

Versuch Nr. 2

Gefrierpunktserniedrigung

Praktikum der physikalischen Chemie der Universität Würzburg
unter der Leitung von Dr. Roland Colditz im Zeitraum 01.03-21.03.10

Würzburg den 04.03.10

Gruppe: E4

Matknr.: Michael Brunk

Yannick Giernat

Simon Knieps

Assistent:

Dominik Dolles

Michael Meier

Aufgabenstellung:

1. Bestimmen Sie die Gefrierpunkterniedrigung einer bekannten und einer unbekanntes Substanz.
2. Berechnen Sie deren Molekulargewichts.

Theorie:

Gefrierpunkt:

Gefrierpunkt ist der Temperaturpunkt, an dem eine flüssige Substanz in ihren festen Aggregatzustand übergeht unter einem Druck von 1,013 bar.

Gefrierpunkterniedrigung (ΔT):

Die Gefrierpunkterniedrigung ist infolge dessen das Herabsetzen des Gefrierpunktes eines Lösungsmittels, durch das Lösen eines Stoffes in dem Lösungsmittel. Diese Senkung des Gefrierpunktes ist proportional abhängig von der Molalität des gelösten Stoffes basierend auf einem lösungsmittelspezifischen Wert E_n . Dieser Effekt basiert auf der Erniedrigung des chemischen Potentials μ des Lösungsmittels.

$$E_n = R \frac{T_g^2}{L_s} \text{ in } \frac{K \cdot kg}{mol} \text{ Wert von Wasser } 1,86 \frac{K \cdot kg}{mol}$$

n = Molalität des gelösten Stoffes $\frac{mol}{kg}$

R = Gaskonstante $8,314472 \frac{J}{K \cdot mol}$

T_g = Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels in K

L_s = spezifische Schmelzwärme des Lösungsmittels in $\frac{J}{kg}$

Diese Beziehung ist nur für stark verdünnte Lösungen ($c < 0,1 \frac{mol}{L}$) gültig.

$$\Rightarrow \Delta T = E_n \cdot n$$

Praktische Anwendung:

Herleitung der Gefrierpunkterniedrigungsformel:

Im Falle eines chemischen Gleichgewichts zwischen einem Lösungsmittel (LM) und eines gelösten Stoffes (G) gilt:

$$\mu_{LM,l} = \mu_{LM,s} \text{ und folglich } d\mu_{LM,l} = d\mu_{LM,s}$$

Stellt man aus dieser Gleichung nun die totalen Differentiale auf und beachtet hierbei, dass bei konstantem Druck gemessen wird, erhält man folgende Gleichung:

$$(S_{LM,l} - S_{LM,s}) dT = R \cdot T \cdot d \ln x_{LM}$$

$S_{LM,l/s}$ = Entropie des Lösungsmittels in flüssiger (l)/ fester (s) Phase

T = Temperatur in K

x_{LM} = Molenbruch des Lösungsmittels

Durch eine weitere clevere Umformung und das Ersetzen von $(S_{LM,l} - S_{LM,s})$

durch $\frac{\Delta H}{T}$ erhält man:

$$d \ln x_{LM} = \frac{\Delta H \cdot dT}{T^2 \cdot R}$$

Durch die Integration mit den Grenzwerten der Schmelzpunkte des reinen Lösungsmittels T_{LM}^0 und des Schmelzpunkts der Lösung T_l erhält man:

$$d \ln x_{LM} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{LM}^0} - \frac{1}{T_l} \right)$$

Unter der Bedingung, dass:

$$x_{LM} = 1 - x_G$$

$$\lim_{x_G \rightarrow 0} \ln(1 - x_G) = -x_G$$

$$T_{LM}^0 \cdot T_l \approx (T_{LM}^0)^2$$

Schließlich ist unsere Gefrierpunktserniedrigungsformel:

$$\Delta T = (T_{LM}^0 - T_l) = \frac{R(T_{LM}^0)^2 \cdot x_G}{\Delta H}$$

Berechnung des Molekulargewichts eines gelösten Stoffes:

Durch die folgende Annäherungsformel

$$x_G = \frac{n_G}{n_G + n_{LM}} \approx \frac{n_G}{n_{LM}} = \frac{m_G \cdot M_{LM}}{m_{LM} \cdot M_G}$$

ist es möglich, das Molekulargewicht des gelösten Stoffes M_G aus der Gefrierpunktserniedrigung zu bestimmen.

$$M_G = \frac{R \cdot (T_{LM}^0)^2 \cdot M_{LM}}{\Delta H} \cdot \frac{m_G}{\Delta T \cdot m_{LM}} = \frac{K_k \cdot m_G}{\Delta T \cdot m_{LM}}$$

K_k = kryoskopische Konstante (E_n)

Grundlagen des Versuchs:

Kolligative Eigenschaften:

Eigenschaften, die nur von der Stoffmenge abhängig sind.

Raoult'sche Gesetz:

Das Raoult'sche Gesetz beschreibt die Dampfdruckerniedrigung in Abhängigkeit der Menge des Lösungsmittels. Dies bedeutet im Umkehrschluss, auch eine direkte Abhängigkeit von der gelösten Stoffmenge. Dampfdruckerniedrigung hängt nur von der Menge des gelösten

Stoffes ab, ist also kolligativ.

$$p_L = x_A \cdot p_A \quad \text{mit} \quad x_A + x_B = 1$$

Daraus folgt:

$$\frac{p_L - p_A}{p_A} = -x_B = -\frac{n_B}{n_A + n_B} \ll 1$$

p_L = Dampfdruck der Lösung

p_A = Dampfdruck des reinen Lösungsmittels

x_A = Mengenanteil des Lösungsmittels

x_B = Mengenanteil des gelösten Stoffes

n_A = Stoffmenge des Lösungsmittels

n_B = Stoffmenge des gelösten Stoffes

Henry'sches Gesetz:

Beschreibt das Löslichkeitsverhalten von einem Gas in einer Flüssigkeit.

Das Henry'sche Gesetz gilt nur in verdünnten Lösungen und bei einem Druck von maximal 5 bar.

$$p = k_{H,pc} \cdot c_1$$

p = Partialdruck/ Dampfdruck

$k_{H,pc}$ = Henrykonstante (Gas)

c_1 = Konzentration in der Lösung

chemisches Potenzial (μ):

Ein chemisches Potenzial ist die Fähigkeit eines Stoffes:

1. mit anderen Stoffen zu reagieren
2. einen Phasenübergang zu durchlaufen
3. zu diffundieren

Gibbsche Phasengesetz:

In einem thermodynamischen Gleichgewicht können nicht beliebig viele Phasen in einem System koexistieren. Die möglichen Phasen können durch Freiheitsgrade bestimmt werden. Der Freiheitsgrad gibt an, wie viele Zustandsgrößen sich ändern können, ohne dass das Gleichgewicht der Phasen verändert wird.

$$f = 2 + k - p$$

f = Anzahl der Freiheitsgrade

k = Anzahl der Komponenten

p = Anzahl der Phasen

Siedepunktserhöhung:

Ist die Erhöhung des Siedepunktes eines Lösungsmittels durch die Zugabe eines Stoffes.

$$\Delta T_{sdp} = K_e \cdot b = K \cdot n$$

ΔT_{sdp} = Siedepunktserhöhung

K_e = ebullioskopische Konstante des Lösungsmittels in $\frac{K \cdot kg}{mol}$

b = Molalität des gelösten Stoffes

K = molare Siedepunktserhöhung

n = Stoffmenge

Schmelzpunkt:

Die Temperatur ab der ein fester Stoff in seinen flüssigen Aggregatzustand wechselt.

Tripelpunkt bzw. Dreiphasenpunkt:

Ein Zeitpunkt in einem System, an dem alle drei Phasen einer Substanz koexistieren, abhängig von Druck und Temperatur.

Phasendiagramm:

Zustandsdiagramm Bsp.: Wasser

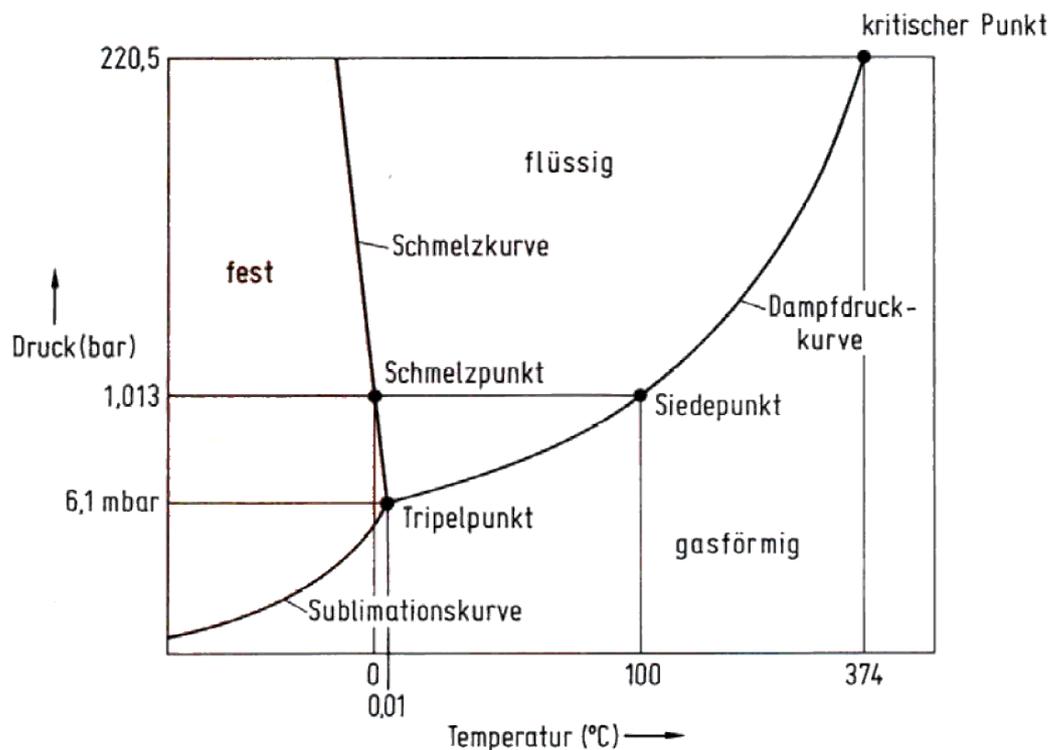


Abbildung 1: (Quelle: <http://chemie.fb2.fh-frankfurt.de/ACH-Vorlesung/Images/41-Zustandsdiagr-h2o.gif>)

Molarität c:

Stoffmengenkonzentration $\frac{mol}{m^3}$

Molalität b:

Stoffmenge gelöst in kg Lösungsmittel $\frac{mol}{kg}$

Unterkühlung einer Lösung:

Das Unterschreiten des eigentlichen Gefrierpunkts durch den Gebrauch eines Additivs im Lösungsmittel, ohne Phasenwechsel zur soliden Form.

Kältemischung:

Eine Lösung die Kälte erzeugt, indem:

1. die Reaktion endotherm ist
2. ein Phasenübergang stattfindet
3. ein Additiv zugefügt wird, welches in einer Gefrierpunktserniedrigung resultiert

Verwendete Chemikalien:

Quecksilber:

R 26 Sehr giftig beim Einatmen

R 48/23 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen

R 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben

R 61 Kann das Kind im Mutterleib schädigen

S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen

S 53 Exposition vermeiden

S 60 Dieses Produkt und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen

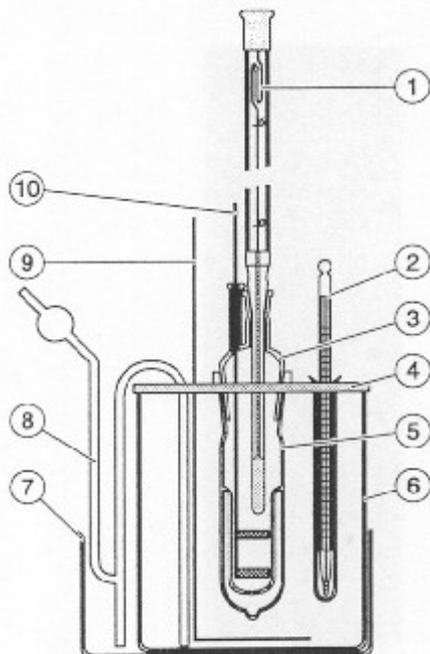
S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen

Versuch:

Für die Bestimmung des Molekulargewichts einer bekannten und einer unbekannt Substanz an Hand der Gefrierpunktserniedrigung ist es notwendig, zuerst den normalen Gefrierpunkt des Lösungsmittels zu bestimmen.

Für genauere Messergebnisse werden sowohl das verwendete Lösungsmittel (entsalztes Wasser) und die beiden Substanzen eingewogen, bevor in das Gefrierrohr gegeben werden.

Skizze:



1	Beckmann-Thermometer
2	Thermometer
3	Tulpe
4	Deckel
5	Gefrierrohr mit Luftkammer
6	Kühlgefäß
7	Untersatzschale
8	Heber (war nicht vorhanden)
9	Rührer für Kältebad/ Spatel
10	Rührer für Lösung

Abbildung 2: Apparaturaufbau (Quelle: Skript zu Versuch 2)

(Die abgebildete Skizze stimmt nicht vollständig mit unserer Versuchsdurchführung überein)

Versuchsaufbau und Durchführung:

1. Zuerst setzt man das Kühlgefäß (6) in die Untersatzschale (7).
2. Eine Kältemischung aus Eis und Viehsalz wird in das Kühlgefäß (6) gegeben.
3. Das Lösungsmittel bzw. die Lösung mit der bekannten (Saccharose) oder der unbekanntem Substanz werden ins Gefrierrohr (5) gefüllt.
4. Nun wird der Deckel (4) mit Loch aufgesetzt, um das Gefrierrohr (5) im Kältegemisch zu fixieren.
5. Das Gefrierrohr (5), in dem die 3 Versuche ausgetragen werden, wird in die Kältemischung eingesetzt.
6. Der Rührer in der Lösung dient zur gleichmäßigen Kälteverteilung innerhalb der Lösung.
7. Das normale Thermometer (2) wird in das Gefrierrohr (5) direkt in die Lösung eingeführt, um eine ideale Temperatur für das Beckmann-Thermometer zu bestimmen. (Die ideale Temperatur beträgt in diesem Fall einem Wert zwischen 4 – 10°C. Höhere Temperaturen könnten sich negativ auf das Beckmann-Thermometer (1) auswirken und die Eichung verfälschen)
8. Sobald sich das Quecksilber im Bereich der Messskala des Beckmann-Thermometers (1) befindet, kann angefangen werden zu messen.
9. Die Messungen sollten alle 30 Sek erfolgen, bis kein weiterer nennenswerter Temperaturabfall zu verzeichnen ist.
10. Auswertung der Messergebnisse, der drei Versuche.

Messergebnisse:

Reines Lösungsmittel:

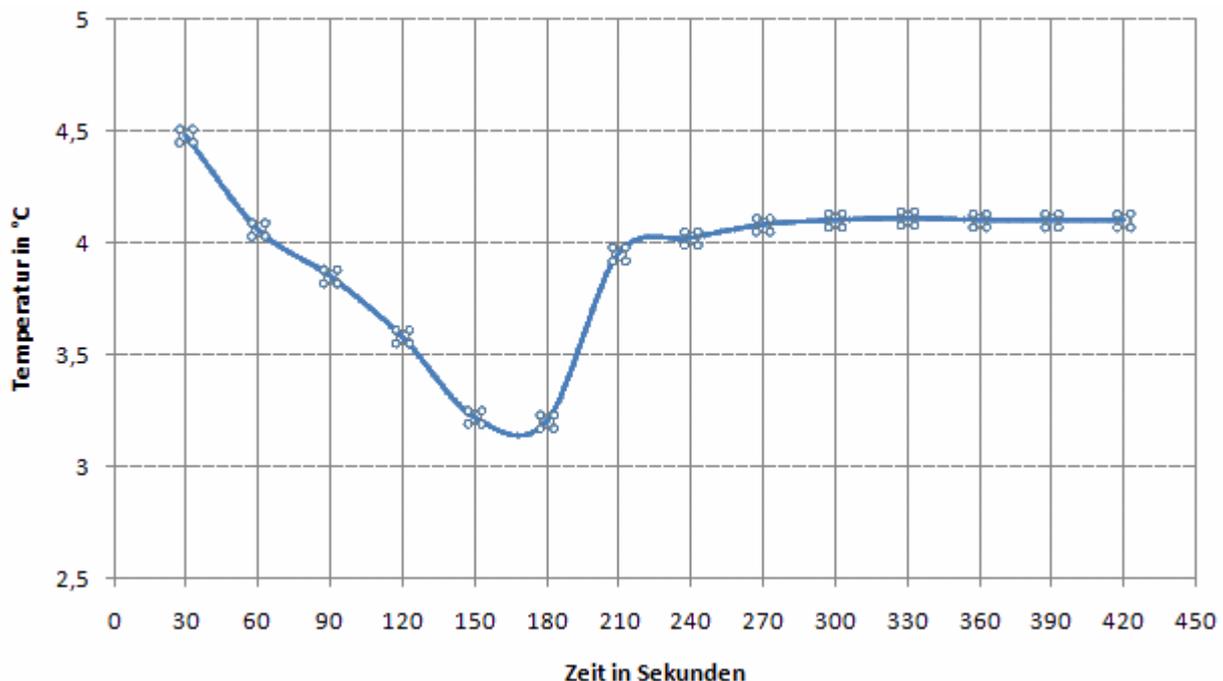


Abbildung 3: Diagramm der empirischen Messwerte von reinem Wasser

Messwerte:

Temp in °C	4,48	4,06	3,85	3,58	3,22	3,82	3,95	4,02	4,08	4,1	4,11	4,1	4,1	4,1
Zeit in Sek	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360	390	420

Saccharoselösung:

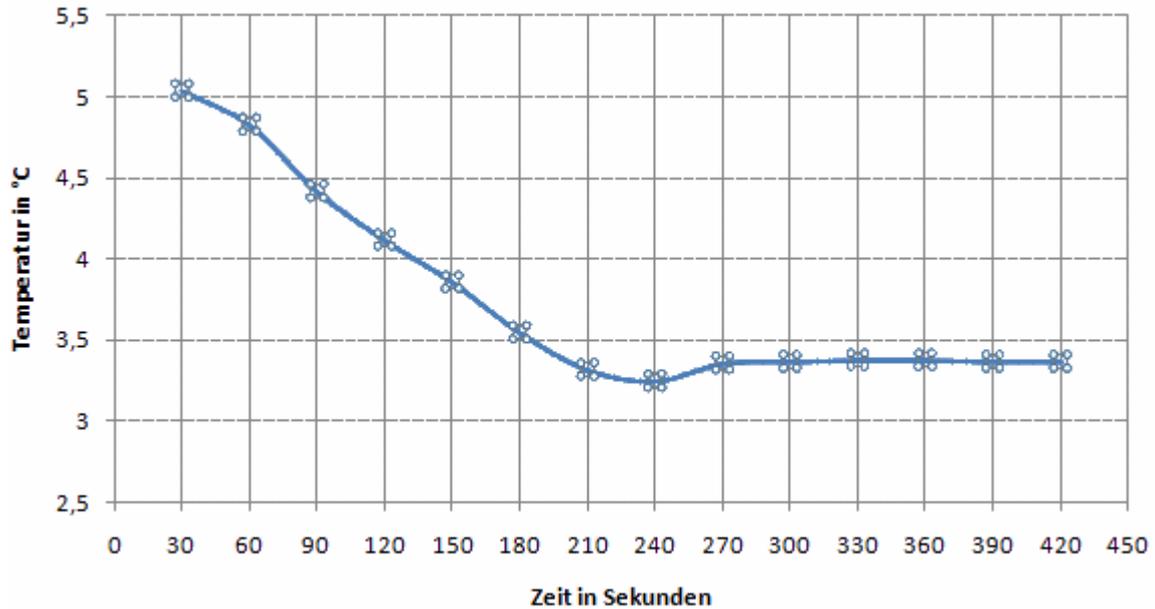


Abbildung 4: Diagramm der empirischen Messwerte von der Saccharoselösung

Messwerte:

Temp in °C	5,04	4,83	4,47	4,12	3,86	3,55	3,32	3,25	3,36	3,37	3,38	3,38	3,37	3,37
Zeit in Sek	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360	390	420

Lösung mit unbekannter Substanz:

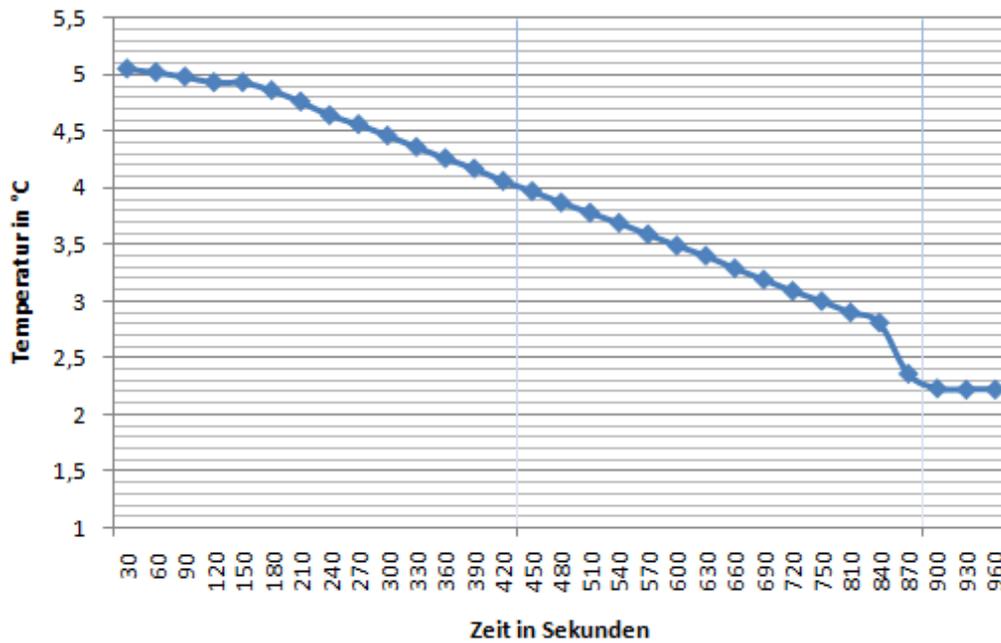


Abbildung 5: Diagramm der empirischen Messwerte von der Lösung mit dem unbekanntem Stoff

Messwerte 1:

Temp in °C	5,05	5,02	4,98	4,93	4,93	4,86	4,76	4,64	4,56	4,46	4,36	4,26	4,17	4,06	3,97
Zeit in Sek	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360	390	420	450

Messwerte 2:

3,87	3,87	3,69	3,59	3,49	3,4	3,29	3,19	3,09	3	2,9	2,81	2,81	2,36	2,22	2,22
480	510	540	570	600	630	660	690	720	750	780	810	840	870	900	930

Aus den Graphen und Tabellen ersieht sich, dass der Gefrierpunkt vom Wasser bei 4,1°C liegt.

Die Saccharoselösung hat einen Gefrierpunkt von 3,37°C.

Der Gefrierpunkt der Lösung mit der unbekanntem Substanz lag bei 2,22 °C.

Berechnung des Molekulargewichts der Saccharose:

Es wurden 19,919g Wasser mit 2,653g Saccharose als Lösung angesetzt.

$$R = 8,3144 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Rechnung:

Unter Nutzung der kryoskopischen Konstante von Wasser $\left(K_{K(H_2O)} = 1,86 \frac{K \cdot kg}{mol} \right)$

zusammen mit der Formel $M_G = K_{k(H_2O)} \cdot \left(\frac{m_G}{\Delta T \cdot m_{LM}} \right)$, wobei $\Delta T = T_{LM}^0 - T_1$

entspricht mit T_{LM}^0 als dem normalen Gefrierpunkt des Lösungsmittels und T_1 dem Gefrierpunkt der Lösung ($\Delta T = 0,74 K$),

wird die Formel

$$M_G = 1,86 \frac{K \cdot kg}{mol} \cdot \frac{2,653 g}{0,74 K \cdot 19,919 g} \text{ aufgestellt.}$$

Nun wird die Molmasse von Saccharose an Hand der Formel berechnet.

$$= M_G = 1,858 \frac{K \cdot kg}{mol} \cdot 0,17999 \frac{1}{K} = M_G = 0,33442 \frac{kg}{mol} = 334,4 \frac{g}{mol}$$

Tabellarischer Wert von Saccharose zum Vergleich = $342,3 \frac{g}{mol}$

Berechnung des Molekulargewichts der unbekanntes Substanz:

Es wurden 25,181g Wasser mit 2,03g einer unbekanntes Substanz als Lösung angesetzt.

$$R = 8,3144 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Rechnung:

$$\Delta T = T_{LM}^0 - T_1$$

entspricht mit T_{LM}^0 als dem normalen Gefrierpunkt des Lösungsmittels und T_1 dem Gefrierpunkt der Lösung ($\Delta T = 1,89 K$),

$$M_G = K_{k(H_2O)} \cdot \frac{m_G}{\Delta T \cdot m_{LM}}$$

$$\Rightarrow M_G = 1,858 \frac{K \cdot kg}{mol} \cdot \frac{2,03 g}{1,89 K \cdot 25,181 g}$$

$$= M_G = 1,858 \frac{K \cdot kg}{mol} \cdot 0,04265 \frac{1}{K} = M_G = 0,07925 \frac{kg}{mol} = 79,25 \frac{g}{mol}$$

Die unbekannte Substanz besitzt ein Molekulargewicht von $79,25 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Es könnte sich hierbei am ehesten um einen Monosacchariden Zucker handeln.

Fehlerbetrachtung:

- Für die Probanden ist es zeitweise schwierig, die 30 Sekundenabstände genau ein zu halten.
- Es konnte nicht in gleichmäßigen Abständen gerührt werden, so dass das Lösungsmittel teilweise einfrohr
- Die Anfangstemperatur der zu untersuchenden Lösung war stets unterschiedlich, da keine genaue Starttemperatur angegeben war, zu der mit den Messungen erfolgen sollte, sondern nur ein Spektrum (4-10°C) in dem die Messung gemacht werden sollte.
- Die Anfangszeiten, zu der die einzelnen Messungen begonnen wurden, waren von dem persönlichen Wahrnehmung der Probanden abhängig. Das bedeutet, dass eine späte Wahrnehmung der Temperatursenkung auch eine spätere Startzeit zur Folge hatte.
- Lesefehler beim Ablesen der Messskala.
- Eis aus dem Kühlbehälter für das Beckmann-Thermometer wurde eventuell in die Lösung übertragen.
- Stoffrückstände an der Behälterwand lassen darauf schließen, dass nicht die gesamte Substanz im Lösungsmittel gelöst worden ist.
- Es gibt keine Gewährleistung, für die Reinheit der Substanzen.
- Die Messwaage kann falsch geeicht gewesen sein.
- Zwischen dem 2. und dem 3. Versuch sollte das Gefrierrohr gründlichst gereinigt werden, um Rückstände zu entfernen, die mit der unbekannt Substanz im Versuch 3 interferieren könnten, was in einer Verfälschung der genauen Messergebnisse resultieren würde.

Gesamtdiskussion des Versuchs:

Letztendlich lässt sich zusammenfassen, dass die Gefrierpunktserniedrigung eine recht ungenaue Methode ist, um Molekulargewichte von unbekannt Substanzen zu bestimmen. Diese Schlussfolgerung ersieht man aus den empirischen Ergebnissen des Versuchs mit der Saccharose im Vergleich zu tabellarisierten Werten.

Des Weiteren ist die Methode sehr Fehleranfällig, wie man in der Fehlerbetrachtung sieht. Wie bereits im theoretischen Ansatz erwähnt, ist die Methode nur für stark verdünnte Lösungen gültig.

Quellen:

Buchtitel	Autor/-en	Verlag
<i>Chemie – die zentrale Wissenschaft</i>	<i>T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten</i>	<i>Pearson Studium</i>
<i>Physikalische Chemie</i>	<i>H. Hug, Wolfgang Reiser</i>	<i>Europa-Lehrmittel</i>
<i>Chemie</i>	<i>C. E. Mortimer, U. Müller</i>	<i>Thieme</i>
<i>Kurzlehrbuch Physikalische Chemie</i>	<i>P. W. Atkins, J. De Paula</i>	<i>Wiley-VCH</i>

Hiermit bestätigt die Gruppe E4, dass alle Gruppenmitglieder mit den Inhalten dieser Endfassung des Protokolls einverstanden sind.

Michael Brunk

Yannick Giernat

Simon Knieps