

Physikalische Chemie I

Versuchsprotokoll

T05 Kryoskopische Molmassenbestimmung

Inhaltsverzeichnis

1 Ziel	2
2 Grundlagen	2
2.1 Dampfdruckerniedrigung, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung	2
2.2 Kryoskopie	3
2.3 Ebullioskopie	6
3 Geräte und Chemikalien	6
4 Durchführung	7
5 Auswertung	8
5.1 Diskussion der Temperatur-Zeit-Kurven	8
5.2 Bestimmung des Gefrierpunktes des reinen Wassers und der Lösung . . .	8
5.3 Gefrierpunktserniedrigung und Molmasse der unbekanntes Substanz . . .	9
6 Fehlerbetrachtung	10
6.1 Fehlerrechnung	10
6.2 Weitere Fehler	11
Literatur	12
Anhang	13
A.1 Messwerte	13
A.2 Diagramm T gegen t	14

1 Ziel

Es ist die Molmasse einer in Wasser löslichen unbekanntes Substanz zu bestimmen.

2 Grundlagen

2.1 Dampfdruckerniedrigung, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung

Um die Molmasse eines in Wasser löslichen und schwerflüchtigen Stoffes zu bestimmen, macht man sich den Effekt zu Nutze, dass die Lösung gegenüber dem reinen Wasser einen erniedrigten Gefrierpunkt und einen erhöhten Siedepunkt besitzt. Dies resultiert aus dem erniedrigten Dampfdruck der Lösung.

Bei Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung handelt es sich um sogenannte kolligative Eigenschaften. Das bedeutet, dass die Eigenschaften der Lösung nur von der Anzahl der Teilchen des gelösten Stoffes, nicht aber von der chemischen Natur der Teilchen abhängig sind. Der Dampfdruck ist der Partialdruck eines Gases über seiner flüssigen oder festen Phase. Da es sich bei der unbekanntes Substanz um ein Salz handelt und Salze im Allgemeinen sehr hohe Schmelz- und noch höhere Siedetemperaturen haben (Letztere liegen bei weit über 1000 °C), ist davon auszugehen, dass der gelöste Stoff einen vernachlässigbar niedrigen Dampfdruck besitzt. Das heißt, dass sich über der Lösung nur gasförmige Teilchen des Lösemittels, also in diesem Fall Wassermoleküle, befinden. In einem geschlossenen System, wie es mit der Experimentieranordnung im Versuch vorliegt (das innere Reagenzglas ist mit einem Deckel abgedeckt), stellt sich ein Gleichgewicht ein aus Austritt der Lösemittelteilchen aus der Lösung in die Gasphase und Übergang des gasförmigen Lösemittels in die flüssige Phase. In diesem Zustand ist der Dampfdruck p_A des Lösemittels über der Lösung proportional zum Stoffmengenanteil x_A des reinen Lösemittels in der Lösung. Diese Beziehung wird durch das RAOULTSche Gesetz beschrieben:

$$p_A = p_A^* \cdot x_A \quad (1)$$

p_A^* ist der Dampfdruck des reinen Lösemittels.

Wird ein Salz im Lösemittel gelöst, so erniedrigt sich der Stoffmengenanteil x_A des Lösemittels in der Lösung, wodurch sich proportional dazu auch der Dampfdruck p_A über der Lösung erniedrigt.

Eine mögliche anschauliche Erklärung für diesen Effekt ist die Verkleinerung der Grenzoberfläche durch gelöste Teilchen, die zum Teil auch an der Phasengrenze befindlich

sind. Es treten hierdurch weniger Lösemittelteilchen in die Gasphase über, umgekehrt können aber nach wie vor Teilchen des Lösemittels aus der Gasphase in die flüssige Phase übertreten.

Im Phasendiagramm für Wasser (Abbildung 1) erkennt man, dass eine Dampfdrucker-niedrigung Δp_A eine Gefrierpunktserniedrigung ΔT_F und eine Siedepunktserhöhung ΔT_V zur Folge hat.

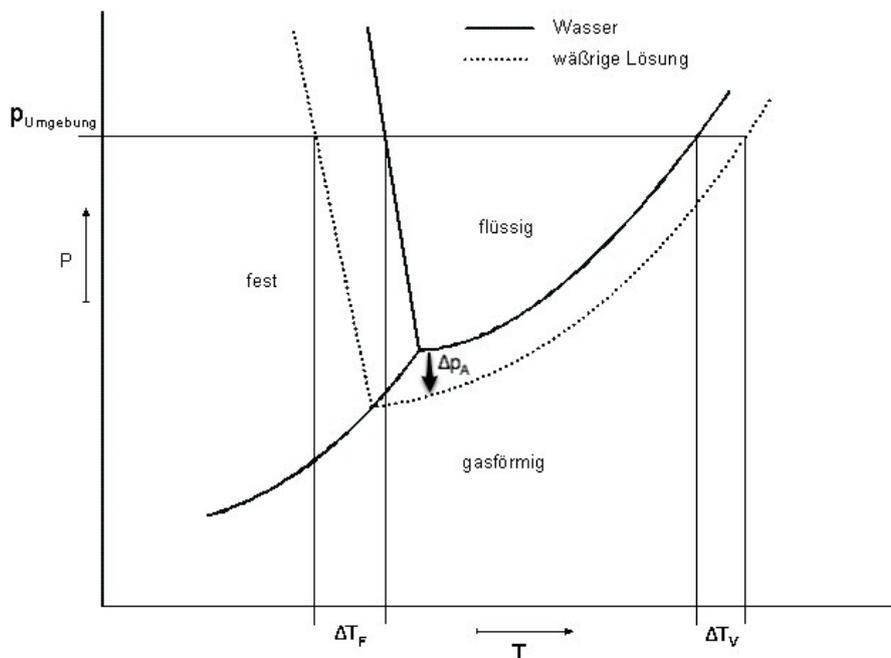


Abbildung 1 Phasendiagramm des reinen Wassers bzw. einer wässrigen Lösung.^[1]

Die Siedepunktserhöhung macht man sich bei der ebullioskopischen Bestimmung der Molmasse zu Nutze und die Gefrierpunktserniedrigung bei der kryoskopischen Molmassenbestimmung.

2.2 Kryoskopie

Für die kryoskopische Molmassenbestimmung wird die Kryoskopieapparatur nach BECKMANN verwendet, die aus zwei weiten, ineinander gestellten Reagenzgläsern besteht. Zwischen den Reagenzgläsern ist ein Luftzwischenraum. Die Reagenzgläser und das Becherglas mit der Kältemischung aus Wasser, Eis und technischem Kochsalz sind mit einem Deckel abgedeckt. Durch Aufnahme der Temperatur der Lösung in Abhängigkeit von der Zeit in ein T - t -Diagramm lässt sich die Gefrierpunktserniedrigung ermitteln (siehe Abschnitt 4 Durchführung).

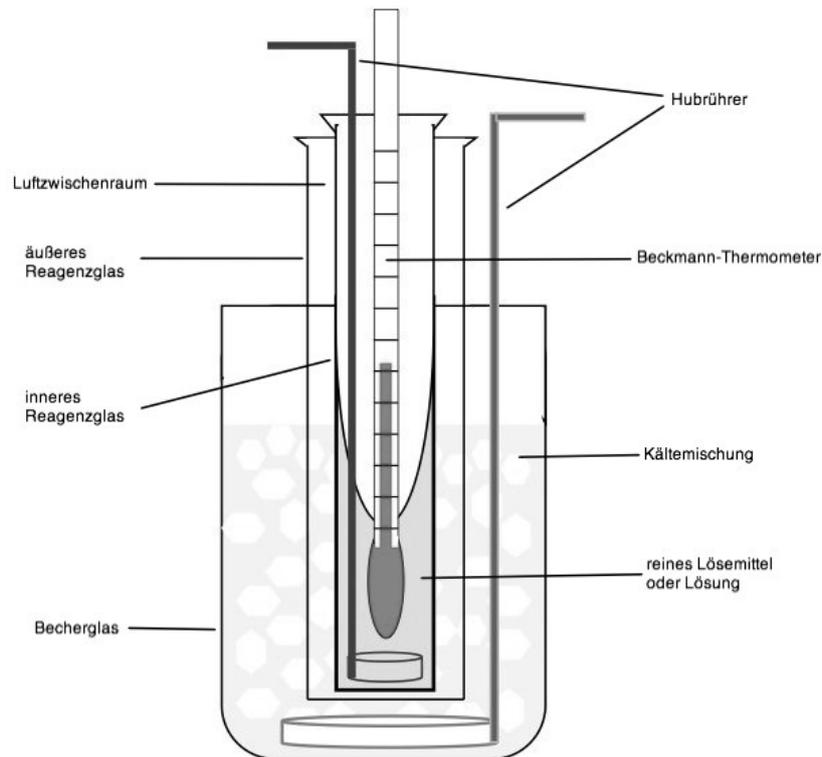


Abbildung 2 BECKMANN-Apparatur.^[2]

In verdünnten Lösungen besteht zwischen der Gefrierpunktniedrigung ΔT_F und der Molalität γ_B des gelösten Stoffes folgende Beziehung:

$$T_F = T_F^* - T_F = K_K \cdot \gamma_B \quad (2)$$

Mit bekannter kryoskopischer Konstante K_K des Lösemittels, die eine Stoffkonstante ist, und der Messung der Gefrierpunktniedrigung kann mithilfe der Beziehung für die Molalität

$$\gamma_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{M_B \cdot m_A} \quad (3)$$

die molare Masse M_B des gelösten Stoffes bei bekannter Masse m_A des Lösemittels und m_B des gelösten Stoffes berechnet werden:

$$M_B = \frac{K_K \cdot m_B}{\Delta T_F \cdot m_A} \quad (4)$$

Werden wie in diesem Versuch Elektrolyte gelöst, muss jedoch wegen elektrolytischer Dissoziation und interionischer Wechselwirkungen die Zahl der effektiv vorhandenen Teilchen berücksichtigt werden. Dazu berechnet man zunächst die tatsächliche Molalität

γ'_B aus der gemessenen Gefrierpunktniedrigung ΔT_{F^*} unter Verwendung des VAN'T HOFFSchen Faktors i :

$$\Delta T_{F^*} = i \cdot K_K \cdot \gamma_B = K_K \cdot \gamma'_B \quad (5)$$

Daraus folgt:

$$\gamma'_B = \frac{\Delta T_{F^*}}{K_K} \quad (6)$$

Der Faktor i kann anschließend aus dem Diagramm in Abbildung 3 abgelesen werden.

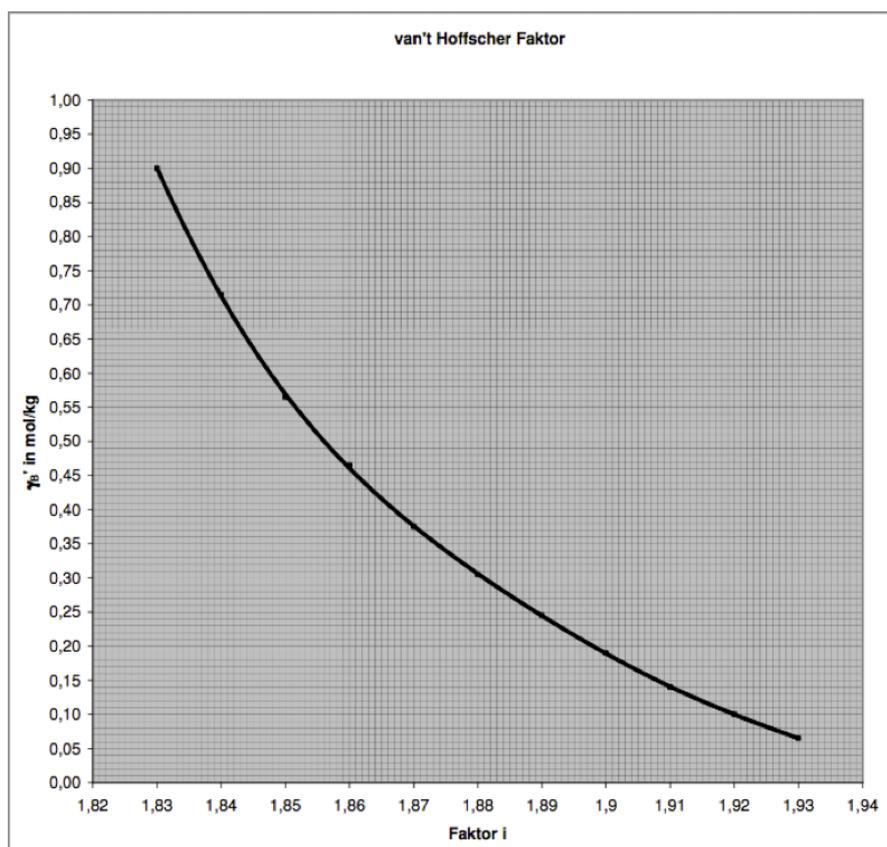


Abbildung 3 VAN'T HOFFScher Faktor.[2].

Die für Gleichung 2 benötigte Molalität γ_B kann nun berechnet werden:

$$\gamma_B = \frac{\gamma'_B}{i} \quad (7)$$

Setzt man in die Gleichung 4 nacheinander die Gleichung 2 und 7 ein, so ergibt sich die für den Versuch benötigte Formel zur Berechnung der Molmasse des gelösten Stoffes:

$$\begin{aligned}
 M_B &= \frac{\cancel{K_K} \cdot m_B}{\cancel{K_K} \cdot \gamma_B \cdot m_A} \\
 &= \frac{m_B}{\gamma_B \cdot m_A} \cdot i \\
 &= \boxed{\frac{K_K \cdot m_B}{\Delta T_{F^*} \cdot m_A} \cdot i} \quad (8)
 \end{aligned}$$

2.3 Ebullioskopie

Die Ebullioskopie sei hier nur kurz beschrieben. Die Messung erfolgt folgendermaßen: Zuerst erhitzt man das reine Lösemittel, bis es siedet und von unten gegen das Thermometer spritzt, sodass sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf bildet. Die Temperatur wird notiert, danach verfährt man genauso mit der Lösung und erhält dadurch die Siedepunktserhöhung.

Allerdings hat die Ebullioskopie einige Nachteile gegenüber der Kryoskopie. Zum einen ist der Betrag der Siedepunktserhöhung quantitativ kleiner als der der Gefrierpunktserniedrigung. Somit tritt eine höhere Messungenauigkeit auf. Zum anderen darf bei einer Genauigkeit von 0,001 K der Druck nur um 5 Pa abweichen, was nicht sehr leicht einzuhalten ist. Weiterhin ist der Versuchsaufbau zur kryoskopischen Molmassenbestimmung einfacher und der Versuch weniger zeitaufwendig.

3 Geräte und Chemikalien

Geräte	Chemikalien
großes Reagenzglas	unbekannte Substanz
kleines Reagenzglas	destilliertes Wasser
Deckel	Eis
2 Hubrührer	technisches Kochsalz
Spatel	
Becherglas 150 ml	
Becherglas 1 l	
Erlenmeyerkolben 300 ml	
Wägeschiffchen	
Löffel	

Geräte	Chemikalien
Stoppuhr	
Peleusball	
Vollpipette 25 ml	
BECKMANN-Thermometer	
Ableselupe	
Thermometer	

4 Durchführung

- Kältemischung aus zerstoßenem Eis, Wasser und technischem Kochsalz herstellen und in das Becherglas geben, wird für beide Messungen verwendet
- darauf achten das sich eine Temperatur von etwa $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ einstellt
- 25 ml destilliertes Wasser in das Innenrohr geben
- BECKMANN-Thermometer in die kryoskopische Messzelle einsetzen, es darf den Boden nicht berühren
- unter Rühren mit beiden Hubrührern das BECKMANN-Thermometer bis zur oberen Skalengrenze absinken lassen
- in einminütigen Abständen die Temperatur ablesen und notieren, bis 15 Minuten nach dem Temperaturminimum
- zur Bestimmung der Unterkühlung soll auch die Minimaltemperatur festgestellt werden
- bei der zweiten Messung wird das Innenrohr mit 25 ml einer Mischung aus 50 g destilliertem Wasser und etwa 1 g einer unbekanntes Substanz befüllt (homogene Mischung)
- jetzt wird wie in der ersten Messung vorgegangen

5 Auswertung

5.1 Diskussion der Temperatur-Zeit-Kurven

Die Temperatur-Zeitkurven befinden sich im Anhang A.2. Beim reinen Wasser fällt die Temperatur zuerst bis unter den Gefrierpunkt (Unterkühlung) ohne die dauerhafte Abscheidung von Eis. In dieser Zeit kommt es nur kurzzeitig zur Bildung kleiner Kristallisationskeime, die aufgrund ihrer Größe (kleine Kugeln haben eine sehr große Oberfläche im Verhältnis zum Volumen) einen erhöhten Schmelzdruck aufweisen, dadurch sehr instabil sind und sofort wieder in die flüssige Phase übergehen. Erst wenn die Keime die kritische Größe erreichen, beginnt die Kristallisation (am Temperaturminimum). Daraufhin gibt es einen schnellen Temperaturanstieg bzw. -sprung, der durch die frei werdende Schmelzenthalpie verursacht wird. Anschließend verläuft die Kurve parallel zur Zeitachse, weil sich ein Gleichgewicht zwischen der frei werdenden Schmelzenthalpie und der Kühlung durch die Kühlflüssigkeit einstellt. Wenn das gesamte Wasser in Eis übergegangen ist sinkt die Temperatur bis zur Temperatur der Kühlflüssigkeit ab.

In der Lösung sinkt als Erstes die Temperatur der Mischung bis unter den Gefrierpunkt ohne eine Änderung des Aggregatzustandes. Dabei ist das Temperaturminimum tiefer als das von reinem Wasser. Der Grund ist die Dampfdruckerniedrigung durch die Zugabe der unbekanntes Substanz. Danach erfolgt ein Temperatursprung aus dem selben Grund wie bei reinem Wasser. Es stellt sich ebenfalls ein Gleichgewicht ein, jedoch kommt es zu einer stetigen Temperaturabnahme durch die Konzentrationsänderung in der Mischung. Da das Wasser kristallisiert, bleibt die unbekanntes Substanz in der übrigen Flüssigkeit zurück. Die Konzentration der unbekanntes Substanz erhöht sich, worauf der Dampfdruck und somit der Gefrierpunkt der Lösung weiter erniedrigt wird. Somit wird in diesem Moment keine Schmelzenthalpie durch gefrierendes Wasser frei und die Temperatur der Lösung sinkt. Kurz darauf gefriert das Wasser am erniedrigten Gefrierpunkt erneut. Dieser Prozess setzt sich fort, bis das gesamte Wasser gefroren ist. Danach sinkt die Temperatur bis auf die Temperatur der Kühlflüssigkeit ab.

5.2 Bestimmung des Gefrierpunktes des reinen Wassers und der Lösung

Den Gefrierpunkt des reinen Lösemittels Wasser T_F^* erhält man durch Ablesen aus dem Diagramm an der Parallelen zur Zeitachse. Für den Gefrierpunkt T_F der Lösung wird der Temperaturabfall nach dem Temperatursprung rückwärtig extrapoliert. Zusätzlich werden die Zeit am Temperaturminimum und die Zeit beim Temperaturmaximum gemittelt und das Lot über dieser Stelle gefällt. Der Schnittpunkt des Lotes mit der extrapolierten Geraden ist auf Höhe des Gefrierpunktes T_F der Lösung. Neben der grafischen Auswertung bietet es sich auch an, den Anstieg der Extrapolationsgeraden direkt aus den in der

Tabelle notierten Werten zu berechnen und daraus die Temperatur zum oben beschriebenen Zeitpunkt zu ermitteln.

Die Gefriertemperatur T_{F}^* wird aus dem Diagramm abgelesen:

$$T_{\text{F}}^* = 4,38 \text{ K}$$

Aus dem Anstieg

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T}{\Delta t} &= \frac{0,05 \text{ K}}{14 \text{ min}} \\ &= 3,3714 \cdot 10^{-3} \text{ K/min} \end{aligned}$$

und dem Zeitpunkt zwischen Temperaturminimum und -maximum bei $t = 9,5 \text{ min}$ ergibt sich die Gefriertemperatur T_{F} der Lösung:

$$\begin{aligned} T_{\text{F}} &= (25 \text{ min} - 9,5 \text{ min}) \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} + 3,79 \text{ K} \\ &= \underline{3,8454 \text{ K}} \end{aligned}$$

5.3 Gefrierpunktserniedrigung und Molmasse der unbekanntes Substanz

Die gemessene Gefrierpunktserniedrigung ist somit

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{F}^*} &= T_{\text{F}}^* - T_{\text{F}} \\ &= \underline{0,5346 \text{ K}} \end{aligned}$$

γ'_{B} wird ermittelt und der VAN'T HOFFSche Faktor i aus dem Diagramm abgelesen:

$$\begin{aligned} K_{\text{K}} &= 1,86 \text{ K}\cdot\text{kg/mol} \\ \Delta T_{\text{F}^*} &= K_{\text{K}} \cdot \gamma'_{\text{B}} \\ \gamma'_{\text{B}} &= \frac{\Delta T_{\text{F}^*}}{K_{\text{K}}} = 0,2874 \text{ mol/kg} \\ \Rightarrow i &= 1,883 \end{aligned}$$

Aus ΔT_{F^*} , K_{K} , i und der Einwaage des reinen Wassers m_{A} und des unbekanntes Salzes

m_B kann letztendlich die Molmasse M_B berechnet werden:

$$m_A = 51,781 \text{ g}$$

$$m_B = 0,9302 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} M_B &= \frac{m_B \cdot K_K \cdot i}{\Delta T_{F^*} \cdot m_A} \\ &= \boxed{117,6902 \text{ g/mol}} \end{aligned}$$

6 Fehlerbetrachtung

6.1 Fehlerrechnung

Zum Zeitpunkt $t = 9,5 \text{ min}$, an dem die Gefriertemperatur ΔT der Lösung durch rückwärtige Extrapolation des Temperaturabfalls ermittelt wurde, beginnt die Kristallisation. Die kristallisierte Wassermenge m'_A und die freigesetzte Schmelzenthalpie $\Delta_F H$ kann unter Verwendung der beobachteten Unterkühlung ΔT_U der Lösung bei der Berechnung der Molmasse berücksichtigt werden. Hierbei gilt die Beziehung:

$$m_A \cdot \Delta T_U \cdot C_p = m'_A \cdot \Delta_F H$$

Die Unterkühlung ΔT_U beträgt:

$$\begin{aligned} \Delta T_U &= T_F - T_U \\ &= 3,8454 \text{ K} - 2,11 \text{ K} \\ \Delta T_U &= 1,7354 \text{ K} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für m'_A :

$$\begin{aligned} m'_A &= \frac{m_A \cdot \Delta T_U \cdot C_p}{\Delta_F H} \\ &= \frac{51,781 \text{ g} \cdot 1,7354 \text{ K} \cdot 75,3 \text{ J} \cdot \text{mol}}{6,01 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}} \\ &= \underline{1,1259 \text{ g}} \end{aligned}$$

Die molare Masse M'_B ist also:

$$\begin{aligned}M'_B &= \frac{K_K \cdot m_B \cdot i}{\Delta T_{F^*} \cdot (m_A - m'_A)} \\&= \frac{0,9302 \text{ g} \cdot 1,86 \cdot 10^3 \text{ K} \cdot \text{g} \cdot 1,883}{0,5346 \text{ K} \cdot \text{mol} \cdot (51,781 \text{ g} - 1,1259 \text{ g})} \\&= \underline{\underline{120,3061 \text{ g/mol}}}\end{aligned}$$

Der relative Fehler des Ergebnisses für die Molmasse ohne Berücksichtigung der bereits auskristallisierten Wassermenge m_A' ist somit:

$$\begin{aligned}1 - \frac{M_B}{M'_B} &= \frac{117,6902 \text{ g/mol}}{120,3061 \text{ g/mol}} \\&= \boxed{2,17 \%}\end{aligned}$$

6.2 Weitere Fehler

Die Kühlmischung hat während der Versuchsdurchführung keine konstante Temperatur. Aufgrund der höheren Umgebungstemperatur steigt die Temperatur der Kühlmischung während der Aufnahme der Messwerte. Somit fällt die Temperaturkurve nach dem Temperatursprung mit zunehmender Zeit nicht mehr so stark ab. Die Folge ist eine zu kleine durch rückwärtige Extrapolation ermittelte Gefriertemperatur ΔT .

Der Luftzwischenraum zwischen innerem und äußerem Reagenzglas kann durch die Luftfeuchtigkeit im Versuchsraum nicht ganz trocken gehalten werden. Es sammelt sich Kondenswasser im Zwischenraum, das anschließend auch gefriert. Auch hierbei wird Schmelzwärme frei, die die Kühlung des Wassers bzw. der Lösung im inneren Reagenzglas verlangsamt.

Das Temperaturminimum ist nicht exakt bestimmt, da der Temperaturanstieg durch die Kristallisation des Lösemittels sehr schnell eintritt. Wird der Beginn der Kristallisation zu spät registriert, so verschiebt sich auch der für die Gefriertemperaturberechnung benötigte Zeitmittelpunkt. Aufgrund der sehr geringen Abkühlung der Lösung pro Zeiteinheit und dem daraus resultierenden kleinen Anstieg der Regressionsgeraden ist von einem kleinen Fehler von etwa 1 % bei der Molmasse auszugehen.

Der VAN'T HOFFsche Faktor i kann aus dem in der Versuchsanweisung abgedruckten Diagramm nur begrenzt genau abgelesen werden. Da aber beim Ablesen von i nur ein

Fehler in der dritten Nachkommastelle zu erwarten ist, beläuft sich der relative Fehler des Endergebnisses nur bei etwa 0,1 %.

Ist das zu untersuchende Salz nicht 100 %ig getrocknet, so wird Wasser mit eingewogen und zu wenig Salz. Die Folge ist eine zu große ermittelte Molmasse.

Zufällige Fehler wie Ablesefehler am Thermometer oder leicht schwankende Messwerte beim Wiegen haben wegen der genauen Skaleneinteilung der Geräte (beim BECKMANN-Thermometer 0,01 K pro Skalenstrich und bei der Waage 0,1 bis 1 mg je nach Masse der Einwaage) nur einen sehr geringen Einfluss auf das Endergebnis.

Literatur

- [1] <http://barolo.ipc.uni-tuebingen.de/lehre/vsc/thermodyn/phasen/raoult.html>, Abrufdatum: 22.10.2011.
- [2] <http://theory.chm.tu-dresden.de/PC/teach/practical/Modul-PCI/T5.pdf>, Abrufdatum: 18.10.2011.
- [3] http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/thermodyn/phasen/phasen_einf.vlu/Page/vsc/de/ch/13/pc/thermodyn/phasen/dampfdruckern.vscml.html, Abrufdatum: 22.10.2011.
- [4] T. Wolff, Vorlesungsskript Teil I, S. 35 f. http://www.chm.tu-dresden.de/pc3/Dokumente/Modul_PC-I_Teil-I_2011.pdf, Abrufdatum: 22.10.2011.
- [5] G. Wolf, W. Schneider, *Chemische Thermodynamik, Arbeitsbuch 4*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 4. Aufl., **1978**, S. 178–182.

Anhang

A.1 Messwerte

Messung mit H₂O:

t/min	T/K	t/min	T/K	t/min	T/K
0	5,44				
1	5,01	11	4,38	21	4,38
2	4,71	12	4,38	22	4,38
3	4,39	13	4,38		
4	4,09	14	4,38		
5	3,79	15	4,38		
6	3,52	16	4,38		
7	4,375	17	4,38		
8	4,375	18	4,38		
9	4,38	19	4,38		
10	4,38	20	4,38		

6m14s

Messung mit Lösung:

t/min	T/K	t/min	T/K	t/min	T/K
0	5,44				
1	4,82	11	3,84	21	3,81
2	4,55	12	3,84	22	3,80
3	4,20	13	3,84	23	3,79
4	3,77	14	3,83	24	3,79
5	3,46	15	3,83	25	3,79
6	3,03	16	3,83	26	
7	2,77	17	3,82	27	
8	2,42	18	3,82	28	
9	2,11	19	3,82	29	
10	(3,83)	20	3,81	30	

A.2 Diagramm T gegen t

