

Knoch, Anastasiya

Petri, Guido

(Gruppe 11)

Datum der Durchführung:

05.01.2016

Datum der Korrektur:

02.02.2016

Praktikum „Physikalische Chemie“

I. Thermodynamik

„Gefrierpunktserniedrigung“

1. Aufgabenstellung

Es soll die kryoskopische Konstante von Wasser aus der Gefrierpunktserniedrigung der Harnstofflösung bestimmt werden. Danach soll die Molmasse unbekannter Substanz durch die Untersuchung der Gefrierpunkte für die Probelösungen verschiedener Konzentrationen ermittelt werden. Und es soll die Masse an Eis bestimmt werden, die bei der Aufhebung der Unterkühlung auskristallisiert.

2. Theoretische Grundlagen

Als Gefrierpunkt eines Stoffes wird eine Temperatur bezeichnet, bei der feste und flüssige Phase eines Stoffes bei konstantem Druck im Gleichgewicht steht. Falls der Schmelzpunkt unterschritten wird, wird eine Schmelzenthalpie von dem System an die Umgebung abgegeben und Eis auskristallisiert. Der Vorgang ist also spontan, da der Entropieverlust des Systems und der Entropiegewinn der Umgebung sich kompensieren. An dem Schmelzpunkt wird das chemische Potential für den Festkörper $\mu_A^{(s)}$ und die Flüssigkeit $\mu_A^{(l)}$ gleich. Es gilt dann für einen Stoff A:

$$\mu_A^{(l)} = \mu_A^{(s)}. \quad (1)$$

Das chemische Potential hängt von der Temperatur ab:

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right)_p = -S_A. \quad (2)$$

Hier ist S_A - partielle molare Entropie.

Bei der Anwesenheit des gelösten Stoffs B in der flüssigen Phase nimmt das chemische Potential des Lösemittels A ab, da $\ln x_A$ negativ wegen $x_A < 1$ ist:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A, \quad (3)$$

mit μ_A^* - dem chemischen Potential der Reinsubstanz.

Unter der Voraussetzung, dass der Stoff B in der festen Phase sich nicht löst, bleibt das chemische Potential des Festkörpers konstant. Das Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeit und dem Festkörper verschiebt sich dann zu einer tieferen Temperatur. Das ist die Gefrierpunktserniedrigung (Abb.1)^[2].

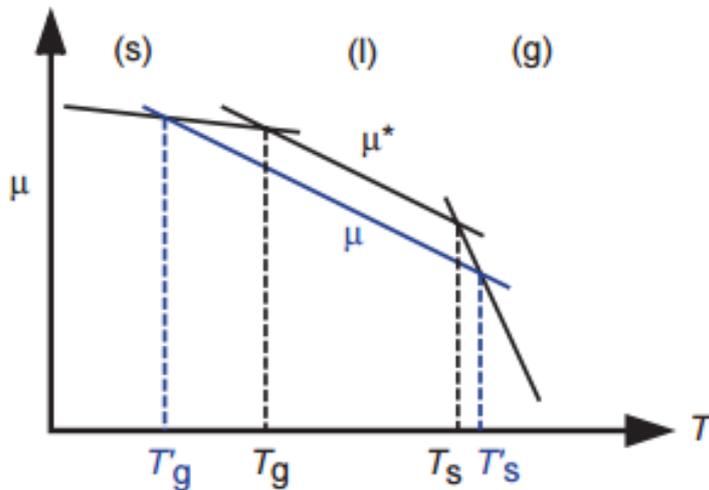


Abb. 1(Quelle: [2]): Das chemische Potential eines Lösungsmittels bei Anwesenheit eines gelösten Stoffes. Es ist deutlich zu sehen, dass die Geraden sich unter der unterschiedlichen Winkel schneiden. Deswegen übt die Erniedrigung des chemischen Potentials der Flüssigkeit einen größeren Einfluss auf die Lage des Gefrierpunkts (bzw. des Siedepunkts) aus.

Obwohl das chemische Potential des Lösemittels A im Festkörper -Flüssigkeits - Gleichgewicht gleich ist, hängt nur das Potential der Flüssigkeit von der Zusammensetzung ab. Deswegen gilt:

$$\mu_A^{(s)}(p, T) = \mu_A^{(l)}(p, T, x_A) . \quad (4)$$

Nach der Differenzierung der obigen Gleichung für $dp = 0$ und Verwendung der Gleichungen 2 und 3 erhalten wir:

$$-S_A^{(s)} dT = -S_A^{(l)} dT + RT d \ln x_A . \quad (5)$$

Die Schmelzentropie ΔS_A ist dann: $\Delta S_A = S_A^{(l)} - S_A^{(s)}$

Gemäß der Gibbs – Helmholtz – Beziehung gilt im Gleichgewicht: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$.

Daraus wird die Gleichung für die Schmelzenthalpie erhalten:

$$\Delta S_A = \frac{\Delta H_A}{T} . \quad (6)$$

Hier ist ΔH_A – die Schmelzenthalpie.

Aus der Beziehungen (5) und (6) folgt:

$$d \ln x_A = \frac{\Delta H_A}{RT^2} dT . \quad (7)$$

Nach der Integration der Gleichung 7 unter den Grenzen von 1 bis x_A für x_A und von T_0 bis T_L für T erhält man:

$$\ln x_A = - \frac{\Delta H_A}{R} \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_0} \right) = - \frac{\Delta H_A}{R} \cdot \frac{T_0 - T_L}{T_0 \cdot T_L} . \quad (8)$$

Mit den Näherungen $T_0 \cdot T_L \approx (T_0)^2$, $x_B = 1 - x_A \ll 1$ und $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$ folgt:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\Delta H_A} \cdot x_B , \quad (9)$$

wobei ΔT - die Gefrierpunktserniedrigung ist.

Für sehr verdünnte Lösungen gilt:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{m_B M_A}{m_A M_B}. \quad (10)$$

Hier ist n_i – die Stoffmenge; M_i – die Molmasse; m_i – die Masse des Lösemittels A und des gelösten Stoffes B.

Aus den Gleichungen 9 und 10 wird das 2. RAOULTsche Gesetz erhalten:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2 \cdot M_A}{\Delta H_A} \cdot \frac{m_B}{m_A M_B}, \quad (11)$$

wobei ist $\frac{RT_0^2 \cdot M_A}{\Delta H_A}$ - die kryoskopische Konstante des Lösemittels A (E_{kr}).

Die Gefrierpunktniedrigung ist eine kolligative Eigenschaft, da sie in verdünnter Lösung nur von der Anzahl der Teilchen des gelösten Stoffes (Konzentration) abhängt und nicht von dessen physikalischen Eigenschaften. Mit Hilfe der kolligativen Eigenschaften kann die Molmasse der gelösten Substanz bestimmt werden. Oder man kann Dissoziations- und Polymerisationsgraden bei bekannter Molmasse bestimmen.

Bei der Abkühlung reiner Flüssigkeit fällt ihre Temperatur bis ihr Gefrierpunkt T_0 erreicht ist. Bis die Flüssigkeit ganz erstarrt ist, wird die Temperatur konstant bleiben. Beim Abkühlen ist auch eine Unterkühlung der Flüssigkeit zuerkennen, bis sich plötzlich eine Kristallisation beim Gefrierpunkt bildet. Eine Unterkühlung tritt auch bei der Lösung auf. Aber in diesem Fall bleibt die Temperatur nach der Erreichung des Gefrierpunktes T_L nicht gleich, sondern fällt weiter bis die tiefste Temperatur T_U erreicht wird. Ein Grund dafür ist das, dass ein Teil des reinen Lösemittels aus der Lösung ausfällt, wenn der Gefrierpunkt erreicht ist, und daher nimmt die Konzentration der gelösten Substanz zu und der Gefrierpunkt ab. Ab der tiefsten Temperatur (T_U) setzt spontan die Erstarrung ein und die Temperatur steigt an. Es wird eine konstante Temperatur (Gleichgewichtstemperatur) T'_L erreicht.

Es wird angenommen, dass die Erwärmung von T_U (die tiefste Temperatur) bis T'_L (die Gleichgewichtstemperatur) adiabatisch läuft. Es gilt

$$d m_A^{(l)} = \frac{c_p \cdot dT}{\Delta H_A}. \quad (12)$$

Hier ist C_p - die Wärmekapazität des Lösungsmittels und ΔH_A - die spezifische Erstarrungsenthalpie des Lösemittels.

Für die Berechnung der Menge des auskristallisierten Lösemittels wird die Gleichung 12 unter den Grenzen von $m=0$ bis $m_A^{(l)}$ für $m_A^{(l)}$ und von T_U bis T'_L für T integriert und wird folgende Gleichung erhalten wir:

$$m_A^{(l)} = \frac{c_p}{\Delta H_A} (T'_L - T_U), \quad (13)$$

wobei $m_A^{(l)}$ - die gesuchte Masse des auskristallisierten Lösemittels, T_L der Gefrierpunkt nach dem Kristallisation von $m_A^{(l)}$ und T_U die tiefste Temperatur sind.

3. Versuchsdurchführung

Die Messung der Gefrierpunkte der Probelösungen wird in einem Glasgefäß durchgeführt, der mit einer Schraubverbindung noch mit einem weiteren Glasgefäß verbunden (Abb.2)^[2]. Die Mischung aus Viehsalz und Eis wird als Kühlmittel benutzt. Damit sich die Temperatur homogen verbreitet, wird ein Magnetrührer in die Probelösung und ins Kühlmittel eingesetzt. Mittels eines Digitalthermometers wird eine genaue Messung ($\pm 0,01$ °C) der Temperatur erfolgen. Zuerst wird der Temperaturverlauf für die Harnstofflösung (ca. 0,5 g) in 50 ml Wasser aufgenommen. Dann wird das Glasgefäß mit den fünf Probelösungen verschiedener Konzentration (0,5g - 1,5 g in 50 ml Wasser) der Substanz Nr. 3 hintereinander aufgefüllt und in das Becherglas mit Kühlmittel eingesetzt. Der Temperaturverlauf wird notiert und der Gefrierpunkt wird ermittelt.

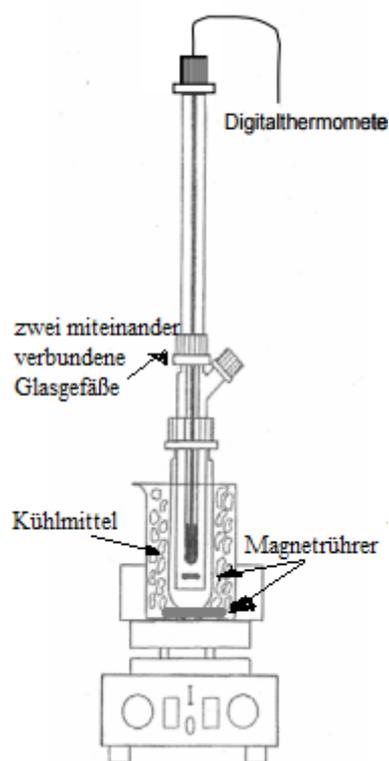
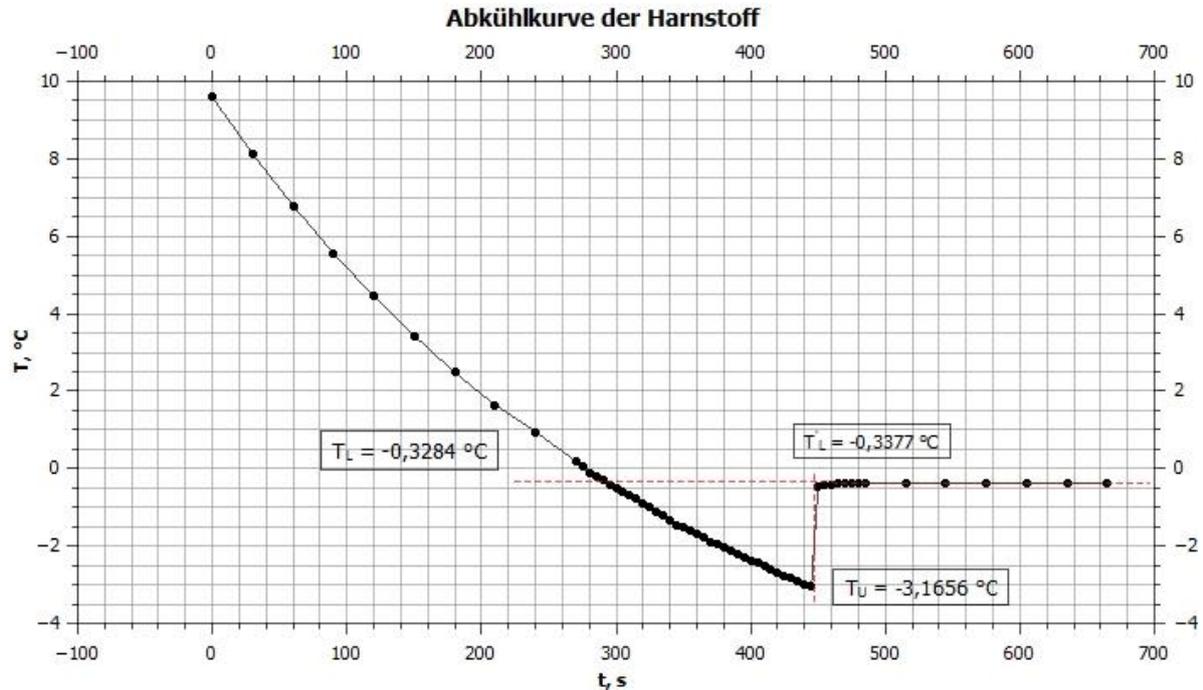


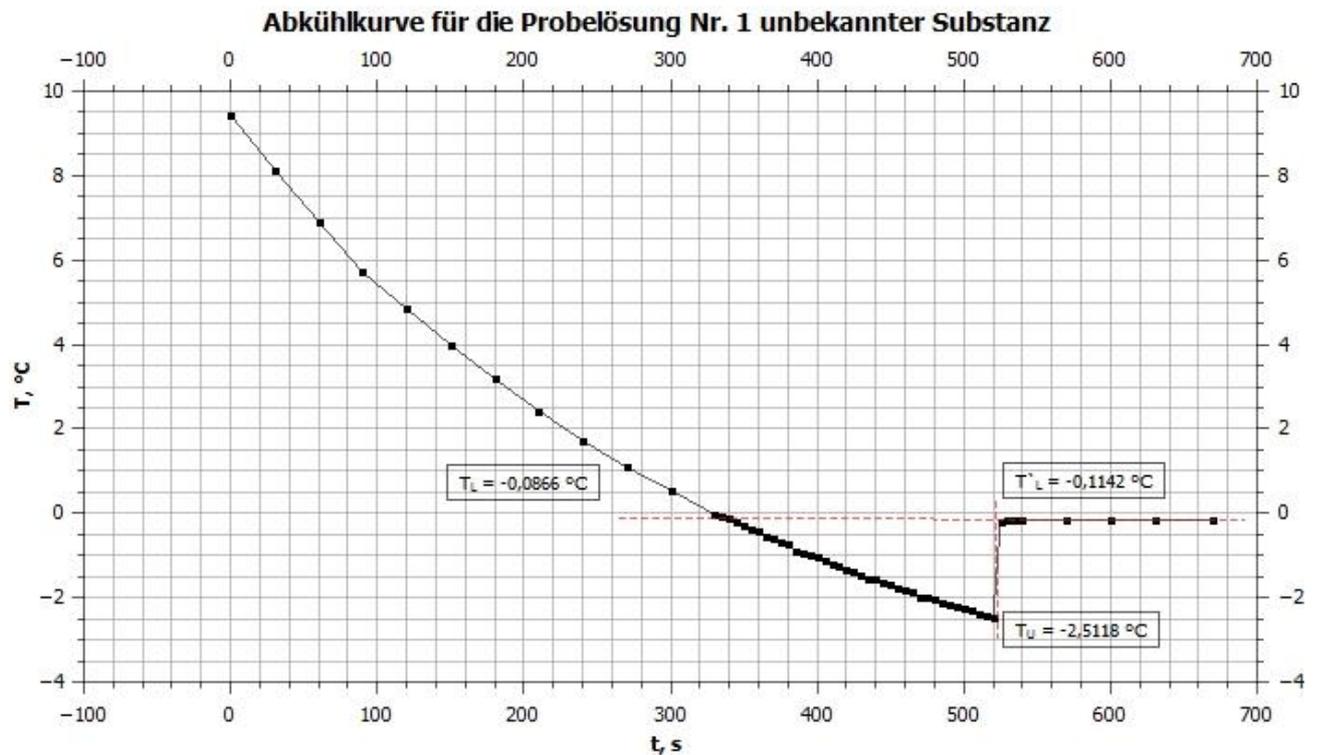
Abb.1 (Quelle: [2]): Darstellung des Versuchsaufbaus. Ein Gerät aus zwei zylindrischen Glasgefäßen, die ineinandergesetzt sind und mit einer Schraubverbindung verbunden sind, erhält ein Digitalthermometer und ein Magnetrührer und befindet sich in einem Gefäß mit der Kältemischung.

4. Auswertung der Messergebnisse

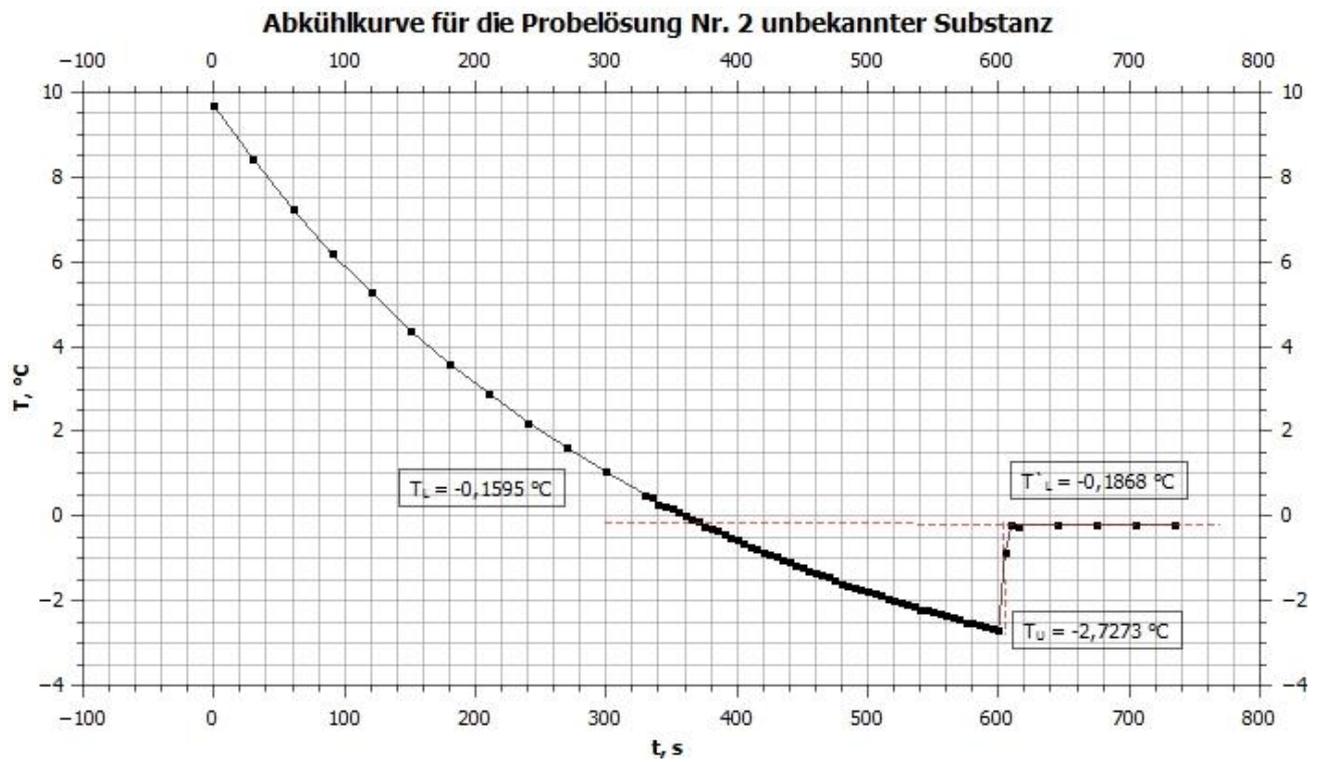
Zuerst werden die Abkühlkurven für die Harnstofflösung und fünf Probelösungen einer unbekanntes Substanz graphisch dargestellt (Graphen 1-6). Wobei ist T_L – der Gefrierpunkt, T_U – die tiefste Temperatur und T'_L – die Gleichgewichtstemperatur.



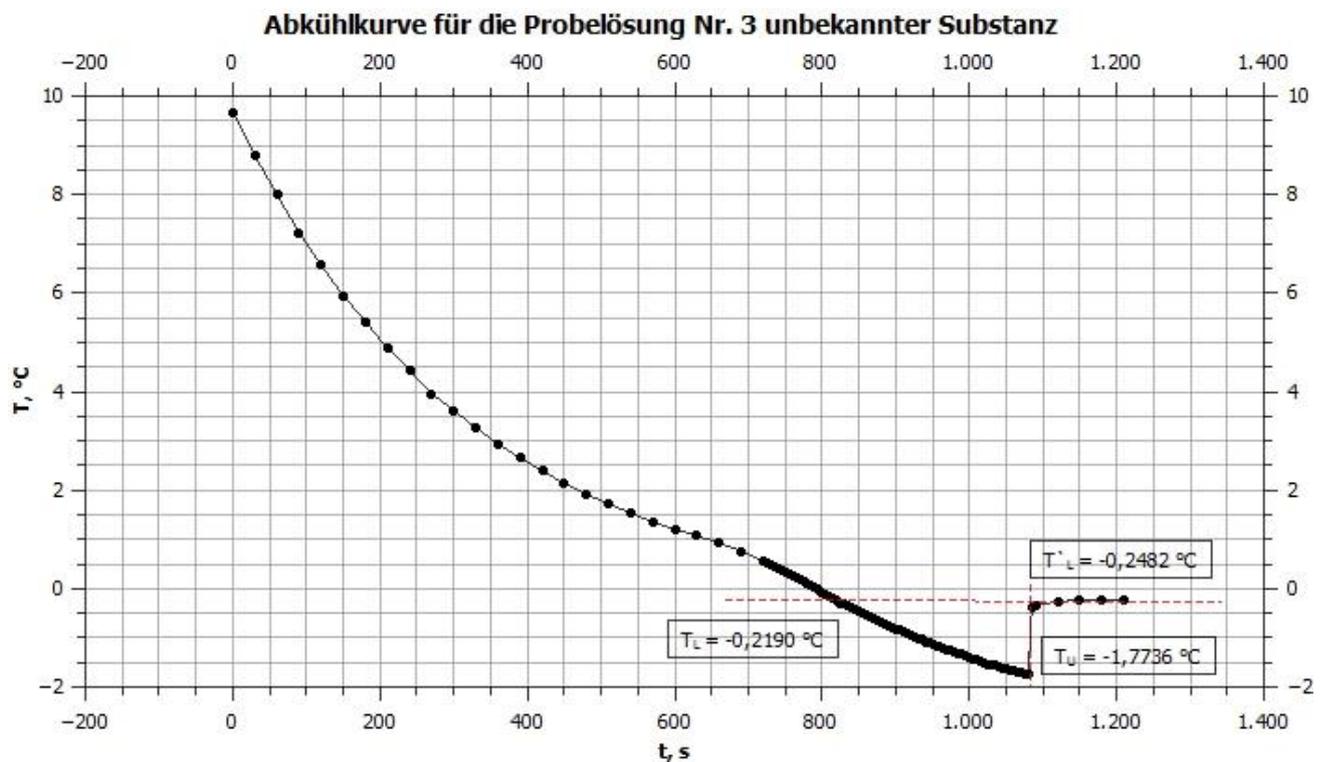
Graph 1: Abkühlkurve für die Harnstofflösung



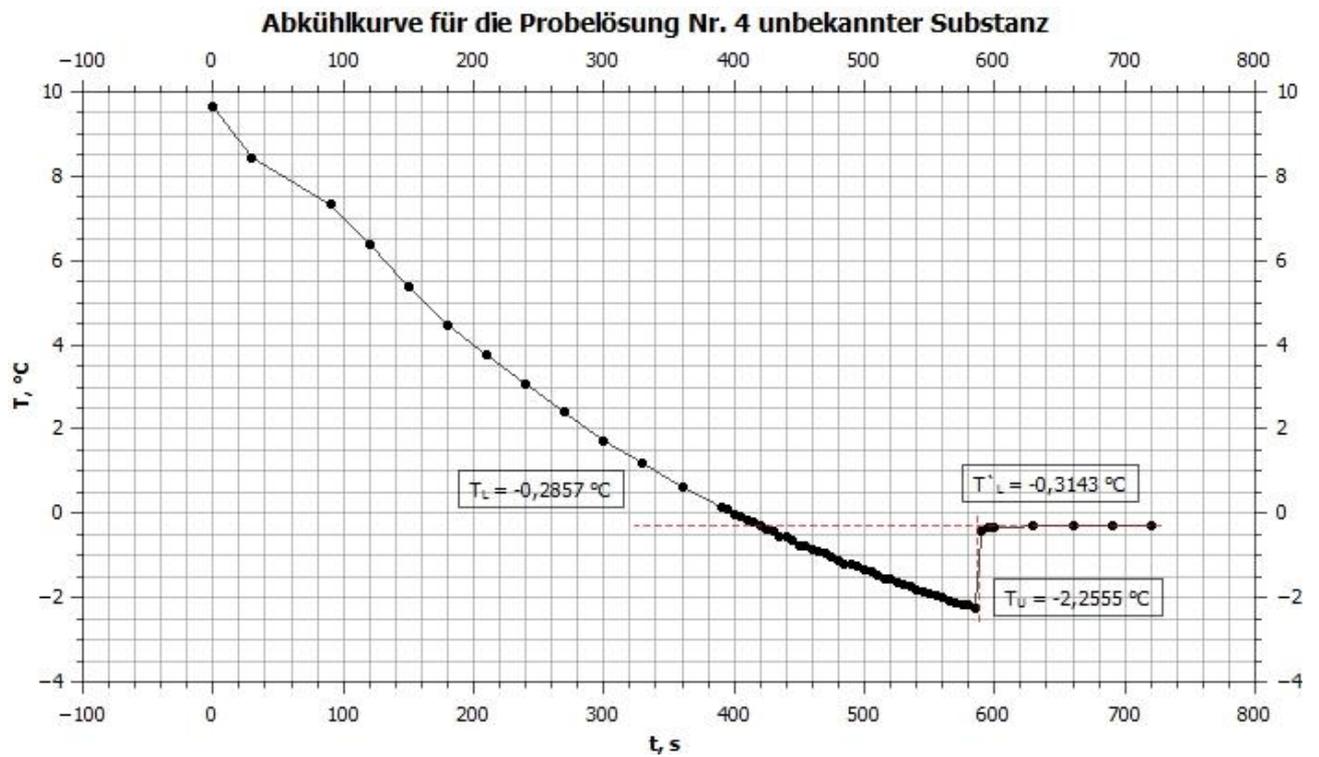
Graph 2: Abkühlkurve für die 1. Probelösung



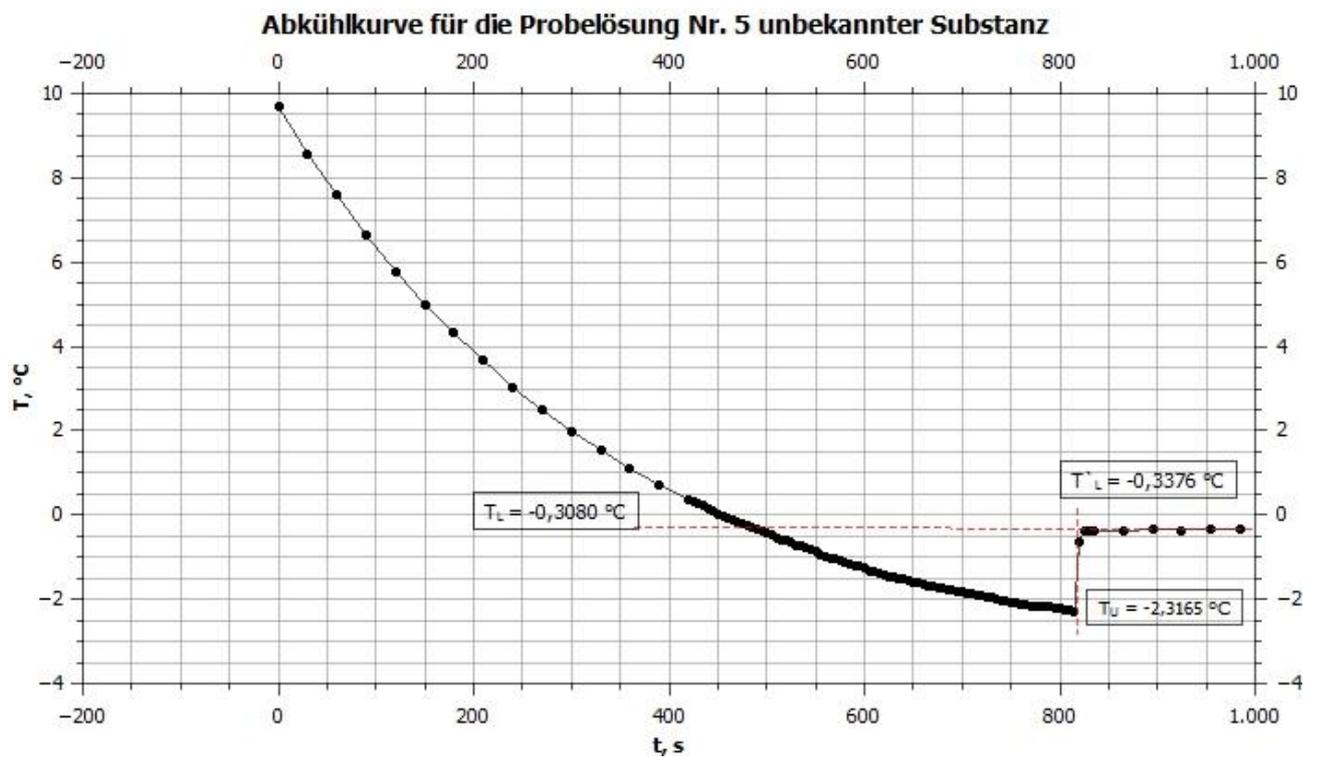
Graph 3: Abkühlkurve für die 2. Probelösung



Graph 4: Abkühlkurve für die 3. Probelösung



Graph 5: Abkühlkurve für die 4. Probelösung



Graph 6: Abkühlkurve für die 5. Probelösung

Aus den Graphen 1-6 werden T_L , T_U und T'_L bestimmt. Die Werte sind in der Tabelle 1 dargestellt. Dann kann die Masse des nach der Unterkühlung auskristallisierten Eises $m_A^{(l)}$ berechnet werden (Gl. 13). Die Beispielrechnung für die Lösung des Harnstoffs in Wasser:

$$m_A^{(l)} = \frac{250 \text{ J/K}}{333,5 \text{ J/g}} (-0,3377 - (-3,1656)) \text{ K} = 2,12 \text{ g}$$

Substanz	T_L , °C	T_U , °C	T'_L , °C	$m_A^{(l)}$, g
Harnstoff	-0,3284	-3,1656	-0,3377	2,12
Probelösung Nr. 1	-0,0866	-2,5118	-0,1142	1,80
Probelösung Nr. 2	-0,1595	-2,7273	-0,1868	1,90
Probelösung Nr. 3	-0,2190	-1,7736	-0,2482	1,14
Probelösung Nr. 4	-0,2857	-2,2555	-0,3143	1,46
Probelösung Nr. 5	-0,3080	-2,3165	-0,3376	1,48

Tabelle 1: Der Gefrierpunkt T_L , die tiefste Temperatur T_U , der veränderte Gefrierpunkt T'_L und die nach der Unterkühlung auskristallisierte Masse des Eises $m_A^{(l)}$ für den Harnstoff und fünf Probelösungen

Die Gefrierpunktserniedrigung ΔT für die Probelösungen kann nach der Gleichung 14 bestimmt werden:

$$\Delta T = T_0 - T_L \quad (14)$$

Dabei ist T_0 - der Schmelzpunkt des reinen Stoffes (Wasser), °C; T_L – Schmelzpunkt bei der bestimmten Konzentration unbekannter Probelösung. Die ausgerechneten Werte werden in die Tabelle 2 eingetragen.

Beispielrechnung für die Probelösung Nr. 1:

$$\Delta T = (0,0 - (-0,0866)) \text{ K} = 0,0866 \text{ K}$$

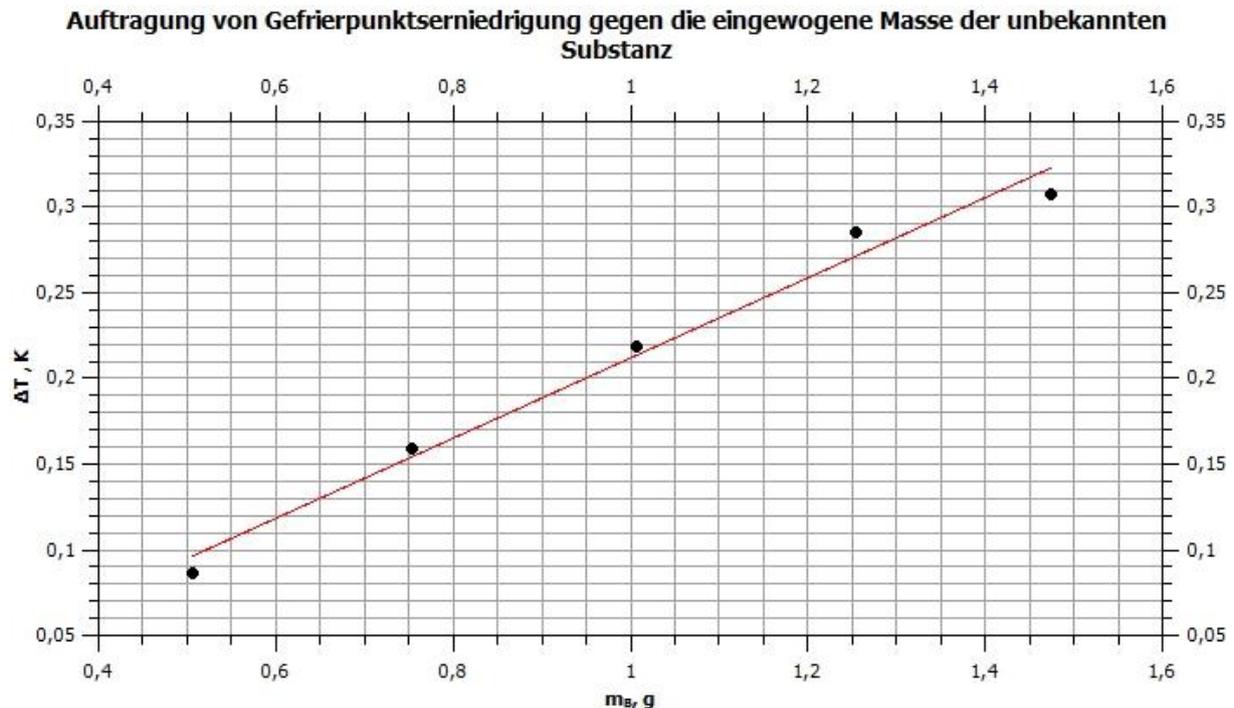
Nummer der Probelösung	m_B , g	ΔT , K
1	0,506	0,0866
2	0,754	0,1595
3	1,006	0,2190
4	1,255	0,2857
5	1,475	0,3080

Tabelle 2: Die eingewogene Masse der Probelösung und die Gefrierpunktserniedrigung
Zunächst wird die kryoskopische Konstante von Wasser aus den Messungen der Harnstofflösung berechnet (Gleichung 11).

Die Masse von Wasser ist: $m_A = \rho(\text{Wasser}) \cdot V(\text{Wasser}) = 0,998 \text{ g/cm}^3 \cdot 50 \text{ cm}^3 = 49,9 \text{ g}$

$$E_{kr} = \frac{\Delta T m_A M_B}{m_B} = \frac{(0,0 - (-0,3284)) \text{ K} \cdot 49,9 \text{ g} \cdot 60,06 \text{ g/mol}}{0,508 \text{ g}} = 1,937 \frac{\text{kg} \cdot \text{K}}{\text{mol}}$$

Für die Bestimmung der Molmasse M_B der unbekanntes Substanz wird die Gefrierpunkterniedrigung ΔT gegen die eingewogene Masse der unbekanntes Substanz m_B graphisch aufgetragen (Graph 7).



Graph 7: Grafische Darstellung von Gefrierpunkterniedrigung gegen die Einwaage der unbekanntes Masse

Die Steigung der Gerade: $\frac{\Delta T}{m_B} = (0,234 \pm 0,018) \text{ K/g}$.

Nach der Umformung der Gleichung 11 die Molmasse unbekanntes Substanz ist:

$$M_B = \frac{m_B}{\Delta T} \cdot \frac{E_{kr}}{m_A} = \frac{1}{0,234 \text{ K/g}} \cdot \frac{1937 \text{ g} \cdot \text{K/mol}}{49,9 \text{ g}} = 165,89 \text{ g/mol}$$

5. Fehlerbetrachtung

Um die relative Fehler der kryoskopische Konstante δE_{kr} zu bestimmen, werden folgende Fehler berücksichtigt: der Ablesefehler ($\pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$), der Fehler der 50 ml Messpipette ($\pm 0,075 \text{ ml}$) und der Fehler der Waage ($\pm 0,001 \text{ g}$).

$$\text{Relativer Fehler: } \delta E_{kr} = \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta m}{m} = \frac{0,01^\circ\text{C}}{0,3284^\circ\text{C}} + \frac{0,075 \text{ ml}}{50 \text{ ml}} + \frac{0,001 \text{ g}}{0,508 \text{ g}} = 3,39\%$$

$$\text{Absoluter Fehler: } \Delta E_{kr} = \delta E_{kr} \cdot E_{kr} = 0,0339 \cdot 1,937 \text{ kg} \cdot \text{K/mol} = 0,0657 \text{ kg} \cdot \text{K/mol}$$

Der Literaturwert der kryoskopische Konstante ($E_{kr(lit)} = 1,86 \text{ kg} \cdot \text{K/mol}$) liegt nicht im Intervall des experimentell bestimmten Wertes der kryoskopische Konstante: $E_{kr} = (1,937 \pm 0,0657) \text{ kg} \cdot \text{K/mol}$. Das bedeutet, dass im Experiment auch systematische Fehler aufgetreten sind. Möglicherweise liegt es daran, dass der Magnetprüher sich nicht richtig drehte und deswegen

die Temperatur nicht homogen verteilt wurde. Der systematische Fehler kann auch durch unterschiedlichen Temperaturen der Kühlmischung bei jeder Messung verursacht werden. Als Folge unterscheidet sich die Zeit der Messungen stark voneinander und somit bringt eine Abweichung in die Ergebnissen. Wenn bei der Messung des Gefrierpunktes für die 2. und 4. Probelösungen ist die Zeit der Messung gleich 735 s und 720 s, beträgt diese Zeit für die 3. Probelösung 1210 s.

Für die Berechnung des relativen Fehlers der Molmasse δM_B wird zu dem oben ausgerechneten relativen Fehler der kryoskopische Konstante δE_{kr} noch der Fehler der Steigung $\Delta\left(\frac{\Delta T}{m_B}\right) = \pm 0,018 \text{ K/g}$ (aus der Graph 7) mitberücksichtigt.

$$\text{Relativer Fehler: } \delta M_B = \delta E_{kr} + \frac{\Delta\left(\frac{\Delta T}{m_B}\right)}{\frac{\Delta T}{m_B}} = 0,0339 + \frac{0,018 \text{ K/g}}{0,234 \text{ K/g}} = 11,08\%$$

$$\text{Absoluter Fehler: } \Delta M_B = \delta M_B \cdot M_B = 0,1108 \cdot 165,89 \text{ g/mol} = 18,38 \text{ g/mol}$$

6. Zusammenfassung

Es wurde die kryoskopische Konstante von Wasser ($(1,937 \pm 0,0657) \text{ kg}\cdot\text{K/mol}$) bestimmt, dabei wurde systematischer Fehler auftreten. Dann wurde die Molmasse einer unbekannt Substanz ($(165,89 \pm 18,38) \text{ g/mol}$) durch die Gefrierpunktserniedrigung bestimmt. Und die Abkühlkurven der Probelösung mit verschiedenen Konzentrationen wurden untersucht und die Masse des bei der Aufhebung der Unterkühlung auskristallisierenden Eises ermittelt (Tabelle 1).

Quellen

- [1] P. W. Atkins: Physikalische Chemie. 4. Auflage, Wiley-VCH 1996. Kapitel 5 „Die Eigenschaften einfacher Mischungen“, Abschnitt 5.2
- [2] Praktikumsskript; Versuch Gefrierpunktserniedrigung; **WS 2014**; *TU-Berlin*, S. 1-7