

Aufgabe:

Die Molmasse einer Substanz ist aus der Gefrierpunktserniedrigung zu bestimmen.

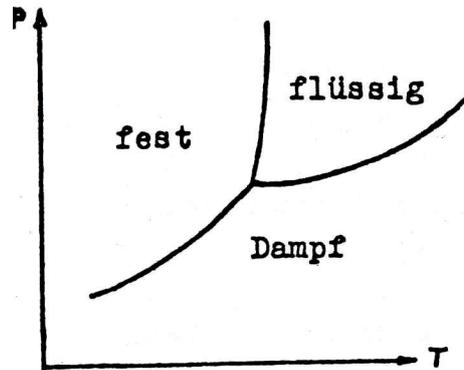


Abbildung 1

Grundlagen:

Für jede Temperatur T gibt es nur einen Druck p , so dass zwischen zwei Phasen eines Stoffes in einem abgeschlossenen Volumen Gleichgewicht besteht: $p = p(T)$

Die dazugehörigen Gleichgewichtskurven sind in Abb. 1 dargestellt. Aus diesem Diagramm geht hervor, dass ein Gleichgewicht zwischen den drei Phasen eines Stoffes (Tripelpunkt) nur für ein einziges Wertepaar p, T möglich ist. Die Steigung der Kurven wird durch die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung beschrieben:

$$(1) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{q(T)}{(V_1 - V_2) \cdot T}$$

die aus einer quantitativen Diskussion des CARNOTSchen Kreisprozesses mit Hilfe des 1. Hauptsatzes der Wärmelehre folgt. Ist V_1 das Molvolumen der Flüssigkeit bzw. des festen Stoffes, das bei der Temperatur T in das Dampfolumen V_0 übergeführt wird, dann wäre $q(T)$ die dazu erforderliche molare Verdampfungs- bzw. Sublimationswärme. Im Bereich kleiner Dampfdrücke ist $V_1 \ll V_2$ und kann gegenüber V_2 vernachlässigt werden. Ferner darf im Fall geringer Dampfdrücke der Dampf als ideales Gas betrachtet werden: $V_2 = R T / p$. Damit folgt schließlich aus Gleichung (1):

$$(2) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{q(T)}{R} \cdot \frac{p}{T^2}$$

Jede Lösung hat einen kleineren Dampfdruck p als das Lösungsmittel (Dampfdruck p_0), und wenn der gelöste Stoff nicht flüchtig ist, so gilt stets für hinreichend kleine Konzentrationen nichtelektrolytischer Lösungen nach dem RAOULTschen Gesetz:

$$(3) \quad \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n}{n + n_0} \quad ; \quad \frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{n_0}$$

n = Anzahl der Mole des gelösten Stoffes

n_0 = Anzahl der Mole des Lösungsmittels

Wie aus Abb. 2 ersichtlich vermindert sich infolge der Dampfdruckabnahme die Tripelpunktstemperatur um ΔT_G (Gefrierpunktserniedrigung) und die Siedetemperatur steigt um ΔT_S (Siedepunktserhöhung).

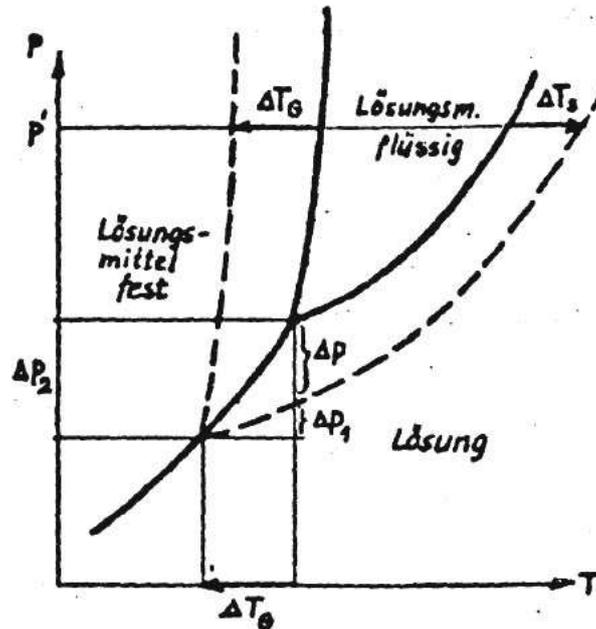


Abbildung 2

Nach Abb. 2 gilt: $\Delta p = \Delta p_2 - \Delta p_1$

wobei Δp_1 die Dampfdruckänderung der flüssigen und Δp_2 die der festen Phase ist. Damit folgen aus Gleichung (2) die beiden Beziehungen:

$$(4) \quad \frac{\Delta p_1}{p} = \frac{q_d}{R} \cdot \frac{\Delta T_G}{T_G^2} \quad ; \quad \frac{\Delta p_2}{p} = \frac{q_s}{R} \cdot \frac{\Delta T_G}{T_G^2}$$

q_d = molare Verdampfungswärme; q_s = molare Sublimationswärme

Da in Schmelzpunktnähe $q_s = q_d + q_e$ gilt, wobei q_e die molare Schmelzwärme ist,

$$(5) \quad \frac{\Delta p}{p} = \frac{\Delta p_2 - \Delta p_1}{p} = \frac{q_s - q_d}{R} \cdot \frac{\Delta T_G}{T_G^2} = \frac{q_e}{R} \cdot \frac{\Delta T_G}{T_G^2}$$

Mit Gleichung (3) ergibt sich aus Gleichung (5) als Gefrierpunktserniedrigung:

$$(6) \quad \Delta T_G = \frac{n}{n_0} \cdot \frac{RT_G^2}{q_e} [K]$$

Ist m_0 die Masse des Lösungsmittels und m die Masse des gelösten Stoffes mit der Molmasse M , so sind m/M Mole in der Masse m_0 des Lösungsmittels gelöst, d.h. $(m/M)/m_0$ Mole in 1 g Lösungsmittel und folglich in 1000 g Lösungsmittel:

$$(7) \quad O = \frac{m}{M m_0} \cdot 1000 = \frac{m}{m_0} \cdot \frac{1000}{M} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right]$$

M_0 ist die molare Masse des Lösungsmittels. Damit ist

$$\frac{n}{n_0} = \frac{m/M}{m_0/M_0} = \frac{O}{1000 \cdot M_0}$$

und aus Gleichung (6) folgt:

$$(8) \quad \Delta T_G = O \cdot \frac{M_0}{1000} \cdot \frac{RT_G^2}{q_e} = OE_G [K]$$

Die für jedes Lösungsmittel charakteristische Konstante

$$(9) \quad E_G = \frac{M_0}{1000} \cdot \frac{RT_G^2}{q_e} \left[K \cdot \frac{g}{mol} \right]$$

wird molare Gefrierpunktserniedrigung genannt.

Löst man Gleichung (8) unter Berücksichtigung von (7) nach M auf, so folgt als Bestimmungsgleichung der Molmasse des gelösten Stoffes:

$$(10) \quad M = 1000 \cdot \frac{m}{m_0} \frac{E_G}{\Delta T_G} \left[\frac{g}{mol} \right]$$

m = Masse des gelösten Stoffes

m₀ = Masse des Lösungsmittels

ΔT_G = gemessene Gefrierpunktserniedrigung.

Bemerkung:

Diese am Tripelpunkt angestellten Überlegungen gelten für ein abgeschlossenes Volumen, während der Versuch unter dem jeweils herrschenden Luftdruck durchgeführt wird. Die dabei eintretende Gefrierpunktserniedrigung ist aber genauso groß wie auch aus Abb. 2 ersichtlich.

Durchführung:

In den am Versuchsort bereitstehenden Messzylinder kommt zunächst eine bekannte Menge (etwa 10 ml) des Lösungsmittels. Dann wird der Messzylinder mit dem Lösungsmittel in einer aus zerkleinertem Eis hergestellten Eis-Wasser-Mischung abgekühlt bis das Lösungsmittel erstarrt. Dabei ist das Lösungsmittel mit dem Thermometer vorsichtig umzurühren. Es tritt zunächst eine Unterkühlung ein. Beim Erstarren steigt dann die Temperatur schnell auf den Gefrierpunkt, der den angegebenen Wert T_G haben soll. Bei Abweichungen von mehr als 0,5 K ist der Versuch mit frischem Lösungsmittel zu wiederholen. Es genügt, wenn ein Teil des Lösungsmittels erstarrt. Danach muss das Lösungsmittel wieder geschmolzen werden. Das gelingt durch Erwärmen mit der Hand oder wenn der Zylinder in Leitungswasser gestellt wird. Nun kann die angegebene Menge der Substanz in dem wieder flüssigen Lösungsmittel gelöst werden. Den Schmelzpunkt der Lösung bestimmt man nach demselben Verfahren wie oben für das Lösungsmittel beschrieben. Falls es nicht zu einer anfänglichen Unterkühlung kommt, wird sich unter verlangsamter Abkühlung der Gefrierpunkt einstellen, da mit dem Ausfrieren von Lösungsmittel die Konzentration zunimmt und folglich der Gefrierpunkt weiter sinkt. Aus der gemessenen Gefrierpunktserniedrigung ist nach Gleichung (10) die Molmasse der Substanz zu berechnen.

Nach Beendigung des Versuches sind Messzylinder und Thermometer mit Lösungsmittel zu spülen

Angaben: E_G und T_G sind auf den Vorratsflaschen vermerkt.

Literatur: Bergmann-Schaefer, Physik, Bd. I,
Gerthsen-Kneser-Vogel, Physik.

