**Praktikumsprotokoll zum**

**Versuch Gefrierpunktserniedrigung (GE)**

Versuchstag: 09.09.2009

Betreuer: Benjamin Marchetti

Gruppennummer: 128

Namen: Marco Conte, Lennart Kühn

eMail: Marco\_Conte@web.de, LennartKuehn@gmail.com

1. **Aufgabenstellung**

Es soll die kryoskopische Konstante von Wasser sowie die molare Masse M einer unbekannten Substanz errechnet werden. Dies soll durch Bestimmung des Gefrierpunktes von Wasser, drei verschiedenen Lösungen von Harnstoff in Wasser sowie drei verschiedenen Lösungen der unbekannten Substanz in Wasser geschehen.

1. **Theoretische Grundlagen**

Im Einphasendiagramm des Lösemittels wird der Gefrierpunkt durch die Schmelzdruckkurve (c) ausgedrückt, welche den Gefrierpunkt in Relation zum Umgebungsdruck setzt. Der Schmelzpunkt beim Normaldruck p0 ist durch den Schnittpunkt der Kurve (c) und der Isobaren bei p0 erkennbar. Die Schmelzdruckkurve (c‘) ist die Schmelzdruckkurve für eine Lösung einer Substanz im Lösemittel, wodurch der Gefrierpunkt erniedrigt wird. Auch hier lässt sich der Schmelzpunkt mit der Isobaren bei p0 erkennen. Wie im Diagramm zu erkennen liegt (c‘) bei niedrigeren Temperaturen als (c).



 *Abb. 1: Schematische Darstellung der Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen. [1]*

Zum Errechnen der Gefrierpunktserniedrigung nimmt man ein heterogenes Gleichgewicht zwischen einem festen, reinen Lösemittel und der Lösung, welche den Anteil *x2* Stoffes enthält, an. Der Index 1 steht für das Lösemittel während der Index 2 für de gelösten Stoff steht. Für die chemischen Potentiale der Phasen gilt dann

*μ\*1(s) = μ\*1(l) + RTln(a1), (1)*

wobei a1 die Aktivität des Lösemittels ist und man annimmt dass der gelöste Stoff in der festen Phase unlöslich ist. Wenn man eine ideal verdünnte Lösung annimmt und umformt erhält man

*ln(a1) ≈ ln(x1) = = =*  *(2)*

wobei ΔSmG die freie Schmelzenthalpie des Lösemittels ist.

Nun leitet man nach der Temperatur ab.

 = - \* *(3)*

Setzt man nun die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

 = - *(4)*

In Gleichung (3) ein, so erhält man

 dln(x1) = dT. *(5)*

Nun integriert man, wobei man die Temperaturabhängigkeit der Schmelzenthalpie vernachlässigen kann.

 = dT (6)

* *ln(x1)* = ( - ) (7)

wobei T\* die Schmelztemperatur des reinen LM ist.

Näherungsweise kann man für einen niedrigen Molenbruch x2 des gelösten Stoffes die Beziehung

 ln(x1) = ln(1-x2) ≈ -x2 (8)

verwenden, was mit Gleichung (7) und ΔT = T\* - T zur Formel

 x2 = ( - ) = ( - ) = () ≈ () (9)

führt.

Nun drückt man den Molenbruch x2 durch die Stoffmengen ni, die Molmasse M1 und des LM und die Molalität mmol,2 des gelösten Stoffes aus:

 *x2* = ≈ (10)

 mmol,2 = (11)

* x2 = M1\*mmol,2 (12)

Gleichung (12) ergibt zusammen mit der nach ΔT umgestellten Gleichung (9) die van’t Hoffsche Gleichung

 ΔT = T\* - T =\* x2 = \* M1\*mmol,2 = KK \* mmol,2 (13)

KK wird als kryoskopische Konstante bezeichnet.

Die Molalität wird mit der Beziehung

 mmol,i = (14)

errechnet, wobei ni die Stoffmenge der gelösten Substanz ist und mLM die Masse des verwendeten Lösungsmittels.

1. **Versuchsdurchführung**

Zu Beginn bestimmt man den Gefrierpunkt des Lösemittels, in diesem Falle den von entmineralisiertem Wasser. Dazu werden 50*ml* Wasser in einen Erlenmayerkolben gegeben und dieser in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gestellt, wobei während des Versuchs stetig umgerührt wird. Über einen Temperaturfühler nimmt ein PC eine Temperatur-Zeit-Kurve auf. Das im Diagramm gezeigte Plateau am Ende der Messung bei welchem die Temperatur ca. konstant bleibt wird zur Gefrierpunktsermittlung genutzt. Für jede Probe werden drei Messungen durchgeführt, bei Wasser drei mal je 50*ml*. Die zwei Lösungen werden jeweils ebenfalls mit 50*ml* Wasser hergestellt, jedoch wird bei der ersten Messung 0,5*g* Substanz zugegeben, bei der zweiten Messung 1*g* und bei der dritten Messung 1,5*g*.



 *Abb. 1: Schematischer Aufbau des Versuchs. [1]*

1. **Ergebnisse und Auswertung**

*Tabelle 1: Messergebnisse.*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Substanz | Einwaage [g] | Gefrierpunkt [°C] |
| dest. Wasser (50ml) | - | -1,106 |
| dest. Wasser (50ml) | - | -0,966 |
| dest. Wasser (50ml) | - | -0,974 |
| Harnstoff (0,5g) | 0,500 | -1,307 |
| Harnstoff (1,0g) | 1,000 | -1,579 |
| Harnstoff (1,5g) | 1,500 | -1,860 |
| Unbekannt Nr. 130 (0,5g) | 0,500 | -1,316 |
| Unbekannt Nr. 130 (1,0g) | 1,000 | -1,564 |
| Unbekannt Nr.130 (1,5g) | 1,500 | -1,927 |

Um den Gefrierpunkt des reinen dest. Wassers zu erhalten errechnet man den Mittelwert der Gefrierpunkte:

T \* Wasser = = -1,0153°C

Um die kryoskopische Konstante von Wasser zu ermitteln nutzt man Gleichung (13), wobei der Index H für „Harnstoff“ steht:

 KK = = =

Setzt man nun die Molare Masse des Harnstoffes CH4N2O

 MH = M(C) + 4M(H) + 2M(N) + 2M(O) = 60,1

und die Masse des LM, also destillierten Wassers mLM = 50g bekommt man für jede Messung die kryoskopische Konstante

 KK(0,5g) = = 1,75

 KK(1,0g) = = 1,69

 KK(1,5g) = = 1,69

Der Mittelwert der Konstanten beträgt etwa

 KK(MW) ≈ 1,71.

Mit KK kann man nun mit den Gleichungen (13) und (14) über mmol,U und mU die Molmasse MU der unbekannten Substanz errechnen:

 mmol,U = , mmol,U = =

* MU =

Für die 3 Messungen der Unbekannten Substanz ergibt das

 MU(0,5g) = = 56,9

 MU(1,0g) = = 62,3

 MU(1,5g) = = 56,3

Der Mittelwert der Molaren Massen MU der unbekannten Substanz beträgt somit

 MU(MW) = 58,5.

1. **Fehlerbetrachtung**

Um den quantitativen Fehler zu errechnen wird eine Fehlerfortpflanzung bestimmt. Als Fehler werden hierbei ΔT = für die Gefriertemperatur und ein Fehler von Δg = 0,05g bei der Einwaage von Substanzen und beim Umfüllen angenommen.

Der Fehler bei der Berechnung von KK ergibt sich wie folgt:

ΔKK = |KK|\*|ΔT| + |KK|\*|ΔT| + |KK|\*|Δm|

ΔKK = |- |\*|ΔT| + ||\*|ΔT| + ||\*|Δm| = 2||\*|ΔT| + ||\*|Δm|

Für mH=0,5g erhält man folglich den Fehler

ΔKK(0,5g) = 2||\*|0,1K| + ||\*|0,1g|

 = 1,202 + 0,35 = 1,552

ΔKK(1,0g) = 0,601 + 0,169 = 0,770

ΔKK(1,5g) = 0,401 + 0,112 = 0,513

Insgesamt gilt also

ΔKK = 1,552.

Der Fehler bei der Berechnung der Molmasse der unbekannten Substanz ist definiert durch

ΔMU = |MU|\*|ΔT| + |MU|\*|ΔT| + |MU|\*|Δm| + |MU|\*|ΔKK|

ΔMU = ||\*|ΔT| + ||\*|ΔT| + ||\*|Δm| + ||\*|ΔKK|

 = 2||\*|ΔT| + ||\*|Δm| + ||\*|ΔKK|

Für mU=0,5g erhält man somit

ΔMU(0,5) = 2||\*|0,1K| + ||\*|0,05g| + ||\*|1,552|

 = 37,8 + 5,7 + 51,6 = 95,1

ΔMU(1,0) = 22,7 + 3,1 + 56,6 = 82,4

ΔMU(1,5) = 12,3 + 3,1 + 51,0 = 66,4

Insgesamt beträgt der Fehler also

ΔMU = 95,1

Hauptsächlich kann man die großen Fehlerwerte bei der Bestimmung von KK auf Fehler bei der Temperaturmessung des PCs zurückführen, da dieser durch die „Mittelung“ des Gefrierpunktes aus dem Diagramm einige Ungenauigkeiten verursacht, weshalb man sehr große Fehler in Kauf nehmen muss. Durch die Fehlerfortpflanzung wirkt sich der hohe Fehler von KK direkt auf den Fehler von ΔMU aus. Außerdem macht ein Fehler von 0,1K bei der Gefrierpunktsmessung schon etwa 10% Ungenauigkeit aus. Um die Bestimmung zu verbessern müsste also die Temperaturbestimmung weitaus genauer sein als in unserem Versuchsaufbau.

1. **Zusammenfassung**

Durch die Gefrierpunktserniedrigung wurde die kryoskopische Konstante KK von Wasser bestimmt. Sie beträgt

KK = (1,711,552).

Als Literaturwert findet sich die Angabe

 KK = 1,86 [2].

Die Abweichung beträgt 0,15, das sind ca. 9,5% Abweichung vom Literaturwert, und liegt somit im Rahmen unseres errechneten Fehlers für KK.

Die Molmasse des uns unbekannten Stoffes beträgt

 MU = (58,595,1).

1. **Literatur**

[1] Dr. Dieter Leicht et al., Praktikumsskript, "Molmassenbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung", Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart, 2009

[2] Peter W. Atkins, "Physikalische Chemie", 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2006

Stichworte zum Kolloqium:

* Kolligative Eigenschaften
* Chemisches Potential (Herleitung, Im Versuchszusammenhang [=> sinkt bei Lösung, steigt wenn Kristalle ausfallen])
* Herleitung der van’t Hoffschen Formel
* Fragen aus Skript