

## 1 Aufgabenstellung

1. Experimentelle Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Wasser im Temperaturbereich von 5 °C bis 50 °C.
2. Ermittlung der Henry-Konstante  $K_{px}^H$  des Systems  $O_2(g)/O_2(aq)$  bei den gemessenen Temperaturen.
3. Ermittlung der temperaturabhängigen Lösungswärme  $\Delta H_T$  von Sauerstoff in Wasser.

## 2 Grundlagen

1. Sauerstoff ist in Wasser in geringem Umfang löslich, die Größenordnung beträgt 10 mg/L. Die Menge an gelöstem Sauerstoff in der wässrigen Phase hängt im thermodynamischen Gleichgewicht u.a. vom Partialdruck des Sauerstoffs *über* der Phase und von der Temperatur ab. Falls das Wasser Salze enthält, spielt auch die Salinität eine wichtige Rolle (unter sonst gleichen Bedingungen enthält Meerwasser weniger Sauerstoff als Süßwasser). In der Umwelt kann die gelöste Sauerstoffmenge sowohl niedriger als auch höher sein als der thermodynamische Grenzwert, da sowohl Photosynthese als auch Veratmung eine, wenn auch gegenläufige, Rolle spielen.
2. Das Gleichgewicht zwischen dem Sauerstoff über der wässrigen Phase und dem Gelöstsauerstoff wird durch das Henrysche Gesetz beschrieben: *Die Fugazität  $f$  eines Gases in der Gasphase ist bei gegebener Temperatur im eingestellten thermodynamischen Gleichgewicht proportional zum Molenbruch des Gases in der Lösung [1]:*

$$f = k \cdot \frac{n_{O_2}}{n_{H_2O} + n_{O_2}}$$

Näherungsweise können wir in dieser Gleichung die Fugazität gleich dem Partialdruck des Gases über der Lösung setzen. Der Molenbruch wird im Folgenden mit  $x$  bezeichnet (eine dimensionslose Größe).

Damit gelangen wir zu der Gleichung:

$$k = \frac{p}{x}.$$

Die Konstante  $k$  bezieht sich auf das *Ausgasen*, nicht das *Lösen* von  $O_2$ .

Die Konstante  $k$  wird im Folgenden als Henry-Konstante mit dem Symbol  $K_{px}^H$  bezeichnet, weil der Gleichgewichtsdruck  $p$  über der wässrigen Phase und der Molenbruch  $x$  des gelösten Gases in der wässrigen Phase in sie eingehen.

Es gilt also ab jetzt, wobei das Gleichheitszeichen an der Klammer das eingestellte thermodynamische Gleichgewicht bezeichnen soll:

$$K_{px}^H = \left( \frac{p}{x} \right) = \quad (1)$$

(Hinweis: dies ist nur eine von mehreren in der Literatur üblichen Formulierungen. Sie wurde hier gewählt, weil in der hier verwendeten Literatur [1] diese Formulierung verwendet wird.)

3. Wegen der sehr geringen Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser gilt außerdem in sehr guter Näherung:

$$n_{H_2O} + n_{O_2} \approx n_{H_2O},$$

so dass  $x = \frac{n_{O_2}}{n_{H_2O}} = \frac{c_{O_2}}{c_{H_2O}}.$

4. *Temperaturabhängigkeit des Lösungsgleichgewichtes.*– Die Gleichgewichtskonstante  $K_{px}^H$  hängt gemäß der van't Hoff'schen Gleichung von der Temperatur wie folgt ab:

$$\frac{d \ln K_{px}^H}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_T}{R}. \quad (2)$$

Hierin ist  $\Delta H_T$  die Reaktionsenthalpie der durch das Gleichgewicht beschriebenen chemischen Reaktion (entsprechend der Formulierung von  $K_{px}^H$  handelt es sich um die Reaktionsenthalpie der Ausgasung).  $\Delta H_T$  hängt im allgemeinen mehr oder weniger ausgeprägt von der Temperatur ab. Falls  $\Delta H$  praktisch temperaturunabhängig ist, liefert die Auftragung von  $\ln k$  über  $1/T$  eine Gerade mit der Steigung  $-\frac{\Delta H}{R}$ , aus der die Reaktionsenthalpie entnommen werden kann. Wenn aber  $\Delta H$  von  $T$  abhängt, erhält man eine *gekrümmte* Kurve. Die Reaktionsenthalpie bei einer *bestimmten* Temperatur erhält man dann aus der Tangentensteigung der Kurve bei dieser Temperatur.

5. In der Literatur liegen zahlreiche Arbeiten über die Bestimmung der Kurve  $\ln K_{px}^H = f(1/T)$  vor, die in Ref. [1] und der dort zitierten Literatur zusam-

mengefasst sind. In hochpräzisen Messungen hat sich ein Polynom dritten Grades in  $1/T$  als besonders ergiebig erwiesen:

$$\ln K_{px}^H = a_0 + a_1 \cdot \frac{1}{T} + a_2 \cdot \frac{1}{T^2}. \quad (3)$$

Die Konstanten  $a_0$  u.s.w. sind empirische Konstanten; ihnen kommt keine theoretische Bedeutung zu. Sie sind auf ca. 1 ppm genau bekannt (relativer Fehler  $10^{-6}$ ) und in Ref. [1] angegeben.

Die Tangentensteigung ergibt sich aus Gleichung 3 durch Ableiten nach  $1/T$ :

$$\frac{d \ln K_{px}^H}{d(1/T)} = a_1 + 2a_2 \cdot \frac{1}{T}. \quad (4)$$

Die Zusammenfassung der Gl. 2 und 4 ergibt:

$$-\frac{\Delta H_T}{R} = a_1 + 2a_2 \cdot \frac{1}{T}, \quad (5)$$

was für jede Temperatur innerhalb des Messbereiches durch einfaches Umstellen die zugehörige Größe  $\Delta H_T$  liefert.

### 3 Experimenteller Aufbau.–

Der experimentelle Aufbau weist die folgenden Komponenten auf:

1. ein temperierbares Becherglas mit einem Deckel, der mit drei Durchführungen versehen ist;
2. eine mikroporöse Gasfritte;
3. ein optischer Gelöstsauerstoff-Sensor (3510 IDS);
4. ein Thermostat zu Einstellung der Temperatur im Bereich  $1^\circ\text{C}$  bis  $50^\circ\text{C}$ ;
5. eine Membranpumpe;
6. eine Waschflasche mit Kieselgel auf der Eintrittsseite der Pumpe.

Gehen Sie ungefähr wie folgt vor:

1. Der Thermostat wird eine Starttemperatur von  $50^\circ\text{C}$  eingestellt. Das Aufheizen dauert ca. 10-15 Minuten.
2. Die Gasfritte, die mit der Auslassseite der Membranpumpe verbunden wird, wird durch die mittige Öffnung des Deckels gesteckt und soweit abgesenkt, dass der Frittenkopf auf etwa  $1/4$  der Höhe des temperierbaren Becherglases positioniert ist.
3. Die Schutzkappe des Sensors wird abgeschraubt und der Sensor wird durch

- eine der beiden seitlichen Durchführungen des Deckels gesteckt, bis der Sensorkopf etwa in der halben Höhe des Becherglases positioniert ist. Der Kopf der Gasfritte sollte sich deutlich unterhalb der Sensorspitze befinden.
4. Das Becherglas wird mit destilliertem Wasser gefüllt, bis der metallene Teil des Sauerstoffsensors vollständig unter der Wasseroberfläche liegt.
  5. Der Dreiwegehahn auf der Ansaugseite der Membranpumpe wird soweit geöffnet, dass reichlich Luft durch das Wasser perlt.
  6. Das Sensormessgerät wird eingeschaltet. Nach dem »Hochfahren« zeigt das Gerät die Temperatur und den Sauerstoffgehalt in mg/L an. Durch Drücken der Taste »M« kann der Messmodus umgeschaltet werden auf %Sättigung und  $p_{O_2}$ .
  7. Es wird zunächst gewartet, bis sich thermisches und chemisches Gleichgewicht eingestellt hat. Der Sättigungsgrad der Lösung sollte dann nur wenig von 100% abweichen (98% und 101% sind in Ordnung).
  8. Nun beginnt die eigentliche Messung. Der Thermostat wird auf eine Solltemperatur von 1°C eingestellt. Die Endtemperatur ist nach ca. 2 Stunden erreicht. Während dieser Zeit werden in Abständen von 1–2 Minuten die folgenden Messdaten aus dem Messgerät ausgelesen und tabelliert: Temperatur, Sauerstoffkonzentration in mg/L, Sauerstoffsättigung in %,  $O_2$ -Partialdruck in der Luft.

## 4 Auswertung.–

1. Stellen Sie die gemessene Sauerstoffkonzentration in der Einheit mg/L über der Temperatur in der Einheit °C graphisch in einer korrekt beschrifteten Abbildung dar.
2. Berechnen Sie für jede gemessene Sauerstoffkonzentration den Wert der logarithmierten Henry-Konstanten  $K_{p,x}^H$  und die reziproke Kelvin-Temperatur. Stellen Sie dies in einer Tabelle dar. Zur Ermittlung von  $K_{p,x}^H$  benötigen Sie den Partialdruck des Sauerstoffs in der Gasphase. Diesen haben Sie bei der Messung notiert. Zur Ermittlung des Molenbruchs (Stoffmenge  $O_2$  in der Stoffmenge  $H_2O$  je Liter Wasser - wie viele Mole  $H_2O$  sind in einem Liter Wasser enthalten?) benötigen Sie die Dichte  $\varrho$  von Wasser. Diese ist schwach temperaturabhängig. Im Bereich von 5 °C– 50 °C können Sie folgendes Polynom nutzen [2] :

$$\varrho(\vartheta) = 1001.1 - 0.0867 \cdot \vartheta - 0.0035\vartheta^2. \quad (6)$$

Hierin ist die Temperatur  $\vartheta$  in °C zu verwenden, die Dichte ergibt sich in  $kg/m^3$ .

3. Stellen Sie die Werte für  $\ln K_{p,x}^H$  graphisch als Funktion der reziproken Kelvin-Temperatur dar.
4. Ermitteln Sie anhand eines Polynomfits 3. Grades (also eines quadratischen

- Fits) mittels einer geeigneten Software (z.B. Igor Pro) die Koeffizienten  $a_0$ ,  $a_1$  und  $a_2$  aus der Gl. 3.
- Schreiben Sie die Gleichungen 3 und 4 mit den von Ihnen ermittelten Koeffizienten explizit hin.
  - Stellen Sie die Lösungsenthalpie für Sauerstoff in Wasser im gemessenen Temperaturintervall dar: (a) als Funktion der reziproken Kelvin-Temperatur; (b) als Funktion der Celsius-Temperatur.
  - Wie groß ist die Lösungswärme von Sauerstoff in reinem Wasser bei 25 °C? Vergleichen Sie den von Ihnen erhaltenen Wert mit Literaturangaben und zitieren Sie in Ihrem Bericht die Literatur korrekt.
  - Welche Gründe kann es dafür geben, dass in einem Gewässer der Umwelt der Sauerstoffgehalt vom thermodynamischen Gleichgewichtswert abweicht? Kann auch Übersättigung eintreten?
  - Sauerstoffgehalt von Berliner Gewässern.– Informieren Sie sich über den Sauerstoffgehalt in mg/L eines von Ihnen gewählten Berliner Gewässers und ordnen Sie das Gewässer einer Gewässergüteklasse zu. Zitieren Sie Ihre Quellen korrekt.

## 5 Literatur

- B. B. Benson, D. Krause, Jr., M. A. Peterson: *The Solubility and Isotopic Fractionation of Gases in Dilute Aqueous Solution. I. Oxygen*, J SOLUTION CHEM 8 (1979), 655-690.
- Syeilendra Pramuditya, *Water Thermodynamic Properties*, ITB Physics Department – Technical Document, [Bitte hier klicken](#)

## 6 Anhang

Rohdaten aus Testmessungen am 25.11.2019 sind nachfolgend graphisch dargestellt. Die Sauerstoffsättigung lag zwischen 99,5% und 99,9%.

Version 1, 25.11.2019, Fleisch.

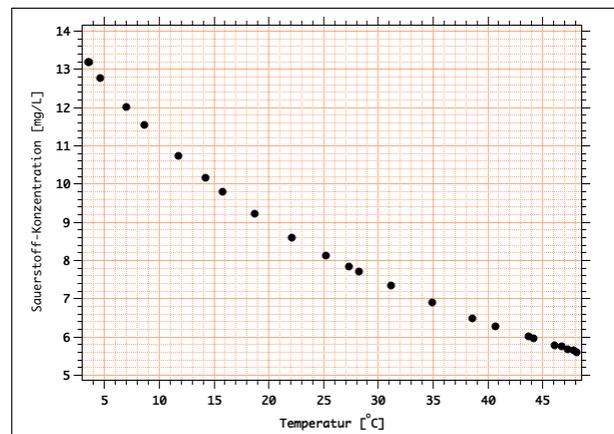


Abbildung 1: Sauerstoffkonzentration in mg/L in vollentsalztem Wasser als Funktion der Temperatur.