

Dissoziation und Gefrierpunktniedrigung

Kilian Brenner, Carlos Esparza

19.03.18

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Verwendete Methoden	2
2.1	Lösungen	2
3	Experimentelles Vorgehen	2
4	Ergebnisse	2
4.1	Kalibrierung des Termistors	2
4.2	Widerstandskurven des Termistors	3
4.3	Bestimmung des Dissoziationsgrades	5
	Anhang	5
A	Fehlerrechnung	6

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 α . 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:¹

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

3 Experimentelles Vorgehen

In der Versuchsdurchführung soll in jeweils drei Versuchsdurchläufen der Gefrierpunkt von destilliertem Wasser sowie von einer Salzlösung (in diesem Fall: NaNO_3) festzustellen. Zusätzlich soll der Temperaturverlauf des Wassers/der Lösung alle 5 Sekunden protokolliert werden. Die Temperatur soll mithilfe eines Termistors bestimmt werden, der im Anschluss kalibriert wird.

4 Ergebnisse

4.1 Kalibrierung des Termistors

Um den gemessenen Widerstand im Termistor einer Temperatur zuzuordnen, wird eine Kalibrierung durchgeführt. Hierzu wird der Termistor in das Kältebad gehalten. Die Temperatur

¹Siehe Aufgabenstellung

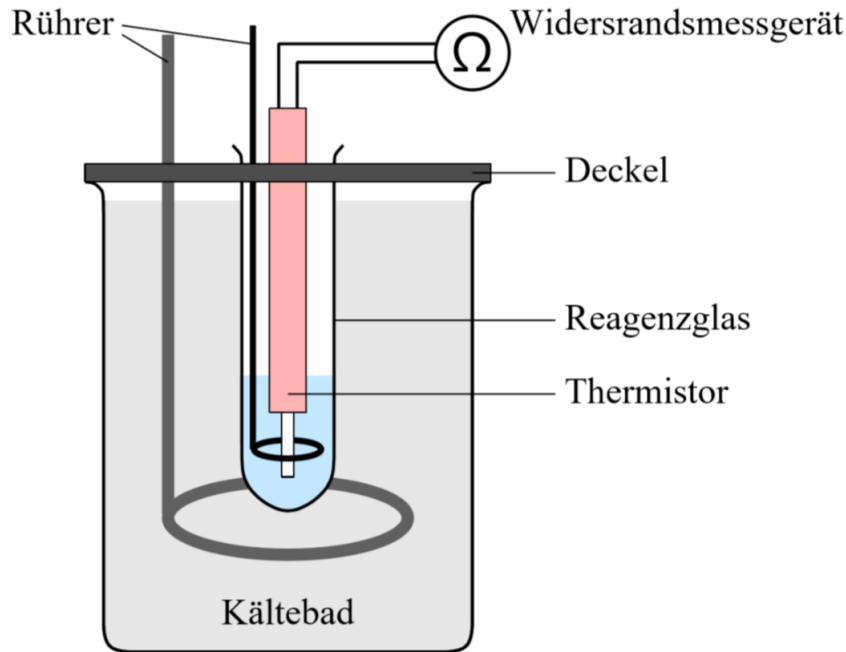


Abbildung 1: Versuchsaufbau

des Kältebades wird wieder mit dem Digitalthermometer gemessen. Die Kalibrierung wird in einem Temperaturbereich von -4°C bis 2°C durchgeführt. Der Widerstand wird alle 0.5°C Differenz gemessen, während sich das Kältebad aufwärmt (im Fall dieser Versuchsreihe wurden zusätzlich einige Zwischenwerte dokumentiert).

Die Temperaturkurve des Termistors 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 Näherung² 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:

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

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

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 Termistors (Mehrere Werte pro $0.1 \Delta\text{K}$) verursachten Schwankungen. Für die Messgeräte ist kein systematischer Fehler angegeben, also wird dieser als vernachlässigbar angenommen.

4.2 Widerstandskurven des Termistors

Abbildungen 3 und 4 zeigen die zeitliche Entwicklung des Widerstands des Termistor 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 genau zeitliche Entwicklung des

²Berechnung durch Origin

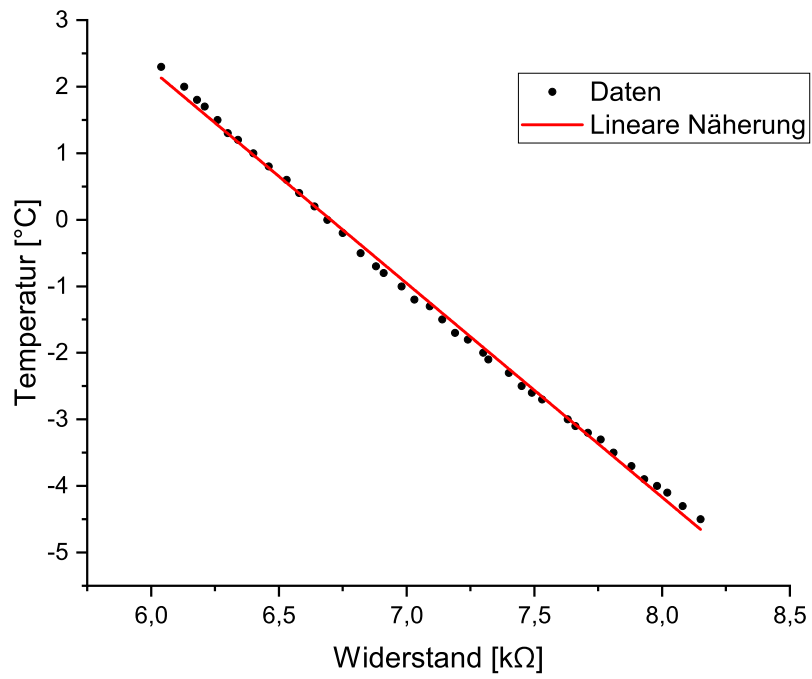


Abbildung 2: Widerstand-Temperatur-Diagramm

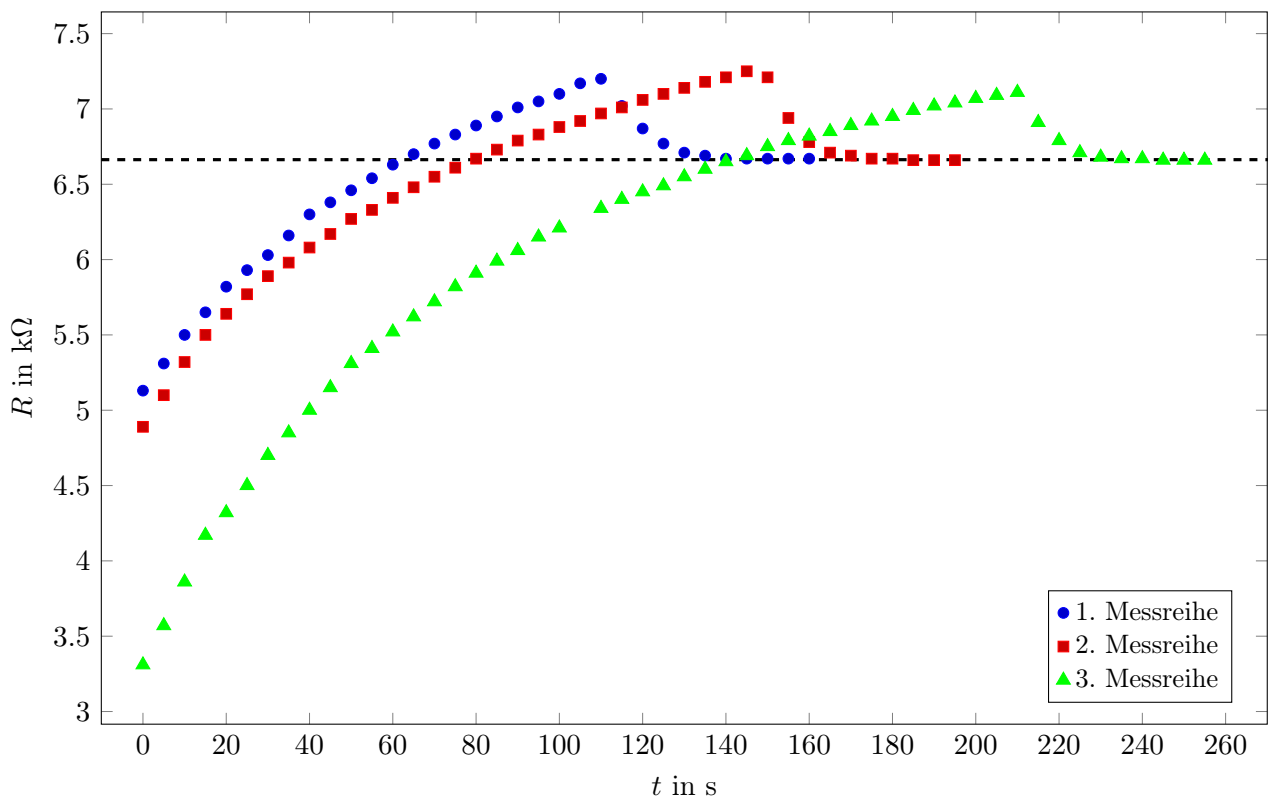


Abbildung 3: Gefrierpunktmessung destilliertes Wasser

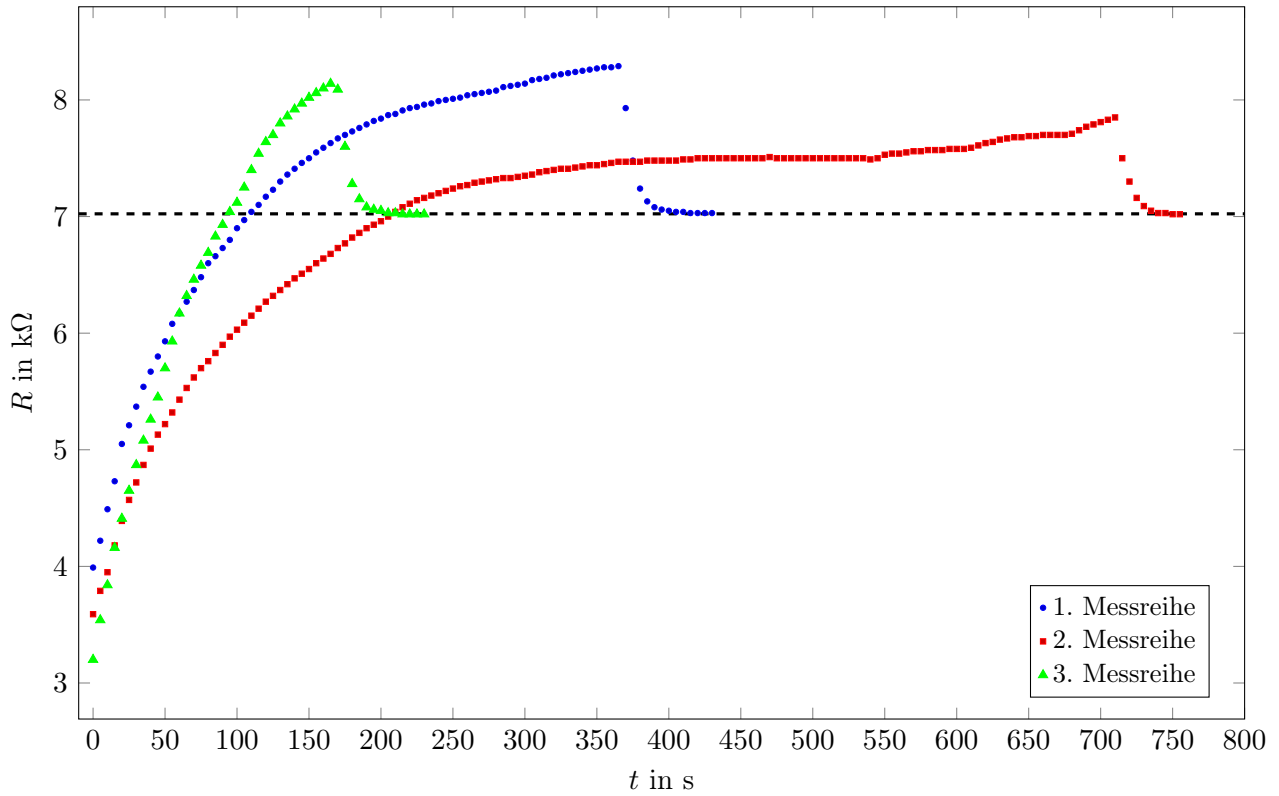


Abbildung 4: Gefrierpunktmessung Salzlösung

Widerstandes stark. Insbesondere war bei der 2. Messreihe mit der Salzlösung das Kältebad relativ warm, weshalb es lange gedauert hat bis die Lösung gefroren ist.

Wir erhalten für die Widerstände des Termistors bei Schmelztemperatur jeweils $R_G = (6.663 \pm 0.004) k\Omega$ und $R_{G1} = (7.023 \pm 0.004) k\Omega$ (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 3 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 $N = (0.5700 \pm 0.0007) \text{ g} / 84.99 \text{ g mol}^{-1} = (6.707 \pm 0.008) \text{ mol}$ an gelöstem Salz und $z = 2$ den Wert

$$\alpha = 0.873 \pm 0.016$$

A Fehlerrechnung

Den statistischen Fehler ΔR_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 ΔR_{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

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

$$= 0.020 \text{ K}$$

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 g bzw. 0.0002 g und das Gewicht des Wassers wurde indirekt durch wiegen des leeren Reagenzglases und später des vollen Reagenzglases 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 ist³

Aufgrund der hohen Genauigkeit der Waage sind diese Fehler im Folgenden jedoch irrelevant: In Gleichung 3 hat ΔT_G einen relativen Fehler⁴ von ca. 2%, nM_1 jedoch nur einen von ca. 0.005%. Folglich hat auch N' in Gleichung 2 einen relativen Fehler von 2% somit also deutlich mehr als N mit nur ca. 0.1%. Die Fehler ergeben sich somit als

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

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

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

⁴Da es sich bei Gleichungen 3 und 2 grundsätzlich nur um Multiplikationen und Divisionen handelt kann man einfach die relativen Fehler vergleichen.