

Laborprotokollheft

Physikalisch chemisches Laboratorium

2019/2020

Name: _____

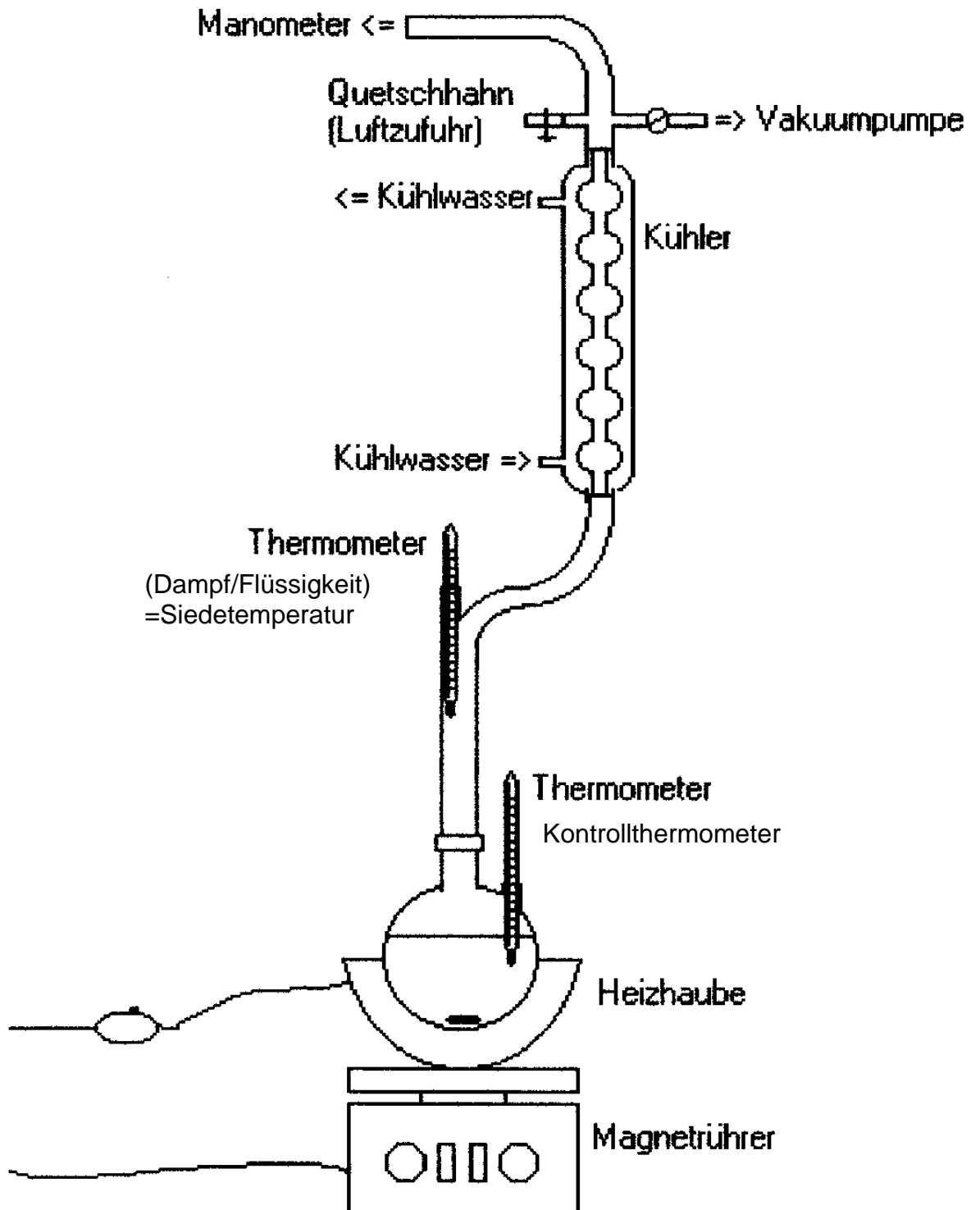
Jahrgang: _____

Übungsübersicht

Verdampfungsenthalpie.....	2
Siedediagramm	8
Dreiecksdiagramm - Phasendiagramm	12
Elektrochemische Bestimmung von Löslichkeitsprodukten	19
Rheologie – Viskosität	24
Oberflächenspannung	29
Schmelzdiagramm - DSC Differential Scanning Calorimetrie	32
Kinetik 1 Hydrolyse von Malachitgrün.....	37
Kinetik 2 Esterhydrolyse	43
Thermodynamik 1: Bombenkalorimeter	47
Thermodynamik 2: White Kalorimeter	49
Adsorption	54

Verdampfungsenthalpie

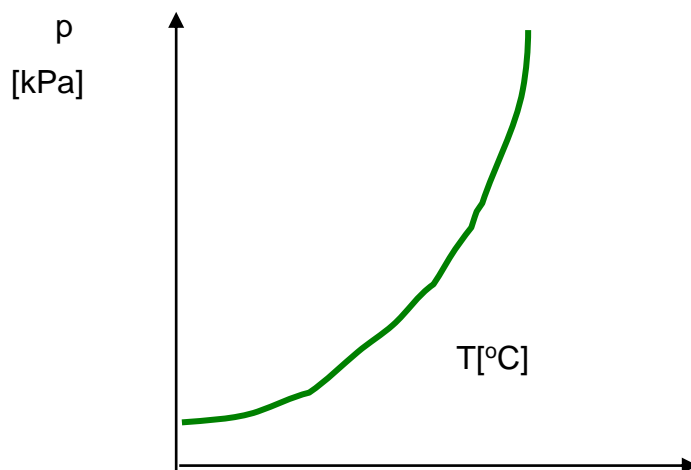
Es wird der Siedepunkt eines Reinstoffes in Abhängigkeit vom Druck bestimmt.



- 1.) Apparatur beschicken
- 2.) Evakuieren bis die Probe bei Raumtemperatur siedet
- 3.) Heizpilz aufdrehen und Gleichgewichtseinstellung abwarten
- 4.) Temperatur und Druck aufzeichnen
- 5.) Druck erhöhen (Quetschhahn öffnen)

Druckintervall	Druckdifferenz
[hPa]	[hPa]
„0“ – 100	20-30
100 – 500	50-60
> 500	100

auf keinen Fall mehr zudrehen, falls zu viel geöffnet.



Auswertung 1

Die Auswertung erfolgt nach einer Linearisierung nach Clausius Clapeyron.

Näherung: $\Delta H_v \neq f(T)$

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = - \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H_v}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

$$y = a \cdot x + b$$

$$y' = a = \Delta H/R$$

$$\Delta H = y' \cdot R$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K$$

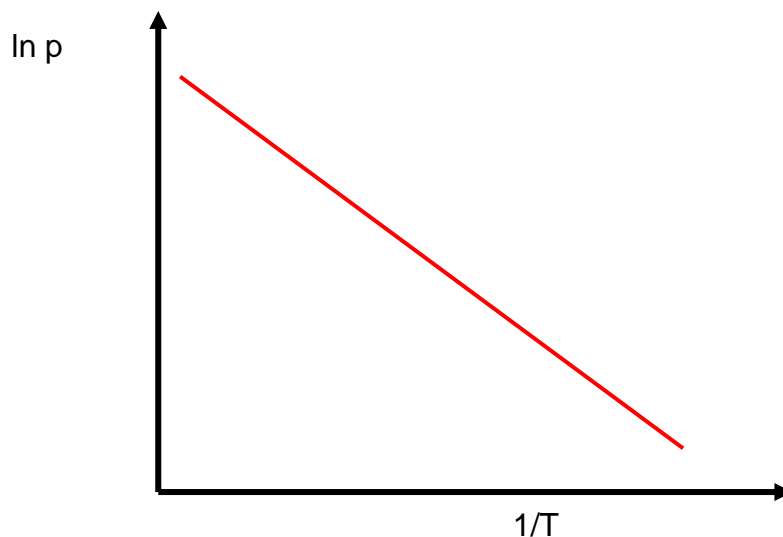
Reaktion: Flüssigkeit → Dampf

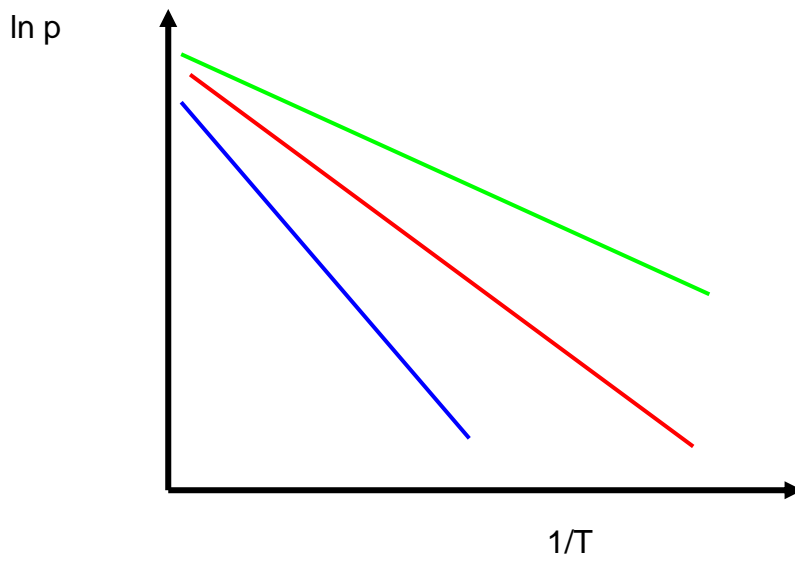
$$\text{o.A.} \quad \Delta G = -RT \cdot \ln(p/p_0)$$

$$-RT \cdot \ln(p/p_0) = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} + \ln p_0$$



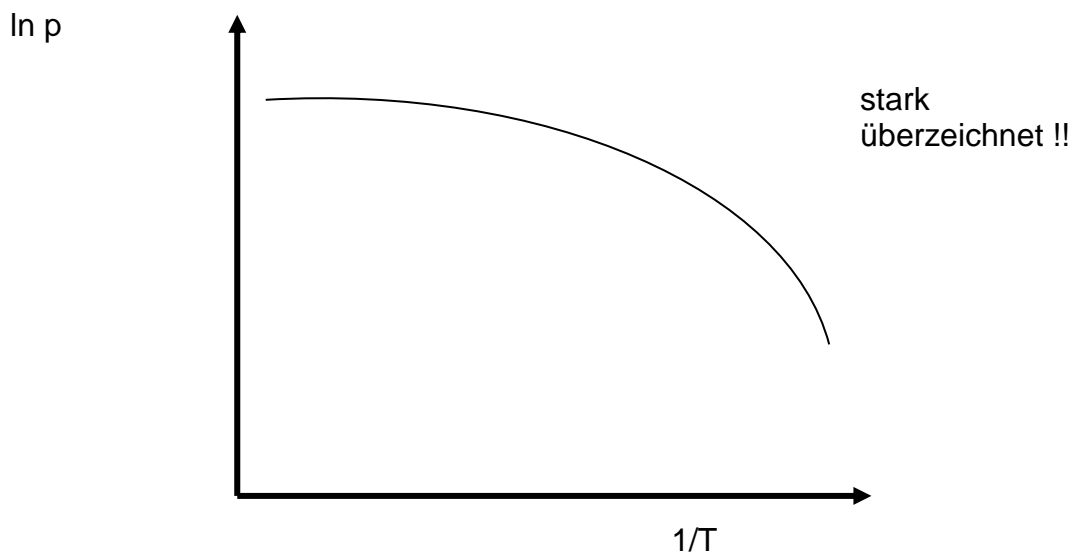


theoretisch sollten alle Dampfdruckkurven im selben Punkt schneiden

Pictet-Trauton´sche Regel

$$\Delta S = \Delta H / T_s = 87 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$

Auswertung 2: (empirisch)



$$\Delta H_v = f(T)$$

$$y = c \cdot x^2 + b \cdot x + a \quad (\text{Table Curve 1003})$$

$$\Delta H = y \cdot R$$

$$\Delta H = (2 \cdot c \cdot x + b) \cdot R \quad (\text{Vorzeichen !})$$

$$x = 1/T$$

d.h. Die Verdampfungsenthalpie ist von der Temperatur abhängig !

Übungsbeispiel: Messergebnisse Verdampfungsenthalpie

Dampfdruck [hPa]	Temperatur [°C]
18	86,1
47	108,0
86	123,5
105	129,3
157	140,6
216	150,6
284	159,5
399	166,3
408	171,9
467	176,8
531	181,6
620	187,5
725	193,7
826	199,0
932	204,0
997	206,9

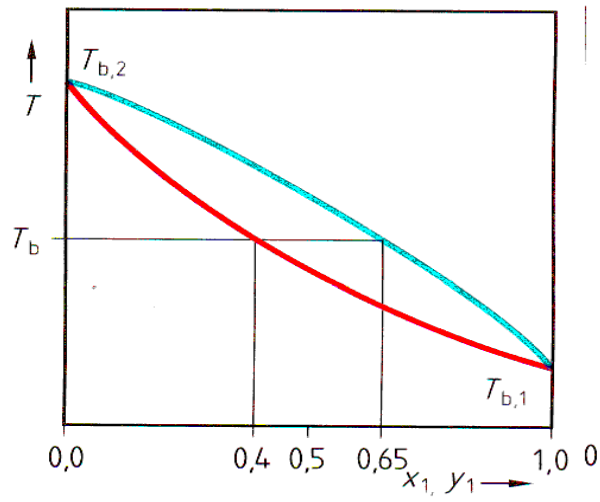
Verdampfungsenthalpie

Substanz: _____

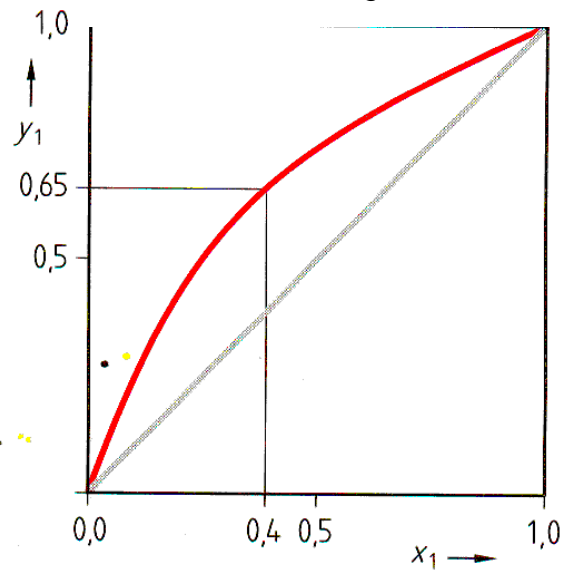
	1. Versuchsreihe		2. Versuchsreihe	
	Dampfdruck [hPa]	Temperatur [°C]	Dampfdruck [hPa]	Temperatur [°C]
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				

Siedediagramm

Isobares Siedediagramm



McCabe Thiele Diagramm





Durchführung

1.)

9 Mischungen (rd. 40ml) der Komponenten in rd. 10-Ma% Abständen werden auf der Waage (Genauigkeit 0,01g) hergestellt.

Die Komponenten werden mittels Spritzflasche bzw. Becherglas zudosiert. (Was aus der Vorratsflasche entnommen wurde, darf nicht mehr zurückgeleert werden !!!)

2.)

Von den Mischungen und den Reinstoffen wird der Brechungsindex bestimmt. (Jeder Brechungsindex muß mind. 2x gemessen werden)

Mittels „TableCurve“ wird ein Brechungsindex/ Konzentrations-Diagramm erstellt. (0-100% !!!)

3.)

Es wird ein Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht der Mischungen und der Reinstoffe hergestellt (=unter Rückfluss gekocht)

Nach Erreichen eines konstanten Siedepunktes (die Temperatur am Kontrollthermometer darf maximal um 3 Grad abweichen) Temperatur aufschreiben !
- wird aus dem Dampfraum eine Probe gezogen, kondensiert und der Brechungsindex des Kondensates gemessen.

Es soll möglichst wenig abgezogen werden, um die Zusammensetzung der flüssigen Phase nicht zu verändern, jedoch so viel, dass der Brechungsindex sofort (!) und sicher gemessen werden kann.

4.)

Aus dem Brechungsindex wird mit Hilfe von TableCurve die Zusammensetzung ermittelt.

5.)

Es wird ein Siedediagramm und ein McCabe-Thiele Diagramm erstellt. Sowohl in Ma% als auch in Mol%.

Siedediagramm

Siedediagramm: Komponente A: _____ Komponente B: _____ (leichter siedend)

Komponente A Flüssigkeit [g]	Komponente B Flüssigkeit [g]	Komponente B Flüssigkeit [Ma-%]	Brechungs- index Flüssigkeit	Brechungs- index „Dampf“	Siedetemperatur [°C]	Kontrolltemperatur [°C]	Dampfzusammensetzung Komponente B [Ma-%]

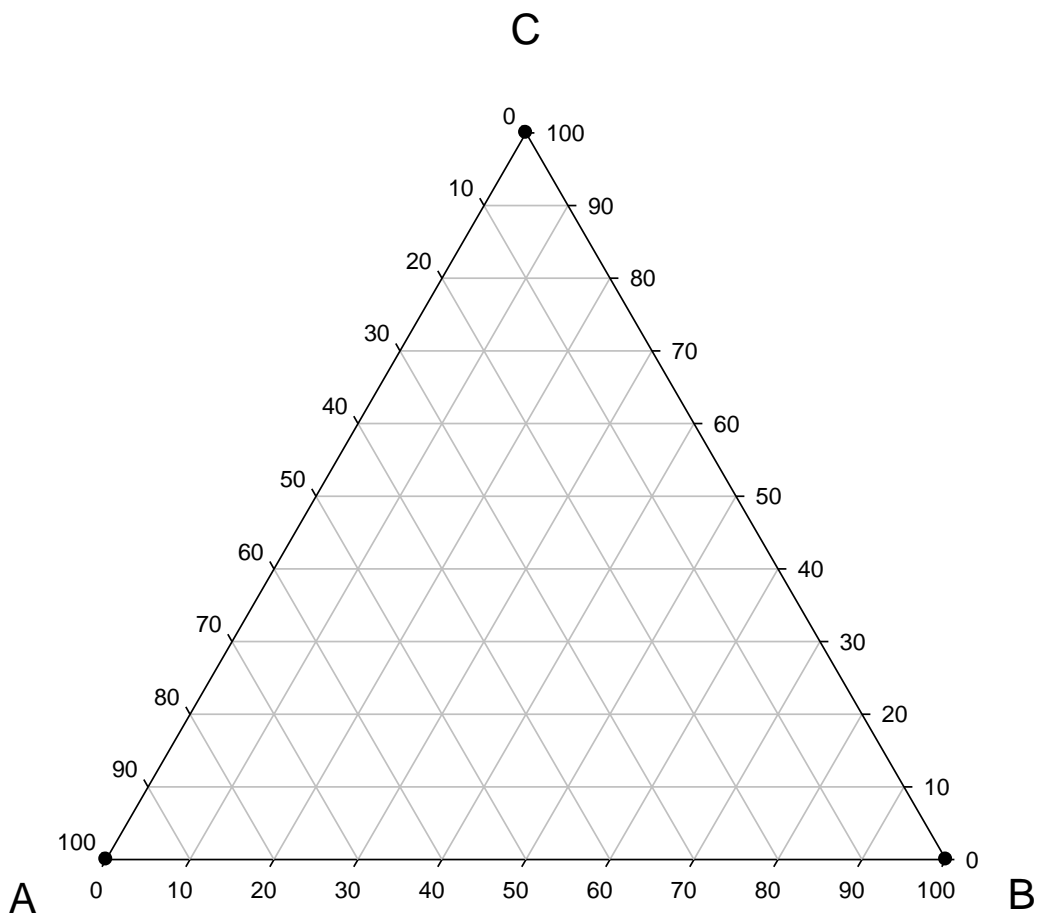
Dreiecksdiagramm - Phasendiagramm

Darstellung der Mischungsverhältnisse von

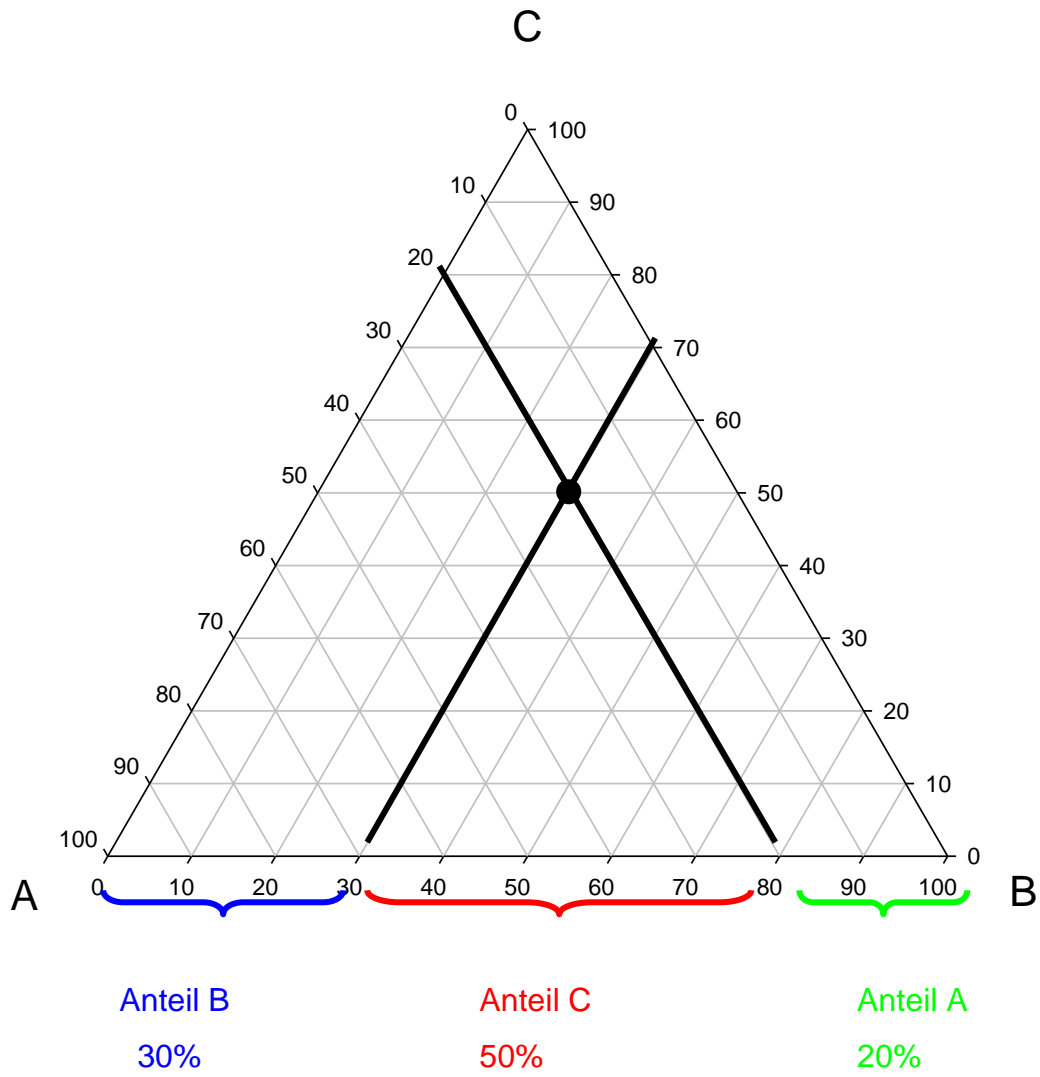
3 Komponenten.

praktische Anwendung: Extraktion

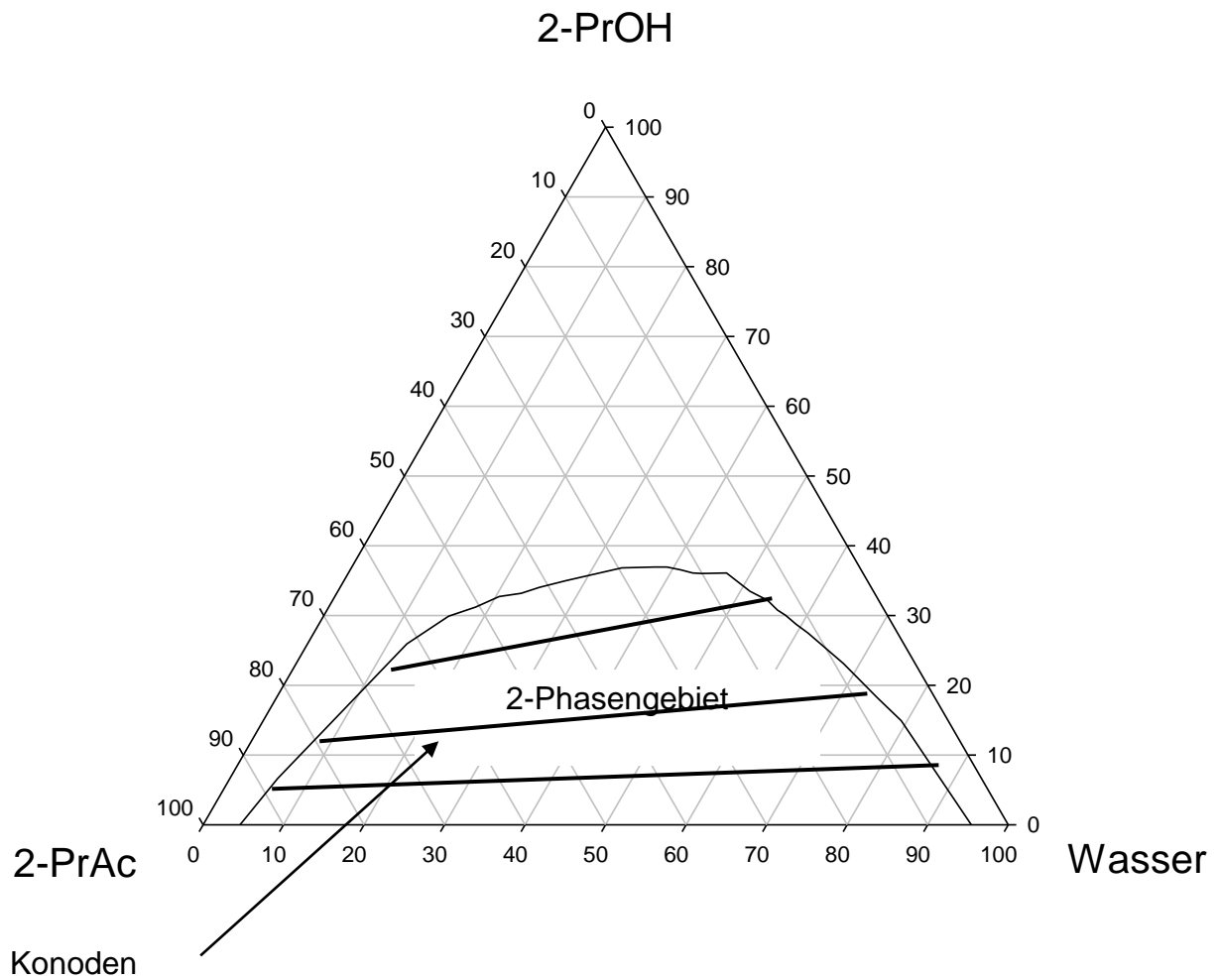
Darstellung im Gibbs'schen Dreieck.



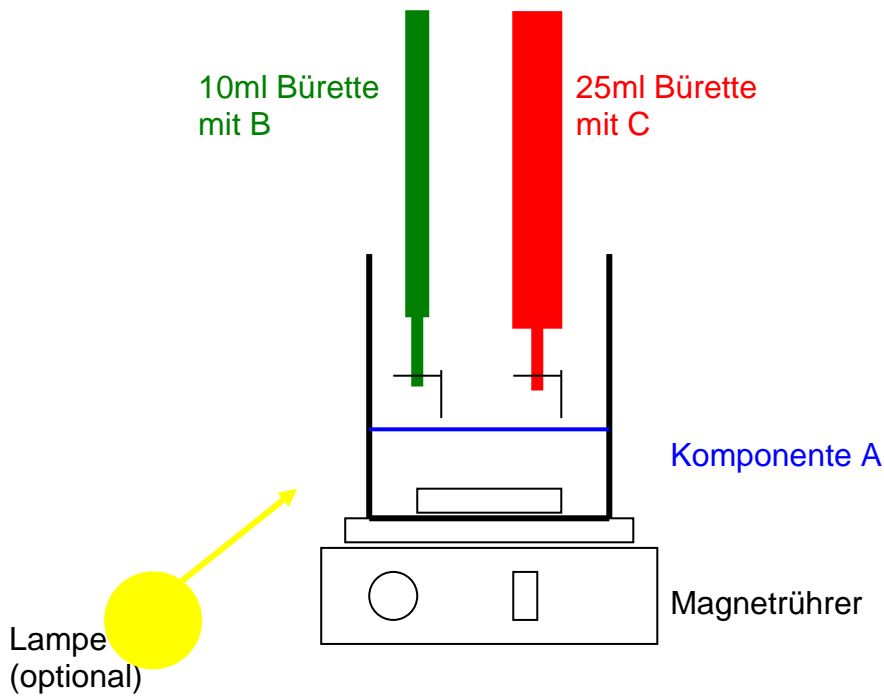
Phasendiagramm



Mischungslücke im Dreiecksdiagramm



1. Bestimmung der Mischungslücke



1.) 50ml der Komponente A werden in einem 150ml Becherglas vorgelegt und unter Rühren die Komponente B zugetropft, bis das Gemisch 2-phasig wird. (warten!)

(1.Punkt)

2.) es wird Komponente C (Lösevermittler) zugetropft, bis das Gemisch wieder einphasig ist + ein gewisser Überschuß (!)

Von der homogenen Mischung wird der Brechungsindex bestimmt.

3.) Es wird Komponente B zugetropft, bis das System wieder 2phasig wird. (2.Punkt)

heterogen			homogen			
A [ml]	C [ml]	B [ml]	A [ml]	C [ml]	B [ml]	Brechungsindex
50	0	1,5	50	2,5	1,5	
50	2,5	4,2	50	4,5	4,2	
50	4,5	6,3	50	6,5	6,3	

Es wird immer das Gesamtbürettenvolumen notiert, bei dem das System 2phasig ist.

Gleichzeitig wird der Versuch mit B und A vertauscht durchgeführt.

Beide Kurvenäste müssen sich treffen.

Es wird mittels Tablecurve Regression A gegen Brechungsindex und B gegen Brechungsindex durchgeführt.

2. Bestimmung der Konoden

- 1.) in 3 Schütteltrichter werden je 5ml A und je 5ml B gegeben.
- 2.) Es wird so viel C zugegeben, dass das System noch 2phasig ist (unterschiedliche Volumina !)
- 3.) Nach der Phasentrennung werden die Brechungsindices der beiden Phasen bestimmt.
- 4.) Mittels TableCurve wird die Zusammensetzung ermittelt

Übungsbeispiel:

Ester [ml]	Alkohol [ml]	Wasser [ml]
50,00	0,00	0,15
50,00	2,00	0,35
50,00	6,00	1,30
50,00	8,20	1,80
50,00	18,00	4,20
50,00	23,00	5,75
50,00	33,00	9,20
50,00	40,00	11,75
50,00	60,00	21,50
50,00	70,00	27,65
47,45	96,00	50,00
30,20	77,00	50,00
12,59	46,00	50,00
8,30	35,10	50,00
3,57	21,40	50,00
1,58	15,30	50,00
0,59	8,90	50,00
0,58	5,80	50,00
0,50	0,00	50,00

	Ester [ml]	Alkohol [ml]	Wasser [ml]	Ester [Vol %]	Alkohol [Vol %]	Wasser [Vol %]
obere Phase				93,53	5,64	0,83
1. Mischung	5,00	1,00	5,00	45,45	9,1	45,45
untere Phase				0,54	13,55	85,91
obere Phase				90,18	9,09	0,73
2. Mischung	5,00	2,00	5,00	41,67	16,66	41,67
untere Phase				3,73	23,34	72,93
obere Phase				86,77	12,35	0,88
3. Mischung	5,00	3,00	5,00	38,46	23,08	38,46
untere Phase				7,14	30,08	62,78

Phasendiagramm

Heterogen			homogen			
A [ml]	C [ml]	B [ml]	A [ml]	C [ml]	B [ml]	RI

Phasendiagramm

	A	C	B	RI
	[ml]	[ml]	[ml]	
obere Phase	---	---	---	
1. Mischung	5,00	1,00	5,00	---
untere Phase	---	---	---	
obere Phase	---	---	---	
2. Mischung	5,00	2,00	5,00	---
untere Phase	---	---	---	
obere Phase	---	---	---	
3. Mischung	5,00	3,00	5,00	---
untere Phase	---	---	---	

Substanz A: _____

Substanz B: _____

Substanz C: _____

Elektrochemische Bestimmung von Löslichkeitsprodukten

„Reservieren“ sie sich einen 10L Wasserkanister!

Eine NaX-Lösung (X wird vor der Übung bekanntgegeben) wird zum Sieden erhitzt und in der Siedehitze mit einer Silbernitratlösung gefällt. Die Einwaagen sind so zu bemessen, daß rd. 2g Silbersalz anfällt.

Der erhaltene Silbersalzniederschlag wird über einen Glasfaltertiegel filtriert und mit rd. 500ml siedendem destilliertem Wasser gewaschen.

Das erhaltene Silbersalz wird auf 10 Stk. 150ml Bechergläser aufgeteilt, mit destilliertem Wasser aufgefüllt und rd. 10 Minuten zum Sieden erhitzt.

potentiometrische Bestimmung (5 Bechergläser)

Bechergläser nummerieren!

1.Versuchsreihe:

Es wird auf 20°C thermostatisiert und die Silberionenaktivität mittels Ag-Elektrode und einer Bezugselektrode bestimmt. Es darf kein destilliertes Wasser mehr zugegeben werden!

Ev. Zeitabhängigkeit messen!

2.Versuchsreihe:

Mittels Vollpipette werden genau 100ml der obigen Lösungen (inkl. geringer Niederschlagsmengen) in ein weiteres Becherglas pipettiert und mit 2ml 0,1m NaX-Lösung versetzt. Nach rd. 15 Minuten (rühren) wird die Silberionenaktivität abermals bestimmt.

Ev. Zeitabhängigkeit messen!

3.Versuchsreihe:

Es werden weitere 10ml 0,1m NaX-Lösung zugesetzt und nach 15minütigem Rühren die Silberionenaktivität abermals bestimmt.

Ev. Zeitabhängigkeit messen!

Auswertung mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung

Meßgröße = ΔE

$\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$ immer positiv !

Bezugselektrode = konstantes Potential

(ob Kathode oder Anode von Versuchsanordnung abhängig)

z.B: = Kathode

Silberelektrode = Anode (muß nicht sein!)

1. Versuchsreihe

$$E = E_0 + \frac{R.T}{F} \cdot \ln a_{\text{Ag}^+}$$

a_{Ag^+} = berechenbar

$L_p = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{X}^-}$

$a_{\text{Ag}^+} = a_{\text{X}^-}$

2. + 3. Versuchsreihe

a_{X^-} wird erhöht und ist bekannt!

$L_p = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{X}^-}$

$a_{\text{Ag}^+} = L_p / a_{\text{X}^-}$

in Nernst'sche Gleichung einsetzen

Halbzelle	Bemerkungen	Elektrodenvorgang	Volt
Ag/AgCl/Cl ⁻ (Silber-Silber- chlorid- Elektrode)	$a_{\text{Cl}^-} = 1$	$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,224
	gesättigt KCl*		+0,1976
	KCl ($c = 1 \text{ mol/L}$)*		+0,2368
	KCl ($c = 0,1 \text{ mol/L}$)*		+0,2894
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /Cl ⁻ (Kalomel- Elektrode)	$a_{\text{Cl}^-} = 1$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^-$	+0,2682
	gesättigt KCl*		+0,2415
	KCl ($c = 1 \text{ mol/L}$)*		+0,2807
	KCl ($c = 0,1 \text{ mol/L}$)*		+0,3337
Pb/PbSO ₄ /SO ₄ ²⁻ (Bleisulfat- Elektrode)	$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$	$\text{PbSO}_4 + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,276
Hg/Hg ₂ SO ₄ /SO ₄ ²⁻ (Quecksilber- sulfat- Elektrode)	$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0,6158
	H ₂ SO ₄ ($c = 0,5 \text{ mol/L}$)		+0,682
	gesättigt K ₂ SO ₄ *		+0,650
Hg/HgO/OH ⁻ (Quecksilber- oxid- Elektrode)	$a_{\text{OH}^-} = 1$	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Hg} + 2 \text{OH}^-$	+0,097
	NaOH ($c = 1 \text{ mol/L}$)*		+0,140
	NaOH ($c = 0,1 \text{ mol/L}$)*		+0,165

TABLE 1.86 Standard Solutions for Calibrating Conductivity Vessels

The values of conductivity κ are corrected for the conductivity of the water used. The cell constant θ of a conductivity cell can be obtained from the equation

$$\theta = \frac{K R R_{\text{solv}}}{R_{\text{solv}} - R}$$

where R is the resistance measured when the cell is filled with a solution of the composition stated in the table below, and R_{solv} is the resistance when the cell is filled with solvent at the same temperature.

Grams KCl per kilogram solution (in vacuo)	Conductivity in $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at		
	0°C	18°C	25°C
71.135 2	0.065 14 ₄	0.097 79 ₀	0.111 28 ₇
7.419 13	0.007 134 ₄	0.011 161 ₂	0.012 849 ₇
0.745 263*	0.000 773 2 ₆	0.001 219 9 ₂	0.001 408 0 ₈

*Virtually 0.0100 M.

From the data of Jones and Bradshaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1780 (1933). The original data have been converted from $(\text{int. ohm})^{-1} \text{cm}^{-1}$.

konduktometrische Bestimmung (5 Bechergläser)

Es wird auf 20°C thermostatisiert und die Leitfähigkeit der Lösung mittels Konduktometer bestimmt. Es darf kein destilliertes Wasser mehr zugegeben werden! Die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers muß ebenfalls 5x gemessen werden.

κ = Meßgröße (= κ (gelöster Stoff) + κ (verwendetes Wasser))

$$\Lambda_V = \frac{1000 \cdot \kappa}{c \cdot z}$$

Λ_V Äquivalentleitfähigkeit [$\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$]

z Ionenwertigkeit (absolut)

c Konzentration [mol/l]

1000 ... Umrechnung von l auf ml !!!

κ spezifische Leitfähigkeit [S/cm]

bei unendlicher Verdünnung $\Lambda_V = \Lambda_\infty$

(rd. Verhältnis bei schwerlöslichen Salzen)

$$\Lambda_\infty(\text{AB}) = \Lambda_\infty(\text{A}^+) + \Lambda_\infty(\text{B}^-)$$

Ionengrenzleitfähigkeit [$\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$]

→ c kann aus der Messung von κ berechnet werden

Substanz: _____

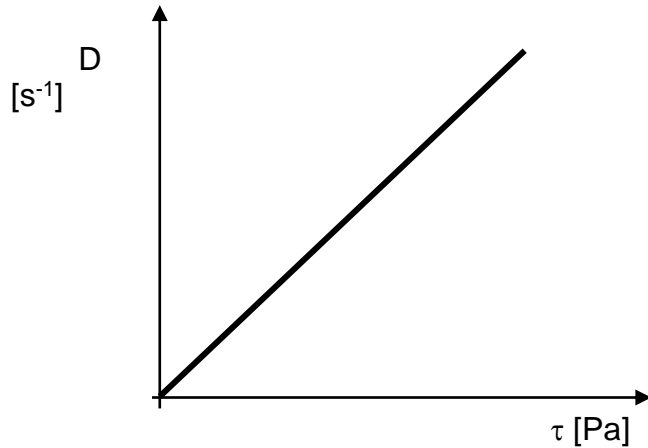
Konduktometrie		
	destilliertes Wasser []	Gesättigte Salzlösung []
1		
2		
3		
4		
5		
Mittelwert		

Potentiometrie			
	1. Versuchsreihe []	2. Versuchsreihe []	3. Versuchsreihe []
1			
2			
3			
4			
5			
Mittelwert			
Kathode =			
Anode =			

Rheologie – Viskosität

Bestimmung der Fließeigenschaften newton'scher Flüssigkeiten

Newton'sche Flüssigkeiten



$$F = \eta \cdot A \cdot \frac{dv}{dy}$$

η Viskositätskoeffizient

$F/A = \tau$ Tangentialdruck bzw. Schubspannung

$dv/dy = D$ Schergeschwindigkeit (sgradient)

$$\tau = \eta \cdot D$$

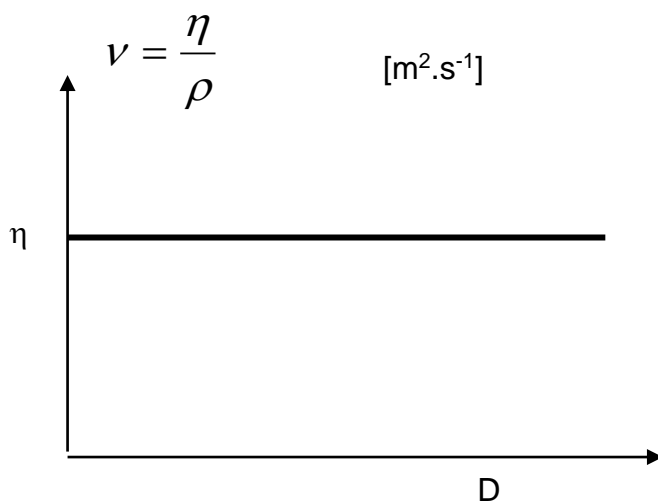
$$\eta = \tau/D$$

dynamische Viskosität η [Pa.s]

bzw. Viskositätskoeffizient

kinematische Viskosität (U.S. absolute Viskosität)

Viskositäts/Dichte-Verhältnis



Messung der Viskosität newton'scher Flüssigkeiten

Kapillarviskosimeter (nur für Newton'sche Flktn)

Für die Messung der Viskosität wird ein gewisses Volumen v vorgegeben, dieses strömt durch eine Kapillare und die Zeit t gemessen.

$$\eta = k \cdot \rho \cdot t \quad k \dots \text{Kapillarkonstante}$$

$$v = k \cdot t \quad \text{gemessen}$$

Hagenbach-Korrektur:

Die gemessene Auslaufzeit ist zu lang und muss daher korrigiert werden.

5

13 Tabelle der Hagenbach-Korrektion

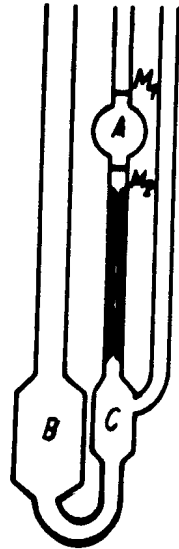
Ubbelohde-Viskosimeter ISO 3105 / DIN 51 562, Teil 1 / BS 188 / NFT 60-100
Typ-Nr. 501 ..., 530 ..., 532 ...

Korrektionssekunden¹⁾:

Durchflußzeit [s]	Kapillare Nr.						
	0	0c	0a	I	Ic	Ia	II
40	- ²⁾	- ²⁾	- ²⁾	(1,03) ²⁾	0,45	0,15	
50	- ²⁾	- ²⁾	- ²⁾	(3,96) ²⁾	0,66	0,29	0,10
60	- ²⁾	- ²⁾	- ²⁾	(2,75) ²⁾	0,46	0,20	0,07
70	- ²⁾	- ²⁾	- ²⁾	(2,02) ²⁾	0,34	0,15	0,05
80	- ²⁾	- ²⁾	(4,78) ²⁾	(1,55) ²⁾	0,26	0,11	0,04
90	- ²⁾	- ²⁾	(3,78) ²⁾	1,22	0,20	0,09	0,03
100	- ²⁾	(7,07) ²⁾	(3,06) ²⁾	0,99	0,17	0,07	0,02
110	- ²⁾	(5,84) ²⁾	(2,53) ²⁾	0,82	0,14	0,06	0,02
120	- ²⁾	(4,91) ²⁾	2,13	0,69	0,12	0,05	0,02
130	- ²⁾	(4,18) ²⁾	1,81	0,59	0,10	0,04	0,01
140	- ²⁾	(3,61) ²⁾	1,56	0,51	0,08	0,04	0,01
150	- ²⁾	(3,14) ²⁾	1,36	0,44	0,07	0,03	0,01
160	- ²⁾	2,76	1,20	0,39	0,06	0,03	0,01
170	- ²⁾	2,45	1,06	0,34	0,06	0,02	0,01
180	- ²⁾	2,18	0,94	0,30	0,05	0,02	0,01
190	- ²⁾	1,96	0,85	0,28	0,05	0,02	0,01
200	(10,33) ²⁾	1,77	0,77	0,25	0,04	0,02	0,01
225	(8,20) ²⁾	1,40	0,60	0,20	0,03	0,01	0,01
250	(6,64) ²⁾	1,13	0,49	0,16	0,03	0,01	<0,01
275	(5,47) ²⁾	0,93	0,40	0,13	0,02	0,01	<0,01
300	4,61	0,79	0,34	0,11	0,02	0,01	<0,01
325	3,90	0,66	0,29	0,09	0,02	0,01	
350	3,39	0,58	0,25	0,08	0,01	0,01	
375	2,95	0,50	0,22	0,07	0,01	0,01	
400	2,59	0,44	0,19	0,06	0,01	<0,01	
425	2,30	0,39	0,17	0,05	0,01	<0,01	
450	2,05	0,35	0,15	0,05	0,01	<0,01	
475	1,84	0,31	0,13	0,04	0,01		
500	1,66	0,28	0,12	0,04	0,01		
550	1,37	0,23	0,10	0,03	0,01		
600	1,15	0,20	0,09	0,03	0,01		
650	0,98	0,17	0,07	0,03	<0,01		
700	0,85	0,14	0,06	0,02	<0,01		
750	0,74	0,13	0,05	0,02	<0,01		
800	0,65	0,11	0,05	0,01			
850	0,57	0,10	0,04	0,01			
900	0,51	0,09	0,04	0,01			
950	0,46	0,08	0,03	0,01			
1000	0,42	0,07	0,03	0,01			

¹⁾ Die angegebenen Korrektionssekunden beziehen sich auf die jeweilige Soll-Konstante.

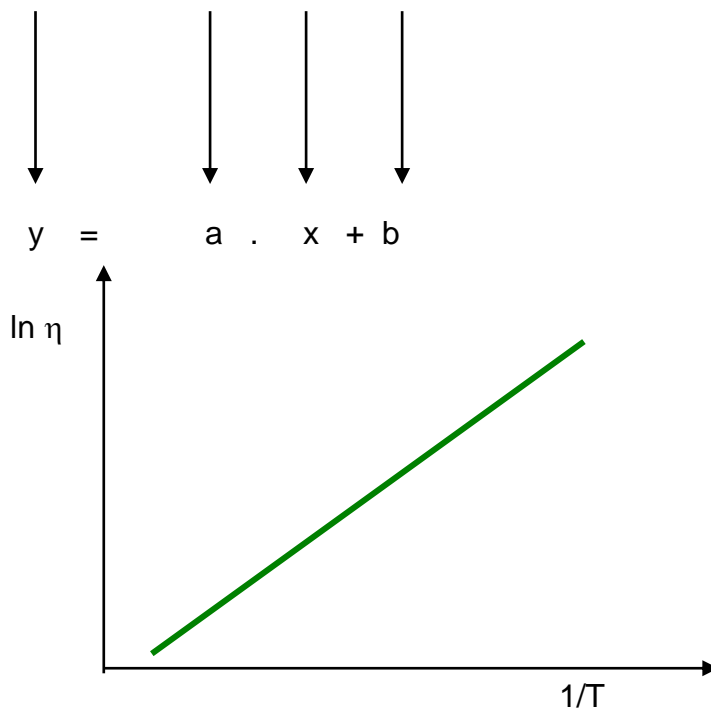
²⁾ Für Präzisionsmessungen sollten diese Durchflußzeiten nicht zur Anwendung kommen. Gegebenenfalls ist ein Viskosimeter mit einer engeren Kapillare zu verwenden.



Temperaturabhängigkeit der Viskosität

mit steigender Temperatur sinkend (bei Flüssigkeiten)
bei Gasen steigend!

$$\ln \eta = \frac{\Delta H_R}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$



Dichtebestimmung

Temperatur [°C]	Dichte []

Viskositätsbestimmung

Substanz : _____				
Temperatur [°C]				
Kapillarkonstante [mm ² /s ²]				
Dichte [g/cm ³]				
Zeit [s]				
Mittelwert [s]				
Hagenbachkorrektur [s]				
Mittelwert der korr. Werte [s]				
Standardabweichung [s]				
kinematische Viskosität [mm ² /s]				
dynamische Viskosität [mPa*s]				

Substanz : _____				
Temperatur [°C]				
Kapillarkonstante [mm ² /s ²]				
Dichte [g/cm ³]				
Zeit [s]				
Mittelwert [s]				
Hagenbachkorrektur [s]				
Mittelwert der korr. Werte [s]				
Standardabweichung [s]				
kinematische Viskosität [mm ² /s]				
dynamische Viskosität [mPa*s]				

Literaturwerte:

Oberflächenspannung

1. Grundlagen

Jedes System ist bestrebt den energieärmsten Zustand zu erreichen.

→ möglichst wenige Teilchen auf der Oberfläche

bzw. möglichst geringe Oberfläche

→ kugelförmiger Zustand hat das beste Oberflächen-
Volumen-Verhältnis

(gestört durch Gravitations- und Reibungskräfte)

Oberflächenspannung σ

Kräfte die einer Vergrößerung der Oberfläche senkrecht zur Längeneinheit entgegenwirken.

[N/m]

1 mN/m = 1 dyn/cm

spezifische Oberflächenspannung

(spezifische Oberflächenenergie)

Die s.O. ist die Arbeit, die zur Bildung von 1m² neuer Oberfläche benötigt wird.

$$\frac{J}{m^2} = \frac{N \cdot m}{m^2} = \frac{N}{m}$$

molare Oberflächenspannung

$$\sigma_m = \sigma \cdot V^{2/3}$$

bezogen auf gleiche Teilchenanzahl

2. Messung mittels Plattenmethode

Methode nach Wilhelmy

Als Messkörper wird eine aufgeraute Platinplatte verwendet.

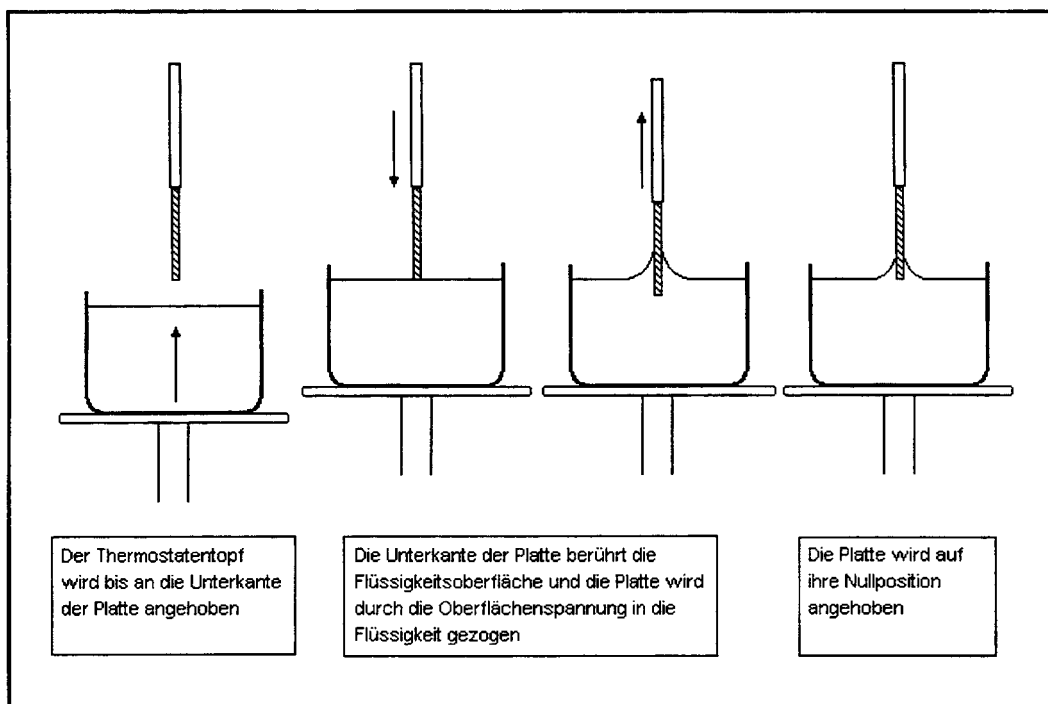
Achtung! Die Platte muss bei der Messung kalt sein!

Die Plattenunterkante wird mit der Flüssigkeit in Kontakt gebracht.

Die Flüssigkeit „springt“ die Platte an und zieht sie ein Stück in die Flüssigkeit.

Die Platte wird wieder auf die Oberfläche gehoben.

Die Kraft die notwendig ist die Platte auf der Oberfläche zu halten ist der Oberflächenspannung proportional.



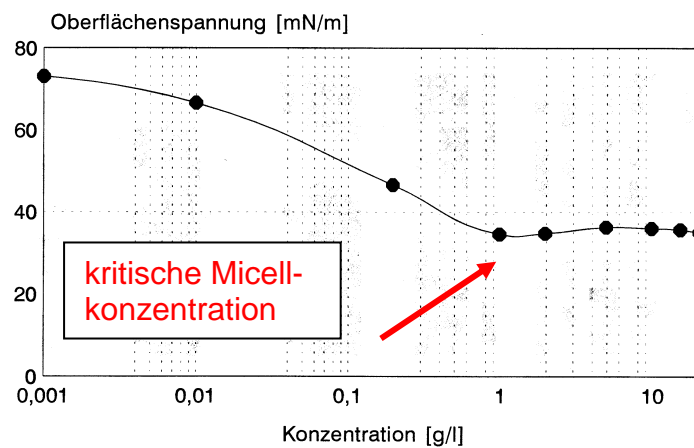
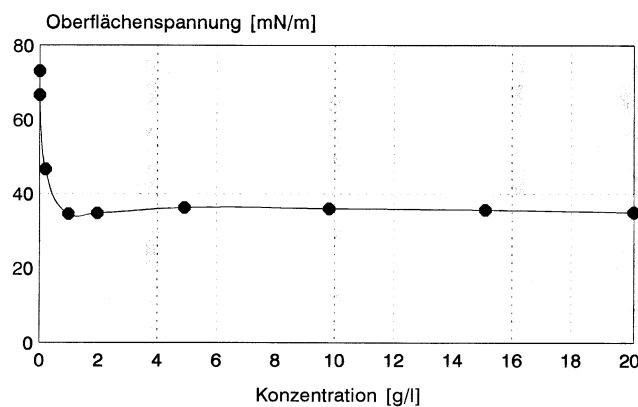
Übung 1:

Bestimmung der kritischen Mizellkonzentration von Tensidlösungen

Grenzflächenaktive Stoffe in Waschmitteln

3 Funktionen:

- Herabsetzung der Oberflächenspannung, um die Benetzung zu ermöglichen
- Bildung von Mizellen als Schmutzfänger
- Bildung von „Schaum“ als „Stoßdämpfer“



Übung 2:

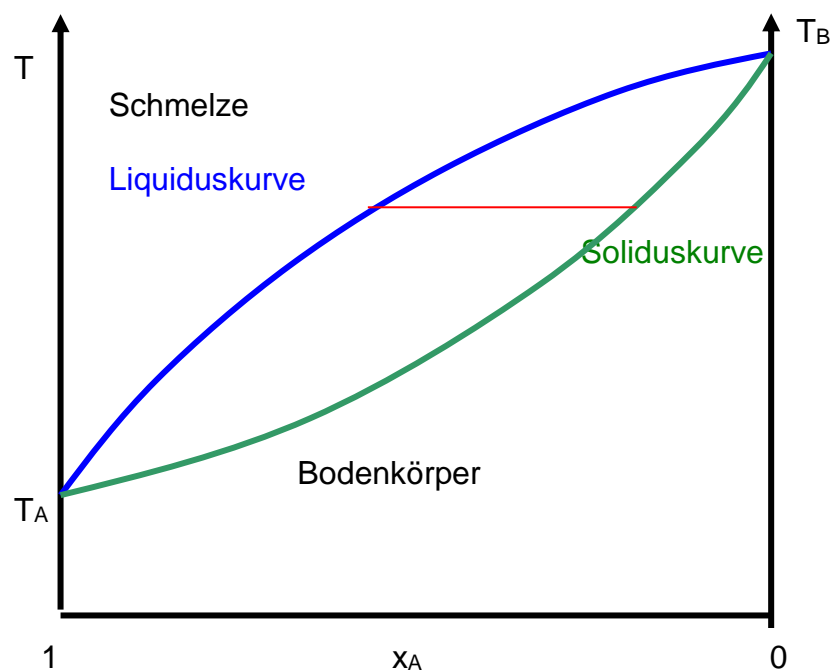
Bestimmung von Grenzflächenspannungen

Abhängigkeit der Grenzflächenspannung zwischen 2 miteinander nicht mischbarer Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Struktur.

Schmelzdiagramm - DSC Differential Scanning Calorimetrie

vollständige Mischbarkeit im festen und flüssigen Zustand

Fall 1: ideal



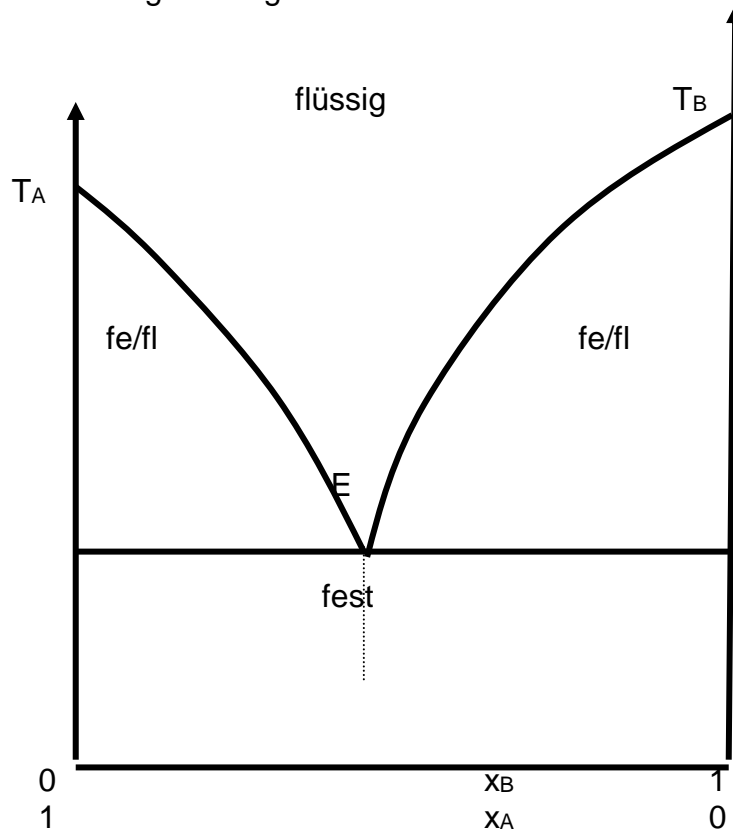
Es kommt zur Bildung von Mischkristallen:

Mischkristalle (MK):

MK sind homogene, feste Lösungen, bei denen Plätze im Kristallgitter durch Atome bzw. Ionen von zwei verschiedenen Elementen bzw. Verbindungen besetzt sind.

vollständige Nichtmischbarkeit im festen Zustand,
vollständig mischbar im flüssigen Zustand

Fall 1: ohne Verbindungsbildung



E eutektischer Punkt

Es wird je 1 DSC Schälchen mit einem Reinstoff beschickt.

Es werden 9 Mischungen in rd. 10 Ma-% Abständen in Glasschalen hergestellt.
(ca. 50mg).

Im Trockenschrank werden diese aufgeschmolzen (ca. 20 Minuten),
auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und anschließend rd. 20 Minuten in die
Tiefkühltruhe gestellt (abgedeckt mit Alu-Folie)

Die erstarrte Schmelze wird in der Achatreibrschale homogenisiert und ca. 4-12 mg in
die DSC Tiegel eingewogen.

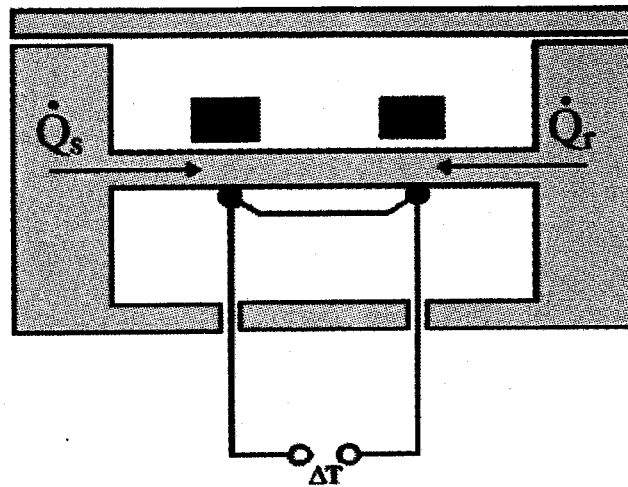
Schmelzdiagramm - DSC

Komponente A: _____

Komponente B: _____

Komponente A [mg]	Komponente B [mg]	Komponente B [Ma-%]	Tiegelmasse DSC Tiegel [mg]	Einwaage in den DSC Tiegel [mg]	Schmelz- beginn [°C]	Schmelz- ende [°C]

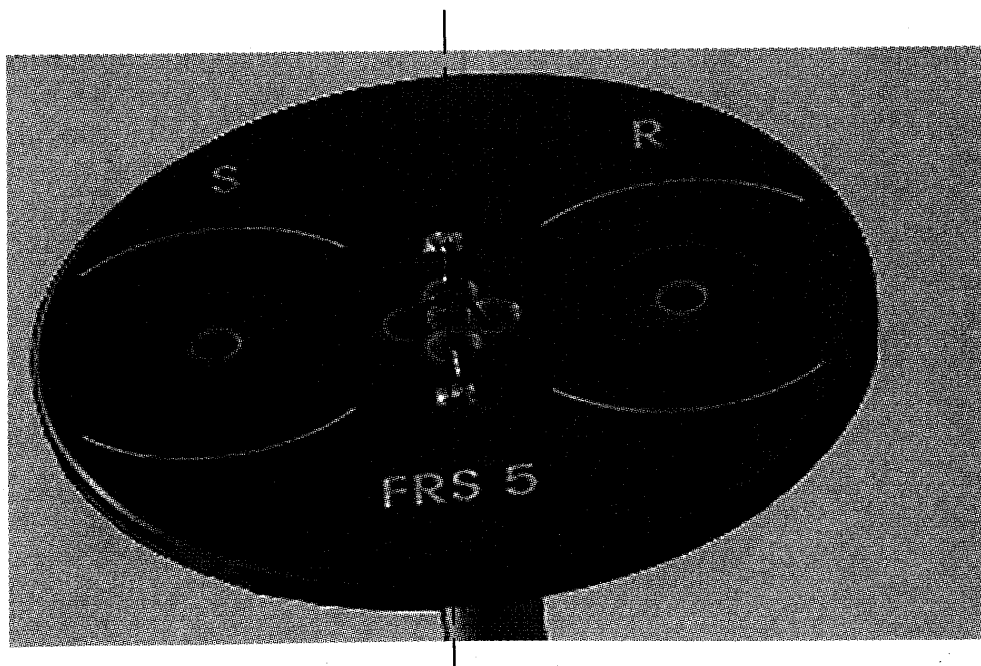
DSC Ofen



Der Ofen wird mit konstanter Aufheizrate erhitzt.

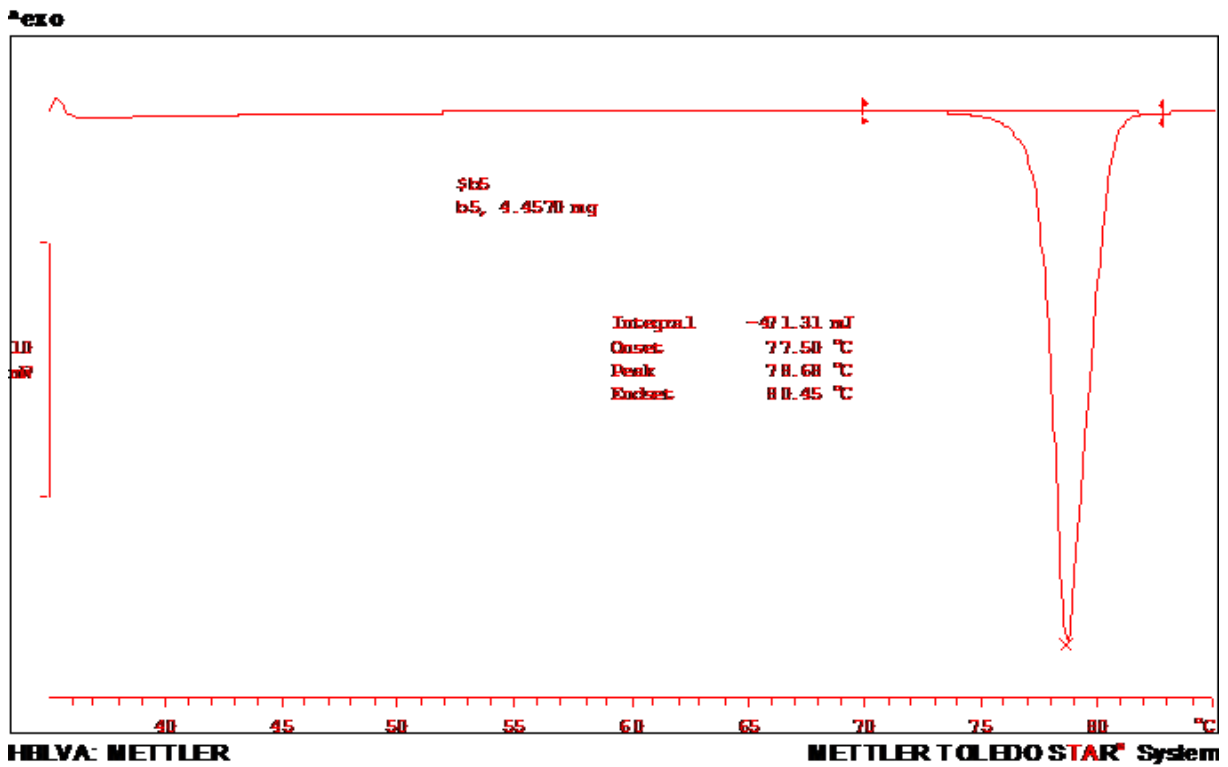
Das Analysensignal ist die Temperaturdifferenz zwischen den Tiegel

„Plattform“

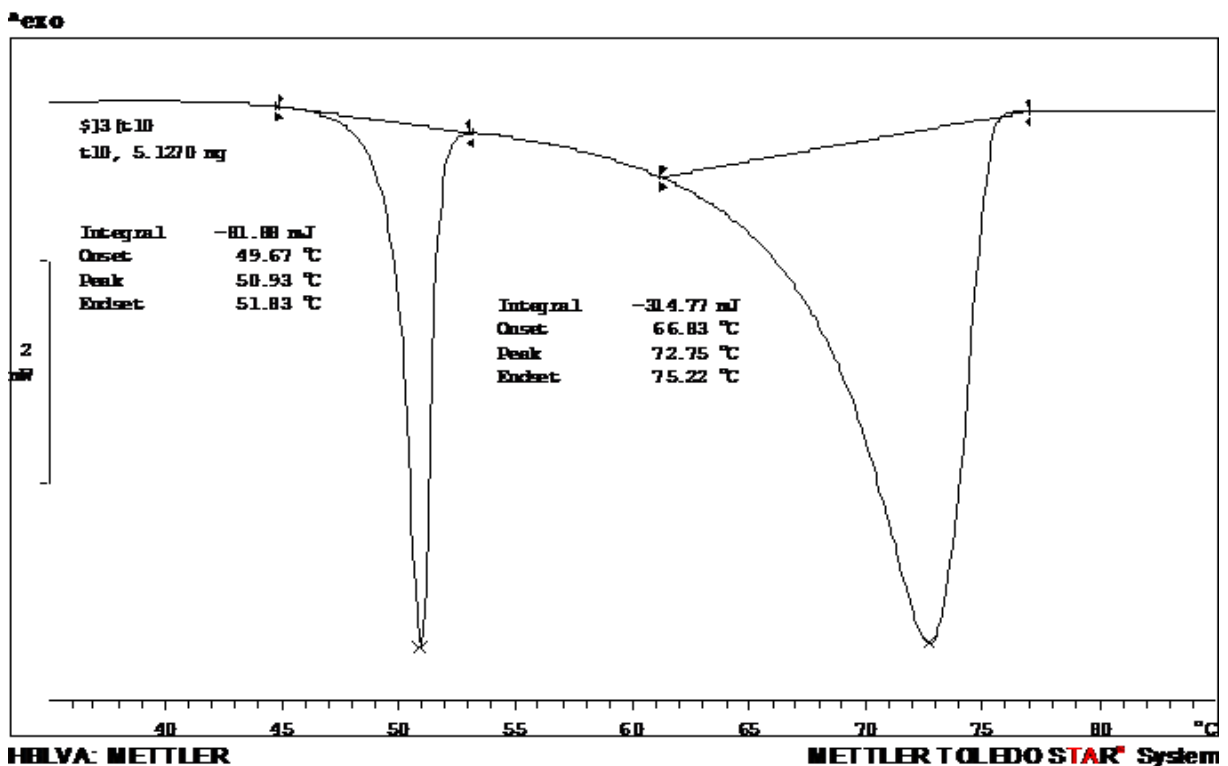


Schmelzdiagramm - DSC

DSC eines Reinstoffes

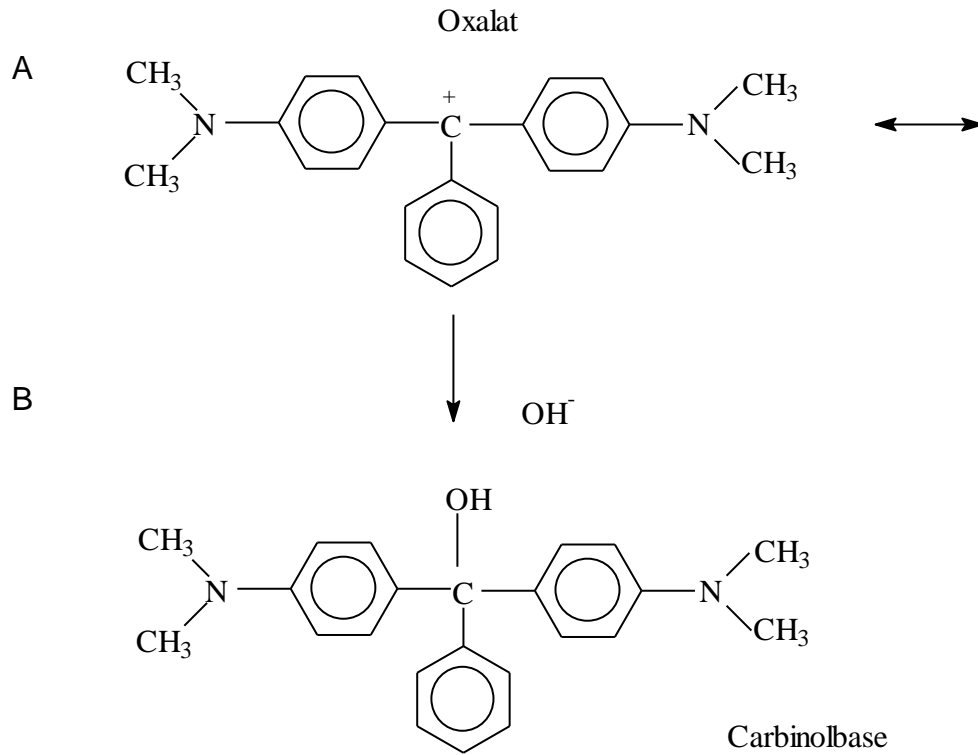


DSC einer Mischung

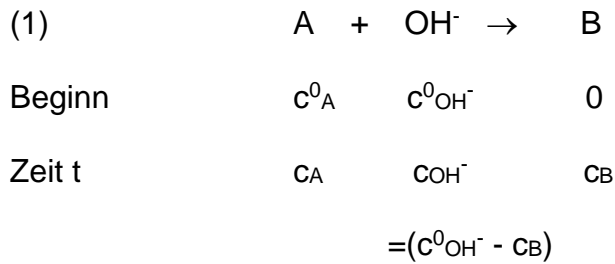


Kinetik 1 Hydrolyse von Malachitgrün

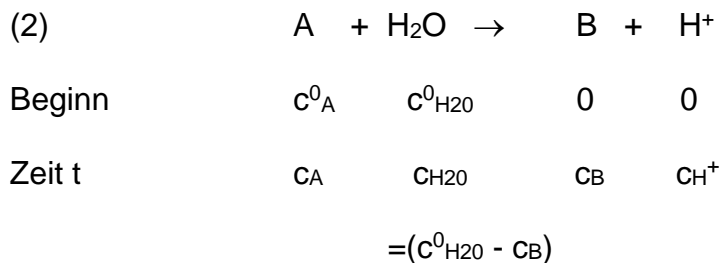
Teil 1: Konzentrationsabhängigkeit



pH > 10 → Gleichgewicht rechts



$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A \cdot (c_{OH^-}^0 - c_B)$$



$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 \cdot c_A \cdot (c_{H_2O}^0 - c_B)$$

$$\sum -\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A \cdot (c_{OH^-}^0 - c_B) + k_2 \cdot c_A \cdot (c_{H_2O}^0 - c_B)$$

Vereinfachungen durch die gegebenen Reaktionsbedingungen

$$c_{\text{OH}^-} \gg c_{\text{A}}, c_{\text{B}} \rightarrow c_{\text{OH}^-}^0 - c_{\text{B}} \approx c_{\text{OH}^-}^0$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}} \gg \gg c_{\text{A}}, c_{\text{B}} \rightarrow c_{\text{H}_2\text{O}}^0 - c_{\text{B}} \approx c_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \text{konst.}$$

in k_2 einbezogen $\rightarrow k_2^*$

$$-\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = (k_1 \cdot c_{\text{OH}^-}^0 + k_2^*) \cdot c_{\text{A}}$$

$$K = k_1 \cdot c_{\text{OH}^-}^0 + k_2^*$$

$$-\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = K \cdot c_{\text{A}}$$

= Reaktion 1. Ordnung

c photometrisch bestimmt → E gemessen

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d$$

$$c_A = c_0 \cdot e^{-K \cdot t} \quad c \text{ [mol/l]}$$

$$E_A = E_0 \cdot e^{-K \cdot t}$$

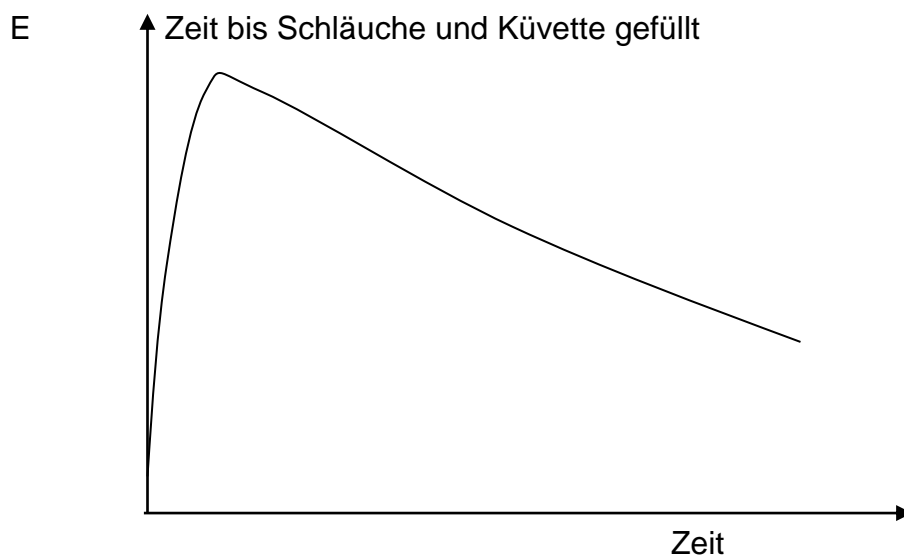
diese Formel gilt allerdings nur, wenn $E_{\text{unendlich}}=0$

tatsächlich $E_{\text{unendlich}} \neq 0$

$$E_A = E_{00} + E_0 \cdot e^{-K \cdot t}$$

E_{00} = offset

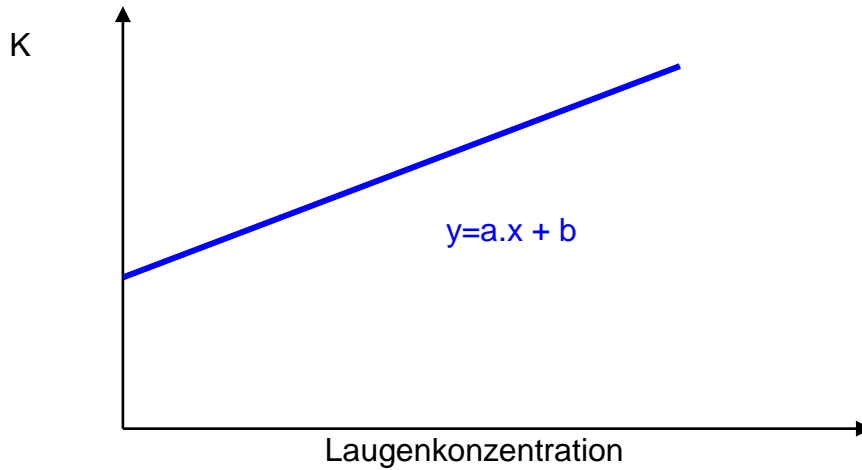
TableCurve 8099



$$K = k_1 \cdot c_{OH^-}^0 + k_2^*$$

Bestimmung von k_1 und k_2^*

K bei mehreren Laugenkonzentrationen bestimmen.



$a = \text{Steigung} = k_1$

$b = \text{Ordinatenabschnitt} = k_2^*$

Temperatur: _____

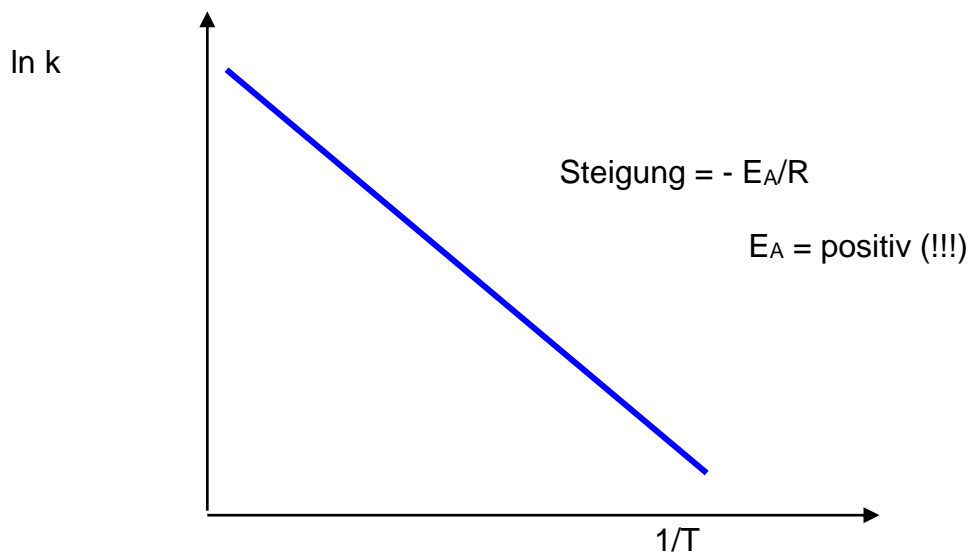
Laugenkonzentration [mol/L]	Auswertebereich [s]	k Messgerät	k Table Curve

Teil 2: Temperaturabhängigkeit

Der Versuch wird bei mind. 4 Temperaturen durchgeführt

$$k_T = k_{\max} \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

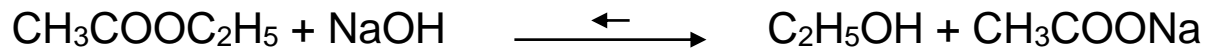
$$\ln k_T = \ln k_{\max} - \frac{E_A}{R \cdot T}$$



Laugenkonzentration: _____ mol/L

Temperatur [°C]	Auswertebereich [s]	k Messgerät	k Table Curve

Kinetik 2 Esterhydrolyse



CE

CL

CA

CS

$$-\frac{dc_E}{dt} = k \cdot c_E \cdot c_L$$

Reaktion 2.Ordnung

$$c_{E0} = c_{L0} \rightarrow c_E = c_L$$

$$-\frac{dc_E}{dt} = k \cdot c_L^2 = k \cdot c_E^2$$

Konzentrationsbestimmung über Leitfähigkeitsmessungen

Natriumhydroxidlösung:

200ml 0,00X molar vorgelegt (thermostatisiert)

Ethylacetat:

mittels direkt verdrängender Hubkolbenpipette zugesetzt
(üben auf der Waage!!!)

κ^0 messen am Beginn des Versuches

Ethylacetat zudosieren

Änderung der Leitfähigkeit von der Zeit aufzeichnen.

Kontrolle der Laugenkonzentration bei $t=0$

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c \cdot z} \quad z=1 \quad \Lambda \text{ [S.cm}^2\text{.mol}^{-1}\text{]}$$

κ [S.cm⁻¹]
c [mol/l]

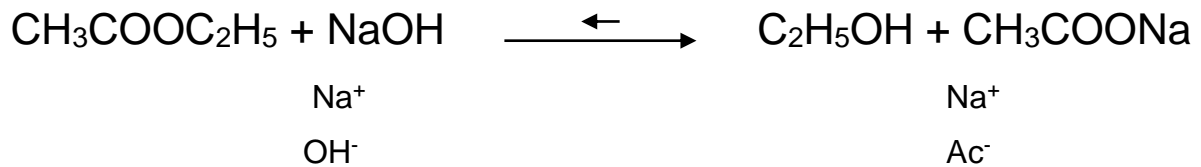
$$c \cdot (\Lambda^+ + \Lambda^-) = 1000 \cdot \kappa$$

$$1000 \cdot \kappa^0 = c_L^0 \cdot (\Lambda_{\text{Na}^+} + \Lambda_{\text{OH}^-})$$

$$c_L^0 = \frac{1000 \cdot \kappa^0}{\Lambda_{\text{Na}^+} + \Lambda_{\text{OH}^-}} \quad (= c_E^0, \text{hoffentlich})$$

zur Zeit t:

Leitfähigkeit von OH⁻, Na⁺, Ac⁻



$$1000 \cdot \kappa^t = c_{\text{L}}^0 \cdot \Lambda_{\text{Na}^+} + (c_{\text{L}}^0 - x) \cdot \Lambda_{\text{OH}^-} + x \cdot \Lambda_{\text{Ac}^-}$$

$x = c$ des hydrolysierten Esters

$$c_{\text{E}}^t = c_{\text{E}}^0 - x$$

$$\begin{aligned} 1000 \cdot \kappa^t &= c_{\text{L}}^0 \cdot \Lambda_{\text{Na}^+} + c_{\text{L}}^0 \cdot \Lambda_{\text{OH}^-} - x \cdot \Lambda_{\text{OH}^-} + x \cdot \Lambda_{\text{Ac}^-} \\ &= 1000 \cdot \kappa^0 - x \cdot (\Lambda_{\text{OH}^-} - \Lambda_{\text{Ac}^-}) \end{aligned}$$

$$x = \frac{1000 \cdot (\kappa^0 - \kappa^t)}{\Lambda_{\text{OH}^-} - \Lambda_{\text{Ac}^-}}$$

Kontrolle der Esterkonzentration bei $t = \infty$

$t = \infty =$ vollständige Hydrolyse

Lösung erwärmen auf rd. 70°C für 20 Minuten.

Verdunstetes Wasser ergänzen und die Leitfähigkeit messen. (nach dem Abkühlen!)

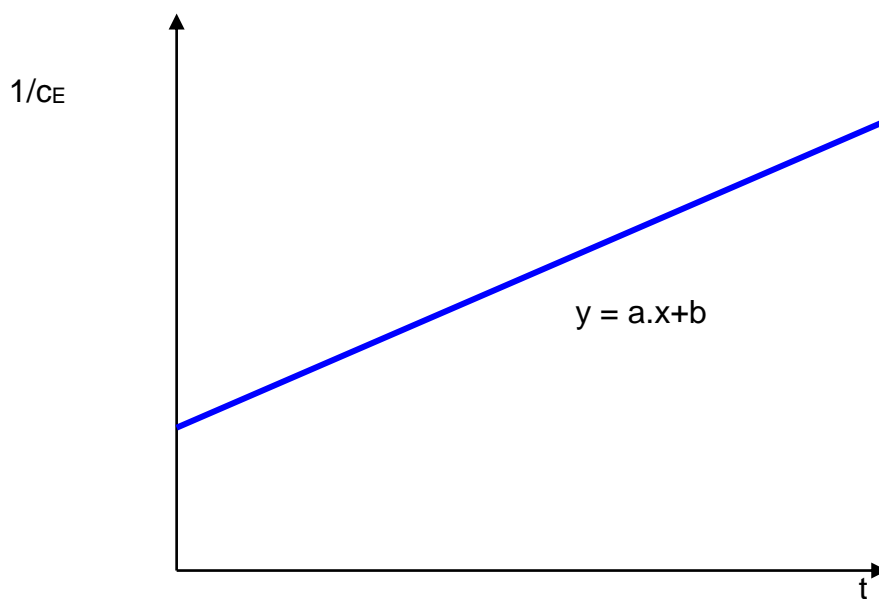
$$c_{\text{E}}^{\text{unendlich}} = 0$$

$$c_{\text{E}}^0 = x$$

$$x = \frac{1000 \cdot (K^0 - K^\infty)}{\Lambda_{OH^-} - \Lambda_{Ac^-}}$$

Auswertung durch Linearisierung:

$$\frac{1}{c_E^t} = k \cdot t + \frac{1}{c_E^0}$$



a =Steigung=Geschwindigkeitskonstante

b =Ordinatenabschnitt = $1/c_E^0$

Thermodynamik 1: Bombenkalorimeter

1. Kalibration des Kalorimeters

Man lässt eine Reaktion bekannter Wärmetönung im Reaktionsgefäß ablaufen und beobachtet die Temperaturänderung.

z.B. Verbrennung → T-Erhöhung

Ca. 1g Benzoesäure auf der Vorwaage abwiegen

2 Baumwollfäden auf der Analysenwaage abwiegen und Zusammenknüpfen

Einen Pressling erzeugen und diesen auf der Analysenwaage abwiegen.

Masse Benzoesäure berechnen.

Wärmekapazität des Systems [J.grd⁻¹]

Energie, die notwendig ist, um das System um

1 Grad zu erwärmen (positiver Wert!!!)

2. Messung der Probe

Feste Proben wie oben beschrieben behandeln.

Flüssige Proben werden in eine Gelatine kapsel eingebracht.

Masse der Gelatine kapsel auf der Analysenwaage vorher abwiegen und den Brennwert berechnen.

Kalibration: (alter Kalibrationswert: _____ J/K)

	Einwaage [g]	Wärmekapazität [J/K]	Abweichung [%]
1			
2			
3			
4			
Mittelwert			

Probemessung: Substanz 1: _____

	Einwaage [g]	Gelatine- kapsel [g]	Verbrennungs- wärme Gelatinekapsel [J]	Verbrennungswärme Probe [J/g]	Abweichung [%]
1					
2					
3					
4					
Mittelwert					

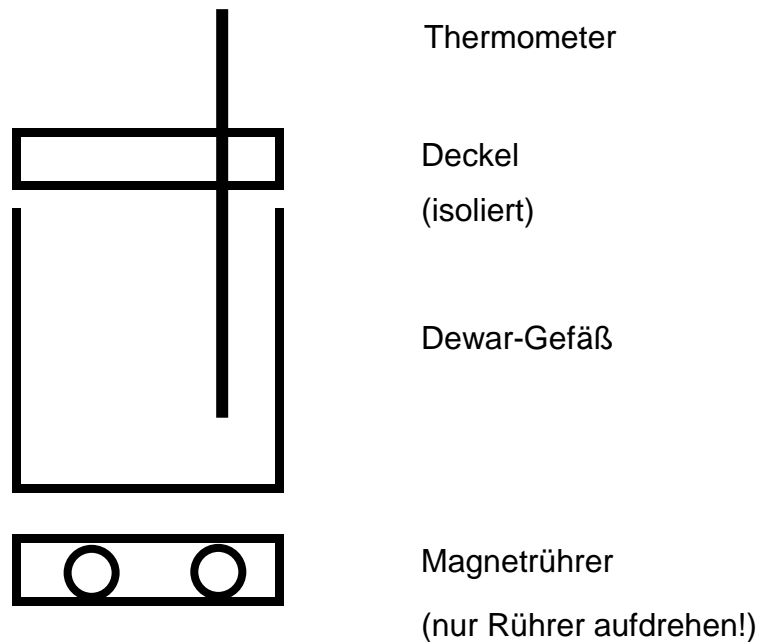
Vorzeichen beachten

Probemessung: Substanz 2: _____

	Einwaage [g]	Gelatine- kapsel [g]	Verbrennungs- wärme Gelatinekapsel [J]	Verbrennungswärme Probe [J/g]	Abweichung [%]
1					
2					
3					
4					
Mittelwert					

Vorzeichen beachten

Thermodynamik 2: White Kalorimeter



Übung 1: Bestimmung von Lösungswärmen bzw. Reaktionswärmen

1.) Kalibrierung des Kalorimeters

a) Kalorimeter wird mit Wasser gefüllt,

(für jeden Versuch die selbe Menge!)

b) Es wird Temperaturkonstanz abgewartet

c) Methode 1

10-20 Gramm Ammonchlorid werden zugesetzt und die Temperaturänderung beobachtet (bis zur Temperaturkonstanz)

Aus der Lösungswärme und der Temperaturänderung wird die Wärmekapazität berechnet. (analog Bombenkalorimeter)

Methode 2

Ein Tauchsieder wird ca. 30s (Stoppuhr) in Betrieb genommen

die Temperaturänderung beobachtet (bis zur Temperaturkonstanz)

Aus Spannung, Stromstärke und Zeit wird die zugeführte Energie berechnet.

Achtung! der Tauchsieder darf nur in der Flüssigkeit in Betrieb genommen werden!

2.) Bestimmung der Lösungswärme bzw. der Reaktionswärme

- .) Kalorimeter wird mit Wasser gefüllt,
(für jeden Versuch die selbe Menge!)
- .) Es wird Temperaturkonstanz abgewartet
- .) 1-20g der Probe werden zugesetzt und die Temperaturänderung bestimmt
- .) aus der Temperaturänderung wird der Energieumsatz berechnet.

Übung 2: Bestimmung von C_p -Werten von Feststoffen

1.) Kalibrierung des Kalorimeters

analog Übung 1

2.) Bestimmung des C_p -Wertes von Metallen

- .) Kalorimeter wird mit Wasser gefüllt,(für jeden Versuch die selbe Menge!)
- .) Es wird Temperaturkonstanz abgewartet
- .) Ein Metallblock wird in einem siedenden Wasserbad erwärmt. (Metall, Masse notieren!)
- .) der Block wird schnell (Vorsicht!) in das Kalorimeter eingesetzt und Temperaturkonstanz abgewartet

Übung 3: Bestimmung von C_p -Werten von Flüssigkeiten

Analog Übung 1 Methode 2

Thermodynamik White Kalorimeter

Kalibration: obere Tabelle = tiefe Temperatur untere Tabelle = hohe Temperatur

	T Anfang	T Ende	ΔT	t [s]	P1 []	P2 []	P3 []	MW ^P []	WK []	Abweichung [%]
1										
2										
3										
4										
5										
6										
Mittelwert										
1										
2										
3										
4										
5										
6										
Mittelwert										

Thermodynamik White Kalorimeter

Wärmekapazität einer Salzlösung: _____

	T Anfang [°C]	T Ende [°C]	ΔT [°C]	t [s]	P1 []	P2 []	P3 []	MW ^P []	WK []	C _P [J/g.K]	Abweichung [%]
1											
2											
3											
4											
5											
6											
Mittelwert											

Lösungswärme eines Salzes : _____

	Einwaage [g]	T Anfang [°C]	T Ende [°C]	ΔT [°C]	Umgesetzte Energie []	Lösungsenthalpie [J/g]	Lösungsenthalpie [J/mol]	Abweichung [%]
1								
2								
3								
Mittelwert								

Reaktionsenthalpie: _____

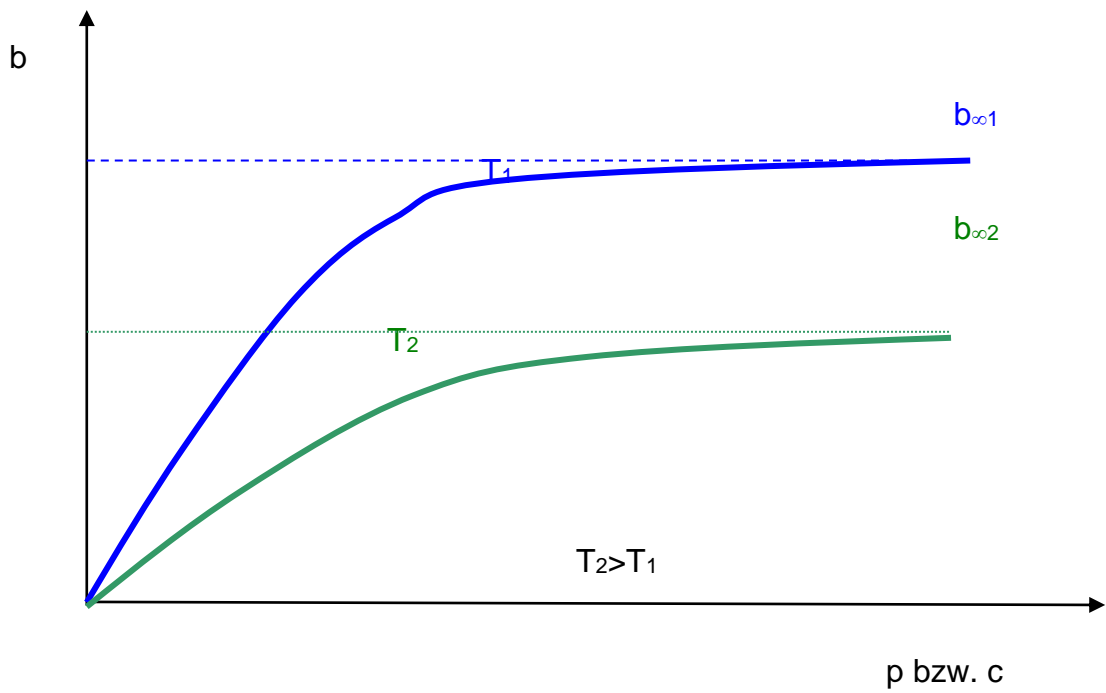
	Einwaage [g]	T Anfang [°C]	T Ende [°C]	ΔT [°C]	Umgesetzte Energie []	Reaktionsenthalpie []	Abweichung [%]
1							
2							
3							
Mittelwert							

Wärmekapazität eines Feststoffes: _____

Masse Feststoff: _____

	T Anfang [°C] Wasser	T Anfang [°C] Metall	T Ende [°C]	ΔT_{Metall} [°C]	ΔT_{Wasser} [°C]	C_p []	Abweichung [%]
1							
2							
3							
4							
5							
Mittelwert							

Adsorption



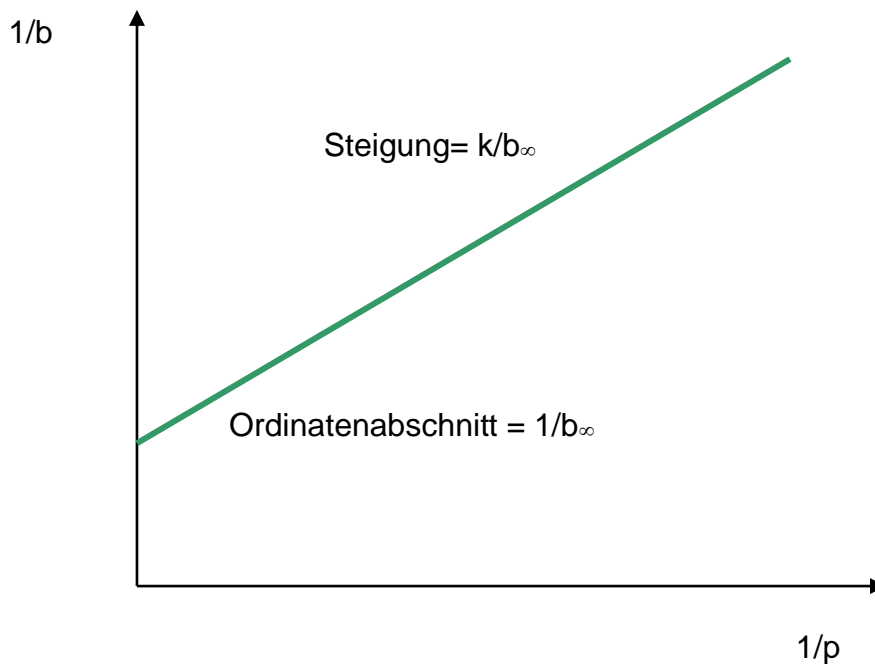
Langmuir-Isotherme (thermodynamisch abgeleitet)

$$b = b_{\infty} \cdot \frac{p}{k + p}$$

linearisiert:

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{b_{\infty}} + \frac{k}{b_{\infty}} \cdot \frac{1}{p}$$

$$y = c + a \cdot x$$



Adsorption von Malachitgrün an Kieselgel

Es werden ca. 30 mg Malachitgrün (Genauigkeit: 0,01 mg!) in 1L destilliertem Wasser gelöst.

Anschließend werden 20 (!) ml dieser Lösung mittels Vollpipette entnommen und auf 100 mL verdünnt. Von dieser Lösung wird das Extinktionsmaximum gemessen.

Anschließend wird über das Lambert-Beersche Gesetz der molare Extinktionskoeffizient ermittelt. $E = \epsilon \cdot c \cdot d$

Anschließend werden unterschiedliche Massen an Kieselgel (100-900mg) eingewogen und mit 100ml der Farbstofflösung in verschließbaren Erlenmeyerkolben versetzt und 30 Minuten auf einem Magnetrührer gerührt. Danach wird die Lösung über einen Einwegmembranfilter filtriert (1 mL verworfen) und 5mL auf 25 mL mit destilliertem Wasser verdünnt und die Extinktion gemessen.

Ermittlung des molaren Extinktionskoeffizienten

	Konzentration [mg/L]	Schichtdicke [cm]	Extinktion	spezifischer Extinktionskoeffizient [L/(mg*cm)]
Malachitgrünlösung (1+4 verdünnt)		1		

Achtung! Diese Vorgangsweise muss aus Zeitgründen so gewählt werden. Das ist keine Kalibrationsfunktion im eigentlichen Sinn.

Probemessungen

Einwaage Kieselgel [mg]	Extinktion	c [mg/L]	adsorbierter Farbstoff [mg]	Adsorbierter Farbstoff [mg/g Kieselgel]	1/adsorbierte Menge [g Kieselgel/mg]	1/Konzentration [L/mg]