



UNIVERSITÄT
LEIPZIG

Praktikum Physikalische und Theoretische Chemie

SoSe 2021

Protokoll

V5 - Kolligative Eigenschaften von Lösungen: Gefrierpunktserniedrigung

Dipl.-Ing. Jürgen Jäschke

Name Versuchsteilnehmer 1 (Matrikelnummer): Franz Thiemann ()

Name Versuchsteilnehmer 2 (Matrikelnummer): Georg Alexander Müller ()

Versuchsdurchführung: 31.05.2021

Protokollabgabe: 15.06.2021

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	3
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	RAOULTSches Gesetz	3
2.2	Phasendiagramme	3
2.3	Chemisches Potenzial	4
2.4	Unterkühlung	5
3	Beschreibung der Apparatur/ Durchführung	5
3.1	Chemikalien	5
3.2	Geräte	5
3.3	Versuchsaufbau	5
3.4	Durchführung	6
4	Messwerte	6
4.1	Herstellen der Lösungen	6
4.2	Reines Lösungsmittel	6
4.3	Lösung 1: $b = 0,213\,99 \text{ mol kg}^{-1}$	8
4.4	Lösung 2: $b = 0,412\,60 \text{ mol kg}^{-1}$	9
4.5	Unterkühlpunkte und Gefrierpunkte	9
5	Auswertung der Messergebnisse	10
5.1	Graphische Darstellung der Abkühlkurven	10
5.2	Kryoskopische Konstante k_k	10
5.3	Schmelzpunkterniedrigung	11
5.4	Einfluss von Unterkühlungserscheinungen	12
5.5	Osmotische Koeffizienten	13
6	Fehlerbetrachtung	13
7	Diskussion	14
8	Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	15
9	Literatur	15
10	Anhang	15
10.1	Messwerttabellen	15

1 Aufgabenstellung

Für zwei Lösungen eines Salzes verschiedener Konzentrationen sind Abkühlkurven aufzunehmen und mit denen des reinen Lösungsmittels zu vergleichen. Dabei sollen insbesondere die Gefrierpunktserniedrigung und die Unterkühlung untersucht werden.

2 Theoretische Grundlagen

Als kolligative Eigenschaften von Lösungen werden Veränderungen der Stoffeigenschaft des Lösungsmittels beschrieben, welche nur von der Anzahl gelösten Teilchen, aber nicht von der Art abhängen. Dabei wird davon ausgegangen, dass der gelöste Stoff sich nur in der flüssigen Phase löst und damit die freie Enthalpie um den Betrag der freien Mischungsenthalpie reduziert.

2.1 Raoult'sches Gesetz

Das RAOULT'sche Gesetz beschreibt den Dampfdruck von idealen Lösungen. Dieser setzt sich aus den Partialdrücken der einzelnen Komponenten der Lösung zusammen und wird mit dem Stoffmengenanteil multipliziert.

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

Wird ein Stoff mit einem geringen Dampfdruck ($\lim_{p_B^* \rightarrow 0}$) in dem Lösungsmittel gelöst, so senkt sich der Dampfdruck der Mischung, beziehungsweise der Siedepunkt steigt. Für ein binäres Gemisch ergibt sich der Stoffmengenanteil des gelösten Stoffes aus dem des Lösungsmittels:

$$\chi_A = 1 - \chi_B \quad (2)$$

Durch das Einsetzen dieser Beziehung in Gleichung (1) kann der Stoffmengenanteil als Funktion der relativen Dampfdruckerniedrigung angegeben werden:

$$p_A = p_A^* \cdot (1 - \chi_B) \quad (3)$$

$$\chi_B = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} \quad (4)$$

2.2 Phasendiagramme

Phasendiagramme stellen die thermodynamisch stabilste Phase in Abhängigkeit von Druck und Temperatur dar. Die kolligativen Eigenschaften führen zu einer Verschiebung des Tripelpunktes entlang der Sublimationskurve. Dies kann begründet werden, da die gelöste Substanz einen vernachlässigbaren Dampfdruck besitzen soll und sich nicht in der festen Phase des Lösungsmittels löst. Damit sind feste und gasförmige Phase nicht durch die kolligativen Eigenschaften beeinflusst und die Sublimationskurve kann sich nicht ändern.

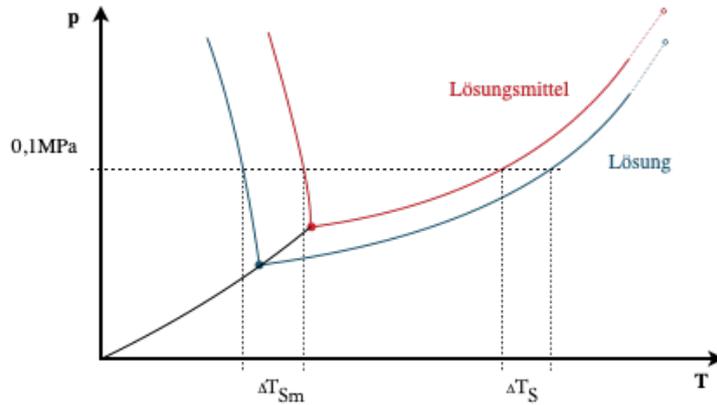


Abbildung 1: Phasendiagramm einer Lösung (blau) und des reinen Lösungsmittels (rot)

Der Schmelzpunkt ist in einem Phasendiagramm¹ der Schnittpunkt der Fest-Flüssig-Phasengrenzlinie mit einer horizontalen Linie bei dem vorliegenden Umgebungsdruck. Selbiges gilt für den Siedepunkt mit der Flüssig-Gasförmig-Grenzlinie.

2.3 Chemisches Potenzial

Die thermodynamisch stabilste Phase ist die Phase, welche das kleinste chemische Potenzial μ besitzt. Für reine Phasen ist dieses durch die Fundamentalgleichung der chemischen Thermodynamik gegeben:

$$d\mu = dG = V dp - SdT \tag{5}$$

Für eine Lösung wird das chemische Potenzial um den Term $R \cdot T \cdot \ln(\chi_A)$ verschoben. Da der Stoffmengenanteil des gelösten Stoffes immer kleiner als 1 ist, kommt es damit stets zu einer Verringerung des chemischen Potenzials. Durch Auftragen des chemischen Potenzials bei konstantem Druck in Abhängigkeit der Temperatur können die Phasenübergangstemperaturen als Schnittpunkte der Geraden abgelesen werden: Der Graph der Lösung schneidet somit den der festen Phase eher und den der Gasphase später, was zu einer Siedepunktserhöhung bzw. Schmelzpunktniedrigung führt.²

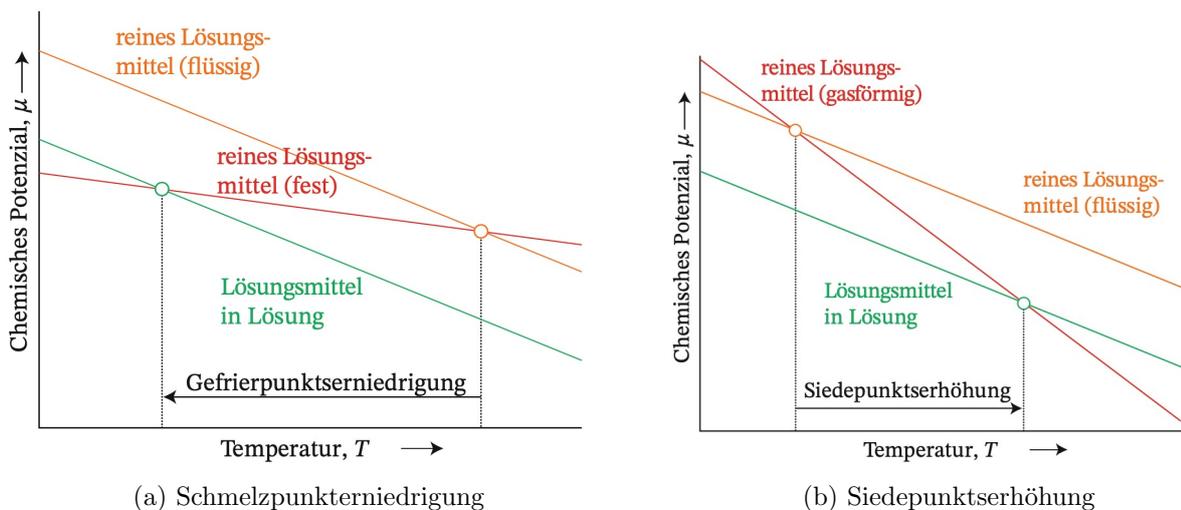


Abbildung 2: Darstellung des chemischen Potenzials in Abhängigkeit der Temperatur für das reine Lösungsmittel und eine Lösung.

2.4 Unterkühlung

Unterkühlung ist ein Phänomen, bei dem sich eine Lösung unter den Gefrierpunkt abkühlen lässt, ohne dass es zum Ausfrieren kommt. Der durch die in diesem Versuch vorliegende, schwache Unterkühlung entstehende Fehler lässt sich mit der folgenden empirischen Gleichung korrigieren:

$$m_{As} \cdot \Delta_{Sm}H_A = (m_A + m_B) \cdot \Delta T_U \cdot C_p \quad (6)$$

Darin ist $m_{A(s)}$ die Masse des nach dem Aufheben der Unterkühlung abgeschiedenen Lösungsmittels, C_p die Wärmekapazität des Lösungsmittels bei konstantem Druck und $\Delta_{Sm}H_A$ dessen molare Schmelzenthalpie. Die korrigierte Masse m_A^k kann als Differenz der Masse des Lösungsmittels m_A und der in (6) bestimmten Masse m_{As} beschrieben werden:

$$m_A^k = m_A - m_{A(s)} = m_A - \frac{(m_A + m_B) \cdot \Delta T_U \cdot C_p}{\Delta_{Sm}H_A} \quad (7)$$

3 Beschreibung der Apparatur/ Durchführung

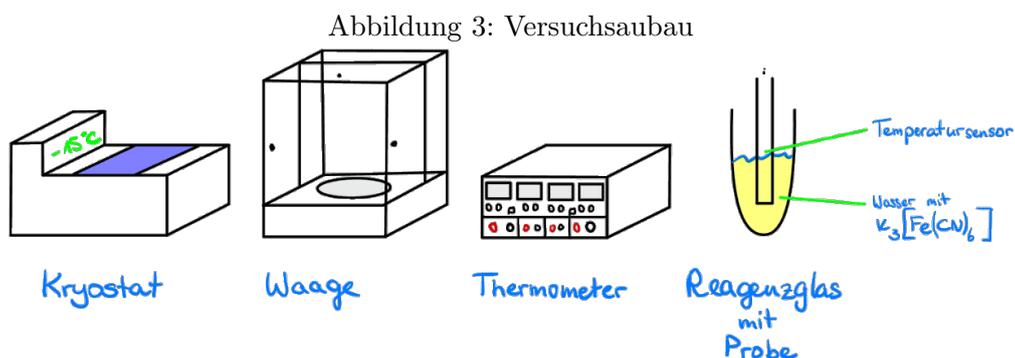
3.1 Chemikalien

- Kaliumhexacyanoferrat(III) ($K_3[Fe(CN)_6]$)
- VE-Wasser
- *iso*-Propanol

3.2 Geräte

- Kryostat
- Reagenzgläser
- Digitales Thermometer
- Analysenwaage
- Becherglas
- Trichter
- Spatel
- Spritzflaschen mit VE-Wasser und *iso*-Propanol

3.3 Versuchsaufbau



3.4 Durchführung

Zum Durchführen des Versuches sollten zwei Lösungen aus Wasser und Kaliumhexacyanoferrat(III) mit den Molalitäten von $0,07 \text{ mol kg}^{-1}$ und $0,14 \text{ mol kg}^{-1}$ hergestellt werden. Da sich das Volumen bei der Abkühlung ändert, wurden Molalitäten verwendet. Aufgrund eines Rechenfehlers, welcher erst während der Auswertung auffiel, wurden allerdings Lösungen mit den Molalitäten $0,21399 \text{ mol kg}^{-1}$ und $0,41260 \text{ mol kg}^{-1}$ hergestellt. Die dritte Probe ist reines Lösungsmittel und diente als Referenz.

Nach der Vorbereitung wurden die Lösungen mit einem bereits auf -15°C ($257,15 \text{ K}$) temperierten Kältebad abgekühlt. Dabei wurde die Lösung mit dem Temperatursensor durch Rühren durchmischt und die Temperatur vermessen. Nachdem die Lösung vollständig ausgefroren war, zu erkennen an einer erneut schnellen Abnahme der gemessenen Temperatur, wurde die Messung beendet. Danach wurde die Lösung aus dem Kältebad entnommen und gewartet, bis diese wieder etwa Raumtemperatur aufweist. Parallel dazu wurden die weiteren Lösungen vermessen. Der verwendete Temperatursensor wurde, um Konzentrationsänderungen zu vermeiden, nach jeder Messung mit VE-Wasser abgespült und getrocknet. Um den Auftauvorgang zu beschleunigen wurden die Reagenzgläser in ein Wasserbad gestellt oder in der Hand gehalten. Für jede der drei Lösungen wurden durch Wiederholung des Vorganges drei Messreihen aufgenommen, bei denen die Temperatur jeweils alle 5 s erfasst wurde. Zusätzlich wurde das Display während der Messung aufgezeichnet. Damit kann das Messintervall im Bereich der Unterkühlung auf 1 s reduziert werden und so die Unterkühlungstemperatur genauer bestimmt werden.

4 Messwerte

4.1 Herstellen der Lösungen

Tabelle 1: Herstellung der Lösungen

Lösung	b_{soll} in mol kg^{-1}	$m_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]}$ in g	$m_{\text{H}_2\text{O}}$ in g	b_{ist} in mol kg^{-1}
Wasser	0,00	0,0000	5,1018	0,0000
Lösung 1	0,07	0,3544	5,0300	0,2140
Lösung 2	0,15	0,7504	5,5255	0,41260

4.2 Reines Lösungsmittel

In den folgenden Tabellen sind die Unterkühlpunkte blau und die Gefrierpunkte grün hervorgehoben. Die Gefrierpunkte können dabei als lokale Maxima und die Unterkühltemperaturen als lokale Minima abgelesen werden.

Tabelle 2: Abkühlkurve des reinen Lösungsmittels

t in s	Temperatur in °C		
	Messung 1	Messung 2	Messung 3
0	25	18,8	22,4
5	22,7	17,6	19,9
10	19,0	10,6	16,1
15	15,0	9,56	9,64
20	10,2	6,52	4,64
25	8,20	3,27	1,01
30	4,83	0,09	-0,10
31	4,34	-0,24	-0,09
32	3,88	-0,33	-0,08
33	3,42	-0,26	-0,09
35	2,43	-0,18	-0,04
40	0,02	-0,05	-0,06
42	-0,13	-0,06	-0,05
43	-0,27	-0,06	-0,05
44	-0,22	-0,05	-0,04
45	-0,16	-0,06	-0,08
50	-0,05	-0,06	-0,06
55	-0,04	-0,05	-0,05
60	-0,04	-0,07	-0,05
65	-0,06	-0,06	-0,06
70	-0,05	-0,05	-0,05
75	-0,07	-0,05	-0,07
80	-0,05	-0,07	-0,06
85	-0,05	-0,06	-0,06
90	-0,04	-0,06	-0,06
95	-0,05	-0,04	-0,05
100	-0,06	-0,05	-0,07
105	-0,05	-0,06	-0,06
110	-0,06	-0,07	-0,05
115	0,05	-0,06	-0,06
120	-0,05	-0,04	-0,06

t in s	Temperatur in °C		
	Messung 1	Messung 2	Messung 3
125	-0,08	-0,05	-0,07
130	-0,04	-0,07	-0,09
135	-0,05	-0,05	-0,06
140	-0,03	-0,07	-0,05
145	-0,05	-0,07	-0,06
150	-0,02	-0,08	-0,08
155	-0,06	-0,05	-0,07
160	-0,04	-0,08	-0,05
165	-0,05	-0,05	-0,07
170	-0,03	-0,08	-0,08
175	-0,03	-0,06	-0,08
180	-0,03	-0,06	-0,07
185	-0,04	-0,06	-0,08
190	-0,05	-0,07	-0,15
195	-0,05	-0,07	-0,07
200	-0,05	-0,07	-0,08
205	-0,06	-0,08	-0,12
210	-0,13	-0,09	-0,5
215	-0,14	-0,10	-1,76
220	-0,34	-0,21	-5,76
225	-0,57	-0,57	-8,81
230	-0,83	-0,93	
235	-1,15	-1,23	
240	-1,45	-2,46	
245	-1,78		
250	-2,45		
255	-2,83		
260	-3,60		
265	-4,41		
270	-4,81		
275			

4.3 Lösung 1: $b = 0,213\,99\text{ mol kg}^{-1}$ Tabelle 3: Abkühlkurve der Lösung 1 mit $b = 0,213\,99\text{ mol kg}^{-1}$

t in s	Temperatur in °C		
	Messung 1	Messung 2	Messung 3
0	21,2	22,5	27,3
5	19,4	20,6	24,0
10	14,0	15,6	20,0
15	9,09	10,6	14,8
20	5,19	8,09	11,0
25	0,62	5,69	7,93
30	-1,57	2,94	5,87
31	-1,99	2,40	5,55
32	-2,09	1,88	5,12
33	-1,84	1,40	4,69
34	-1,59	0,94	4,37
35	-1,43	0,49	3,69
40	-1,18	-1,47	1,70
41	-1,19	-1,66	1,35
42	-1,20	-1,71	1,07
43	-1,18	-1,99	0,74
44	-1,19	-1,59	0,38
45	-1,19	-1,33	0,03
50	-1,22	-1,20	-1,60
55	-1,21	-1,20	-1,34
60	-1,24	-1,20	-1,20
65	-1,29	-1,20	-1,22
70	-1,30	-1,21	-1,20
75	-1,32	-1,22	-1,22
80	-1,34	-1,22	-1,25
85	-1,36	-1,23	-1,23
90	-1,38	-1,23	-1,23
95	-1,40	-1,25	-1,24
100	-1,45	-1,27	-1,25
105	-1,46	-1,26	-1,30
110	-1,49	-1,31	-1,33

t in s	Temperatur in °C		
	Messung 1	Messung 2	Messung 3
115	-1,49	-1,29	-1,34
120	-1,51	-1,33	-1,33
125	-1,51	-1,36	-1,36
130	-1,55	-1,37	-1,36
135	-1,58	-1,38	-1,38
140	-1,65	-1,39	-1,37
145	-1,71	-1,42	-1,39
150	-1,72	-1,45	-1,49
155	-1,76	-1,46	-1,50
160	-1,81	-1,50	-1,57
165	-1,85	-1,52	-1,66
170	-1,90	-1,54	-1,76
175	-1,95	-1,57	-1,86
180	-2,05	-1,61	-2,00
185	-2,13	-1,67	-2,19
190	-2,16	-1,70	-2,35
195	-2,27	-1,75	-2,5
200	-2,37	-1,80	
205	-2,48	-1,88	
210	-2,75	-1,93	
215	-2,98	-2,05	
220		-2,22	
225		-2,44	
230		-2,64	
235		-2,36	
240		-2,54	
245		-2,78	
250		-3,06	
255		-3,47	
260		-3,90	
265			

4.4 Lösung 2: $b = 0,41260 \text{ mol kg}^{-1}$

Tabelle 4: Abkühlkurve der Lösung 2 mit $b = 0,41260 \text{ mol kg}^{-1}$

t in s	Temperatur in °C		
	Messung 1	Messung 2	Messung 3
0	23,0	19,2	22
5	18,0	17,5	20,4
10	14,6	12,3	17,0
15	10,2	9,71	11,0
20	7,62	5,8	5,69
25	4,72	3,75	1,75
30	2,29	2,44	-1,34
34	0,61	2,27	-3,13
35	0,21	1,84	-3,05
40	-1,29	0	-2,13
42	-1,98	-0,74	-2,14
44	-2,65	-1,39	-2,14
45	-2,91	-1,97	-2,14
46	-2,92	-2,26	-2,15
48	-2,43	-2,93	-2,15
50	-2,12	-3,17	-2,14
51	-2,11	-3,51	-2,17
53	-2,10	-2,76	-2,16
55	-2,11	-2,14	-2,16
60	-2,11	-2,14	-2,19
65	-2,15	-2,14	-2,23
70	-2,20	-2,18	-2,23
75	-2,22	-2,18	-2,29
80	-2,24	-2,21	-2,31
85	-2,30	-2,23	-2,36
90	-2,34	-2,26	-2,37
95	-2,35	-2,36	-2,43
100	-2,42	-2,36	-2,46
105	-2,43	-2,37	-2,5
110	-2,44	-2,43	-2,53
115	-2,48	-2,5	-2,56
120	-2,52	-2,51	-2,63

t in s	Temperatur in °C		
	Messung 1	Messung 2	Messung 3
125	-2,62	-2,56	-2,69
130	-2,65	-2,56	-2,78
135	-2,67	-2,59	-2,80
140	-2,75	-2,57	-2,88
145	-2,81	-2,59	-2,90
150	-2,83	-2,65	-3,16
155	-2,90	-2,75	-3,20
160	-2,94	-2,79	-3,33
165	-2,99	-2,95	-3,55
170	-3,03	-3,02	-3,75
175	-3,10	-3,13	-3,88
180	-3,23	-3,30	-4,00
185	-3,30	-3,44	-4,20
190	-3,36	-3,67	
195	-3,45	-3,79	
200	-3,48	-3,92	
205	-3,55	-4,17	
210	-3,70	-4,35	
215	-3,76		
220	-3,81		
225	-4,02		
230	-4,21		
235	-4,31		
240	-4,47		
245	-4,62		
250	-4,70		
255	-4,88		
260	-5,09		
265	-5,28		
270	-5,49		
275	-5,60		
280			

4.5 Unterkühlpunkte und Gefrierpunkte

In der folgenden Tabelle sind die in den Messwerttabellen hervorgehobenen Unterkühlpunkte und Gefrierpunkte übersichtlich gelistet:

Tabelle 5: Mess- und Gefrierpunkte aller Messreihen

Lösung	Gefrierpunkte in °C			Unterkühltemperaturen in °C		
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 1	Messung 2	Messung 3
Wasser	-0,04	-0,05	-0,04	-0,27	-0,33	-0,1
Lösung 1	-1,18	-1,20	-1,20	-2,09	-1,99	-1,60
Lösung 2	-2,10	-2,14	-2,14	-2,92	-3,51	-3,13

5 Auswertung der Messergebnisse

5.1 Graphische Darstellung der Abkühlkurven

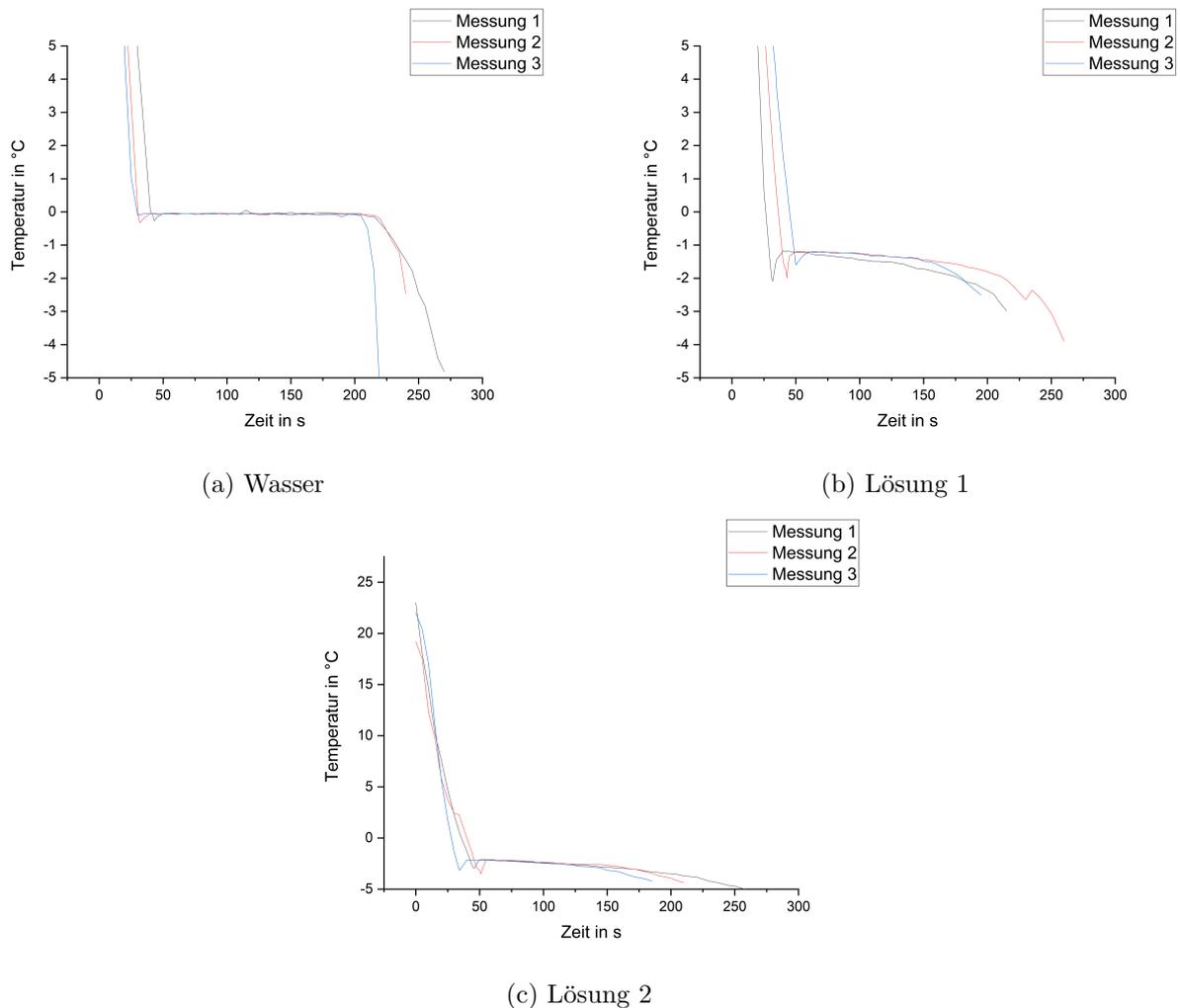


Abbildung 4: Abkühlkurven der Lösungen und des reinen Lösungsmittels

5.2 Kryoskopische Konstante k_k

Die kryoskopische Konstante k_k kann aus dem Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels ermittelt werden:

$$\Delta T_S = \frac{R \cdot (T_{Sm,A}^*)^2 \cdot M_A}{\Delta_v H_A} \cdot b_B \quad (8)$$

$$k_k = \frac{R \cdot (T_{Sm,A}^*)^2 \cdot M_A}{\Delta_v H_A} \quad (9)$$

Dabei ist $T_{Sm,A}^*$ die Schmelztemperatur des Wassers, R die universelle Gaskonstante mit $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und M_A die molare Masse des Wassers mit $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,015 \text{ g mol}^{-1}$. Die molare Schmelzenthalpie von Wasser $\Delta_{Sm} H_{\text{H}_2\text{O}}$ wurde mit $\Delta_{Sm} H_{\text{H}_2\text{O}} = 6008 \text{ J mol}^{-1}$ der Literatur³ entnommen. Für die Schmelztemperatur wurde der Durchschnitt der in Tabelle 5 gelisteten Schmelztemperaturen verwendet:

$$\bar{\vartheta}_S^* = 0,043 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (10)$$

$$T_{Sm,A}^* = 273,193 \text{ K} \quad (11)$$

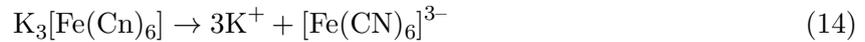
Damit ergibt sich für Gleichung (9):

$$k_{k,\text{H}_2\text{O}} = \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (273,193 \text{ K})^2 \cdot 18,015 \text{ g mol}^{-1}}{6008 \text{ J mol}^{-1}} \quad (12)$$

$$k_{k,\text{H}_2\text{O}} = 1,861 \text{ K kg mol}^{-1} \quad (13)$$

5.3 Schmelzpunkterniedrigung

Das im Versuch genutzte Kaliumhexacyanoferrat(III) dissoziiert in wässriger Lösung:



Da Kaliumhexacyanoferrat(III) ein starker Elektrolyt ist, kann ein Dissoziationsgrad von $\alpha = 1$ und somit eine vollständige Dissoziation angenommen werden. Durch diese Dissoziation erhöht sich die Teilchenanzahl um den Faktor 4. Dies muss auch bei den Molalitäten berücksichtigt werden:

$$b_{\text{Ion}}(L1) = 4 \cdot b_{\text{ist}}(L1) = 0,8560 \text{ mol kg}^{-1} \quad b_{\text{Ion}}(L2) = 4 \cdot b_{\text{ist}}(L2) = 1,6498 \text{ mol kg}^{-1} \quad (15)$$

Mit dieser Molalität und der in (13) bestimmten kryoskopischen Konstanten können die theoretischen Schmelzpunkterniedrigungen bestimmt werden. Die Rechnungen werden exemplarisch an Lösung 1 gezeigt:

$$\Delta T_{\text{Sm,theo}} = k_k \cdot b_{\text{ion}} \quad (16)$$

$$\Delta T_{\text{Sm,theo}}(L1) = 1,861 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot 0,8560 \text{ mol kg}^{-1} \quad (17)$$

$$\Delta T_{\text{Sm,theo}}(L1) = 1,59 \text{ K} \quad (18)$$

Die experimentellen Schmelzpunkterniedrigungen können als Differenz des Schmelzpunktes des Reinen Lösungsmittels und des der Lösung berechnet werden. Dabei werden die durchschnittlichen Gefriertemperaturen genutzt.

$$\Delta T_{\text{Sm,exp}} = |\overline{T_{\text{Sm,A}}^*} - \overline{T_{\text{Sm,A}}^*}| \quad (19)$$

$$\Delta T_{\text{Sm,exp}} = |-0,043 \text{ K} - (-1,1933 \text{ K})| \quad (20)$$

$$\Delta T_{\text{Sm,exp}} = 1,15 \text{ K} \quad (21)$$

Die Ergebnisse der anderen Lösung sind in Tabelle 6 dargestellt:

Tabelle 6: Gegenüberstellung der theoretischen und experimentellen Gefrierpunkterniedrigung

	$\Delta T_{\text{Sm,theo}}$ in K	$\Delta T_{\text{Sm,exp}}$ in K
Lösung 1	1,59	1,15
Lösung 2	3,07	2,08

Es fällt auf, dass die berechneten Schmelzpunkterniedrigungen größer sind als die im Experiment ermittelten. Grund dafür sind interionische Wechselwirkungen, welche die effektiv wirkende Molalität des Salzes reduzieren. Die Wechselwirkungen können durch die Einführung des osmotischen Koeffizienten f_0 , welcher einen Aktivitätskoeffizienten darstellt, berücksichtigt werden:

$$1,23 \text{ K} = T_{\text{Sm,theo}} \cdot f_0 \quad (22)$$

$$f_0 = \frac{T_{\text{Sm,exp}}}{T_{\text{Sm,theo}}} \quad (23)$$

Der osmotische Koeffizient kann durch Einsetzen der theoretischen Schmelzpunkterniedrigung (17) berechnet werden.

$$f_0 = \frac{T_{\text{Sm,exp}} \cdot M_B \cdot m_A}{k_k \cdot m_B \cdot z} \quad (24)$$

Dabei stellt M_B die molare Masse und m_B die Masse des verwendeten Kaliumhexacyanoferrat(III) dar. z gibt die Anzahl der bei der Dissoziation (14) entstehenden Ionen an und ist daher in diesem Fall gleich 4. Die Masse des Lösungsmittels m_A wird allerdings durch das zusätzliche Ausfrieren unmittelbar nach dem Aufheben der Unterkühlung beeinflusst und muss daher korrigiert werden.

5.4 Einfluss von Unterkühlungserscheinungen

Um die Masse des Lösungsmittels, welche am Gefrierpunkt vorliegt, zu ermitteln, muss die Masse des Lösungsmittels, welches beim Aufheben der Unterkühlung ausfriert, subtrahiert werden:

$$m_A^k = m_A - m_{A(s)} \quad (25)$$

Diese ausfrierende Masse kann näherungsweise mit einer empirischen Gleichung bestimmt werden:

$$m_{A(s)} = \frac{(m_A + m_B) \cdot \Delta T_U \cdot C_p(\text{H}_2\text{O})}{\Delta_{Sm} H_A} \quad (26)$$

Die molare Wärmekapazität des Wassers konnte mit $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 75,976 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ der Versuchsbeschreibung⁴ entnommen werden. Für die Unterkühlungstemperaturen wurden die ermittelten Unterkühlungstemperaturen aus Tabelle 5 genutzt. Durch Subtraktion des Gefrierpunktes ergeben sich die Unterkühlungstemperaturen ΔT_U . Die Rechnung ist exemplarisch an der ersten Messung der ersten Lösung gezeigt:

$$\Delta T_U = |T_{Sm,A}^* - T_U| \quad (27)$$

$$\Delta T_U(L1) = -0,043 \text{ K} - (-2,09 \text{ K}) = 2,05 \text{ K} \quad (28)$$

Die Unterkühlungstemperaturen sind in folgender Tabelle dargestellt:

Tabelle 7: ermittelte Unterkühlungstemperaturen

	Unterkühlungstemperatur ΔT_U in K		
Lösung 1	2,05	1,95	1,56
Lösung 2	2,87	3,47	3,08

Damit kann die Masse des ausfrierenden Wassers $m_{A(s)}$ nach Gleichung (26) bestimmt werden. Anschließend kann die korrigierte Masse m_A^k durch Subtraktion von $m_{A(s)}$ berechnet werden. Dies wird exemplarisch an der ersten Messung von Lösung 1 gezeigt:

$$m_{A(s)}(L1) = \frac{(5,0300 \text{ g} + 0,3544 \text{ g}) \cdot 2,05 \text{ K} \cdot 75,976 \text{ J K}^{-1}}{6008 \text{ J mol}^{-1}} \quad (29)$$

$$m_{A(s)}(L1) = 0,6039 \text{ g} \quad (30)$$

$$m_A^k = 5,0300 \text{ g} - 0,6039 \text{ g} = 4,4261 \text{ g} \quad (31)$$

Die Ergebnisse für Lösung 2 sind in der Tabelle (Tab. 8) darstellt:

Tabelle 8: Massen des ausgefrorenen Lösungsmittels und korrigierte Massen

Lösung Nr.	$m_{A(s)}$ in g			m_A^k in g		
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 1	Messung 2	Messung 3
Lösung 1	0,1393	0,1325	0,1059	4,8906	4,8974	4,924
Lösung 2	0,228	0,2751	0,2450	5,2971	5,2503	5,2805

5.5 Osmotische Koeffizienten

Die in 5.4 ermittelten korrigierten Massen können zur Bestimmung des osmotischen Koeffizienten in Gleichung 24 eingesetzt werden. Dies ist exemplarisch an der ersten Messung der ersten Lösung gezeigt:

$$f_0 = \frac{\Delta T_{S,exp} \cdot M_B \cdot m_A^k}{k_k \cdot m_B \cdot z} \quad (32)$$

$$f_0(L1) = \frac{1,14 \text{ K} \cdot 329,26 \text{ g mol}^{-1} \cdot 4,8906 \text{ g}}{1,861 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot 0,3544 \text{ g} \cdot 4} \quad (33)$$

$$f_0(L1) = 0,694 \quad (34)$$

Die osmotischen Koeffizienten und deren Durchschnitt sind in folgender Tabelle dargestellt:

Tabelle 9: Übersicht der osmotischen Koeffizienten

Lösung Nr.	Osmotischer Koeffizient f_0			
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Durchschnitt
Lösung 1	0,693	0,707	0,710	0,703
Lösung 2	0,642	0,649	0,652	0,647

6 Fehlerbetrachtung

Da bei der Versuchsdurchführung ein Rechenfehler aufgetreten ist, wurden die gewünschten Molalitäten nicht hergestellt. Stattdessen wurden höhere Mengen des Salzes verwendet, was in einer höheren Salzkonzentration resultiert. Dabei kann bei einer Konzentration von

$$c = \frac{n}{v} = \frac{m}{MV} \quad (35)$$

$$c = \frac{0,7504 \text{ g}}{329,26 \text{ g mol}^{-1} \cdot 5,5255 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,412 \text{ mol l}^{-1} \quad (36)$$

$0,412 \text{ mol l}^{-1}$ (Lösung 2) davon ausgegangen werden, dass die gelösten Ionen wesentlich stärker wechselwirken und die Aktivitätskoeffizienten niedriger sind, als bei den vorgegebenen Molalitäten. Somit sind die zu beobachtenden Effekte stärker aufgetreten, da die Teilchenzahl größer war. Neben diesem Fehler gibt es weiterhin den Effekt der Unterkühlung, welcher verhindert, dass die Gefrierpunkte eindeutig abgelesen werden können. Zur Korrektur wird die empirische Gleichung (26) verwendet.

Die Fehler der einzelnen Messgeräte betragen $u[m] = \pm 0,0001 \text{ g}$ für die verwendete Analysenwaage und $u[T] = \pm 0,01 \text{ K}$ für die Anzeige des verwendeten Thermometers im relevanten Messbereich ($10^\circ\text{C} > T > -10^\circ\text{C}$). Weiterhin ist aufgefallen, dass das verwendete Thermometer eine relativ langsame Aktualisierungsrate der Anzeige zeigt und es so, möglich ist einen älteren Wert abzulesen. Für die angegebenen Wertetabellen wurden die Messwerte aufgeschrieben, nachdem auf einer Stoppuhr jeweils 5 s vergangen sind. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der Fehler der Reaktionszeit $u[t] = \pm 0,5 \text{ s}$ mit zwei multipliziert werden kann, da diese Aufgabe aufgeteilt wurde. Es ergibt sich so einen Gesamtfehler für die Zeit von $u[t_g] = \pm 1 \text{ s}$. Um dem entgegenzuwirken wurde, die Anzeige des Thermometers mit der Kamera eines iPads abgefilmt, mit dem Ziel eine Absicherung für die Korrektheit der Messwerte. Weiterhin war es so möglich, die relevanten Werte im Bereich der Unterkühlung durch ein nachträgliches Ablesen aus den Aufnahmen im Zeitraum von 5 s besser darzustellen. Da das aufgenommene Video eine eigene Zeitangabe besitzt, kann so davon ausgegangen werden, dass die Messwerte des Unterkühlungsbereiches nicht vom Reaktionszeitfehler abhängen, sondern nur von den verwendeten Messgeräten. Diese Bereiche können in den Wertetabellen durch die hohe Messwertdichte erkannt werden.

Des Weiteren führt das Rühren zu einem systematischen Fehler. Das Thermometer kann nicht unendlich schnell gerührt werden, um eine Gleichverteilung der Teilchen und der Temperatur zu garantieren. Wird zu langsam oder nicht gerührt, ist anzunehmen, dass das Reagenzglas wegen des auftretenden Temperaturgradienten von außen nach innen zufriert. Weiterhin sorgt das Kratzen des Thermometers an der Reagenzglaswand dazu, dass mögliche Kristallkeime für das Gefrieren entstehen und so die Unterkühlung weniger ausgeprägt beobachtet werden kann. Dies wird jedoch auch von den entstehenden Clustern im Wasser beeinflusst.

Weiterhin kann aus dem Verlauf der aufgenommenen Kurven abgeleitet werden, dass der Wärmetransfer unterschiedlich stark stattgefunden haben könnte. Dies kann sowohl auf eine unterschiedliche Anfangstemperatur als auch auf die Eintauchtiefe des Reagenzglases in das Kältebad zurückzuführen sein. Weiterhin kann es zu einem Temperaturgradienten im Kältebad kommen, da dies nicht verrührt wird und die Kühlschleife am Boden des Flüssigkeitsbehälters ist. Ein weiterer zu beachtender Faktor ist das Rührverhalten der rührenden Person.

Außerdem werden durch das Entfernen des Thermometers aus einer Lösung die Masse und das Volumen beeinflusst, da das Lösungsmittel weiterhin am Thermometer haftet. Da das Salz im Lösungsmittel verteilt vorliegt, ist davon auszugehen, dass sowohl Lösungsmittel als auch Salz in ähnlichem Maß entfernt werden und sich so die Molalität nicht wesentlich verändert.

7 Diskussion

Wie angenommen ist die Veränderung der Eigenschaften des Lösungsmittels von der Menge des gelösten Stoffes abhängig. Dies lässt sich im Allgemeinen durch das Absinken des chemischen Potentials der Lösung zurückführen. Wird mehr Salz im Lösungsmittel gelöst, so sinkt der Dampfdruck der Mischung ab, bzw. der Siedepunkt erhöht sich und der Gefrierpunkt erniedrigt sich. Dieses Verhalten des Lösungsmittels in Bezug auf den Gefrierpunkt konnte eindeutig bei der Versuchsdurchführung beobachtet werden.

Werden die Graphen der Messwerte betrachtet, wird ersichtlich, dass sich das reine Lösungsmittel während des Gefrierens durch den Anstieg von den hergestellten Lösungen unterscheidet, da die Temperatur konstant ist. Diese Beobachtung resultiert daraus, dass die bei der Kristallisation freiwerdende Gitterenthalpie die Lösung erwärmt und ein Absinken der Temperatur so unterbunden wird. Die hergestellten Lösungen weisen mit Fortschreiten des Ausfrierens einen immer steileren Anstieg auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein Teil des Lösungsmittels auskristallisiert und sich das Salz in der verbleibenden flüssigen Phase konzentriert und die kollegativen Eigenschaften verstärkt auftreten. Es findet daher anders als beim reinen Lösungsmittel kein spontaner Übergang statt, ab welchem die Temperatur wieder geradlinig abnimmt. Stattdessen findet ein Abfallen des Anstieges bis zu einem gewissen Punkt statt. Es ist auch zu berücksichtigen, dass durch weniger Lösungsmittel die Konzentration des Salzes generell steigt und eine Sättigung erreicht werden kann. Wenn die Lösung gesättigt ist, könnten weitere Salzmoleküle nur noch auskristallisieren und den Effekt nicht weiter verstärken.

Die erhaltenen Messwerte sind plausibel und liegen (sofern verfügbar) im zu erwartenden Rahmen der Literaturwerte. Dabei streuen die osmotischen Koeffizienten minimal um den berechneten Mittelwert (maximal $\pm 0,01$ bei Lösung 1). Auch die berechnete kryoskopische Konstante ist mit $1,861 \text{ K kg mol}^{-1}$ im zu erwartenden Rahmen des Literaturwertes ($1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$)⁵. Der beobachtete Gefrierpunkt für Wasser ($-0,04 \text{ °C}/273,09 \text{ K}$) liegt im zu erwartenden Rahmen. Die geringen Abweichungen vom Literaturwert von 0 °C können aus einem höheren Luftdruck oder möglichen Fehlern des Thermometers hervorgehen.

8 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Tabelle 10: Zusammenfassung der berechneten Größen

Größe	Wert
Kryoskopische Konstante von Wasser	$k_k = 1,861 \text{ K kg mol}^{-1}$
Osmotischer Koeffizient der Lösung 1	$f_0 = 0,703$
Osmotischer Koeffizient der Lösung 2	$f_0 = 0,647$

9 Literatur

Notes

¹https://moodle2.uni-leipzig.de/pluginfile.php/2036666/mod_resource/content/22/Versuchsanleitung_V05_SoSe2021_2_Teil1.pdf Zugegriffen am 06.06.2021.

²Kurzlehrbuch Physikalische Chemie. Fünfte Auflage. P. W. Atkins, J. de Paula.

³P.W. Atkins, J. de Paula : Physikalische Chemie, 4. Auflage, Wiley-VCH, 2006; 1104-1111, 165.

⁴https://moodle2.uni-leipzig.de/pluginfile.php/2036666/mod_resource/content/22/Versuchsanleitung_V05_SoSe2021_2_Teil1.pdf Zugegriffen am 06.06.2021

⁵P. W. Atkins, J. de Paula: Kurzlehrbuch Physikalische Chemie. 5. Auflage, Wiley-VHC, 2020; 162

10 Anhang

10.1 Messwerttabellen