

Versuch Nr. 3: Gefrierpunktserniedrigung

1. Ziel des Versuchs

Das Ziel des Versuches war die Ermittlung des Molekulargewichtes einer unbekanntes Substanz durch die Messung der Gefrierpunktserniedrigung von Cyclohexan

2. Theorie

Die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung ist eine kolligative Eigenschaft, das heißt, die Größe der Wirkung hängt nur von der Zahl der gelösten Teilchen (Atome, Ionen oder Moleküle) ab und nicht von der Art (oder der Größe) der Teilchen. Weitere kolligative Eigenschaften sind die Siedepunkterhöhung und Osmose. Auch bei ihnen gilt, dass die Anzahl der gelösten Teilchen die Stärke der Wirkung bestimmt. Unter der Voraussetzung, dass sich die gelöste Substanz nicht in der festen oder gasförmigen Phase des Lösungsmittels löst, verringert sich das chemische Potential der flüssigen Phase des Lösungsmittels beim Lösevorgang. Die gleichzeitige Entropieerhöhung in der Lösung bedingt eine Verringerung der freien Enthalpie.

Dadurch, dass dem Lösungsmittel durch die Anwesenheit weiterer, sich nicht im Dampf lösender Teilchen weniger Raum an der Grenzfläche der beiden Phasen zur Verfügung steht, werden die Übertritte der Teilchen aus der Flüssigkeit in die Dampfphase schwerer, so dass damit der Dampfdruck sinkt. So lässt sich erklären, dass ein gelöster Stoff den Siedepunkt erhöht.

Gleichzeitig lässt sich auch auf ähnliche Weise eine geringere Tendenz zum Erstarren erklären. Die fremden Teilchen lassen sich einerseits nicht im Kristallgitter des erstarrenden Lösungsmittel einbauen und nehmen andererseits aber Platz an der Grenzfläche zwischen der festen und der flüssigen Phase ein, was wieder den Übergang der Teilchen aus der flüssigen in die feste Phase behindert. So stellt sich das Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase in einer Lösung erst bei tieferer Temperatur ein als beim reinen Lösungsmittel. Das bedeutet, der Gefrierpunkt wird erniedrigt. Dies lässt sich auch damit erklären, dass die Entropie des Systems in der flüssigen Phase steigt und damit der Betrag der freien Enthalpie sinkt. Das heißt, dass sich das chemische Potential $\mu \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)$ der flüssigen Phase ändert. Das chemische Potential des Dampfes und des Festkörpers aber ändert sich nicht. Die Änderung des Potentials erfolgt nach folgender Gleichung:

$$(1) \quad \mu = \mu^* + \ln x_A$$

Diese Änderungen hängen folglich nicht von der Teilchenart, sondern von deren Anzahl ab. Aus diesem Grund ist es möglich, durch Ausnutzung dieser Eigenschaft (kolligative Eigenschaft) auf die Molmasse einer unbekannt Substanz, von der eine bestimmte Menge in einem Lösemittel gelöst wird, zu schließen. Dies lässt sich wie folgt herleiten: Da im Schmelzpunkt das Chemische Potential der flüssigen Phase und der festen Phase gleich ist gilt mit obiger Gleichung:

$$(2) \quad \mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \cdot \ln x_A$$

Umgeformt nach $\ln x_A$ ergibt sich die Gleichung:

$$(3) \quad \ln x_A = \frac{\mu_A^*(s) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{-\Delta G_{S,m}(T)}{RT}$$

Hierbei ist $G_{S,m}(T)$ die molare freie Schmelzenthalpie. Differenziert man diese Gleichung nach T und ersetzt ΔG nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ergibt sich:

$$(4) \quad \frac{\partial \ln x_A}{\partial T} = -\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_{S,m}(T)}{T} \right) = \frac{\Delta H_{S,m}(T)}{RT^2}$$

Vereinfacht man, indem man annimmt, dass die freie Energie beim Schmelzpunkt des Gemisches ungefähr gleich der freien Energie am Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels ist [$\Delta H_{S,m}(T) \approx \Delta H_{S,m}(T^*)$], ergibt sich nach der Integration von Gleichung (4):

$$(5) \quad \ln x_A = -\frac{\Delta H_{S,m}(T)}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right) \text{ bzw. } (6) \quad \Delta T_F = T^* - T = \left(\frac{RT^{*2}}{\Delta H_{S,m}} \right) \cdot \ln x_A$$

Mit $\ln x_A \approx x_B$ ergibt sich die Gleichung

$$(7) \quad \Delta T_F = \left(\frac{RT^{*2}}{\Delta H_{S,m}} \right) \cdot x_B$$

Normalerweise wird die Gefrierpunktserniedrigung aber nicht über den Molenbruch, sondern über die Molalität angegeben. Diese ist definiert durch:

$$(8) \quad M_{\text{Mischung}} = \frac{1000}{M_0} \cdot \frac{x_B}{x_0} = \frac{1000}{M_0} \cdot \frac{x_B}{1 - x_B}$$

Für ein $x \ll 1$ erhält man die Näherung

$$(9) \quad M_{\text{Mischung}} = \frac{1000}{M_0} \cdot x$$

Setzt man

$$(10) \quad \frac{x}{x_0} = \frac{\frac{g}{M}}{\frac{G}{M_0}} \quad \text{bzw.} \quad M = M_0 \cdot \frac{g}{G} \cdot \frac{x_0}{x}$$

(wobei g die Masse des gelösten Stoffes, G die Masse des Lösungsmittel, M_0 die Molmasse des Lösungsmittels und M die Molmasse des gelösten Stoffes) nun in Gleichung (8) ein, erhält man

$$(11) \quad M = \frac{g}{G} \cdot \frac{1000}{M_{\text{Mischung}}}$$

Um $M_{\text{(Mischung)}}$ zu erhalten, kann man die Gleichung (7) in Gleichung (9) einsetzen:

$$(12) \quad M_{\text{Mischung}} = \frac{1000}{M_0} \cdot \frac{\Delta H_{S,m}}{RT^2} \cdot \Delta T_F = \frac{\Delta T_F}{K_F}$$

K_F nennt man die kryoskopische Konstante. Es ist

$$(13) \quad K_F = \frac{M_0}{1000} \cdot \frac{RT^2}{\Delta H_{S,m}}$$

Da wir aber einen direkten Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht des Gelösten Stoffes und der Erniedrigung des Gefrierpunktes suchen, liefert eine Umstellung der Gleichung (11) und die Gleichung (12) diesen Zusammenhang:

$$(14) \quad M = 1000 \cdot \frac{g}{G} \cdot \frac{K_F}{\Delta T_F}$$

3. Versuchsaufbau und Durchführung

In diesem Versuch befand sich die Probe in einem nichtverspiegelten Dewar-Gefäß in einem Kältebad aus einer Kochsalz-Eis-Mischung, das auf eine Temperatur von ungefähr -8°C eingestellt wurde. Das Dewargefäß konnte mit einem Glasstopfen verschlossen werden, in dem sich Öffnungen für ein Beckmann-Thermometer und einen Rührstab befanden. In der Kältemischung befand sich ebenfalls ein Rührstab.

Zuerst wurde mit einem voreingestellten Beckmannthermometer der Gefrierpunkt des reinen Lösemittels (Cyclohexan) bestimmt. Hierzu füllten wir eine abgemessene Menge Cyclohexan (ca. 15ml) nach Vorkühlung in das Dewargefäß und nahmen die Abkühlungskurve auf.

Die Temperaturabsenkung wurde alle 15 Sekunden notiert. Die fortgeführte Messung ergab die Nachkurve. Es wurden eine Messung des reinen Lösemittels und drei Messungen, bei denen Cyclohexan mit unterschiedlichen Mengen Naphthalin versetzt war, durchgeführt.

Dabei wurde darauf geachtet die Probe in kurzen Abständen durchzurühren und die Kältemischung ca. alle 30 Sekunden.

4. Auswertung

Zuerst werden die kryoskopischen Konstanten berechnet für Benzol, Cyclohexan und Wasser. Dies geschieht durch die Gleichung (13).

Die Werte:

	Benzol	Wasser	Cyclohexan
$M [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	78,11	18,02	84,16
$S_{mp} [K]$	278,67	273,15	279,71
$H_{S,m} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	9,87	6,01	2,63
$K_F [\text{kg} \cdot K \cdot \text{mol}^{-1}]$	5,11	1,86	20,81

Meßwerte:

t	rein	60mg	80mg	100mg
0	0,30	0,00	0,00	0,00
15	0,60	0,00	0,00	0,00
30	0,93	0,00	0,00	0,00
45	1,20	0,20	0,00	0,00
60	1,43	0,56	0,75	0,00
75	1,63	0,79	1,30	0,25
90	1,80	0,98	1,90	0,49
105	1,97	1,15	2,63	0,70
120	2,11	1,35	2,83	0,93
135	2,30	1,49	3,03	1,13
150	2,43	1,65	3,17	1,32
165	2,53	1,84	3,31	1,52
180	2,60	2,02	3,44	1,69
195	2,65	2,19	3,61	1,80
210	2,69	2,35	3,73	2,60
225	2,73	2,53	3,83	2,21
240	2,77	2,66	3,89	2,36
255	2,81	2,81	3,91	2,56
270	2,84	2,99	3,92	2,74
285	2,87	3,14	3,94	2,85
300	2,90	3,28	3,96	3,07
315	2,93	3,45	3,99	3,24
330	2,92	3,60	4,01	3,37
345	2,92	3,71	4,03	3,50
360	2,90	3,79	4,06	3,67
375	2,88	3,83	4,09	3,84
390	2,87	3,85	4,11	3,96
405	2,87	3,87	4,14	4,06
420	2,87	3,89	4,17	4,11
435	2,89	3,92	4,21	4,14
450	2,89	3,92	4,24	4,16
465	2,89	3,94	4,30	4,18
480	2,89	3,96	4,33	4,20
495	2,91	3,99	4,39	4,22
510		4,01	4,44	4,25
525		4,04	4,47	4,27
540		4,06	4,53	4,29
555		4,09	4,57	4,31
570		4,14	4,62	4,34
585		4,19	4,69	4,37
600		4,23	4,73	4,41
615		4,26	4,79	4,45
630		4,31	4,84	4,49
645		4,36	4,89	4,54
660		4,46	4,97	4,59
675		4,46		4,64
690		4,53		4,68
705		4,58		4,72
720		4,63		4,77
735		4,65		4,84
750		4,70		4,88
765		4,75		4,93

Zur genauen Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung wird für jede Messung ein Temperaturdifferenz/Zeit-Diagramm erstellt. In diesem werden die beiden Äste der Kurve jeweils einer linearen Regression unterzogen. Der Schnittpunkt der beiden Regressionsgeraden zeigt den Wert des gesuchten Gefrierpunkts der Messreihe an.

Die Differenz des Gefrierpunkts des reinen Lösungsmittels und dem Gefrierpunkt des Gemisches ergibt dann die jeweilige Gefrierpunktserniedrigung.

Die Fehler für die Schnittpunkte berechnen sich nach:

$$\Delta x_S = \sqrt{\left(\frac{1}{m_1 - m_2}\right)^2 \cdot [(\Delta b_1)^2 + (\Delta b_2)^2] + \left(\frac{b_2 - b_1}{(m_1 - m_2)^2}\right)^2 \cdot [(\Delta m_1)^2 + (\Delta m_2)^2]}$$

$$\Delta y_S = \sqrt{x_S^2 \cdot (\Delta m)^2 + m^2 \cdot (\Delta x_S)^2 + (\Delta b)^2}$$

Für die Gemische wird ΔT_F berechnet durch: $\Delta T_F = \Delta T^* - \Delta T_{\text{Mischung}}$. Dabei ist ΔT^* der Schmelzwert des reinen Lösungsmittels.

Der Fehler $\Delta \Delta T_F$ wird berechnet mit $\Delta \Delta T_F = \sqrt{(\Delta \Delta T^*)^2 + (\Delta \Delta T_{\text{Mischung}})^2}$.

Die molare Masse wird dann nach der Formel (14) berechnet.

Die Zusammenstellung der Daten

$m_{\text{Substanz}} \text{ [g]}$	0,0000	0,0610	0,0808	0,1020
$m_{\text{Lösungsmittel}} \text{ [g]}$	7,2493	9,3432	11,7669	11,8122
$\Delta T \text{ [K]}$	2,8414	3,7826	3,8298	4,0499
$\Delta \Delta T$	0,0196	0,0224	0,0610	0,0325
$\Delta T_F \text{ [K]}$		0,9411	0,9873	1,2085
$\Delta \Delta T_F$		0,0497	0,0619	0,0509
$M \text{ [g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$		144,3974	144,7628	148,7283

Mittelwert der Molmasse: $145,9628 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

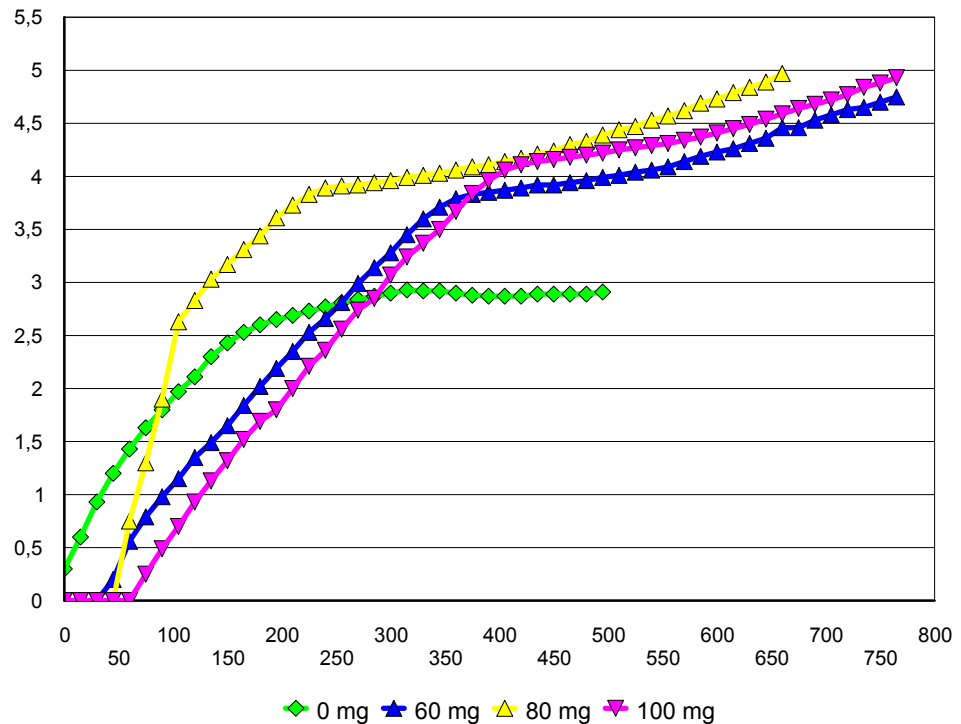
5. Diskussion der Ergebnisse

Eine mögliche Fehlerquelle ist die Kältemischung; sie könnte ungenau eingestellt oder zu wenig umgerührt worden sein. Auch könnte die Lösungsmittelmenge zu ungenau sein. Die zu untersuchende Substanz könnte ebenfalls nicht oft genug umgerührt worden sein. Hinzu kommen

Ablesefehler. Sowohl das Thermometer wie auch die Lösung sollten vor der Messung vorgekühlt werden. Auch hier können sich Fehler eingeschlichen haben.

Im Diagramm ist schließlich zu sehen, dass unsere Kurve für das reine Lösungsmittel eher einen Bogen beschreibt und keinen Knick hat. So ist es schwer die Bereiche für die zwei Geraden zu trennen.

Anhang: Diagramm



Die dazugehörigen Geradengleichungen:

m	Abkühlungsgerade	Schmelzgerade
0	$y = 1,984 \cdot 10^{-4}x + 2,7964$	$y = 8,98 \cdot 10^{-3}x + 0,8039$
60	$y = 0,014x + 3,2991$	$y = 0,0111x - 0,0417$
80	$y = 0,0016x + 3,4996$	$y = 0,0158x + 0,5021$
100	$y = 0,0017x + 3,3831$	$y = 0,0115x - 0,4477$