

Hochschule Emden / Leer	Physikalische Chemie Praktikum	Vers.Nr. 17 Jan. 2019
Mischphasenthermodynamik: Gefrierpunktserniedrigung Molmassenbestimmung		

### Allgemeine Grundlagen

#### a) *Reine Stoffe*

Bei reinen Stoffen ist der **Gefrierpunkt = Schmelzpunkt**. Das ist die Temperatur, bei der die feste und flüssige Phase im Gleichgewicht stehen. Bei reinen Stoffen spielt es keine Rolle, ob man von der flüssigen oder der festen Phase her zum Gleichgewicht gelangt.

#### b) *Mehrkomponenten Systeme*

Bei Zwei- und Mehr-Komponentensystemen ist bei einer gegebenen Zusammensetzung **Gefrierpunkt  $\neq$  Schmelzpunkt**. Daher muss man zwischen Gefriervorgang und Schmelzvorgang unterscheiden. Das Schmelz- bzw. Gefrierverhalten beliebiger Mischungen von Feststoffen hängt ab von der Zusammensetzung, den Wechselwirkungen zwischen den Substanzen und ist meist so komplex, dass es rechnerisch nicht gelöst werden kann. Es wird im allgemeinen experimentell mit Schmelzdiagrammen untersucht.

#### c) *Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen*

Ein spezieller Fall sind Zweikomponentensysteme, bei denen eine Komponente nur in geringer Konzentration vorliegt. In einem solchen System geht man vom Gefrierpunkt der reinen Hauptkomponente aus und misst den Gefrierpunkt nach der Zugabe von kleinen Mengen eines zweiten Stoffes. Dabei stellt man fest, dass der Gefrierpunkt der Mischungen niedriger ist, als der Gefrierpunkt des reinen Stoffes. Man spricht dann von einer Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T_{\text{Schmp}}$ .

Liegt die zweite Komponente **i** in geringer Konzentration vor, dann ist es unter ganz bestimmten Voraussetzungen möglich, die Gefrierpunktserniedrigung ( $\Delta T_{\text{Schmp}}$ ) in Funktion des Molenbruchs zu berechnen.

Umgekehrt erlaubt dann die Messung von  $\Delta T_{\text{Schmp}}$  den Molenbruch zu bestimmen. Bei bekannter Einwaage des Stoffes **i** kann dann daraus dessen Molmasse **M<sub>i</sub>** berechnet werden.

Voraussetzungen, die erfüllt sein müssen:

1. In einem gegebenen Lösungsmittel ist nur wenig von dem Stoff gelöst und es liegt eine ideal verdünnte Lösung vor
2. beim Gefrieren kristallisiert nur reines Lösungsmittel aus, d.h. der Stoff wird von der festen Phase nicht aufgenommen.

Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, dann hängt die Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T_{\text{Schmp}}$  nur vom Molenbruch des gelösten Stoffes  $x_i$  ab.

Für die Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T$  gilt:

$$\Delta T = \frac{x_i \cdot R \cdot T^{*2}}{\Delta \bar{H}_{Schm}} \quad (1)$$

Für stark verdünnte Lösungen ist  $x_i \approx b_i \cdot M_{Lsgm}$ .

Die Molalität  $b_i$  ist definiert als Quotient aus der Stoffmenge  $n_i$  des zu betrachtenden gelösten Stoffes  $i$  und der Masse  $m_{Lsgm}$  des Lösungsmittels.

$$b_i = \frac{n_i}{m_{Lsgm}} = \frac{m_i/M_i}{m_{Lsgm}} = \frac{m_i}{m_{Lsgm} \cdot M_i} \quad (2)$$

Somit ergibt sich

$$\Delta T = \frac{b_i \cdot M_{Lsgm} \cdot R \cdot T^{*2}}{\Delta \bar{H}_{Schm}} = b_i \cdot E_0 \quad (3)$$

Aus der Molalität  $b_i$  kann die molare Masse  $M_i$  bestimmt werden.  $E_0$  bezeichnet man als "kryoskopische Konstante". Sie hängt nur von Eigenschaften des Lösungsmittels ab. Die in der Literatur angegebenen Zahlenwerte für  $E_0$  beziehen sich auf die Extrapolation für ideal verdünnte Lösungen.

Einige Zahlenwerte:

	$T^* / K$ ( $^{\circ}C$ )	$\Delta \bar{H}_{Schm} / J \text{ mol}^{-1}$	$M / g \text{ mol}^{-1}$	$E_0 / K \text{ kg mol}^{-1}$
H <sub>2</sub> O	273,15 (0,0)	6010	18,02	-1,86
Benzol	278,65 (5,5)	9928	78,11	-5,08
Cyclohexan	279,87 (6,72)	2732	84,16	-20,2
Campher (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O)	452,7 (179,6)	6534	152,23	-39,7

$E_0$  ist groß für Lösungsmittel mit einer hohen Schmelztemperatur und einer niedrigen spezifischen Schmelzenthalpie. Beides ist beim Campher erfüllt, was ihn zusammen mit seinem guten Lösungsvermögen für die meisten organischen Verbindungen zur geeigneten Substanz für Molmassenbestimmungen mit Mikromengen in Schmelzpunktkapillaren macht. Beim Benzol und beim Wasser hingegen ist  $E_0$  klein, weil vor allem  $\Delta \bar{H}_{Schm}$  groß ist. Will man daher Molmassen in diesen Lösungsmitteln bestimmen, so muss man  $\Delta T$  sehr genau messen, wozu ein Beckmann-Thermometer oder ein entsprechendes elektronisches Thermometer verwendet wird.

Bei der Molmassenbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ist darauf zu achten, dass die Voraussetzungen, die bei der Herleitung (Gl. (3)) gemacht worden sind, beim Versuch eingehalten werden; insbesondere darauf, dass

- Kristalle des reinen Lösungsmittels und keine Mischkristalle ausgeschieden werden;
- am Gefrierpunkt in der Lösung die aus der Einwaage berechnete Konzentration herrscht, d.h. also, dass die Lösung durch das Ausscheiden von festem Lösungsmittel nicht merklich an diesem verarmt;
- die Konzentration an Gelöstem hinreichend klein ist. Sie darf auf keinem Fall größer sein als diejenige, bei der die kryoskopische Konstante  $E_0$  mit einer bekannten Substanz ermittelt wurde;
- die Abkühlung langsam genug erfolgt, damit eine Einstellung des Gleichgewichts gewährleistet ist.

Zur Bestimmung kleiner Temperaturdifferenzen, wie sie bei der Gefrierpunktserniedrigung

in Wasser oder Benzol auftreten, wird ein elektronisches Thermistor-Thermometer mit einer Auflösung von  $1/100^{\circ}\text{C}$  verwendet.

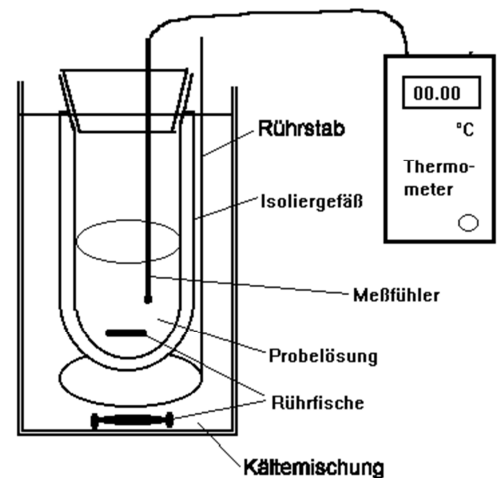
### Aufgabenstellung

Es ist die Molmasse einer unbekannt Substanz aus der Gefrierpunktserniedrigung zu bestimmen.

### Versuchsausführung

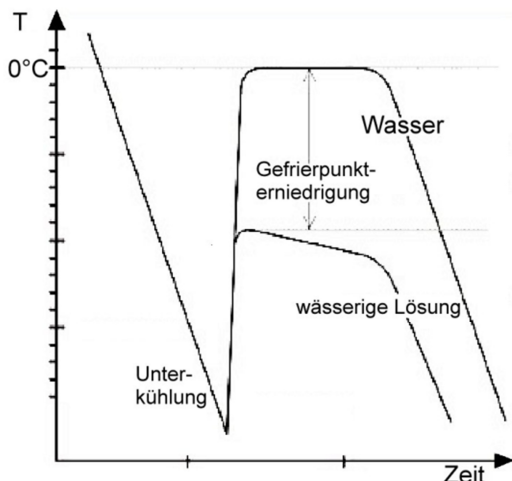
Die Schliffapparatur wird mit etwa 50 ml reinem Wasser gefüllt. Man senkt die Apparatur in ein Kältebad aus Eis und flüssigem Stickstoff. Die Temperatur dieser Kältemischung sollte ca.  $-30^{\circ}\text{C}$  bis  $-40^{\circ}\text{C}$  betragen.

Man nimmt dann unter ständigem Rühren (Magnetrührer ca. 160 U/min) die Temperatur-Zeit-Kurve auf (ab  $3^{\circ}\text{C}$  Werte protokollieren / alle 30 s). Die Temperatur sinkt zunächst bis unter den Gefrierpunkt des Lösungsmittels ab (Unterkühlung), und steigt beim Ausscheiden der ersten Kristalle sprunghaft auf den Gefrierpunkt des Lösungsmittels. Die Temperatur wird noch einige Minuten weiter aufgezeichnet. Aus diesen Daten wird der genaue Schmelzpunkt des Lösungsmittels im Zusammenhang mit dem verwendeten Thermometer ersichtlich.



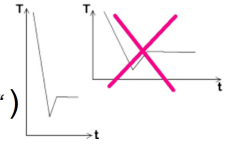
Man entfernt dann die Apparatur aus dem Kältebad und wartet ab, bis sich das Lösungsmittel wieder verflüssigt hat. Die Apparatur wird entleert, sauber ausgewaschen und sorgfältig getrocknet.

Für die Untersuchung der Substanz, deren Molekulargewicht bestimmt werden soll, wird in einen Jodzahlkolben jeweils etwa 500 mg Substanz auf 0.1 mg genau mit einer Analysenwaage eingewogen und mit einer sauberen Pipette exakt 50 ml destilliertes Wasser einpipettiert. Der Kolben wird gründlich geschüttelt bis die Substanz vollständig aufgelöst ist. Um Zeit zu sparen, kann die Lösung in einem Eisbad auf etwa  $5 - 10^{\circ}\text{C}$  vorgekühlt werden. Dann wird die Abkühlkurve der Lösung inkl. Schmelzvorgang, wie oben für Wasser beschrieben, aufgenommen. Zur Kontrolle wird die Messung 2 weitere Male mit neuen Lösungen wiederholt. Es sind also insgesamt 4 Abkühlkurven (1x Wasser, 3 x wässrige Lösung) zu messen.



Für gute Ergebnisse ist sehr präzises Arbeiten erforderlich.

## Auswertung



1. Zeichnen Sie die Abkühlkurven ( $T = f(t)$ , bitte hochkant = „T längere Papierseite“)
2. Ermitteln Sie die jeweiligen Schmelzpunkte
3. Berechnen Sie die Schmelzpunkterniedrigung der Lösungen und daraus das jeweilige Molekulargewicht  $M$ .
4. Bilden Sie den Mittelwert und die Standardabweichung des Mittelwertes von  $M$  (s.u.)
5. Vergleichen Sie Ihren Wert mit dem tatsächlichen Molgewicht.
6. Laden Sie die Auswertung (Excel) in Moodle hoch.

## Zubehör

- |   |  |                               |
|---|--|-------------------------------|
| 1 | Digitalthermometer                           | Kühlbox                       |
| 1 | Becher mit Isolierung                        | Eis                           |
| 1 | Kältethermometer                             | flüssiger Stickstoff in Dewar |
| 1 | Stoppuhr                                     |                               |
| 1 | Magnetrührer mit Rührfisch                   |                               |
| 3 | Jodzahlkolben (Erlenmeyerkolben mit Schliff) |                               |

T in °C	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ in g/cm <sup>3</sup>	T in °C	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ in g/cm <sup>3</sup>
10	0,9997	20	0,9982
11	0,9996	21	0,99799
12	0,9995	22	0,99777
13	0,99938	23	0,99754
14	0,99924	24	0,99729
15	0,9991	25	0,99704
16	0,99894	26	0,99678
17	0,99877	27	0,99651
18	0,99859	28	0,99623
19	0,9984	29	0,99594
20	0,9982	30	0,99564

Standardabweichung des Mittelwertes

$$\Delta M = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{M} - M_i)^2}{n(n-1)}}$$