

## Thermische Anomalie des Wassers

### Versuchsziele

- Nachweis der thermischen Anomalie des Wassers durch Bestimmung des Dichtemaximums
- Messung der Steighöhe von Wasser bei verschiedenen Temperaturen in einem Gefäß mit Steigrohr
- Herleitung einer Formel für den Zusammenhang zwischen Steighöhe in einem Gefäß und der Dichte der Flüssigkeit
- Erklärung der Dichteanomalie des Wassers anhand seiner Molekülstruktur

### Grundlagen

Die meisten Stoffe dehnen sich bei Erwärmung aus. D.h. ihre Dichte nimmt bei steigender Temperatur kontinuierlich ab. Grund dafür ist die mit steigender Temperatur zunehmende Bewegung der Einzelmoleküle, die mit einem erhöhten Abstand zwischen den Teilchen einhergeht.

Einige Stoffe zeigen ein von dieser Regelmäßigkeit abweichendes Verhalten. Man spricht dann von einer Dichteanomalie. Stoffe mit einer Dichteanomalie dehnen sich unterhalb und oberhalb einer bestimmten Temperatur aus. Diese Temperatur wird als Dichtemaximum bezeichnet.

Die für unser Leben bedeutendste Dichteanomalie ist die des Wassers, denn ohne diese Dichteanomalie wären die Meere auf unserem Planeten wahrscheinlich gefroren. Reines Wasser hat sein Dichtemaximum bei etwa 4 °C. Flüssiges Wasser mit einer Temperatur von 4 °C hat demnach eine höhere Dichte als flüssiges Wasser mit einer Temperatur nahe dem Gefrierpunkt. Im Winter bildet sich ein Temperaturgradient aus, bei dem sich das 4 °C kalte Wasser unten befindet und kälteres Wasser oben. Ein Gewässer wird deshalb immer von oben nach unten gefrieren. Da die Eisdecke isolierend wirkt, gefriert ein Gewässer nur langsam und meistens nicht vollständig, sodass sich unter dem Eis eine flüssige Schicht befindet, in der Wasserlebewesen überleben können.

Die Ursache der Dichteanomalie des Wassers sind die Wasserstoffbrücken. Wasser ist ein Dipolmolekül mit einer gewinkelten Struktur. Die zwei Wasserstoffatome haben eine positive Partialladung, während der Sauerstoff partiell negativ geladen ist. Da sich gegensätzliche Ladungen anziehen und sich gleiche Ladungen abstoßen, lagern sich die negativ geladenen Sauerstoffatome an die positiv geladenen Wasserstoffatome der Nachbarmoleküle. Im festen Aggregatzustand, wenn die Molekularbewegungen gering sind, bildet sich ein starres Kristallgitter, bei dem jeweils ein Sauerstoff von 4 Wasserstoffen und umgekehrt ein Wasserstoff von 4 Sauerstoffen tetraedisch koordiniert ist. Es handelt sich um eine Struktur mit geringer Raumausnutzung, bei der zwischen den Atomen Lücken frei bleiben. Mit zunehmender Molekularbewegung wird diese starre Ordnung zu Gunsten zunehmend flexiblerer Strukturen aufgelöst, bei denen immer noch Wasserstoffbrücken zu den Nachbarmolekülen ausgebildet werden, sich in die Lücken aber Wassermoleküle einlagern. Dadurch hat diese Strukturen eine bessere Raumausnutzung als das starre Kristallgitter. Die Dichte erhöht sich. Es handelt sich dabei um einen kontinuierlichen Übergang, der sich auch im flüssigen Zustand bis zu einer Temperatur von 3,983 °C fortsetzt. Ab dieser Temperatur führt die zunehmend stärkere Molekularbewegung zu höheren Abständen zwischen den Molekülen, wie es bei den meisten anderen Stoffen der Fall ist.



Abb. 1: Versuchsaufbau

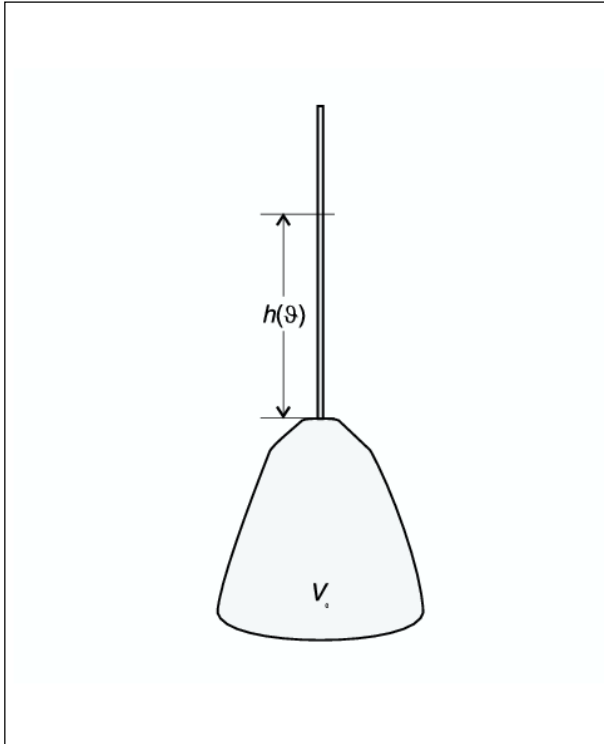


Abb. 2: Schemazeichnung der Apparatur.

In diesem Versuch wird das Dichtemaximum von Wasser durch Messen der Volumenänderung in einem Gefäß mit Steigrohr bestimmt (siehe Abb. 2). Die Versuchsapparatur wird von Raumtemperatur ausgehend heruntergekühlt und dabei kontinuierlich die Steighöhe  $h$  des Wasserspiegels in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Unter Zuhilfenahme eines Literaturwertes für die Dichte  $\rho$  von Wasser bei der Starttemperatur 15 °C lassen sich anhand der gemessenen Steighöhen die Dichten bei den jeweiligen Temperaturen berechnen. Nützlich hierfür ist der folgende Zusammenhang zwischen den Dichteverhältnissen und den Volumenverhältnissen bei zwei verschiedenen Temperaturen:

$$\frac{\rho(T_1)}{\rho(T_2)} = \frac{\frac{m}{V_1}}{\frac{m}{V_2}} = \frac{\frac{1}{V_1}}{\frac{1}{V_2}} = \frac{V_2}{V_1}$$

Mit den Steighöhen lässt sich das Gesamtvolumen des Gefäßes bei den jeweiligen Temperaturen berechnen:

$$V(T) = V_0 + \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot h(T)$$

$V_0$  ist hierbei das Volumen des Glasgefäßes.  $d^2$  ist der Innendurchmesser des Steigrohres.

$$d = 0,2 \text{ cm}$$

$$V_0 = 310 \text{ ml} = 310 \text{ cm}^3$$

Setzt man diese Formel in die obige Gleichung, so ergibt sich:

$$\frac{\rho(T_1)}{\rho(T_2)} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_0 + \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot h(T_2)}{V_0 + \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot h(T_1)}$$

Für Dichte  $\rho$  von  $T_1$  ergibt sich so:

$$\rho(T_1) = \frac{V_0 + \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot h(T_2)}{V_0 + \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot h(T_1)} \cdot \rho(T_2)$$

## Gefährdungsbeurteilung

Die Messung sollte sicherheitshalber vor Erreichen der 0 °C abgebrochen werden, da die Apparatur wegen der abrupten Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren beschädigt werden kann.

### Geräte und Chemikalien

1	Stativstange 60 cm, 12 mm Ø	608 040
1	Stativstange 47 cm, 12 mm Ø	300 42
3	Doppelmuffe S	301 09
3	Universalklemme 0...80 mm	666 555
2	Stativfuß V-förmig, klein	300 02
1	Trichter PP, 75 mm Ø	665 009
1	Schlauch 8 mm Ø, 1 m, Gummi	307 66
1	Gerät zur Wasseranomalie	667 505
1	Schutzrohre für Temperaturfühler	666 194
1	Magnetührstäbchen, 25 mm x 12 mm Ø	604 590
1	Magnetrührer	666 8451
1	Temperaturfühler NiCr-Ni, 1,5 mm, Typ K	529 676
1	Universelles Messinstrument Chemie	531 836
1	Laborschale Boro 140 x 75 mm Ø, 900 ml	602 725
1	Becherglas Boro 3.3, 400 ml, hF	602 011
1	Löffelspatel, 180 mm	666 966
1	Kompaktwaage 1000 g: 0,1 g	ADACB1001
1	Pipettierball (Peleusball)	666 003
1	Natriumchlorid, 250 g	673 5700
1	Destilliertes Wasser	675 3400

Zusätzlich erforderlich:

Wasserfester Stift  
Crushed Ice  
Lineal (30 cm)

## Versuchsaufbau und -vorbereitung

1. Zunächst werden die beiden Stative aufgebaut, indem die Stativstangen in die dafür vorgesehenen Stativfüße eingeschraubt werden. Der Trichter wird mit einer Doppelmuffe und einer Universalklemme auf etwa 55 cm Höhe angebracht. Der Schlauch mit 8 mm Durchmesser wird auf 50 cm Länge gekürzt und über die Öffnung des Trichters gezogen.

2. Das Gerät zur Messung der Wasseranomalie wird auf einem Magnetrührer bereitgestellt. Die GL-Verschlüsse werden zunächst abgeschraubt. Ein Magnetührstäbchen wird hineingegeben.

3. Der Temperaturfühler wird in ein Schutzrohr gesteckt und mit einer GL Schraubkappe in die seitliche Öffnung des Gerätes zur Messung der Wasseranomalie eingeschraubt. Das Universelle Messinstrument Chemie wird bereitgestellt und der Temperaturfühler in den Typ-K-Eingang eingesteckt.

4. Der mit dem Trichter verbundene Schlauch wird mit der Apparatur verbunden. Es wird so lange destilliertes Wasser hinzugegeben, bis der obere Rand der oberen Öffnung erreicht ist. Luftblasen werden dabei durch Schwenken des Gerätes entfernt.

5. Danach wird das Steigrohr mit einer GL-Schraubkappe in die Apparatur geschraubt, sodass es etwas 1 cm in die Apparatur ragt.

*Hinweis: Ist die GL-Schraubkappe nicht aufgeschraubt, kann das Steigrohr locker durch die Dichtung geschoben werden. Sobald die GL-Schraubkappe jedoch festgeschraubt ist, ist das Steigrohr fixiert.*

6. Der Trichter wird erneut mit destilliertem Wasser gefüllt und der Hahn geöffnet bis der obere Rand des Steigrohres erreicht ist.

*Hinweis: Auch hier sind Luftblasen zu vermeiden. Sollte das beim ersten Mal nicht funktionieren, kann das Steigrohr wieder abmontiert und die Luftblasen mit einem Peleusball herausgesaugt werden.*

7. Die Kältemischung wird vorbereitet. Hierzu werden in der Laborschale 300 g Crushed Ice abgewogen und 26 g Natriumchlorid hinzugegeben und mit dem Spatel verrührt. Die Kühlung funktioniert am besten bei Verwendung möglichst kleiner Eisstücke und bei guter Durchmischung mit dem Salz. Gegebenenfalls etwas mehr Eis zum Nachlegen kaltstellen.

### Versuchsdurchführung

1. Das Universelle Messinstrument Chemie einschalten.
2. Wenn die Temperatur korrekt angezeigt wird (Raumtemperatur), wird das Gerät zur Messung der Thermoanomalie in die Kältemischung auf dem Magnetrührer gestellt und unter Zuhilfenahme des zweiten Statives fixiert. Hierbei dient eine Universalklemme mit Doppelmuffe zur Fixierung des Gerätes und eine weitere zur Fixierung des Temperaturfühlers.
3. Sofort nach dem Einstellen des Gerätes in das Wasserbad wird der Magnetrührer eingeschaltet.
4. Es wird gewartet, bis eine Temperatur von 15 °C erreicht ist. Dann wird der Startpunkt der Messung mit einem wasserfesten Stift auf dem Steigrohr markiert.
5. Von diesem Punkt an wird nun in Temperaturschritten von 0,5 °C die jeweilige Abnahme oder der Anstieg des Flüssigkeitsspiegels gemessen und notiert.
6. Die Messung wird fortgesetzt, bis eine Temperatur möglichst nahe an 0 °C erreicht ist (2 bis 0,5 °C sind ausreichend).

*Achtung: Da sich Wasser beim Gefrieren schlagartig ausdehnt, kann die Apparatur beschädigt werden. Die Apparatur sollte daher sicherheitshalber bereits vor Erreichen von 0 °C aus der Kältemischung herausgenommen werden.*

7. Nachdem die Messung abgeschlossen ist, wird das Steigrohr abmontiert und die Höhe des zuvor markierten Startwertes bei 15 °C gemessen.

### Beobachtung

1. Der Flüssigkeitsspiegel sinkt bereits deutlich vor Erreichen der Starttemperatur von 15 °C.
  2. Die Abstände zwischen den Messwerten nehmen bei konstanten Temperaturintervallen ab.
  3. Das Absinken des Flüssigkeitsspiegels setzt sich bis zu einer Temperatur von etwa 4 °C fort.
  4. Danach steigt der Flüssigkeitsspiegel wieder an und die Abstände zwischen den Messwerten nehmen zu.
- Alle Messwerte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

### Auswertung

Bei den aufgenommenen Werten handelt es sich um relative Höhen gegenüber dem Startwert. Zu diesen relativen Höhen wird der Startwert hinzuaddiert, um die absoluten Höhen zu erhalten. Der Startwert kann abhängig von der Raumtemperatur und vom Füllstand vor dem Runterkühlen auf 15 °C variieren und sollte etwa zwischen 15 und 25 cm liegen. In dieser Beispielmessung (siehe Tab.1) ist der Startwert 21,8 cm. Die auf diese Weise erhaltenen absoluten Höhen werden als  $h(T_1)$  in die Formel zur Berechnung der Dichte eingesetzt.

Als Referenzwert für die Dichte dient hier ein Literaturwert für die Dichte von reinem Wasser bei 15 °C:

$$\rho_{\text{Wasser}}(15 \text{ °C}) = \rho(T_2) = 999,1 \text{ g l}^{-1}$$

**Tab. 1:** Beispielmessung der Dichteanomalie. Der Referenzwert für  $\rho(15 \text{ °C})$  ist markiert.

T / °C	h <sub>rel</sub> / cm	h / cm	$\rho$ / g l <sup>-1</sup>
15	0	21,8	<b>999,1</b>
14,5	-0,7	21,1	999,38
14	-1,5	20,3	999,70
13,5	-2,2	19,6	999,99
13	-2,8	19	1000,23
12,5	-3,5	18,3	1000,51
12	-4,1	17,7	1000,75
11,5	-4,9	16,9	1001,07
11	-5,2	16,6	1001,19
10,5	-5,7	16,1	1001,40
10	-6,2	15,6	1001,60
9,5	-6,7	15,1	1001,80
9	-7	14,8	1001,92
8,5	-7,4	14,4	1002,08
8	-7,7	14,1	1002,21
7,5	-7,9	13,9	1002,29
7	-8,2	13,6	1002,41
6,5	-8,3	13,5	1002,45
6	-8,5	13,3	1002,53
5,5	-8,5	13,3	1002,53
5	-8,6	13,2	1002,57
4,5	-8,6	13,2	1002,57
4	-8,6	13,2	1002,57
3,5	-8,5	13,3	1002,53
3	-8,4	13,4	1002,49
2,5	-8,2	13,6	1002,41
2	-8,1	13,7	1002,37

Für  $h(T_2)$  wird entsprechend der Startwert bei  $T = 15 \text{ °C}$  eingesetzt. In diesem Beispiel ist  $h(T_2) = 21,8 \text{ cm}$ .

Der Innendurchmesser des Steigrohres  $d$  ist 0,2 cm.

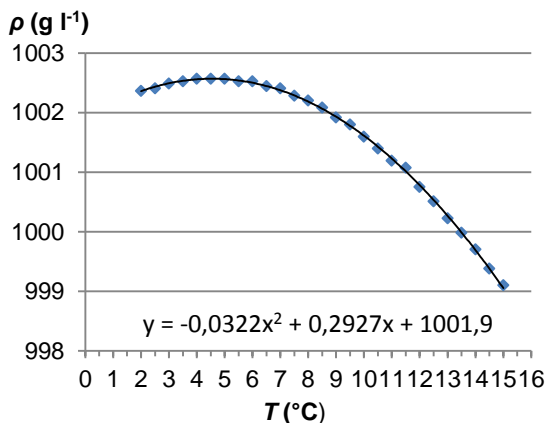
$V_0$  entspricht dem Innenvolumen der Messapparatur ohne Steigrohr und ist etwa 310 ml = 310 cm<sup>3</sup>.

$$\begin{aligned} \rho(T_1) &= \frac{V_0 + \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot h(T_1)}{V_0 + \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot h(T_2)} \cdot \rho(T_2) \\ &= \frac{V_0 + \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot h(T_1)}{V_0 + \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot h(15 \text{ °C})} \cdot \rho(15 \text{ °C}) \\ &= \frac{310 \text{ cm}^3 + \pi \cdot \frac{0,2^2}{4} \cdot h(T_1)}{310 \text{ cm}^3 + \pi \cdot \frac{0,2^2}{4} \cdot 21,8 \text{ cm}} \cdot 999,1 \text{ g l}^{-1} \end{aligned}$$

Für den ersten Messwert bei 14,5 °C ergibt sich so:

$$= \frac{310 \text{ cm}^3 + \pi \cdot \frac{0,2^2}{4} \cdot 21,1 \text{ cm}}{310 \text{ cm}^3 + \pi \cdot \frac{0,2^2}{4} \cdot 21,8 \text{ cm}} \cdot 999,1 \text{ g l}^{-1} = 999,39 \text{ g l}^{-1}$$

Die errechneten Werte für die Dichte werden in einem Tabellenkalkulationsprogramm gegen die Temperatur aufgetragen und eine polynomische Trendlinie hinzugefügt. Die Funktion der Trendlinie lässt sich im Diagramm (siehe Abb. 3) anzeigen. Das Dichtemaximum entspricht dem Maximum der Funktion. Es wird durch Bilden der ersten Ableitung und Bestimmung der Nullstelle ermittelt.



**Abb. 3:** Bestimmung des Dichtemaximums. Dafür wurde die aus der Steighöhe errechnete Dichte gegen die Temperatur aufgetragen. Die Formel der polynomischen Trendlinie ist angegeben.

Die erste Ableitung der Trendlinienfunktion in Abbildung 3 lautet:

$$y = -0,0664x + 0,0297$$

Die Nullstelle der ersten Ableitung entspricht dem Maximalwert der Funktion.

$$0 = -0,0664x + 0,0297$$

$$0,0297 = 0,0664x$$

$$4,545 = x$$

Aus den Daten dieser Beispielmessung ergibt sich ein Dichtemaximum von Wasser bei  $T = 4,6^{\circ}\text{C}$ .

Einsetzen dieser Temperatur in die Gleichung der Trendlinienfunktion ergibt die maximale Dichte:

$$-0,0322 \cdot (4,545)^2 + 0,2927 \cdot (4,545) + 1001,9 = 1002,57$$

$$\rho = 1002,57 \text{ g l}^{-1}$$

### Ergebnis

In Abbildung 3 ist ersichtlich, dass Wasser eine Dichteanomalie aufweist. Der Graph zeigt den typischen Verlauf einer Dichte-Temperatur-Kurve eines Stoffes mit einer Dichteanomalie. Das Dichtemaximum liegt zwischen  $3,5$  und  $5,5^{\circ}\text{C}$ .

In der Literatur wird für das Dichtemaximum von reinem Wasser eine Temperatur von  $3,983^{\circ}\text{C}$  angegeben. Die Dichte von Wasser bei dieser Temperatur beträgt  $999,98 \text{ g l}^{-1}$ . Der anhand dieser Beispielmessung errechnete Wert für die Temperatur des Dichtemaximums  $T = 4,6^{\circ}\text{C}$  weicht etwas von diesem Wert ab. Auch die errechnete maximale Dichte liegt mit  $\rho = 1002,57 \text{ g l}^{-1}$  über dem Literaturwert. Insgesamt liegen die errechneten Dichten alle etwas höher als die in der Literatur angegebenen Werte für reines Wasser.

Zu beachten ist, dass die Literaturwerte für absolut reines Wasser angegeben werden. In dieser Versuchsanordnung wurde zwar destilliertes Wasser verwendet. Dieses enthält aber noch gelöste Gase, die einen Einfluss auf die Dichte bzw. das gemessene Volumen bei einer bestimmten Temperatur haben. Ein weiterer Einflussfaktor ist die geringe Ablesegenauigkeit des Steigrohres, die gerade im Bereich von  $4$  bis  $5^{\circ}\text{C}$  keine weitere Differenzierung der Messwerte ermöglicht.

### Reinigung und Entsorgung

Die Kältemischung mit dem Eis und dem Salz kann im Abguss entsorgt werden.