

Hochschule Emden / Leer	Physikalische Chemie Praktikum	Vers.Nr. 17 Sept. 2015
Mischphasenthermodynamik: Gefrierpunktserniedrigung Molmassenbestimmung		

### Allgemeine Grundlagen

#### a) *Reine Stoffe*

Bei reinen Stoffen ist der **Gefrierpunkt = Schmelzpunkt**. Das ist die Temperatur, bei der die feste und flüssige Phase im Gleichgewicht stehen. Bei reinen Stoffen spielt es keine Rolle, ob man von der flüssigen oder der festen Phase her zum Gleichgewicht gelangt.

#### b) *Mehrkomponenten Systeme*

Bei Zwei- und Mehr-Komponentensystemen ist bei einer gegebenen Zusammensetzung **Gefrierpunkt  $\neq$  Schmelzpunkt**. Daher muss man zwischen Gefriervorgang und Schmelzvorgang unterscheiden. Das Schmelz- bzw. Gefrierverhalten beliebiger Mischungen von Feststoffen hängt ab von der Zusammensetzung, den Wechselwirkungen zwischen den Substanzen und ist meist so komplex, dass es rechnerisch nicht gelöst werden kann. Es wird im allgemeinen experimentell mit Schmelzdiagrammen untersucht.

#### c) *Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen*

Ein spezieller Fall sind Zweikomponentensysteme, bei denen eine Komponente nur in geringer Konzentration vorliegt.

In einem solchen System geht man vom Gefrierpunkt der reinen Hauptkomponente **1** aus und misst den Gefrierpunkt nach der Zugabe von kleinen Mengen eines zweiten Stoffes **2**. Dabei stellt man fest, dass der Gefrierpunkt der Mischungen niedriger ist, als der Gefrierpunkt des reinen Stoffes **1**. Man spricht dann von einer Gefrierpunktserniedrigung

$\Delta T_{\text{Schmp}}$ .

Liegt die Komponente **2** in geringer Konzentration vor, dann ist es unter ganz bestimmten Voraussetzungen möglich, die Gefrierpunktserniedrigung ( $\Delta T_{\text{Schmp}}$ ) in Funktion des Molbruches  $x_2$  zu berechnen.

Umgekehrt erlaubt dann die Messung von  $\Delta T_{\text{Schmp}}$   $x_2$  zu bestimmen. Bei bekannter Einwaage des Stoffes **2** kann aus  $x_2$  dessen Molmasse  **$M_2$**  berechnet werden.

Voraussetzungen, die erfüllt sein müssen:

1. In einem gegebenen Lösungsmittel **1** ist nur wenig von dem Stoff **2** gelöst und es liegt eine ideal verdünnte Lösung vor
2. beim Gefrieren kristallisiert nur reines Lösungsmittel **1** aus, d.h. der Stoff **2** wird von der festen Phase **1** nicht aufgenommen.

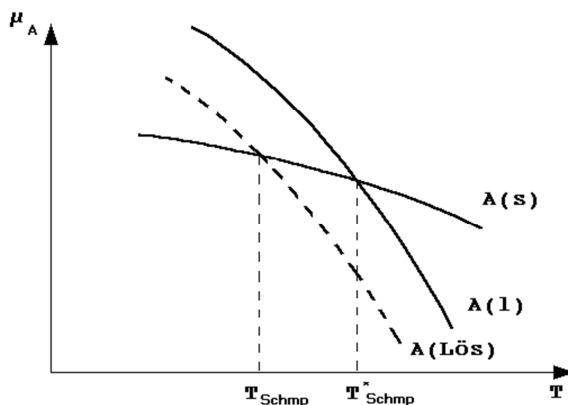
Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, dann hängt die Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T_{\text{Schmp}}$  nur vom Molenbruch des gelösten Stoffes **2**  $x_2$  ab.

### Thermodynamische Grundlagen

Am Gefrierpunkt  $T_{\text{Schmp}}^*$  eines reinen Stoffes **1** besteht ein Gleichgewicht zwischen der festen Phase **s** und der Schmelze **liq** (liquidus), daher ist das chemische Potential an diesem Punkt in den beiden Phasen gleich (siehe Zeichnung):

$$\mu_1^s = \mu_1^{\text{liq}} \quad (1)$$

Wenn in der flüssigen Phase ein Stoff **2** gelöst wird, dann hat die Lösung ein niedrigeres chemisches Potential (siehe Zeichnung), die Lage des Gleichgewichts **fest/flüssig** verschiebt sich und man bekommt den neuen Gefrierpunkt  $T_{\text{Schmp}}$ .



Wenn die auf Seite 1 aufgeführten Voraussetzungen erfüllt sind, lässt sich eine Beziehung zwischen  $\Delta T_{\text{Schmp}}$  und dem Molenbruch  $x_2$  bzw. der Aktivität  $a_2$  des gelösten Stoffes ableiten:

Für das chemische Potential  $\mu_1^{\text{lös}}$  in ideal verdünnter Lösung gilt allgemein:

$$\mu_1^{\text{lös}} = \mu_1^{\text{liq}^*} + RT \ln a_1 \quad (2)$$

wobei \* den Standardzustand "reine flüssige Phase" symbolisiert.

Im Gleichgewicht zwischen Lösung und Feststoff (siehe Zeichnung) bei  $T_{Schmp}$  gilt:

$$\mu_1^{lös} = \mu_1^s \quad (3)$$

Aus Gleichung (2) und (3) ergibt sich

$$\mu_1^{lös} = \mu_1^s = \mu_1^{liq,*} + RT \ln a_1 \quad (4)$$

und umgeformt

$$\ln a_1 = \frac{1}{R} \left( -\frac{\mu_1^{liq,*}}{T} + \frac{\mu_1^s}{T} \right) \quad (5)$$

Um eine Verbindung zwischen den chemischen Potentialen und einer direkt messbaren Größe, der Schmelzenthalpie des Stoffes 1, zu erhalten, wendet man die Gibbs-Helmholtz-Gleichung an:

$$\frac{\partial \left( \frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2} \quad (6)$$

Da es sich in diesem Fall um die chemischen Potentiale eines reinen Stoffes handelt, ist die partielle molare Enthalpie  $H$  des Stoffes  $i$  identisch mit der molaren Enthalpie  $\bar{H}_i$ . Da ein System aus zwei Stoffen (ohne chemische Reaktion) in zwei Phasen zwei Freiheitsgrade hat, kann man  $p$  und  $T$  unabhängig von einander variieren. Man leitet also Gl.(5) nach  $T$  ab bei  $p = \text{const.}$ , und mit Gl. (6) ergibt sich

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} = \frac{1}{R} \cdot \left( -\frac{\partial \left( \frac{\mu_1^{liq,*}}{T} \right)}{\partial T} + \frac{\partial \frac{\mu_1^s}{T}}{\partial T} \right)_p = \frac{\bar{H}_1^{liq,*} - \bar{H}_1^s}{R T^2} \quad (7)$$

Die Differenz  $\bar{H}_1^{liq,*} - \bar{H}_1^s$  ist die molare Schmelzenthalpie  $\Delta H_{Schm}$  des reinen Stoffes 1 bei der Temperatur  $T$ . Der geringe Unterschied zur Schmelzenthalpie am normalen Schmelzpunkt (Kirchhoffscher Satz!) wird im Folgenden vernachlässigt, d.h. wir setzen  $\Delta H_{Schm}$  bei der nachfolgenden Integration konstant:

$$\int_1^{a_1} d \ln a_1 = \frac{\Delta \bar{H}_{Schm}}{R} \int_{T^*}^T \frac{1}{T^2} dT \quad (8)$$

wobei  $T^*$  die Schmelztemperatur des reinen Lösungsmittels ist ( $a^* = 1$ )

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta \bar{H}_{Schm}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) = -\frac{\Delta \bar{H}_{Schm}}{R} \left( \frac{T^* - T}{T^* \cdot T} \right) \quad (9)$$

Setzt man für  $T^* - T$  die Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T$  und für  $T^* T = T^{*2}$  ein, so folgt mit  $a_1 = x_1$  und der abgebrochenen Taylorreihe  $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$  (für  $x_2 \ll 1$ )

$$\Delta T = \frac{x_2 \cdot R \cdot T^{*2}}{\Delta \bar{H}_{Schm}} \quad \text{oder mit } x_2 \approx m_2 \cdot M_1 \quad (10)$$

(für stark verdünnte Lösungen)

$$\Delta T = \frac{m_2 \cdot M_1 \cdot R \cdot T^{*2}}{\Delta \bar{H}_{Schm}} = m_2 \cdot E_0 \quad (11)$$

$m_2$  ist die Molalität des gelösten Stoffes und  $M_1$  die molare Masse des Lösungsmittels. Aus der Molalität  $m_2$  wird die molare Masse  $M_2$  bestimmt.  $E_0$  bezeichnet man als "kryoskopische Konstante". Sie hängt nur von den Eigenschaften des Lösungsmittels ab. Die in der Literatur, z.B. im Landolt-Börnstein, angegebenen Zahlenwerte für  $E_0$  beziehen sich auf die Extrapolation für ideal verdünnte Lösungen. Das Symbol  $E_0$  wurde entsprechend der Bezeichnung im Landolt-Börnstein gewählt.

#### Einige Zahlenwerte

	$T^* / \text{K}$	$\Delta \bar{H}_{Schm} / \text{kJ kg}^{-1}$	$E_0 / \text{K kg mol}^{-1}$
H <sub>2</sub> O	273,15	333,0	1,86
Benzol	278,65	127,1	5,08
Cyclohexan	279,8	31,75	20,2
Campher (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O)	452,7	44,0	40,0

$E_0$  ist groß für Lösungsmittel mit einer hohen Schmelztemperatur und einer niedrigen spezifischen Schmelzenthalpie

$$\Delta \hat{H}_{Schm} = \frac{\Delta \bar{H}_{Schm,i}}{M_i} \quad (12)$$

Beides ist beim Campher erfüllt, was ihn zusammen mit seinem guten Lösungsvermögen für die meisten organischen Verbindungen zur geeigneten Substanz für Molmassenbestimmungen mit Mikromengen in Schmelzpunktkapillaren macht. Beim Benzol und beim Wasser hingegen ist  $E_0$  klein, weil vor allem  $\Delta \bar{H}_{Schm}$  groß ist. Will man daher Molmassen in diesen Lösungsmitteln bestimmen, so muss man  $\Delta T$  sehr genau messen, wozu ein Beckmann-Thermometer oder ein entsprechendes elektronisches Thermometer verwendet wird.

Bei der Durchführung einer Molmassenbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ist darauf zu achten, dass die Voraussetzungen, die bei der Herleitung der Gl. (6) gemacht worden sind, beim Versuch eingehalten werden; insbesondere darauf, dass

- a) Kristalle des reinen Lösungsmittels und keine Mischkristalle ausgeschieden werden;
- b) am Gefrierpunkt in der Lösung die aus der Einwaage berechnete Konzentration herrscht, d.h. also, dass die Lösung durch das Ausscheiden von festem Lösungsmittel nicht merklich an diesem verarmt;
- c) die Konzentration an Gelöstem hinreichend klein ist. Sie darf auf keinem Fall größer sein als diejenige, bei der die kryoskopische Konstante  $E_0$  mit einer bekannten Substanz ermittelt wurde;
- d) die Abkühlung langsam genug erfolgt, damit eine richtige Einstellung des Gleichgewichts gewährleistet ist.

Zur Bestimmung kleiner Temperaturdifferenzen, wie sie bei der Gefrierpunktserniedrigung in Wasser oder Benzol auftreten, wird ein elektronisches Thermistor-Thermometer mit einer Auflösung von  $1/100^\circ\text{C}$  verwendet.

### Aufgabenstellung

Es ist die Molmasse einer unbekannt Substanz aus der Gefrierpunktserniedrigung zu bestimmen.

### Versuchsausführung

Zur Überwachung der Abkühlung wird ein Schreiber eingesetzt. Dazu werden am Schreiber folgende Einstellungen gemacht:

- var/cal - Schalter auf cal
- x100%-Schalter auf 0
- Vorschub: 30 cm/h
- Messbereich: 50 mV

Zur Einstellung des Null-Punktes wird der mV/V/0 Schalter auf 0 gestellt und mit dem Null-lageregler der Nullpunkt des Schreibers auf 60 % gestellt. Der mV/V/0 Schalter wird für die Messungen auf mV gestellt.

Das für die Messungen verwendete Digitalthermometer liefert am Schreiberausgang bei  $0^\circ\text{C}$  0 mV und 10 mV pro  $1^\circ\text{C}$ . Der Schreiber zeigt daher bei 100%  $+2^\circ\text{C}$  und bei 0%  $-3^\circ\text{C}$  an.

Die Schliffapparatur wird mit etwa 50 ml reinem Wasser gefüllt, das in einem Eisbad auf etwa  $5^\circ\text{C}$  vorgekühlt wurde.

Man senkt die Apparatur in ein Kältebad (1 Teil Salz : 3 Teilen Eis) und nimmt unter ständigem Rühren die Temperatur-Zeit-Kurve mit dem Schreiber auf. Der Schreibervorschub wird gestartet, wenn die Temperatur den Anzeigebereich des Schreibers erreicht ( $< + 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Die Temperatur sinkt zunächst bis unter den Gefrierpunkt des Lösungsmittels ab (Unterkühlung), und steigt beim Ausscheiden der ersten Kristalle sprunghaft auf den Gefrierpunkt des Lösungsmittels. Der Gefrierpunkt wird am **Digitalthermometer abgelesen und notiert**. Die Temperatur wird noch einige Minuten mit dem Schreiber weiter aufgezeichnet.

Man entfernt dann die Apparatur aus dem Kältebad und wartet ab, bis sich das Lösungsmittel wieder verflüssigt hat. Die Apparatur wird entleert und sauber ausgewaschen. Man spült einmal mit einem Lösungsmittelgemisch und trocknet die Apparatur sorgfältig (Pressluft).

Für die Untersuchung der Substanz werden in einen Jodzählkolben jeweils etwa 500 mg, 400 mg und 200 mg Probesubstanz mit einer Analysenwaage genau eingewogen und mit einer sauberen Pipette exakt 50 ml destilliertes Wasser einpipettiert. Die Lösung wird vorgekühlt und wie oben beschrieben durchgeführt. Zur Kontrolle wird die Messung mit den anderen Einwagen wiederholt.

### Zubehör

- 1 Digitalthermometer
- 1 ABB-Schreiber
- 1 Becher mit Isolierung (2 L)
- 1 Kältethermometer
- 1 Stoppuhr
- 1 Magnetrührer mit Rührfisch
- 3 Jodzählkolben

Eis  
Salz