

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: S08	Version 2019 (060319)
Kurzbezeichnung: Kryoskopie	

Molmassenbestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung

Aufgabenstellung

Die Molmasse einer wasserlöslichen Substanz soll aus der Gefrierpunktserniedrigung von Wasser mit Hilfe eines Temperaturmessfühlers und eines Temperaturmessgerätes (Datenlogger) bestimmt werden.

Grundlagen

Schmilzt eine reine Substanz unter atmosphärischem Druck im Gleichgewicht, dann sind deren chemische Potentiale bei der Schmelztemperatur untereinander gleich:

$$\mu_s^{\ominus*}(T_F) = \mu_l^{\ominus*}(T_F) \quad (1)$$

Weil die chemischen Potentiale reiner Substanzen den molaren freien Enthalpien entsprechen, gilt auch:

$$\begin{aligned} G_s &= H_s - T_F S_s = H_l - T_F S_l = G_l \\ T_F(S_l - S_s) &= T_F \Delta_F S = H_l - H_s = \Delta_F H \end{aligned} \quad (2)$$

$$\boxed{\frac{\Delta_F H}{T_F} = \Delta_F S}$$

Wird eine Substanz B in der Flüssigphase gelöst, dann erniedrigt sich deren Stoffmengenanteil, und für das chemische Potential der flüssigen Phase gilt nun:

$$\mu_l = \mu_l^{\ominus*} + RT \ln a_{xA} \approx \mu_l^{\ominus*} + RT \ln x_A$$

Ein Schmelzgleichgewicht zwischen der flüssigen binären Mischphase und der reinen festen Phase erfordert eine Anpassung des chemischen Potentials der reinen festen Phase, für die unter vorgegebenem atmosphärischem Druck nur eine Veränderung der Schmelztemperatur in Betracht kommt, die sich aber auch auf das chemische Potential der flüssigen Mischphase auswirkt:

$$\mu_s^{\ominus*}(T_F + \Delta T_F) = \mu_1(T_F + \Delta T_F) = \mu_1^{\ominus*}(T_F + \Delta T_F) + R(T_F + \Delta T_F) \ln x_A$$

mit

$$\mu_s^{\ominus*}(T_F + \Delta T_F) = \mu_s^{\ominus*}(T_F) + \int_{T_F}^{T_F + \Delta T_F} \left(\frac{\partial \mu_s^{\ominus*}}{\partial T} \right)_p dT = \mu_s^{\ominus*}(T_F) - \int_{T_F}^{T_F + \Delta T_F} S_s dT$$

$$\mu_1^{\ominus*}(T_F + \Delta T_F) = \mu_1^{\ominus*}(T_F) + \int_{T_F}^{T_F + \Delta T_F} \left(\frac{\partial \mu_1^{\ominus*}}{\partial T} \right)_p dT = \mu_1^{\ominus*}(T_F) - \int_{T_F}^{T_F + \Delta T_F} S_1 dT$$

erhält man :

$$\mu_s^{\ominus*}(T_F) - \int_{T_F}^{T_F + \Delta T_F} S_s dT = \mu_1^{\ominus*}(T_F) - \int_{T_F}^{T_F + \Delta T_F} S_1 dT + R(T_F + \Delta T_F) \ln x_A$$

Unter Benutzung von Gleichung (1) und (2) entfallen zum einen die chemischen Standardpotentiale, zum anderen kann die Schmelzenthalpie eingeführt werden:

$$\int_{T_F}^{T_F + \Delta T_F} (S_1 - S_s) dT = \Delta_F S \Delta T_F = \frac{\Delta_F H}{T_F} \Delta T_F = R(T_F + \Delta T_F) \ln x_A \approx RT_F \ln x_A$$

Daraus erhält man die Schmelztemperaturdifferenz:

$$\Delta T_F = \frac{RT_F^2}{\Delta_F H} \ln x_A \quad (3)$$

Bei verdünnten Lösungen ist es zweckmäßig, den Stoffmengenanteil des Lösungsmittels A durch den Stoffmengenanteil des Gelösten B zu substituieren $x_A = 1 - x_B$ und auf den natürlichen Logarithmus in Gleichung (3) die Vereinfachung $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$ anzuwenden, die für $x_B < 0,1$ gilt:

$$\Delta T_F = -\frac{RT_F^2}{\Delta_F H} x_B$$

Dann aber kann auch x_B durch eine für Lösungen geeignete Zusammensetzungsvariable substituiert werden:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = M_A \frac{n_B}{m_A} = M_A m_B$$

Die resultierende Beziehung

$$\Delta T_F = -\frac{RT_F^2}{\Delta_F H} M_A m_B$$

für die Schmelztemperaturniedrigung wird oft in der Form

$$\boxed{\begin{aligned} \Delta T_F &= k_{KA} m_B \\ k_{KA} &= -\frac{RT_F^2}{\Delta_F H} M_A \end{aligned}} \quad (4)$$

benutzt, k_{KA} ist die ausschließlich von den Eigenschaften des Lösungsmittels A abhängige kryoskopische Konstante.

Vorbereitungsfragen

Informieren Sie sich über die kolligativen Eigenschaften von Lösungen.
Welche Besonderheiten sind bei den kolligativen Eigenschaften von Elektrolytlösungen zu beachten?

Vorbereitungsaufgabe

Die Molmassen der auf dem Datenblatt aufgelisteten Substanzen sind vor Praktikumsbeginn einzutragen.

LITERATUR:

- C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, 4., aktualisierte Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2010, Kap. 2.3.7
P.W. Atkins, J.de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, 4., vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008

Durchführung

Versuchsaufbau

Kryostat, Kryoskopieapparatur (Doppelwandiges Rührgefäß), Rührwerk mit Rührschwein, Temperaturmessgerät THERM 2290-8 mit Temperaturmessfühler, destilliertes Wasser, zu untersuchende Substanz.

Am Kryostaten sind beide Einschaltknöpfe zu betätigen. Mit den Tasten **1** und **Enter** am rechten Tastenfeld wird das Gerät eingeschaltet. Im Display erscheint die gewählte Solltemperatur. Hier sollte **“T--Soll -5 °C“** erscheinen, bzw. mit den Tasten **÷** und **5** und **Enter** eingestellt werden.

Zunächst wird der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels ermittelt. Dazu werden 20 ml destilliertes Wasser in das Probengefäß einpipettiert. (Aus der genauen Menge wird später die Masse m_L berechnet). Unter dauerndem Rühren wird das Absinken der Temperatur bis zum Eispunkt **T₀** verfolgt.

Um die Temperaturerfassung und –speicherung alle 30 s mittels THERM-Gerät zu realisieren, sollten alle Parameter am THERM-Gerät überprüft und evtl. (nur wenn im Display die jeweilige Endeinstellung nicht erscheinen sollte!) korrigiert werden.

Folgende Einstellungen müssen im Display erscheinen:

Drehschalter auf MESSWERT:	„1: aktuelle Temp. /°C“
Drehschalter auf MESSBEREICH:	„1: Ntc °C“
Drehschalter auf MESSZYKLUS:	„00:00:30 s“

Nach abgeschlossener Programmierung wird der Drehknopf auf „MESSWERT“ gestellt. Die aktuelle Temperatur wird angezeigt.

Der Abkühlungsvorgang ist im Display zu beobachten und beim Erreichen von +5 °C ist durch einmaliges Drücken der STAR/STOP- Taste (im Display des THERM- Gerätes erscheinen **▲▲▲**) die Messwerterfassung und –speicherung zu beginnen.

Häufig tritt eine merkliche „örtliche Unterkühlung“ auf, d.h. die Temperatur sinkt mehrere Grad °C unter die exakte Gefriertemperatur und steigt dann sprunghaft beim Einsetzen der Kristallisation auf die Gefriertemperatur an. (jetzt angezeigte Temperatur notieren!)

Nach Erreichen der Gefriertemperatur (Eisbildung im Gefäß ist deutlich sichtbar!) hat die Messwerterfassung noch weitere 6 Minuten zu erfolgen, bevor durch einmaliges Drücken der START/STOP-Taste die Messung zu beenden ist.

Anschließend ist die Soll-Temperatur am Kryostaten wieder auf +5 °C einzustellen. In der Zwischenzeit ist eine Substanzmenge von ca. 300 mg auf einer Wägekarte 0,1 mg genau (Analysenwaage benutzen!) auszuwägen und vollständig (anhaftende Reste mittels Pinsel von der Wägekarte) in das auf +5 °C erwärmte Lösungsmittel zu bringen und unter Rühren aufzulösen.

Nun erfolgte die Einstellung der Soll-Temperatur -7 °C am Kryostaten mit den Tasten \div und **7** und **Enter** am rechten Tastenfeld. Bei Erreichen von +5 °C ist am THERM-Gerät durch Drücken der START/STOP-Taste die Datenerfassung der 2. Messreihe zu beginnen. Die Messung ist, wie bereits oben beschrieben erst 6 min nach Erreichen der Gefriertemperatur zu beenden.

In beschriebener Weise erfolgt dann noch die Aufnahme einer 3. Messreihe mit einer weiteren Zugabe einer exakt ausgewogenen Substanzmenge von ca. 200 mg und einer Neueinstellung der Kryostatentemperatur von -8 °C.

Auslesen der gespeicherten Messwerte

Zum Auslesen der gespeicherten Messwerte wird das ALMEMO-Gerät mit dem notwendigen Kabel über die Ausgangsbuchse A1 mit dem Computer verbunden.

Das Programm „**AMR-Control V5**“ zum Auslesen der Messdaten wird durch Doppelklick auf das entsprechende Icon auf dem Desktop gestartet und anschließend „HAUPTMENÜ“ angeklickt.

In der oberen Menüleiste werden GERÄTE und LISTE ausgewählt. Im neu geöffneten Fenster GERÄTELISTE erscheint in der 1. Zeile das angeschlossene Gerät. Dieses Fenster kann nun geschlossen werden. Durch erneutes Klicken auf GERÄTE, ist MESSWERTSPEICHER und danach **Speicher komplett auslesen** auszuwählen. Unter Format muss *Spalten* erscheinen – wenn nicht auswählen, und der Button Ausführen zu betätigen. Anschließend erscheint im Fenster „Messwerte speichern unter“ das Verzeichnis Z:\PC-PRAKTIKUM-CLOUD (falls nicht, so ist dieses auszuwählen!), dann ist das Verzeichnis STUDENT und der entsprechend des durchgeführten Versuches richtige Ordner (hier: „Gefrierpunkt“) auszuwählen, der Dateiname bestehend aus maximal 8 Zeichen (Datum ohne Punkte v1 (v für vormittags, oder n1 für nachmittags 1. Messreihe: z.B. 220414v1) einzugeben und zu speichern.

Anschließend ist das zugehörige Excel-Auswerteprogramm zu starten, abzuarbeiten und die gespeicherten Messdaten an die Praktikumsmitarbeiter und an die eigene Mailadresse (unter CC...eintragen!) zu versenden!

Das **Löschen des Speicherinhaltes** vom Messgerät, was sicherheitshalber erst am Ende des Versuches erfolgen sollte, geschieht durch Anklicken im Menüpunkt „Geräte“ und dann „Messwertspeicher“ im Modus „Speicher löschen“.

Hinweise zur Versuchsauswertung

Die kryoskopische Konstante von Wasser beträgt $k_{kH_2O} = -1,858 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$. Aus der Gefrierpunktserniedrigung $\Delta T_F = T_F - T_0$ errechnet sich die gesuchte Molmasse M_B aus

$$\Delta T_F = (v_K + v_A) k_{kH_2O} \cdot \frac{m_B}{M_B} \cdot \frac{1}{m_{H_2O}} \quad (5)$$

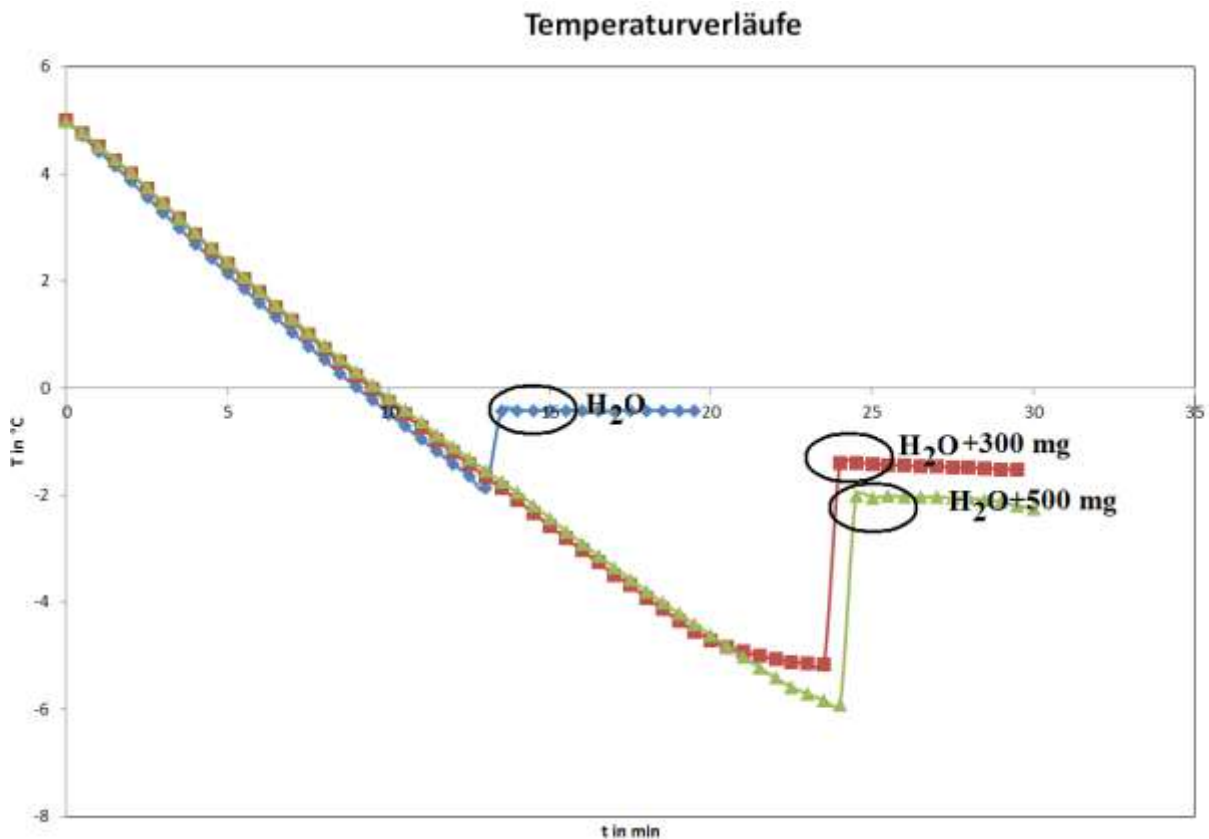
Dabei ist zu beachten, dass eine Formeleinheit eines Salzes $K_{vK} A_{vA}$ in der Lösung in v_K Kationen und v_A Anionen dissoziiert. Da für die kolligativen Eigenschaften die Stoffmenge der gelösten Teilchen (hier: Ionen) entscheidend ist, ist die Stoffmenge des

(Gesamt-)Elektrolyten mit einem entsprechenden Faktor ($v_K + v_A$) zu multiplizieren.

*Beispiel: Zwar entsprechen 58,5 mg NaCl einer Stoffmenge von 10^{-3} mol des Salzes (Formelmasse 58,5 g/mol), dissoziieren aber in Lösung in $1 \cdot 10^{-3}$ mol Kationen plus $1 \cdot 10^{-3}$ mol Anionen, also in $2 \cdot 10^{-3}$ mol Teilchen. Die Gefrierpunktserniedrigung ergibt sich aus der Stoffmenge der **gelösten** Teilchen, ist also bei NaCl doppelt so hoch wie bei einem nicht dissoziierenden Stoff derselben Molmasse.*

Zur Zuordnung der Probe berechnet man während des Versuchs die zu erwartenden Gefrierpunktserniedrigungen für die Salze NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr und KI bei der verwendeten Einwaage mit dem Taschenrechner. (Rechengang nachvollziehbar zu Papier bringen und ins Protokoll einheften). Während des Versuchs wird die Temperaturdifferenz ΔT_F aus den Messdaten abgeschätzt. Lässt sich der gemessene Wert nicht eindeutig einer dieser fünf Substanzen zuordnen, wird die Messung wiederholt.

Im Protokoll sind die gemessenen Temperaturen jeweils über der Zeit im selben Diagramm graphisch darzustellen. Die Gefrierpunktserniedrigung ΔT_F ist möglichst genau zu ermitteln, damit wird durch Umstellen von Gleichung (5) die Molmasse M_B berechnet:



Zur Bestimmung von T_0 (Schmelztemperatur des Wassers) und der T_F (Schmelztemperaturen der Lösungen) bitte jeweils nur einen Bereich von 3-4 Temperaturen nach dem sprunghaften Temperaturanstieg benutzen, in dem die Temperaturen noch nicht wieder merklich fallen!

Ein Vergleich mit Literaturdaten ist nicht notwendig, **als Vergleichsgröße für die Diskussion gilt die Molmasse der von den Praktikumsmitarbeitern bestätigten Versuchssubstanz.**

Nachbereitungsfragen

- a) Weshalb sind Molmassen, die durch kryoskopische Messungen mit Campher bestimmt wurden, bei gleicher Standardmessungengenauigkeit der Temperatur präziser als mit Wasser bestimmte?
- b) Aus welchem Grund wird bei der kryoskopischen Bestimmung der Molmasse von *Elektrolyten* in wässriger Lösung *experimentell stets*, also auch bei vollständiger Dissoziation, ein zu kleiner Betrag für ΔT_F bestimmt und daher ein zu großer Wert für die Molmasse M_B des Gelösten errechnet?

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
μ	chemisches Potential
G	molare freie Enthalpie
H	molare Enthalpie
S	molare Entropie
$\Delta_f H$	Schmelzenthalpie
$\Delta_f S$	Schmelzentropie
T_F	Schmelztemperatur
a	Aktivität
x	Stoffmengenanteil (Molenbruch)
k_K	kryoskopische Konstante
n	Stoffmenge
M	Molmasse
\tilde{m}	Molalität
v	Stöchiometriezahl

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc. Studierende

Datenblatt: Gefrierpunktserniedrigung

Gruppe:.....

Datum:

 *Anmeldung nicht vergessen!***Reihe 1 (Wasser)** $T_0 \approx \dots\dots\dots$ °C**Reihe 2**Einwaage: $m_{\text{Substanz}} = \dots\dots\dots$ mg $m_{\text{H}_2\text{O}} = \dots\dots\dots$ mg

Substanz	NaCl	NaBr	NaI	KCl	KBr	KI
Molmasse in g/mol						
ΔT_F ber.						

 T_F gem. $\approx \dots\dots\dots$ °C $\Delta T_F \approx \dots\dots\dots$ °C*Lässt sich ΔT_F nicht einer Verbindung aus der Tabelle zuordnen, ist der Versuch zu wiederholen!***Reihe 3**Einwaage: $m_{\text{Substanz}} = \dots\dots\dots$ mg $m_{\text{H}_2\text{O}} = \dots\dots\dots$ mg

Substanz	NaCl	NaBr	NaI	KCl	KBr	KI
ΔT_F ber.						

 T_F gem. $\approx \dots\dots\dots$ °C $\Delta T_F \approx \dots\dots\dots$ °C*Lässt sich ΔT_F nicht einer Verbindung aus der Tabelle zuordnen, ist der Versuch zu wiederholen!* **Vermutete Versuchssubstanz:.....**Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular eingetragen und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....

 Abmeldung nicht vergessen!