

Versuch TC4. Gefrierpunktserniedrigung (V. 4.0)

I Ziel des Versuches

Die Gefrierpunkte von einem reinen Lösungsmittel (*p*-Xylol) und für zwei Lösungen (*p*-Xylol mit Benzoesäure bzw. Naphthalin) sollen bestimmt werden. Aus den Gefrierpunktserniedrigungen soll dann das Molekulargewicht der gelösten Substanz bestimmt werden.

II Theoretischer Hintergrund

Die relative Dampfdruckerniedrigung für eine Lösung bestimmter Konzentration ist konstant, demnach ist die absolute Dampfdruckerniedrigung proportional zum Dampfdruck. Das bedeutet, dass die Dampfdruckkurve der Lösung stets unter der des Lösungsmittels liegt, so wie es in Abbildung 1 schematisch angedeutet ist.

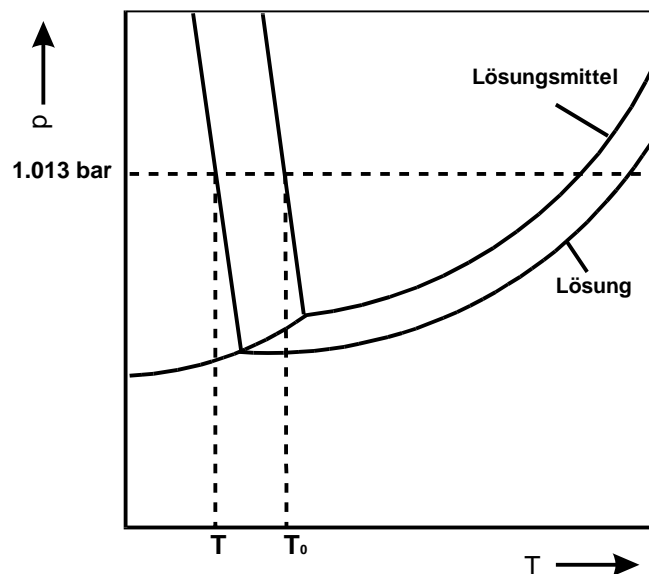


Abb. 1: Gefrierpunkt einer Lösung gegenüber der des reinen Lösungsmittels.

Der Gefrierpunkt der Lösung liegt demnach tiefer als der Gefrierpunkt des Lösungsmittels. Die Differenz der beiden Gefrierpunkte bezeichnet man als Gefrierpunktserniedrigung. Ihre Abhängigkeit von der Aktivität des gelösten Stoffes soll thermodynamisch berechnet werden. Ausgangspunkt für diese Berechnung ist die Gleichgewichtsbedingung (1):

$$\frac{\mu_1}{T} = \frac{\mu_1^0}{T} + R \ln a_1 \quad (1)$$

Der Index II bezieht sich auf das reine Lösungsmittel im festen Zustand, während der Index I die Lösung kennzeichnet. Sowohl die Temperatur- als auch die Druckabhängigkeit müssen bei der Variation der Potentiale berücksichtigt werden.

Gleichung (1) geht bei Druck- und Temperaturvariation über in

$$\left(\frac{\partial \frac{\mu_1}{T}}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \frac{\mu_1}{T}}{\partial p} \right)_T dp = \left(\frac{\partial \frac{\mu_1^0}{T}}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \frac{\mu_1^0}{T}}{\partial p} \right)_T dp + R d \ln a_1 \quad (2)$$

und

$$- \frac{\mu_1}{T^2} dT + \frac{\mu_1}{T} dp = - \frac{\mu_1^0}{T^2} dT + \frac{\mu_1^0}{T} dp + R d \ln a_1 \quad (3)$$

Durch Umformen erhält man weiter:

$$d \ln a_1 = \frac{\mu_1^0 - \mu_1}{RT^2} dT + \frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT} dp \quad (4)$$

$(\mu_1^0 - \mu_1)$ ist nun mit der reinen Schmelzenthalpie des reinen Lösungsmittels $\Delta H_{\text{Schmelz}}$ identisch und $\mu_1 - \mu_1^0$ ist gleich der Differenz der Molvolumina der festen und flüssigen reinen Phase des Lösungsmittels. Diese Volumendifferenz ist aber bei kondensierten Phasen meist so klein, dass der zweite Term auf der rechten Seite von Gl. (4) vernachlässigt werden kann:

$$\frac{dT}{d \ln a_1} = \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{Schmelz}}} \quad (5)$$

Gleichung (5) beschreibt die Schmelzpunktänderung mit der Änderung der Aktivität a_1 . Integriert man diese Differentialgleichung in den Grenzen von $T = T_0$ bis T sowohl von $a_1 = 1$ bis a_1 unter der Voraussetzung, dass a_1 und $\Delta H_{\text{Schmelz}}$ innerhalb des Temperaturbereiches von T_0 bis T temperaturunabhängig sind und man für verdünnte Lösungen $\ln a_1 \cong \ln(1 - x_2) \cong -x_2$ setzen kann, sowie T_0 T durch T_0^2 approximiert, erhält man:

$$T - T_0 \cong \Delta T = - \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{Schmelz}}} x_2 \quad (6)$$

Durch Umrechnen von x_2 in die Molalität m_2 ergibt sich:

$$\Delta T = \left(- \frac{RT_0^2 M_1}{\Delta H_{\text{Schmelz}}} \right) m_2 = K_k m_2 \quad (7)$$

Die durch die Klammer zusammengefassten Größen wurden durch die kryoskopische Konstante K_k ersetzt. Sie entspricht der Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung von 1 mol Stoff in 1 kg Lösungsmittel. Wie die Siedepunktserhöhung hängt auch die Gefrierpunktserniedrigung von idealen Lösungen nur von der Konzentration des gelösten Stoffes und nicht von dessen chemischen Aufbau ab. Verschiedenartige Salze in derselben Konzentration liefern immer gleich große Erniedrigungen. Diese Aussage über die Konzentrationsabhängigkeit ist für alle kolligativen Eigenschaften charakteristisch.

III **Stichworte zum theoretischen Hintergrund**

- Chemisches Potential, Gleichgewichtsbedingungen
- Ideale und reale Lösungen, Raoult'sches Gesetz, Henry'sches Gesetz
- Phasendiagramme, Dampfdruckerniedrigungen, Siedepunktserhöhung
- Gefrierpunktserniedrigung (thermodynamische Herleitung)
- Schmelzdiagramme, Newtonsches Abkühlungsgesetz
- Kolligative Eigenschaften, Aktivitätskoeffizienten
- Funktionsweise eines Beckmann-Thermometers

IV **Aufgaben, die zum Versuchstag vorbereitet werden sollen.**

1. Gleichung (6) ist herzuleiten
2. Was ist eine Unterkühlung und wie kann man sie vermeiden bzw. aufheben?
3. Wann tritt eine Gefrierpunktserhöhung auf?

V Versuchsbeschreibung und -durchführung



Abb. 2: Apparatur zur Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen.

30 ml des reinen Lösungsmittels p-Xylol werden in das innere Probengefäß mit einem Trichter über den seitlichen Einlass eingefüllt. Unter dauerndem Rühren (**Magnetrührer auf Stufe 2**) wird das Lösungsmittel abgekühlt und mit einem Digital-Thermometer die Temperaturänderung über den Temperatur-Haltepunkt hinaus beobachtet. Die Temperatur ist alle 30 sec abzulesen. Als Temperaturbad dient Eiswasser. Nach etwa 20 min, wenn alles Xylol ausgefroren ist, wird das Lösungsmittel wieder aufgetaut und das Probengefäß entleert. Jetzt werden in einem kleinen Becherglas etwa 600 mg der zu untersuchenden Substanz (Benzoessäure bzw. Naphtalin) in 30 ml p-Xylol gelöst, über den seitlichen Einlass mit einem Trichter in das innere Probengefäß gegeben und wieder 20 min lang abgekühlt.

Der Versuch ist im Abzug durchzuführen!

VI a) Auswertung während des Versuchstages

1. Es sind die Temperatur-Zeit-Diagramme auf Millimeterpapier (gesamtes Blatt nutzen) für das reine Lösungsmittel und für die zwei Lösungen zu erstellen.
2. Aus den Temperatur-Zeit-Diagrammen sind die Gefrierpunkte der 3 Proben zu bestimmen.

VI b) Auswertung nach dem Versuchstag

1. Aus der Gefrierpunktserniedrigung ist bei Kenntnis der Schmelzwärme des Lösungsmittels das Molekulargewicht des Gelösten zu errechnen und mit den Literaturwerten zu vergleichen.

VII Materialien

Das Molekulargewicht von p-Xylol beträgt 106,2 g/mol, die Schmelzwärme 16,8 kJ/mol, der Schmelzpunkt liegt bei 13,3 °C.

1. Verwendete Chemikalien

p-Xylol

Signalwort: Achtung



Gefahrenbezeichnung(en)

H226: Flüssigkeit und Dampf entzündbar.

H312 + H332: Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt oder Einatmen

H315: Verursacht Hautreizungen.

Vorsichtsmaßnahmen

P280: Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung tragen.

Naphthalin



Signalwort: Achtung

Gefahrenbezeichnung(en)

H228: Entzündbarer Feststoff.

H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.

H351: Kann vermutlich Krebs erzeugen.

H410: Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

Vorsichtsmaßnahmen

P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.

P280: Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.

P301 + P312 + P330: BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen. Mund ausspülen.

P370 + P378

Bei Brand: Löschpulver oder Trockensand zum Löschen verwenden.

Benzoessäure



Signalwort: Gefahr

Gefahrenbezeichnung(en)

H315: Verursacht Hautreizungen.

H318: Verursacht schwere Augenschäden.

H372: Schädigt die Organe (Lungen) bei längerer oder wiederholter Exposition durch Einatmen.

Vorsichtsmaßnahmen

P280: Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.

P305 + P351 + P338 + P310: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

P314: Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen/ ärztliche Hilfe hinzuziehen.

Versuch TC4

Messprotokoll

„Gefrierpunktserniedrigung“

Gruppe	Umgebungstemp.[°C]	Datum/ Stempel
Name	Umgebungsdruck [mbar]	

$t [s]$	$p\text{-Xylol}$ $\Delta T [K]$	$t [s]$	$p\text{-Xylol}$ $\Delta T [K]$
0		630	
30		660	
60		690	
90		720	
120		750	
150		780	
180		810	
210		840	
240		870	
270		900	
300		930	
330		960	
360		990	
390		1020	
420		1050	
450		1080	
480		1110	
510		1140	
540		1170	
570		1200	
600			

Versuch TC4

Messprotokoll

„Gefrierpunktserniedrigung“

Gruppe	Datum/ Stempel
Name	

$t [s]$	$p\text{-Xylol/Benzoessäure}$ $\Delta T [K]$	$t [s]$	$p\text{-Xylol/Benzoessäure}$ $\Delta T [K]$
0		630	
30		660	
60		690	
90		720	
120		750	
150		780	
180		810	
210		840	
240		870	
270		900	
300		930	
330		960	
360		990	
390		1020	
420		1050	
450		1080	
480		1110	
510		1140	
540		1170	
570		1200	
600			

Versuch TC4

Messprotokoll

„Gefrierpunktserniedrigung“

Gruppe	Datum/ Stempel
Name	

$t [s]$	$p\text{-Xylol/Napthalin}$ $\Delta T [K]$	$t [s]$	$p\text{-Xylol/Napthalin}$ $\Delta T [K]$
0		630	
30		660	
60		690	
90		720	
120		750	
150		780	
180		810	
210		840	
240		870	
270		900	
300		930	
330		960	
360		990	
390		1020	
420		1050	
450		1080	
480		1110	
510		1140	
540		1170	
570		1200	
600			