

Versuch 9: Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung

1. Theorie und Aufgabenstellung

Theorie und Methode

Lösungen bestehen aus einem Lösungsmittel und dem darin gelösten Stoff. Das Lösemittel weist einen definierten **Dampfdruck** auf, der sich bei Zugabe eines zu lösenden Stoffes erniedrigt. Diese Beeinflussung des Dampfdruckes über dem Lösemittel ist unabhängig von dem Stoff, den man hinzugibt; die Abweichungen vom „reinen“ Dampfdruck hängt nur von der Zahl der gelösten Teilchen (**kolligativer Effekt**) und den Eigenschaften des Lösemittels ab.

Mit der **Dampfdruckerniedrigung** erhöht sich der Siedepunkt und der Gefrierpunkt liegt bei tieferen Temperaturen.

Die Temperaturänderung zwischen Siede- bzw. Gefrierpunkt bei Normalzustand des reinen Lösemittels und derer mit gelöstem Stoff ist aufgrund des kolligativen Effektes proportional zur Molalität (Stoffmenge/ Masse, in mol pro Kilogramm Lösemittel) der Lösung.

Aus dieser Beziehung läßt sich auch erklären, warum Nicht-Elektrolyte bei gleicher Molalität dieselbe Dampfdruckminderung (= **Gefrierpunktserniedrigung**, **Siedepunktserhöhung**) haben, während Elektrolyte je nach Dissoziationsgrad (Maß für die in Lösung gegangenen Ionen) ein vielfaches dieser Änderung.

Durch eine direkte Abhängigkeit der Temperatur von der Molalität b ergibt sich für die **Temperaturänderung** $\Delta T_{G/S}$:

$$\Delta T_{G/S} = K_{kr/eb} \cdot b$$

$K_{kr/eb}$: kryoskopische/ ebullioskopische Konstante (Einheit: $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$)

b : Molalität (Stoffmenge gelöster Teilchen pro kg Lösungsmittel)

Aufgrund dieser mathematisch begründeten Beziehung läßt sich die Dampfdruckerniedrigung für die quantitative Analyse nutzen.

So kann man z.B. mithilfe der kryoskopischen Methode durch Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung (bzw. der ebullioskopischen Methode durch Ermittlung der Siedepunktserhöhung) die **Molmasse** einer gelösten Substanz bestimmen:

$$\Delta T_{G/S} = K_{kr/eb} \cdot \frac{m}{M \cdot m_L} \Leftrightarrow M = K_{kr/eb} \cdot \frac{m}{\Delta T_{G/S} \cdot m_L}$$

$\Delta T_{G/S}$: Gefrierpunktserniedrigung bzw. Siedepunktserhöhung

$K_{kr/eb}$: kryoskopische bzw. ebullioskopische Konstante

m : Masse des gelösten Stoffes

M : Molmasse des gelösten Stoffes

m_L : Masse des Lösungsmittels

Die Bestimmung der Molmasse eines gelösten Stoffes unbekannter Konzentration verläuft analog.

Aufgabenstellung

Mithilfe dreier Teilversuche, in denen

- (1) der Siede- und Gefrierpunkt von Wasser;
 - (2) der Siede- und Gefrierpunkt einer 0,2 M KCl- Lösung;
 - (3) der Siede- und Gefrierpunkt einer KCl- Lösung unbekannter Konzentration
- bestimmt werden, sollen die ebullioskopische und kryoskopische Konstanten und die Konzentration der im dritten Teilversuch verwendeten KCl-Lösung ermittelt werden.

2. Versuchsdurchführung

2.1 *Geräte/ Chemikalien*

100 ml Zweihalskolben, Rückflußkühler, PILZ-Heizhaube, digitales Temperaturmeßgerät mit Temperaturfühler, 25 ml Vollpipette, 25 ml Becherglas, Thermometer, 0,2 M KCl- Lösung, KCl-Lösung unbekannter Konzentration, Siedesteine, NaCl, Eis

2.2 *Durchführung*

Zur Ermittlung der Siedetemperatur werden die jeweiligen Flüssigkeiten in einem Zweihals-Kolben bis zum Sieden erhitzt. Ein Rückflußkühler verhindert dabei das Entweichen des Dampfes aus der Anordnung. Hat sich etwa nach 10 Minuten eine konstante Siedetemperatur eingestellt, notiert man für etwa 8 Minuten alle 30 Sekunden die durch das digitale Meßgerät angezeigten Temperaturwerte, um später den Mittelwert daraus zu bilden.

Bei der Ermittlung der Gefrierpunkte der einzelnen Flüssigkeiten wird die jeweilige Probe in ein Becherglas gegeben, welches in eine Kältemischung aus Eis, Eiswasser und NaCl (ca. -10°C) gehängt ist. Zur gleichmäßigen Temperaturverteilung wird die Probe ständig gerührt. Mit der Zugabe der Flüssigkeit beginnt das Ablesen der Temperatur, welche alle 5 Sekunden notiert wird bis die Probe auf ihre Erstarrungstemperatur heruntergekühlt ist. Dabei ist zu beachten, dass es vor Erreichen des Gefrierpunktes kurzzeitig zu einer Unterkühlung des Systems kommt.

2.3 *Auswertung*

2.3.1 *Siedepunktserhöhung*

Aus den gemessenen Siedepunkten ergeben sich im Mittel folgende Werte:

$$T_{\text{S}}(\text{H}_2\text{O}) = 99,25^{\circ}\text{C} = 372,40 \text{ K}$$

$$T_{\text{S}}(0,2 \text{ M KCl}) = 99,60^{\circ}\text{C} = 372,75 \text{ K}$$

$$T_{\text{S}}(x \text{ M KCl}) = 100,57^{\circ}\text{C} = 373,72 \text{ K}$$

Bestimmung der ebullioskopischen Konstante K_{eb}

Unter der Annahme, dass die Dichte der 0,2 M KCl-Lösung ungefähr der von Wasser bei Raumtemperatur (1 g/cm^3) entspricht, folgt für die Molalität b ein Wert von 0,2 mol/kg.

Da das Salz dissoziiert vorliegt, verdoppelt sich die Molanzahl je Kilogramm Lösemittel. Dementsprechend liegen in der Lösung 0,40 mol Teilchen je kg vor.

Daraus ergibt sich unter Einsetzen der Siedepunktserhöhung von

$\Delta T_S = T_S(0,2 \text{ M KCl}) - T_S(\text{H}_2\text{O}) = 0,35 \text{ K}$ für die ebullioskopische Konstante:

$$K_{eb} = \frac{\Delta T_S}{b} = \frac{0,35 \text{ K}}{0,40 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}} = 0,85 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dieser Wert weicht vom mit $0,51 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ tabellierten Literaturwert¹ mit 71,6% stark ab. Deshalb verwenden wir in den folgenden Berechnungen nicht den experimentell ermittelten, sondern den Literaturwert.

Anmerkung:

Bei einer 0,4 molalen wäßrigen Lösung unter Nutzung der Literaturwerte ergibt sich theoretisch eine Temperaturdifferenz von:

$$\Delta T_S = K_{eb} \cdot b = 0,51 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,40 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,2 \text{ K}$$

Die im Praktikum ermittelte Temperaturdifferenz weicht mit 0,35K deutlich davon ab.

Berechnung der Konzentration der x M KCl

Mit der ebullioskopischen Konstanten von $0,51 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ und einer Temperaturänderung $\Delta T_S = T_S(x \text{ M KCl}) - T_S(\text{H}_2\text{O}) = 1,32 \text{ K}$ liegen in der Lösung 2,58 mol Teilchen je kg vor:

$$b = \frac{\Delta T_S}{K_{eb}} = \frac{1,32 \text{ K} \cdot \text{mol}}{0,51 \text{ K} \cdot \text{kg}} = 2,58 \text{ mol} / \text{kg}$$

Da in der Lösung aufgrund der Dissoziation der KCl-Lösung doppelt so viele Teilchen vorliegen, halbiert man diesen Wert und erhält unter der Annahme, dass die Dichte der KCl-Lösung gleich 1 g/cm^3 gesetzt werden kann, eine Konzentration der x M KCl-Lösung von: $2,58 \text{ mol/kg} : 2 = 1,29 \text{ mol/l}$.

Würde man anstelle des Literaturwertes mit der experimentell ermittelten ebullioskopischen Konstanten von $0,85 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ rechnen, so ergäbe sich eine Konzentration der x M KCl-Lösung von $0,75 \text{ mol/l}$. Eine Fehlerfortpflanzung wäre also unvermeidbar.

2.3.2 Gefrierpunktserniedrigung

Aus den gemessenen Gefrierpunkten ergeben sich im Mittel folgende Werte:

$$T_G(\text{H}_2\text{O}) = -0,88^\circ\text{C} = 272,27 \text{ K}$$

$$T_G(0,2 \text{ M KCl}) = -1,62^\circ\text{C} = 271,53 \text{ K}$$

$$T_G(x \text{ M KCl}) = -5,44^\circ\text{C} = 267,71 \text{ K}$$

¹ Atkins, P.W.: „Physikalische Chemie“, 2.Aufl. Weinheim: VCH 81996, S.1044

Bestimmung der kryoskopischen Konstante K_{kr}

Die Berechnung der kryoskopischen Konstanten K_{kr} erfolgt analog zu der in 2.3.1 beschriebenen Berechnung der ebullioskopischen Konstanten K_{eb} .

Somit ergibt sich bei einer Teilchenanzahl von 0,40 mol/kg und einer Temperaturdifferenz ΔT_G von 0,74 K:

$$K_{kr} = 1,85 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dieser Wert weicht nur um 0,5% vom mit $1,86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ tabellierten Literaturwert² ab.

Anmerkung:

Bei einer 0,4 molalen wäßrigen Lösung unter Nutzung der Literaturwerte ergibt sich theoretisch eine Temperaturdifferenz von:

$$\Delta T_G = K_{kr} \cdot b = 1,86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,40 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,74 \text{ K}$$

Die im Praktikum ermittelte Temperaturdifferenz entspricht demnach genau dem theoretisch zu erwartenden Wert.

(Die geringfügige Abweichung in obiger Rechnung ist auf Rundungsfehler zurückzuführen.)

Berechnung der Konzentration der x M KCl

Für die Konzentration der x M KCl-Lösung ergibt sich bei einer Temperaturänderung ΔT_G von 4,56 K und einer annähernden Dichte von 1 g/cm^3 :

$$b = \frac{\Delta T_G}{K_{kr}} = \frac{4,56 \text{ K} \cdot \text{mol}}{1,85 \text{ K} \cdot \text{kg}} = 2,46 \text{ mol} / \text{kg} \Leftrightarrow c = 1,23 \text{ mol} / \text{l}$$

Die Konzentration der x M KCl-Lösung beträgt nach dieser Rechnung 1,23 mol/l.

2.3.3 Diskussion der Meßergebnisse und Fehlerbetrachtung

Grundsätzlich wird bei einer Betrachtung der beiden Methoden deutlich, dass es sich bei der kryoskopischen Methode um die genauere handelt. Aus den hier gemessenen Werten errechnen sich sinnvolle Werte für die entsprechende Konstante (Der experimentell ermittelte Wert weicht nur um 0,5% ab.) und somit auch eine Konzentration der x M KCl-Lösung, die dem tatsächlichen Wert nahe kommt.

Die großen Abweichungen (71,6%) bei der Ermittlung der ebullioskopischen Konstanten lassen aufgrund von Fehlerfortpflanzung keine sinnvolle Ermittlung der tatsächlichen Konzentration der unbekanntes KCl-Lösung zu.

Begründung für eine so große Abweichung vom Literaturwert könnten eine nicht vollständig geschlossene Apparatur, Verunreinigungen und ein nicht gleichmäßiges Eintauchen des Temperaturfühlers in die siedende Lösung sein.

Fazit: Die Methode der Gefrierpunktserniedrigung ist allein aufgrund einer größeren Temperaturänderung ΔT genauer und liefert bei der Auswertung dementsprechend Ergebnisse, die den tatsächlichen Werten sehr nahe liegen.

3. Phasendiagramm

Das Phasendiagramm des Wassers ist ein **Druck-Temperatur-Diagramm**, aus dem man die Bedingungen ersehen kann, unter denen Wasser fest, flüssig oder gasförmig ist.

² ebd., S. 1044

Im Beispiel Wasser handelt es sich um ein *Ein-Komponenten-System*, d.h. es zeigt nur das Verhalten von Wasser in Abwesenheit anderer Stoffe.

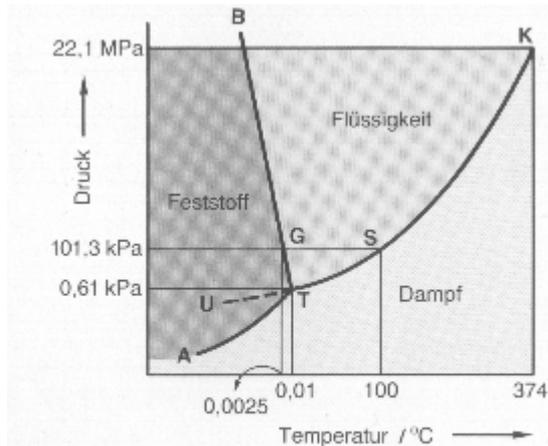


Abb. 11.11
Phasendiagramm des Wassers (nicht maßstabsgetreu)

Die Kurve TK ist die *Dampfdruckkurve des flüssigen Wassers*. Sie endet am kritischen Punkt K (In diesem Punkt liegen zwei Aggregatzustände nebeneinander vor, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften nicht mehr unterscheiden.). Die Kurve AT stellt die *Dampfdruckkurve von Eis* dar, die Gerade BT die sogenannte *Schmelzkurve*. Die drei Kurven schneiden sich im Punkt T, dem *Tripelpunkt*.

Aus dem Diagramm läßt sich ablesen, unter welchen Temperatur-Druck-Bedingungen welche Phase existieren kann. Dabei legen Temperatur und Druck einen Punkt im Diagramm fest. Liegt der Punkt in einem der Felder „Feststoff“, „Flüssigkeit“ oder „Dampf“ so existiert nur die entsprechende Phase.

Befindet sich der Punkt auf einer Kurve, so liegen die zwei Phasen im Gleichgewicht nebeneinander vor, deren Felder von der Kurve abgegrenzt werden.

Unter den Bedingungen des Tripelpunktes (0,01 °C und 6,11 mbar) existieren alle drei Aggregatzustände im Gleichgewicht nebeneinander.

Die negative Steigung der Schmelzkurve TB zeigt, dass der Schmelzpunkt bei steigendem Druck sinkt.

Außerdem zeigt die Neigung der Kurve an, dass sich Wasser beim Gefrieren ausdehnt. Eine Druckerhöhung würde sich dieser Ausdehnung entgegensetzen. Dementsprechend sinkt der Gefrierpunkt bei Druckerhöhung.

Beim Siedepunkt einer Flüssigkeit ist der Dampfdruck gleich dem Atmosphärendruck.

Da die Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes einen niedrigeren Dampfdruck als das reine Lösungsmittel hat, muß ihr Siedepunkt so weit erhöht liegen, dass der Dampfdruck den Wert des Atmosphärendrucks erreicht.

Die Dampfdruckkurve der Lösung liegt somit unterhalb der des reinen Lösungsmittels.

Aufgrund dessen schneidet sie die Dampfdruckkurve des festen Lösungsmittels bei einer niedrigeren Temperatur. Der Gefrierpunkt der Lösung ist demnach niedriger als der des reinen Lösungsmittels.

Die Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung ist dabei proportional zur Konzentration der Lösung.³

³ vgl. Mortimer, C.E.: Chemie: d. Basiswissen d. Chemie; mit Übungsaufgaben / von Charles E. Mortimer. Übers. U. bearb. Von Ulrich Müller. - 5., völlig Neubearb. u. erw. Aufl. - Stuttgart; New York: Thieme, 1987