

**Versuchsanleitungen zu den praktischen Übungen der
Vorlesung Physikalische Chemie für Anfänger**

**Institut für Physikalische Chemie der
Universität Göttingen**

Inhaltsverzeichnis

1	BESTIMMUNG DER LOSCHMIDT-ZAHL	8
1.1	DEFINITIONEN	8
1.2	GRUNDLAGEN	8
1.3	MESSGRÖßEN	10
1.4	STICHWÖRTER.....	11
1.5	ANMERKUNGEN ZU VERSUCH UND PROTOKOLL	11
2	INTERFERENZ UND WELLENLÄNGENMESSUNG.....	12
2.1	GRUNDLAGEN	12
2.2	VERSUCH	15
2.3	HINTERGRUND	18
2.4	VERSUCHSAUFBAU.....	18
2.5	AUSFÜHRUNG DES VERSUCHES	18
2.6	AUSWERTUNG	18
2.7	STICHWÖRTER.....	19
2.8	ANMERKUNGEN ZU VERSUCH UND PRAKTIKUM	19
3	BESTIMMUNG DER MOLMASSE NACH VIKTOR MEYER.....	20
3.1	DEFINITIONEN	20
3.2	GRUNDLAGEN	20
3.3	PRINZIP DES EXPERIMENTS	22
3.4	BESCHREIBUNG DER APPARATUR.....	22
3.5	AUSFÜHRUNG DES VERSUCHES	23
3.6	AUSWERTUNG	24
3.7	BESTIMMUNG VON P_L	25
3.8	MESSGRÖßEN	25
3.9	STICHWÖRTER.....	25
3.10	ANMERKUNG ZU VERSUCH UND PROTOKOLL.....	26
4	MOLMASSENBESTIMMUNG DURCH MESSEN DER GEFRIERPUNKTSERNIEDRIGUNG..	27
4.1	GRUNDLAGEN	27
4.2	AUFGABENSTELLUNG.....	33
4.3	BESCHREIBUNG DER APPARATUR.....	34
4.4	AUSFÜHRUNG DES VERSUCHES	34
4.5	HINWEISE ZUM VERSUCH	36
4.6	STICHWÖRTER.....	37
4.7	ANMERKUNGEN ZU VERSUCH UND PROTOKOLL	37
5	LEITFÄHIGKEIT WÄSSRIGER ELEKTROLYTE	38

5.1	GRUNDLAGEN	38
5.2	AUFGABENSTELLUNG.....	44
5.3	APPARATUR.....	45
5.4	AUSFÜHRUNG DES VERSUCHS	45
5.5	AUSWERTUNG	46
5.6	STICHWÖRTER	46
5.7	ANMERKUNGEN ZU VERSUCH UND PROTOKOLL.....	47
6	DISSOZIATIONSKONSTANTE EINER SCHWACHEN SÄURE	48
6.1	GRUNDLAGEN	48
6.2	AUFGABENSTELLUNG.....	53
6.3	APPARATUR.....	53
6.4	AUSFÜHRUNG DES VERSUCHES	53
6.5	AUSWERTUNG	54
6.6	STICHWÖRTER	54
6.7	ANMERKUNGEN ZU VERSUCH UND PROTOKOLL.....	55
7	VERZEICHNIS DER SYMBOLE	56
8	SI-EINHEITEN, ABGELEITETE GRÖßEN UND UMRECHNUNGSFAKTOREN	58
9	PHYSIKALISCHE KONSTANTEN	59

Verzeichnis der Tabellen

TABELLE 3-1:	DAMPFDROCK VON WASSER	26
TABELLE 4-1:	STOFFKONSTANTEN	37
TABELLE 5-1:	ELEKTRISCHE GRÖßEN	41
TABELLE 6-1:	MISCHUNGSVORSCHRIFT FÜR DIE VERSUCHSLÖSUNGEN	55
TABELLE 8-1:	SI-EINHEITEN	59
TABELLE 8-2:	ABGELEITETE GRÖßEN	59
TABELLE 8-3:	UMRECHNUNGSFAKTOREN	59
TABELLE 9-1:	PHYSIKALISCHE KONSTANTEN	60

Einführung

Vorschriften zur Arbeit im Praktikum

1. Sicherheitsvorschriften beachten! Diese liegen bei Praktikumsbeginn aus und müssen vor Beginn des Versuches zur Kenntnis genommen werden.
2. Ausliegende Schutzbrille tragen!
3. Essen, Trinken und Rauchen ist im Praktikumsaal untersagt. Mäntel, Jacken etc. gehören nicht in den Praktikumsaal.
4. Die Versuchsausführung beginnt erst nach der Einweisung durch den Assistenten.
5. Vorsicht beim Umgang mit den Waagen! Nicht ohne Einführung durch den Assistenten beginnen.
6. Wie die Chemikalienabfälle zu entsorgen sind, ist bei den Assistenten zu erfragen.

Organisatorisches

Vorraussetzung für die Teilnahme am Praktikum ist die selbstständige Vorbereitung des Praktikumsversuchs. Für die Vorbereitung werden das Studium dieser Praktikumsanleitung, das Bearbeiten des Vorlesungsstoffes anhand von Lehr- und Praktikumsbüchern und das Befragen von Kommilitonen empfohlen. Vor dem Versuchsbeginn führt ein Assistent ein "Kolloquium" mit den Praktikumsteilnehmern durch. Bei unzureichender Vorbereitung auf den Versuchstag findet nach Ermessen des Assistenten entweder eine Nachprüfung oder ein Ausschluss vom Versuch statt; der Versuch kann dann beim Nachholtermin wiederholt werden. Das Messprotokoll für den Versuch sollte vor dem Praktikumstag vorbereitet werden. Während des Versuches wird von jedem Praktikanten ein Messprotokoll geführt. In der sich anschließenden Woche soll beim betreuenden Assistenten ein vollständiges Versuchsprotokoll abgegeben werden. Sollte ein Protokoll nicht testfähig sein, so ist eine *zweimalige* Korrektur möglich. Wird dieses verbesserte Protokoll nicht vom Assistenten testiert, gilt der Versuch als nicht ausgeführt und muss beim Nachholtermin wiederholt werden. Es gibt nur einen Nachholtermin.

Für die erfolgreiche Teilnahme am Praktikum und den Übungen, die eine Voraussetzung für die Zulassung zur Modulprüfung (Klausur) ist, sind folgende Kriterien zu erfüllen:

1. Mindestens 2/3 aller Kurztestpunkte erzielt.
2. Mindestens 2/3 aller Hausaufgaben sachverständig bearbeitet.
3. Mindestens 2 Hausaufgaben in den Übungen erfolgreich vorgerechnet.
4. Sechs testierte Versuchsprotokolle.

Mess- und Versuchsprotokoll

Aufbau eines Messprotokolls

Während der Ausführung des Versuches ist ein Messprotokoll zu führen. Dabei ist folgendes zu beachten:

1. Das Messprotokoll ist handschriftlich, sauber und leserlich - mit Tinte oder Kugelschreiber und nicht mit Bleistift - zu führen.
2. Das Messprotokoll ist mit eigenem Namen (Vor- und Zuname), Datum, Versuchsangabe und dem Namen des betreuenden Assistenten zu versehen.
3. Das Messprotokoll muss alle Messgrößen enthalten, in der Regel in tabellarischer Form mit sinnvoller Aufteilung¹, sodass die vollständige Auswertung und das Auffinden und Abschätzen von Fehlern möglich ist.
4. Das Messprotokoll wird durch eine Vorauswertung des Experiments ergänzt. Hierzu sind Millimeterpapier, Zeichengerät und Taschenrechner zu jedem Versuchstag mitzubringen.
5. Das Messprotokoll erhält nach dem Ende des Versuchs ein Vortestat vom betreuenden Assistenten. Dieses Vortestat wird erst nach der Vorauswertung und der Besichtigung des aufgeräumten Arbeitsplatzes erteilt.

¹ Über die Aufteilungen sind sich vor dem Versuchstag Gedanken zu machen

Aufbau eines Versuchsprotokolls

Versuchsprotokolle müssen handschriftlich und gut lesbar sein. Bitte lassen Sie genügend Rand für Bemerkungen der Assistenten. Besonders wichtig ist eine klare Gliederung. Außer den im Schema aufgeführten allgemeinen Erläuterungen werden für die Versuche spezielle, aber nicht erschöpfende Hinweise gegeben.

Titelblatt

Nr. und Titel des Versuchs

Name

Mitarbeiter

Assistent

Datum

Raum für Testatstempel lassen

Auf das Titelblatt gehört eine kurze, 50-100 Wörter umfassende Zusammenfassung des Experiments. In dieser Zusammenfassung sind neben den numerischen Ergebnissen mit Fehlerangabe im Vergleich mit den Literaturwerten² auch alle wichtigen Schlussfolgerungen anzugeben.

Einleitung (neue Seite)

Grundlagen, Formulierung und Darstellung der Aufgabe und Herleitung der für die Auswertung benötigten Formeln (etwa eine Seite)

Experimentelles

Versuchsaufbau und Versuchsausführung (falls nötig mit Versuchsskizze).

Auswertung

Darstellung der Messergebnisse und Berechnung der zu bestimmenden Größen. Hierzu gehören wichtige Zwischenergebnisse und evtl. graphische Darstellungen.

Fehlerbetrachtung

Die Fehlerrechnung beginnt mit einer konkreten und korrekten Beschreibung und Diskussion der auftretenden Fehler mit Abschätzung der Größe der Fehler. Die quantitative Fehlerrechnung erfolgt unter Beachtung der Fehlerfortpflanzung mit den Methoden der Statistik. Bei graphischen Auftragungen werden Fehlerbalken eingetragen und Grenzgeraden abgeschätzt. Am Ende wird das Endresultat mit Fehlergrenzen diskutiert und mit Literaturwerten verglichen.

In der Einleitung und der Versuchsdurchführung soll nicht der Text aus diesem Skript abgeschrieben werden.

² Quellenangabe nicht vergessen!

1 Bestimmung der Loschmidt-Zahl

1.1 Definitionen

1. Die Loschmidt-Zahl N_L (in der angelsächsischen Literatur „Avogadro's constant“) ist die Anzahl von Atomen in 12 g des Kohlenstoffisotops $^{12}_6\text{C}$.
2. Die Stoffmenge von N_L Teilchen (Molekülen oder Atomen) einer Substanz wird mit 1 Mol bezeichnet. Die Anzahl der Teilchen und die Stoffmenge werden durch die Avogadrokonstante verknüpft:

$$N_L = 6.02214199 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

3. Die Molmasse M ist die Masse der Stoffmenge von einem Mol bzw. die Gesamtmasse von N_L Teilchen einer Substanz (übliche Einheiten: g/mol bzw. kg/mol als SI-Einheit). Analog ist das Molvolumen V das Volumen der Stoffmenge von einem Mol bei einer Temperatur T und einem Druck p . Das Molvolumen entspricht dem Gesamtvolumen, das von N_L Teilchen einer Substanz eingenommen wird (übliche Einheiten: cm³/mol bzw. m³/mol als SI-Einheit).

1.2 Grundlagen

Die Loschmidt-Zahl N_L soll durch Vergleich von makroskopischer Dichte ρ_{makro} mit mikroskopischer Dichte ρ_{mikro} von genau zylindrisch geformten Aluminium-, Lithiumfluorid- und Kalziumfluorid-Kristallen bestimmt werden. Durch genaue Bestimmung von Radius r und Länge l mittels einer Mikrometerschraube lassen sich die Volumina V_{Zyl} der Zylinder bestimmen.

$$V_{\text{Zyl}} = \pi \cdot r^2 \cdot l$$

Gleichung 1-1

Durch Wägung wird die Masse m_{Zyl} der Zylinder ermittelt, so dass sich die makroskopische Dichte berechnen lässt nach:

$$\rho_{\text{makro}} = \frac{m_{\text{Zyl}}}{V_{\text{Zyl}}}$$

Gleichung 1-2

Bei der Bestimmung der mikroskopischen Dichte benutzt man Eigenschaften, die sich aus der regelmäßigen Anordnung der Kristallbausteine in einem Kristallgitter ergeben. Der gesamte Kristall ist durch periodische Wiederholung einer kleinsten Untereinheit, die man Elementarzelle nennt, aufgebaut. Die Struktur und die Größe einer Elementarzelle, d.h. die Gitterstruktur und die Gitterkonstante d , können mit Hilfe von Röntgenstrahlen bekannter Wellenlänge ermittelt werden. Das Ergebnis solcher Messungen veranschaulichen Abbildung 1-1 bis Abbildung 1-3.

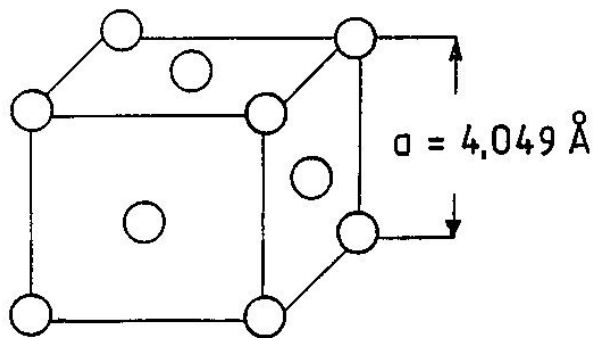


Abbildung 1-1: Die Kristallstruktur von Aluminium

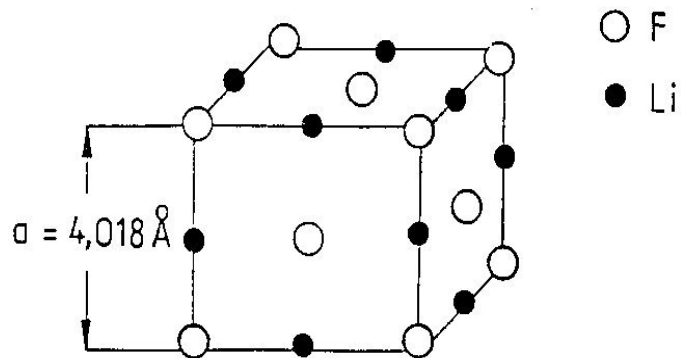


Abbildung 1-2: Die Kristallstruktur von Lithiumfluorid

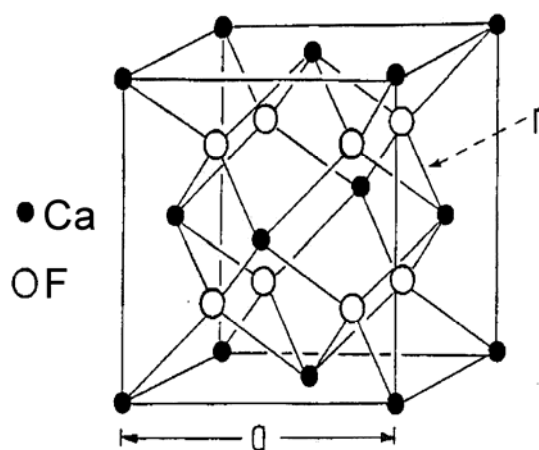


Abbildung 1-3: Die Kristallstruktur von Kalziumfluorid

Mit den angegebenen Eigenschaften der Elementarzellen lässt sich das Volumen V_Z der entsprechenden Elementarzelle bestimmen und ebenso die Zahl der Moleküle N_Z , die jeweils

diesem Volumen angehören. Beispiel: Ein auf einem Eckpunkt des Würfels befindliches Atom gehört zu $1/8$ zum Würfel, ein auf der Flächenmitte befindliches zu $1/2$.

Beachten Sie bitte, dass beim LiF noch ein Li-Atom in der Mitte des Elementarwürfels angeordnet ist, welches natürlich ganz diesem Würfel angehört. Demnach gilt für die Masse m_Z und das Volumen V_Z einer Elementarzelle:

$$m_Z = N_Z \cdot \frac{M}{N_L}$$

Gleichung 1-3

$$V_Z = a^3$$

Gleichung 1-4

Da der gesamte Kristall durch periodische Wiederholung von Elementarzellen aufgebaut ist, muss die makroskopische Dichte des Kristalls identisch mit der mikroskopischen Dichte einer Elementarzelle sein:

$$\rho_{\text{mikro}} = \frac{m_Z}{V_Z} = \frac{m_{\text{Zyl}}}{V_{\text{Zyl}}}$$

Gleichung 1-5

Einsetzen der Gleichungen für das Volumen und die Masse des Zylinders (Gleichung 1-1) und Gleichung 1-3 in Gleichung 1-5 ergibt:

$$N_L = \frac{N_Z \cdot M \cdot V_{\text{Zyl}}}{m_{\text{Zyl}} \cdot a^3}$$

Gleichung 1-6

1.3 Messgrößen

Aus Masse m , Radius r und Länge l eines zylindrischen Festkörpers wird dessen makroskopische Dichte berechnet. Aus Molmasse, Strukturdaten des Kristallgitters und Stöchiometrie der Substanz erhält man das Volumen der Elementarzelle V_Z , dem kleinsten Baustein des Kristallgitters und die Anzahl der Atome pro Elementarzelle N_Z . Die Gitterstruktur der Kristalle ist wie folgt:

- Aluminium (*Al*): Kubisch flächenzentriertes Gitter aus *Al*-Atomen; Gitterkonstante: $d = 4.049$ Angström.
- Lithiumfluorid (*LiF*): Kubisch flächenzentriertes Gitter aus F^- -Ionen; kubisch flächenzentriertes Gitter aus Li^+ -Ionen, jedoch um $d/2$ gegenüber F^- -Gitter verschoben; Gitterkonstante: $d = 4.018$ Angström.

- Kalziumfluorid (CaF_2): Kubisch flächenzentriertes Gitter aus Ca^{2+} -Ionen und kubisch primitives Gitter aus F^- -Ionen; Abstand $r(\text{Ca}^{2+} - \text{F}^-) = 2.365$ Angström.³

1.4 **Stichwörter**

Mol; Stoffmenge; Röntgenstreuung an Gitterebenen; Gittertypen; Elementarzelle; Ionenbindung.

1.5 **Anmerkungen zu Versuch und Protokoll**

Bei der Ausführung des Versuchs und der Anfertigung des Protokolls sollten (mindestens) beachtet und behandelt werden:

Grundlagen:	Elementarzellen; Gittertyp; Herleitung des Zusammenhangs von N_L mit den Messgrößen.
Experimentelles:	Hilfsmittel angeben; Masse, Durchmesser, Höhe jeweils zehn Mal messen.
Ergebnisse:	Berechnungen von N_L für die 3 verschiedenen Körper.
Fehlerbetrachtung:	Berechnung der statistischen Fehler.
Fehlerfortpflanzung:	systematische Fehler (z.B. fehlende Ecken am Festkörper, ungenaue Nullpunkteinstellung der Mikrometerschraube und der Waage, Schmutz am Messkörper).
Diskussion:	Angabe von N_L mit Fehler; Vergleich mit dem Literaturwert. Messergebnisse: Messprotokoll (Original!) mit Vortestat.

³ Bitte beachten Sie: Für CaF_2 müssen Sie sich die Kantenlänge der Elementarzelle über eine geometrische Operation berechnen!

2 Interferenz und Wellenlängenmessung

2.1 Grundlagen

Wenn ein Lichtstrahl auf eine ebene Fläche trifft, entsteht ein neuer Strahl, der sich von dieser Fläche wegbewegt. Dieses Phänomen heißt Reflexion. Dabei ist der Einfallswinkel gleich dem Reflexionswinkel (Abb. 2-1).

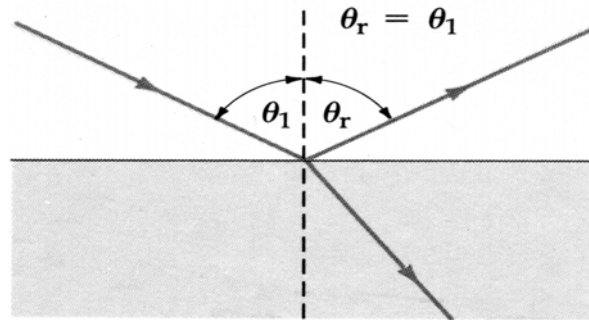


Abbildung 2-1: Reflexion eines Lichtstrahls

Ist die Fläche nicht eben sondern rau, kommt es zu einer diffusen Reflexion oder Streuung. Dabei entstehen Strahlen, die sich in allen Raumrichtungen fortbewegen. In diesem Fall können die Austrittswinkel beliebige Werte annehmen (Abb. 2-2).

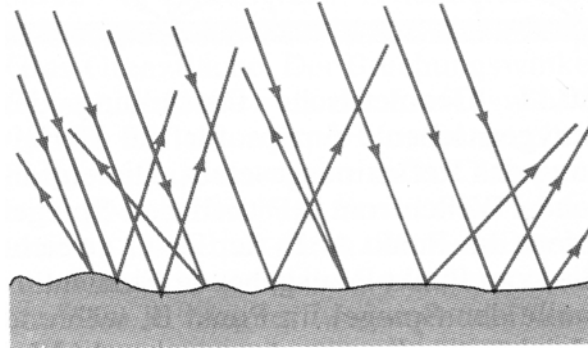


Abbildung 2-2: Diffuse Reflexion eines Lichtstrahls

Bei der Skala handelt es sich um eine ebene Fläche, die eingeritzt ist, also raue Stellen enthält. Demnach finden bei ihrer Bestrahlung sowohl Reflexion, als auch Lichtstreuung statt. Reflexion wird beobachtet, wenn der Strahl auf die ebenen Flächen zwischen den Markierungen auftrifft. Trifft er auf Markierungen, so findet an diesen Stellen Streuung statt.

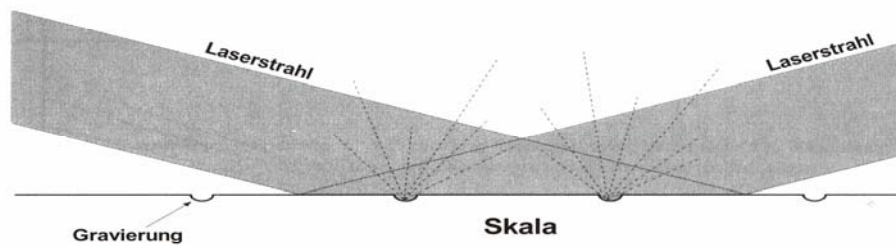


Abbildung 2-3: Streuung eines Laserstrahls

In diesem Versuch wird eine Skala mit Laserstrahlen bestrahlt und das an einer Wand entstehende Reflexionsmuster wird untersucht. Es werden dabei mehrere Punkte auf der Wand beobachtet (Abb. 2-4).

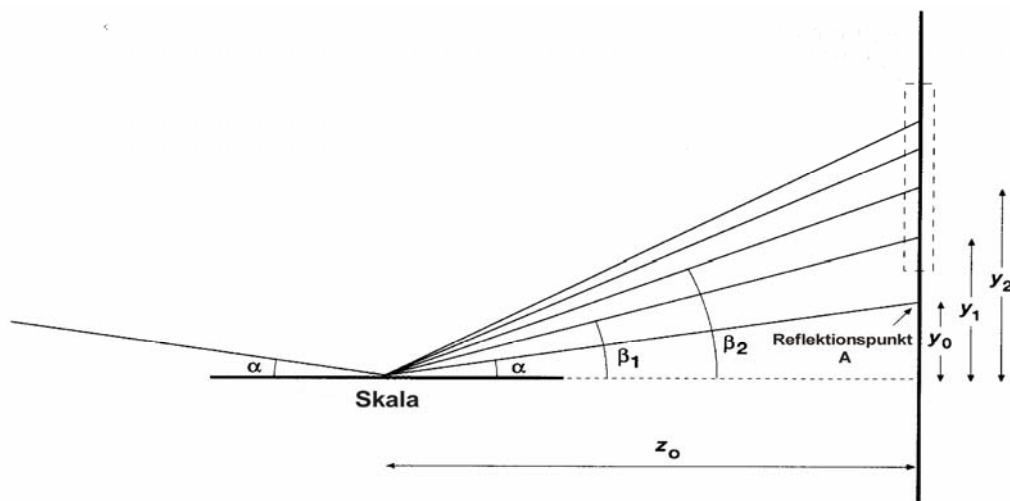


Abbildung 2-4: Beugungsmuster des Laserstrahls

Das Muster wird folgendermaßen erklärt: Wird der Laserstrahl an den ebenen Stellen reflektiert, entsteht der Punkt A. An den Markierungen findet Streuung statt. Die gestreuten Strahlen bewegen sich in allen Richtungen fort. Allerdings können sie wegen ihrer Wellennatur miteinander wechselwirken, indem sie sich entweder verstärken oder abschwächen. Dieses Phänomen heißt Interferenz. Bei gegenseitiger Verstärkung der Strahlen handelt es sich um konstruktive und bei Abschwächung um destruktive Interferenz. Die Punkte oberhalb und unterhalb von A sind das Ergebnis konstruktiver Interferenz.

Interferenz

Eine Welle am Ort x und zur Zeit t wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$y_1 = A \sin(kx - \omega t)$$

Gleichung 2-1

Dabei ist A die Amplitude der Welle, k die Wellenzahl und ω die Kreisfrequenz (Abb. 2-5).

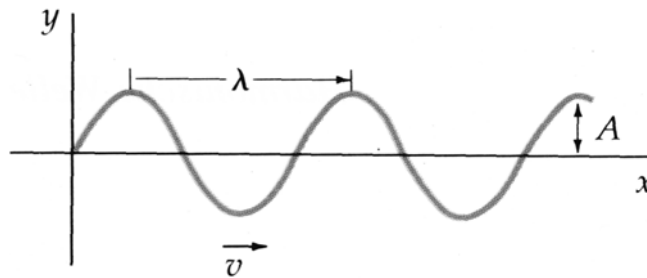


Abbildung 2-5: Wellennatur des Lichts

Eine zweite Welle mit derselben Amplitude, Wellenzahl und Kreisfrequenz wandere in dieselbe Richtung und sei beschrieben durch:

$$y_2 = A \sin(kx - \omega t + \delta)$$

Gleichung 2-2

Dabei ist δ die Differenz der Phasen (Abb. 2-6), der so genannte Gangunterschied.

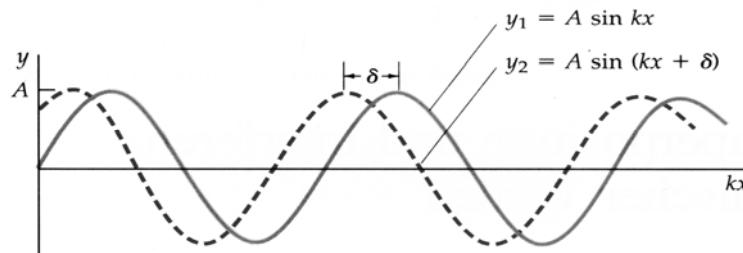


Abbildung 2-6: Überlagerung zweier Lichtwellen

Die zwei Wellen überlagern, wobei eine neue Welle resultiert. Diese neue Welle berechnet sich als Summe der beiden anderen:

$$y_1 + y_2 = A \sin(kx - \omega t) + A \sin(kx - \omega t + \delta)$$

Gleichung 2-3

Ist $\delta = 0$, so sind die zwei Wellen in Phase, d. h. der Gangunterschied ist gleich null. Die resultierende Welle besitzt dann die doppelte Amplitude:

$$y_1 + y_2 = 2A \sin(kx - \omega t)$$

Gleichung 2-4

Diese Art der Überlagerung heißt konstruktive Interferenz (Abb. 2-7).

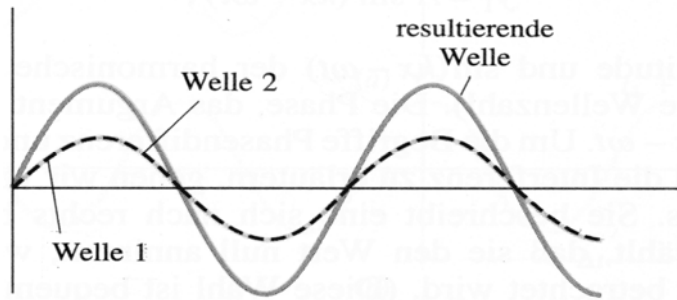


Abbildung 2-7: Konstruktive Interferenz

Ein weiterer Spezialfall ist $\delta = \pi$. Dann ist der Gangunterschied $\lambda/2$ und die Wellen sind gegenphasig, d.h. sie haben denselben Betrag, aber ein entgegengesetztes Vorzeichen. Es gilt:

$$\begin{aligned}
 y_1 + y_2 &= A \sin(kx - \omega t) + A \sin(kx - \omega t + \pi) \\
 &= A \sin(kx - \omega t) - A \sin(kx - \omega t) \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

Gleichung 2-5

Die Wellen löschen sich aus. In diesem Fall handelt es sich um destruktive Interferenz (siehe Abb. 2-8).

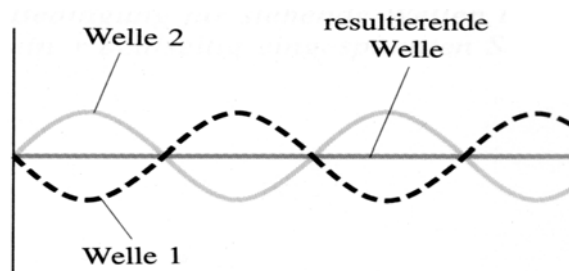


Abbildung 2-8: Destruktive Interferenz

Allgemein gilt: Wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, findet konstruktive Interferenz statt.

$$\Delta x = n\lambda \quad n=0,1,2,\dots$$

Gleichung 2-6

Ist der Gangunterschied ein ungeradzahliges Vielfaches der Wellenlänge, beobachtet man destruktive Interferenz.

$$\Delta x = n\lambda / 2 \quad n=1,3,5,\dots$$

Gleichung 2-7

2.2 Versuch

Im Versuch findet bei Bestrahlung der Markierungen Streuung statt. Um festzustellen bei welchen der gestreuten Strahlen konstruktive Interferenz auftritt, muss Gleichung (6) ange-

wendet werden. Man betrachtet zwei Strahlen, die an zwei direkt benachbarten Markierungen gestreut werden (Abb. 2-9).

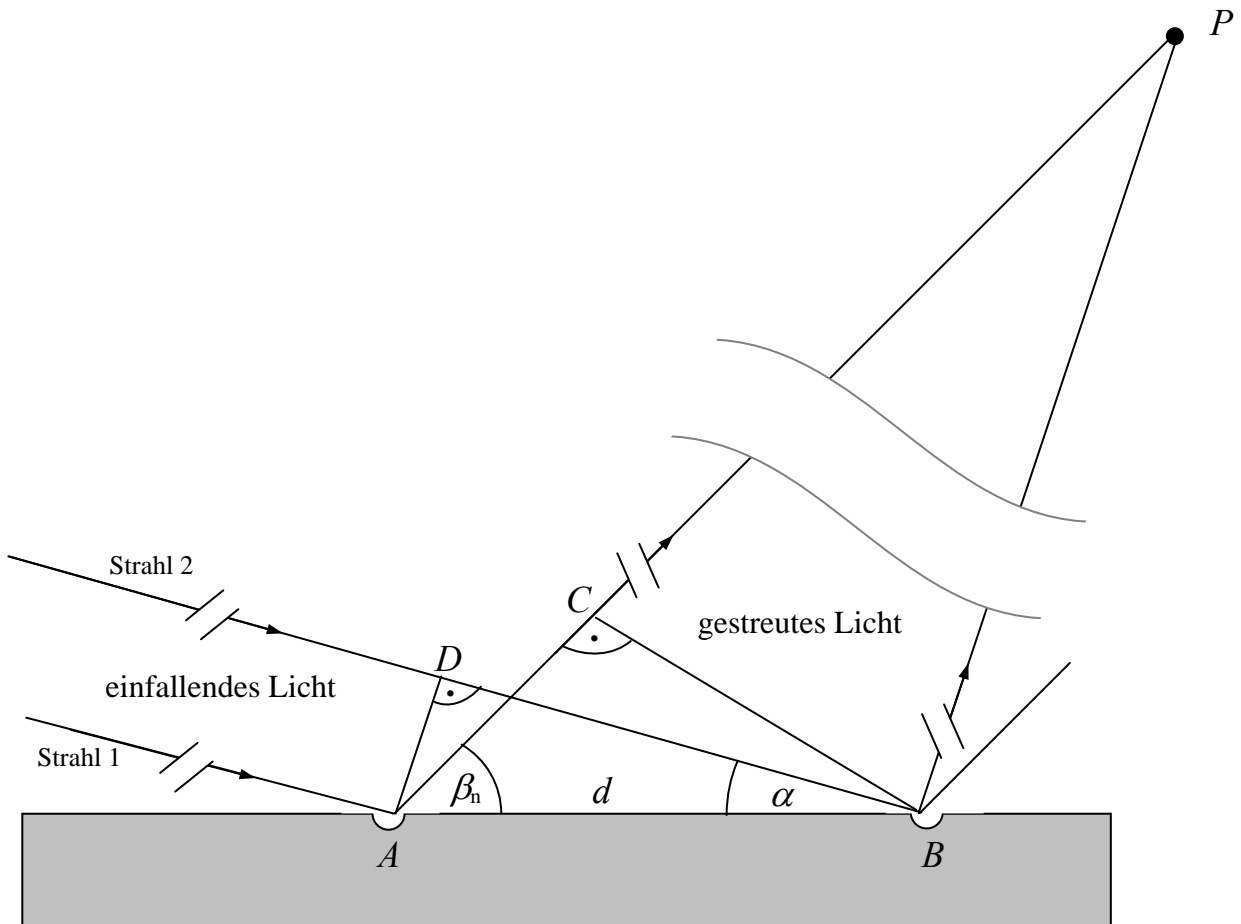


Abbildung 2-9: Versuchsskizze

Trifft der Strahl 1 die Markierung A, so befindet sich der Strahl 2 am Punkt D. Bis beide Strahlen wieder in Phase sind, muss Strahl 1 die Strecke AC durchlaufen und Strahl 2 die Strecke DB. Die Differenz dieser Strecken stellt den Gangunterschied der Wellen dar. Damit konstruktive Interferenz stattfindet, muss gelten:

$$DB - AC = n \lambda \quad n=0,1,2,\dots$$

Gleichung 2-8

Aus Abb. 2-9 geht hervor, dass

$$AC = d \cos \beta_n$$

Gleichung 2-9

$$DB = d \cos \alpha$$

Gleichung 2-10

Die Bedingung für konstruktive Interferenz ist also

$$d(\cos \alpha - \cos \beta_n) = n\lambda \quad n=0,1,2,\dots$$

Gleichung 2-11

Für $n = 0$ sind Einfallswinkel α und Ausfallswinkel β_0 gleich.

Kennt man den Abstand d zwischen den Markierungen und die Winkel α und β_n , so kann die Wellenlänge der Strahlung berechnet werden. Die Winkel können direkt aus der Geometrie des Experiments berechnet werden (Abb. 2-10).

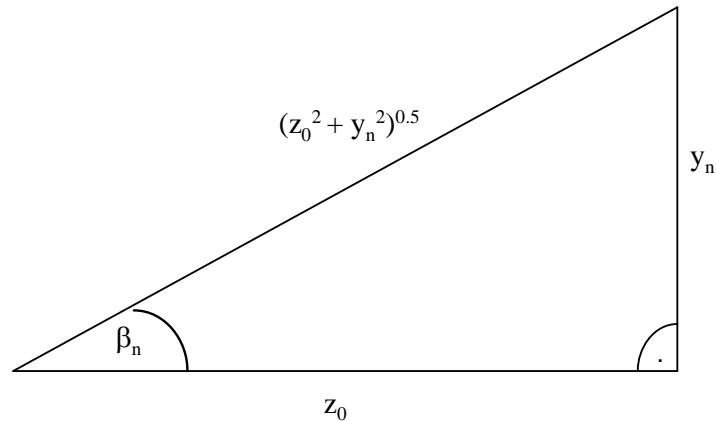


Abbildung 2-10: Bestimmung des Reflexionswinkels

Im rechtwinkligen Dreieck von Abb. 2-10 sind z_0 und y_n die Katheten. Die Hypotenuse ist somit:

$$\sqrt{z_0^2 + y_n^2}$$

Gleichung 2-12

Daraus ergibt sich für die in Abb. 2-4 angegebenen Winkel:

$$\cos \beta_n = \frac{z_0}{\sqrt{z_0^2 + y_n^2}}$$

Gleichung 2-13

Und

$$\cos \alpha = \frac{z_0}{\sqrt{z_0^2 + y_0^2}}$$

Gleichung 2-14

2.3 Hintergrund

Im Versuch benutzt man den bekannten Skalenabstand d , um die Lichtwellenlänge λ zu bestimmen. Umgekehrt kann man bei bekannter Lichtwellenlänge den Abstand d einer regelmäßigen Anordnung von Streuzentren bestimmen. Durch den flachen Einfallswinkel gelingt es mühelos, Wellenlängen im Bereich von 10^{-6} m mit Skalenabständen von 10^{-3} m zu verknüpfen. Die Wellenlänge von Röntgenstrahlen (10^{-10} m) lässt sich entsprechend mit feiner geritzten Skalen bestimmen. Kennt man die Wellenlänge, so lässt sich damit der Abstand von atomaren Streuzentren in einem regelmäßigen Kristallgitter sehr genau vermessen (siehe Versuch 1).

2.4 Versuchsaufbau

Zum Versuchsaufbau gehören ein Laser-Pointer, Klammer, Muffe und Stativ, eine Metallskala und ein Holzrahmen.

Am Holzrahmen wird eine A4 Seite befestigt. Der Laser-Pointer wird an der Stativklammer befestigt, so dass der Ein-Schalter gedrückt ist. Blicken Sie nicht in den Laserstrahl und richten Sie ihn nicht auf andere Personen! Der Laserstrahl wird nun auf die Metallskala gerichtet und justiert. Achten Sie darauf, dass der Einfallswinkel des Strahls auf die Skala möglichst klein ist (ca. $5-10^\circ$). Bei kleineren Winkeln beobachtet man größere Abstände zwischen den Streuungspunkten, die besser zu vermessen sind. Der Strahl soll die Millimeterskala treffen. Der Holzrahmen mit der A4 Seite wird hinter der Skala positioniert, sodass die gestreuten Strahlen auf das Papier treffen und das entsprechende Reflexionsmuster gut zu beobachten ist.

2.5 Ausführung des Versuches

Es müssen folgende Parameter gemessen werden (siehe Abb. 2-4 und Abb. 2-10):

1. Der Abstand z_0 . Es ist der Abstand zwischen dem Punkt, an dem der Laserstrahl auf die Skala trifft, und dem Holzrahmen.
2. Der Abstand y_0 . Am einfachsten misst man den Abstand des Reflexionspunktes vom Boden und den Abstand der Skala vom Boden. Die Differenz dieser Abstände ist y_0 .
3. Die Abstände y_1, y_2, y_3 und y_4 von vier Punkten oberhalb vom Reflexionspunkt A . Die Punkte, die auf der A4 Seite beobachtet werden, werden auf dem Papier mit einem Stift markiert. Nach Ausführung des Experiments wird die Seite entnommen und die jeweiligen Abstände der Punkte von Punkt A gemessen. Zu diesen Abständen wird jeweils der Abstand y_0 addiert.

2.6 Auswertung

Aus den Parametern z_0 und y_0 wird der $\cos\alpha$ berechnet:

$$\cos\alpha = \frac{z_0}{\sqrt{z_0^2 + y_0^2}}$$

Entsprechend wird aus den Parametern z_0 und y_1 der $\cos\beta_1$ berechnet:

$$\cos\beta_1 = \frac{z_0}{\sqrt{z_0^2 + y_1^2}}$$

Nun kann für $d = 1\text{mm}$ die Wellenlänge berechnet werden:

$$d(\cos\alpha - \cos\beta_1) = \lambda$$

Aus den weiteren drei Punkten werden auf analoge Weise drei weitere Werte für die Wellenlänge ermittelt. Die vier Werte werden dann gemittelt und ergeben die Wellenlänge der Laserstrahlung des Laser-Pointers.

2.7 Stichwörter

Lichtreflexion und Lichtstreuung, Wellen, konstruktive und destruktive Interferenz.

2.8 Anmerkungen zu Versuch und Praktikum

Grundlagen:	Lichtwellen, Reflexion und Streuung des Lichts, Beugungsmuster, konstruktive und destruktive Interferenz.
Experimentelles:	Skizze der Apparatur; Beschreibung; Messung des Beugungsmusters dreimal durchführen.
Ergebnisse:	Berechnung der Laserwellenlänge.
Fehlerbetrachtung:	Abschätzung von Δz_0 , Δy_0 , Δy_n , $\Delta \lambda$; $\Delta \lambda / \lambda$ nach der Fehlerfortpflanzung.
Diskussion:	Überprüfung des erhaltenen Ergebnisses für die Laserwellenlänge durch Vergleich mit den Herstellerangaben.
Messergebnisse:	Messprotokoll (Original!) mit Vortestat (für Vortestat: Überschlagsrechnung für die Laserwellenlänge aus allen Versuchen).

3 Bestimmung der Molmasse nach Viktor Meyer

3.1 Definitionen

1. Der *Stoffmengenanteil* x_i einer Komponente i ist definiert über die Stoffmenge n_i :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

2. Der *Partialdruck* p_i und das *Partialvolumen* V_i einer Komponente i sind definiert durch: $p_i = x_i \cdot p_{\text{gesamt}}$ und $V_i = x_i \cdot V_{\text{gesamt}}$.
3. Der *Sättigungsdampfdruck* einer reinen Substanz ist der Druck, der sich für die koexistierenden Phasen „flüssig“ und „gas“ im Gleichgewicht einstellt.
4. Die *normale Siedetemperatur* (Kochpunkt, Siedepunkt) ist die Temperatur, bei der ein Sättigungsdampfdruck von 101325 Pa vorliegt.

3.2 Grundlagen

Das Verhalten eines idealen Gases wird durch das ideale Gasgesetz beschrieben, das auch für ideale Gasmischungen gilt. Für eine Gasmischung mit n_i Mol der Gase der Sorte i im Gasvolumen V ist

$$p \cdot V = R \cdot T \cdot n_{\text{gesamt}} = R \cdot T \cdot \sum n_i$$

Gleichung 3-1

Für die getrennten Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gilt entsprechend:

$$p \cdot V_i = R \cdot T \cdot n_i$$

Die *Partialvolumina* V_i können aus dem Gesamtvolumen V einer Mischung idealer Gase mit Hilfe des *Stoffmengenanteils* x_i berechnet werden:

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Gleichung 3-2

bzw.

$$V_i = x_i \cdot V$$

Durch Summation über alle Komponenten ergibt sich:

$$\sum_i V_i = \sum_i (x_i \cdot V) = V$$

Das Gesamtvolumen V eines idealen Gases setzt sich additiv aus den Partialvolumina V_i der Komponenten zusammen⁴. Für die getrennten Gase bei gleichem Volumen und gleicher Temperatur gilt:

$$\begin{aligned} p_i \cdot V &= n_i \cdot R \cdot T \\ &= x_i \cdot n_{\text{gesamt}} \cdot R \cdot T \\ &= x_i \cdot p_{\text{gesamt}} \cdot V \\ \Leftrightarrow p_i &= x_i \cdot p_{\text{gesamt}} \end{aligned}$$

Gleichung 3-3

Anschaulich ist der Partialdruck p_i der Druck, der dann herrscht, wenn aus der Mischung im Gesamtvolumen V alle Komponenten außer der Komponente i entfernt werden. Die Gesamtmasse m_{gesamt} einer Gasmischung setzt sich additiv aus den Massen m_i der Komponenten zusammen:

$$m_{\text{gesamt}} = \sum_i m_i$$

Daraus ergibt sich für die mittlere Molmasse :

$$\begin{aligned} \overline{M} &= \frac{m_{\text{gesamt}}}{n_{\text{gesamt}}} \\ &= \frac{\sum m_i}{\sum n_i} \\ &= \frac{\sum (n_i \cdot M_i)}{\sum n_i} \end{aligned}$$

Gleichung 3-4

Für eine *ideale Gasmischung* lässt sich die mittlere Molmasse \overline{M} über das ideale Gasgesetz bestimmen.

$$p \cdot V = \frac{m_{\text{gesamt}}}{\overline{M}} \cdot R \cdot T$$

Gleichung 3-5

Anmerkung: Die Zusammensetzung eines binären Gemisches aus Stoffen mit bekannten Molmassen kann durch die Bestimmung der mittleren Molmasse \overline{M} analysiert werden. Die Zusammensetzung ergibt sich dann aus $\overline{M} = x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2$ und der Massenbilanz $x_1 + x_2 = 1$.

⁴ Für reale Gase und reale Mischungen gilt dies nur näherungsweise.

Für reale Gasmischungen wird zu deren Beschreibung bei nicht zu hohen Drücken ein 2. Virialkoeffizient eingeführt. Allerdings kann der zweite Virialkoeffizient der Mischung nur indirekt aus den zweiten Virialkoeffizienten der Komponenten abgeleitet werden.

3.3 Prinzip des Experiments

Die Molmasse einer bei Zimmertemperatur flüssigen Substanz kann mit Hilfe des idealen Gasgesetzes bestimmt werden, wenn bei einer Temperatur gearbeitet wird, die über der normalen Siedetemperatur der Flüssigkeit liegt, so dass die gesamte Flüssigkeit verdampft. Die Anwendung der idealen Zustandsgleichung auf den Dampf ist dabei nur näherungsweise erlaubt. Abweichungen des Dampfes vom idealen Verhalten sollen bei diesem Versuch aber unberücksichtigt bleiben. Das im zweiten Versuch benutzte Verfahren⁵ ist für das Arbeiten bei Temperaturen, die wesentlich über der Zimmertemperatur liegen, nicht geeignet. Mit einem zuerst von Viktor Meyer angegebenen Verfahren macht aber das Arbeiten bei z.B. 100 °C keine Schwierigkeiten. Man setzt dabei voraus, dass Luft und die bei erhöhter Temperatur verdampfte Substanz sich einzeln und als Mischung wie ideale Gase verhalten. Bilden der Dampf einer siedenden Substanz S ($p \cdot V_S = n_S \cdot R \cdot T$) und Luft ($p \cdot V_L = n_L \cdot R \cdot T$) eine ideale Gasmischung, so kann das Verhalten der Gasmischung mit dem idealen Gasgesetz beschrieben werden.

$$\begin{aligned} p \cdot V_{gesamt} &= p \cdot (V_S + V_L) \\ &= (n_S + n_L) \cdot R \cdot T \\ &= n_{gesamt} \cdot R \cdot T \end{aligned}$$

Gleichung 3-6

Dabei bezeichnet man V_S und V_L als das Partialvolumen des Dampfes bzw. der Luft in der Mischung. Man kann für eine solche Mischung die Gesamtmolzahl n_{gesamt} bestimmen, indem man p , V und T misst. Im Versuch verdrängt die bei höherer Temperatur verdampfende Probesubstanz bekannter Masse aber unbekannter Molzahl genau die gleiche Molzahl Luft, die sie selbst besitzt. Die Molzahl der verdrängten Luft (und damit auch die Molzahl der Probesubstanz) wird dann bei Zimmertemperatur durch Bestimmung von p und V ermittelt. Da man die verdrängte Luft über Wasser auffängt, muss eine Korrektur dafür angebracht werden, dass die Luft vor dem Verdrängen und nach dem Auffangen einen verschiedenen Gehalt an Wasserdampf hat. Bei dieser Korrektur benutzt man wieder die oben abgeleiteten Gleichungen.

3.4 Beschreibung der Apparatur

Die Apparatur ist in Abbildung 3-1 skizziert. Eine abgewogene Substanzmenge m_S wird in einem mit Luft gefüllten Gefäß verdampft, welches sich über einem Bad mit siedendem Wasser befindet. Hierbei schiebt der Dampf der Substanz die vorher in dem Gefäß befindliche Luft vor sich her und treibt sie in ein Messgefäß, in dem ihr Volumen bei Zimmertemperatur gemessen wird. Man ermittelt auf diese Weise unmittelbar das Volumen, welches der Dampf der Substanz unter dem herrschenden Druck einnehmen würde, wenn er bei Zimmertemperatur unkondensiert existieren könnte. Die genaue Kenntnis der während des Versuches konstant zu haltenden Badtemperatur ist also nicht erforderlich. Das Verdampfungsgefäß G taucht mit seinem unteren Teil in ein Siedegefäß S, dessen Temperatur um ca. 20 °C höher

liegen muss als die Siedetemperatur der zu untersuchenden Substanz. Am oberen Ende des Verdampfungsgefäßes befindet sich die Hülse des Schliffs B und ein seitlicher Ansatz für das Verbindungsrohr V zum Eudiometerrohr E.

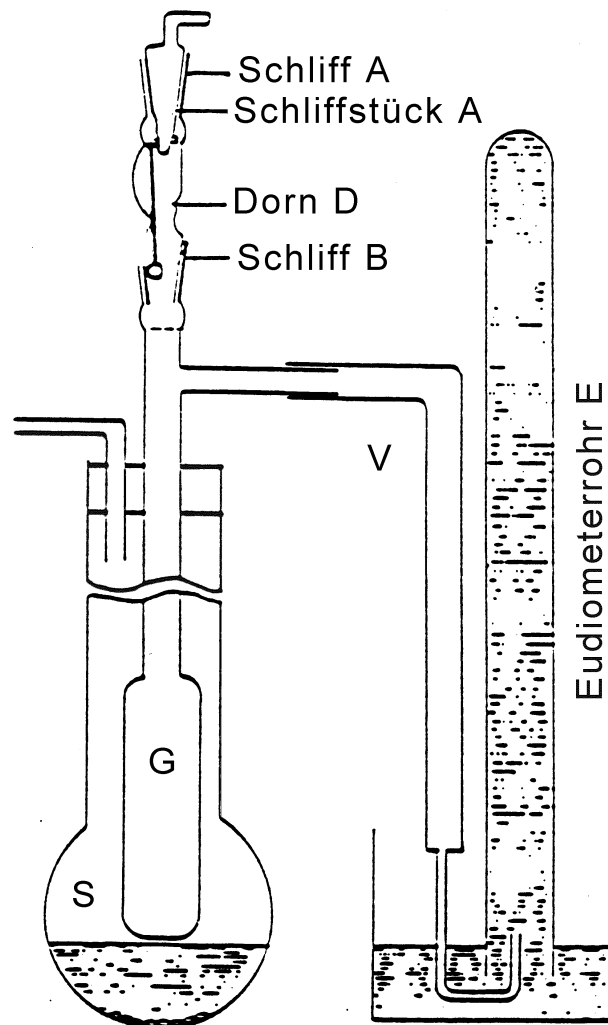


Abbildung 3-1: Versuchsaufbau

Das in die Hülse einsetzbare Schliffstück B ist mit einem nach innen vorspringenden Dorn D versehen. Das sich anschließende Schliffstück A trägt am unteren Ende eine Glasöse, durch welche der abgebogene obere Teil des Kölbchens K mit der Substanz gesteckt werden kann. In diese Glasöse wird das Kölbchen eingehängt, in dem die zu untersuchende Substanz eingeschlossen ist. Die Masse m_S der Substanz wird durch Wägung bestimmt, ihre Molzahl n_S ist unbekannt und soll in diesem Versuch ermittelt werden. Beim Versuch wird der Hals des Kölbchens durch Drehen des Schliffs A abgebrochen, das Kölbchen fällt herab und die Versuchssubstanz verdampft im Gefäß G bei der Siedetemperatur des Bades S.

3.5 Ausführung des Versuches

Nach Wägung (auf 0.1 mg genau) des leeren Glaskölbchens K wird 0.05 bis 0.1 g der zu untersuchenden Flüssigkeit in das Kölbchen eingesaugt. Die Öffnung des Kölbchens wird von Substanzresten befreit und zugeschmolzen. Dann wird durch eine zweite Wägung die aufgenommene Substanzmenge m_S ermittelt. Die Apparatur wird an den Schliffen A und B ausein-

andernommen, Kern und Hülse der Schliffe gesäubert und neu gefettet. Der abgebogene Teil des Kölbchenhalses wird durch die Öse am unteren Ende des Schliffstückes A gesteckt. Dann wird die Apparatur in aus der Abbildung hervorgehenden Weise vorsichtig zusammengesetzt. Es ist darauf zu achten, dass die beiden Schliffe A und B schlierenfrei sind. Die Probe befindet sich also vorerst im kalten Teil des Verdampfungsgefäßes, während die gesamte Apparatur nach außen abgeschlossen ist. Das mit Wasser gefüllte Eudiometerrohr E befindet sich noch nicht über der Öffnung des Verbindungsrohres V. Das Wasser im Siedegefäß S wird mit Hilfe eines Heizpilzes zum Sieden gebracht. Wenn aus dem Verbindungsrohr V keine Luftblasen mehr entweichen, ist die Temperatur im Verdampfungsgefäß G konstant geworden. Das Eudiometerrohr E wird über das Verbindungsrohr geschoben. Dann zerbricht man durch eine kurze Drehung des Schliffstückes A die abgewinkelte Kapillare des Kölbchens an dem nach innen vorspringenden Dorn D und lässt das Kölbchen K in den heißen Teil des Verdampfungsgefäßes fallen. Die verdampfende Substanz verdrängt ein gleiches Volumen Luft, die in dem Eudiometerrohr aufgefangen wird. Der Verdampfungsprozess ist nach einigen Minuten abgeschlossen. Es werden das Volumen V , die Temperatur T und Druck p der aufgefangenen Luft bestimmt. Der Versuch soll einmal wiederholt werden. Zwischen den Versuchen ist das Verdampfungsgefäß G ausreichend zu belüften. Stimmen beide Messungen nicht innerhalb der Messgenauigkeit überein, ist ein dritter Versuch erforderlich.

Hinweis: Machen Sie sich Gedanken über die Festlegung des Nullpunkts am Eudiometerrohr! Beginnt die Skala direkt bei Null, oder ist es notwendig eine kleine Restluftmenge im Rohr zu belassen, um so den Nullpunkt festzulegen?

3.6 Auswertung

Vor dem Verdampfen befand sich im Gefäß G einschließlich des Verbindungsrohres V bis zum Ende der Kapillare Zimmerluft mit der Molzahl $n_{L,0}$. Während die Substanz verdampft, tritt Luft in das Eudiometerrohr ein. Ist schließlich alle Substanz verdampft, so befindet sich im gleichen Volumen bis zum Ende der Kapillare jetzt der Dampf der Substanz mit der unbekannten Molzahl n_S und ein Teil der Luft mit der Molzahl $n_{L,1}$. Der andere Teil der Luft (mit der Molzahl $n_{L,2}$) ist jetzt im Eudiometerrohr. In der Apparatur befindet sich vor und nach dem Verdampfen jeweils die gleiche Molzahl $n_{L,0}$:

$$n_{L,0} = n_{L,1} + n_{L,2} \quad \text{vor dem Verdampfen}$$

Gleichung 3-7

und

$$n_{L,0} = n_S + n_{L,1} \quad \text{nach dem Verdampfen}$$

Gleichung 3-8

Aus dem Kolben werden also $n_{L,2} = n_S$ Mol Luft verdrängt. Diese Luft wird nach dem Durchgang durch das Wasserbad bei Zimmertemperatur T_Z im Eudiometerrohr aufgefangen, wo sie unter einem Druck p_L ein Volumen V_L einnimmt:

$$p_L \cdot V_L = n_S \cdot R \cdot T_Z$$

Gleichung 3-9

Daraus berechnet man n_S und anschließend aus der Masse der Flüssigkeit m_S die gesuchte Molmasse M_S .

$$M_S = \frac{m_S}{n_S} = \frac{m_S \cdot R \cdot T_Z}{p_L \cdot V_L}$$

Gleichung 3-10

3.7 Bestimmung von p_L

Das Gas im Eudiometerrohr steht unter einem Gesamtdruck, der gleich dem Atmosphärendruck p_B , vermindert um den hydrostatischen Druck der restlichen Wassersäule der Höhe h_{Wasser} , ist. Außerdem hat sich die verdrängte Zimmerluft beim Durchgang durch das Wasserbad mit Wasserdampf angereichert. Ursprünglich hatte die Zimmerluft eine relative Luftfeuchtigkeit r , die am im Praktikum aushängenden Hygrometer abgelesen werden kann. Nach dem Übertritt in das Eudiometerrohr ist die Luft mit Wasserdampf bei Zimmertemperatur gesättigt. Zur genauen Bestimmung von p_L muss die Erhöhung des Wasserdampfpartialdruckes berücksichtigt werden.

- Hydrostatischer Druck der Wassersäule im Eudiometerrohr:

$$p_{hydrostatisch} = \rho_{Wasser} \cdot g \cdot h_{Wasser}$$

- Anreicherung des Wasserdampfpartialdruckes: Vor dem Durchgang der Luft durch das Wasserbad entspricht der Wasserdampfpartialdruck p_{rel} bei der relativen Luftfeuchte r : $p_{rel} = r \cdot p_{Wasser}(T_Z)$, wobei $p_{Wasser}(T_Z)$ der Sättigungsdampfdruck von Wasser bei der Zimmertemperatur T_Z ist. Nach dem Durchgang durchs Wasserbad ist die Luft mit Wasserdampf gesättigt, d.h. der Wasserdampfpartialdruck beträgt $p_{Wasser}(T_Z)$. Insgesamt erhält man:

$$p_L = p_B - p_{hydrostatisch} - [(1 - r) \cdot p_{Wasser}(T_Z)]$$

3.8 Messgrößen

Masse einer flüssigen Substanz, Druck und Volumen der verdrängten Luftmenge, Temperatur, relative Luftfeuchte, äußerer Luftdruck, hydrostatischer Druck. Der Sättigungsdampfdruck des Wassers $p_{Wasser}(T_Z)$ ist Tabelle 3-1 gegeben.

Tabelle 3-1: Dampfdruck von Wasser

Temperatur [°C]	17.0	19.0	21.0	23.0	25.0	27.0
p_{Wasser} [mbar]	19.37	21.97	24.86	28.09	31.67	35.65
ρ_{Wasser} [kg/m ³]	998.78	998.41	998.00	997.54	997.05	996.52

3.9 Stichwörter

Molmasse; ideales Gas; ideale/reale Gasmischung; Gleichgewicht flüssig/gasförmig; Zustandsdiagramme; Dampfdruckkurve.

3.10 Anmerkung zu Versuch und Protokoll

Bei der Ausführung des Versuchs und der Anfertigung des Protokolls sollten (mindestens) beachtet und behandelt werden:

Grundlagen:	Voraussetzungen für die Methode der Molmassenbestimmung nach Viktor Meyer (flüchtige Substanz, vollständige Verdampfung, ideales Gas, Gasmischung, Molmasse).
Experimentelles:	Eigene Apparaturskizze (keine Kopie!); kurze Beschreibung von Apparatur und Versuchsgang; die bestimmten Molmassen sollten zwischen 75 und 100 g/mol liegen, sonst Wiederholung; Sicherheitshinweise beachten.
Ergebnisse:	Überlegen Sie sich schon vor dem Versuch, welche Fehlerquellen ihr Endergebnis stark beeinflussen; Bestimmung des Sättigungsdampfdruckes von H ₂ O aus einer Interpolation; Bestimmung von p_{Wasser} , p_L , M .
Fehlerbetrachtung:	Abschätzung (und Erklärung) der absoluten Fehler von m , T_Z , p_B , r , V , p_{Wasser} , h_{Wasser} ; relative Fehler von p_L und M über Fehlerfortpflanzung; systematische Fehler.
Diskussion:	Angabe von M mit absolutem Fehler; Literaturwert.
Messergebnisse:	Messprotokoll (Original) mit Vortestat; für Vortestat erforderlich: Bestimmung von p_{Wasser} , p_L und M für jede Messung.

4 Molmassenbestimmung durch Messen der Gefrierpunkts- erniedrigung

4.1 Grundlagen

4.1.1 Definitionen

1. Eine Phase ist ein homogener Bereich der Materie von makroskopischer Größe.
2. Der Sättigungsdampfdruck ist der Druck, der sich für die koexistierenden Phasen fest bzw. flüssig und gasförmig im Gleichgewicht einstellt.
3. Die normale Siedetemperatur (Schmelztemperatur) ist die Temperatur, bei der ein Phasengleichgewicht flüssig/gasförmig (flüssig/fest) bei $p = 101325 \text{ Pa}$ vorliegt.
4. Für eine ideale Mischung gilt das Raoult'sche Gesetz für die Komponente i :

$$p_i = x_i^l \cdot p_{0i}$$

Gleichung 4-1

für den gesamten Konzentrationsbereich $0 \leq x_i^l \leq 1$.

4.1.2 Allgemeines über verdünnte Lösungen

Für eine Übersicht klassifizieren wir einige uns interessierende Mischungen im angegebenen Temperatur- und Druckbereich:

1. Beide Stoffe sind im reinen Zustand Flüssigkeiten und in allen Verhältnissen miteinander mischbar (z.B. Wasser – Ethanol), oder sind nicht in allen Verhältnissen miteinander mischbar, sondern in einem gewissen Bereich liegen vielmehr zwei flüssige Phasen verschiedener Zusammensetzung miteinander im Gleichgewicht vor (z.B. Kohlenstoffdisulfid – Methanol). Eine Unterscheidung der beiden Stoffe als Lösungsmittel und als gelöster Stoff ist nicht sinnvoll.
2. Ein Stoff (1) ist im reinen Zustand eine Flüssigkeit (Lösungsmittel), der andere Stoff (2) ist im reinen Zustand fest (gelöster Stoff). Man muss jetzt die Fälle unterscheiden:
 - a) Stoff 2 löst sich als Molekül, z.B. Wasser – Rohrzucker
 - b) Stoff 2 dissoziiert bei der Lösung, z.B. Wasser – Kochsalz

Hier werden wir uns nur für den Mischungsbereich interessieren, in dem x_2^l klein gegen x_1^l ist.

3. Ein Stoff (1) ist im reinen Zustand eine Flüssigkeit (das Lösungsmittel), der andere Stoff (2) ein Gas. Beispiel: Wasser – Stickstoff. Auch hier interessiert uns nur der Fall $x_2^l \ll x_1^l$. Diese Einteilung hat keine allgemeine Bedeutung, sie dient nur zur Illustration.

Als Gesetze für verdünnte Lösungen bezeichnet man:

1. Das Raoult'sche Gesetz über die Dampfdruckerniedrigung von Lösungen.
2. Das Henry'sche Gesetz über die Gaslöslichkeit.
3. Das Nernst'sche Verteilungsgesetz.
4. Das Gesetz über den osmotischen Druck.
5. Die Gesetze zur Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung.

Diese Gesetze sind durch die Thermodynamik miteinander verknüpft; nimmt man eines als gültig an, so lassen sich die anderen daraus ableiten. Wir wählen als Ausgangspunkt das Raoult'sche Gesetz. Es lautet:

$$p_1 = p_{01} \cdot x_1^l$$

Gleichung 4-2

$$\text{für } 1 - x_1^l = x_2^l \ll 1$$

Gleichung 4-3

Dabei ist p_{01} der Dampfdruck des reinen Stoffes 1 bei der Temperatur T . Dieses Gesetz gilt für alle Mischungen (auch reale Mischungen), wenn nur $(1 - x_1^l)$ klein genug ist. Wir können auch schreiben:

$$\lim_{x_1^l \rightarrow 1} \left(\frac{\partial p_1}{\partial x_1^l} \right)_T = p_{01}$$

Gleichung 4-4

Es kommt dabei nur auf den Molenbruch der gelösten Teilchen an. Für dissoziierende Stoffe ist dieser Molenbruch größer als er sich aus der Molmasse des undissoziierten Stoffes ergibt. Ist diese Dissoziation vollständig und führt sie zu i Ionen pro undissoziiertem Molekül, so ist er gerade um den Faktor i größer. Für NaCl ist $i = 2$. Ist diese Dissoziation unvollständig, so geht der Dissoziationsgrad ein. Für Mischungen vom Typ 1, bei denen sowohl Lösungen von nur wenig Stoff 2 in Stoff 1 als auch Lösungen von wenig Stoff 1 in Stoff 2 vorkommen, gilt das Raoult'sche Gesetz natürlich in beiden Grenzfällen; es gilt also auch: $p_2 = p_{02} \cdot x_2^l$ für $1 - x_2^l = x_1^l \ll 1$ und gegebener Temperatur T .

Wir nehmen das Raoult'sche Gesetz ebenso als Erfahrungstatsache hin wie das ideale Gasgesetz für alle Gase im Grenzfall $p \rightarrow 0$. Im Gegensatz zur Zustandsgleichung der Gase ist es jedoch schwerer anzugeben, bis zu welchen Konzentrationen das Raoult'sche Gesetz eine gute Näherung ist. Es gibt einzelne Mischungen, in denen es im ganzen Mischungsbereich annähernd gilt und andere, bei denen bereits für $x_2^l < 10^{-2}$ deutliche Abweichungen nachweisbar sind. Alle einfachen Beziehungen für verdünnte Lösungen gelten jedenfalls nur in dem Konzentrationsbereich, in dem auch Gleichung 4-1 gilt.

Man beachte, dass Gleichung 4-1 lediglich eine Aussage über den Partialdruck der im Überschuss vorhandenen Mischungskomponente macht. Die Aussage, dass der Dampfdruck über einer verdünnten Lösung stets kleiner ist als der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, ist also in dieser Form falsch. Sie gilt nur, wenn der Partialdruck des gelösten Stoffes so klein ist, dass der Gesamtdampfdruck über der Lösung praktisch gleich dem Partialdampfdruck des

dem Partialdruck des Lösungsmittels p_1 ($p_1 = p_{\text{ges}}$), da der Partialdruck der gelösten Komponente 2 vernachlässigbar klein ist, d.h. $p_2 = p_{\text{ges}} \cdot x_{2,g} \approx 0$ und somit $x_{2,g} \approx 0$.

In Abbildung 4-1 sind die Gleichgewichtskurven für die Phasenübergänge eines solchen Systems in einem p - T -Diagramm schematisch dargestellt. Der *Tripelpunkt* (alle drei Phasen im Gleichgewicht) des reinen Lösungsmittels liegt bei B. Die Kurven A-B, B-F und B-C gelten für den reinen Stoff 1 (das Lösungsmittel), dessen Tripelpunkt bei B liegt. A-B ist die Dampfdruckkurve der reinen Flüssigkeit, B-F die Dampfdruckkurve des reinen Kristalls und B-C die Schmelzdruckkurve des reinen Stoffes 1. Die Kurve D-E-F ist die Dampfdruckkurve einer Lösung mit gegebener Konzentration, F deren Tripelpunkt und F-G die Schmelzdruckkurve dieser Lösung (Wir setzen auch hier wieder voraus, dass $x_{2,g} = 0$ ist). Der Gefrierpunkt ist der Punkt auf der Schmelzdruckkurve, der bei 101325 Pa liegt. Der Gefrierpunkt des reinen Stoffes ist also C, der der Lösung G, die *Gefrierpunktserniedrigung*

$$\Delta T_g = T_C - T_G$$

Gleichung 4-7

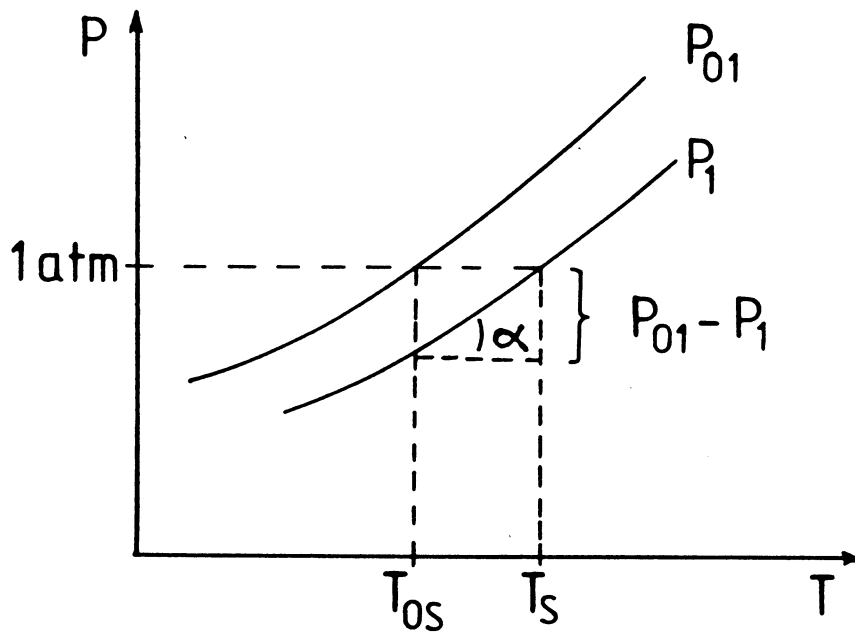


Abbildung 4-2: Zusammenhang von Siedepunkterhöhung und Dampfdruckerniedrigung

Da die Schmelzdruckkurven bei Drücken unter 101325 Pa praktisch senkrecht verlaufen, ist auch $\Delta T_g = T_B - T_F$, d. h. gleich der Erniedrigung des Tripelpunktes. Wir nennen den Winkel EFH α und Winkel BFH β . Aus Abbildung 4-1 entnehmen wir:

$$\frac{P_B - P_H}{\Delta T_g} = \tan \beta$$

Gleichung 4-8

$$\frac{p_E - p_H}{\Delta T_g} = \tan \alpha$$

Gleichung 4-9

$$\frac{p_B - p_E}{\Delta T_g} = \tan \beta - \tan \alpha$$

Gleichung 4-10

Nun ist aber $p_B - p_E$ die Dampfdruckerniedrigung bei der Temperatur T_B und durch das Raoult'sche Gesetz gegeben:

$$p_B - p_E = p_B \cdot x_2^l$$

Gleichung 4-11

wobei $p_B = p_{01}$

Gleichung 4-12

bei der Temperatur T ist.

Damit erhalten wir für die Gefrierpunktserniedrigung:

$$\Delta T_g = \frac{p_{01} \cdot x_2^l}{\tan \beta - \tan \alpha} = C_g \cdot x_2^l$$

Gleichung 4-13

Die Proportionalitätskonstante C_g ist nur vom Lösungsmittel abhängig, denn $\tan \beta$ ist die Steigung der Dampfdruckkurve des reinen Stoffes 1 bei einer zwischen T_B und T_F liegenden Temperatur, und $\tan \alpha$ ersetzen wir wieder durch die Steigung der Dampfdruckkurve des reinen flüssigen Stoffes 1 am Tripelpunkt. Für kleine Konzentrationen ist der Molenbruch x_2 proportional zur Konzentration $c_{1,2}$ des gelösten Stoffes (in mol/kg) und man erhält:

$$\Delta T_g = \Theta_g \cdot c_{1,2} = K_f \cdot c_{1,2}$$

Gleichung 4-14

mit z.B. $K_f = \Theta_g = 1.86 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ für Wasser oder $K_f = \Theta_g = 5.07 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ für Benzol. Setzt man schließlich noch

$$c_{1,2} = \frac{m_2}{M_2 \cdot m_1}$$

Gleichung 4-15

so erhält man:

$$\Delta T_g = \Theta_g \cdot \frac{m_2}{M_2 \cdot m_1}$$

Gleichung 4-16

Von äquimolaren Mengen verschiedener, in dem gleichen Lösungsmittel gelöster Stoffe wird eine gleich große Gefrierpunktserniedrigung hervorgerufen, die durch die Gesamtkonzentration der verschiedenen Molekülsorten gegeben ist. Stoffe, die in der Lösung dissoziieren, bedingen eine Vergrößerung der Gefrierpunktserniedrigung gegenüber den nicht dissoziierenden.

Der Verlauf von p_l lässt sich mit Hilfe von Gleichung 4-1 aus dem Verlauf von p_{0l} berechnen, solange das Raoult'sche Gesetz gilt. Als Siedetemperatur wird für eine Mischung ebenso wie für einen reinen Stoff die Temperatur bezeichnet, bei der der Gesamtdampfdruck 101325 Pa beträgt. Da in unserem Falle $p = p_l$ ist, entnimmt man der Abbildung 4-1, dass die Lösung p_l den Wert 101325 Pa erst bei einer Temperatur T_s erreicht.

Den Zusammenhang zwischen der Siedepunktserhöhung $\Delta T_s = T_s - T_{0s}$ und der Dampfdruckerniedrigung erhalten wir mit Hilfe von Abbildung 4-2, die einen vergrößerten Ausschnitt von Abbildung 4-1 wiedergibt. Es gilt: $\frac{p_{01} - p_1}{\Delta T_s} = \tan \alpha$ und mit Hilfe des Raoult'schen Gesetzes

in der Form $\frac{p_{01} - p_1}{p_{01}} = x_2^l$ erhält man:

$$\Delta T_s = \frac{p_{01}}{\tan \alpha} \cdot x_2^l$$

Gleichung 4-17

$\tan \alpha$ ist die Steigung der Dampfdruckkurve der Lösung an irgendeinem Punkt zwischen T_{0s} und T_s . Da ΔT_s klein ist, die Steigungen der Dampfdruckkurve von Lösung und reinem Stoff ähnlich sind und nicht stark von der Temperatur abhängen, kann man für $\tan \alpha$ in guter Näherung die Steigung der Dampfdruckkurve des reinen Stoffes am Siedepunkt T_{0s} setzen. Damit ist aber der Proportionalitätsfaktor in Gleichung 4-17 eine Eigenschaft nur des Lösungsmittels und für alle Lösungen im gleichen Lösungsmittel gleich. Man kann also schreiben:

$$\Delta T_s = C \cdot x_2^l$$

Gleichung 4-18

wobei C für verschiedene Lösungsmittel verschieden ist.

Kennt man C und misst man ΔT_s so kann man mit Gleichung 4-18 den Molenbruch des gelösten Stoffes bestimmen. Aus dem Molenbruch erhält man dann bei bekannter Molmasse des Lösungsmittels sofort die Molmasse des gelösten Stoffes. Man beachte, dass für eine solche Molmassenbestimmung mehrere Voraussetzungen erfüllt sein müssen. Wenn man zu den Zahlenwerten für die Konstante C in Gleichung 4-18 kommen will, muss man etwas über die Steigung der Dampfdruckkurve des Lösungsmittels wissen. Für den Fall, dass der Dampf sich näherungsweise wie ein ideales Gas verhält, gilt die spezielle Clausius-Clapeyron Gleichung

$$\left(\frac{\partial p_{01}}{\partial T}\right) = \frac{\Delta H_V \cdot p_{01}}{R \cdot T^2}$$

Gleichung 4-19

wobei ΔH_V die Verdampfungsenthalpie für den Phasenübergang flüssig-gasförmig ist. Für Wasser gilt am normalen Siedepunkt $\Delta H_V = 43.5$ kJ/mol. Für kleine Konzentrationen ist der Molenbruch x_2' proportional zur Konzentration c_2' des gelösten Stoffes (in mol/kg Lösungsmittel). Man kann auch schreiben:

$$\Delta T_s = \Theta_s \cdot c_{1,2} = \Theta_s \cdot \frac{m_2}{M_2 \cdot m_1}$$

Gleichung 4-20

Θ_s (auch mit K_b bezeichnet), findet man tabelliert. Für Wasser gilt am normalen Siedepunkt $\Theta_s = 0.512$ °C kg(Wasser)/mol. Ebenso wie beim Raoult'schen Gesetz kommt es bei der Siedepunktserhöhung (und bei der Gefrierpunktserniedrigung) auf die Molzahl des gelösten Stoffes an. Die aus der Siedepunktserhöhung nach Raoult ermittelte Molmasse M_2 hängt bei Dissoziation des gelösten Stoffes in der Lösung zu zwei Teilchen folgendermaßen mit der Molmasse des Ausgangsstoffes zusammen:

$$\frac{M_{02}}{1 + \alpha} = M_2$$

Gleichung 4-21

wobei α der Bruchteil der ursprünglichen Moleküle ist, der dissoziiert ist ($\alpha = 1$ bedeutet vollständige Dissoziation). In Einzelfällen kommt auch eine Assoziation der gelösten Moleküle zu Doppelmolekülen vor. Bei einem Assoziationsgrad β gilt dann:

$$\frac{M_{02}}{1 - \frac{1}{2}\beta} = M_2$$

Gleichung 4-22

4.2 Aufgabenstellung

Die Molmassen einer in Cyclohexan und einer zweiten in Wasser gelösten Substanz sollen bestimmt werden. Bei dem in Wasser dissoziierenden Salz gelangt man im Falle einer unmittelbaren Anwendung der obigen Gleichung zu einer scheinbaren Molmasse M_2 :

$$M_2 = \frac{M_{02}}{1 + (z-1) \cdot \alpha}$$

Gleichung 4-23

z ist die Zahl der Teilchen, die von einem Molekül gebildet werden, α der Dissoziationsgrad. Für $\alpha = 1$ und $z = 2$ wird $M_2 = \frac{1}{2} M_{02}$. Zur Bestimmung der Gefrierpunkte werden die Abküh-

lungskurven der Lösungen (Temperatur als Funktion der Zeit) aufgenommen. Da sich eine Unterkühlung selten vermeiden lässt, sind als Gefrierpunkte in guter Näherung die Temperaturen zu verwenden, die sich durch lineare Extrapolation des beobachteten Temperaturganges nach beendeter Unterkühlung auf den anfänglichen, steiler abfallenden Ast der Abkühlungskurve ergeben.

4.3 Beschreibung der Apparatur

Der zur Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung benutzte Beckmannsche Gefrierpunktsapparat besteht aus einem weiten Reagenzglas mit einem seitlichen, durch einen Korken verschließbaren Ansatz zum Einbringen der zu untersuchenden Substanz.

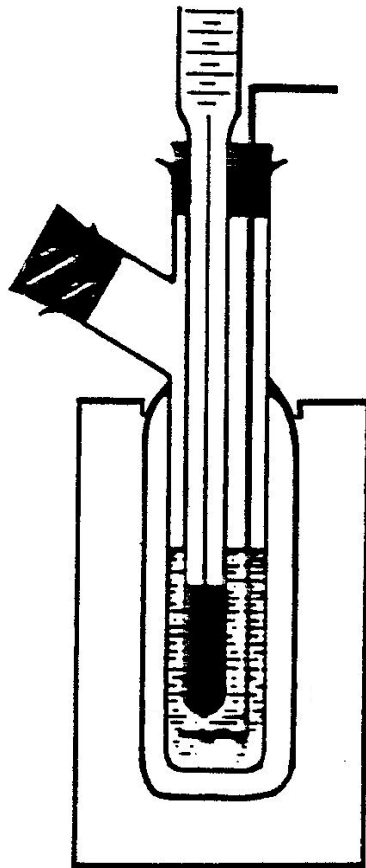


Abbildung 4-3: Versuchsapparatur

Zwischen dem inneren Glas, welches zur Aufnahme der Lösung dient, und einem zweiten äußeren Glas befindet sich ein Luftzwischenraum. Das Glas wird in einen gekühlten Aluminiumblock gestellt. Ein Rührer sorgt für eine gleichmäßige Temperaturverteilung. Die Gefrierpunkte werden mit einem Beckmannthermometer bestimmt.

4.4 Ausführung des Versuches

Das Beckmannthermometer ist bereits vorher auf den richtigen Messbereich eingestellt. In das Reagenzglas werden 20 ml des Lösungsmittels einpipettiert. m_1 wird aus der Dichte des Lösungsmittels berechnet. Man bringt anschließend den Gefrierpunktsapparat in den vorge-

kühlten Aluminiumblock (-30 °C im Fall von Wasser als Lösemittel, -15 °C im Fall von Cyclohexan) und nimmt unter dauerndem Rühren die zeitliche Temperaturänderung auf. Häufig sinkt die Temperatur ohne Ausscheidung fester Substanzen erheblich unter den Gefrierpunkt. Durch Rühren oder Impfen mit einer Spur festen Lösungsmittels kann man diese Unterkühlung aufheben, wobei die Temperatur unter Ausscheidung fester Substanz plötzlich auf den Gefrierpunkt ansteigt. Danach erwärmt man so lange, bis die gebildete, feste Substanz aufgetaut ist und bringt durch den seitlichen Ansatz die abgewogene Menge m_2 (etwa 1 g) der Versuchssubstanz in das innere Reagenzglas. Nachdem sich diese vollständig aufgelöst hat, wiederholt man die Bestimmung des Gefrierpunktes. Aus der Differenz dieser beiden Temperaturen ergibt sich die Gefrierpunktserniedrigung.

Zusätzlich nehmen Sie den Temperaturverlauf mittels eines Thermoelements und einer elektronischen Datenaufnahme auf. Das Schema dieser Anordnung ist in Abbildung 4-4 gezeigt. Die Temperatur wird durch ein Thermoelement erfasst. Bei diesem Typ Messfühler werden zwei Metallegierungen kombiniert, wobei sich, wenn die beiden Verbindungsstellen unterschiedliche Temperaturen haben, eine Spannung aufbaut. Diese Spannung bewegt sich im Mikrovoltbereich und kann gegen die Temperatur kalibriert werden. Die Spannung wird in einem Verstärker 100-fach verstärkt und mit einem Digital-Voltmeter erfasst. Diese Daten werden über einen RS232-Schnittstelle und einen PC eingelesen und als ASCII-Daten abgelegt.

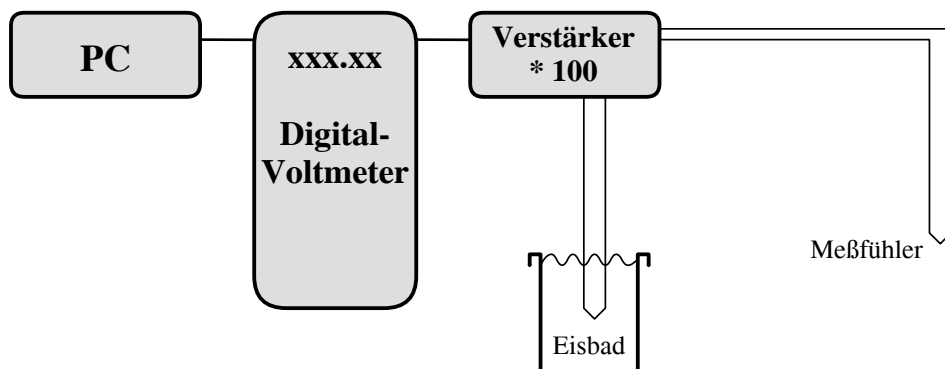


Abbildung 4-4: Elektronische Datenaufnahme

Diese Daten werden in eine Tabellenkalkulation eingelesen und unter Berücksichtigung des Verstärkungsfaktors auf die tatsächlich vorliegenden Thermospannungen zurückgerechnet. Anschließend werden diese Thermospannungen mittels einer vorher aufgestellten Eichbeziehung in Temperaturen umgerechnet und über die Zeit aufgetragen. Lassen Sie sich für diese Operationen in den Gebrauch der Mess-Anordnung und der vorbereiteten Excel-Datenblätter von Ihrem Assistenten einweisen. Interpretieren Sie die aufgenommenen Kurven in gleicher Weise wie die Daten, die Sie mittels des Beckmann-Thermometers bestimmt haben. Vergleichen Sie die Resultate mit Blick auf die Genauigkeit der beiden Messverfahren.

Bitte beachten Sie: Verwenden Sie für die Dateinamen nur solche mit Standard-ASCII-Zeichen und ohne Leerzeichen. Als Referenz verwenden Sie in diesem Versuch ein Eisbad. Bitte kontrollieren Sie vor jeder einzelnen Messung, dass dieses Eisbad vollständig mit Eis und dann mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt ist.

4.5 Hinweise zum Versuch

In dem Versuch werden Wasser und Cyclohexan als Lösungsmittel verwendet. Von der unbekanntem Substanz sollten etwa 0.2 - 0.4 g im Fall von Wasser als Lösemittel bzw. 0.15 bis 0.30 g für Cyclohexan gelöst werden.

Tabelle 4-1: Stoffkonstanten

Konstante	Wasser	Cyclohexan
Gefrierpunkt	0.0 °C	6.6 °C
Dichte	1.00 g/cm ³	0.78 g/cm ³
Kryoskop. Konst.	1.86 K/(mol·kg ⁻¹)	20.2 K/(mol·kg ⁻¹)

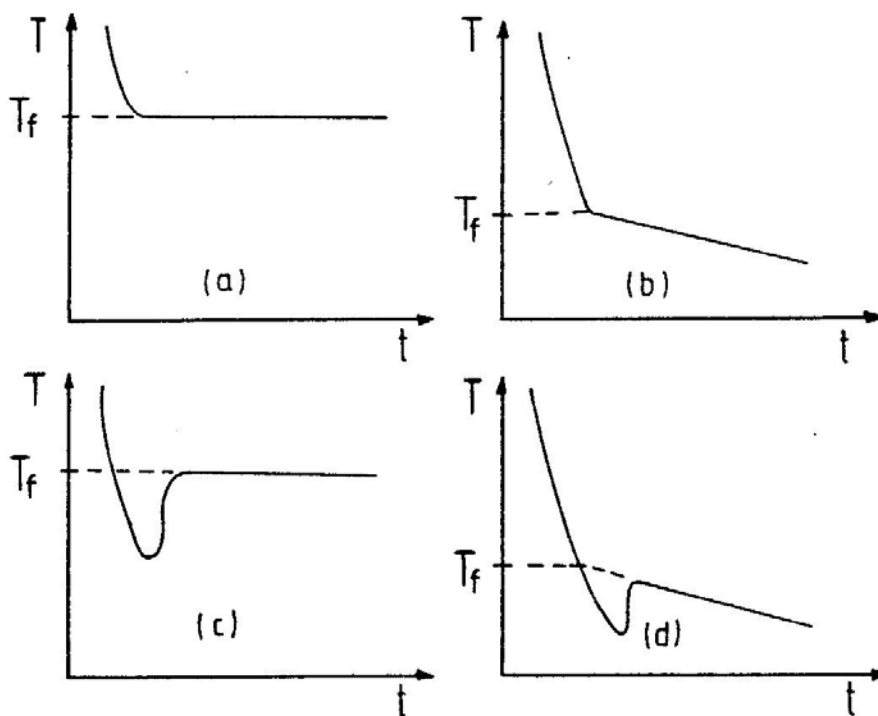


Abbildung 4-5: Abkühlungskurven von Flüssigkeiten. (a) und (b) sind ideale und (c) und (d) reale Abkühlungskurven.

Abbildung 4-5 zeigt verschiedene Typen von Abkühlungskurven, die man erhält, wenn man die Temperatur der Probe gegen die Zeit aufträgt. Der Wärmefluss aus der Probe in das Kältebad ist ungefähr proportional zu deren Temperaturdifferenz. Beim Gefrieren des reinen Lösungsmittels (a) bleibt die Temperatur so lange konstant, wie beide Phasen, fest und flüssig, nebeneinander vorliegen. Die freiwerdende Kristallisationsenthalpie fließt dann ins Kältebad ab. Im Falle einer Lösung (b) bleibt die Temperatur in diesem Bereich nicht konstant, sondern sinkt mit einer geringeren Steigung weiter, wodurch man einen Knick erhält. Die Ursache dafür ist, dass beim Ausfrieren des reinen Lösungsmittels aus der Lösung diese immer konzentrierter wird, so dass sich ihr Gefrierpunkt ständig weiter erniedrigt. Kurven (a) und (b) sind Idealfälle. In der Praxis beobachtet man meistens eine Unterkühlung der Probe, bevor sich die ersten Kristallisationskeime gebildet haben (c) und (d). Man muss dann wie in Abbildung 4-5 gezeigt entsprechend extrapolieren.

4.6 **Stichwörter**

Zustandsdiagramm reiner Stoffe; Dampfdruck; Clausius-Clapeyron; ideale Mischungen und Lösungen; Raoult'sches Gesetz; Gesetze der Dampfdruckerniedrigung; Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung.

4.7 **Anmerkungen zu Versuch und Protokoll**

Bei der Ausführung des Versuches und der Anfertigung des Protokolls sollten (mindestens) beachtet und behandelt werden:

Grundlagen:	Phasendiagramm von reinem Stoff und Lösung; Raoult'sches Gesetz; Voraussetzungen bei der Ableitung des Zusammenhanges von ΔT_G und x_2^l .
Experimentelles:	Skizze der Apparatur; Beschreibung; Messung von reinem Lösungsmittel und 2 Lösungen (jeweils Wasser und Cyclohexan).
Ergebnisse:	Berechnung der Molmasse für jede Messung.
Fehlerbetrachtung:	Abschätzung von Δm_1 , Δm_2 , ΔT_G ; Fehlerabschätzung. $\Delta M_2 / M_2$ nach der Fehlerfortpflanzung.
Diskussion:	Überprüfung der gemachten Voraussetzungen bei Umrechnung von x_2^l nach c_2^l .
Messergebnisse:	Messprotokoll (Original!) mit Vortestat (für Vortestat: Überschlagsrechnung für die Molmasse aus allen Versuchen).

5 Leitfähigkeit wässriger Elektrolyte

5.1 Grundlagen

5.1.1 Definitionen

1. Der *elektrische Widerstand* R eines Leiters ist das Verhältnis von der *Potentialdifferenz* über dem Leiter (Spannung U) zu der durch den Leiter pro Zeiteinheit geflossenen elektrischen Ladung (Stromstärke I):

$$R = \frac{U}{I}$$

Gleichung 5-1

2. Für Elektrolytlösungen gilt das *Ohmsche Gesetz*:

$$\begin{aligned} \frac{U}{I} &= R \\ &= \text{const.} \end{aligned}$$

Gleichung 5-2

(Einheiten vgl. Tabelle 5-1)

3. Für einen zylindrischen Leiter (Länge l , Querschnitt A) ist der *spezifische Widerstand*:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l}$$

Gleichung 5-3

4. Die *elektrische Leitfähigkeit* L ist definiert als:

$$L = \frac{1}{R}$$

Gleichung 5-4

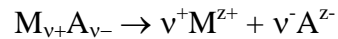
5. Die *spezifische Leitfähigkeit* ist:

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{1}{\rho} , \\ &= L \cdot Z \end{aligned}$$

Gleichung 5-5

wobei die Zellkonstante Z durch $Z = \frac{l}{A}$ gegeben ist.

6. Ein wässriger Elektrolyt $M_{v^+}A_{v^-}$ ist ein Stoff, der in wässriger Lösung in Ionen dissoziiert, gemäß:



Gleichung 5-6

v^+ und v^- sind die stöchiometrischen Koeffizienten für die Dissoziationsreaktion (Gleichung 5-6). z^+ bzw. z^- ist die Anzahl der dabei entstandenen positiven bzw. negativen Elementarladungen der Ionen.

7. *Starke Elektrolyte* sind vollständig und *schwache Elektrolyte* unvollständig dissoziiert.

8. Die *molare Leitfähigkeit* Λ_m ist definiert als:

$$\Lambda_m = \frac{\chi}{c}$$

Gleichung 5-7

(c ist die Konzentration in der üblichen Einheit mol/(Volumen Lösung)).

9. Die *Äquivalentleitfähigkeit* Λ_{eq} ist definiert als:

$$\Lambda_{eq} = \frac{\chi}{z \cdot c}$$

Gleichung 5-8

z ist die Anzahl der pro Reaktionsschritt (Dissoziation) übertragenen Elementarladungen.

10. Die *molare Leitfähigkeit* der einzelnen Ionen ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \lambda_{\pm} &= \frac{A_{\pm}}{v_{\pm}} \\ &= z^{\pm} \cdot F \cdot u_{\pm} \end{aligned}$$

Gleichung 5-9

11. Die *Faraday-Konstante* F gibt die Ladung von einem Mol Elektronen (mit der Elementarladung) an:

$$F = N_L \cdot e$$

Gleichung 5-10

12. Die *Beweglichkeit* der Ionen ist definiert als

$$u_{\pm} = \frac{v_{\pm}}{E}$$

Gleichung 5-11

E ist elektrische Feldstärke; v_{\pm} ist die Driftgeschwindigkeit der Ionen.

13. Die *Stromdichte* j ist definiert als der Fluss von Ladung durch die Einheitsfläche pro Zeiteinheit:

$$[j] = \frac{A \cdot s}{s \cdot m^2}.$$

Tabelle 5-1: Elektrische Größen

Größe	Einheit	Bezeichnung
Stromstärke I	A	Ampere (SI-Grundeinheit)
Spannung U	$V = \frac{J}{A \cdot s}$	Volt
Widerstand R	$\Omega = \frac{V}{A}$	Ohm
Leitfähigkeit L	$S = \Omega^{-1}$	Siemens

5.1.2 Ionenbildung, Erhaltungsgleichungen, Massenwirkungsgesetz

Ein Elektrolyt $M_{v^+}A_{v^-}$ dissoziiert in wässriger Lösung nach Gleichung 5-6 in positive und negative Ionen. Sei n_0 die Molzahl der eingesetzten Stoffmenge und n_u die Molzahl der undissoziierten noch vorhandenen Stoffmenge, dann gibt der Dissoziationsgrad α den Bruchteil der dissoziierten Moleküle an:

$$\alpha = \frac{n_0 - n_u}{n_0}$$

Gleichung 5-12

Wenn von n_0 Mol der Bruchteil α dissoziiert, dann liegen $v^+ \cdot \alpha \cdot n_0$ Mol positive Ionen (Kationen) und $v^- \cdot \alpha \cdot n_0$ Mol negative Ionen (Anionen) vor. Seien N_+ und N_- die Anzahl der Kationen und Anionen pro Volumen V und c_+ , c_- sowie c_u die Konzentrationen der positiven, negativen und undissoziierten Teilchen (mol/Volumen), so folgt mit der Loschmidt-Zahl N_L :

$$\begin{aligned}
N_+ &= v_+ \cdot \alpha \cdot n_0 \cdot \frac{N_L}{V} \\
N_- &= v_- \cdot \alpha \cdot n_0 \cdot \frac{N_L}{V} \\
c_+ &= v_+ \cdot \alpha \cdot c_0 \\
c_- &= v_- \cdot \alpha \cdot c_0 \\
c_u &= (1 - \alpha) \cdot c_0
\end{aligned}$$

Gleichung 5-13

(c_0 ist die Einwaagekonzentration)

Außer dieser Massenerhaltung gilt das Gesetz der Elektroneutralität, das heißt, dass die Summe aller positiven und negativen Ladungen Null sein muss,

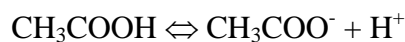
$$v_+ \cdot z^+ = v_- \cdot z^-$$

und das Massenwirkungsgesetz:

$$K_S = \frac{(c_+)^{v_+} \cdot (c_-)^{v_-}}{c_u}$$

Gleichung 5-14

Für die Dissoziation der Essigsäure nach:



Gleichung 5-15

ergibt sich mit Gleichung 5-12 und der Einwaagekonzentration c_0 :

$$\begin{aligned}
K_S &= \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \\
&= \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c_0
\end{aligned}$$

Gleichung 5-16

5.1.3 Elektrische Leitfähigkeit

In einem einfachen Modell der elektrischen Leitfähigkeit eines Elektrolyten wird vorausgesetzt:

1. Unter dem Einfluss eines konstanten elektrischen Feldes E bewegen sich die positiven bzw. negativen Ionen mit einer stationären Geschwindigkeit v_+ bzw. v_- im viskosen Medi-

um entsprechend der Kraftbilanz, nach der die elektrische Kraft F_{el} gleich der Reibungskraft $F_{Reibung}$ ist.

$$\begin{aligned} F_{el} &= z \cdot e \cdot E \\ &= F_{Reibung} \\ &= 6\pi\eta \cdot r \cdot v \end{aligned}$$

Gleichung 5-17

(z ist die Anzahl der Elementarladungen e , E die elektrische Feldstärke, r der Radius der Ionenwolke, η die Viskosität der Lösung und v = Driftgeschwindigkeit der Ionen.)

2. Der Ladungstransport erfolgt unabhängig voneinander durch positive und negative Ionen (Kohlrausches Gesetz). Dann ergibt sich für die Stromdichte:

$$\begin{aligned} j &= N_+ \cdot v_+ \cdot z^+ \cdot e + N_- \cdot v_- \cdot z^- \cdot e \\ &= c_0 \cdot \alpha \cdot e \cdot N_L \cdot (v^+ \cdot v_+ \cdot z^+ + v^- \cdot v_- \cdot z^-). \end{aligned}$$

Gleichung 5-18

Mit der Definition für die Ionenbeweglichkeit:

$$u_{\pm} = \frac{v_{\pm}}{E},$$

Gleichung 5-19

der Faraday-Konstanten und der Beziehung:

$$j = \chi \cdot E$$

Gleichung 5-20

folgt:

$$\begin{aligned} A_m &= \frac{\chi}{c_0} \\ &= \alpha \cdot F \cdot (v^+ \cdot u_+ \cdot z^+ + v^- \cdot u_- \cdot z^-). \end{aligned}$$

Gleichung 5-21

Mit Gleichung 5-9 folgt dann:

$$A_m = \alpha \cdot (v^+ \cdot \lambda_+ + v^- \cdot \lambda_-).$$

Gleichung 5-22

5.1.4 Grenzleitfähigkeit, Kohlrausches Quadratwurzel-Gesetz

Experimentell wird eine Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit auch bei *vollständiger* Dissoziation ($\alpha = 1$) gefunden (Kohlrausches Quadratwurzel-Gesetz).

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - A \cdot \sqrt{c}$$

Gleichung 5-23

Die Grenzleitfähigkeit Λ_{∞} ($\Lambda_m^{\infty}, \lambda_+^{\infty}, \lambda_-^{\infty}$) wird aus einer Extrapolation:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \Lambda = \Lambda_{\infty}$$

Gleichung 5-24

ermittelt, wobei für sehr kleine Konzentrationen die Dissoziation des Wassers in H^+ und OH^- berücksichtigt werden muss:

$$\Lambda_m^{\infty} = \nu^+ \cdot \lambda_+^{\infty} + \nu^- \cdot \lambda_-^{\infty}$$

Gleichung 5-25

5.1.5 Ostwaldsches Verdünnungsgesetz, unvollständige Dissoziation, Massenwirkungsgesetz

Für einen schwachen Elektrolyten wie die Essigsäure kann der Dissoziationsgrad oder die Säuredissoziationskonstante aus der Messung der molaren Leitfähigkeit Λ_m (für $c_0 \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 1$) und $\Lambda_{(\alpha < 1)}$ nach den vorangegangenen Abschnitten erfolgen:

$$\Lambda_m = \nu^+ \cdot \lambda_+^{\infty} + \nu^- \cdot \lambda_-^{\infty}$$

Gleichung 5-26

$$K_s = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c_0$$

$$= \frac{c_0 \cdot \Lambda_m^2}{\Lambda_{\infty} \cdot (\Lambda_{\infty} - \Lambda_m)}$$

mit: $\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_{\infty}}$

Gleichung 5-27

Man nennt Gleichung 5-26 und Gleichung 5-27 *Ostwaldsches Verdünnungsgesetz*.

Die Bestimmung von K und Λ_{∞} aus den Messungen ergibt sich aus der Auftragung entsprechend der umgestellten Gleichung:

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_{\infty}} + \frac{c_0 \cdot \Lambda_m}{K \cdot \Lambda_{\infty}^2}$$

Gleichung 5-28

5.1.6 Messung von Widerstand, Leitfähigkeit

Der Ohmsche Widerstand R_x einer mit der zu untersuchenden Lösung gefüllten Leitfähigkeitszelle (vgl. Abbildung 5-2) soll bestimmt werden. Die Messung erfolgt mit Hilfe einer Brückenschaltung; vgl. Abbildung 5-1. Die Widerstände R_1 und R_2 sind bekannt, der Widerstand R_v ist regelbar und wird so eingestellt, dass das Galvanometer zwischen den Punkten I und II keinen Strom anzeigt. Dann liegen die Punkte I und II auf gleichem Potential (es besteht keine Spannungsdifferenz zwischen beiden). Das ist dann der Fall, wenn die äußere Spannung U im oberen und unteren Zweig der Brücke im gleichen Verhältnis geteilt wird, d.h. wenn gilt:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_v}{R_x}$$

Gleichung 5-29

Aus dieser Bedingung lässt sich R_x berechnen. (Bei den verwendeten Geräten wird der Wert von R_x direkt auf der Skala abgelesen.) Bei der Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten verwendet man Wechselspannung, damit die Polarisation der Elektroden (durch Abscheidungen, Doppelschichtbildung usw.) der Leitfähigkeitszelle möglichst vermieden wird. Aus R_x erhält man die spezifische Leitfähigkeit χ über die Zellkonstante Z , die im allgemeinen durch Eichung mit einer Lösung bekannter Leitfähigkeit bestimmt werden muss. Die von Ihnen verwendeten Zellen sind bereits geeicht und die entsprechenden Zellkonstanten Z sind jeweils angegeben. Notieren Sie die Zellkonstante Ihrer Messanordnung im Messprotokoll!

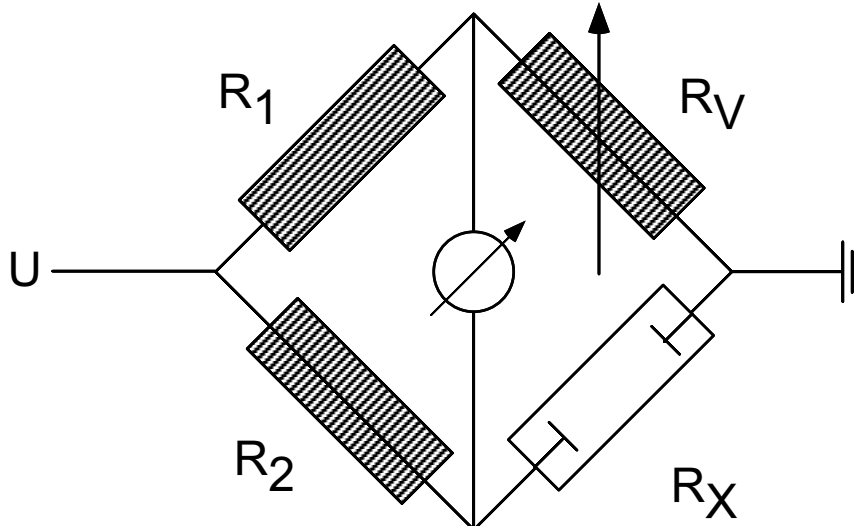


Abbildung 5-1: Wheatstonesche Brückenschaltung zur Widerstandsmessung

5.2 Aufgabenstellung

Aus der Messung der Leitfähigkeit von starken und schwachen Elektrolyten soll die Grenzleitfähigkeit von Kaliumchlorid und Essigsäure sowie die Dissoziationskonstante von Essigsäure bestimmt werden.

5.3 Apparatur

Gemessen wird die Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen in einer elektrochemischen Zelle.

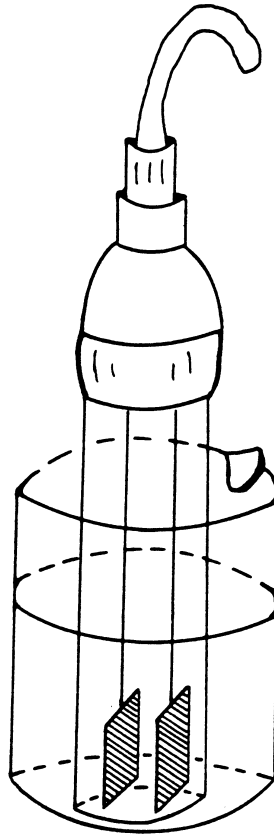


Abbildung 5-2 Zelle zur Messung der Leitfähigkeit

5.4 Ausführung des Versuchs

Sie sollen in diesem Versuch die Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Kaliumchlorid- und Essigsäurelösungen bestimmen. Dazu verdünnen Sie (mit destilliertem Wasser) die ausstehenden 0.1 n Lösungen von Kaliumchlorid und Essigsäure mit Hilfe von Vollpipetten und Messkolben im Verhältnis 1 : 9. 25 ml dieser verdünnten Lösungen werden noch einmal 1 : 9 verdünnt, so dass Sie schließlich Essigsäure- bzw. Kaliumchloridlösungen der Konzentrationen 0.1 n, 0.01 n und 0.001 n zur Verfügung haben.

Ihre Messungen beginnen Sie mit der Lösung geringster Konzentration⁶. Spülen Sie dazu das Becherglas, die Tauchelektrode und das Thermometer mit destilliertem Wasser und anschließend einmal mit der zu messenden Lösung. Danach wird das Becherglas soweit mit der Messlösung gefüllt, dass die Tauchglocke Ihrer Elektrode vollständig bedeckt ist. Die Leitfähigkeit der Lösung messen Sie mindestens 5 mal durch Abgleichen der Messbrücke auf den Zeigerausschlag 0. Zu jeder Messung muss die Temperatur am eingetauchten Thermometer abgelesen werden. Diese Messung machen Sie für jede der Lösungen (3 Kaliumchlorid-Lösungen und 3 Essigsäure-Lösungen). Zusätzlich sollten Sie noch die Leitfähigkeit des zum Verdünnen benutzten Wassers messen. Damit können Sie abschätzen, wie die Eigenleitfähigkeit des

⁶ Warum?

Wassers Ihre Messergebnisse beeinflusst. Ihre Messwerte rechnen Sie mit der unten angegebenen Formel (Gleichung 5-30) auf eine Bezugstemperatur von 25 °C um.

Bei den Messungen ist zu beachten:

1. Beginnen Sie mit der Bestimmung der Leitfähigkeit des verwendeten destillierten Wassers. Messen Sie danach zunächst die verdünnten Lösungen.
2. Spülen Sie zwischen den einzelnen Messungen die Elektroden ihrer Leitfähigkeitszelle mit destilliertem Wasser.
3. Jede Messung wird fünfmal wiederholt.

5.5 Auswertung

Zur Auswertung bestimmen Sie die Mittelwerte der gemessenen Leitfähigkeiten und berechnen aus diesen mit Hilfe der Zellkonstanten für Ihre Elektrode die spezifischen Leitfähigkeiten χ . Diese tragen Sie gegen die Konzentration auf. Danach berechnen Sie die molare Leitfähigkeit Λ_m (Äquivalentleitfähigkeit).

Für die Kaliumchloridwerte tragen Sie Λ gegen \sqrt{c} auf und bestimmen durch Extrapolation auf $c = 0$ die Grenzleitfähigkeit Λ_∞ von Kaliumchlorid. Für Essigsäure tragen sie Λ^{-1} gegen $c_0 \cdot \Lambda$ auf. Λ_∞ bestimmen Sie aus dem Ordinatenabschnitt und K_S , die Dissoziationskonstante der Essigsäure, aus der Steigung. Sollte Ihr Wert für Λ_∞ zu ungenau sein, so verwenden Sie den Literaturwert:

$$\Lambda_\infty(\text{CH}_3\text{COOH}, 25^\circ\text{C}) = 393.4 \text{ S cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Für die Umrechnung von Λ von der Messtemperatur auf 25 °C benutzen Sie:

$$\Lambda(25^\circ\text{C}) = \Lambda_t [1 + m(25 - \Theta)].$$

Gleichung 5-30

$\Lambda(25^\circ\text{C})$ ist die Leitfähigkeit bei der Temperatur 25°C, Θ die Temperatur der Lösung in Grad Celsius; die Koeffizienten haben die Werte:

$$m_{\text{KCl}} = 2.31 \cdot 10^{-2} \quad \text{für} \quad 0.1 \text{ n} \geq c_S \geq 0.001 \text{ n.}$$

$$m_S = 1.44 \cdot 10^{-2} \quad \text{für} \quad 0.1 \text{ n} \geq c_S \geq 0.001 \text{ n.}$$

5.6 Stichwörter

Elektrische Leitfähigkeit; Grenzleitfähigkeit; Kohlrausches Quadratwurzel-Gesetz; spezifische Leitfähigkeit; Äquivalentleitfähigkeit; Ostwaldsches Verdünnungsgesetz; Massenwirkungsgesetz; Dissoziationsgrad; Messung von elektrischen Widerständen; Wheatstonesche Brückenschaltung.

5.7 Anmerkungen zu Versuch und Protokoll

Bei der Ausführung des Versuches und der Anfertigung des Protokolls sollten (mindestens) beachtet und behandelt werden:

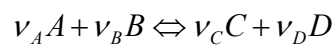
- Grundlagen: Starke und schwache Elektrolyte, Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit und der Äquivalentleitfähigkeit für starke und schwache Elektrolyte, Dissoziationsgrad, Kohlrausches Quadratwurzel-Gesetz, Ostwaldsches Verdünnungsgesetz.
- Experimentelles: Kurze Beschreibung von Apparatur und Versuchsgang.
- Ergebnisse: Bestimmung von Λ_{\ominus} und $\Lambda_m(25^{\circ}\text{C})$, Wertetabelle für die graphischen Darstellungen, Bestimmung der Grenzleitfähigkeiten Λ_{∞} für Kaliumchlorid und Essigsäure mit Hilfe der graphischen Darstellungen. Bestimmung der Dissoziationskonstanten K_S für die Essigsäuredissoziation.
- Fehlerbetrachtung: Bestimmung der absoluten Standardabweichung für die Leitfähigkeiten $L = \frac{1}{R}$.
Abschätzung und Berücksichtigung der absoluten Fehler beim Pipettieren, Verdünnen und Messen der Temperatur, Fehlerfortpflanzung für den absoluten Fehler von Λ_m (Herleitung aus dem Differential), Bestimmung des absoluten Fehlers von K_S für die Essigsäure mit Hilfe von Grenzgeraden.
- Diskussion: Angabe der Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung für Kaliumchlorid und Essigsäure, sowie von K_S mit absolutem Fehler. Vergleich mit Literaturwerten (Temperatur beachten!).
- Messergebnisse: Messprotokoll (Original!) mit Vortestat. Für das Vortestat ist die Bestimmung der Grenzleitfähigkeiten von Kaliumchlorid und Essigsäure, sowie die Bestimmung von K_S erforderlich.

6 Dissoziationskonstante einer schwachen Säure

6.1 Grundlagen

6.1.1 Definitionen

1. Der stoffliche, *chemische Gleichgewichtszustand* für ein isoliertes homogenes System mit den Komponenten i ist der Zustand, der sich nach unendlich langer Zeit (oder: nach allen denkbaren Störungen) mit den Gleichgewichtskonzentrationen c_i eingestellt hat.
2. Die *Gleichgewichtskonstante* K_c , für ein chemisches Gleichgewicht



(ν_i - stöchiometrischer Koeffizient) ist definiert durch:

$$K_c = \frac{[C]^{\nu_C} \cdot [D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A} \cdot [B]^{\nu_B}}$$

Gleichung 6-1

Die Gleichgewichtskonstante K_c , ist eine Konstante für konstante äußere Bedingungen wie Temperatur, Druck, Lösungsmittel.

3. Der *pH-Wert* einer Lösung mit der Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ ist definiert als:

$$pH = -\lg\left(\frac{[H^+]}{\text{mol} \cdot \text{dm}^3}\right)$$

Gleichung 6-2

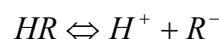
4. Der pK_S -Wert (pK_a -Wert) einer Säure S (engl.: acid; a) mit der Gleichgewichtskonstanten K_S (K_a) für das chemische Gleichgewicht der Säuredissoziation ist definiert als:

$$pK_S = -\lg\left(\frac{K_S}{\text{mol} \cdot \text{dm}^3}\right)$$

Gleichung 6-3

6.1.2 Vorbemerkung

Stellt sich für ein Stoffgemisch, wie die schwache Säure HR in Wasser, in homogener Phase das chemische Gleichgewicht

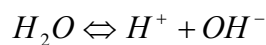


ein, so gilt für die Konzentrationen c im Gleichgewicht das Massenwirkungsgesetz:

$$K_C = \frac{[H^+] \cdot [R^-]}{[HR]}$$

Gleichung 6-4

Die Gleichgewichtskonstante K_C ist eine Funktion von Temperatur und Druck, wobei der Index c die verwendete Konzentrationseinheit (meist $[c] = \text{mol/dm}^3$) kennzeichnet; bei Säure (S; engl. acid: a) / Base (B; b) Gleichgewichten wird häufig die Bezeichnung K_a , K_b verwendet. Bei wässrigen Lösungen ist die Dissoziation des Wassers zu berücksichtigen. Für dieses Gleichgewicht



Gleichung 6-5

gilt das Massenwirkungsgesetz in der speziellen Form

$$K_W = K \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

Gleichung 6-6

K_W : Ionenprodukt des Wassers

Die Berechnung der Konzentrationen der Teilchen in der Lösung aus den Ausgangskonzentrationen erfolgt unter der Benutzung von

1. Massenerhaltung, Stoffbilanz, Element-, Stoffgruppenerhaltung,
2. Elektroneutralität
3. Massenwirkungsgesetz für die Wasserdissoziation (K_W) und
4. Massenwirkungsgesetz für die Säure / Base (K_S , K_a , K_b)

6.1.3 Schwache Säuren

Für eine schwache Säure HR mit der Einwaagekonzentration c_1 $\left([HR]_0 = \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)$ in Wasser gilt:

1. Massenerhaltung für den Säurerest R^- :

$$[HR] + [R^-] = c_1$$

Gleichung 6-7

2. Elektroneutralität:

$$[H^+] = [OH^-] + [R^-]$$

Gleichung 6-8

3. Ionenprodukt des Wassers:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w$$

Gleichung 6-9

4. Massenwirkungsgesetz für die Säure:

$$\frac{[H^+] \cdot [R^-]}{[HR]} = K_s$$

Gleichung 6-10

Die Anzahl der Gleichungen reicht aus, um alle Konzentrationen bei Kenntnis von c_i , K_w und K_s auszurechnen. Als Beispiel ist dies für $[H^+]$ ausgeführt, wobei obige Beziehungen angewandt wurde.

$$K_s = [H^+] \cdot \frac{[H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}}{c_1 - \left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right)}$$

Gleichung 6-11

Die implizite Gleichung 6-11 ist für $[H^+]$ vollständig und enthält folgende Spezialfälle:

1. Wenn $[H^+] \gg [OH^-]$ (insbesondere, wenn die Eigendissoziation des Wassers vernachlässigt wird $[OH^-] = 0$):

$$K_s = \frac{[H^+]^2}{c_1 - [H^+]}$$
$$[H^+] = -\frac{K_s}{2} + \sqrt{\frac{K_s^2}{4} + K_s \cdot c_1}$$

Gleichung 6-12

2. Wenn $c_1 \gg ([H^+] - [OH^-])$, $[H^+] \gg [OH^-]$ folgt:

$$[H^+] = \sqrt{K_s \cdot c_1}$$

Gleichung 6-13

und mit der Definition des pH -Werts:

$$pH = \frac{1}{2} \cdot pK_s - \frac{1}{2} \cdot \lg(c_1)$$

Gleichung 6-14

6.1.4 Pufferlösung

Als *Pufferlösung* wird eine Lösung aus einer schwachen Säure (Base) HR (Einwaagekonzentration c_1) und ihrem Salz MeR (Einwaagekonzentration c_2) bezeichnet, da bei der Zugabe einer kleinen Menge starker Säure HX (Einwaagekonzentration c_3) der pH -Wert der Lösung (in gewissen Bereichen) konstant ist.

Nach dem allgemeinen Schema folgt für die Pufferlösung ohne Säurezugabe:

$$\begin{aligned} [HR] + [R^-] &= c_1 + c_2 \\ [Me^+] &= c_2 \\ [H^+] + [Me^+] &= [OH^-] + [R^-] \\ [H^+] \cdot [OH^-] &= K_w \\ \frac{[H^+] \cdot [R^-]}{[HR]} &= K_s \end{aligned}$$

Gleichung 6-15

Aus Gleichung 6-15 folgt mit obigen Gleichung, dass

$$K_s = [H^+] \cdot \frac{c_2 + [H^+] - [OH^-]}{c_1 - ([H^+] - [OH^-])}$$

Gleichung 6-16

Für den Spezialfall $c_1, c_2 \gg ([H^+] - [OH^-])$ folgt die Näherungslösung:

$$K_s = [H^+] \cdot \frac{c_2}{c_1}$$

Gleichung 6-17

$$pH = pK_s + \lg\left(\frac{c_2}{c_1}\right)$$

Gleichung 6-18

(Henderson-Hasselbach-Gleichung). Für den Fall $c_2 = c_1$ folgt, dass $pH = pK_s$.

6.1.5 Pufferlösung und Säure

Mit dem allgemeinen Schema über: Massenerhaltung, Elektroneutralität, Eigendissoziation des Wassers, Massenwirkungsgesetz für die Säure und den Definitionen der Konzentrationen von (6.1.4) gilt:

$$\begin{aligned} [HR] + [R^-] &= c_1 + c_2 \\ [Me^+] &= c_2 \\ [X^-] &= c_3 \\ [H^+] + [Me^+] &= [OH^-] + [R^-] + [X^-] \\ [H^+] \cdot [OH^-] &= K_w \\ \frac{[H^+] \cdot [R^-]}{[HR]} &= K_s \end{aligned}$$

Gleichung 6-19

Für die Berechnung der 6 unbekannt Konzentrationen stehen 6 unabhängige Gleichungen zu Verfügung:

$$K_s = [H^+] \cdot \frac{c_2 - c_3 + [H^+] - [OH^-]}{c_1 + c_2 - (c_2 - c_3 + [H^+] - [OH^-])}$$

Gleichung 6-20

Von praktischem Interesse ist der Spezialfall, wenn gilt:

$$c_1, c_2 \gg c_3, \quad \text{und} \quad (c_2 - c_3), (c_1 + c_2) \gg ([H^+] - [OH^-])$$

Dann ist:

$$K_s = [H^+] \cdot \frac{(c_2 - c_3)}{c_1 + c_3}$$

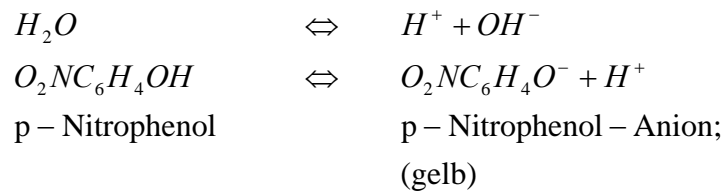
Gleichung 6-21

$$pH = pK_s + \lg \left(\frac{(c_2 - c_3)}{c_1 + c_3} \right)$$

Gleichung 6-22

6.2 Aufgabenstellung

Gemessen werden soll die Dissoziationskonstante K_S der schwachen Säure *p*-Nitrophenol für das Gleichgewicht in wässriger Phase:



Die Säurekonstante

$$K_S = \frac{[H^+] \cdot [R^-]}{[HR]}$$

Gleichung 6-23

lässt sich für die schwache Säure, die bei der Dissoziation gefärbte Anionen bildet, einfach bestimmen, indem man durch eine Pufferlösung einen bestimmten *pH*-Wert vorgibt ($pH = -\lg[H^+]$) und die sich einstellende Konzentration der Anionen $[R^-]$ photometrisch misst.

6.3 Apparatur

Für die Messung der Extinktion steht ein Spektralphotometer zur Verfügung. Informieren Sie sich selbstständig über die Funktionsweise des Spektrometers und die Bestimmung von Konzentrationen mittel Spektrometrie.

6.4 Ausführung des Versuches

Zunächst werden drei Puffermischungen im Bereich von $pH = 6.2$ bis $pH = 7.6$ hergestellt. (Phosphatpuffer, Mischungen von $1/15$ m KH_2PO_4 und $1/15$ m Na_2HPO_4 , siehe Tabelle 6-1). Mit diesen drei Pufferlösungen werden drei 10^{-4} molare *p*-Nitrophenol-Lösungen hergestellt, indem 5 cm^3 der ausstehenden 10^{-3} molaren Lösung mit Puffer auf 50 cm^3 aufgefüllt werden. Zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten des Anions werden außerdem $5 \text{ cm}^3 10^{-3}$ molare *p*-Nitrophenol-Lösung mit $n/10$ $NaOH$ auf 50 cm^3 verdünnt. In dieser Lösung ist das *p*-Nitrophenol praktisch vollständig dissoziiert. Sämtliche so hergestellten *p*-Nitrophenol-Lösungen werden bei 420 nm gegen reines destilliertes Wasser photometriert, Schichtdicke der Küvette 10 mm . Bei der mit Natriumhydroxid aufgefüllten Lösung zur Bestimmung von E_∞ wird eine 5 mm Küvette benutzt (bei einigen der verwendeten Spektrometer auch 10 mm). Die verwendeten Pufferlösungen sind Mischungen von (Lösung A) und (Lösung B). Die Mischungsvorschrift lautet: Man nehme das in Tabelle 6-1 angegebene Volumen an Lösung B und fülle mit Lösung A auf 50 cm^3 auf.

Tabelle 6-1: Mischungsvorschrift für die Versuchslösungen

<i>pH</i>	6.2	6.4	6.6	6.8	7.0	7.2	7.4	7.6
Menge B [cm ³]	9.25	13.10	18.0	25.0	30.5	36.0	40.4	43.5

Anmerkung. Die Berechnung des *pH*-Werts der Pufferlösung nach dem Schema in Grundlagen 6.1.4 ist ungenau, da für die *reale Pufferlösung* die Aktivität — und nicht die Konzentration (unendliche Verdünnung!) — maßgebend ist.

Die Messgrößen sind die Extinktion E_c , bei den drei Pufferlösungen, die Extinktion E_∞ bei unendlicher Verdünnung, d.h. vollständiger Dissoziation, der *pH*-Wert der Pufferlösungen (Rechnungen). Für alle Lösungen wird die Extinktion jeweils 6-mal gemessen.

6.5 Auswertung

Für die Auswertung wird der Dissoziationsgrad

$$\alpha = \frac{[R^-]}{c_1} = \frac{[R^-]}{[HR]_0} = \frac{E_c}{E_\infty}$$

Gleichung 6-24

und

$$K_s = \frac{[H^+] \cdot [R^-]}{[HR]} = \frac{[H^+] \cdot E_c}{E_\infty - E_c}$$

Gleichung 6-25

berechnet. K_s wird aus einer Auftragung $[H^+] = f(\alpha^{-1})$ ermittelt (Ableitung des Zusammenhangs von $[H^+]$ und α^{-1}).

Hinweis: Am Ende Ihrer Ableitung sollten Sie

$$[H^+] = \frac{1}{\alpha} \cdot K_s - K_s$$

Gleichung 6-26

erhalten.

6.6 Stichwörter

Chemisches Gleichgewicht; Massenwirkungsgesetz; Dissoziationskonstante; Extinktion; Pufferlösung; Wirkungsweise eines Puffers; Berechnung von *pH*- und pK_s -Werten.

6.7 Anmerkungen zu Versuch und Protokoll

Bei der Ausführung des Versuches und der Anfertigung des Protokolls sollten (mindestens) beachtet und behandelt werden:

- Grundlagen: Voraussetzungen für die experimentelle Methode zur Bestimmung einer Dissoziationskonstanten, Pufferlösungen, pH - und pK_S -Werte.
- Experimentelles: Kurze Beschreibung von Apparatur und Versuchsgang.
- Ergebnisse: Berechnung des Dissoziationsgrads α und der Dissoziationskonstanten K_S . Ermittlung von K_S aus einer Auftragung $[H^+] = f(\alpha^{-1})$.
- Fehlerbetrachtung: Für die Fehlerrechnung sollte betrachtet werden:
- a) Der absolute Fehler von ΔE_c und ΔE_∞ nach dem statistischen Fehler, $\Delta[H^+]$ aus einer Abschätzung ($\Delta pH = \pm 0.1$),
 - b) der Fehler von K_S nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz (Herleitung aus dem Differential),
 - e) der Fehler von K_S aus der graphischen Darstellung (aus den Grenzgeraden).
- Diskussion: Angabe von K_S mit absolutem Fehler und Vergleich mit dem Literaturwert (Temperatur beachten).
- Messergebnisse: Messprotokoll (Original!) mit Vortestat. Für das Vortestat ist die Bestimmung von α und eine graphische Auftragung mit der Bestimmung von K_S erforderlich.

7 Verzeichnis der Symbole

a	Länge
A	Fläche
B	2. Virialkoeffizient
c	Wärmekapazität
C	3. Virialkoeffizient
d	Schichtlänge
e	Elementarladung
E	elektrische Feldstärke
F	Kraft, Faradaykonstante
g	Erdbeschleunigung
h	Höhe
H	Enthalpie
I	Strom, Intensität
j	Stromdichte
k	Henrykonstante
K	Gleichgewichtskonstante, Verteilungskoeffizient
l	Länge
L	Leitfähigkeit
m	Masse
M	Molmasse
n	Stoffmenge
N_L	Loschmidt-Zahl, Avogadro-Konstante
p	Druck
Q	Wärmemenge
r	Radius, relative Luftfeuchte
R	Widerstand
T	Temperatur
u	Ionenbeweglichkeit
U	Spannung, innere Energie
V	Volumen
δW	Volumenarbeit
x	Stoffmengenanteil
z	Anzahl
Z	Kompressibilität, Zellkonstante
α	Dissoziationsgrad
ε	Extinktionskoeffizient
χ	spez. Leitfähigkeit
Δ	Änderung, Differenz
Λ_m	molare Leitfähigkeit
Λ_{eq}	Äquivalentleitfähigkeit
v	Driftgeschwindigkeit
π	Kreiszahl
ρ	Dichte, spez. Widerstand
Θ	Kryoskopische Konstante

Indizes

0	Referenz, Eigenschaft der reinen Komponente
g	Gasförmig, Gefrierpunkt
Hg	Quecksilber
i	allgem. Index
l	Flüssig
L	Luft
makro	makroskopisch
mikro	mikroskopisch
S	Substanz, Schmelz~, Säure
V	Verdampfungs~
W	Wasser
Z	Zimmer~
Zyl	Zylinder

8 SI-Einheiten, abgeleitete Größen und Umrechnungsfaktoren

Tabelle 8-1: SI-Einheiten

Physikalische Größe	Einheit	Symbol
Länge	Meter	m
Masse	Kilogramm	kg
Zeit	Sekunde	s
Elektrischer Strom	Ampère	A
Temperatur	Kelvin	K
Stoffmenge	Mol	mol
Lichtstärke	Candela	cd

Tabelle 8-2: Abgeleitete Größen

Physikalische Größe	Einheit	Symbol	Definition	
Kraft	Newton	N		kg m s^{-2}
Energie	Joule	J	N m	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$
Druck	Pascal	Pa	N m^{-2}	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$
Ladung	Coulomb	C		A s
Elektrische Spannung	Volt	V	J C^{-1}	$\text{kg m}^2 \text{A}^{-1} \text{s}^{-3}$
Leistung	Watt	W	$\text{J s}^{-1} = \text{V A}$	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-3}$

Tabelle 8-3: Umrechnungsfaktoren

Druck	1 atm	$1.01325 \cdot 10^5$	Pa
	1 bar	$1 \cdot 10^5$	Pa
	1 Torr	$1.33322 \cdot 10^2$	Pa
Energie	1 cal	4.1868	J
	1 erg	$1 \cdot 10^{-7}$	J
	1 eV	$1.6021892 \cdot 10^{-19}$	J mol^{-1}
Kraft	1 kp	9.80665	N
Temperatur	x °C	(273.15 + x)	K

9 Physikalische Konstanten

Tabelle 9-1: Physikalische Konstanten

Größe	Symbol	Zahlenwert	$\cdot 10^x$	Einheit
Lichtgeschwindigkeit	c	2.99792458	8	m s^{-1}
Gravitationskonstante	γ	6.67259	-11	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-2}$
Planck-Konstante	h	6.6260755	-34	J s
Elementarladung	e	1.60217733	-19	C
Elektronenmasse	m_e	9.1093897	-31	kg
Protonenmasse	m_p	1.6726231	-27	kg
Avogadro-Konstante	N_A	6.02214199	23	mol^{-1}
Faraday-Konstante	$F = N_A e$	9.64853415	4	C mol^{-1}
Gas-Konstante	R	8.314472	0	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Boltzmann-Konstante	$k = R/N_A$	1.3806503	-23	J K^{-1}

Der relative Fehler ist in [ppm] angegeben. Literatur: Handbook of Chemistry and Physics 71. Aufl. (1990) und CODATA 1986 (Committee on Data Science and Technology) in <http://www.nist.gov>.