

# Dissoziation und Gefrierpunktniedrigung

Kilian Brenner und Carlos Esparza

Team 13, Gruppe 6

19.03.18

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Verwendete Methoden</b>	<b>2</b>
2.1	Lösungen . . . . .	2
<b>3</b>	<b>Experimentelles Vorgehen</b>	<b>2</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>3</b>
4.1	Kalibrierung des Thermistors . . . . .	3
4.2	Widerstandskurven des Thermistors . . . . .	5
4.3	Bestimmung des Dissoziationsgrades . . . . .	5
<b>5</b>	<b>Diskussion und Zusammenfassung</b>	<b>6</b>
<b>6</b>	<b>Fragen</b>	<b>6</b>
6.1	Elektrolyte . . . . .	6
6.2	Dampfdruck . . . . .	6
6.3	Kältebad . . . . .	6
6.4	Elektrischer Widerstand . . . . .	7
	<b>Anhang</b>	<b>7</b>
<b>A</b>	<b>Fehlerrechnung</b>	<b>7</b>

# 1 Einleitung

In diesem Versuch geht es um die Bestimmung des Dissoziationsgrades einer (Salz-)lösung durch das Phänomen der Gefrierpunktniedrigung, welche in diesem Versuch experimentell festgestellt werden soll.

## 2 Verwendete Methoden

### 2.1 Lösungen

Unter Dissoziation versteht man den Zerfall eines Moleküls in mindestens zwei geladene oder neutrale Bruchstücke. Diese Bruchstücke wechselwirken nun mit den Molekülen des Lösungsmittels (Lösung). Bei einer idealen Lösung überwiegt der Anteil des Lösungsmittels deutlich gegenüber dem zu lösenden Stoff. Allerdings werden meist nicht alle Moleküle des zu lösenden Stoffes aufgespalten. Der Anteil der aufgespaltenen Moleküle zur Gesamtmenge an Molekülen nennt man den Dissoziationsgrad  $\alpha$ . Zerfällt ein Molekül in  $z$  Moleküle und beschreibt  $N$  die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels sowie  $N'$  die Anzahl der gelösten Moleküle, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$N' = N \cdot \alpha \cdot z + N(1 - \alpha) \quad (1)$$

und somit

$$\alpha = \frac{\frac{N'}{N} - 1}{z - 1} \quad (2)$$

Mithilfe der Anzahl der gelösten Teilchen, kann also der Dissoziationsgrad ermittelt werden. Hierbei wird von der François Marie Raoult gefundenen Gesetzmäßigkeit, welche den Dampfdruck mit der Teilchenanzahl verknüpft, Gebrauch gemacht. Mithilfe dieser Gesetzmäßigkeit und der Clausius-Clapeyronschen Beziehung, ergibt sich unter der in der Aufgabenstellung gegebenen Näherung, dass Schmelzdruck-Kurven des Lösungsmittels und der Lösung nahezu parallel sind, und der Vereinfachung, dass die Lösung stark verdünnt ist, folgender Zusammenhang:<sup>1</sup>

$$\frac{N'}{n} = \frac{\Delta T_G \cdot M_1}{K_{G1} \cdot 1 \text{ kg}} \quad (3)$$

## 3 Experimentelles Vorgehen

In der Versuchsdurchführung soll in jeweils drei Versuchsdurchläufen der Gefrierpunkt von destilliertem Wasser sowie von einer Salzlösung (in diesem Fall:  $\text{NaNO}_3$ ) festgestellt werden. Zusätzlich soll der Temperaturverlauf des Wassers/der Lösung alle 5 Sekunden protokolliert werden. Die Temperatur soll mithilfe eines Thermistors bestimmt werden, der im Anschluss kalibriert wird. Wie in Abb. 1 dargestellt, wird das Reagenzglas mit der Testflüssigkeit in ein Kältebad mit etwa  $-6^\circ\text{C}$  gegeben. Sobald sich der Transistor wie in der Abbildung skizziert in der Lösung befinden, wird mit der Messung begonnen. Während der Messung wird mithilfe der Rührer sowohl das Kältebad als auch die Testflüssigkeit durchmischt, um eine homogene Temperaturverteilung zu gewährleisten. Ist der Widerstand (also die Temperatur) für längere Zeit konstant, ist der Gefrierpunkt erreicht worden, welcher durch die anschließende Kalibrierung ermittelt werden kann.

---

<sup>1</sup>Siehe Aufgabenstellung

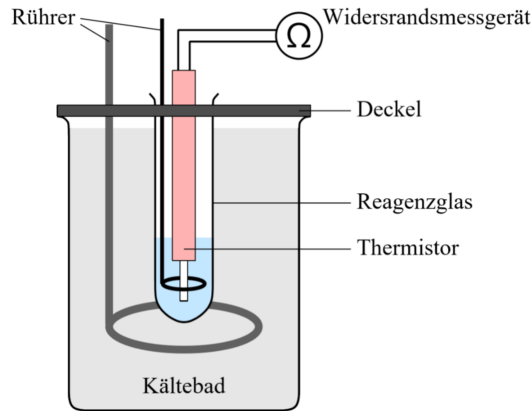


Abbildung 1: Versuchsaufbau

Das Kältebad wird auf  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  gebracht, indem der Gefrierpunkt des Wassers mithilfe von Streusalz ( $\text{NaCl}$ ) erniedrigt wird. Anschließend wird das Gemisch mithilfe von Eis auf die entsprechende Temperatur gebracht. Die Temperatur wird hierbei mit einem normalen Digitalthermometer gemessen.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Kalibrierung des Thermistors

Um den gemessenen Widerstand im Thermistor einer Temperatur zuzuordnen, wird eine Kalibrierung durchgeführt. Hierzu wird der Thermistor in das Kältebad gehalten. Die Temperatur des Kältebades wird wieder mit dem Digitalthermometer gemessen. Die Kalibrierung wird in einem Temperaturbereich von  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Der Widerstand wird alle  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  Differenz gemessen, während sich das Kältebad aufwärmt (im Fall dieser Versuchsreihe wurden zusätzlich einige Zwischenwerte dokumentiert).

Die Temperaturkurve des Thermistors verhält sich exponentiell, allerdings ist für den entscheidenden Temperaturbereich im Bereich um die zwei Gefrierpunkte (welche in der Kalibrierung benutzt wird) eine lineare Näherung durchaus ausreichend. Die lineare Näherung<sup>2</sup> besitzt eine Steigung  $a$  und einen y-Achsenabschnitt  $b$ . Die Temperatur errechnet sich nun durch  $a \cdot x + b$ , wobei  $x$  den Widerstand in  $\text{k}\Omega$  beschreibt. Folgende Werte ergeben sich bei der Annäherung an eine Gerade:

$$a = (-3.215 \pm 0.024) \frac{\text{K}}{\text{k}\Omega}$$

$$b = (21.55 \pm 0.17) \text{ }^{\circ}\text{C}$$

In diesen Fehlerwerten sind alle statistischen Fehler inbegriffen, sowohl die Fehlertoleranz des Thermometers als auch die Ungenauigkeiten bei der Messung und die durch die höhere Genauigkeit des Thermistors (Mehrere Werte pro  $0.1\text{ }^{\circ}\text{K}$ ) verursachten Schwankungen. Zudem ist der Fehler durch eine Lineare Regression inbegriffen (die Funktion ist eigentlich exponentieller Natur).

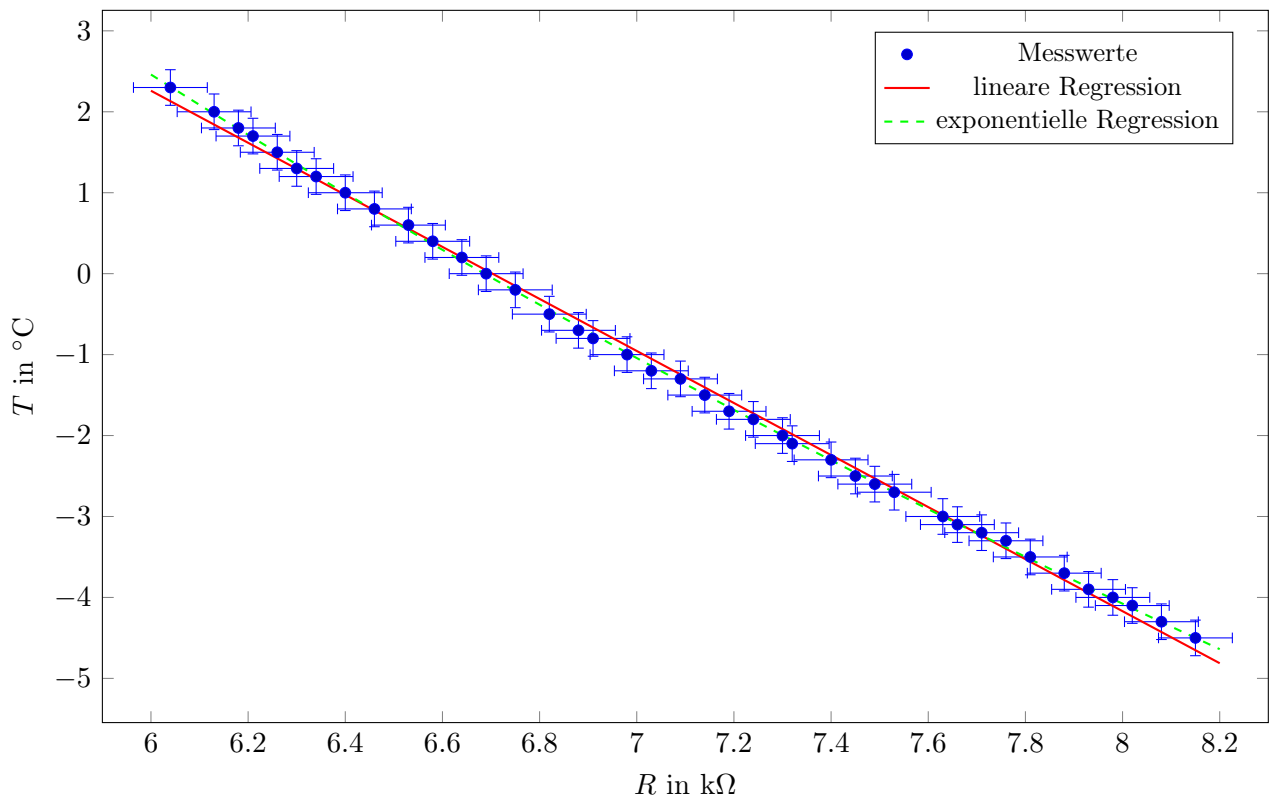


Abbildung 2: Widerstand-Temperatur-Diagramm

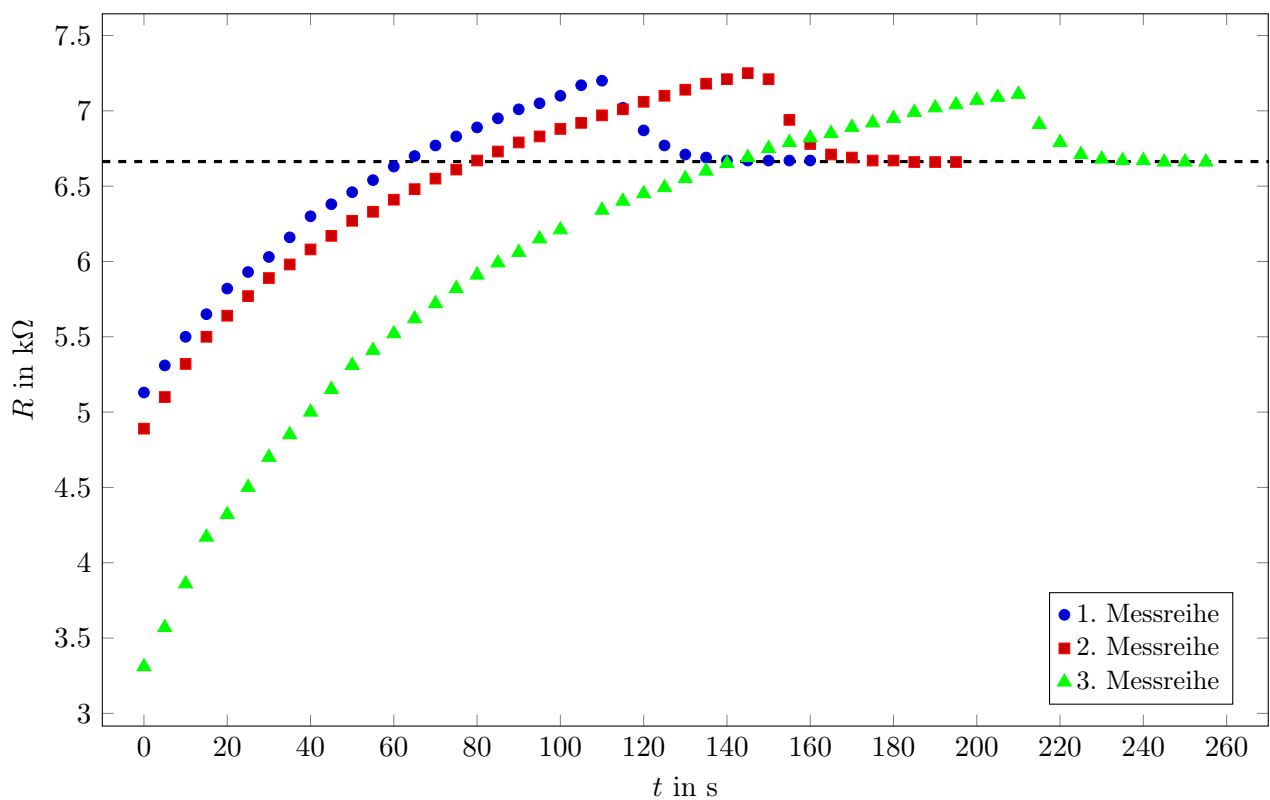


Abbildung 3: Gefrierpunktmessung destilliertes Wasser

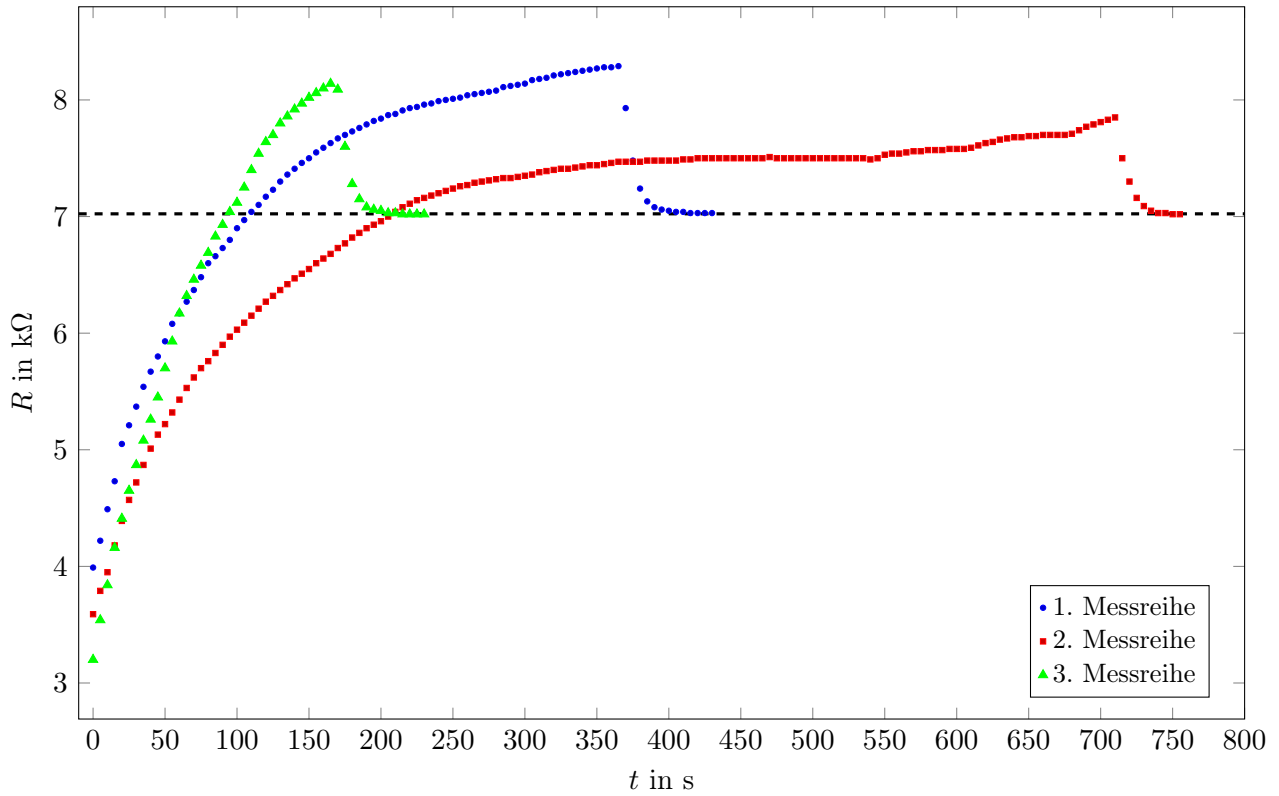


Abbildung 4: Gefrierpunktmessung Salzlösung

## 4.2 Widerstandskurven des Thermistors

Abbildungen 3 und 4 zeigen die zeitliche Entwicklung des Widerstands des Thermistor während der Abkühlung der Probe. Sie stimmen deutlich mit der in der Aufgabenstellung skizzierten Modellkurve überein (der Abfall nach dem Peak ist bei unseren Messungen jedoch steiler und tritt sehr plötzlich ein). Da die Parameter der Abkühlung für das Experiment irrelevant sind wurden sie nicht kontrolliert, deshalb unterscheidet sich die genaue zeitliche Entwicklung des Widerstandes stark. Insbesondere war bei der 2. Messreihe mit der Salzlösung das Kältebad schon etwas wärmer, weshalb es lange gedauert hat bis die Lösung gefroren ist.

Wir erhalten für die Widerstände des Thermistors bei Schmelztemperatur jeweils  $R_G = (6.663 \pm 0.004) \text{ k}\Omega$  und  $R_{G1} = (7.023 \pm 0.004) \text{ k}\Omega$  (vgl. Abb. 3 und 4)

## 4.3 Bestimmung des Dissoziationsgrades

Wir erhalten für die entsprechenden Gefrierpunkte  $T_G \approx 0.1^\circ\text{C}$  und  $T_{G1} \approx -1.0^\circ\text{C}$ . Für die Auswertung wichtige Temperaturdifferenz berechnet sich aus

$$\begin{aligned} \Delta T_G &= a(R_G - R_{G1}) \\ &= 1.157 \pm 0.020 \text{ K} \end{aligned} \quad (4)$$

insbesondere unabhängig vom Regressionsparameter  $b$ , weshalb der Fehler hier relativ klein ist. Aus Gleichung 1 folgt mit der abgewogenen Wassermenge  $nM_1 = (20.1709 \pm 0.0011) \text{ g}$

$$N' = (0.01256 \pm 0.00022) \text{ mol}$$

Gleichung 2 liefert mit  $N = (0.5700 \pm 0.0007) \text{ g} / 84.99 \text{ g mol}^{-1} = (6.707 \pm 0.008) \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  an gelöstem Salz und  $z = 2$  den Wert

$$\alpha = 0.873 \pm 0.016$$

---

<sup>2</sup>Berechnung durch Origin

## 5 Diskussion und Zusammenfassung

In diesem Experiment wurde der Gefrierpunkt von destilliertem Wasser und einer Salzlösung (mit  $\text{NaNO}_3$ ) gemessen. Festgestellt wurde außerdem, dass die Testflüssigkeit ihren Gefrierpunkt kurzzeitig überschreitet, sobald der Gefriervorgang einsetzt allerdings sehr schnell auf ihren Gefrierpunkt steigt und während des Gefriervorgangs dann konstant bleibt. Dies liegt an der Tatsache, dass bei dem Gefriervorgang wiederum Energie freigesetzt wird, allerdings steigt die Temperatur dadurch nicht über den Gefrierpunkt, wodurch sich auch die kurzzeitige Unterschreitung des Gefrierpunktes erklären lässt.

Für den Gefrierpunkt von Wasser, wurde  $0.3^\circ\text{C}$  ermittelt. Mit dem bekannten Gefrierpunkt von  $0^\circ\text{C}$  und der berechneten Ungenauigkeit von ????? liegt das richtige Ergebnis innerhalb der Ungenauigkeit und kann somit als plausibel angenommen werden. Auch der Gefrierpunkt der Lösung von  $\approx -1.0^\circ\text{C}$  ist wie erwartet etwas unter dem Gefrierpunkt von Wasser und damit ebenfalls realistisch.

## 6 Fragen

Was für Wasser gesagt wird gilt natürlich für alle polare Lösungsmittel.

### 6.1 Elektrolyte

Elektrolyte dissoziieren in geladene Ionen. Für eine ideale Lösung sollten die Partikel des gelösten Stoffes nicht miteinander wechselwirken (sondern nur mit dem Lösungsmittel). Die Ionen interagieren jedoch durch ihre Coulomb-Potentiale ( $r^{-1}$ -Abhängigkeit) miteinander. Dieses Potential kann auch die Hydrathüllen der Ionen nicht allzu gut ausgeglichen werden, da die Dipolpotentiale der Wassermoleküle eine  $r^{-2}$  Abhängigkeit haben und somit schneller abfallen als das Potential der Ionen.

### 6.2 Dampfdruck

Dies gilt zumindest für elektrolytische Lösungen. Die Anziehung zwischen den Ionen und den Wassermolekülen führt dazu dass die Wassermoleküle tendenziell weniger aus der Flüssigkeit verdampfen. Man kann auch sagen, dass die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen in der Lösung größer sind als in destilliertem Wasser (weil die Ionen eine starke Anziehung ausüben) und deswegen weniger verdampft.

### 6.3 Kältebad

Wie man in diesem Versuch gelernt hat senken Salze den Schmelzpunkt von Wasser. Im Kältebad kann genug Salz den Schmelzpunkt unter die Temperatur des Eises senken, weshalb das Eis schmilzt. Dabei entzieht es seiner Umgebung, also dem Kältebad, die Schmelzwärme. Dies ist der Haupteffekt, der zur Abkühlung führt.

Ein anderer Effekt ist noch, dass die Energiebilanz der Dissoziation des Viehsalzes leicht endotherm ist, d. h. sie kühlt das Wasser auch minimal ab.

Man kann grundsätzlich jedes Salz verwenden, solange es stark genug dissoziiert um den Schmelzpunkt merklich zu verringern und nicht sehr viel Energie bei der Dissoziation freisetzt.

## 6.4 Elektrischer Widerstand

Elektrische Halbleiter sind Stoffe, die sowohl Eigenschaften von Isolatoren, also auch von Leitern besitzen. Im Allgemeinen steigt die elektrische Leitfähigkeit bei steigender Temperatur. Dies liegt am chemischen Aufbau von Halbleitern. Die benachbarten Atome in den Halbleitern werden durch die Atombindung zu einem Gitter zusammengefügt. Bei steigender Temperatur können Elektronen aus dieser Bindung ausbrechen und sich somit frei im Gitter bewegen, was zu einer steigenden Elektrischen Leitfähigkeit führt und somit zu einer großen Veränderung des elektrischen Widerstands.

Bei Metallen hingegen liegen die Elektronen in einem Elektronengas vor, das bedeutet dass diese sehr gute Leiter sind. Bei Metallen sinkt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur nur durch den Umstand, dass die immer stärker schwingenden Atome die Bewegungsgeschwindigkeit der Elektronen verringern. Diese Eigenschaft wirkt allerdings deutlich schwächer, da sich die Struktur durch eine Temperaturänderung nicht verändert, wie es bei Halbleitern der Fall ist.

## A Fehlerrechnung

Den statistischen Fehler  $\Delta R_G$  des Widerstands bei Schmelztemperatur (destilliertes Wasser) erhalten wir als die Standardabweichung des Mittelwerts aus den 3 Messungen:

$$R_G = \frac{6.66 + 6.66 + 6.67}{3}$$
$$s_{R_G} = \sqrt{\frac{(6.66 - R_G)^2 + (6.66 - R_G)^2 + (6.67 - R_G)^2}{3 - 1}}$$
$$\Delta R_G = \frac{s_{R_G}}{\sqrt{3}} \approx 0.0033 \text{ k}\Omega$$

Den statistischen Fehler  $\Delta R_{G1}$  für die Salzlösung erhalten wir genauso und es ergibt sich ebenfalls zu  $\Delta R_{G1} \approx 0.0033 \text{ k}\Omega$ . Den Fehler für die Steigung der linearen Näherung an die Temperatur-Widerstand-Kurve des Termistors erhalten wir allein durch die lineare Regression. Zusammen mit dem Wert  $a = (-3.215 \pm 0.024) \text{ K k}\Omega^{-1}$  für die Steigung der linearen Näherung an die Temperatur berechnen wir die Verschiebung des Schmelzpunktes mithilfe von Gleichung 4. Das Gaußsche Fehlerfortpflanzungsgesetz liefert für die statistischen Fehler:

$$\Delta(\Delta T_G) = \sqrt{(R_G - R_{G1})^2 \Delta a^2 + a^2 (\Delta R_G^2 + \Delta R_{G1}^2)}$$
$$= 0.020 \text{ K}$$

Der Fehler für die beiden Schmelzpunkte ergibt sich aus dem Beitrag der Regressionsparameter  $a$  und  $b$  sowie dem Widerstand  $R$ . Dabei ist zu beachten, dass die Fehler von  $a$  und  $b$  korreliert sind. Man erhält

$$\Delta T = \sqrt{a^2 \Delta R^2 + (\Delta a \cdot R + \Delta b)^2}$$

Wir erhalten somit für den Schmelzpunkt des destillierten Wassers einen Fehler von ca.  $0.34 \text{ K}$  und für die Salzlösung  $0.35 \text{ K}$ .

Die Unsicherheit bei der Masse des Wassers ergibt sich durch:

$$\Delta(nM_1) = \sqrt{2} \cdot 0.0005 \text{ g} + 2 \cdot 0.0002 \text{ g} \approx 0.0011 \text{ g}$$

Denn der statistische bzw. systematische Fehler der Waage betragen  $0.0005 \text{ g}$  bzw.  $0.0002 \text{ g}$  und das Gewicht des Wassers wurde indirekt durch wiegen des leeren Reagenzglases und später des

vollen Reagenzglas ermittelt. Der Fehler bei der Stoffmenge des Salzes  $N$  ergibt sich aus dem statistischen plus dem systematischen Fehler der Waage, da die Unsicherheit der molaren Masse des Salzes mehrere Größenordnungen kleiner ist.<sup>3</sup> Aufgrund der hohen Genauigkeit der Waage sind diese Fehler im Folgenden jedoch irrelevant: In Gleichung 1 hat  $\Delta T_G$  einen relativen Fehler<sup>4</sup> von ca. 2%,  $nM_1$  jedoch nur einen von ca. 0.005%. Folglich hat auch  $N'$  in Gleichung 2 einen relative Fehler von 2% somit also deutlich mehr als  $N$  mit nur ca. 0.1%. Die Fehler ergeben sich somit als:

$$\Delta N' = \frac{nM_1}{1 \text{ kg}} \Delta(\Delta K_G) \approx 0.22 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Delta \alpha = \frac{\Delta N'}{N(z-1)} \approx 0.016$$

---

<sup>3</sup>Die molaren Massen von Na, N und O sind in Periodensystemen mit bis zu 4 Nachkommastellen tabelliert, d. h. der Fehler ist  $< 0.001\%$

<sup>4</sup>Da es sich bei Gleichungen 1 und 2 grundsätzlich nur um Multiplikationen und Divisionen handelt kann man einfach die relativen Fehler vergleichen.