

Versuch GE - Molmassenbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung

Praktikum zur physikalischen Chemie I

Verfasser 1: Maxim Gilsendegen

E-Mail-Adresse: 182513@stud.uni-stuttgart.de

Verfasser 2: Jonathan Käfer

E-Mail-Adresse: 184262@stud.uni-stuttgart.de

Gruppennummer: 26

Assistent: Philipp Menold

Abgabedatum: 13.6.2023

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|----------|
| 1 | Aufgabenstellung | 1 |
| 2 | Theorie | 1 |
| 3 | Durchführung | 3 |
| 4 | Messwerte | 3 |
| 5 | Auswertung | 4 |
| 5.1 | Kryoskopische Konstante von Wasser | 4 |
| 5.2 | Molmassenbestimmung der unbekannten Substanz | 5 |
| 5.3 | Vergleich mit Literaturwerten | 5 |
| 6 | Fehler | 6 |
| 6.1 | Qualitativ | 6 |
| 6.2 | Fehlerfortpflanzungsrechnung | 6 |
| 6.2.1 | Kryoskopische Konstante | 6 |
| 6.2.2 | Molare Masse | 7 |
| 6.2.3 | Fehlerquellenbetrachtung anhand der Rechnungen | 8 |
| 7 | Zusammenfassung | 8 |
| 8 | Literatur | 9 |

1 Aufgabenstellung

Im ersten Versuchsteil soll mit Hilfe der Gefrierpunktsbestimmung die kryoskopische Konstante von Wasser ermittelt werden. Im zweiten Versuchsteil soll durch Kryoskopie die Molmasse eines Feststoffes bestimmt werden. Als dritte Teilaufgabe soll im Protokoll eine Fehlerrechnung zum Versuch angefertigt werden und als vierte Teilaufgabe die van't Hoff'sche Gleichung hergeleitet werden.

2 Theorie

Der Gefrierpunkt ist eine kolligative Eigenschaft. Die Menge an zugegebener Substanz ist relevant, um welche Substanz es sich dabei handelt ist wiederum nebensächlich.

Im Versuch wird der Gefrierpunkt betrachtet. Dieser ist gleich dem Schmelzpunkt, allerdings lassen sich die Verunreinigungen nur in flüssigem Wasser lösen. Für das Chemische Potential von Wasser μ_A am Gefrierpunkt zu beschreiben gilt:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT_S \ln x_A \quad (1)$$

μ_A bezeichnet die chemische Energie des Lösungsmittels, hier Wasser, * kennzeichnet den Reinstoff. R ist die allgemeine Gaskonstante und x_A der Molenbruch von A.

Unter Berücksichtigung der Gibbs-Helmholtz Gleichung ergibt sich für die Erniedrigung des Schmelzpunktes ΔT :

$$\Delta T = \left(\frac{RT_S^{*2}}{\Delta_S H_m^*} \right) \cdot x_B \quad (2)$$

T_S ist hierbei der Schmelzpunkt und $\Delta_S H_m^*$ der molaren Schmelzenthalpie des Lösungsmittels.

Allgemein gilt für die Gleichgewichtskonstante K :

$$\ln K = - \frac{\Delta_r G^0(T)}{R \cdot T} \quad (3)$$

Wird bei konstantem Druck partiell nach der Temperatur T abgeleitet, so ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r G^0(T)}{R \cdot T^2} - \frac{\left(\frac{\partial \Delta_r G^0(T)}{\partial T} \right)}{R \cdot T} \quad (4)$$

Wird bei konstantem Druck p die molare freie Reaktionsenthalpie G_m^0 nach der Temperatur abgeleitet, so ergibt sich:

$$\left(\frac{G_m^0}{\partial T}\right)_p = -S_m^0(T) \quad (5)$$

Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r G^0(T)}{R \cdot T^2} - \frac{T \cdot \Delta_r S^0(T)}{R \cdot T} \quad (6)$$

Berücksichtigt man die Gibbs Helmholtz Gleichung, so ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H^0(T) - T \cdot \Delta_r S^0(T) + T \cdot \Delta_r S^0(T)}{R \cdot T^2} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{R \cdot T^2} \quad (7)$$

Mit Hilfe der Molalität b_B lässt sich das van't Hoff'sche Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung beschreiben:

$$\Delta T = K_{Kr} \cdot b_B \quad (8)$$

Die Gefrierpunktserniedrigung kann ebenfalls graphisch bestimmt werden mit folgender Formel in relation zu Abbildung 1:

$$\Delta T = T_S^* - T_S \quad (9)$$

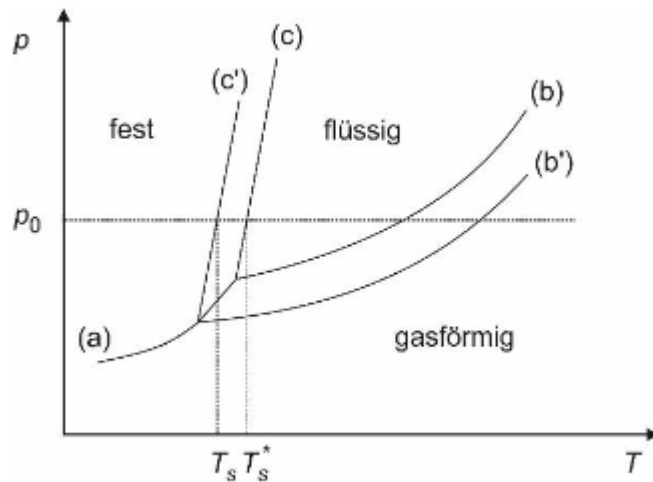


Abb.1: Schematische Darstellung der Gefrierpunktserniedrigung.

3 Durchführung

Zu Beginn des Versuches wird die Kühlmischung hergestellt. Die Kühlmischung besteht aus Eis, welches mit Hilfe von Viehsalz teilweise verflüssigt wurde um die Kontaktfläche zu vergrößern. In einem Erlenmeyerkolben wurde die Testsubstanz in 50 ml demineralisiertem Wasser gelöst und unter rühren die Temperatur beobachtet. Sobald die Temperatur mehrere Minuten unverändert bleibt, kann davon ausgegangen werden, dass der Gefrierpunkt erreicht ist. Die Gefrierpunktmessung wird ohne Verunreinigungen, mit Verunreinigung durch Harnstoff und mit Verunreinigung durch eine unbekannte Substanz durchgeführt.

4 Messwerte

Tab.1: Gefrierpunkt von 50 ml demineralisiertem Wasser ohne Verunreinigungen

| Messung | Verunreinigung [g] | Gefrierpunkt [°C] |
|---------|--------------------|-------------------|
| 1 | 0 | -0.1 |
| 2 | 0 | -0.1 |
| 3 | 0 | -0.1 |

Tab.2: Gefrierpunkt von 50 ml demineralisiertem Wasser mit Verunreinigung durch
Harnstoff

| Messung | Verunreinigung [g] | Gefrierpunkt [°C] |
|---------|--------------------|-------------------|
| 1 | 0.458 | -0.5 |
| 2 | 1.034 | -0.7 |
| 3 | 1.692 | -1.2 |

Tab.3: Gefrierpunkt von 50 ml demineralisiertem Wasser mit Verunreinigung durch eine
unbekannte Substanz

| Messung | Verunreinigung [g] | Gefrierpunkt [°C] |
|---------|--------------------|-------------------|
| 1 | 0.545 | -0.5 |
| 2 | 1.037 | -0.7 |
| 3 | 1.628 | -1.0 |

5 Auswertung

5.1 Kryoskopische Konstante von Wasser

Setzt man für die Stoffmenge $n_A = \frac{m_A}{M_A}$, wobei m_A die Masse des Stoffes A und M_A die molare Masse des Stoffes A ist, für die Molalität b in Gleichung 3 ein, so erhält man:

$$\Delta T = K_{Kr} \cdot \frac{m_A}{M_A \cdot m_L} \quad (10)$$

Wobei m_L hier die Masse des Lösungsmittels ist.

Mit der Dichte des Wassers bei einer Temperatur von $T = 293,15 \text{ K}$ von $\rho = 998,2067 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ und dessen Volumen $V = 0,0501 \text{ l}$ lässt sich die Masse m_L berechnen

$$m_L = \rho_{\text{Wasser}} \cdot V_{\text{Wasser}} \quad (11)$$

$$= 998,2067 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot 0,0501 \quad (12)$$

$$= 49,9103 \text{ g} \quad (13)$$

Für ΔT wird noch der experimentell bestimmte Gefrierpunkt von Wasser benötigt, da bei der Messung, wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, dreimal derselbe Wert gemessen wurde, ist $T_{\text{Gefrierpunkt H}_2\text{O}} = 273,05 \text{ K}$.

Stellt man nun Gleichung 3 nach der kryoskopischen Konstante K_{Kr} um, kann diese berechnet werden.

Hier wird diese beispielhaft mit $M_A = M_{\text{Harnstoff}} = 60,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, $m_A = m_{\text{Harnstoff}} = 0,458 \text{ g}$ und den dazugehörigen Gefrierpunkt bei $T_{0,5 \text{ g Harnstoff}} = 272,65 \text{ K}$.

$$K_{Kr} = \frac{\Delta T \cdot m_L \cdot M_{\text{Harnstoff}}}{m_{\text{Harnstoff}}} \quad (14)$$

$$= \frac{(273,05 \text{ K} - 272,65 \text{ K}) \cdot 49,9103 \text{ g} \cdot 60,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,458 \text{ g}} \quad (15)$$

$$= 2618,00 \frac{\text{K} \cdot \text{g}}{\text{mol}} \quad (16)$$

Tab.4: Kryoskopische Konstanten nach der Massen von dem dazugegebenen Harnstoff.

| $m_{\text{Harnstoff}} [\text{g}]$ | $K_{Kr} [\frac{\text{K} \cdot \text{g}}{\text{mol}}]$ |
|-----------------------------------|---|
| 0,458 | 2618,00 |
| 1,034 | 1739,43 |
| 1,692 | 1948,80 |
| Mittelwert | 2102,08 |

5.2 Molmassenbestimmung der unbekannten Substanz

Durch Umstellen von Gleichung 2 nach der molaren Masse des Stoffes A , kann diese berechnet werden.

$$M_A = \frac{K_{Kr} \cdot m_A}{\Delta T \cdot m_L} \quad (17)$$

Mit $m_A = 0,545 \text{ g}$, $\Delta T = 273,05 \text{ K} - 272,65 \text{ K} = 0,4 \text{ K}$ und $m_L = 49,9103 \text{ g}$ kann die molare Masse wie folgt berechnet werden:

$$M_A = \frac{2102,08 \frac{\text{K} \cdot \text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,545 \text{ g}}{0,4 \text{ K} \cdot 49,9103 \text{ g}} \quad (18)$$

$$= 57,38 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (19)$$

Tab.5: Molare Massen des unbekannten Stoffes A nach den hinzugegebenen Massen des

| Stoffes A . | |
|-------------------|--|
| $m_A \text{ [g]}$ | $M_A \text{ [}\frac{\text{g}}{\text{mol}}\text{]}$ |
| 0,545 | 57,38 |
| 1,037 | 72,79 |
| 1,628 | 76,19 |
| Mittelwert | 68,79 |

5.3 Vergleich mit Literaturwerten

Die molaren Massen von Glycin und Harnstoff liegen der berechneten molaren Masse $M_A = 68,79 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ mit $M_{\text{Glycin}} = 75,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und $M_{\text{Harnstoff}} = 60,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

Die Abweichungen wird wie folgt berechnet:

$$d_{\text{Harnstoff}} = \left| \frac{M_A - M_{\text{Harnstoff}}}{M_A} \right| \quad (20)$$

$$= \left| \frac{68,79 \frac{\text{g}}{\text{mol}} - 60,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{68,79 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right| \quad (21)$$

$$= 12,69 \% \quad (22)$$

Analog wurde die Abweichung $d_{\text{Glycin}} = 9,13 \%$ berechnet. Somit ist die Abweichung zu Glycin geringer, wodurch es sich bei Stoff A vermutlich um den Stoff Glycin handelt.

6 Fehler

6.1 Qualitativ

Zum Einen sollte erwähnt werden, dass es sich hierbei um ein nicht ideales Experiment handelt, somit Störfaktoren wie ungenaue Messungen aufgrund Fehler der Messgeräte, bei Messung der Temperatur oder Wiegung des Gewichts eine große Rolle spielen.

Zudem können die Messergebnisse durch Rückstände in den Erlenmeyerkolben verfälscht sein, da es sich bei der Gefrierpunktserniedrigung um eine kolligative Eigenschaft handelt und somit Verschmutzungen einen Einfluss auf den Gefrierpunkt haben.

Außerdem ist von menschlichen Fehlern bei Überführung des Wassers und des Feststoffes in den Erlenmeyerkolben auszugehen, kommt es somit nicht zu einem Perfekten Füllstand in der Vollpipette oder zum Verschütten einer kleinen Menge des Feststoffen und oder des Wassers, so beeinflusst dies bereits das Ergebnis der Messungen.

6.2 Fehlerfortpflanzungsrechnung

6.2.1 Kryoskopische Konstante

Der Fehler der Kryoskopischen Konstante lässt sich mit folgender Formel berechnen:

$$K_{Kr} = \left| \frac{\partial K_{Kr}}{\partial \Delta T} \right| \cdot \Delta(\Delta T) + \left| \frac{\partial K_{Kr}}{\partial m_L} \right| \cdot \Delta m_L + \left| \frac{\partial K_{Kr}}{\partial m_A} \right| \cdot \Delta m_A \quad (23)$$

$$= \left| \frac{m_L \cdot M_A}{m_A} \right| \cdot \Delta(\Delta T) + \left| \frac{\Delta T \cdot M_A}{m_A} \right| \cdot \Delta m_L + \left| -\frac{\Delta T \cdot m_L \cdot M_A}{(m_A)^2} \right| \cdot \Delta m_A \quad (24)$$

Mit dem notierten Fehler $\Delta(\Delta T) = 0,2 \text{ K}$ des Thermometers, einem Fehler $\Delta m_A = 0,0001 \text{ g}$ der Wage und einem Fehler von

$\Delta m_L = \rho_{\text{Wasser}} \cdot d(V)_{\text{Vollpipette}} = 998,2067 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot 0,0001 \text{ l} = 0,09982067 \text{ g}$ lässt sich dann der Fehler berechnen.

Hier Beispielweise an der ersten Messung mit Harnstoff:

$$\begin{aligned} K_{Kr} &= \left| \frac{49,9103 \text{ g} \cdot 60,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,458 \text{ g}} \right| \cdot 0,2 \text{ K} + \left| \frac{0,4 \text{ K} \cdot 60,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,458 \text{ g}} \right| \cdot 0,09982067 \text{ g} \\ &+ \left| -\frac{0,4 \text{ K} \cdot 49,9103 \text{ g} \cdot 60,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{(0,458 \text{ g})^2} \right| \cdot 0,0001 \text{ g} \\ &= 1309,00 \frac{\text{K} \cdot \text{g}}{\text{mol}} + 5,24 \frac{\text{K} \cdot \text{g}}{\text{mol}} + 0,57 \frac{\text{K} \cdot \text{g}}{\text{mol}} \\ &= 1314,81 \frac{\text{K} \cdot \text{g}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Tab.6: Berechnete Fehler der kryoskopischen Konstante nach den Massen des hinzugegebenen Harnstoffes.

| $m_{\text{Harnstoff}}[\text{g}]$ | $\Delta K_{Kr} \left[\frac{\text{K} \cdot \text{g}}{\text{mol}} \right]$ |
|----------------------------------|---|
| 0,459 | 1314,81 |
| 1,034 | 583,46 |
| 1,692 | 358,34 |
| Mittelwert | 752,20 |

Somit ist von einer kryoskopischen Konstante $K_{Kr} = 2102,08 \pm 752,20 \frac{\text{K} \cdot \text{g}}{\text{mol}}$ auszugehen.

6.2.2 Molare Masse

Mit dem berechneten Fehler der kryoskopischen Konstante $\Delta K_{Kr} = 752,20 \frac{\text{K} \cdot \text{g}}{\text{mol}}$ kann der Fehler der berechneten molaren Masse berechnet werden. Dies ist mit folgender Formel möglich.

$$\Delta M_A = \left| \frac{\partial M_A}{\partial m_A} \right| \cdot \Delta m_A + \left| \frac{\partial M_A}{\partial \Delta T} \right| \cdot \Delta \Delta(\Delta T) + \left| \frac{\partial M_A}{\partial K_{Kr}} \right| \cdot \Delta K_{Kr} + \left| \frac{\partial M_A}{\partial m_L} \right| \cdot \Delta m_L \quad (25)$$

$$= \left| \frac{K_{Kr}}{\Delta T \cdot m_L} \right| \cdot \Delta m_A + \left| -\frac{K_{Kr} \cdot m_A}{(\Delta T)^2 \cdot m_L} \right| \cdot \Delta(\Delta T) + \left| \frac{m_A}{\Delta T \cdot m_L} \right| \cdot \Delta K_{Kr} \quad (26)$$

$$+ \left| -\frac{K_{Kr} \cdot m_A}{\Delta T \cdot (m_L)^2} \right| \cdot \Delta m_L$$

Beispielsweise wird hier mit den Messwerten der ersten Messung des unbekannten Stoffes gerechnet.

$$\begin{aligned} \Delta M_A &= \left| \frac{2102,08 \frac{\text{K} \cdot \text{g}}{\text{mol}}}{0,4 \text{ K} \cdot 49,9103 \text{ g}} \right| \cdot 0,0001 \text{ g} + \left| -\frac{2102,08 \frac{\text{K} \cdot \text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,545 \text{ g}}{(0,4 \text{ K})^2 \cdot 49,9103 \text{ g}} \right| \cdot 0,2 \text{ K} \\ &+ \left| \frac{0,545 \text{ g}}{0,4 \text{ K} \cdot 49,9103 \text{ g}} \right| \cdot 752,20 \frac{\text{K} \cdot \text{g}}{\text{mol}} + \left| -\frac{2102,08 \frac{\text{K} \cdot \text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,545 \text{ g}}{0,4 \text{ K} \cdot (49,9103 \text{ g})^2} \right| \cdot 0,09982067 \text{ g} \\ &= 0,0098 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 26,6001 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 20,5343 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 0,1064 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= 47,25 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Tab.7: Berechnete Fehler der molaren Massen nach den Massen des hinzugegebenen unbekannten Stoffes.

| m_A [g] | ΔM_A [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$] |
|------------|--|
| 0,545 | 49,35 |
| 1,037 | 34,87 |
| 1,628 | 44,35 |
| Mittelwert | 42,86 |

Somit ist von einer molaren Masse $M_A = 68,79 \pm 42,86 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ auszugehen. Dieser Fehler macht eine Zuordnung zu einem bestimmten Stoff unmöglich.

6.2.3 Fehlerquellenbetrachtung anhand der Rechnungen

Anhand der Fehlerfortpflanzungsrechnungen ist zu sehen, dass der größte Beitrag zur Abweichung durch die Temperatur zustande kommt. Bei der Berechnung der molaren Masse ist der Beitrag der kryoskopischen Konstante zum Fehler nicht zu vernachlässigen, da diese auch einen großen Anteil hat. Jedoch ist die kryoskopische Konstante hauptsächlich vom Fehler der gemessenen Temperatur abhängig, weshalb die vorherige These bestehen bleibt.

Da die Geräte eine Abweichung von $\pm 0,2 \text{ K}$ haben, ist die Berechnung eines genauen Wertes bei Messwerten von maximal $-1,2 \text{ K}$ nicht realistisch. Dafür, dass die Abweichung nur eine geringe Abweichung herbeiführen würde, wären die Werte zu klein, das Verhältnis von Fehler zu Messwert fällt zu groß aus.

7 Zusammenfassung

Durch Messungen der Gefrierpunkte von Wasser und Wasser mit verschiedenen Massen an gelöstem Harnstoff konnte die kryoskopische Konstante $K_{Kr} = 2102,08 \pm 752,20 \frac{\text{K} \cdot \text{g}}{\text{mol}}$ berechnet werden. Mit dieser konnte durch Messungen der Gefrierpunkte von Wasser mit verschiedenen Massen an einem gelösten unbekannten Stoff A dessen molare Masse $M_A = 68,79 \pm 42,86 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ berechnet werden. Da die Abweichung der molaren Masse sehr groß ausfällt und es sich somit um mehrere Stoffe handeln könnte, ist eine genaue Zuordnung nicht möglich. Vor der Berechnung des Fehlers lag der Verdacht auf Glycin, wobei als nächstes Harnstoff in Frage gekommen wäre. Aufgrund der sehr großen Abweichung, kann jedoch nur spekuliert werden.

8 Literatur

[1] Skript: Versuch GE Molmassenbestimmung; Zuletzt aufgerufen: 19.06.2023