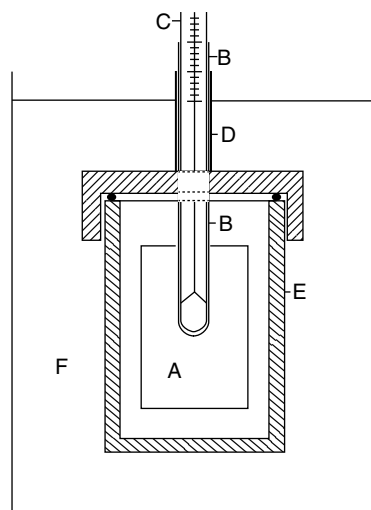


Abb. 1.24 Schnittbild der Meßapparatur. A: Probekörper; B: Neusilberrohr; C: Thermometer; D: Deckel des Abkühlungsgefäßes; E: Abkühlungsgefäß; F: Gefäß mit Eis-Wasser-Mischung.

Hülle und der durch das Neusilberrohr repräsentierten Wärmeleitstrecke. Daneben findet Energieaustausch über Wärmestrahlung statt. Für gegebene Temperaturverhältnisse sind damit – die Geometrie ist apparativ vorgegeben – alle Parameter festgelegt, die eine Energieableitung pro Zeiteinheit bestimmen.

Wird nun das Experiment mit verschiedenen – jeweils auf die gleiche Temperatur aufgeheizten – Probekörpern durchgeführt, so kann die Geschwindigkeit, mit der sich die Temperatur des Probekörpers der Temperatur der isothermen äußeren Hülle annähert und sie schließlich erreicht, nur noch von der Energiemenge abhängen, die vom Probekörper zur isothermen Wärmesenke abfließen muß, um die Temperatur dieser äußeren Hülle zu erreichen.

Diese Energiemenge ist bei gegebener Temperaturdifferenz nur noch eine Funktion der Wärmekapazität des Probenkörpers, der beim Experiment verwendet wird.

Durch das Meßverfahren ist somit ein apparativ relativ einfacher Weg zur Bestimmung der Molwärme fester Körper gegeben.

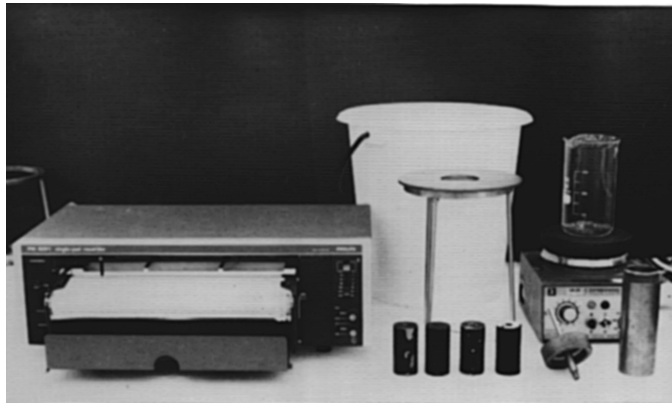


Abb. 1.25 Meßaufbau.

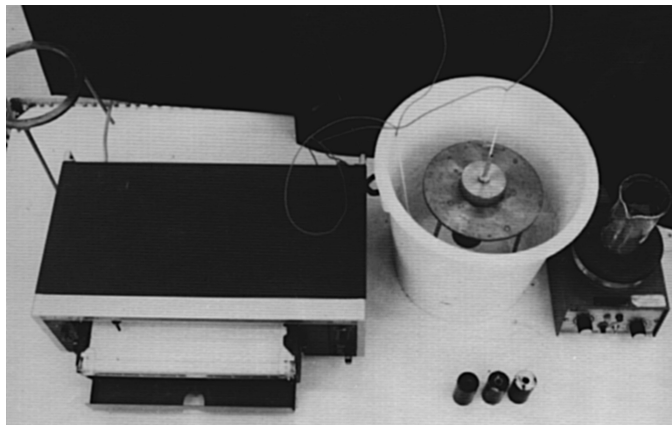


Abb. 1.26 Meßaufbau, Draufsicht.

Gemessen wird beim Versuch die Temperaturveränderung, die der Probekörper gegenüber der isothermen Hülle des Kalorimeters im Lauf des Versuchs zeigt.

Die Messung der Temperaturdifferenz zwischen isothermer Hülle und Probekörper erfolgt über ein Thermoelement, dessen Thermospannung unmittelbar mit einem Kompensationsschreiber registriert wird.

Versuchsablauf

Um die Temperatur des Probekörpers während des Versuchsablaufes verfolgen zu können, muß der Schreiber zunächst geeicht werden. Dazu werden zuerst beide Lötstellen des Thermoelementes in Eiswasser gehalten. Bei der Empfindlichkeits-einstellung „1 mV“ wird der Schreiberstift mit dem Regler „0“ auf den linken Nullpunkt gestellt. Nun wird der Kontakt, der später in den Probekörper gesteckt werden soll, in kochendes Wasser gesteckt. Mit dem Regler „calib“ wird der Schreiberstift auf 100 gestellt. Dieser Abgleich ist zur Kontrolle zu wiederholen. Anschließend entspricht die Skala des Schreibers von 0 bis 100 entsprechenden Temperaturen in Grad Celsius.

Das äußere Gefäß (10 L Eimer) wird bis zur Marke mit einer Eis-Wasser-Mischung gefüllt. Die vorher gewogenen Probekörper werden mit dem Gewinde nach oben zum Erwärmen in den mit Wasser gefüllten Blechtopf gesetzt.

Nachdem der Probekörper die Temperatur des siedenden Wassers angenommen hat, wird der Deckel des Abkühlungsgefäßes mit dem Gewinderohr in den gewünschten Probekörper geschraubt, er wird aus dem Bad entnommen, am Deckel hängend in das Abkühlungsgefäß gebracht; der Deckel wird mit dem Abkühlungsgefäß verschraubt (zuvor Thermoelement herausnehmen). Das Thermoelement bleibt während der gesamten Vorbereitungszeit am eingeschalteten, aber nicht auf „Schreiben“ geschalteten Schreiber angeschlossen. Das zugeschraubte Abkühlungsgefäß wird – unmittelbar nach dem Zusammenschrauben – in das im Eis-Wasser-Gemisch befindliche Haltegestell eingesetzt. Der Schreiber wird eingeschaltet (Geschwindigkeit 10 mm/min), und der Thermoelementkontakt, der für die höhere Temperatur vorgesehen ist, wird in das zentrale Meßrohr des Probekörpers eingesetzt. Anschließend erfolgt die Registrierung der Temperaturdifferenz im System, bis die Temperaturdifferenz nahe null geworden ist. Danach wird die Messung abgebrochen und mit den übrigen Probekörpern wiederholt. Eine Eichung (Bestimmung der Apparatekonstante) erfolgt mittels eines Stoffes, dessen Wärmekapazität gut bekannt ist (Wasser). Dazu wird ein spezieller hohler Eichkörper zuerst mit Luft und danach mit Wasser gefüllt (Füllmenge ca. 20 g) vermessen.

Auswertung

Die geschilderte Versuchsdurchführung führt zu Schreiberdiagrammen der in Abb. 1.27 dargestellten Form. Dabei ist der steile Anstieg von der Null-Linie ein Artefakt (künstlich hervorgerufen und nicht auf dem Vorgang einer sehr raschen Aufheizung des Kalorimeters beruhend), der dadurch zustande kommt, daß das zur Temperaturmessung verwendete Thermoelement sehr rasch vom Aufbewahrungsrohr im Eisbad an die zuvor hochgeheizte Temperaturmeßstelle gebracht wird. Der sich daran anschließende abfallende Ast des Diagramms beruht dagegen auf dem

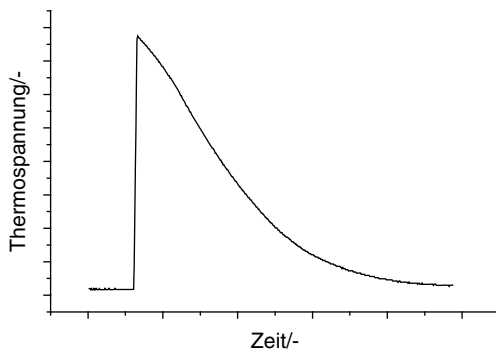


Abb. 1.27 Typische Abkühlungskurve.

untersuchten Vorgang – dem Energieverlust des aufgeheizten Probekörpers an die umgebende isotherme Kalorimeterhülle. Die weitere Auswertung der Meßkurven ist oben beschrieben worden.

Weiterführende Literatur

Wedler, G. und Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.

Versuch 1.10 Verbrennungskolorimetrie

Aufgabenstellung

1. Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters mit Benzoesäure
2. Bestimmung der molaren Verbrennungsenthalpie einer Substanz mit definierter Molmasse
3. Bestimmung der Brennwerte verschiedener Brennstoffe bzw. Nahrungsmittel

Grundlagen

Verbrennungsvorgänge, chemisch als Oxidationsreaktionen bezeichnet, sind in Natur und Technik von fundamentaler Bedeutung.

Die thermodynamische Untersuchung solcher Vorgänge zielt vordringlich auf die Bestimmung des Brennwertes (früher auch Verbrennungswärme genannt) und des Heizwertes ab. Dazu wird die auf Berthelot zurückgehende kalorimetrische Bombe (Bombenkalorimeter) verwendet. In einem druckfesten Gefäß wird eine kleine Menge der zu untersuchenden Probesubstanz mit unter erhöhtem Druck (üblicherweise 30 bar, 3 MPa) stehendem Sauerstoff eingeschlossen. Die Zündung der Oxidation erfolgt durch einen elektrisch erhitzten Glühdraht oder durch einen Lichtbogen. Der Sauerstoffüberschuß gewährleistet eine vollständige Verbrennung zu definierten Verbrennungsprodukten. Die durch den Zündvorgang zusätzlich eingebrachte Wärmemenge muß durch ein separates Experiment bestimmt werden, dies gilt auch für ggf. eingesetzte Brennhilfsmittel. Solche Hilfsmittel können z. B. Gelatinekapseln zum Einschluß von Probeflüssigkeiten oder ein um den Zünddraht gewickelter Baumwollfaden sein. Er wird zur Verbesserung des thermischen Kontaktes zwischen Zünddraht und Probe eingesetzt. Feststoffe werden in der Regel pel-

44 | 1 Thermodynamik

letiert eingesetzt, da so gewährleistet ist, daß auch bei einer raschen Verbrennung keine unverbrannten Partikel weggeschleudert und damit der Verbrennung entzogen werden können. Die freigesetzte Wärmemenge wird kalorimetrisch bestimmt.

Bei vielen kalorimetrischen Verfahren (Ausnahmen sind in den voranstehenden Versuchen bereits vorgestellt) wird davon ausgegangen, daß der mit einer Zustandsveränderung eines Systems verbundene Wärmeaustausch exakt gemessen werden kann. Die damit verbundene Temperaturänderung dT erscheint dann in der kalorimetrischen Grundgleichung

$$dQ = c \cdot dT \quad (1.77)$$

oder in integrierter Form

$$Q = c \cdot \Delta T \quad (1.78)$$

In einer Messung wird daher die von der Zufuhr einer Wärmemenge dQ bewirkte Temperaturänderung dT oder die zur Erzielung einer bestimmten Temperaturerhöhung dT benötigte Wärmemenge dQ ermittelt. Dabei stellt c die Wärmekapazität des Meßsystems dar. In beiden Fällen wird vorausgesetzt, daß die Temperaturänderung ΔT hinreichend klein ist, um die o. a. Integration zu gestatten, und daß die Wärmemenge Q vollständig zwischen dem zu untersuchenden und dem Meßsystem und nicht etwa der Umgebung ausgetauscht wird. Diese Betrachtungen haben zu verschiedenen Kalorimeterbauformen und -meßprinzipien geführt. Das Wärmefluß-Kalorimeter wurde bereits vorgestellt. Beim adiabatischen Kalorimeter – auch dieses wurde bereits beschrieben – wird der Wärmeaustausch mit der Umgebung minimiert, der Idealfall der perfekten thermischen Isolierung wird zumindest angestrebt. Bei diesem Prinzip wird je nach experimentellem Vorgehen weiter unterschieden, dabei ist die zeitliche Veränderung der Temperatur ein hilfreiches Unterscheidungskriterium: Beim isothermen Fall (mitunter spricht man hier auch vom isothermen Kalorimeter als eine Variante des adiabatischen Kalorimeters: Verwirrung wegen des scheinbaren Widerspruchs ist zu befürchten) wird nach Einstellung der Temperaturgleichheit zwischen dem Kalorimeter mit T_{Kal} (d. h. dem zu untersuchenden System) und der Umgebung in der „Vorperiode“ die zu untersuchende Zustandsänderung gestartet. Die zu ermittelnde Wärmemenge Q wird erhalten, wenn man die zur weiteren Konstanthaltung der Kalorimetertemperatur zu- oder abzuführende Wärmemenge mißt. Ein Wärmeaustausch mit der Umgebung findet nicht statt, da während der Dauer der Messung keine Temperaturdifferenz auftritt. Diese Voraussetzung kann auch erfüllt werden, wenn die Umgebungstemperatur ständig der Kalorimetertemperatur angeglichen wird. Natürlich kann dies wegen der zu erwartenden thermischen Trägheit nicht die „gesamte Umgebung“ sein, es wird vielmehr zwischen Kalorimeter und der Umgebung ein Hilfssystem geschaltet, dessen Temperatur mit T_{H} bezeichnet wird. Seine Temperatur wird nun ständig durch entsprechende Wärmez- oder -abfuhr an die Kalorimetertemperatur angeglichen. Die dabei fließenden Wärmemengen sind uninteressant. Dieses Meßprinzip wird als quasiadiabatisches Kalorimeter bezeichnet. Eine typische Meßkurve zeigt Abb. 1.28.

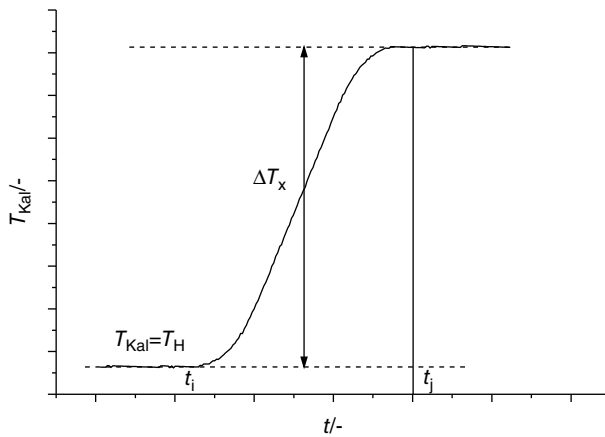


Abb. 1.28 Temperatur-Zeit-Kurve eines adiabatischen/quasiadiabatischen Kalorimeters.

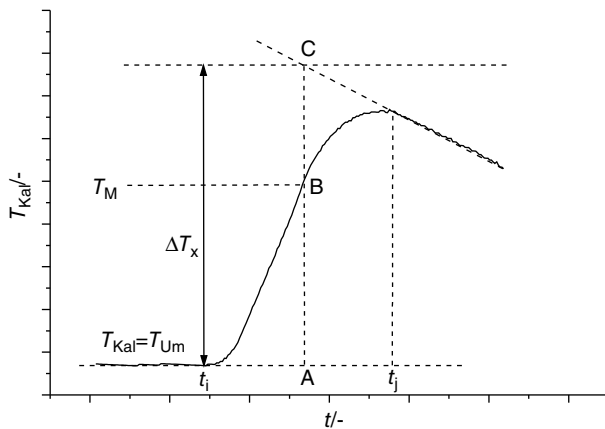


Abb. 1.29 Temperatur-Zeit-Kurve eines anisothermen Kalorimeters.

Nachdem in der Vorperiode die Temperaturgleichheit $T_{\text{Kal}} = T_{\text{H}}$ festgestellt wurde, findet bei t_i die Zustandsänderung statt. Bei t_j ist der Wärmeumsatz abgeschlossen, die gesuchte Temperaturdifferenz ΔT_x , die auf die Zustandsänderung zurückgeht, läßt sich leicht ablesen.

Beim anisothermen (auch isoperibolen) Kalorimeter, bei dem die Zustandsänderung in einem thermisch isolierten Gefäß (z. B. Dewar-Gefäß wie in Versuch 1.1) stattfindet, beobachtet man den in Abb. 1.29 gezeigten Temperatur-Zeit-Verlauf. Komplizierte Verläufe ergeben sich, wenn auf den Verbrennungsvorgang noch eine weitere Erwärmung durch elektrische Heizung mit kontrollierter Wärmezufuhr zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters folgt.

Bei z. B. der Bestimmung der Lösungsenthalpie bei Raumtemperatur wird in der Vorperiode Temperaturgleichheit $T_{\text{Kal}} = T_{\text{Umg}}$ festgestellt. Die folgende Zustandsveränderung verursacht eine Erhöhung von T_{Kal} und Temperaturungleichheit, die allerdings durch Wärmeabfluß wegen des nichtadiabatischen Charakters des Ka-

46 | 1 Thermodynamik

lorimeters beeinflusst wird. Durch Extrapolation wird ΔT_x ermittelt. Dazu wird t_m ermittelt, bei dem die Strecke AB exakt 63,5% der Strecke AC (entspricht ΔT_x) ausmacht.

Ausführung**Chemikalien und Geräte**

Benzoessäure

Bereitgestellte Probesubstanz

Mitgebrachte Probesubstanz

Aufbau

Den Versuchsaufbau zeigt im Überblick Abb. 1.30, Details zeigt Abb. 1.31.

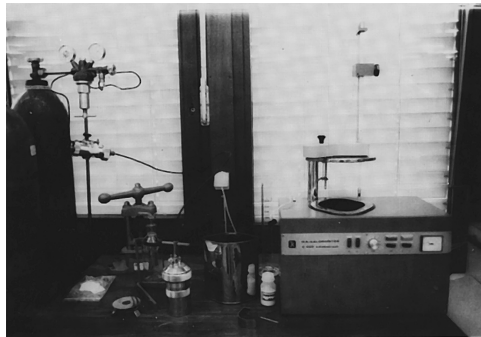
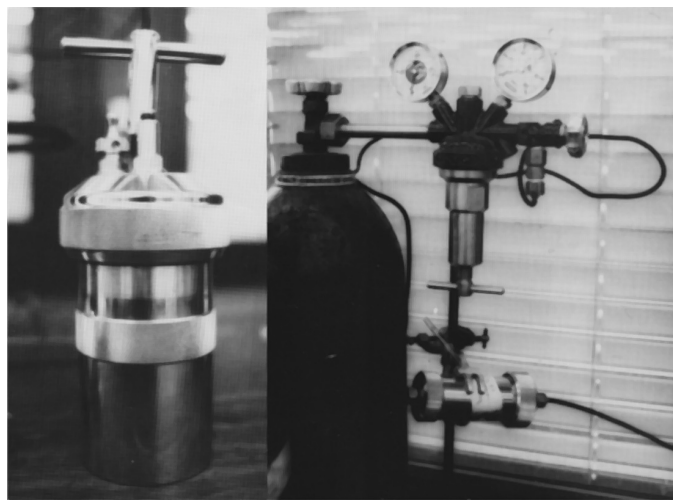


Abb. 1.30 Versuchsaufbau.



(a)

(b)

Abb. 1.31 (a) Kalorimeterbombe; (b) Sauerstoffversorgung.

Versuchsablauf

Allgemeine Hinweise (können ortsabhängig variieren, es gilt die vorliegende Bedienungsanleitung): Es wird mit einem quasiadiabatischen Kalorimeter gearbeitet. Die Brikettierpresse (besonders Matrize und Stempel) und die Kalorimeterbombe sind nach jeder Nutzung gründlich zu reinigen. Es ist darauf zu achten, daß die eingefüllte Wassermenge stets konstant gehalten wird.

Auswertung

1. Tabellarische Zusammenstellung aller Meßwerte und Endergebnisse zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimetersystems
2. Tabellarische Zusammenstellung aller Meßwerte und Endergebnisse zur Berechnung der Verbrennungsenergie, der molaren Standardverbrennungsenthalpie sowie der molaren Standardbildungsenthalpie (bei 25 °C) der ausgewählten organischen Substanz. Die Hilfsdaten für Wasser und Kohlendioxid sind Tabellenwerken zu entnehmen.
3. Tabellarische Zusammenstellung der Meßwerte und Endergebnisse zur Bestimmung der Brennwerte der untersuchten Nahrungsmittel bzw. der Brennstoffe
4. Diskussion und Zusammenfassung aller Ergebnisse inklusive Fehlerbetrachtung

Fragen und Anregungen

- Machen Sie sich bei der Versuchsvorbereitung mit folgenden Begriffen und Konzepten vertraut: Kalorimetrie; Thermochemie; molare Reaktionsenthalpie; molare Reaktionsenergie; Hess'scher Satz der konstanten Wärmesummen und seine Anwendung; Kirchhoff'scher Satz; molare Reaktionswärmekapazitäten; Standardzustände der Elemente und Verbindungen; Bildungsreaktionen; molare Standardbildungsenthalpie; ihre Bedeutung und Anwendung.
- Bitte bearbeiten Sie folgende Aufgabenstellungen und fassen Ihre Ergebnisse im Protokoll zusammen:
 - Was versteht man unter der molaren Reaktionsenthalpie?
 - Auf welchen beiden Wegen sind Reaktionsenthalpien zugänglich?
 - Welche Gesetzmäßigkeit ermöglicht den zweiten Weg?
 - Worin besteht die besondere praktische Bedeutung von Verbrennungsenthalpien?
- Stellen Sie sich vor, Sie müßten Ihren gesamten täglichen Energiebedarf ausschließlich aus den in diesem Versuch verbrannten Substanzen beziehen (die Genießbarkeit und Verdaulichkeiten werden dabei nicht betrachtet). Berechnen Sie für jede Substanz die Menge, die dafür notwendig wäre!
- Der tägliche Energiebedarf liegt bei Frauen bei ca. 28 kcal pro kg Körpergewicht und bei Männern bei ca. 32 kcal pro kg Körpergewicht.
- Berechnen Sie die Standardbildungsenthalpie von Wasser bei 90 °C aus den gegebenen Werten!

$$\Delta H_{0,\text{H}_2\text{O}}^{\text{B}} = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (bei } 25 \text{ °C)} \text{ und } c_p = a + b \cdot T + c/T^2$$

	$a/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$b/10^{-3} \text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$	$c/10^5 \text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}_{\text{fl}}$	75,48	0	0
$\text{O}_{2,\text{g}}$	29,96	4,18	-1,67
$\text{H}_{2,\text{g}}$	27,28	3,26	0,50

- Die Standardverbrennungsenthalpie von Cyclopropan beträgt $-2091 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 25°C . Berechnen Sie daraus und unter Verwendung der Standardbildungsenthalpien von CO_2 und H_2O die Standardbildungsenthalpie von Cyclopropan.
- Um welchen Betrag unterscheiden sich die molaren Verbrennungsenthalpien für die Verbrennung von: Kohlenstoff; Hexan; Wasserstoff; Fruktose; Ethanal; Citronensäure?
- Was ist entscheidend für den Unterschied zwischen molarer Verbrennungsenthalpie und molarer Verbrennungsenthalpie? Welche Stoffgruppe stellt deshalb eine Besonderheit dar?
- Welcher Unterschied besteht zwischen „Brennwert“ und „Heizwert“?
- Was versteht man unter „oberem“ und „unterem Brennwert“?
- Was ist bei den Vorzeichen der tabellierten Werte zu beachten?

Weiterführende Literatur

Wedler, G. und Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.

Wolf, G. und Schneider, W. (1978). *Lehrwerk Chemie Arbeitsbuch 4 Chemische Thermodynamik*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

Versuch 1.11 Enthalpie einer Zementierungsreaktion

Aufgabenstellung

Die Enthalpie der Zementierungsreaktion zwischen Zink und Kupferionen ist zu bestimmen und mit elektrochemisch bestimmbareren Werten zu vergleichen.

Grundlagen

Gibt man zu einer wässrigen Lösung von Kupfersulfat elementares Zink, so werden die Kupferionen reduziert, Zink geht als Zinkionen in Lösung:



Die Richtung des Reaktionsablaufes lässt sich mit der Stellung von Kupfer und Zink in der elektrochemischen Spannungsreihe erklären. Die Reaktion wird allgemein als Zementierung bezeichnet, sie ist in der Metallgewinnung von technischer Bedeutung. Trennt man die beiden Redoxreaktionen auf und lässt sie an zwei Elektroden ablaufen, hat man das Daniell-Element vor sich. Die Zellspannung dieses Elements hängt mit der hier nicht bestimmbareren freien Reaktionsenthalpie der Zementierungsreaktion zusammen. Allerdings kann man aus elektrochemischen Messun-

gen grundsätzlich die thermodynamischen Größen ΔG_R und $\Delta S_R \Delta H_R$ berechnen und mit dem kalorimetrisch bestimmten Wert vergleichen.

Ausführung

Chemikalien und Geräte

Kalorimeter mit Thermometer (Beckmann-Thermometer oder hinreichend präzises elektronisches Thermometer)

Mörser mit Pistill

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Zinkstaub

Aufbau und Versuchsablauf

5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ werden in 250 mL Wasser im Kalorimeter aufgelöst, die Temperatur der Lösung wird bestimmt. 2,5 g des fein verriebenen Zinkpulvers werden zugefügt, die unter ständigem Rühren langsam eintretende Temperaturveränderung wird verfolgt. Wenn vollständige Entfärbung den kompletten Umsatz der Kupferionen anzeigt, ist die Reaktion abgeschlossen.

Auswertung

Aus einer Auftragung der Temperatur über der Zeit wird wie bei anderen kalorimetrischen Versuchen ΔT bestimmt. Die erhaltene Reaktionsenthalpie ist mit der aus elektrochemischen Messungen zugänglichen freien Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie zu vergleichen.

Fragen und Anregungen

Warum wird die elektrochemische Bestimmung in diesem Buch nicht als Versuch beschrieben?

Weiterführende Literatur

Holze, R. (1998). *Leitfaden der Elektrochemie*. Stuttgart: Teubner-Verlag.

Holze, R. (2000). *Elektrochemisches Praktikum*. Stuttgart: Teubner-Verlag.

Versuch 1.12 Lösungsenthalpie

Aufgabenstellung

Bestimmung der Lösungsenthalpie im System Kaliumchlorid (2) – Wasser (1).

Berechnung der partiellen molaren Lösungs- und Verdünnungsenthalpien in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der entstehenden Lösung.

Grundlagen

Lösungsenthalpien sind Enthalpieänderungen bei der (Auf-)Lösung (gasförmiger oder) fester Stoffe in flüssigen Lösungsmitteln. Dabei entstehen immer reale Mischphasen. Die thermodynamische Behandlung erfolgt wie die der Phasenumwandlungsenthalpien, Reaktionsenthalpien und Mischungsenthalpien. Experimentell

50 | 1 Thermodynamik

(kalorimetrisch) meßbar sind die Lösungsenthalpien $\Delta H_{\text{Lös.}}$. Es werden abhängig von Identität und Eigenschaften der beiden Komponenten positive oder negative Lösungsenthalpien beobachtet. Rechnerisch-thermodynamisch ergeben sie sich aus

$$(\Delta H_{\text{Lös.}})_{p,T} = n_1(H_1 - H_{m,1}^*) + n_2(H_2 - H_{m,2}^*) \quad (1.80)$$

mit den partiellen molaren Enthalpien des Lösungsmittels H_1 und des gelösten Stoffes H_2 , sowie $H_{m,1}^*$ und $H_{m,2}^*$ als den molaren Enthalpien der reinen Stoffe 1 und 2.

Lösungsenthalpien sind wegen der grundsätzlichen Zusammensetzungsabhängigkeit der partiellen molaren Enthalpien abhängig von der Zusammensetzung der entstehenden Lösung. Darüber hinaus sind sie von der Temperatur abhängig. Sehr oft nimmt die Lösungsenthalpie umso weniger zu, je größer die Konzentration des bereits gelösten Stoffes ist. Aus dem Verlauf der Zusammensetzungsabhängigkeit der Lösungsenthalpien im Stoffmengenbruchbereich des Gelösten bis zur Sättigung sind die nach

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{Lös.}}}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1} = \Delta H_{\text{Lös.,B}} = H_2 - H_{\text{Lös.,2}}^* \quad (1.81)$$

definierten partiellen molaren Lösungsenthalpien der Komponente 2 (früher auch als differentielle Lösungsenthalpien bezeichnet) zugänglich. Für weitergehende thermodynamische Betrachtungen und Anwendungen sind die zwei (stets endlichen) Grenzwerte von $\Delta H_{\text{Lös.,2}}$ von besonderem Interesse: der Grenzwert bei unendlicher Verdünnung; als erste partielle molare Lösungsenthalpie $\Delta H_{\text{Lös.,2},\infty}$ bezeichnet, sowie der Grenzwert bei Sättigung; bezeichnet als letzte partielle molare Lösungsenthalpie $\Delta H_{\text{Lös.,2},\text{sätt.}}$.

Zur praktischen Nutzung von Ergebnissen experimenteller Bestimmungen von Lösungsenthalpien wird noch eine integrale molare Lösungsenthalpie nach

$$\frac{\Delta H_{\text{Lös.}}}{n_2} = \Delta H_{\text{Lös.,2,int.}} \quad (1.82)$$

definiert. Es ist die Wärme, die beim Lösungsvorgang mit der Umgebung ausgetauscht wird, wenn in einer bestimmten Menge des Lösungsmittels eine solche Stoffmenge n_2 isotherm gelöst wird, daß dabei eine Lösung der Stoffmengenkonzentration c_2 entsteht. Auch hierbei interessiert oftmals der Grenzwert der „ganzen integralen molaren Lösungsenthalpie“, die bei der Entstehung der gesättigten Lösung auftritt. Mit integralen molaren Lösungsenthalpien kann z. B. die Frage der notwendigen Wärmeabfuhr bei der technischen Herstellung von Lösungen bestimmter Konzentration einfach beantwortet werden.

Analog zu Gl. (1.81) läßt sich aus Gl. (1.80) ableiten

$$\frac{\Delta H_{\text{Lös.}}}{n_1} = \Delta H_{\text{verd.,1}} = H_1 - H_{m,1}^* \quad (1.83)$$

$\Delta H_{\text{verd.,1}}$ wird als partielle molare Verdünnungsenthalpie des Lösungsmittels 1 bezeichnet.

Beide partielle molare Enthalpien erhält man aus kalorimetrischen Messungen von Lösungsenthalpien verschiedener Stoffmengen n_2 in konstanten Stoffmengen des Lösungsmittels 1. Aus Gln. (1.80) bis (1.83) ergibt sich:

$$\Delta H_{\text{Lös.,2,int.}} = \frac{\Delta H_{\text{Lös.}}}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} \cdot \Delta H_{\text{verd.,1}} + \Delta H_{\text{Lös.,2}} \quad (1.84)$$

Trägt man $\Delta H_{\text{Lös.,2,int.}}$ über dem Stoffmengenverhältnis n_1/n_2 auf, so erhält man eine Kurve, deren Verlauf von den Stoffen 1 und 2 abhängt. Legt man an diese Kurve bei bestimmten Zusammensetzungen Tangenten an, so ergeben sich nach Gl. (1.84) die jeweiligen partiellen molaren Enthalpien $\Delta H_{\text{verd.,1}}$ dem Anstieg und $\Delta H_{\text{Lös.,2}}$ aus dem Schnittpunkt der angelegten Tangenten mit der Y -Achse.

Ausführung

Chemikalien und Geräte

Wasser

KCl

Dewar-Gefäß

Magnetrührer

Aufbau

Zur generellen Arbeitsweise anisothermer Kalorimeter und zur Auswertung der gewonnenen Daten siehe Anleitung zu „Verdampfungsenthalpie“. Einen möglichen Versuchsaufbau zeigt Abb. 1.32.

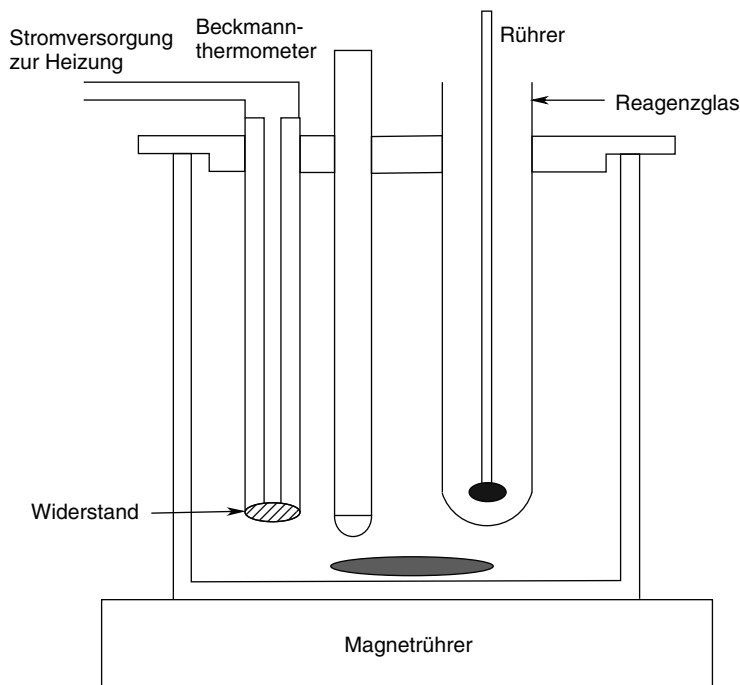


Abb. 1.32 Versuchsaufbau zur Bestimmung der Lösungsenthalpie.

Versuchsablauf

Es werden drei Messungen mit unterschiedlichen Mengen an KCl (vom Assistenten vorgegeben), aber jeweils gleicher Wassermenge (ca. 60 g) durchgeführt. Für jede Einzelmessung wird ein kompletter Zyklus am Kalorimeter durchgefahen: Basislinie (Vorperiode) – Kalibrierung – Basislinie (Zwischenperiode) – Lösungsvorgang – Basislinie (Nachperiode):

1. Zusammenbau der Apparatur entsprechend der Skizze, Wassermenge im Kalorimeter: ca. 700 mL, Wassermenge (Reinstwasser) im Reagenzglas: ca. 60 g (Wert notieren), Reagenzglas und Rührer sollten oberhalb des Wasserspiegels trocken sein, beide Rührer einschalten
2. Start der kontinuierlichen Temperaturlaufzeichnung im Minutentakt
 - Vorperiode 12 min, Kalibrierung 8 min, Zwischenperiode 12 min!
 - Zugabe der vorgegebenen Mengen an KCl in das Reagenzglas
 - Nachperiode (ab letzter Salzzugabe) 20 min.
 - Eine Rückwägung ist ggf. notwendig.

Auswertung

1. Zusammenstellung aller Meßergebnisse sowie der benötigten Hilfsgrößen (auch Rückwägung, Heizzeit ...). Graphische Darstellung der Temperatur-Zeit-Kurven
2. Ermittlung der Lösungsenthalpie und der integralen molaren Lösungsenthalpie. Mit nachvollziehbarer Bestimmung der Temperaturdifferenzen
3. Graphische Darstellung der integralen molaren Lösungsenthalpie als Funktion des Verhältnisses n_1/n_2
4. Graphische Ermittlung der partiellen molaren Lösungsenthalpien von KCl und der partiellen molaren Verdünnungsenthalpien von Wasser bei den 3 verwendeten Stoffmengenverhältnissen
5. Diskussion und Fehlerbetrachtung

Fragen und Anregungen

Stellen Sie zur Versuchsvorbereitung alle Meß- und Berechnungsgrößen sowie alle Berechnungsgleichungen zusammen, die Sie bei der experimentellen Durchführung der Untersuchung und zur Auswertung der Meßergebnisse benötigen werden. Benennen Sie alle verwendeten Größen!

Weiterführende Literatur

Wolf, G. und Schneider, W. (1978). *Lehrwerk Chemie Arbeitsbuch 4 Chemische Thermodynamik*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

Wedler, G. und Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.

Versuch 1.13 Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten

Aufgabenstellung

Untersuchung des Lösungsgleichgewichtes von Salicylsäure oder Benzoesäure oder Fumarsäure oder Phthalsäure in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur

1. Ermittlung der ersten partiellen molaren Lösungsenthalpie
2. Untersuchung der Löslichkeitsbeeinflussung durch NaCl bei konstanter Temperatur

Grundlagen

Atomare und molekulare sowohl ionische wie nichtionische Bausteine werden in Festkörpern von verschiedenen Kräften zusammengehalten, die sich insgesamt als Gitterenergie ausdrücken lassen. Wird ein Festkörper (mitunter etwas verwirrend und ungenau als „Gelöstes“ bezeichnet) in ein Lösungsmittel gebracht, steht dieser das Gitter zusammenhaltende Energie die Lösungsenthalpie(-wärme) gegenüber. Ist die bei der Lösung, die mit der Solvation der den Festkörper ausmachenden Teilchen verbunden ist, freiwerdende Energie größer als die Gitterenergie, kommt es zur Auflösung, im anderen Fall bleibt der Festkörper ungelöst im Lösungsmittel. Wenn die Lösung – die man auch als eine Mischung auffassen kann – bei konstantem Druck durchgeführt wird, entspricht die Lösungsenthalpie der Mischungsenthalpie nach

$$\Delta H_{\text{misch.}} = \Delta H_{\text{Lös.}} = H_{\text{Lösung}} - (H_{\text{Lösungsmittel}} + H_{\text{Feststoff}}) \quad (1.85)$$

Sie kann auf die verschieden starken Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittelmolekülen, Bausteinen des Feststoffes und zwischen diesen Bausteinen und den Lösungsmittelmolekülen zurückgeführt werden. Das eingestellte Lösungsgleichgewicht zwischen Lösung und ungelöstem Feststoff (Bodenkörper) kann mit der Sättigungsaktivität $a_{\text{Sätt.}}$ beschrieben werden. Sie hängt mit der Temperatur nach

$$\left(\frac{\partial a_{\text{Sätt.}}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{\text{Lös.}}}{R \cdot T^2} \quad (1.86)$$

mit der ersten Lösungsenthalpie $\Delta H_{\text{Lös.}}$ zusammen. Meist ändert sich dieser Wert nur wenig mit der Temperatur, man kann daher Gl. (1.86) integrieren und aus Messung von $a_{\text{Sätt.}}$ bei zwei Temperaturen T_1 und T_2 $\Delta H_{\text{Lös.}}$ bestimmen.

$$\Delta H_{\text{Lös.}} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{a_{\text{Sätt.}, T_2}}{a_{\text{Sätt.}, T_1}} = \frac{2,303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{a_{\text{Sätt.}, T_2}}{a_{\text{Sätt.}, T_1}} \quad (1.87)$$

Dissoziiert der Feststoff nicht (d. h. ist er nichtionisch) kann in einem indifferenten Lösungsmittel, das mit dem gelösten Stoff nicht reagiert, die Sättigungsaktivität in guter Näherung der Sättigungskonzentration gleichgesetzt werden.

Ausführung**Chemikalien und Geräte**

Wasser

Salicylsäure oder Benzoesäure oder Fumarsäure oder Phthalsäure

NaOH

HCl

Thermostat

Heizplatte mit Rührer, ggf. auch Gasbrenner

Aufbau und Versuchsablauf

1. Zu 300 mL destilliertem Wasser wird in einem 600 mL Becherglas soviel Untersuchungssubstanz gegeben, daß die Lösung bei etwa 60 °C gesättigt ist. Über einem Bunsenbrenner wird sie dann unter ständigem Rühren bis zur vollständigen Lösung der Substanz erhitzt. Nach Überführung des Becherglases in ein Thermostatenbad, das auf eine vom Assistenten vorgegebene Temperatur eingeregelt ist, erfolgt der Einbau und die Inbetriebnahme des Rührers. Bei etwa 55 °C sollen die ersten Kristalle wieder ausfallen. Anschließend muß die Temperaturkonstanz der Lösung abgewartet werden.

Parallel zur Herstellung der gesättigten Lösung stellen Sie sich eine ausreichende Menge 0,025 bis 0,1 M NaOH (je nach Untersuchungssubstanz) her. Die genaue Konzentration der NaOH bestimmen Sie durch dreimalige Titration von 10 mL 0,1 M HCl mit der hergestellten NaOH. Nachdem die Temperatur der Lösung (Messung in der Lösung, nicht im Thermostaten) etwa zehn Minuten konstant geblieben ist, wird der Rührer abgestellt und etwa 1 Minute danach eine Probe der Lösung mit einer 10 mL-Vollpipette ggf. mit Filtervorsatz entnommen. Der Vorsatz soll verhindern, daß feine, in der Lösung schwimmende Kriställchen mit in die Pipette gelangen. In den meisten Fällen ist es jedoch besser, auf den Filter zu verzichten, da der Feststoff sich gut absetzt.

Es werden bei jeder Temperatur insgesamt drei Proben entnommen. Bereiten Sie sich deshalb drei Pipetten und drei Erlenmeyerkolben vor. Die Pipetten sind (nach Entfernen des Filtervorsatzes) in die Erlenmeyerkolben zu entleeren und mit warmem destilliertem Wasser aus einer Spritzflasche auszuspülen. Da die Lösung sich in der Pipette abkühlt, werden sich einige Kristalle abscheiden, achten Sie darauf, daß Sie diese Kristalle vollständig in den Erlenmeyerkolben spülen bzw. lösen. Außen an der Pipette anhaftende Kristalle dürfen nicht in den Erlenmeyerkolben gespült werden. Nach der Probenentnahme wird der Rührer wieder angestellt und die Temperatur des Thermostatenbades auf nächst tiefere vorgegebene Meßtemperatur eingestellt. Anschließend werden die Pipetten mit warmem Wasser gewaschen, mit dest. Wasser und zum Schluß mit wenig Ethanol ausgespült. Und zum Trocknen mit Druckluft ausgeblasen. Zur Ermittlung der gelösten Menge Untersuchungssubstanz werden die vorbereiteten Proben mit der NaOH-Lösung gegen Phenolphthalein als Indikator titriert. Am Endpunkt der Titration soll die Rosafärbung gerade sichtbar bleiben. In der vorstehend beschriebenen Weise werden die Sättigungskonzentrationen bei insgesamt 6 Temperaturen bestimmt. Die Restlösung wird nach Entnahme der letzten Pro-

ben abfiltriert. Das Filtrat wird in den Ausguß entsorgt, der feste Rückstand in die bereitstehende Abfallflasche gegeben.

2. In drei 100 mL-Maßkolben werden NaCl-Lösungen der Konzentrationen 1, 2,5 und 4 M hergestellt. Die Lösungen werden in 150 mL-Bechergläser überführt und eine solche Menge der Untersuchungssubstanz zugefügt, daß in reinem Wasser bei einer vom Assistenten mitgeteilten Temperatur etwa gesättigte Lösungen entstehen würden. Die Bechergläser werden (gekennzeichnet) über einer Gasflamme auf eine Temperatur von etwa 15 bis 20 K über der Meßtemperatur erwärmt und dann in das inzwischen auf die Temperatur eingestellte Thermostatenbad eingesetzt.

Achten Sie vor Anzünden des Brenners auf die Spritzflaschen mit den Lösungsmitteln!

Nach Einsetzen und Anstellen des Rührers muß wiederum bis zur Temperaturkonstanz der Lösung gewartet werden. In den beiden anderen Bechergläsern sind die Lösungen ab und zu durch Rühren mit einem Glasstab zu bewegen. In analoger Weise wie oben beschrieben, werden nacheinander die Sättigungskonzentrationen der Untersuchungssubstanz in den drei Salzlösungen bei der Meßtemperatur ermittelt.

Nach Abschluß aller experimentellen Arbeiten und Bestätigung aller Ergebnisse durch den Assistenten sind der Thermostat und Kühlwasser abzustellen und alle benutzten Glasgeräte einschließlich der 4 Bechergläser unter fließendem Wasser zu entleeren und gründlich zu säubern.

Auswertung

Aufgabenstellung 1:

1. Bestimmung des Faktors bzw. der genauen Konzentration der NaOH-Lösung
2. Darstellung der Meß- und Berechnungsergebnisse zu Teil 1. in Form einer Tabelle, die die jeweils eingestellte, die tatsächlich gemessene Temperatur jeweils zunächst in °C, dann in K enthält, den Wert $1/t$ für die weitere Auswertung, den Verbrauch an Maßlösung bei der Titration, die damit berechnete Konzentration des gelösten Stoffes in Millimol, die daraus berechnete Sättigungskonzentration c_{sat} und deren Logarithmus.
3. Graphische Darstellung von c_{sat} über $T/^\circ\text{C}$ und $\ln c_{\text{sat}}$ über $1/T/\text{K}^{-1}$ auf Millimeterpapier bzw. mit Computer.
4. Graphische Ermittlung (Regressionsgerade) der ersten partiellen molaren Lösungsenthalpie der Untersuchungssubstanz.

Aufgabenstellung 2:

1. Darstellung der Meß- und Berechnungsergebnisse sowie graphische Darstellung c_{sat} über c_{NaCl} bei der vorgegebenen Temperatur. Bedenken Sie, daß Sie auch einen Wert für $c_{\text{NaCl}} = 0$ haben.

56 | 1 Thermodynamik

- Diskussion mit Erklärung des beobachteten Effekts im Versuchsteil 2: Wie ist dieser Effekt thermodynamisch zu erklären und wie läßt er sich molekulartheoretisch begründen?

Fragen und Anregungen

- Machen Sie sich zur Vorbereitung mit folgenden Begriffen und Konzepten vertraut: Gleichgewichtssystem; Gleichgewichtsbedingung; partielle molare Lösungsenthalpie; integrale Lösungsenthalpie; integrale molare Lösungsenthalpie; Sättigungsaktivität, -molalität, -konzentration; Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsgleichgewichtes; Löslichkeitsbeeinflussung durch dritte Stoffe, Ein- und Aussalzeffekte.
- Was verstehen wir unter einer gesättigten und einer übersättigten Lösung? Wie gelangt man zu einer übersättigten Lösung?

Weiterführende Literatur

Smart, L.E. und Moore, E.A. (³2005). *Solid State Chemistry*. Boca Raton: Taylor&Francis.
 West, A.R. (1984). *Basic Solid State Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons.
 Wedler, G. und Freund, H.-J. (⁷2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.

Versuch 1.14 Kryoskopie zur Molmassenbestimmung**Aufgabenstellung**

Bestimmung einer molaren Masse durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung von Wasser

Grundlagen

Zur thermodynamischen Beschreibung der Gefrierpunktniedrigung läßt sich unter der Annahme ideal verdünnter Lösungen folgende Beziehung ableiten:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \ln X_A} \right)_p = \frac{R \cdot T^2}{\Delta H_m} \quad (1.88)$$

Durch Integration vom Molenbruch $X_A = 1$ des reinen Lösungsmittels bis zum zur Lösung gehörenden Molenbruch und mit weiteren Vereinfachungen (s. weiterführende Literatur)

$$\Delta T_m = k_k \cdot m_B \quad (1.89)$$

mit der Konzentration m_B des gelösten Stoffes B in molaler Angabe. (Machen Sie sich klar, bei welchen Schritten Näherungen verwendet werden.)

Ausführung**Chemikalien und Geräte**

Beckmann-Thermometer oder Digitalthermometer
 Thermosgefäß (Abb. 1.33)

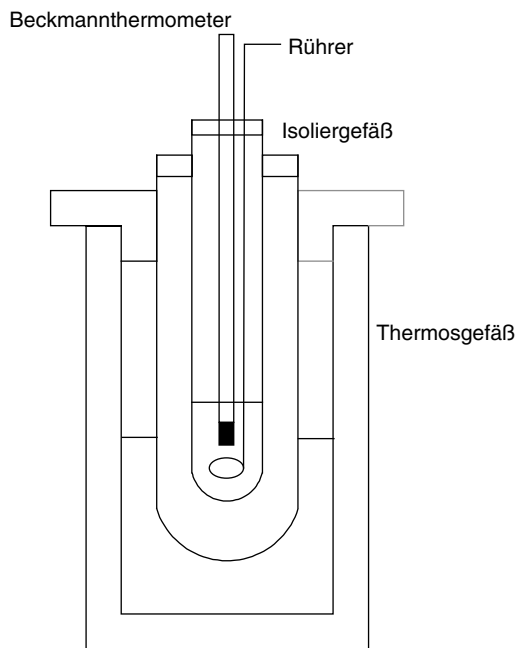


Abb. 1.33 Aufbau zur Kryoskopie.

Aufbau und Versuchsablauf

Stellen Sie im Plastik-Isoliergefäß eine Eis-Salz-Kältemischung von etwa $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ her. Dazu füllen Sie Eis in das Gefäß, gießen Wasser dazu und rühren nach und nach Salz dazu, bis $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht sind. Tiefere Temperaturen beschleunigen zwar den Versuch, jedoch leidet die Genauigkeit darunter. Der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels (etwa 20 g) wird zunächst zweimal bestimmt, verwenden Sie dazu immer neues Lösungsmittel.

Nach dem Zusammenbau der Apparatur nehmen Sie den Rührer in Betrieb und beobachten das Thermometer. Sobald eine Ablesung am Beckmann-Thermometer möglich ist, beginnen Sie mit der Aufzeichnung der Meßwerte im Minutentakt. Versuchen Sie durch ständige Beobachtung die tiefste Temperatur zu erfassen. Nach Aufhebung der Unterkühlung nehmen Sie noch weitere fünf Minuten Meßwerte auf. Normalerweise sollte die Temperatur jetzt konstant sein.

Zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung verwenden Sie 20 g (auf 0,01 g genau) Lösungsmittel und ca. 0,7 g (auf 0,1 mg genau, Wägegläschen, Rückwägung) Substanz. Achten Sie darauf, daß die Substanz vollständig gelöst ist. Die Messung erfolgt wie oben beschrieben und wird ebenfalls wiederholt. Fällt die Temperatur so weit, daß sie nicht mehr abzulesen ist, wenden Sie sich bitte an den Assistenten.

Auswertung

1. Zusammenstellung aller experimentellen Daten
2. Darstellung der Abkühlkurven (Millimeterpapier A4 oder Computer)
3. Ermittlung der molaren Masse der unbekanntten Substanz unter Berücksichtigung des Fehlers durch die Unterkühlung der Schmelze

58 | 1 Thermodynamik

4. Eine Elementaranalyse dieser Substanz ergab eine Zusammensetzung, die Ihnen vom Assistenten mitgeteilt wird.
5. Welche Summenformel hat die untersuchte Substanz?

Fragen und Anregungen

- Machen Sie sich zur Vorbereitung mit folgenden Begriffen und Sachverhalten vertraut: Gleichgewichtssystem; kolligative Eigenschaften; Gefrierpunktserniedrigung; allgemeingültiger Zusammenhang mit der Aktivität des Lösungsmittels; kryoskopische Konstante; Ermittlung von molaren Massen aus kryoskopischen Messungen.
- Wie läßt sich die Molmasse einer Substanz aus kryoskopischen Messungen ermitteln?
- Was müssen Sie beachten, wenn die Substanz im Lösungsmittel dissoziiert?
- Berechnen Sie die kryoskopische Konstante von Wasser und verwenden Sie diese zur Berechnung des Gefrierpunktes einer 1-molalen Lösung von Harnstoff in Wasser. Wiederholen Sie die Rechnung nach Gl. (1.88) bzw. ihrer integrierten Form – also ohne die Näherungen. Vergleichen Sie die Ergebnisse.
- Was versteht man unter einer unterkühlten Schmelze? Stellen Sie den erwarteten Temperaturverlauf beim Erstarren dar, wenn dabei eine kleine Unterkühlung auftritt. Beispiel: Herstellung von Eiswürfeln im Tiefkühlfach! Zeichnen Sie die Kurve, bis die Eiswürfel die Temperatur des Tiefkühlfaches erreicht haben. Achten Sie auf die Randbedingungen, sinnvolle Steigungen und Krümmungen.
- Wird die Unterkühlung einer Schmelze (des Lösungsmittels) aufgehoben, so erstarrt augenblicklich eine gewisse Menge des Lösungsmittels. Dadurch verändert sich auch die Konzentration der verbleibenden Lösung. Wie können Sie diese Fehlerquelle rechnerisch berücksichtigen, um trotzdem die richtige Molmasse bestimmen zu können.
- Worauf beruht das Wirkungsprinzip einer Kältemischung aus Eis und Salz? Für welchen Vorgang wird beim Zusammengeben von Eis und Salz Wärme verbraucht?

Weiterführende Literatur

Wedler, G. und Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.

Versuch 1.15 Siedepunktserhöhung**Aufgabenstellung**

Bestimmung der Konzentration gelöster Teilchen und der ebullioskopischen Konstanten durch Messung der Siedepunktserhöhung.

Grundlagen

Die Lösung eines Stoffes in einem Überschuß von Lösungsmittel führt zu den kolligativen Effekten der Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung und Erhö-

hung des osmotischen Druckes. Das Ausmaß des Effektes hängt nur von Zahl der gelösten Teilchen und den Eigenschaften des Lösungsmittels ab, nicht aber von Teilcheneigenschaften.

Die Theorie dieser Effekte ist zentrales Thema der Mischphasenthermodynamik. Im folgenden Versuch wird die Siedepunktserhöhung untersucht und zur Bestimmung einer unbekanntenen Konzentration herangezogen werden.

Ausführung

Chemikalien und Geräte

250 mL 2-Halskolben

Rückflußkühler

Heizmantel

Digitales Temperaturmeßgerät mit Temperaturfühler

Wäßrige 0,2 M KCl-Lösung

KCl-Lösung unbekannter Molarität

Siedesteinchen

Aufbau

Einen Meßaufbau zur Untersuchung der Siedepunktserhöhung zeigt schematisch Abb. 1.34.

Versuchsablauf

Zur Bestimmung der Siedetemperatur der drei angegebenen Proben (Wasser, zwei KCl-Lösungen) benutzt man die in Abb. 1.34 dargestellte Apparatur, die man mit soviel Flüssigkeit füllt, daß der Temperaturfühler ca. 1 cm in sie eintaucht. Alle Schlitze müssen leicht gefettet werden, die Apparatur muß frei von mechanischen Spannungen aufgebaut werden. Bitte setzen Sie den Temperaturfühler mit äußerster Vorsicht ein; er muß in die Lösung eintauchen, darf aber keinesfalls den Boden des

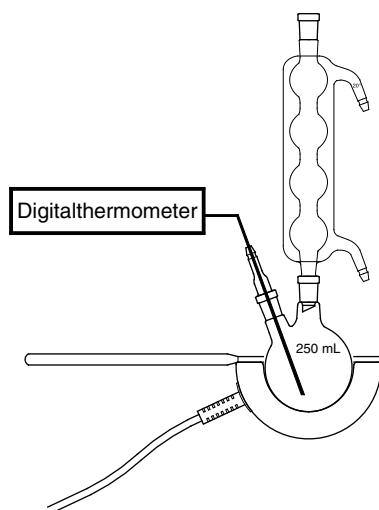


Abb. 1.34 Meßaufbau zur Untersuchung der Siedepunktserhöhung.

60 | 1 Thermodynamik

Kolbens berühren. Unsachgemäße Handhabung kann zum Bruch der Fühlerspitze führen.

Die mit einigen Siedesteinen versetzte Lösung wird vorsichtig zum Sieden erhitzt. Nach ca. zehn Minuten kräftigen Siedens (Rückflußkühlung vorher einschalten) stellt sich eine konstante Siedetemperatur ein, die zunächst noch leicht schwanken kann. Man liest nun alle 30 s einen Wert ab, bis man ca. 10–15 Meßwerte notiert hat.

Auswertung

Das Ziel der Auswertung ist die Bestimmung der KCl-Konzentration in der Lösung unbekannter Konzentration. Dazu werden die gemessenen Werte von T_s in einem Temperatur-Zeit-Diagramm aufgetragen; aus ihm wird die Siedepunktserhöhung ΔT_s abgelesen. Die Messung mit 0,2 M KCl dient dabei zur Bestimmung der ebullioskopischen Konstante von Wasser. Aus der entsprechenden Messung mit der KCl-Lösung unbekannter Konzentration kann diese Konzentration ermittelt werden.

Stellen Sie die Veränderungen in einem Phasendiagramm deutlich dar und erklären Sie sie.

Fragen und Anregungen

- Warum ist die Zugabe von Siedsteinchen empfehlenswert?
- Vergleichen Sie Kryoskopie und Ebullioskopie hinsichtlich ihrer „Empfindlichkeit“.

Weiterführende Literatur

Wedler, G. und Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.

Versuch 1.16 Dampfdruckerniedrigung**Aufgabenstellung**

Dampfdruckmessung nach der Blasenmethode²⁾:

1. Bestimmung des Dampfdruckes von *n*-Hexan bei drei Temperaturen (25, 35, 45 °C) (jeweils Doppelbestimmung) und Ermittlung der molaren Verdampfungsenthalpie
2. Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung von *n*-Hexan durch Zugabe von Diphenylether bei den o. g. Temperaturen (jeweils Doppelbestimmung)

Grundlagen

Kolligative Effekte wie die Dampfdruckerniedrigung, die Siedepunktserhöhung ΔT_s sowie die Schmelzpunkterniedrigung ΔT_{schm} hängen nur von der Teilchenzahl (ausgedrückt z. B. als Molenbruch), nicht dagegen von anderen Teilcheneigenschaften ab. So verursacht 1 mol gelösten NaCl die jeweils gleichen Effekte wie 2/3 mol CaCl_2 .

2) Nicht zu verwechseln mit der Blasen- oder Blasendruckmethode zur Bestimmung der Oberflächenspannung.

Voraussetzung ist in allen Fällen, daß eine Komponente in beiden Phasen (flüssig/dampfförmig, flüssig/fest) vorhanden ist, während die zweite Komponente nur in einer Phase auftaucht (z. B. NaCl nur in Lösung, nicht jedoch in gefrorenem Wasser). Diese Effekte, vor allem die beiden Temperaturänderungen, wurden als Kryoskopie (ΔT_{schm}) und Ebullioskopie (ΔT_{s}) zur Bestimmung von Molmassen eingesetzt; hier sind inzwischen andere Methoden verbreitet.

Im folgenden Versuch wird die Dampfdruckerniedrigung von *n*-Hexan nach Zugabe von Diphenylether gemessen, dieser Feststoff geht nicht in die Dampfphase über. Für die Messung wird – ergänzend zu den bereits beschriebenen Verfahren – die Blasenmethode verwendet. Ein Versuchsaufbau und seine Benutzung werden untenstehend beschrieben.

Ausführung

Chemikalien und Geräte

Wasser

n-Hexan

Diphenylether

Aufbau und Versuchsablauf

a) Dampfdruckmessung des reinen Lösungsmittels Ein Versuchskölbchen wird mittels einer Spritze etwa zur Hälfte mit *n*-Hexan befüllt. Das Kölbchen wird direkt neben der Quecksilberkugel am Thermometer befestigt; dieses wird mit dem Schliff in den Zweihalskolben eingesetzt. Dieser soll soviel destilliertes Wasser enthalten, daß das Kölbchen vollständig eintaucht. Dessen offenes Ende soll sich bei allen Versuchen im gleichen Abstand von der Wasseroberfläche befinden. Der Zweihalskolben ist über den zweiten Schliff mit der Vakuumpumpe (Abb. 1.35) zur Druckregulierung und -messung verbunden. Hahn 1 ist zunächst vollständig geöffnet und Hahn 2 geschlossen.

Das den Zweihalskolben umgebende Temperiergefäß (Thermostat) ist bis nahe dem Rand mit Leitungswasser gefüllt, der Thermostat wird in Betrieb genommen und die erste vorgegebene Temperatur am Thermostaten eingestellt. Die Vakuumpumpe wird angeschlossen. Bei Erreichen der ersten Meßtemperatur (fünf Minuten Temperaturkonstanz) wird Hahn 1 geschlossen und durch gezieltes Öffnen von Hahn 2 wird der Druck im Zweihalskolben so reguliert, daß dem Versuchskölbchen ein langsamer Strom von Gasbläschen entweicht (etwa 1 Bläschen pro Sekunde). Anschließend wird der Druck exakt so eingeregelt, daß sich ein Druckgleichgewicht zwischen Zweihalskolben und Probekölbchen einstellt („Blase bleibt im Kölbchen stecken“). Dann werden die genaue Temperatur am Thermometer und der Druck im Zweihalskolben abgelesen und notiert.

Weitere Messungen werden in der beschriebenen Weise und jeweils mit einem neu befüllten Probekölbchen bei den vorgegebenen Temperaturen durchgeführt.

Achtung: Bei jeder Temperaturerhöhung ist der Druck im Zweihalskolben kontinuierlich so nachzuregulieren, daß immer ein mäßiger Blasenstrom aus dem Versuchskolben entweicht. Andererseits darf der Druck im Zweihalskolben auch nie so groß werden, daß dadurch Wasser in das Probekölbchen gesaugt wird (Überschreitung des

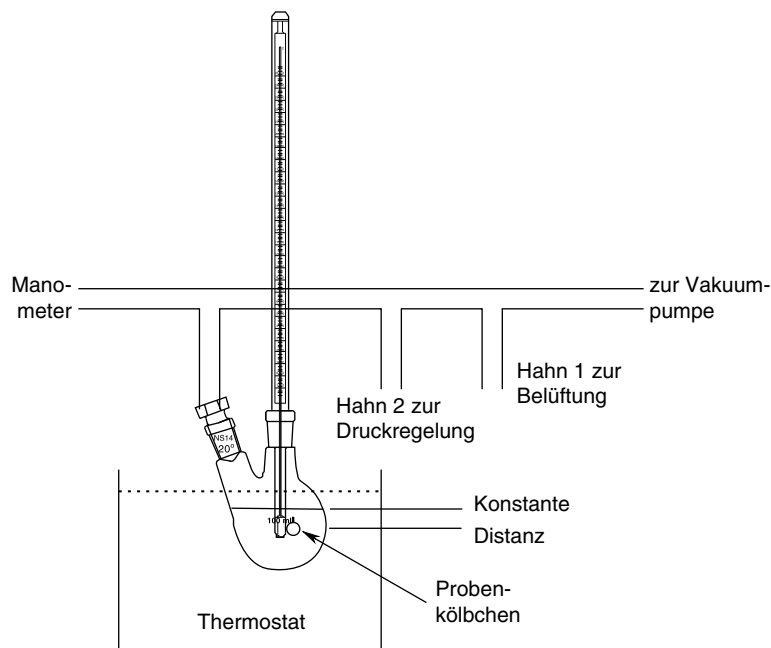


Abb. 1.35 Aufbau zur Messung des Dampfdruckes nach der Blasenmethode.

Gleichgewichtsdruckes). Wenn das doch der Fall ist, muß ein neues Kölbchen vorbereitet und in die Apparatur eingesetzt werden.

b) Dampfdruckmessung der Lösung Aus *n*-Hexan und Diphenylether wird eine Lösung bestimmter Konzentration (Stoffmengenbruch) hergestellt und der Dampfdruck wie oben (a) ermittelt. Für jede Messung wird ein neues Probekölbchen verwendet. Zum Abschluß von jedem Versuchsteil wird die Anlage durch Öffnen von Hahn 1 belüftet und das Thermometer mit dem Versuchskölbchen entnommen. Die benutzten Probekölbchen werden mittels Exsikkator entleert.

Zu den abgelesenen Drücken muß der hydrostatische Druck der Wassersäule über der Austrittsöffnung des Versuchskölbchens addiert werden!

Wasser und *n*-Hexan sind nicht mischbare Flüssigkeiten. Beide Stoffe bilden also unabhängig voneinander ihren eigenen Dampfdruck aus. Nahe am Gleichgewicht, also wenn nur noch ganz selten ein Bläschen aufsteigt, besteht die Gasphase aus *n*-Hexandampf und aus Wasserdampf.

Um den exakten Dampfdruck von *n*-Hexan zu erhalten, muß der Dampfdruck des Wassers vom Meßwert abgezogen werden!

Der jeweilige Dampfdruck von Wasser kann mit Hilfe der Antoine-Gleichung berechnet werden [1]:

$$\log p = 7,31549 - \frac{1794,88}{T - 34,764} \quad \text{mit } T/\text{K} \text{ und } p/\text{kPa} \quad (1.90)$$

Auswertung

1. Zusammenstellung der Meß- und Berechnungsergebnisse zur Messung mit Hexan in Form einer Tabelle
2. Graphische Darstellung der Funktion $\ln p = f(1/T)$
3. Ermittlung der molaren Verdampfungsenthalpie der Flüssigkeit für den untersuchten Temperaturbereich, Vergleich mit Literaturwerten
4. Zusammenstellung der Meß- und Berechnungsergebnisse zur Messung von Hexan mit Diphenylether in Form einer Tabelle mit Berechnung der Aktivität und des Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels in der untersuchten Lösung
5. Graphische Darstellung des Dampfdruckes der Lösung und des reinen Lösungsmittels als Funktion der Temperatur
6. Diskussion der Ergebnisse und Fehlerbetrachtung

Die Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung nach der Blasenmethode ist nicht fehlerfrei. Welche spezielle Fehlerquelle tritt bei Messungen des Dampfdruckes von Lösungen auf und wie könnte diese gering gehalten werden?

Fragen und Anregungen

- Machen Sie sich bei der Vorbereitung mit folgenden Begriffen und Konzepten vertraut: Gleichgewichtssystem Flüssigkeit–Dampf, kolligative Eigenschaften, Dampfdruckerniedrigung, Möglichkeiten zur Bestimmung von Aktivitäten aus Dampfdruckmessungen, Raoult'sches Gesetz der Dampfdruckerniedrigung, Gültigkeitsbereich, Raoult'sche Grenzgerade
- Wie lautet die allgemeine Form der Gleichgewichtsbedingung in geschlossenen Systemen?
- Wie ist das chemische Potential definiert?
- Wie läßt sich die allgemeine Gleichgewichtsbedingung mit Hilfe des chemischen Potentials ausdrücken?
- Chlor siedet unter Normaldruck bei $T_s = -34,0\text{ °C}$ und hat eine spezifische Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{\text{verd.}} = 287,4\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. Auf welche Temperatur muß man eine Glasampulle mit Chlor wenigstens abkühlen, um sie bei einem aktuellen Luftdruck von 745 Torr gefahrlos öffnen zu können? (Der Druck in der Ampulle soll dazu ebenfalls 745 Torr betragen.)
- Wie lautet die thermodynamisch exakte Beziehung für den Dampfdruck von Lösungen nichtflüchtiger Stoffe 2 in einem flüchtigen Lösungsmittel 1? Bei welchen Bedingungen gilt diese Beziehung?
- Wie lautet das Raoult'sche Gesetz der Dampfdruckerniedrigung? Für welche Bedingungen gilt es?
- Wieso gibt es keine Dampfdruckerhöhung?
- Leiten Sie eine Formel zur Umrechnung der Konzentration (**M**) eines gelösten Stoffes in den Stoffmengenbruch ab, dabei sollen keine Näherungen gemacht werden!
- Sie haben sich bei der Herstellung einer Lösung einer bestimmten Konzentration die Masse des Lösungsmittels gemerkt, vereinfacht das die Rechnung?

64 | 1 Thermodynamik

- In einem Exsikkator befinden sich zwei Bechergläser. In das erste Becherglas wurden 2 g Magnesiumchlorid und 50 g Wasser gegeben, in das zweite 2 g Saccharose und 50 g Wasser. Das Wasser hat über beiden Lösungen zunächst einen unterschiedlichen Dampfdruck, welcher sich jedoch nach und nach über den Gasraum angleichen wird. Wieviel Wasser befindet sich nach Einstellung des Gleichgewichtes in jedem der Bechergläser? (Das Volumen des Gasraumes kann vernachlässigt werden.)

Literatur

- 1 (1987). Special Data Evaluation Project, Thermodynamics Research Center, Texas A&M University System, College Station, TX.

Weiterführende Literatur

- Wedler, G. und Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.

Versuch 1.17 Partielles molares Volumen**Aufgabenstellung**

Partielle molare Volumina der Komponenten in einer binären Mischung aus Wasser und einer damit vollständig mischbaren organischen Flüssigkeit (z. B. Ethanol, *n*-Propanol, Isopropanol, Aceton o. Ä.) werden bestimmt.

Grundlagen

Reale Mischungen von Stoffen verhalten sich häufig nicht-ideal, d. h. ihre Eigenschaften wie Volumen weichen von den im idealen, d. h. wechselwirkungsfreien, Fall erwarteten Eigenschaften, insbesondere deren zahlenmäßigen Werten, ab. Je nach bestehenden Wechselwirkungen zwischen gleichartigen und unterschiedlichen Teilchen (anziehend oder abstoßend) ist das reale Volumen der Mischung größer oder kleiner als das für den Idealfall erwartete Volumen. Den in einer Mischung auf eine Komponente entfallenden Volumenanteil bezeichnet man als das partielle molare Volumen.

Ausführung**Chemikalien und Geräte**

Pyknometer (Abb. 1.36)
Probeflaschen 50 mL
Bürette
Thermostat
Analysenwaage
Wasser
Organische Flüssigkeit



Abb. 1.36 Pycnometer.

Versuchsablauf

Zur Versuchsvorbereitung berechnet man die Volumina der Einzelkomponenten für die Mischungen. Dafür nötige Werte der Dichte sind für Wasser in Tab. 1.1 zusammengestellt:

Für die organischen Komponenten kann die Dichte $\rho/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ mit folgender Gleichung berechnet werden, Daten finden sich in Tab. 1.2:

$$\rho = \frac{A \cdot M}{B \left(1 + \left(1 - \frac{T}{C} \right)^D \right)} \quad (1.91)$$

Das Volumen des Pycnometers wird vorab gravimetrisch mit Wasser bestimmt, die herrschende Temperatur wird dazu notiert. Bitte darauf achten, daß keine Luftblasen eingeschlossen werden.

In den Probeflaschen werden mit Hilfe einer Waage zuerst Wasser aus der Bürette, dann die organische Probe in Mengen eingefüllt, daß sich 25 g der Mischung mit Molenbrüchen der organischen Komponente $x = 0,1; 0,2; 0,3 \dots 0,9$ ergeben. Die

Tab. 1.1 Dichte von Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

$T/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
20	0,998 202
21	0,997 991
22	0,997 769
23	0,997 537
24	0,997 295
25	0,997 043

Quelle: Daten von [1].

Tab. 1.2 Daten zur Berechnung der Dichte organischer Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen.

Faktoren in Gl. (1.91)	Aceton	Ethanol	Isopropanol	n-Propanol
<i>A</i>	1,2298	1,6480	1,1800	1,2350
<i>B</i>	$2,5760 \cdot 10^{-1}$	$2,7627 \cdot 10^{-1}$	$2,6475 \cdot 10^{-1}$	$2,7136 \cdot 10^{-1}$
<i>C</i>	$5,0820 \cdot 10^2$	$5,1392 \cdot 10^2$	$5,0831 \cdot 10^2$	$5,3678 \cdot 10^2$
<i>D</i>	$2,9903 \cdot 10^{-1}$	$2,3310 \cdot 10^{-1}$	$2,4300 \cdot 10^{-1}$	$2,4000 \cdot 10^{-1}$
<i>M</i>	58,077	46,067	60,093	60,093

Quelle: Daten von [1].

Berechnung der benötigten Massen sollte zweckmäßig bereits bei der Versuchsvorbereitung erfolgen. Die Massen der beiden Komponenten werden für die Auswertung notiert. Die Probeflaschen werden zur gleichmäßigen Durchmischung gut geschüttelt. Die Dichte der Mischung wird zweimal (zur Mittelwertbildung) mit dem Pyknometer bestimmt.

Zur Sicherstellung gleichmäßiger Temperatur in den Proben sind ca. 20 min Verweilzeit im Thermostaten zweckmäßig. Massebestimmungen sind auf 0,1 mg genau durchzuführen.

Auswertung

Alle berechneten und gemessenen auf vier Nachkommastellen gerundeten Werte sind in einer Tabelle darzustellen. Die tatsächlichen Molenbrüche (sie werden ggf. geringfügig von den Zielgrößen 0,1; 0,2 ... abweichen), die Dichten der Mischungen und das ermittelte tatsächliche Volumen des Pyknometers sind zusammenzustellen.

Mittlere molare Volumina \bar{V} , mittlere molare Mischungsvolumina $\Delta_{\text{misch}}\bar{V}$, partielle molare Mischungsvolumina $\Delta_{\text{misch}}\bar{V}_A$ und $\Delta_{\text{misch}}\bar{V}_B$ sowie schließlich die partiellen molaren Volumina V_A und V_B sind zu berechnen.

Für drei selbstgewählte Molenbrüche ist ein analytischer Ausdruck nach

$$\Delta_{\text{misch}}\bar{V} = \Delta_{\text{misch}}\bar{V}(x_B) \quad (1.92)$$

zu formulieren. Vergleichen Sie die daraus berechneten partiellen molaren Größen $\Delta_{\text{misch}}\bar{V}_A$ und $\Delta_{\text{misch}}\bar{V}_B$ sowie V_A und V_B mit den graphisch ermittelten Werten.

Literatur

- 1 Rauscher, K., Voigt, J., Wilke, K.-Th. und Friebe, R. (2000). *Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis*, 10. Aufl. Thun und Frankfurt am Main: Verlag Harri Deutsch.

Weiterführende Literatur

- Schulze, M. und Seidel, P. (2018). *Verdampfungsgleichgewicht und Dampfdruck*. Wiesbaden: Springer Spektrum.
- Wedler, G. und Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.

Versuch 1.18 Mischungslücke

Aufgabenstellung

Bestimmung der Mischungslücke einer binären Mischung aus Phenol und Wasser

Grundlagen

Binäre Mischungen können bei bestimmten Bedingungen (Temperatur, Zusammensetzung) Entmischung zeigen, dabei kommt es zur Trennung in verschiedene Phasen. Im System Wasser/Phenol ist diese Entmischung durch Bildung einer bläulich-trüben Emulsion leicht zu beobachten. Kühlt man eine erwärmte klare Mischung ab, so kann die Entmischungstemperatur als die Temperatur des Gemisches festgestellt werden.

Ausführung

Chemikalien und Geräte

Becherglas mit Einsatz
Probengläser
Magnetrührer
Schliffthermometer

Aufbau

Man verwendet einen Einsatz für 10 Probengläser, der auf ein passendes Becherglas aufgesetzt wird (Abb. 1.37). In eines der Probengläser, das mit Wasser gefüllt ist, ist ein Schliffthermometer eingesetzt und mit einem Schliffklammer gesichert. Die übrigen Gläser enthalten Phenol-Wasser-Mischungen mit einem Phenolanteil von 1/12 bis 9/12 (bezogen auf die Einwaage) und sind mit Schliffstopfen verschlossen. Das Becherglas ist während des Versuchs so hoch mit Wasser gefüllt, daß die Proben vollständig eingetaucht sind. Man bewahrt den fertig aufgebauten Versuch immer im Dunkeln auf. Warum?

Versuchsablauf

Das Becherglas mit Einsatz wird zu Versuchsbeginn auf einem Magnetrührer mit Heizplatte auf ca. 75–80 °C gebracht. Die einzelnen Probengläser werden dann vorsichtig herausgenommen (Vorsicht heiß!!!) und so lange geschüttelt, bis sie klar und homogen sind.

Dann läßt man den Aufbau unter Rühren zunächst langsam und unterhalb von 45 °C schneller (Austausch des Wassers gegen kaltes Wasser oder Eis in kleinen Portionen) abkühlen. Man notiert die Temperatur, bei der die jeweilige Probe eine milchige, bläuliche Trübung zeigt, die dann schnell in eine weiße, dicke Suspension umschlägt. Am Ende ist es erforderlich, mit Eiswasser zu kühlen.

Auswertung

Die Entmischungstemperatur wird gegen Gew.% und Molenbruch von Phenol in getrennten Diagrammen aufgetragen. Gleichzeitig sollen die Literaturwerte in das Diagramm zum Vergleich eingetragen werden. Die Diagramme sind zu diskutieren.

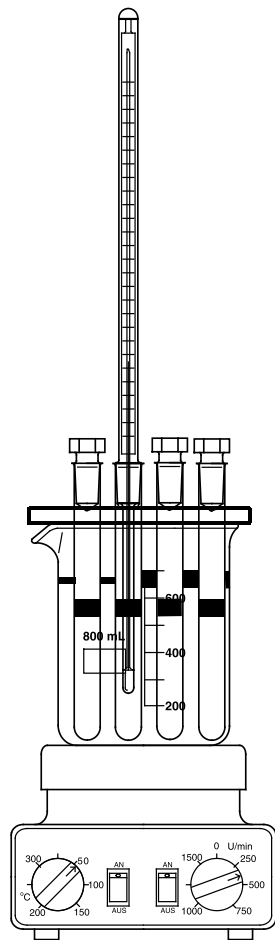


Abb. 1.37 Versuchsaufbau zur Mischungslücke (Schliffklammern nicht eingezeichnet).

Außerdem zeichnen Sie bitte eine Konode bei der Temperatur $T = 40\text{ °C}$ ein und geben im Protokoll die Zusammensetzungen der beiden Phasen bei dieser Entmischungstemperatur an.

Fragen und Anregungen

Informieren Sie sich vor Versuchsbeginn über die gesundheitsschädlichen Eigenschaften von Phenol und dessen Abbauprodukte. Geben Sie im Protokoll an, wie groß der MAK-Wert von Phenol ist.

Weiterführende Literatur

Wedler, G. und Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.

Versuch 1.19 Siedediagramm

Aufgabenstellung

Messung von Siedekurven binärer Stoffgemische: Es sollen die Siedediagramme der folgenden Zweikomponentensysteme erstellt werden:

- Ideale Mischung: Gemisch aus Wasser und Methanol
- Azeotrope Mischungen: Gemisch aus Chloroform und Aceton (Maximum)
- Gemisch aus Ethanol und Cyclohexan (Minimum)

Grundlagen

Die Siedetemperatur einer Stoffmischung ist von Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen abhängig. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung kommt es dabei zu charakteristischen Veränderungen der Siedetemperatur.

In diesem Versuch soll durch Aufnahme der Siedekurven von Gemischen aus zwei Flüssigkeiten das Verhalten binärer Zweikomponentensysteme untersucht werden. Ideales und nicht-ideales Verhalten von Mischungen können dabei verglichen werden.

Ausführung

Chemikalien und Geräte

100 mL Dreihalskolben
Rückflußkühler
50 mL Tropftrichter
Thermometer
Meßzylinder
Heizpilz
Aceton
Chloroform
Cyclohexan
Ethanol
Methanol
Wasser
Siedesteinchen

Aufbau und Versuchsablauf

Aus einem 100 mL-Dreihalskolben, auf dessen linkem Schliff (der mit dem mittleren Schliff einen größeren Winkel bildet) ein Thermometer, auf dessen mittlerem Schliff ein Tropftrichter und auf dessen rechtem Schliff ein Rückflußkühler steckt, wird die Meßapparatur montiert und spannungsfrei mit mehreren Stativklammern im Abzug montiert. Das Thermometer muß mit einer Schliffklammer gesichert werden, keinesfalls darf die Apparatur hermetisch durch einen Stopfen auf dem Kühler verschlossen werden. Die Anordnung muß so hoch montiert werden, daß der Heizpilz zwanglos nach unten entfernt werden kann. Alle Schliffe müssen gefettet werden.

70 | 1 Thermodynamik

Arbeiten stets unter einem Abzug durchführen, da die Substanzen brennbar und giftig sind (allerdings sollte man nicht vor Begeisterung den Kopf in den Abzug stecken). Chloroform wirkt stark narkotisch. Außerdem ist darauf zu achten, daß der Rückflußkühler stets in Betrieb ist, da sonst ein Teil der Flüssigkeiten entweicht und dadurch die Meßergebnisse verfälscht werden.

Man füllt 40 mL eines Stoffes A in den 100 mL Dreihalskolben und einige Siedesteinchen, da sonst ein Siedeverzug einsetzen kann. Dann füllt man 40 mL des Stoffes B in den Tropftrichter, heizt mit dem Heizpilz den Stoff A bis zum leichten Sieden auf und liest die Siedetemperatur ab. Danach gibt man 4 mL des Stoffes B durch den Tropftrichter hinzu, bringt das Gemisch zum Sieden und wiederholt die Messung. Dieser Vorgang wird noch dreimal mit 4 mL-Portionen und dreimal mit 8 mL-Portionen durchgeführt.

Den zweiten Teil des Siedediagramms erhält man, indem man analog zu 40 mL des Stoffes B den Stoff A zugibt.

Wegen des beträchtlichen Unterschiedes der Siedepunkte von Methanol und Wasser ist vor allem bei der Zugabe von kleinen Mengen von Methanol zu siedendem Wasser darauf zu achten, daß im Tropftrichter keine Möglichkeit des seitlichen Druckausgleichs besteht. Selbstverständlich darf der Tropftrichter in der Einfüllöffnung nicht verstöpselt werden.

Auswertung

Man trägt die Siedetemperatur der Mischungen AB auf der Ordinate und den Molenbruch auf der Abszisse auf. Der Molenbruch ist ein Konzentrationsmaß, das vorwiegend für die Angabe der Zusammensetzung von Nichtelektrolyten verwendet wird. Der Molenbruch $x(A)$ (oder x_A) des Stoffes A in einer Mischung ist bestimmt durch den Quotienten

$$x_A = \frac{\text{Molzahl des Stoffes A in der Mischung}}{\text{Gesamt molzahl aller Stoffe in der Mischung}} \quad (1.93)$$

und

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots} \quad (1.94)$$

mit n_A, n_B, \dots als Molzahlen der Mischungskomponenten A, B ...

Die Summe der Molenbrüche aller Mischungen ergibt eins. Die Zahlenwerte der Molenbrüche liegen zwischen 0 und 1. Die Molzahl eines Stoffes berechnet sich zu

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} \quad (1.95)$$

mit m_A = Masse des Stoffes A und M_A = Molekulargewicht des Stoffes A

Außerdem gilt

$$m_A = V_A \cdot \rho_A$$

V_A : Volumen des Stoffes A in cm^3

ρ_A : Dichte des Stoffes A in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Zeichnen Sie Literaturwerte in das Diagramm ein und vergleichen Sie mit den Versuchsergebnissen.

Schließlich sollte man im Protokoll berücksichtigen, wodurch sich ideales und nicht-ideales Verhalten von binären Mischungen erklären läßt. Diskutieren Sie dabei zwischenmolekulare Kräfte und Wechselwirkungen.

Weiterführende Literatur

Wedler, G. und Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.

1.2 Fortgeschrittene Versuche

Versuch 1.20 Umwandlungstemperaturen von Feststoffen

Aufgabenstellung

Die Umwandlungstemperatur des Natriumsulfatdekahydrates ist zu bestimmen.

Grundlagen

Viele Feststoffe existieren in mehr als kristallinen Form (Polymorphismus). Diese Varianten sind meist nicht bei allen Temperaturen stabil. Bei bestimmten Temperaturen, den Umwandlungstemperaturen, koexistieren zwei Formen. Solche Umwandlungen sind nicht auf polymorphe Substanzen beschränkt, sie finden sich auch bei anderen Stoffen, wie z. B. Salzhhydraten. Hier ist bei einer gegebenen Temperatur nur eines von mehreren Salzhhydraten stabil. Wenn Natriumsulfatdekahydrat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Glaubersalz) auf $T > 32,4\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt wird, zerfällt es in wasserfreies Na_2SO_4 und eine mit diesem Salz gesättigte wäßrige Lösung. Kühlt man diese Mischung ab, nimmt das wasserfreie Salz Wasser auf und bildet das Dekahydrat zurück. Ähnliche Vorgänge können mit anderen Salzhhydraten wie denen des Natriumkarbonats beobachtet werden.

Ausführung

Chemikalien und Geräte

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Paraffin

Reagenzglas

Wasserbad mit Heizplatte

Thermometer (Abb. 1.38)

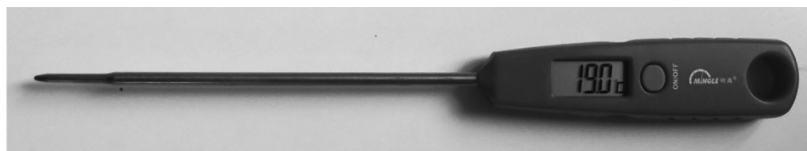


Abb. 1.38 Geeignetes Digitalthermometer.

Aufbau

Etwas Salz wird in ein Reagenzglas gegeben, zur Bildung einer homogenen Mischung werden ein paar Tropfen Paraffinöl zugegeben. Das Thermometer wird eingetaucht, es dient zugleich als Rührer.

Versuchsablauf

Das Reagenzglas wird im Wasserbad vorsichtig erwärmt, die in der vorsichtig gerührten Mischung herrschende Temperatur wird im Minutenabstand 15 min lang gemessen. Die Heizplatte wird abgeschaltet, bei der nun eintretenden Abkühlung wird wiederum die in der Mischung herrschende Temperatur im Minutenabstand 15 min lang gemessen

Auswertung

Die beim Erwärmen und Abkühlen gemessenen Temperaturen werden über der Zeit aufgetragen, typische Verläufe zeigt Abb. 1.39.

Die Temperatur im horizontalen Abschnitt ist die gesuchte Umwandlungstemperatur.

Fragen und Anregungen

Würde die Messung einer der beiden Kurven ausreichen?

Weiterführende Literatur

Viswanathan, B. und Raghavan, P.S. (2012). *Practical Physical Chemistry*. New Delhi: Viva Books.

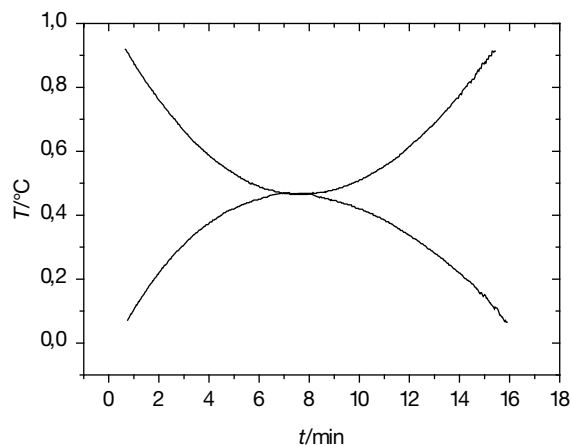


Abb. 1.39 Typische Temperatur-Zeit-Kurven.

Versuch 1.21 Messung der Oberflächenspannung

Aufgabenstellung

Aus der Messung der Oberflächenspannung von Wasser als Funktion der Temperatur im Bereich 20 bis 80 °C sind die kritische Temperatur T_k , die Oberflächenspannung bei 15 °C und der Assoziationsgrad b jeweils für Wasser zu ermitteln.

Grundlagen

Die zwischen neutralen Molekülen wirkenden van-der-Waals-Kräfte nehmen mit der Entfernung zwischen ihnen rasch ab (vgl. Morse-Potential), sie sind daher in einer kondensierten Phase (Flüssigkeit und Festkörper) viel wirksamer als in der Gasphase. Eine unmittelbare Konsequenz ist die Notwendigkeit der Energiezufuhr für die Verdampfung (Verdampfungsenthalpie). Mit wachsender Zahl der unmittelbaren Nachbarn steigt für ein Teilchen die Stärke dieser Wechselwirkung. Daher ist ein Teilchen an der Oberfläche, wo es in vereinfachter Anschauung nur die Hälfte der Nachbarn im Vergleich zum Phaseninneren hat, wesentlich schwächer gebunden. Um ein Teilchen aus dem Phaseninneren an die Oberfläche – hier die Grenzfläche zur Gas- oder Dampfphase – zu bringen, muß Energie zugeführt werden. Der Transport von mehr Teilchen an die Phasengrenze erfordert mehr Energie. Dies wird bedeutsam, wenn die Oberfläche vergrößert wird, wenn z. B. von einer glatten Oberfläche zu immer kleineren Tröpfchen übergegangen wird. Diese Arbeit wird auf die Fläche bezogen spezifische Oberflächenenergie genannt ε .

$$\varepsilon = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{Oberflächenzunahme}} = \frac{W}{\Delta A} \quad (1.96)$$

Dies ist auch die Ursache für das Bestreben einer Flüssigkeit, die Oberfläche (in Relation zum Volumen) möglichst klein zu halten (Kugelform). Mit dem gängigen Begriff der Oberflächenspannung kann dieses Phänomen anschaulich beschrieben werden, für sie ist als Symbol σ üblich; es gilt $\varepsilon = \sigma$.

Mit steigender Temperatur nimmt die Oberflächenspannung meist linear ab:

$$\sigma(T) = k(T_k - T) \quad (1.97)$$

mit der kritischen Temperatur T_k , bei der die Oberflächenspannung gleich null wird. k ist eine stoffspezifische Konstante. Anschaulich läßt sich dieser Zusammenhang verstehen: Mit steigender Temperatur steigt die kinetische Energie der Teilchen, ihr Transfer an die Phasengrenze erfordert weniger Energiezufuhr. Bei T_k ist die mittlere kinetische Energie der Teilchen so hoch, daß für diesen Transfer keine Energiezufuhr mehr nötig ist. Das Konzept Oberfläche verliert seinen Sinn, dies kann experimentell mit dem Verschwinden des Flüssigkeitsmeniskus leicht verifiziert werden.

Zum Vergleich sind Oberflächen mit gleichen Teilchenzahlen zweckmäßig. Mit der Dichte ρ und der Molmasse M ergibt sich das Molvolumen

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (1.98)$$

74 | 1 Thermodynamik

Nimmt man das Volumen als würfelförmig an, hat eine Seitenfläche den Wert $A = V^{2/3}$, in dieser Fläche befinden sich $(N_L)^{2/3}$ (d. h. $7,13 \cdot 10^{15}$) Teilchen. Bei Oberflächenvergrößerung um $V^{2/3}$ wird die gleiche Zahl von Teilchen an die Oberfläche gebracht, die nötige Arbeit läßt sich berechnen als

$$W = \sigma \cdot \Delta A = \sigma \cdot V^{2/3} = \sigma_M \quad (1.99)$$

σ_M ist die molare Oberflächenspannung. Sie bezeichnet die Energie (Arbeit), die zum Transfer von $7,13 \cdot 10^{15}$ Teilchen an die Oberfläche erforderlich ist. Zusammengefaßt ergibt sich

$$\sigma_m(T) = \sigma(T) \cdot V^{2/3} = \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} \cdot k \cdot (T_k - T) = a \cdot (T_k - T) \quad (1.100)$$

mit

$$a = k \cdot \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} \quad (1.101)$$

Nach der Regel von Eötvös ist $a \sim 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; dies spiegelt die Ähnlichkeit der Zwischenteilchenkräfte für viele unterschiedliche Substanzen wider. Kleinere Werte von a weisen auf weniger Teilchen hin bzw. zeigen Assoziation von Teilchen an. Damit ist der Assoziationsgrad b zugänglich. Nimmt man an, das in einem solchen Assoziat b Teilchen vereint sind, folgt eine effektive Molmasse von $b \cdot M$, das Molvolumen ist nun $V_m = (b \cdot M)/\sigma$. Die molare Oberflächenspannung ist nun

$$\sigma_m(T) = \sigma(T) \cdot \left(\frac{b \cdot M}{\rho}\right)^{2/3} = a \cdot (T_k - T) \quad (1.102)$$

In Unkenntnis dieser Assoziation hätte man mit einer „falschen“ Molmasse M gerechnet einen anderen Wert von a als a' erhalten:

$$\sigma_m(T) = \sigma(T) \cdot \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} = a' \cdot (T_k - T) \quad (1.103)$$

Aus dem Vergleich von Gln. (1.102) und (1.103) mit a nach der Regel von Eötvös ist b zugänglich:

$$b = \left(\frac{a}{a'}\right)^{3/2} = \left(\frac{2,1 \cdot 10^{-7}}{a'}\right)^{3/2} \quad (1.104)$$

Von den verschiedenen Methoden zur Messung der Oberflächenspannung wird die experimentell besonders einfache Blasenmethode benutzt. Bei ihr wird aus einer dünnen Kapillare mit kleinem Innendurchmesser eine Luftblase in die Flüssigkeit gedrückt. Der Druck p_σ in der Blase hängt von der Oberflächenspannung und dem Blasenradius r ab:

$$p_\sigma = \frac{2\sigma}{r} \quad (1.105)$$

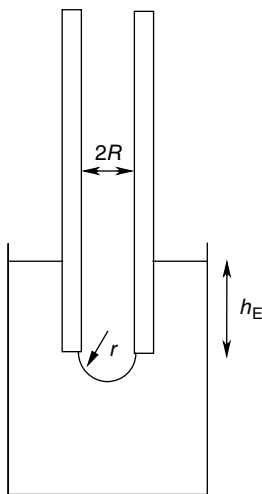


Abb. 1.40 Schema zur Blasendruckmethode.

Bei der Blasenbildung verändert sich der Blasenradius vom Mindestwert des Kapillarradius R zu Beginn bis zu einem Maximalwert bei der Blasenablösung. Dieser Wert entspricht dem hydrostatischen Wasserdruck p_w , der auf die Blase einwirkt. Der in der Kapillare nötige Luftdruck zur Blasenablösung ergibt sich als:

$$p = p_\sigma + p_w = \frac{2\sigma}{r} + \rho_w g h_E \quad (1.106)$$

mit der Eintauchtiefe der Kapillare h_E , der Wasserdichte ρ_w . Schematisch zeigt Abb. 1.40 die Situation:

Falls der Luftdruck p mit einem wassergefüllten U-Rohrmanometer gemessen wird, ergibt sich mit der Höhendifferenz der Menisken in den beiden Schenkeln des Manometers Δh

$$p = \rho_w g \Delta h \quad (1.107)$$

Die Oberflächenspannung ergibt sich zu

$$\sigma = \frac{R \cdot g \cdot \rho_w}{2} (\Delta h - h_E) \quad (1.108)$$

Ausführung

Chemikalien und Geräte

Meßaufbau nach Abb. 1.41

Wasser

Aufbau

Den Versuchsaufbau zeigt Abb. 1.41.

Versuchsablauf

Bei geschlossenem Hahn wird mit dem Blasebalg ein leichter Überdruck im Druckreservoir erzeugt. Nun wird der Hahn vorsichtig geöffnet, bis die Wassersäule im

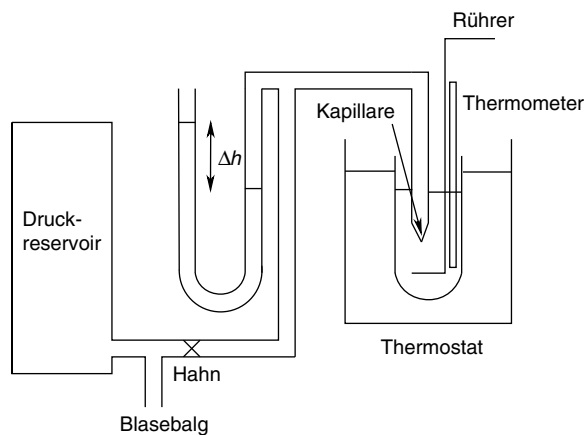


Abb. 1.41 Versuchsaufbau zur Blasendruckmethode.

U-Rohrmanometer steigt. Wenn der Maximaldruck p_m erreicht ist, löst sich die Gasblase ab, danach fallen Druck und Höhendifferenz wieder ab. Der Hahn wird so eingestellt, daß sich ein ständiges Steigen und Fallen der Wassersäule ergibt. Während der Messung wird, wiederholt gerührt, um im Einsatz gleichmäßige Temperatur sicherzustellen. Bei zehn Temperaturwerten zwischen 20 und 80 °C werden jeweils zwei Ablesungen der oberen und unteren Meniskushöhe vorgenommen, die Eintauchtiefe h_E wird vor Meßbeginn ermittelt.

Auswertung

Zweckmäßig werden die bei den verschiedenen Temperaturen ermittelten Werte der Meniskushöhen in einer Tabelle zusammengestellt, aus dem Mittelwert der Höhendifferenzen wird unter Einbeziehung der Eintauchtiefe h_E σ berechnet. Aus der Auftragung von σ über T kann über die gefundene Steigung die Konstante k (s. o.) ermittelt werden. Der Achsenabschnitt auf der Temperaturachse liefert die kritische Temperatur, nach Gl. (1.97) kann σ bei $T = 15$ °C berechnet werden, b kann nach Gl. (1.104) bestimmt werden.

Fragen und Anregungen

Machen Sie sich zur Versuchsvorbereitung mit den folgenden Begriffen und Konzepten vertraut: Was geschieht bei der kritischen Temperatur? Welchen Wert hat die kritische Temperatur von Wasser? Gibt es einen Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Temperatur?

Weiterführende Literatur

Wedler, G. und Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.

Wolf, G. und Schneider, W. (1978). *Lehrwerk Chemie Arbeitsbuch 4 Chemische Thermodynamik*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

Versuch 1.22 Verteilungsgleichgewichte

Aufgabenstellung

Das Verteilungsgleichgewicht eines Farbstoffes zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Stoffen wird charakterisiert.

Grundlagen

In einem Dreistoff-/Dreikomponentensystem bestehend aus zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten 1 und 2 und einer dritten in beiden Flüssigkeiten löslichen Substanz A besteht ein Verteilungsgleichgewicht, das die Verteilung von A in den beiden Flüssigkeiten 1 und 2 beschreibt. Die Gleichgewichtsbedingung kann mit den chemischen Potentialen beschrieben werden:

$$\mu_A^1 = \mu_A^2 \quad (1.109)$$

Die chemischen Potentiale können in Abhängigkeit von der Konzentration von A angegeben werden:

$$\mu_A^{0,1} + RT \ln a_A^1 = \mu_A^{0,2} + RT \ln a_A^2 \quad (1.110)$$

Umgestellt und nach den Aktivitäten aufgelöst folgt

$$\ln a_A^2 - \ln a_A^1 = \frac{\mu_A^{0,1} - \mu_A^{0,2}}{RT} \quad (1.111)$$

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur sind die Standardpotentiale ebenfalls konstant, die rechte Seite der Gleichung kann zu einer Konstante K_c zusammengefaßt werden. Sie wird als Nernst'scher Verteilungskoeffizient bezeichnet. Gleichung (1.112) ist das Nernst'sche Verteilungsgesetz:

$$\ln a_A^2 - \ln a_A^1 = K_c \quad (1.112)$$

Ausführung

Chemikalien und Geräte

Sudanrot-II oder Sudanrot-III oder Sudanrot-IV (Abb. 1.42)

n-Heptan

Acetonitril

Scheidetrichter 100 mL

10 Maßkolben 10 mL

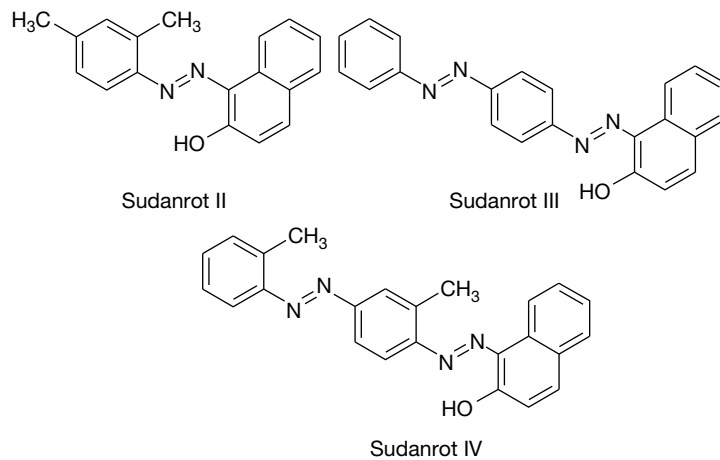
UV-Vis-Spektrometer

Küvetten

Aufbau und Versuchsablauf

Der Versuch zur Bestimmung des Verteilungsgleichgewichtes kann mit drei unterschiedlichen Farbstoff-Lösungsmittel-Kombinationen durchgeführt werden:

78 | 1 Thermodynamik

**Abb. 1.42** Farbstoffe der Sudanrot-Gruppe.

1. Sudanrot-II/*n*-Heptan/Acetonitril
2. Sudanrot-III/*n*-Heptan/Acetonitril
3. Sudanrot-IV/*n*-Heptan/Acetonitril

Für die drei Versuchsvarianten gilt:

- Zuerst wird ein Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich $400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ (Schrittweite 10 nm) aufgenommen.
- Daran schließt sich die Aufnahme der Konzentrationsvergleichskurve bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums an.
- Im dritten Schritt erfolgt dann die Extraktion und damit die Bestimmung des Verteilungsgleichgewichtes.

Zur Durchführung der einzelnen Versuchsabschnitte wird für die gewählte Farbstoff-Lösungsmittel-Kombination zunächst eine Stammlösung mit 2 mg Farbstoff in 100 mL *n*-Heptan (vorgesättigt mit Acetonitril) hergestellt. Dazu werden die bereitstehenden Lösungen entsprechend verdünnt.

Zur Aufnahme der Konzentrationsvergleichskurve wird von dieser Farbstoff-Stammlösung (2 mg/100 mL) ausgegangen. Als Lösungs- (bzw. Verdünnungs-)mittel dient ebenfalls *n*-Heptan (vorgesättigt mit Acetonitril). Aus der Stammlösung werden durch Verdünnen die folgenden Vergleichslösungen (Tab. 1.3) hergestellt.

Die angegebenen Mengen an Stammlösung und *n*-Heptan werden mittels zweier Büretten genau abgemessen und in 10 mL Maßkölbchen vermischt. Mit der Lösung mittlerer Konzentration (1,0 mg/100 mL) bestimmt man mit dem Spektralphotometer die für den betreffenden Farbstoff optimale Wellenlänge (Absorptionsmaximum). Als Vergleich (Referenz, je nach Art des benutzten UV-Vis-Spektrometers vom 1- oder 2-Kanaltyp) wird eine Vergleichsküvette gefüllt mit *n*-Heptan, gesättigt mit Acetonitril, verwendet. Die Aufnahme erfolgt zwischen 400 und 700 nm in Schritten von 10 nm. Die optimale Wellenlänge findet man beim Maximum der durch den Farbstoff verursachten Extinktion. Bei dieser Wellenlänge wird dann die

Tab. 1.3 Zusammensetzung der für die Konzentrationsvergleichskurve benutzten Lösungen.

Stammlösung in mL	<i>n</i> -Heptan in mL	Konzentration in mg/100 mL
10	0	2,0
9	1	1,8
8	2	1,6
7	3	1,4
6	4	1,2
5	5	1,0
4	6	0,8
3	7	0,6
2	8	0,4
1	9	0,2

gesamte Konzentrationsvergleichskurve aufgenommen. Für die Extraktion wird die eigene Farbstoff-Stammlösung (vorgesättigt mit Acetonitril) genutzt.

Man extrahiert in einem Scheidetrichter:

- 30 mL Farbstoff-Lösung einmal mit 30 mL (vorgesättigtem) Acetonitril
- 30 mL Farbstoff-Lösung dreimal mit jeweils 10 mL (vorgesättigtem) Acetonitril
- 30 mL Farbstoff-Lösung fünfmal mit jeweils 6 mL (vorgesättigtem) Acetonitril

Anschließend wird von den Farbstoff-/*n*-Heptan-Lösungen die Absorption gemessen und die Konzentration bestimmt.

Hinweis zum Umgang mit Lösungsmitteln

- Beim Umgang mit den zu verwendenden Lösungsmitteln und Lösungen ist unbedingt eine Schutzbrille zu tragen.
- Die Lösungen sind nach Beendigung der Messungen jeweils getrennt in dafür bereitstehende Rückstandsflaschen zu füllen, damit sie wieder aufgearbeitet werden können.
- Alle benutzten Glasgeräte sind mit *n*-Heptan zu spülen und werden zum Trocknen in den Abzug gelegt.

Auswertung

1. Darstellung der Absorptionsspektrums des Farbstoffes im Lösungsmittel (*n*-Heptan) mit zugehöriger tabellarischer Zusammenstellung der Meßwerte; Ermittlung einer für die Konzentrationsbestimmungen zweckmäßigen Wellenlänge.
2. Darstellung der Vergleichskurve $A = A(c_{\text{Farbstoff}})$ mit zugehöriger tabellarischer Zusammenstellung der Meßwerte.
3. Meßwerte und zugehörige Konzentrationen der Lösungen im Lösungsmittel *n*-Heptan nach den drei Extraktions-Verfahrensweisen

80 | 1 Thermodynamik

4. Ermittlung des Verteilungskoeffizienten des Farbstoffes (B) zwischen Lösungsmittel (1) und Lösungsmittel (2) aus dem experimentellen Extraktionsergebnis mit gleichen Volumina beider Lösungsmittel.
5. Berechnung der im Lösungsmittel verbleibenden Farbstoffmasse nach der dreifach und fünffach wiederholten Extraktion und Vergleich mit den Werten aus den experimentellen Untersuchungen.

Fragen und Anregungen

Machen Sie sich bei der Versuchsvorbereitung mit folgenden Begriffen und Konzepten vertraut: Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln; Nernst'sches Verteilungsgesetz; Nernst'scher Verteilungskoeffizient.

Weiterführende Literatur

Wedler, G. und Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.

Wolf, G. und Schneider, W. (1978). *Lehrwerk Chemie Arbeitsbuch 4 Chemische Thermodynamik*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

Versuch 1.23 Messung von Adsorptionsisothermen**Aufgabenstellung**

Die Adsorption von Essigsäure an Aktivkohle wird untersucht:

- Die Adsorptionsisotherme von Essigsäure an Aktivkohle wird bestimmt.
- Die Anwendbarkeit der Adsorptionsisotherme nach Freundlich wird überprüft.
- Die Anwendbarkeit der Adsorptionsisotherme nach Langmuir wird überprüft.
- Die Reversibilität der Adsorption im System Essigsäure/Aktivkohle wird untersucht.

Grundlagen

In der Nähe von Phasengrenzen zwischen kondensierten Phasen weichen Eigenschaften oft von ihren Werten im Inneren der Phase ab.³⁾ Hauptursache dieser theoretisch wie praktisch wichtigen Tatsache sind die unterschiedlichen Wechselwirkungen, denen die Teilchen in der betreffenden Phase im Inneren und an der Phasengrenze unterliegen. Zu den auffälligsten Erscheinungen dieser Art gehört die Adsorption von Stoffen an Phasengrenzen. Im allgemeinsten Sinn versteht man darunter die Anreicherung eines Stoffes an einer beliebigen Grenzfläche. Zwischen Adsorbat und Grenzfläche wirken dabei unterschiedliche und verschieden starke Kräfte, die zwischen echten chemischen Bindungen (Chemisorption) einerseits und der mehr physikalischen Haftung (Adhäsion, Physisorption) variieren.

Bei der Physisorption wirken Dipol- oder van der Waals'sche Kräfte. Da Dipolwechselwirkungen orientiert sind, wird in weiterer Unterscheidung auch von pola-

³⁾ Dies wird in der englischen Sprache mit dem Wortpaar Interface und Interphase bezeichnet. Dazu gibt es leider kein deutsches Äquivalent.

risierter Adsorption gesprochen. Den zweiten Fall kann man als unpolare Adsorption bezeichnen.

Bei der Untersuchung der Adsorption sind ihre Stärke und die Geschwindigkeit, mit der der Adsorptionsgleichgewichtszustand erreicht wird, von Interesse. Bei einer umfassenden Betrachtung sind neben der Betrachtung von Art und Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens zudem Wechselwirkungen zwischen den Adsorbateilchen untereinander und mit der Umgebung zu berücksichtigen. Dies wird bei der hier untersuchten Adsorption von Molekülen aus der flüssigen Phase an einer Festkörperoberfläche deutlich: Die adsorptive Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche steht in Konkurrenz zur Wechselwirkung der Adsorbateilchen miteinander und mit den Lösungsmittelteilchen, zudem kann die adsorptive Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Grenzfläche sowie zwischen Lösungsmittelteilchen von Bedeutung sein.

Die naheliegendste Frage bei der Untersuchung von Adsorptionsgleichgewichten zielt auf die adsorbierte Menge in Abhängigkeit von weiteren Parametern ab. Bei Festkörpern als Adsorbens können die spezifische Oberfläche des festen Stoffes (üblich in m^2 pro Gramm Substanz), die Konzentration des Adsorbates in der Lösung (oder dem Partialdruck im Falle einer Adsorption aus der Gasphase) und die Temperatur wichtig sein.

Bei konstanter Temperatur T gilt daher allgemein für die adsorbierte Menge x :

$$x_{\text{ads},T} = f(c_{\text{Lösung}}) \quad \text{bzw.} \quad x_{\text{ads},T} = f(p_{\text{Gas}}) \quad (1.113)$$

Wegen der Zahl denkbarer Einflußgrößen und ihrer ausgeprägten Unterschiedlichkeit existiert keine einheitliche Theorie, die Adsorption allgemeingültig beschreibt. Vielmehr wurden empirische Beziehungen entwickelt, deren Gültigkeitsbereich meist beschränkt ist, die aber in zahlreichen praktischen Fällen eine gute Beschreibung der Verhältnisse gestatten.

Die einfachste, rein empirische Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes ist – in einem begrenzten mittleren Konzentrationsbereich – mit Hilfe der sog. Freundlich'schen Adsorptionsisotherme möglich:

$$\frac{x}{m} = a \cdot c^{\frac{1}{n}} \quad (1.114)$$

mit m als Masse des Adsorbens (die als Vereinfachung für die Oberfläche steht) und a und n als empirische Konstanten. x ist die gesamte, vom Adsorbens der Masse m im Gleichgewicht mit einer Lösung der Konzentration c adsorbierte Menge des gelösten Stoffes.

Mit der Freundlich'schen Adsorptionsisotherme ergibt eine Auftragung von x/m über c bei kleiner und mittlerer Konzentration eine Gerade ($1/n \approx 1$), die bei höheren Konzentrationen aber einem Sättigungswert zustrebt. Dies ist dann der Fall, wenn die gesamte adsorbierende Oberfläche vom Adsorbat bedeckt ist (dann ist $1/n \approx 0$). Die logarithmische Form der Freundlich'schen Gleichung ist

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log a + \frac{1}{n} \log c \quad (1.115)$$

82 | 1 Thermodynamik

Eine Auftragung von $\log x/m$ über $\log c$ ergibt eine Gerade, der Ordinatenabschnitt $\log a$ und deren Steigung $1/n$ ergibt.

Die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme geht von einer genaueren Beschreibung des Adsorbates aus:

$$\frac{x}{m} = \frac{a \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (1.116)$$

a und b sind wieder empirische Konstanten. Zugrunde liegt die Vorstellung, daß von der Oberfläche nur eine monomolekulare Adsorbatschicht gebunden werden kann. Bei der Physisorption wird allerdings oft eine multimolekulare Bedeckung gefunden. Im Falle einer Chemisorption aus der Gasphase oder einer Adsorption aus Lösungen ergibt sich dagegen oft tatsächlich nur eine monomolekulare Bedeckung. Dies macht sich dadurch bemerkbar, daß die adsorbierte Menge bei Steigerung der Konzentration des Adsorptivs in der Lösung einem Sättigungswert zustrebt, der dann erreicht ist, wenn die zur Verfügung stehende Oberfläche mit einer geschlossenen monomolekularen Adsorptionsschicht bedeckt ist. Die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme läßt sich sowohl aus kinetischen wie thermodynamischen Überlegungen ableiten; sie ergibt für praktische Zwecke ausreichende Darstellungsmöglichkeiten.

Für kleine Konzentrationen ($b \cdot c \ll 1$) kann Gl. (1.116) zu $x/m = a \cdot c$ vereinfacht werden, was einem anfänglich linearen Verlauf der Isotherme entspricht. Bei großen Konzentrationen ($b \cdot c \gg 1$) gilt dagegen $x/m = a/b$, hier liegt dann Sättigung vor.

Zur graphischen Darstellung der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme wird Gl. (1.116) umgestellt:

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{a \cdot c} + \frac{b}{a} \quad (1.117)$$

Beim Auftragen des Kehrwertes der von 1 g Adsorbens adsorbierten Menge gegen den Kehrwert der Konzentration müßte demnach eine Gerade resultieren. Wenn m bei allen Konzentrationen gleich ist, muß sich auch bei der Darstellung von $1/x$ gegen $1/c$ eine solche Gerade ergeben, deren Ordinatenabschnitt b/a und deren Steigung $1/a$ entspricht.

Bei Physisorption stellt sich ein reversibles Gleichgewicht ein. Wird daher die Konzentration in einer Lösung, mit der ein fester Körper im Adsorptionsgleichgewicht steht, durch Verdünnen erniedrigt, so wird vom adsorbierten Stoff soviel abgegeben, bis das Gleichgewicht mit der neuen Konzentration gemäß der Adsorptionsisotherme wieder erreicht ist.

Ausführung

Chemikalien und Geräte

Wäßrige Essigsäurelösungen 0,4; 0,2; 0,1; 0,05; 0,025 **M**; (folgend Lösungen 1 bis 5)

Wäßrige Natronlauge 0,1 **M**

Aktivkohle

Phenolphthalein-Indikator

6 Stck. 300 mL-Enghals-Erlenmeyerkolben mit Schliff
10 Stck. 300 mL-Weithals-Erlenmeyerkolben,
Automatische Bürette 50 mL
Je 1 Pipette 50, 25, 5 mL
6 Pipetten 100 mL
Wägegläschen
Thermometer 0–100 °C
Thermostat
Spatel
Heizplatte

Aufbau und Versuchsablauf

1. Einwaage von je 2,00 g Aktivkohle in sechs 300 mL Erlenmeyerkolben.
2. Genaue Gehaltsbestimmung der 5 Essigsäurelösungen durch Titration von 5 mL der Lösung 1, 10 mL der Lösung 2, 25 mL der Lösung 3 und je 50 mL der Lösung 4 und 5 mit 0,1 M NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator.
Berechnung von c_0 .
3. Ansetzen der Adsorptionsversuche:
Von jeder der Lösungen 1–5 werden genau 100 mL zur Aktivkohle in den 300 mL Erlenmeyerkolben gegeben. Anschließend werden die Kolben auf 50–60 °C erwärmt und dann auf 20 °C temperiert. Die Lösung 1 wird im letzten Kolben mit Aktivkohle ein zweites Mal angesetzt, auf 60 °C erhitzt und für die Reversibilitätsuntersuchung in den Thermostaten gestellt.
4. Aufnahme der Adsorptionsisotherme:
Inhalt der 5 Erlenmeyerkolben etwa 15 min in kurzen Abständen durchschütteln. Gehaltsbestimmung durch vorsichtiges Abpipettieren der gleichen Mengen wie unter 2 und erneuter Titration mit 0,1 M Natronlauge und Phenolphthalein. Berechnung der Essigsäurekonzentration.
5. Untersuchung der Reversibilität der Adsorption:
 - a) Parallel zu 4 werden aus dem für die Reversibilitätsuntersuchung beiseite gestellten Kolben 25 mL Lösung vorsichtig mit der Pipette entnommen und der Gehalt durch Titration bestimmt (Kontrollmöglichkeit: Übereinstimmung mit Titration der Lösung 1). Außerdem werden weitere 25 mL Lösung entnommen und verworfen. Anschließend wird mit genau 50 mL Wasser (Pipette!) wieder auf das ursprüngliche Lösungsvolumen aufgefüllt.
 - b) Sofort nach dem Auffüllen Kolbeninhalt wiederum auf etwa 50–60 °C erwärmen, dann 20 min unter öfterem Schütteln auf 20 °C bis zur neuen Gleichgewichtseinstellung temperieren.
 - c) Entnahme, Gehaltsbestimmung und erneute Auffüllung entsprechend a) und b) noch dreimal durchführen. Alle Meßergebnisse werden in einer Tabelle zusammengefaßt.

Auswertung

Die zusammengehörigen Werte von adsorbierter Menge x und Gleichgewichtskonzentration in der Lösung nach der Adsorption c werden in die x - c -Darstellung der Adsorptionsisotherme eingezeichnet. Die Versuchsergebnisse der Bestimmungen zur Aufnahme der Adsorptionsisotherme werden in Tab. 1.4 zusammengefaßt.

Tab. 1.4 Zusammenfassung der Meßergebnisse.

	1	2	3	4	5
Ausgangskonzentration	0,4 M	0,2 M	0,1 M	0,05 M	0,025 M
c_0 (in mL 0,1 M NaOH/100 mL Lösung)					
c (in mL 0,1 M NaOH/100 mL Lösung)					
Adsorbierte Menge $x = c_0 - c$					
$\lg x$					
$\lg c$					
$1/x$					
$1/c$					

Die graphischen Darstellungen sollen folgende Funktionen enthalten:

$x = f(c)$, $\lg x = f(\lg c)$ und $1/x = f(1/c)$ sowie eine kurze Diskussion der Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Bestimmungen zur Untersuchung der Reversibilität werden nach dem Schema in Tab. 1.5 tabellarisch zusammengefaßt:

Eintragung der Meßpunkte der Reversibilitätsuntersuchung in die Kurve $x = f(c)$ und kurze Diskussionen.

Fragen und Anregungen

Definieren Sie vergleichend Physisorption und Chemisorption. Über welche Meßgrößen und sonstige charakteristische Kennzeichen des Adsorptionsvorganges besteht die Möglichkeit, zwischen Physisorption und Chemisorption zu unterscheiden? Beschreiben Sie die Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsgleichgewichtes. Mit welcher Gleichung läßt sich die Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsgleichgewichtes beschreiben?

Tab. 1.5 Ergebnisse der Auswertung.

c_{Ausgang}	$c_{\text{Gleichgewicht}}$	$x_{\text{ads. Menge}}$
1 c_0	c	$x = c_0 - c$
2 $c'_0 = c/2 + x$	c'	$x' = c'_0 - c'$
3 $c''_0 = c'/2 + x'$	c''	$x'' = c''_0 - c''$
4 $c'''_0 = c''/2 + x''$	c'''	$x''' = c'''_0 - c'''$
5 $c''''_0 = c'''/2 + x'''$	c''''	$x'''' = c''''_0 - c''''$

Weiterführende Literatur

Adamson, A.W. (1990). *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: Wiley.

Wolf, G. und Schneider, W. (1978). *Lehrwerk Chemie Arbeitsbuch 4 Chemische Thermodynamik*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

Versuch 1.24 Thermische Analyse**Aufgabenstellung**

Die thermische Zersetzung von Kupfersulfatpentahydrat wird gravimetrisch und kalorimetrisch untersucht.

1. Thermogravimetrische Analyse der Dehydratation von Kupfersulfatpentahydrat dreier unterschiedlicher Körnungen bei gleicher Heizrate und weitestgehend gleicher Einwaage.
2. Bestimmung der spezifischen Wärme der einzelnen Zersetzungsschritte von Kupfersulfatpentahydrat dreier unterschiedlicher Körnungen bei gleichem Tiegel, gleicher Heizrate und möglichst gleicher Einwaage.

Grundlagen

Unter dem Oberbegriff thermische Analyse versteht man eine Gruppe von Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften eines Stoffes, eines Stoffgemisches oder einer Mischung von Reaktionspartnern als Funktion der Temperatur, der Zeit oder der zugeführten Wärmemenge vermessen werden (DIN 51005).

Als temperaturabhängige Eigenschaften einer Probensubstanz werden bei der Thermoanalyse vorwiegend gravimetrische, kalorimetrische und dimensionsbezogene (Volumen, Länge oder Form eines Probenkörpers) Eigenschaften untersucht. Daneben lassen sich aber auch mechanische, akustische, optische, elektrische und magnetische Eigenschaften studieren.

Den Schwerpunkt dieses Versuches bildet die Ermittlung der Masseänderung resp. Änderung des Gewichts der Proben unter Anwendung der

- Thermogravimetrie (TG)

sowie die Erfassung von Enthalpieänderungen mit Hilfe der

- dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DDK bzw. engl. DSC – Differential Scanning Calorimetry).

Diese Untersuchungen können durch weitere Methoden ergänzt und zu Simultan-techniken kombiniert werden.

Ausführung**Chemikalien und Geräte**

Kupfersulfatpentahydrat in drei verschiedenen Körnungen

Thermogravimetrischer Analysator (Thermowaage)

Dynamisches Leistungskompensations-Differenz-Kalorimeter

Tiegelpresse

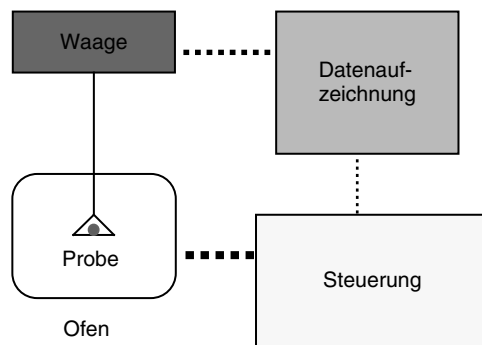


Abb. 1.43 Meßeinrichtung zur Thermogravimetrie (Thermowaage).

Versuchsaufbau

Unter einem thermogravimetrischen Analysator (TGA, kurz Thermowaage) versteht man eine Meßeinrichtung, welche die temperaturabhängige Registrierung des Gewichts einer Probensubstanz ermöglicht. Mittels einer elektronischen Mikrowaage wird die Gewichtskraft der Probe kontinuierlich durch eine elektromagnetische Kraft ausgeglichen. Der erforderliche Strom zum Ausgleich stellt die Meßgröße dar und wird registriert.

Die wesentlichen Bestandteile einer Thermowaage sind

1. der Ofen mit dem Temperaturregler,
2. die Waage,
3. die Einrichtungen, um die gewünschte Atmosphäre im Probenraum herzustellen und
4. die Einrichtungen zur Aufzeichnung und Verarbeitung der Meßwerte.

Das Prinzip der Thermowaage ist in Abb. 1.43 dargestellt, wobei die Anordnungen Waage – Ofen mit Probe in weiteren drei Varianten gestaltet sein können.

Mittels DDK können Enthalpieänderungen bei chemischen und physikalischen Prozessen in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden. Folgend wird ein Kalorimeter in Zwillingsbauweise beschrieben, das zwei gleichartige, in „Differenz geschaltete“, Meßsysteme enthält. Eines der kalorischen Meßsysteme enthält die Probe, das andere die inaktive Vergleichsprobe (Referenzprobe). Derartige Kalorimeter werden als „dynamische Differenz-Kalorimeter“ bezeichnet. Gemessen wird die Differenz der Wärmeströme Φ vom Ofen (Heizelement) zur Probe $\Phi_{(\text{Ofen-Probe})}$ und vom Ofen (Heizelement) zur Vergleichsprobe (Referenzprobe) $\Phi_{(\text{Ofen-Vergleichsprobe})}$ als Funktion der Temperatur oder der Zeit:

$$\Phi = \Phi_{(\text{Ofen-Probe})} - \Phi_{(\text{Ofen-Vergleichsprobe})} \quad (1.118)$$

Die gesuchte – von der Probe abgegebene oder aufgenommene – Wärme (Reaktionsenthalpie, Umwandlungsenthalpie ...) ergibt sich durch Integration der Wärmestromdifferenzkurve über die Zeit. Sie entspricht der „Peakfläche“.

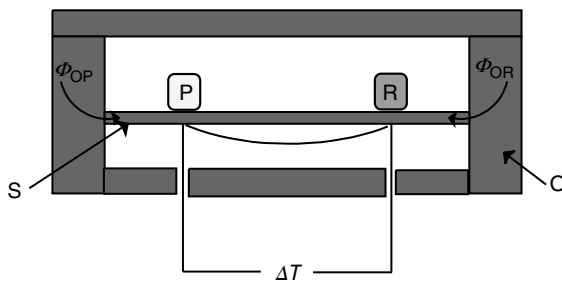


Abb. 1.44 Dynamisches Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter (Scheibenmeßsystem).
 P: Probe, R: Vergleichsprobe, O: Ofen, S: Scheibe (Metall, Keramik), Φ_{OP} : Wärmestrom vom Ofen zur Probe, Φ_{OR} : Wärmestrom vom Ofen zur Vergleichsprobe, ΔT : Temperaturdifferenz.

Die Wärmeströme können mit zwei verschiedenen Meßprinzipien ermittelt werden:

- „Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie“
oder
- „Dynamische Leistungskompensations-Differenz-Kalorimetrie“.

Damit werden die bei einem geregelten Temperaturprogramm meßbaren Temperaturdifferenzen mittels hochreiner Standardsubstanzen zu Wärmeströmen kalibriert.

Der prinzipielle Aufbau eines dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimeters ist in Abb. 1.44 für eine weitverbreitete Bauform (Scheibenmeßsystem) dargestellt.

Man heizt den Ofen mit konstanter Heizrate. Über eine wärmeleitende Scheibe werden Probe und Vergleichsprobe, die auf der Scheibe symmetrisch zum Mittelpunkt angeordnet sind, beheizt. Es fließen Wärmeströme in Probe und Vergleichsprobe. Liegt eine thermische Symmetrie vor, so sind die Beträge der Wärmeströme gleich und der Meßwert ΔT (Temperaturdifferenz) ist null. Findet nun in der Probe eine Reaktion oder Umwandlung statt, so kommt es zu einer Temperaturänderung der Probe. Die gemessene Temperaturdifferenz wird ungleich null und der vom Ofen in die Probe fließende Wärmestrom ändert sich. Die Wärmestromänderung ist proportional zur Temperaturdifferenz und widerspiegelt unter Vernachlässigung von Verlusten im Idealfall den von der Probe aufgenommenen bzw. abgegebenen Reaktionswärmestrom.

Eine DSC-Apparatur besteht aus drei Baugruppen:

- Meßanordnung (vertikaler Rohrofen sowie Meßkopf mit Behältern für Proben- und Vergleichssubstanz und Temperaturmeßvorrichtung)
- Temperatur-Steuerung mit Leistungseinheit
- Meßdatenregistrierung

Den idealen Leistungskompensations-Differenz-Kalorimetern (Abb. 1.45) liegt ein anderes Meßprinzip als den Wärmestrom-Differenz-Kalorimetern zugrunde. Die Auflagen für beide Proben (Näpfchen) werden einzeln beheizt, ihre Temperaturen werden ebenfalls einzeln gemessen. Die individuelle Heizleistung wird so geregelt, daß sich die Proben-temperaturen (genauer: die Temperaturen an den Temperatur-

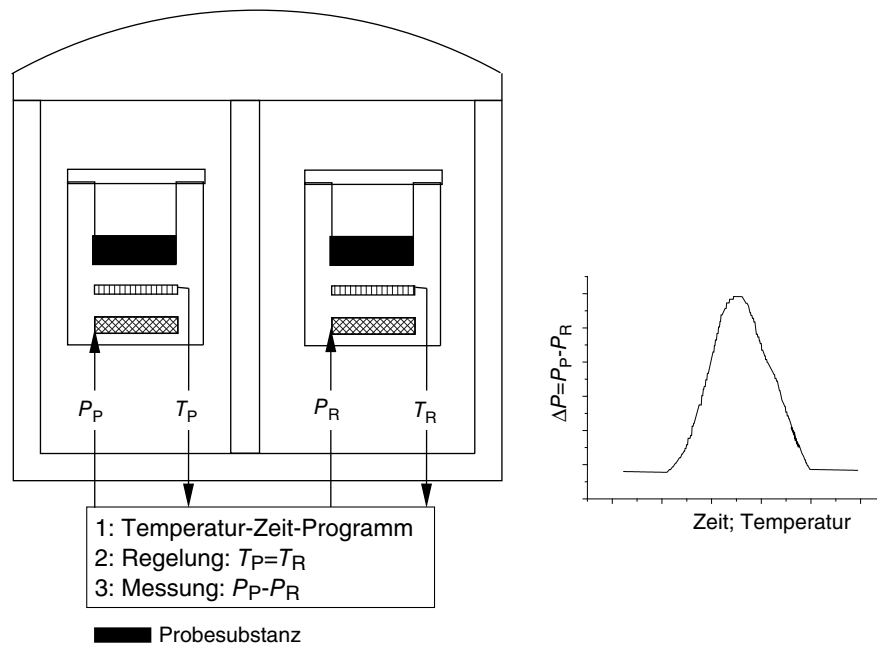


Abb. 1.45 Ideales Leistungskompensations-Differenz-Kalorimeter. Die Umgebung der beiden Meßsysteme (Probe, Vergleichsprobe) wird auf konstanter Temperatur gehalten (isoperiboler Betrieb). Das Meßsignal $\Delta P = P_P - P_R$ ist bei endothermen Umwandlungen positiv (rechtes Teilbild), im Gegensatz zu DTA- oder Wärmestrom-Kalorimeter-Meßkurven, bei denen endotherme Umwandlungen ein negatives Meßsignal ΔT_{PR} zur Folge haben (Peak „nach unten“).

meßstellen) mit der vorgewählten Heizrate ändern. Bei idealer thermischer Symmetrie der Anordnungen sind die beiden Heizleistungen (Meßgröße) in jedem Augenblick gleich groß, falls keine Änderung der latenten Wärme in der Probe stattfindet. Im Fall einer exothermen (endothermen) Veränderung der Probe verringert (erhöht) der Regler die Leistung der Probenheizung derart, daß sich die zugehörige Temperatur trotz der ablaufenden Umwandlung weiterhin mit der vorgegebenen Heizrate ändert.

Versuchsablauf

1. Im thermogravimetrischen Analysator (TGA 7 von Perkin-Elmer) werden nacheinander Proben von Kupfersulfatpentahydrat dreier unterschiedlicher Körnungen (fein, mittel, grob) in einem Temperaturbereich von 30 bis 300 °C vermessen. Dabei ist auf annähernd gleiche Einwaage zu achten (ca. 5 mg!). Als Heizrate wird 10 K/min empfohlen.
2. Im Leistungskompensations-Differenz-Kalorimeter (z. B. Pyris-1-DSC von Perkin-Elmer) werden nacheinander Proben von Kupfersulfatpentahydrat dreier unterschiedlicher Körnungen (fein, mittel, grob) in einem Temperaturbereich von 30 bis 300 °C gegen einen leeren Tiegel gleicher Beschaffenheit vermessen. Dabei ist auf annähernd gleiche Einwaage zu achten (ca. 5 mg!). Die Proben wer-

den in Aluminiumtiegeln von 50 μl Inhalt mit einfach gelochten Deckeln verpreßt. Als Heizrate wird 10 K/min empfohlen.

Auswertung

- Die mit beiden Geräten erhaltenen Meßergebnisse sind in Diagrammen darzustellen.
- Beschreiben Sie detailliert die Vorgänge an den einzelnen Zersetzungsschritten.
- Der Einfluß der Korngrößen der Probensubstanz auf den Verlauf der TGA- und DSC-Messungen ist zu diskutieren. Begründen Sie Korngrößeneffekte. Was würde sich ändern, wenn man die Messungen mit einer deutlich höheren oder deutlich niedrigeren Heizrate durchgeführt hätte?
- Für die einzelnen Schritte der Dehydratation ist die Bestimmung der Massendifferenzen in den Stammkurven der TGA vorzunehmen. Vergleichen Sie die Erwartungen (Berechnung) mit den tatsächlichen Massendifferenzen.
- Weiterhin sind die Temperaturen an den maximalen Geschwindigkeiten der Zersetzungsschritte in den dargestellten zeitlichen Ableitungen der Probenmasse zu ermitteln.
- Bestimmen Sie die molaren Enthalpien und die Wärmen für die einzelnen spezifischen Zersetzungsschritte der vorgenommenen DSC-Messungen.
- Fassen Sie die Meßwerte (Temperaturen der Zersetzungsschritte) bei TGA- und DSC-Messungen tabellarisch zusammen und diskutieren Sie die Unterschiede (Gründe für Abweichungen).
- Erläutern Sie Probleme/Schwierigkeiten (extern), die bei der thermogravimetrischen Analyse einen Einfluß auf die Messung haben.

Fragen und Anregungen

1. Was versteht man unter temperaturabhängigen Eigenschaften einer Probe? Nennen Sie fünf konkrete Beispiele!
2. Nennen Sie drei Untersuchungsaufgaben aus der Praxis in der Industrie, die mit thermoanalytischen Methoden gelöst werden!
3. Nennen und beschreiben Sie drei weitere thermoanalytische Methoden außer den in dieser Anleitung genannten!
4. Welche Reaktionstypen (z. B. Oxidation) oder physikalischen Prozesse können thermogravimetrisch untersucht werden? Nennen Sie vier konkrete Beispiele für vier verschiedene Typen (Reaktionsgleichung) und erläutern Sie kurz, welchen Kurvenverlauf Sie in der TGA erwarten.
Würde bei Ihren Beispielen ein endo- bzw. exothermes Meßsignal bei der kalorimetrischen Messung erfolgen?
5. Beschreiben Sie das Meßprinzip der Differenzthermoanalyse (DTA) und vergleichen Sie es mit dem Prinzip der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DDK bzw. DSC)!
6. Beschreiben Sie die Vorgänge bei der Erwärmung von Calciumoxalat-Monohydrat an Hand der thermogravimetrischen Kurve aus Abb. 1.46. Welche Teilvorgänge sind endo- bzw. exotherm? Bestimmen Sie graphisch an Hand der Skizze, wieviel Prozent Masse pro Teilreaktion verlorenght, und vergleichen Sie dies

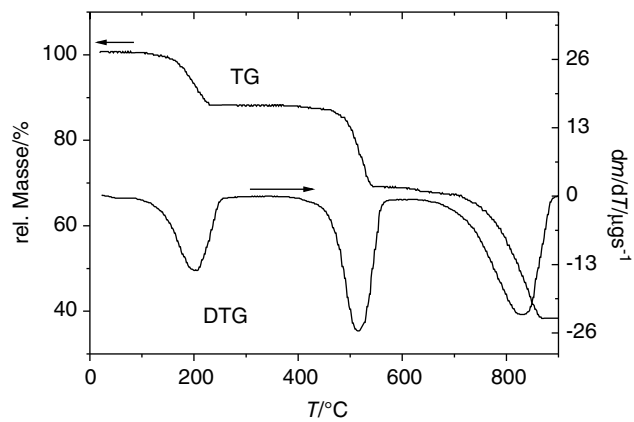


Abb. 1.46 Thermogravimetrische Kurve (TG), welche durch die Erwärmung von Calciumoxalat-Monohydrat entsteht, und ihre erste zeitliche Ableitung (DTG).

mit theoretischen Berechnungen. Skizzieren Sie die dazugehörige Kurve einer kalorimetrischen Messung mit Hilfe eines dynamischen Leistungskompensations-Differenz-Kalorimeters!

Weiterführende Literatur

- DIN 51005 (1983). *Thermische Analyse (TA), Begriffe*. Berlin: Beuth.
- Hemming, W.F. und Cammenga, H.K. (1989). *Methoden der Thermischen Analyse*. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo: Springer.
- Schwedt, G. (1992). *Taschenatlas der Analytik*. Stuttgart, New York: Thieme.
- Utschick, H., Schultze, D. und Böhme, K. (1994). *Methoden der Thermischen Analyse. CLB-Sonderdruck 45: 3–26*, (aus CLB 45 (1994) Hefte 5, 6, 7, 8, 10, 12).
- Utschick, H. (1996). *Anwendungen der Thermischen Analyse (Anorganische Chemie, Organische Chemie, Polymerchemie, Anwendungstechniken, Geräte von Perkin-Elmer)*. Landsberg: ecomed.
- Näther, C. (1999). *Vorlesung Praktische Anwendungen thermischer Analysemethoden*. Universität Kiel, Institut für Anorganische Chemie, <http://www.uni-kiel.de/AnorgChemie>.