
V4: Molmassenbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung

Durchführende: Alea Tokita, Julia Stachowiak
Assistentin: Annemarie Kehl
Versuchsdatum: 07.12.2015

Werte:

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Grundlagen	3
2	Experimentelles	6
2.1	Prinzip des Experiments	6
2.2	Versuchsaufbau	6
2.3	Durchführung	6
2.4	Literaturverzeichnis	8
3	Auswertung	9
3.1	Messergebnisse für Cyclohexan	9
3.2	Messergebnisse für Wasser	9
3.3	Bestimmung der Molmasse:	9
3.4	Bestimmung der Molmasse der Substanz in Cyclohexan	10
3.5	Bestimmung der Molmasse der Substanz in Wasser	10
4	Fehlerrechnung	10
4.1	Fehlerfortpflanzung	10
4.2	Diskussion Systematischer Fehler	11
5	Diskussion	12
5.1	Vergleich mit den Literaturwerten	12
5.2	Diskussion	12

1 Theoretische Grundlagen

Bei idealen Lösungen stehen alle Moleküle in gleicher Wechselwirkung zueinander, egal ob sie vom Lösungsmittel oder der gelösten Komponente stammen. Wird nun eine Größe definiert, so können verschiedene Größen der Lösung mathematisch einfach getrennt werden. Ein Beispiel hierfür ist der Dampfdruck, welcher den isothermen Druck beschreibt, unterhalb dessen eine Flüssigkeit beginnt, in den gasförmigen Zustand überzugehen. Der Dampfdruck p einer Komponente i in der Lösung setzt sich somit aus dem Dampfdruck der Komponente p_{0i} und dem Stoffmengenanteil x_i^l ebendieser in der Lösung bzw. flüssigen Phase l zusammen. Daraus ergibt sich das Raoult'sche Gesetz:

$$p_i = P_{0i} \cdot x_i^l \quad (1)$$

Da die Moleküle in realen Lösungen immer in Wechselwirkungen zueinander treten, ist die Abweichung vom Raoult'schen Gesetz sehr groß. Eine Näherung ergibt sich nur bei sehr geringen Wechselwirkungen und daher einer sehr geringen Molalität bzw. Konzentration des gelösten Stoffes: $x_i^2 \ll 1$ und daraus für das Lösungsmittel $x_1^l = 1 - x_2^l$. Hier wird also davon ausgegangen, dass sich die Gasphase und flüssige Phase größtenteils aus dem Lösungsmittel zusammensetzen und der Dampfdruck der gelösten Substanz somit vernachlässigbar klein ist. Somit ergibt sich aus:

$$p_{ges} = p_1 + p_2 = p_{01} \cdot x_1^l + p_{02} \cdot x_2^l \quad (2)$$

näherungsweise:

$$p_{ges} = p_{01} \cdot (1 - x_2^l) \quad (3)$$

Außerdem wird davon ausgegangen, dass sich beim Lösen des Stoffes keine Unregelmäßigkeiten wie z.B. Kristalle bilden, die den Idealitätscharakter der Lösung beeinflussen würden.

Dampf-, Schmelz-, und Sublimationsdruck der Lösung hängen somit nicht von der Art des gelösten Stoffes, sondern nur von der Temperatur und dem Lösungsmittel ab. So ergibt sich folgende Isochore (Abbildung 1):

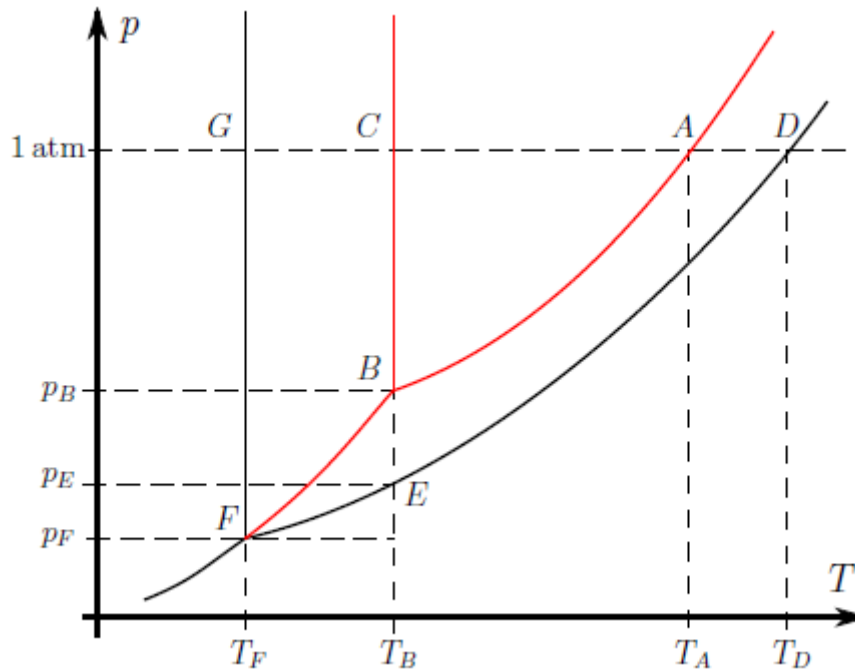


Abbildung 1: Zustandsdiagramm ¹

Die rote Linie zeichnet die Übergänge der Aggregatzustände des reinen Lösungsmittels. Nahe der Abszisse (dh. bei geringer Temperatur) ist der feste Bereich und nahe der Ordinate (bei geringem Druck) der gasförmige. Somit bildet die Strecke \overline{AB} mit dem Übergang zwischen gasförmigen und flüssigem Zustand den Dampfdruck; \overline{BC} den Schmelzdruck. \overline{FB} beschreibt den Sublimationsdruck und C den Gefrierpunkt (bei $p = 1 \text{ atm}$). Die schwarze Kurve zeigt die Phasenübergänge der Lösung; die Bezeichnungen für die jeweiligen Streckenabschnitte gelten hier analog.

Auffällig ist die Verschiebung des Tripelpunktes, die nah mit der Differenz der Gefrierpunkte, dh. der Gefrierpunktserniedrigung $\Delta T_g = T_C - T_G$ zusammenhängt.

Der fast senkrechte Anstieg der Gefrierpunktserniedrigung T_g entspricht somit näherungsweise der Verschiebung des Tripelpunktes und es ergibt sich:

$$T_G \approx T_B - T_F \quad (4)$$

¹Skriptum für das Praktikum zur Einführung in die Physikalische Chemie, Institut für physikalische Chemie, Uni Göttingen, 2015, Seite 24

Diese kann mithilfe der Steigung der Dampfdruck- und Sublimationsdruckkurven errechnet werden. Das Raoult'sche Gesetz besagt:

$$p_B - p_E = p_B \cdot x_2^l \quad (5)$$

Für die Steigung der Dampfdruckkurve und Sublimationsdruckkurve wird ebenfalls ein linearer Verlauf angenommen. Wie auf Abbildung 1 ersichtlich besitzen sie näherungsweise dieselbe Steigung, sodass gilt:

$$\frac{p_B - p_E}{\Delta T_g} = \left. \frac{\Delta p}{\Delta T} \right|_{Subl} - \left. \frac{\Delta p}{\Delta T} \right|_{Dampf} \quad (6)$$

Einsetzen der Druckdifferenz $p_B - p_E$ aus dem Raoult'schen Gesetz ergibt nach Umformung für T_g :

$$\Delta T_g = \frac{p_B \cdot x_2^l}{\left. \frac{\Delta p}{\Delta T} \right|_{Subl} - \left. \frac{\Delta p}{\Delta T} \right|_{Dampf}} \quad (7)$$

Der Stoffmengenanteil x_2^l ist proportional zur Molalität \check{c} . Der Rest der Gleichung ist stoffabhängig und kann mit der stoffspezifischen kryoskopischen Konstante Θ_g zusammengefasst werden, welche die Schmelz- bzw. Gefrierpunktsänderung darstellt:

$$\Delta T_g = \Theta_g \cdot \check{c} = \Theta_g \cdot \frac{m_2}{M_2 \cdot m_1} \quad (8)$$

Somit ist die Erniedrigung bzw. Erhöhung des Gefrierpunktes eine kolligative Eigenschaft; die Veränderung ist nur von der Menge des gelösten Mittels, nicht aber ihrer Konsistenz abhängig. Die Gleichung trifft nur zu, solange keine Mischkristalle ausfallen.

Die hier angegebene Molmasse ist nicht komplett äquivalent zu der tatsächlichen Molmasse der gelösten Substanz, da sie nicht komplett dissoziiert. Somit ergibt sich unter Anbetracht des Dissoziationsgrades α für die tatsächliche Molmasse:

$$M_2 = \frac{M_{02}}{1 + (z - 1) \cdot \alpha} \quad (9)$$

2 Experimentelles

2.1 Prinzip des Experiments

Ziel des Versuches ist es, die Molare Masse einer Substanz mithilfe ihrer Gefrierpunkts-erniedrigung im Bezug auf ein Lösungsmittel aus letzterer Gleichung zu bestimmen. Als Lösungsmittel sind Cyclohexan und Wasser gegeben, jedem Lösungsmittel zugehörig eine unbekannte Substanz.

Es können sich folgende Abkühlungskurven bilden, anhand derer der Gefrierpunkt extraboliert werden soll (gestrichelte Linie):

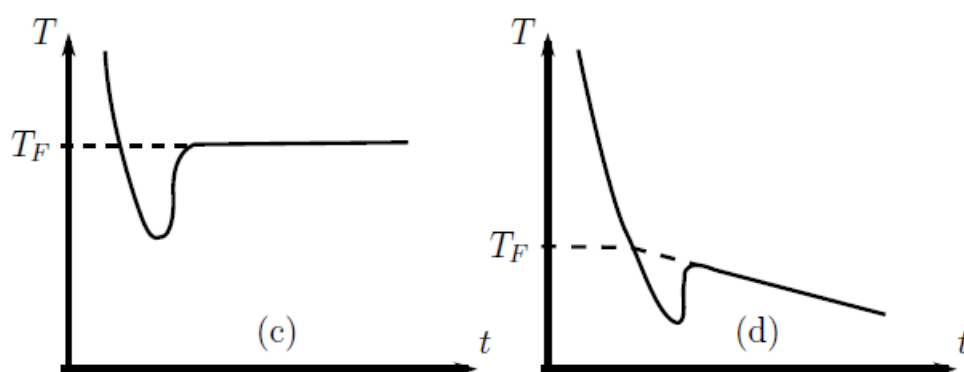


Abbildung 2: Abkühlungskurven. ²

Der vorübergehende schnelle Abfall ist darauf zurückzuführen, dass bei Gefrieren der Lösung vorerst ein inhomogenes System aus einem homogenen System entsteht und die Aktivierungsenergie für die Keimbildung somit erst überwunden werden muss.

2.2 Versuchsaufbau

2.3 Durchführung

Der Versuch wird in zwei Gruppen aufgeteilt ausgeführt, wobei eine Gruppe die Gefrierpunkts-erniedrigung eines Lösungsmittels misst.

Zuerst wird der Versuch wie auf der Skizze ersichtlich aufgebaut und das Beckmannthermometer auf einen Temperaturbereich geeicht. Die Vergleichsstelle des Thermoelements wird in ein Wasser-Eisbad getunkt und das Element an elektronisches Speichermedium angeschlossen.

²Skriptum für das Praktikum zur Einführung in die Physikalische Chemie, Institut für physikalische Chemie, Uni Göttingen, 2015, Seite 28

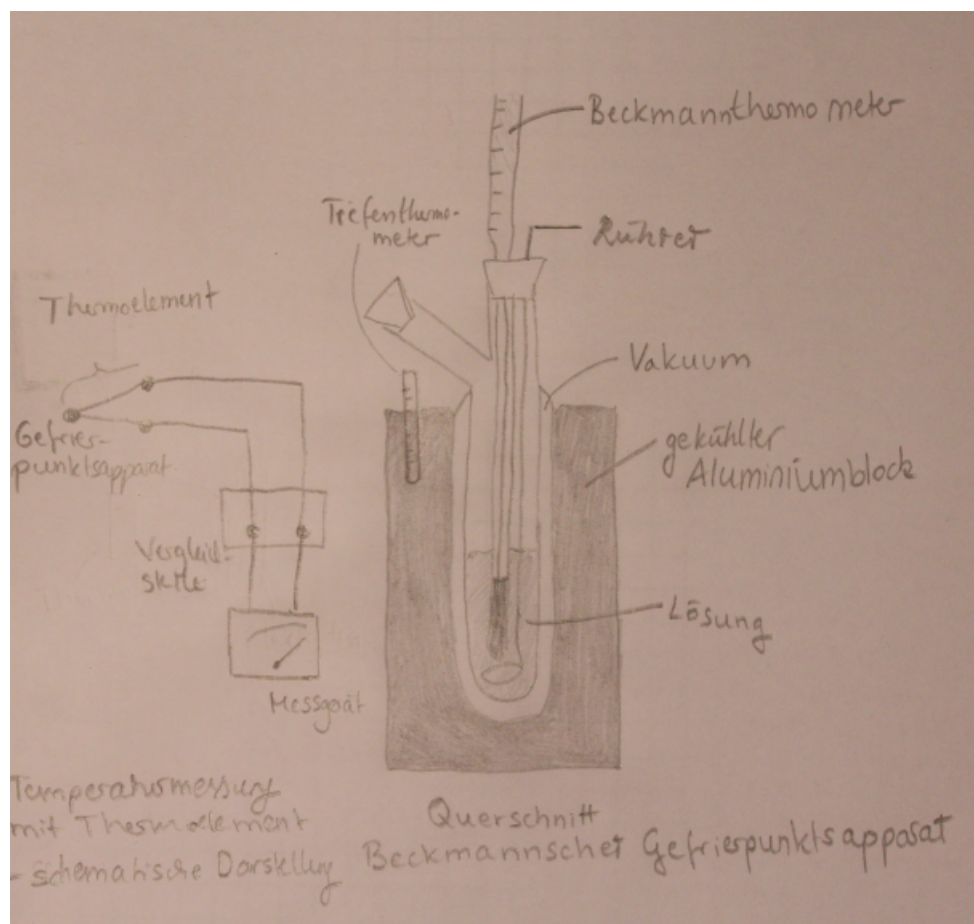


Abbildung 3: Versuchsaufbau.

Zuerst wird der Aluminiumblock mit flüssigem Stickstoff auf ca. -30°C bei Wasser als Lösungsmittel und ca. -15°C bei Cyclohexan gekühlt. Anschließend werden 20 mL des Lösungsmittels in das innere Reagenzglas einpipettiert und dieses in den Aluminiumblock gestellt. Nun wird unter Rühren alle 10 Sekunden die Temperaturänderung erfasst, bis keine oder nur noch eine sehr schwache Temperaturänderung wahrnehmbar und die Lösung fest geworden ist.

Nach Auftauen des Lösungsmittels und erneutem Kühlen des Aluminiumblockes auf die entsprechende Temperatur werden 0,32 g bei Wasser und 0,16 g bei Cyclohexan der Substanz mit unbekannter Molmasse hinzugefügt und die Messung der Temperaturänderung wiederholt und in gleichen Intervallen notiert.

Nach Wiederauftauen wird erneut die möglichst gleiche Menge Versuchssubstanz abgewogen und beigelegt. Der Vorgang wird wie oben beschrieben wiederholt und die Ergebnisse notiert.

Als Messergebnisse ergeben sich drei Gefrierpunktskurven, aus denen der Gefrierpunkt grafisch extraboliert werden kann.

3 Auswertung

3.1 Messergebnisse für Cyclohexan

Volumen des Lösungsmittels: $V_{\text{Cyclohexan}} = 0,02 \text{ L} \hat{=} 20 \text{ cm}^3$

Masse des Lösungsmittels: $m_{\text{Cyclohexan}} = \rho \cdot V = 0,78 \text{ g cm}^{-3} \cdot 20 \text{ cm}^3 = 16 \text{ g}$

Masse der Einwaage A: $m_A = 0,1613 \text{ g}$

Masse der Einwaage B: $m_B = 0,1655 \text{ g}$

$\Theta_g = 20,2 \text{ kg K mol}^{-1}$

Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittel: $T_g = 6,4 \text{ }^\circ\text{C}$

Gefrierpunkt der Lösung A: $T_{gA} = 4,8 \text{ }^\circ\text{C}$

Gefrierpunkt der Lösung B: $T_{gB} = 2,9 \text{ }^\circ\text{C}$

$\Delta T_{gA} = T_g - T_{gA} = 6,4 \text{ }^\circ\text{C} - 4,8 \text{ }^\circ\text{C} = 1,6 \text{ }^\circ\text{C} = 1,6 \text{ K}$

$\Delta T_{gB} = 6,4 \text{ }^\circ\text{C} - 2,9 \text{ }^\circ\text{C} = 3,5 \text{ }^\circ\text{C} = 3,5 \text{ K}$

3.2 Messergebnisse für Wasser

Volumen des Lösungsmittels: $V_{\text{Cyclohexan}} = 0,02 \text{ L} \hat{=} 20 \text{ cm}^3$

Masse des Lösungsmittels: $m_{\text{Cyclohexan}} = \rho \cdot V = 1,00 \text{ g cm}^{-3} \cdot 20 \text{ cm}^3 = 20 \text{ g}$

Masse der Einwaage A: $m_A = 0,316 \text{ g}$

Masse der Einwaage B: $m_B = 0,316 \text{ g}$

$\Theta_g = 1,86 \text{ kg K mol}^{-1}$

Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittel: $T_g = -1,4 \text{ }^\circ\text{C}$

Gefrierpunkt der Lösung A: $T_{gA} = -2,5 \text{ }^\circ\text{C}$

Gefrierpunkt der Lösung B: $T_{gB} = -3,5 \text{ }^\circ\text{C}$

$\Delta T_{gA} = 1,1 \text{ }^\circ\text{C} = 1,1 \text{ K}$

$\Delta T_{gB} = 2,1 \text{ }^\circ\text{C} = 2,1 \text{ K}$

3.3 Bestimmung der Molmasse:

Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\Delta T_g = \Theta_g \cdot \frac{m_2}{M_2 \cdot m_1} \quad (10)$$

Daraus lässt sich folgende Formel zum Ermitteln der Molmasse aufstellen:

$$M = \frac{\Theta_g \cdot m_2}{\Delta T_g \cdot m_1} \quad (11)$$

3.4 Bestimmung der Molmasse der Substanz in Cyclohexan

Durch Einsetzen der Messergebnisse in die obige Gleichung ergibt sich für Lösung A:

$$M_A = \frac{\Theta_g \cdot m_2}{\Delta T_g \cdot m_1} = \frac{20,2 \text{ kg K mol}^{-1} \cdot 0,1613 \text{ g}}{1,6 \text{ K} \cdot 15,6 \text{ g}} \approx 0,13 \text{ kg mol}^{-1} \hat{=} 13 \cdot 10 \text{ g mol}^{-1}$$

Und für Lösung B:

$$M_B \approx 12 \cdot 10 \text{ g mol}^{-1}$$

3.5 Bestimmung der Molmasse der Substanz in Wasser

Die Molmasse berechnet sich analog zu der obigen Rechnung. Es ergibt sich für Lösung A:

$$M'_A \approx 27 \text{ g mol}^{-1}$$

Und für Lösung B:

$$M'_B \approx 28 \text{ g mol}^{-1}$$

Diese ist jedoch nur eine scheinbare Molmasse. Da die Substanz im Wasser in Ionen dissoziiert, in diesem Fall in ein Anion und ein Kation (es handelt sich um KCl) muss das Ergebnis noch mit dem Faktor zwei multipliziert werden. Somit ergibt sich:

$$\begin{aligned} M_A &= M'_A \cdot 2 \approx 56 \text{ g mol}^{-1} \\ M_B &= M'_B \cdot 2 \approx 53 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

4 Fehlerrechnung

4.1 Fehlerfortpflanzung

Folgende Gerätefehler werden abgeschätzt:

$$\Delta m_1 = 1 \text{ g}$$

$$\Delta m_2 = 0,001 \text{ g}$$

$$\Delta T_g = 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Der Fehler ΔM lässt sich durch die Gaußsche Fehlerfortpflanzung berechnen, dadurch erhält man folgende Formel:

$$\Delta M = \sqrt{\left(\frac{\Theta_g}{\Delta T_g \cdot m_1} \cdot \Delta m_2\right)^2 + \left(\frac{\Theta_g \cdot m_2}{\Delta T_g \cdot m_1^2} \cdot \Delta m_1\right)^2 + \left(\frac{\Theta_g \cdot m_2}{\Delta T_g^2 \cdot m_1} \cdot \Delta T_g\right)^2} \cdot 1000 \quad (12)$$

Hierbei wird mit 1000 multipliziert, sodass überall mit der Einheit g gerechnet wird und der Fehler sich auf das Ergebnis g mol^{-1} bezieht.

Somit ergeben sich für die Fehler der Molmasse der Substanz in Cyclohexan:

$$\Delta M_A = \sqrt{\left(\frac{20,2 \text{ kg K mol}^{-1}}{1,6 \text{ K} \cdot 16 \text{ g}} \cdot 0,001 \text{ g}\right)^2 + \left(\frac{20,2 \text{ kg K mol}^{-1} \cdot 0,1613 \text{ g}}{1,6 \text{ K} \cdot (16 \text{ g})^2} \cdot 1 \text{ g}\right)^2} \quad (13)$$

$$+ \left(\frac{20,2 \text{ kg K mol}^{-1} \cdot 0,1613 \text{ g}}{16 \text{ g} \cdot (1,6 \text{ K})^2} \cdot 0,5 \text{ K}\right)^2 \quad (14)$$

$$= 4 \cdot 10 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\Delta M_B = 2 \cdot 10 \text{ g mol}^{-1}$$

Weiterhin ergibt sich für die Fehler in den Molmassen der Substanz im Wasser:

$$\Delta M_A = 1 \cdot 10 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\Delta M_B = 8 \text{ g mol}^{-1}$$

4.2 Diskussion Systematischer Fehler

Zu den abgeschätzten Gerätefehlern kommen noch weitere systematische Fehler, welche das Ergebnis beeinflussen. Zunächst gibt es einige Ungenauigkeiten im Messen der Temperatur der Lösung. Die nach Augenmaß abgelesenen Werte sind sehr ungenau, es ist schwierig, exakt alle zehn Sekunden richtig abzulesen. Hierbei kommt es vor allem zu Verspätungen aufgrund der menschlichen Reaktionszeit.

Daher ist die elektronische Messung zu bevorzugen, welche jedoch auch Fehler enthalten kann. Etwa ist die Eichflüssigkeit, Eiswasser, mit der Zeit immer wärmer geworden,

ebenfalls ist das Thermoelement leicht zu beeinflussen, beispielsweise durch den versehentlichen Kontakt zum Rührstab. Letztere Beeinflussung lässt sich meist gut graphisch ausgleichen. Das Erwärmen des Eiswassers könnte jedoch zur Folge haben, dass die Temperaturen der Lösungen immer zu hoch oder zu niedrig gemessen werden. So könnte sich bei einer sich daraus ergebenden beispielsweise zu kleinen Temperaturdifferenz, eine zu große Molmasse ergeben.

Weiter Fehler entstehen auch im Abwiegen der Massen M_1 und M_2 . Vor allem M_2 wird lediglich pipetiert, sodass es dadurch zu Fehlern kommt. Wird M_2 dabei etwa zu groß gemessen, hätte dies auch eine zu große Molmasse zur Folge.

5 Diskussion

5.1 Vergleich mit den Literaturwerten

Für die Molmasse der Substanz im Cyclohexan ergeben sich folgende Werte:

$$M_A = (13 \cdot 10 \pm 4 \cdot 10) \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_B = (12 \cdot 10 \pm 2 \cdot 10) \text{ g mol}^{-1}$$

Dabei handelt es sich um, dieses hat eine Molmasse von g mol^{-1} . Für die Molmasse der im Wasser gelösten Substanz ergibt sich:

$$M_A = (6 \pm 1 \cdot 10) \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_B = (53 \pm 8) \text{ g mol}^{-1}$$

Es handelt sich bei der im Wasser gelösten Substanz um Kaliumchlorid, dieses hat eine Molmasse von $74,55 \text{ g mol}^{-1}$ ³

5.2 Diskussion

Der Wert liegt auch mit dem Fehler nicht in dem Bereich der tatsächlichen Molmasse. Dies lässt sich durch bereits diskutierte systematische Fehler erklären. Des weiteren ist die Berechnung nicht ganz exakt, an einigen Stellen wurde mit vereinfachten Näherungen gerechnet. Etwa wird von der Gültigkeit des Raoult'schen Gesetz ausgegangen, wobei dies vor allem für sehr geringe Konzentrationen an Lösungsmittel gilt. Auch sind die Gleichungen zunächst auf den Stoffmengenanteil x_2^l bezogen, der dann näherungsweise

³<https://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumchlorid> 09.12.2015, 18:12

in c_2^l umgerechnet wird. Dabei wird davon ausgegangen, dass bei hoher Konzentration des Lösungsmittels gilt:

$$x_2^l = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_B}{n_A} \quad (15)$$

So wird durch weiteres Einsetzen die Molalität der gelösten Substanz c_2^l multipliziert mit der Molmasse des Lösungsmittels erhalten, welche in die Kryoskopische Konstante gezogen wird. Besonders diese Näherung ist je nach Menge an gelöster Substanz eine sehr grob. Im Versuch wurden bis zu 0,7 g Substanz verwendet, welches immerhin eine Stoffmenge von fast $n_B = 0,01$ g ergibt. Jedoch sind die angenommen Fehler weitaus größer als dieser Wert, wodurch sich das Endergebnis nicht signifikant durch diese Näherung ändern sollte. Für genauere Ergebnisse sollte die Berechnung jedoch exakt durchgeführt werden. Des weiteren wäre es sinnvoll ein Mittelwert aus den erhaltenen Molmassen zu bilden.

5.3 Literaturverzeichnis

- 1 Götze, Eckhold: *Skriptum zur Einführung in die physikalische Chemie*, Institut für physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2015**.
- 2 *Skriptum für das Praktikum zur Einführung in die Physikalische Chemie*, Institut für physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2015**.