

A 4 Kryoskopie

Aufgabe:

Es sind die kryoskopischen Konstante von Wasser und die Molmassen von darin löslichen Substanzen zu bestimmen.

Gefährdungsbeurteilung:

Hinweis:

Beurteilung der Gefahren durch:

- a) Chemikalien: Bei unbekanntem Substanzen ist grundsätzlich immer eine erhöhte Vorsicht geboten und das muss bedacht und notiert werden. Die hier verwendeten Substanzen sind Metallsalze sowie Kohlenhydrate, sie fallen nicht unter die Kategorie der CMR-Stoffe
- b) Technische Geräte / Glasgeräte
- c) Hitze/Kälte

Grundlagen:

Gibt man in ein Lösungsmittel A eine Substanz B, so hat die Lösung einen anderen Gefrierpunkt als das reine Lösungsmittel. Für die weiteren Betrachtungen ist nun von entscheidender Bedeutung, welche Zusammensetzungen die beiden beteiligten Phasen (fest und flüssig) haben. Die Verhältnisse werden dann besonders einfach, wenn die ausgefrorene feste Phase nur aus dem reinen Lösungsmittel besteht, wenn also die Löslichkeit von B im reinen festen Lösungsmittel praktisch gleich Null ist. Man muss dann die chemische Gleichgewichtsbedingung lediglich für das Lösungsmittel (Komponente A) formulieren, da nur dieses in beiden Phasen vorkommt:

$$\begin{aligned}\mu_A(s) &= \mu_A(l) \\ \mu_A^*(s) &= \mu_A^*(l) + RT \ln(a_A) \\ \Rightarrow \frac{\mu_A^*(s)}{T} - \frac{\mu_A^*(l)}{T} &= R \ln(a_A)\end{aligned}\tag{1}$$

$\mu_A^*(s)$ ist das chemische Potenzial des reinen, festen Lösungsmittels, $\mu_A^*(l)$ das des reinen flüssigen Lösungsmittels, a_A ist die Aktivität des Lösungsmittels in der flüssigen Phase, R ist

die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Gleichung (1) kann mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \left(\frac{\partial(\mu/T)}{\partial T}\right) dT = \left(\frac{\partial(G_m/T)}{\partial T}\right) dT = -\frac{H_m}{T^2} dT \quad (2)$$

wie folgt umgeformt werden:

$$d\left(\frac{\mu_A^*(s)}{T}\right) - d\left(\frac{\mu_A^*(l)}{T}\right) = R d(\ln a_A) = \frac{(H_{m,A}^*(l) - H_{m,A}^*(s))}{T^2} dT = \frac{\Delta_{melt} H_{m,A}^*}{T^2} dT \quad (3)$$

Zur Berechnung der Gefrierpunktserniedrigung muss Gleichung (3) integriert werden. Dazu nimmt man an, dass die flüssige Phase als ideal verdünnte Lösung der Komponente B im Lösungsmittel A angesehen werden kann. Man kann dann von der Aktivität a_A zum Molenbruch

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_A}{M_{m,A}}}{\frac{m_A}{M_{m,A}} + \frac{m_B}{M_{m,B}}} \quad (4a)$$

wechseln (n_J : Stoffmenge, m_J : eingewogene Masse, $M_{m,J}$: Molmasse der Komponente J).

Für den Molenbruch des Gelösten, x_B , kann wegen der starken Verdünnung von B geschrieben werden:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{m_B}{M_{m,B}} \frac{M_{m,A}}{m_A} \quad (4b)$$

Gl. (3) kann integriert werden, wenn man weiter annimmt, dass die Schmelzenthalpie von A $\Delta_{melt} H_{m,A}^* = \Delta_{melt} H_A$ als konstant und unabhängig von der Temperatur angesehen werden kann (T_A sei der Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels):

$$\int_0^{\ln(x_A)} d \ln(x_A) = \int_{T_A}^T \frac{\Delta_{melt} H_A}{RT^2} dT = \frac{\Delta_{melt} H_A}{R} \int_{T_A}^T \frac{dT}{T^2} \quad (5)$$

$$\ln(x_A) = \frac{\Delta_{melt} H_A}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right)$$

Diese Gleichung kann weiter vereinfacht werden:

$$x_B \approx \frac{\Delta_{\text{melt}} H_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right) \approx \frac{\Delta_{\text{melt}} H_A}{RT_A^2} (T_A - T) = \frac{\Delta_{\text{melt}} H_A}{RT_A^2} \Delta T \quad (6)$$

(Näherungen: $\ln(x_A) \approx x_A - 1 = -x_B$ für $x_A \approx 1$ bzw. $x_B \approx 0$; $T_A \cdot T \approx T_A^2$).

Mit Hilfe von Gl. (4b) gelangt man schließlich zu:

$$\Delta T = T_A - T_L = \frac{RT_A^2 M_{m,A}}{\Delta_{\text{melt}} H_A} * \frac{m_B}{M_{m,B} * m_A} = K_{k,A} * \frac{m_B}{M_{m,B} * m_A} \quad (7)$$

T_L ist der Gefrierpunkt der Lösung.

$K_{k,A}$ wird als molale Gefrierpunktserniedrigung (kryoskopische Konstante) bezeichnet. Sie ist nur von Eigenschaften des reinen Lösungsmittels abhängig und wird in folgenden Einheiten gemessen: $[K_{k,A}] = \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Durchführung:

Zunächst wird ein Kältebad im bereitstehenden Dewar-Gefäß angesetzt. Dieses sollte zumindest -16°C erreichen, was mithilfe des Multimeters zu prüfen ist. Der Dewar muss so weit gefüllt sein, dass später der Flüssigkeitspegel im Reagenzglas unterhalb des Pegels des Kältebads liegt.

Im Programm *PicoLog Recorder* wird vor jeder Messung der Button *Neue Datei* gewählt und die neu angelegte Datei mit einem entsprechendem Namen versehen.

(A) Als Referenz wird eine Messung mit Leitungswasser durchgeführt. Dafür füllt man das Reagenzglas mit Wasser, so dass das Thermometer ca. 2 cm tief eintaucht. Es ist so anzubringen, dass es nicht die Außenwand des Glases berührt. Nachdem mit dem Button *Starte Aufzeichnung* die Messung begonnen wurde, bringt man das Reagenzglas am Stativ in das Kältebad. Mit *Zeige Graph* kann der zeitliche Temperaturverlauf, mit *Zeige Tabelle* können die aufgezeichnete Messpunktabelle betrachtet werden. Die voreingestellte Messzeit beträgt 1500 s. Nach dem Erreichen des Gefrierpunktes kann die Messung vorzeitig beendet werden. Danach wird die Datenreihe mittels *Datei* → *Speichern unter...* als Textdatei (Dateityp: .txt) gespeichert.

(B) Es werden die Gefrierpunkte von NaCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen gemessen (0,25/1/4/8 g auf 100 mL; Einwaage genau notieren!).

(C) Es werden die Molmassen der Substanzen A, D und E bestimmt. Hierfür sind jeweils ca. 4g auf 100mL einzuwiegen.

Auswertung:

1. Bestimmen Sie aus dem Diagramm $\Delta T = T_A - T_L$
2. Berechnen Sie nach Gl. (7) die kryoskopische Konstante $K_{k,A}$ des Lösungsmittels. Tragen Sie hierzu den Verlauf des Schmelzpunktes für verschiedene Konzentrationen auf und ermitteln Sie die Steigung der erhaltenen Geraden. Berechnen Sie hieraus die Schmelzenthalpie von Wasser und vergleichen Sie mit dem Literaturwert. Beachten Sie die Annahme, NaCl liegt in Lösung vollständig dissoziiert vor.
3. Bestimmen Sie aus den gemessenen Größen ΔT , m_A , m_B sowie $K_{k,A}$ die Molmassen der unbekanntenen Substanzen.

Dabei beachte man:

Die Molzahl n_B in Gl. (4b) muss der Zahl der frei in der Lösung beweglichen Teilchen entsprechen. Tritt in der Lösung eine Dissoziation der n_B^0 ursprünglich vorhandenen Moleküle in kleinere Partikel ein, so ist zu setzen:

$$n_B = n_B^0 (1 + (z-1)\alpha) \quad (8)$$

wobei α den Dissoziationsgrad darstellt und z die Anzahl der dissoziierten Teilchen ist. Findet eine teilweise Assoziation der ursprünglich vorhandenen n_B^0 Molekeln zu Doppelmolekülen statt, so beträgt die Molzahl der frei beweglichen Partikel:

$$n_B = n_B^0 \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) \quad (9)$$

wobei β den Assoziationsgrad darstellt. Bei dissoziierenden bzw. assoziierenden Stoffen gelangt man im Falle einer unmittelbaren Anwendung der Gleichung (7) zu einer scheinbaren Molmasse $M_{B,S}$. Die gesuchte Molmasse des gelösten Stoffes ergibt sich mit Hilfe von Gleichung (8) bzw. Gleichung (9) zu:

$$M_B = M_{B,s} (1 + (z-1)\alpha) \quad \text{bzw.} \quad M_B = M_{B,s} \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) \quad (10)$$

Angaben für z , α bzw. β finden sich auf den Probebehältern.

Was man wissen sollte:

Definition einer idealen und ideal verdünnten Lösung

Kolligative Eigenschaften: Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung und Osmotischer Druck

Verlauf der Temperaturkurve bis zum Gefrierpunkt

Andere Methoden der Molmassenbestimmung

Zusatzfragen:

Warum benutzt man in der Kryoskopie oft Campher als Lösungsmittel?

Welche Schwierigkeit ergibt sich bei der Molmassenbestimmung von Polymeren durch Kryoskopie?

Größtfehlerabschätzung:

Aufgabe 2: Für den Fehler der kryoskopischen Konstante $\sigma(K_{k,A})$ wird die folgende Gleichung verwendet.

$$K_{k,A} = \frac{R \cdot M_{m,A}}{\Delta_{\text{melt}} H_A} T_A^2 \quad (11a)$$

Formen Sie Gleichung (11a) nach $\Delta_{\text{melt}} H_A$ um und berechnen Sie dessen Fehler nach

$$\sigma(\Delta H) = \left| \frac{\partial H}{\partial K_{k,A}} \right| \sigma K_{k,A} + \left| \frac{\partial H}{\partial T_A} \right| \sigma T_A$$

Aufgabe 3: Für den Fehler der Molmassenbestimmung $\sigma(M_B)$ wird die folgende Gleichung verwendet. Fehlerquellen sind hier ΔT , $K_{k,A}$, m_B und m_A :

$$M_B = \frac{K_{k,A} m_B}{\Delta T m_A} \quad (12a)$$

$$\sigma(M_B) = \left| \frac{\partial M_B}{\partial K_{k,A}} \right| \sigma(K_{k,A}) + \left| \frac{\partial M_B}{\partial \Delta T} \right| \sigma(\Delta T) + \left| \frac{\partial M_B}{\partial m_B} \right| \sigma(m_B) + \left| \frac{\partial M_B}{\partial m_A} \right| \sigma(m_A) \quad (12b)$$