

Versuch T 5 Kryoskopische Molmassenbestimmung

Aufgabenstellung:

Molmassenbestimmung einer in Wasser unlöslichen Substanz

Grundlagen:

Durch Zugabe des festen Stoffes zum Lösungsmittel erreicht die Lösung eine höhere Entropie und damit wird der Dampfdruck erniedrigt. Das System hat nicht mehr das selbe große Bestreben in die Gasphase überzugehen als zuvor, weil die Entropie erhöht wurde, was energetisch günstiger ist. Damit wird der Siedepunkt erhöht und der Gefrierpunkt erniedrigt. In ideal verdünnten Lösungen sind die Gefrierpunktserniedrigung und die Siedetemperaturerhöhung der Molalität des gelösten Stoffes proportional. Als kolligative Eigenschaften bilden die Gefrierpunktserniedrigung, Siedetemperaturerhöhung, Dampfdruckerniedrigung und osmotischer Druck eine Einheit, welche nur von der Zahl aller gelösten Teilchen abhängt und nicht von deren Art.

Für die im Versuch verwendete kryoskopische Bestimmung bestehen folgende Zusammenhänge:

	ΔT_F ... Gefrierpunktserhöhung
	T_{F^*} ... Gefrierpunkt des Lösungsmittels
	T_F ... Gefrierpunkt der Lösung
$\Delta T_F = T_{F^*} - T_F = K_K \cdot \gamma_B$	K_K ... molare Gefrierpunktserniedrigung/ kryoskopische Konstante; $K_K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86\text{K} \cdot \text{kg/mol}$
	γ_B ... Molalität des gelösten Stoffes
$\gamma_B = \frac{n_B}{M_A} = \frac{m_B}{M_B \cdot m_A} \Rightarrow M_B = \frac{K_K \cdot m_B}{\Delta T_F \cdot m_A}$	m_B ... Masse des gelösten Stoffes
	M_B ... molare Masse des gelösten Stoffes
	m_A ... Masse des Lösungsmittels

Die Gefrierpunktserniedrigung ist proportional zu der Teilchenzahl des gelösten Stoffes, deswegen muss im Falle gelöster Elektrolyte der **Van't Hoff'sche** Koeffizient i (aus Anhang ersichtlich) beachtet werden. Der Koeffizient berücksichtigt die tatsächliche Anzahl vorhandener Teilchen, welche durch elektrolytische Dissoziation und interionischen Wechselwirkungen vorhanden ist. Damit entsteht die folgenden Gleichung:

$$\Delta T_F = i \cdot K_K \cdot \gamma_B = K_K \cdot \gamma_B'$$

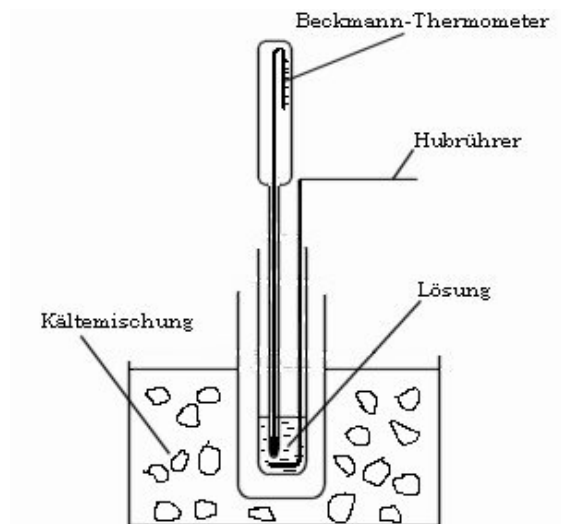
wobei die scheinbare Molalität γ_B' im Versuch gemessen wird, welche sich aus dieser Beziehung ergibt: $\gamma_B' = \gamma_B \cdot i$

Im Versuch tritt zuerst eine Unterkühlung auf, welche im folgenden erklärt werden soll. In der Lösung treten vorwiegend kleine Teilchen auf, welche nicht die Kraft besitzen weitere Teilchen an sich anzulagern um eine kristalline Struktur zu bilden beim Abkühlen. Am tiefsten Punkt der Unterkühlung hat dieses Teilchen die Kraft gefunden weitere Teilchen an sich anzulagern. Danach nimmt die Temperatur wieder zu, weil Umwandlungswärme frei wird. Weil die Umwandlungswärme die Abkühlung der Lösung irgendwann nicht mehr kompensieren kann, entsteht eine Konstante (beim Lösungsmittel). Bei der Lösung entsteht

keine Konstante, weil der zugegebene Stoff nicht mit dem Wasser auskristallisiert wird, dadurch steht immer weniger Wasser zur Verfügung mit welchem der zugegebene Stoff in Lösung gehen kann. Dadurch steigt die Konzentration und damit die Ionenstärke.

Durchführung:

- Reagenzglas mit Lösungsmittel, Rührer und Beckmann Thermometer in ein größeres Glas mit Luftraum zwischen beiden Gläsern
- dies in eine Kältemischung aus Eis und techn. NaCl (wie in Abb.)



[Kryoskopieapparatur nach Beckmann]

- die Kältemischung wird bei -7°C gehalten
- es wird eine genaue Masse von Wasser (Lösungsmittel) in das innere Reagenzglas gegeben und ständig gerührt
- mittels Beckmann- Thermometer wird die Temperatur mit der Zeit gemessen und dann in einem Diagramm aufgetragen
- dieses wird mit den Lösungen wiederholt
- die Lösungen sollten aus 0,3 und 0,5g festem Stoff und je 25g Wasser bestehen

Berechnungen:

Werte für die Temperaturänderung aus den beigelegten Diagrammen entnommen.

$$K_K = 1,86\text{K} \cdot \text{kg/mol}$$

$$\text{Masse Wasser: } m_A = 25\text{g}$$

$$\text{Masse Probe: } m_{B1} = 0,3\text{g}$$

$$m_{B2} = 0,5\text{g}$$

$$T_{F^*} = -1,85\text{K}$$

$$T_{F1} = -2,33\text{K}$$

$$T_{F2} = -2,635\text{K}$$

$$\Delta T_1 = -1,85\text{K} - (-2,33)\text{K} = 0,48\text{K}$$

$$\Delta T_2 = -1,85\text{K} - (-2,635)\text{K} = 0,785\text{K}$$

Berechnung von Van't Hoff'schen Koeffizienten:

$$\gamma_{B1} = \frac{\Delta T_1}{K_K} = \frac{0,48\text{K}}{1,86\text{K} \cdot \text{kg/mol}} = 0,26\text{mol/kg} \Rightarrow i_1 = 1,888 \quad (\text{aus geg. Diagramm})$$

$$\gamma_{B2}' = \frac{\Delta T_2}{K_K} = \frac{0,785K}{1,86K \cdot kg/mol} = 0,42 mol/kg \Rightarrow i_2 = 1,865 \quad (\text{aus geg. Diagramm})$$

Molmassenberechnung:

$$M_{B1} = \frac{K_K \cdot i_1 \cdot m_{B1}}{m_A \cdot \Delta T_1} = \frac{1,86K \cdot kg/mol \cdot 1,88 \cdot 0,3g}{25g \cdot 0,48K} = 87,42g/mol$$

$$M_{B2} = \frac{K_K \cdot i_2 \cdot m_{B2}}{m_A \cdot \Delta T_2} = \frac{1,86K \cdot kg/mol \cdot 1,865 \cdot 0,5g}{25g \cdot 0,785K} = 88,38g/mol$$

$$M_B = \frac{M_{B1} + M_{B2}}{2} = \frac{(87,42 + 88,38)g/mol}{2} = 87,9g/mol$$

Ergebnis- und Fehlerdiskussion:

Fehler, der durch Unterkühlung entstand:

$$\Delta T_{U1} = T_{F1} - T_{U1} = -2,33K - (-3,62)K = 1,29K$$

$$\Delta T_{U2} = T_{F2} - T_{U2} = -2,635K - (-4,4)K = 1,765K$$

$$m_A \cdot \Delta T_U \cdot C_P = m_A' \cdot \Delta_F H \quad \begin{array}{l} \Delta_F H (H_2O) = 6,008 kJ/mol \\ C_P (H_2O) = 75,291 J/(Kmol) \end{array}$$

$$m_{A1}' = \frac{m_A \cdot \Delta T_{U1} \cdot C_P}{\Delta_F H} = \frac{25g \cdot 1,29K \cdot 75,291 J/(Kmol)}{6,008 kJ/mol} = 0,40g$$

$$m_{A2}' = \frac{m_A \cdot \Delta T_{U2} \cdot C_P}{\Delta_F H} = \frac{25g \cdot 1,765K \cdot 75,291 J/(Kmol)}{6,008 kJ/mol} = 0,55g$$

$$M_{B1} = \frac{K_K \cdot i_1 \cdot m_{B1}}{(m_A - m_{A1}') \cdot \Delta T_1} = \frac{1,86K \cdot kg/mol \cdot 1,88 \cdot 0,3g}{(25g - 0,4g) \cdot 0,48K} = 88,84g/mol$$

$$\Delta M_{B1} = 1,42 g/mol$$

$$M_{B2} = \frac{K_K \cdot i_2 \cdot m_{B2}}{(m_A - m_{A2}') \cdot \Delta T_2} = \frac{1,86K \cdot kg/mol \cdot 1,865 \cdot 0,5g}{(25g - 0,55g) \cdot 0,785K} = 90,37g/mol$$

$$\Delta M_{B2} = 1,99g/mol$$

$$\Rightarrow \Delta M_B = 1,705g/mol \quad M_B = (87,90 \pm 1,71)g/mol$$

Fehlerbetrachtung:

Weiter zu berücksichtigende Fehler sind Ablesefehler am Beckmann- Thermometer, begrenzte Genauigkeit beim Ablesen im Diagramm oder der systematische Wägefehler. Außerdem ist der Fehler zu beachten, welcher durch die Reibung des Hubrührers entsteht.

Ansonsten wurde der berechnete Fehler durch die Ansage beim Assistenten bestätigt, welcher unseren berechneten Wert für ziemlich genau hielt.