

## Dissoziation und Gefrierpunktniedrigung (DIS)

Themengebiet: Thermodynamik

### 1 Literatur

- D. Meschede, *Gerthsen Physik*, Springer
- F. Kohlrausch, *Praktische Physik, Band 2*, Teubner
- W. Walcher, *Praktikum der Physik*, Teubner

### 2 Grundlagen

#### 2.1 Ideale Lösungen

Man bezeichnet homogene Phasen, die aus mehreren Stoffen bestehen, als Lösungen, wenn ein Bestandteil (das *Lösungsmittel*) die anderen (*gelösten*) Stoffe an Menge stark überwiegt. Echte Lösungen enthalten ihre Komponenten in molekularen Dimensionen mit Durchmessern von  $10^{-8} - 10^{-7}$  cm. D.h. die gelösten Stoffe liegen als Einzelmoleküle, Molekülteile (bei Dissoziation) oder Gruppen von wenigen assoziierten Molekülen vor.

Von verdünnten Lösungen spricht man, wenn das Lösungsmittel die gelösten Stoffe mengenmäßig derart übertrifft, dass die gelösten Moleküle auf ihrem Weg nur selten ihresgleichen begegnen und die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel fast nicht durch andere gelöste Moleküle beeinträchtigt wird. Dies trifft im allgemeinen bei nicht dissoziierenden Stoffen zu - bei denen das Molekül unzerlegt in Lösung geht - solange auf 100 Moleküle Lösungsmittel nicht mehr als ein gelöstes Molekül kommt. Gemäß dieser Konvention erhält man ideal verdünnte Lösungen im Grenzfall unendlicher Verdünnung, d.h. verschwindender Konzentration der gelösten Stoffe, bei der keine Wechselwirkung zwischen den gelösten Stoffen mehr vorhanden ist.

#### 2.2 Konzentrationsmaße

Die gesetzliche Einheit für die Stoffmenge ist das Mol [mol]. 1 Mol enthält  $6,02214129 \cdot 10^{23}$  Teilchen. Zur Angabe der bei flüssigen Lösungen gebräuchlichen Konzentrationsmaße nehmen wir an, dass in einem Lösungsmittel (1) mit der Masse  $m_1$  [kg] und der molaren Masse  $M_1$  [ $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ ] eine Substanz (2) mit der Masse  $m_2$  und der molaren Masse  $M_2$  gelöst sei. Die Lösung hat daher  $n_1 = \frac{m_1}{M_1}$  mol Lösungsmittel und  $n_2 = \frac{m_2}{M_2}$  mol gelöste Substanz.  $n$  bezeichnet man als Stoffmenge. Die gebräuchlichsten Konzentrationsmaße sind

**Molenbruch  $\kappa$ :** Man bezeichnet hiermit einen relativen Stoffmengenanteil, ausgedrückt durch das Verhältnis der betreffenden Stoffmengen

$$\kappa_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{oder allgemein} \quad \kappa_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad (1)$$

**Molalität  $b$ :** Sie ist der Quotient aus der Stoffmenge der gelösten Substanz (2) in mol und der Masse des Lösungsmittels (1). Die Einheit ist  $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$ .

$$b_2 = \frac{n_2}{m_1} = \frac{n_2}{n_1 \cdot M_1} \quad (2)$$

**Stoffmengenkonzentration (Molarität)  $c$ :** Darunter versteht man den Quotienten aus der Stoffmenge der gelösten Substanz ( $n_2$ ) in mol und dem Volumen der Lösung (gesamte Stoffmenge). Die Einheit ist  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ . Mit der Dichte  $\rho$  [ $\frac{\text{kg}}{\text{l}}$ ] der Lösung ergibt sich

$$c_2 = \frac{n_2}{V} = \frac{n_2}{m_1 + m_2} \cdot \rho = \frac{n_2}{n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2} \cdot \rho \quad (3)$$

### 2.3 Dissoziation

Den Zerfall eines Moleküls in zwei oder mehr neutrale oder geladene Bruchstücke bezeichnet man als Dissoziation. Ein Beispiel hierzu ist der dissoziative Prozess



Im Fall einer Lösung versteht man unter Dissoziation die Aufspaltung der Moleküle gelöster Salze, Säuren oder Basen in Ionen.

Die bei der Herauslösung der Ionen aus dem Gitterverband aufzubringende Dissoziationsenergie wird aus der, bei der Anlagerung polarisierter Lösungsmittel-Moleküle an die entstehenden Ionen, freiwerdenden Energie gewonnen. Man findet für diese Energie oft die Bezeichnung Solvatationsenergie. Die Differenz von Dissoziations- und Solvatationsenergie ist die Lösungswärme. Je nachdem, ob die erste oder die zweite Energie überwiegt, ist die Lösungswärme endotherm oder exotherm, d.h. die Lösung kühlt sich ab oder erwärmt sich beim Lösungsvorgang.

Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  ist das Verhältnis der dissoziierten Moleküle zur Gesamtzahl. Dissoziiert ein Molekül in  $z$  Teile, so bilden sich aus  $n_2$  Mol (vor der Dissoziation des Elektrolyten)  $n_2 \cdot \alpha \cdot z$  Ionen, während  $n_2 \cdot (1 - \alpha)$  Mol undissoziiert verbleiben. Die in der Lösung vorhandene Stoffmenge gelöster Teilchen  $n'_2$  beträgt also

$$n'_2 = n_2 \cdot \alpha \cdot z + n_2 \cdot (1 - \alpha) \quad (4)$$

Hieraus erhält man den Dissoziationsgrad  $\alpha$  zu

$$\alpha = \frac{\left(\frac{n'_2}{n_2}\right) - 1}{z - 1} \quad (5)$$

### 2.4 Methoden zur Bestimmung des Dissoziationsgrades

Der Dissoziationsgrad kann nach Gl. (5) aus allen Versuchen ermittelt werden, welche die Anzahl der gelösten Teilchen in einer Lösung zu bestimmen gestatten.

Der französische Physiker und Chemiker François Marie Raoult (1830-1901) fand empirisch eine Gesetzmäßigkeit, die den Dampfdruck mit der Teilchenanzahl verknüpft: Sofern der gelöste Stoff keinen merklichen Dampfdruck besitzt, was beispielsweise bei Salzen der Fall ist, so ist bei verdünnten Lösungen die relative Dampfdruckerniedrigung gleich dem Molenbruch des gelösten Stoffes

$$\frac{p_1 - p}{p_1} = \kappa_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (6)$$

Dabei bedeuten  $p_1$  bzw.  $p$  den Dampfdruck des Lösungsmittels bzw. der Lösung, sowie  $n_1$  bzw.  $n$  die Stoffmenge des Lösungsmittels bzw. des gelösten Stoffes. Die Dampfdruckerniedrigung ist unabhängig von der chemischen Natur des gelösten Stoffes im Geltungsbereich des Raoult'schen Gesetzes bei kleinen Konzentrationen. Daraus geht hervor, dass es nur auf die Zahl der gelösten Teilchen ankommt. Sofern der gelöste Stoff dissoziiert, ist demnach  $n_2$  durch  $n'_2$  nach Gl. (4) zu ersetzen

$$\frac{p_1 - p}{p_1} = \kappa_2 = \frac{n_2'}{n_1 + n_2'} \quad (7)$$

Aus der Dampfdruckerniedrigung, aber auch aus allen anderen physikalischen Erscheinungen, die Folge derselben sind, z.B. wie Siedepunkterhöhung, Gefrierpunktniedrigung oder osmotischer Druck, lässt sich daher der Dissoziationsgrad ermitteln. Weitere Methoden zur Bestimmung des Dissoziationsgrades verwenden z.B. optische Absorption und elektrolytische Leitfähigkeit, wobei die letztere allerdings nur bei schwachen Elektrolyten brauchbare Ergebnisse liefert.

## 2.5 Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktniedrigung

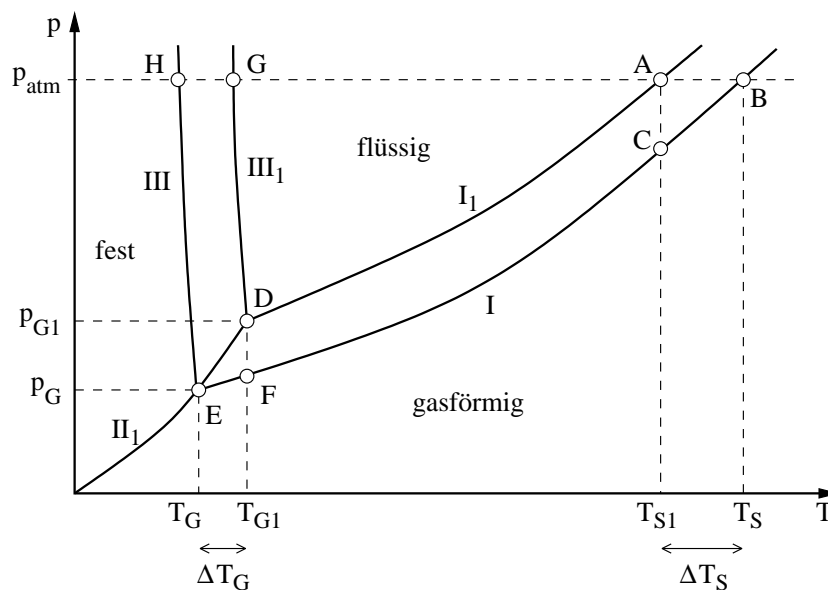


Abbildung 1: Phasendiagramm eines reinen Lösungsmittels ( $I_1, II_1, III_1$ ) und einer Lösung ( $I, II, III$ )

Mit der Dampfdruckerniedrigung in einer Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel ist eine *Siedepunkterhöhung*  $\Delta T_S$  und eine *Gefrierpunktniedrigung*  $\Delta T_G$  verbunden. Beide Effekte lassen sich mit Abb. 1 erklären. In dem Diagramm sind die Dampfdruck-, Sublimationsdruck- und Schmelzdruck-Kurven des reinen Lösungsmittels bzw. der Lösung aufgetragen. Bei der Siedetemperatur  $T_{S1}$  des reinen Lösungsmittels, ist sein Dampfdruck gleich dem Atmosphärendruck  $p_{atm}$  (A). Die Lösung hat nach dem Raoult'schen Gesetz einen erniedrigten Dampfdruck (C). Um sie zum Sieden zu bringen, d.h. um ihren Dampfdruck auf  $p_{atm}$  zu steigern (B), muss man die Temperatur um  $\Delta T_S$  erhöhen.

Eine entsprechende Überlegung gilt für die Gefrierpunktniedrigung  $\Delta T_G$  (D, E, F). Da zwei Phasen dann miteinander im Gleichgewicht sind, wenn sie den gleichen Dampfdruck besitzen, ist der Gefrierpunkt  $T_G$  des Lösungsmittels durch den Schnittpunkt von Sublimations- ( $II_1$ ) und Dampfdruck-Kurve ( $I_1$ ) im Punkt D bestimmt. Ebenso ergibt sich der Gefrierpunkt der Lösung als Schnittpunkt der Dampfdruck-Kurve der Lösung (I) und der Sublimations-Kurve des Lösungsmittels (= Dampfdruck-Kurve des ausgefrorenen, festen Lösungsmittels,  $II_1$ ). Man erkennt, dass die Dampfdruck-Kurve der Lösung unterhalb der des Lösungsmittels verläuft. Somit schneidet sie die Sublimations-Kurve bei der tieferen Temperatur  $T_G$  und dem kleineren Dampfdruck  $p_G$ . Der Gefrierpunkt der Lösung ist folglich gegenüber dem des reinen Lösungsmittels erniedrigt.

Der Einfachheit halber führt man die Gefrierpunktmessungen bei Atmosphärendruck durch. Man sollte deshalb eigentlich als Gefrierpunkterniedrigung die Temperaturdifferenz der Punkte  $G, H$  (Schnittpunkte der Schmelzdruck-Kurven  $III_1, III$  mit der Geraden  $p = p_{\text{atm}}$ ) nehmen. Da die Kurvenäste  $III_1$  und  $III$  jedoch nahezu parallel zur Druckachse verlaufen, ist die angewandte Methode als gute Näherung zulässig.

Aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung, die allgemein für Phasenübergänge anwendbar ist, lässt sich zusammen mit dem Raoult'schen Gesetz eine Beziehung herleiten, welche die Gefrierpunkterniedrigung mit der Zahl der in Lösung gegangenen Teilchen verknüpft. Im Gebiet kleiner Dampfdrücke kann man die Clausius-Clapeyronsche Beziehung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{S1}}{(V_{1\text{fl}} - V_{1\text{fest}}) \cdot T} \quad (8)$$

(mit  $\frac{dp}{dT}$  Steigung der Schmelzdruckkurve  $III_1$  bei der Temperatur  $T$ ,  $L_{S1}$  molare Schmelzwärme des Lösungsmittels,  $V_{1\text{fl}}$  bzw.  $V_{1\text{fest}}$  Mol-Volumen des Lösungsmittels im flüssigen bzw. festen Zustand) vereinfachen und zu

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{L_{S1} \cdot \Delta T_G}{R \cdot T_{G1}^2} \quad (9)$$

weiterentwickeln (mit  $\frac{\Delta p}{p}$  relative Dampfdruckerniedrigung,  $R$  allgemeine Gaskonstante,  $T_{G1}$  Gefrierpunkt des Lösungsmittels,  $\Delta T_G$  Gefrierpunkterniedrigung). Mit Gl. (7) gelangt man durch Umformung zu dem Ausdruck

$$\Delta T_G = \frac{R \cdot T_{G1}^2}{L_{S1}} \cdot \frac{n'_2}{n_1 + n'_2} = \frac{R \cdot T_{G1}^2}{M_1 \cdot \sigma_1} \cdot \frac{n'_2}{n_1 + n'_2} \quad (10)$$

(mit  $M_1$  molare Masse des Lösungsmittels,  $\sigma_1$  spezifische Schmelzwärmekapazität des Lösungsmittels). In Tabellen ist die kryoskopische Konstante

$$K_{G1} = \frac{R \cdot T_{G1}^2}{\sigma_1} \cdot \frac{1}{1 \text{ kg}} \quad (11)$$

angegeben, welche die Gefrierpunkterniedrigung eines Lösungsmittels durch Auflösung von einem Mol eines nicht dissoziierenden Stoffes in einem Kilogramm dieses Lösungsmittels bedeutet. Damit ergibt sich aus Gl. (10)

$$\Delta T_G = K_{G1} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{M_1} \cdot \frac{n'_2}{n_1 + n'_2} \quad (12)$$

woraus man das Verhältnis der Menge gelöster Teilchen zur Stoffmenge des Lösungsmittel bestimmen kann

$$\frac{n'_2}{n_1} = \frac{1}{\frac{K_{G1} \cdot 1 \text{ kg}}{\Delta T_G \cdot M_1} - 1} \quad (13)$$

Für  $n'_2 \ll n_1$  gilt die Näherung

$$\frac{n'_2}{n_1} = \frac{\Delta T_G \cdot M_1}{K_{G1} \cdot 1 \text{ kg}} \quad (14)$$

Für Wasser ist mit  $T_{G1} = 271,15 \text{ K}$  und  $\sigma_1 = 333,7 \frac{\text{Ws}}{\text{g}}$  die kryostatische Konstante nach Gleichung (11)

$$K_{G1} = 1,859 \frac{\text{K}}{\text{mol}} \quad (15)$$

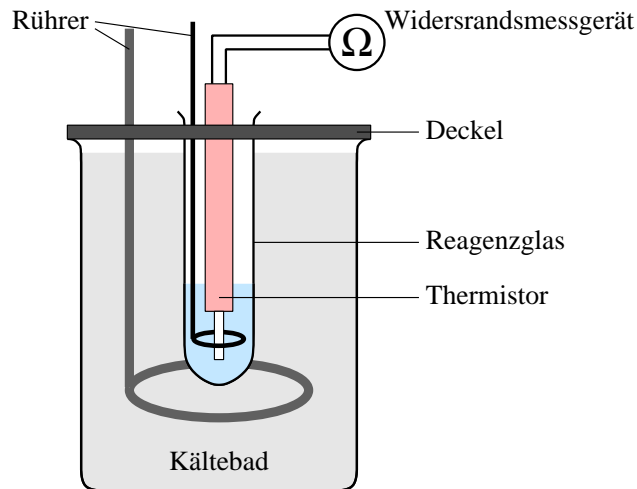


Abbildung 2: Versuchsaufbau

### 3 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau (Abb. 2) besteht aus einem Gefäß, welches mit einem modifizierten Deckel versehen ist. Der Deckel hat eine kleine Öffnung, welche als Halterung für ein Reagenzglas dient. Das Gefäß wird mit einem Gemisch aus Salzwasser und Eis gefüllt. Die Testflüssigkeit wird in das Reagenzglas gefüllt und mit dem Kältebad abgekühlt. Als Temperatursensor wird ein Thermistor - ein temperaturabhängiger Widerstand - verwendet. Während des Versuchs wird der Thermistor komplett in die Testflüssigkeit eingetaucht. Um eine fehlerhafte Messung zu vermeiden darf der Thermistor das Reagenzglas nicht berühren. Um eine homogene Temperaturverteilung sicherzustellen ist sowohl für das Kältebad, als auch für das Reagenzglas, ein Rührer vorgesehen.

### 4 Versuchsdurchführung

Stellen Sie ein Kältebad her, indem Sie den Becher mit Eis, Wasser und Streusalz befüllen und mischen Sie alles vorsichtig mit dem Rührer. Kontrollieren Sie die Temperatur des Kältebads mit einem Digitalthermometer. Bei Versuchsbeginn sollte die Flüssigkeit eine Temperatur von etwa  $-6^{\circ}\text{C}$  haben. Verbinden Sie den Thermistor mit dem Widerstandsmessgerät. Wählen Sie einen geeigneten Widerstandsbereich aus. (Die Beschriftung des Multimeters bezieht sich auf den Maximalausschlag. Die Werte werden in der dem ausgewählten Bereich entsprechenden Einheit angezeigt. Z.B. bedeutet eine Anzeige von 5.28 im Messbereich  $20\Omega$  einen Widerstand von  $5.28\Omega$ .)

#### Aufgabe 1:

Bestimmen Sie die Masse des trockenen Reagenzglases mit Hilfe der Analysenwaage. Beachten Sie die Unsicherheiten Ihrer Messung.

#### Aufgabe 2: Gefrierpunkt des Lösungsmittels/destillierten Wassers

Füllen Sie etwa 20 ml destilliertes Wasser in das Reagenzglas. Tauchen Sie den Rührer und den Thermistor in das Reagenzglas und bringen Sie dieses anschließend in das Kältebad. Unter ständigem Rühren wird nun der Widerstand gemessen. Nehmen Sie die Messwerte des Widerstands alle 5 Sekunden auf. Die Messung endet 1-2 Minuten nachdem der Gefriervorgang eingesetzt hat, d. h. nachdem der konstante Widerstandswert erreicht ist. Machen Sie sich Gedanken über die Unsicherheiten ihrer Messung!

Wiederholen Sie diese Messung noch mindestens zweimal mit jeweils neuen Wasserproben. Insgesamt führen Sie also mindestens drei dieser Messreihen durch.

### Aufgabe 3: Gefrierpunkt der Salzlösung

Wiegen Sie eine Probe von 0,5 – 0,6 g  $KNO_3$  oder  $NaNO_3$  ab. Füllen Sie etwa 20 ml destilliertes Wasser in das Reagenzglas. Wiegen sie das außen trockene Reagenzglas inkl. des Wassers. Lösen Sie anschließend das Salz ( $KNO_3$  oder  $NaNO_3$ ) im Reagenzglas und wiegen sie erneut. Achten Sie auf Unsicherheiten der Messung! Führen Sie nun drei Messreihen (vergleiche mit Aufgabe 2) mit dieser Salzlösung durch. Es muss keine neue Lösung erzeugt werden, solange die vorhandene nicht verändert, d.h. verunreinigt, wird.

### Aufgabe 4: Kalibrierung des Thermistors

Führen Sie eine Messreihe durch, um die Daten einer Temperatur-Kalibrierkurve  $T(R)$  zu erhalten. Es genügt ein Temperaturbereich von etwa  $-4^\circ\text{C}$  bis etwa  $+2^\circ\text{C}$ . Kühlen Sie das Kältebad auf etwa  $-4^\circ\text{C}$  und vergleichen Sie die Anzeige des Thermistors mit dem Digitalthermometer (ohne Reagenzglas; Messung direkt im Kältebad). Nehmen Sie unter ständigem Rühren 10-12 Wertepaare im angegebenen Temperaturbereich auf (ca.  $0.5^\circ\text{C}$ -Schritte). Achten Sie hier besonders auf die Unsicherheiten Ihrer Messung!

## 5 Auswertung

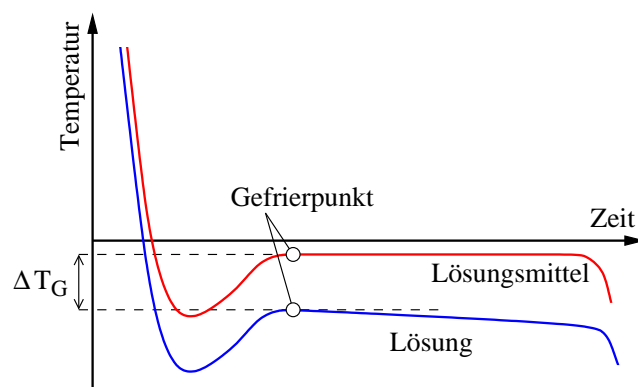


Abbildung 3: Prinzipieller zeitlicher Verlauf der Gefrieretemperatur für Lösungsmittel und Lösung

### Aufgabe 5: Bestimmung des Gefrierpunkts des Lösungsmittels/destillierten Wassers

Erstellen Sie eine Abkühlkurve des Thermistors  $R(t)$  in destilliertem Wasser. Stellen Sie alle drei Messreihen in Ihrer Abbildung dar. Vergleichen Sie Ihre Graphen mit Abb. 3 und analysieren Sie das Verhalten des negativen Temperaturkoeffizienten des Thermistors. Ermitteln Sie aus Ihren Messdaten den Widerstand am Gefrierpunkt (Mittelwert). Beachten Sie die Unsicherheiten des Versuchs (Standardabweichung des Mittelwerts; Korrektur bei wenigen Messwerten)!

### Aufgabe 6: Bestimmung des Gefrierpunkts der Salzlösung

Erstellen Sie eine Abkühlkurve  $R(t)$  in der Lösung. Gehen Sie vor wie in der Aufgabe zuvor bei der Bestimmung des Gefrierpunkts des destillierten Wassers.

### Aufgabe 7: Kalibrierung des Thermistors

Der verwendete Thermistor ist ein Heißeiter aus Halbleitermaterial. Die zu erwartende Kurve entspricht der Funktion:

$$R(T) = R_0 \cdot \exp\left(b \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (16)$$

Verwenden Sie für die Kalibrierung des Thermistors eine lineare Näherung. Grund ist der relativ kleine Temperaturbereich. Erstellen Sie den Graphen  $T(R)$  inklusive Ausgleichsgerade (mit Angabe der Unsicherheiten der Steigung und des Achsenabschnitts).

#### Aufgabe 8: Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung

Ermitteln Sie die Gefrierwiderstandserhöhung  $\Delta R_G = R_{G,SL} - R_{G,W}$  aus dem Gefrierwiderstand der Salzlösung  $R_{G,SL}$  und des destillierten Wassers  $R_{G,W}$  (mit Unsicherheiten). Bestimmen Sie anhand der  $T(R)$ -Geradengleichung die Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T_G = a \cdot \Delta R_G$  mit Unsicherheiten. Beachten Sie hierzu die Unsicherheiten der Geradensteigung  $a$  und der Gefrierwiderstandserhöhung  $\Delta R_G$ . Diskutieren Sie Ihre Ergebnisse.

#### Aufgabe 9: Bestimmung der Anzahl der gelösten Teilchen und des Dissoziationsgrads

Bestimmen Sie mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T_G$  die Zahl der gelösten Teilchen. Geben Sie das Ergebnis in mol und Anzahl an. Verwenden Sie Gl. (13).

Bestimmen Sie aus Ihrem Ergebnis den Dissoziationsgrad  $\alpha$ .

Geben Sie für alle ermittelten Werte auch die Unsicherheiten an.

#### Aufgabe 10:

Erstellen Sie eine ausführliche Fehlerrechnung. Das bedeutet, dass Sie zum einen erläutern wie Sie auf Unsicherheiten von Ausgangswerten kommen (z.B.: Angabe des Herstellers). Zum anderen muss Ihre Auswertung sowohl die Gleichung zur Berechnung des eigentlichen Wertes (z.B.  $z = x + y$ ) als auch die Gleichung zur Berechnung der Unsicherheit (z.B.  $\Delta z = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}$ , aus Gaußscher Fehlerfortpflanzung) enthalten. Es ist Ihnen überlassen, die Fehlerrechnung in die ganze Auswertung einzubeziehen oder gesondert am Ende darzustellen.

Falls Sie die Fehlerrechnung gesondert darstellen, geben Sie bitte die ermittelten Werte auch in der gesamten Auswertung mit den entsprechenden Unsicherheiten an!

## 6 Fragen

1. Warum können Elektrolyte auch bei hoher Verdünnung nicht als ideal verdünnte Lösungen angesehen werden?
2. Warum ist der Dampfdruck einer Lösung geringer als der des reinen Lösungsmittels?
3. Erklären Sie die Funktionsweise des Kältebades. Warum kühlt sich das Eis-Wasser-Gemisch ab, wenn Viehsalz zugesetzt wird? Kann man statt Viehsalz auch ein anderes Salz hinzugeben?
4. Warum ist die Änderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur bei Halbleitern größer als bei Metallen?