A4 Bestimmung der molaren Masse eines unbekannten Stoffes mittels Gefrierpunktserniedrigung.

Durchführung am 31.5.11
Abgabe: 7.6.11

Uwe Krämer
Egor Kiselev
Gruppe 21

bwv 10.6.2011
B. Ker

– Fehlerbetrachtung + -diskussion

Korrekturen in Schwarz und auf Extrablatt (letzte Seite)

Grundlagen:

Am Gefrierpunkt können wir das chemische Potential der festen Phase des Lösungsmittels mit dem der flüssigen Phase zuzüglich der Änderung durch die Lösung der unbekannten Substanz c gleichsetzen:

$$\mu_{(s)} = \mu_{(l)} + RT\ln a$$

Unter Annahme einer ideal verdünnten Lösung können wir den letzten Term als $RT\ln(1-x_c)$ schreiben. Dabei ist x_c der Molenbruch der unbekannten Substanz.

Herleitung:

$$\mu_{(s)} = \mu_{(l)} + RT\ln(1-x_2') \rightarrow \ln(1-x_2') = \frac{\Delta_m \mu}{RT}$$

$$\frac{d\ln(1-x_2')}{dT} = -\frac{1}{R}\left(\frac{d}{dT}\frac{\Delta\mu_m}{T}\right)$$

Unter Anwendung der Gibbs-Helmholtz-Beziehung, Trennung der Variablen und Integration ergibt sich:

$$\int_0^{\ln(1-x_2)} d\ln(1-x_2') = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_m H}{RT^2}\, dT$$

$$\rightarrow \ln(1-x_2) = \frac{\Delta_m H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

wir nähern $\ln(1-x_2) \approx -x_2$

Bitte begründen oder Quelle angeben *1

$$-x_2 = \frac{\Delta_m H}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_2 T_1}\right) \approx \frac{\Delta_m H}{R} \cdot \frac{-\Delta T}{T_1^2}$$

und erhalten (1):

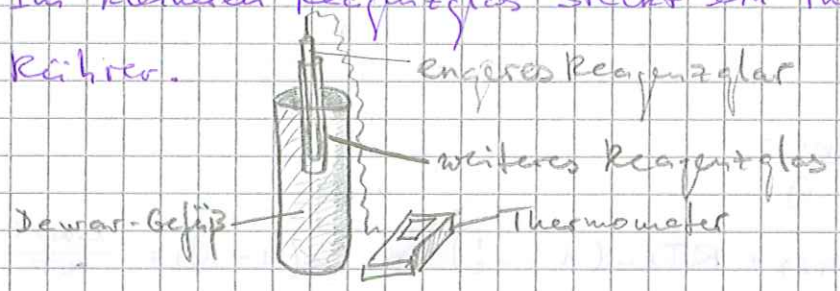
$$x_2 = \frac{\Delta_m H}{R T_1^2} \cdot \Delta T \quad \text{wobei} \quad \frac{\Delta_m H}{R T_1^2} = \frac{1}{K}$$

wir können aus x_2 nun die molare Masse von c berechnen. Diese Rechnung folgt später. ΔT ist die gemessene Gefrierpunktserniedrigung.

Aufbau und Durchführung:

Nach dem Abwiegen von 0,328 g der unbekannten Substanz c bestimmt man zunächst den Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels. Der Aufbau ist dabei folgender:

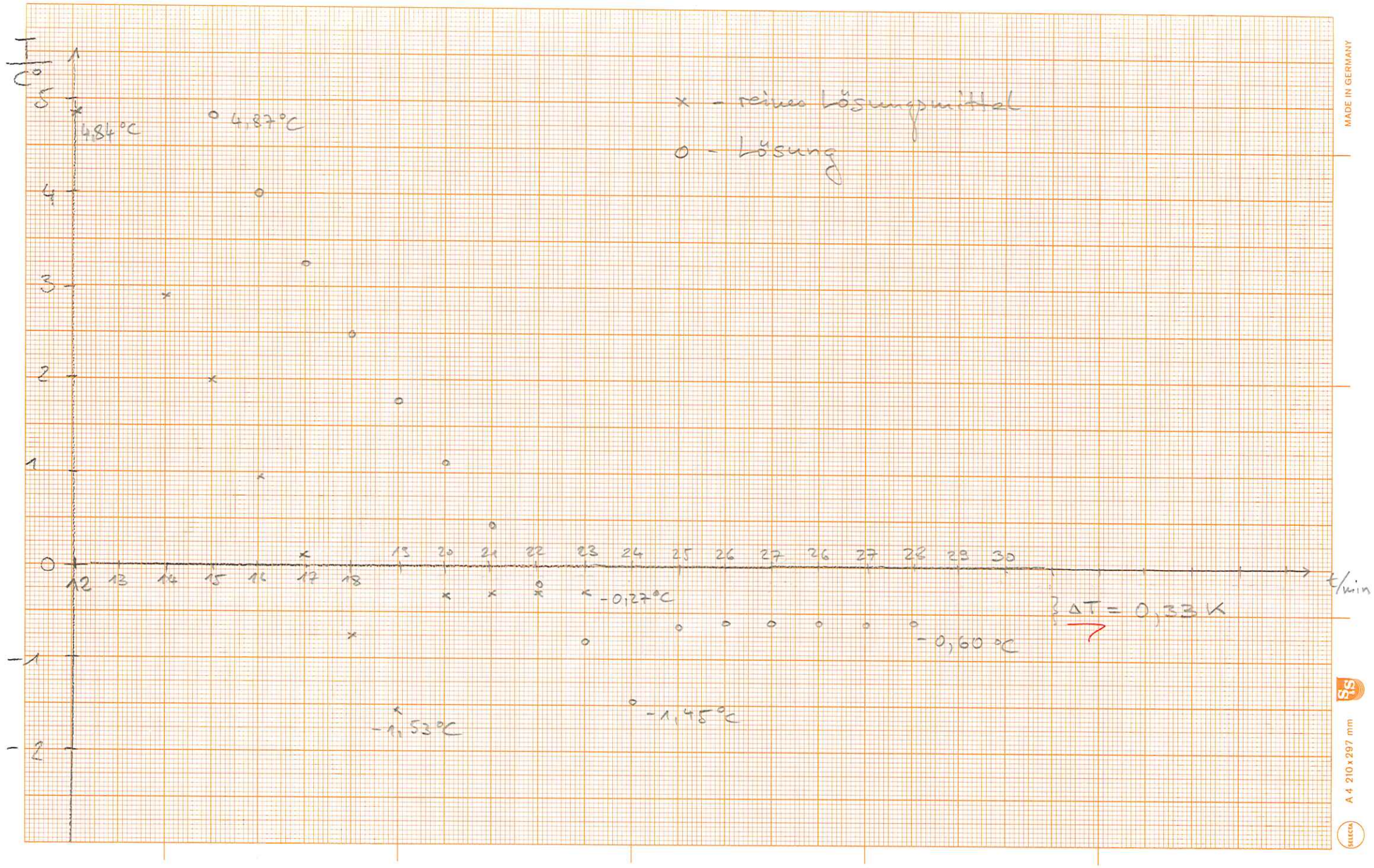
Ein Reagenzglas steckt in einem weiteren Reagenzglas mit leicht größerem Durchmesser. Der Raum zwischen den Reagenzgläsern ist mit Luft gefüllt und dient als Wärmepuffer. Die beiden Reagenzgläser befinden sich in einem Dewar-Gefäß, welches mit einem Salz-Eis-Gemisch im Verhältnis 1/3 gefüllt ist. Im kleineren Reagenzglas steckt ein Thermometer mit Rührer.



Zunächst wird der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels (destilliertes Wasser) ermittelt. 10 ml des Wassers werden in das kleinere Reagenzglas pipettiert. Das Wasser hat dabei Zimmertemperatur. Unter ständigem Rühren wird nun die Temperatur minütlich gemessen. Der Gefrierpunkt ist erreicht, sobald sich der Temperaturverlauf stabilisiert, d.h. mehrere Werte nacheinander identisch sind.

In einer zweiten Messung wird unter gleichen Bedingungen wird nun der Gefrierpunkt von 10 ml der Lösung von 0,3286 g der Substanz c in 30 ml destilliertem Wasser gemessen.

Schön!


T/°C
t/min
× - reines Lösungsmittel
o - Lösung
4,84 °C
4,87 °C
-0,27 °C
-0,60 °C
-1,53 °C
-1,45 °C
ΔT = 0,33 K

Auswertung der Messdaten:

Die Graphen des reinen Lösungsmittels und der Lösung verhalten sich ähnlich. Zunächst fällt die Temperatur rasch ab. Der Abfall wird langsamer, wenn sich die Temperatur ihrem Minimum nähert. Nach Erreichen des Minimums steigt die Temperatur kurzzeitig und nähert sich dabei asymptotisch den Wert des Gefrierpunkts.

Die Differenz der Gefrierpunktstemperaturen beträgt $\Delta T = \underset{(T_1)}{T_{Lösung}} - \underset{(T_2)}{T_{Lösungsmittel}} = 0{,}33\,K$. Hieraus errechnet sich die ~~kryoskopische~~ Konstante K:

$$K = \frac{R T_1^2}{\Delta_m H} = \frac{8{,}31\,J/mol\,K \cdot \overset{7{,}45}{\cancel{7{,}48}} \cdot 10^4\,K^2}{6{,}01 \cdot 10^3\,\frac{J}{mol}} = 1{,}03 \cdot 10^2\,K$$

wobei $T_1 = \overset{272{,}88}{\cancel{273{,}12}}\,K$ gemessen wurde. Die Kryoskopische Konstante wurde aus $\Delta T_0 = m_1 K = 18\,g/mol \cdot 1{,}03 \cdot 10^2\,K = 1{,}85\,\frac{kg\,K}{mol}$ errechnet. ✓

Zur Bestimmung der molaren Masse formen wir die Gleichung (1) um:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 \cdot M_1}{M_2 \cdot m_1} \overset{(1)}{=} \frac{\Delta_m H}{R T_1^2} \cdot \Delta T$$

$$\rightarrow M_2 = \frac{R T_1^2}{\Delta_m H} \cdot \frac{m_2 M_1}{m_1} \cdot \frac{1}{\Delta T} = 1{,}85\,\frac{kg\,K}{mol} \cdot \frac{1{,}03 \cdot 10^{-4}\,kg}{10^{-2}\,kg} \cdot \frac{1}{0{,}33\,K} =$$

$$= 61\,g/mol$$

dabei: $m_2 = 1/3 \cdot 0{,}328\,g = 1{,}03 \cdot 10^{-4}\,kg$

$m_1 = 10\,g = 10^{-2}\,kg$

Dissoziations- und Assoziationsgrade betragen bei Substanz C Null. Hier ist deshalb keine Anpassung notwendig.

✓

Fehleranalyse:

Die erste Messung der Gefriertemperatur des Wassers hat, aufgrund einer zu hohen Temperatur im Dewar-Gefäß, hervorgerufen durch eine ungünstige Salz-Eis-Proportion, zu keinen auswertbaren Ergebnissen geführt.

Wir führen eine Unsicherheitsabschätzung durch:

$$M_2 = \frac{R T_1^2}{\Delta_m H} \cdot \frac{m_2 M_1}{m_1} \cdot \frac{1}{\Delta T} \rightarrow \left|\frac{\partial M_2}{\partial T_1}\right| \approx 185 \frac{g}{mol \cdot K}$$

$$\rightarrow \left|\frac{\partial M_2}{\partial T_2}\right| \approx 186 \frac{g}{mol \cdot K}$$

$$\rightarrow \left|\frac{\partial M_2}{\partial m_1}\right| \approx 6{,}14 \frac{1}{mol}$$

$$\rightarrow \left|\frac{\partial M_2}{\partial m_2}\right| \approx 562 \frac{1}{mol}$$

Geschätzte Genauigkeit der Messwerte: $\Delta T_1 = \Delta T_2 \approx 0{,}005 K$

$\Delta m_1 \approx 0{,}5\ g$

$\Delta m_2 \approx 0{,}0001\ g$

$$\left|\frac{\partial M_2}{\partial T_1}\right| \Delta T_1 + \left|\frac{\partial M_2}{\partial T_2}\right| \Delta T_2 + \left|\frac{\partial M_2}{\partial m_1}\right| \Delta m_1 + \left|\frac{\partial M_2}{\partial m_2}\right| \Delta m_2 \approx 4{,}98 \frac{g}{mol}$$

wird als Größtfehler angenommen. Das entspricht einem Größtfehler von 8,17%. Dabei wird das Pipettieren der Lösung als größte Fehlerquelle angenommen.

Die von uns gemessene kryoskopische Konstante des Wassers weicht um $0{,}003 \frac{kg \cdot K}{mol}$ vom experimentellen Literaturwert* $\left(1{,}853 \frac{kg \cdot K}{mol}\right)$ ab.

Fehlerbetrachtung? → Ursache der Fehler erklären, Größe der Fehler erklären

*2

* Grundpraktikum Physikalische Chemie, Meister, UTB 8329, 2006

(4)

Zusatzfragen:

(i) Campher besitzt einen hohen Schmelzpunkt und eine tiefe Schmelzenthalpie. Daher weist es eine große Gefrierpunktserniedrigung, was für die Messung vorteilhaft ist. Die kryoskopische Konstante von Campher beträgt $40 \frac{K \cdot kg}{mol}$ und ist um mehr als das 10-fache größer, als die des Wassers.

(ii) Polymere lösen sich nur in speziellen Lösungsmitteln. Es ist daher schwierig eine für die Kryoskopie geeignete Lösung herzustellen. Einige Polymere quellen lediglich auf und lösen sich nicht. Auch das verhindert eine Molmassenbestimmung mittels Kryoskopie.

Andere Methoden der Molmassenbestimmung:

Laser- oder Lichtstreuung

Ultra Zentrifugation

Viskosität

Massenspektrometrie: Es wird das Verhältnis von Teilchenmasse zur Ladung bestimmt. Bei dem Verfahren schießt ein gepulster Laser (z.B. Stickstofflaser) Makromoleküle und Ionen aus der festen Materie, die aus organischen Substanzen und anorganischen Salzen besteht und in der das Makromolekül eingebettet wird.

Die ionisierten Makromoleküle werden dann durch ein elektrisches Feld E beschleunigt.

$E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2 = z \cdot e \cdot E \cdot d$ mit $v = \frac{l}{t}$

$\rightarrow t = \sqrt{\frac{m}{2 z e E d}}$ Da d, l und E = const, hängt die Flugzeit nur von Ladung und Masse ab. Schwerere Teilchen kommen später an. Das Verhältnis $\frac{m}{z} = 2 e E d \left(\frac{l}{t}\right)^2$ kann direkt berechnet werden. Die Molmasse beträgt $M = m \cdot N_A$

Quellen: Atkins, Physikalische Chemie, Wiley 2006
Meister, Grundlagenpraktikum Phys. Chem. UTB 8329
Breitmeier, Jung: Organische Chemie, Thieme, 2005

1/

20.5	3.33
19.59	3.73
18.58	3.55
17.66	3.41
16.75	3.26
15.85	3.12
14.94	2.99
	2.85
14.26	2.72
13.58	2.59
12.90	2.49
	2.40
12.20	2.29
11.58	2.20
10.97	2.10
10.41	2.01
9.84	1.94
9.36	
8.89	
8.47	
8.06	
7.59	
7.16	
6.82	
6.45	
6.12	
5.83	
5.53	
5.28	
5.05	
4.77	
4.52	
4.33	
4.13	

2

		mit Stoff	
	23,80		
0	22,9	21,26	-0,62
1	21,12	20,23	-0,60
2	19,36	18,54	-0,60
3	17,52	17,64	-0,60
4	15,84	16,38	-0,62
5	14,22	15,09	-0,60
6	12,72	13,90	-0,60
7	11,12	12,70	
8	9,70	11,66	
9	8,39	10,67	
10	7,13	9,56	
11	5,98	8,67	
12	4,84	7,62	
13		6,68	
14	2,87	5,76	
15	1,99	4,87	
16	0,95	4,02	
17	0,11	3,26	
18	-0,74	2,48	
19	-1,53	1,77	
20	-0,29	1,12	
21	-0,28	0,46	
	-0,27	-0,20	
	-0,27	-0,80	
	-0,27	-1,45	
	-0,27	-0,66	
		-0,61	
		-0,60	
		-0,62	

31.05.11

*1

$$f(x_2) = \ln(1 - x_2)$$

$$f(x_2) \approx \left(\frac{d}{dx_2} f\right)(0) \cdot x_2 = -x_2 \quad \left(\text{Erstes Glied der Taylor-Entwicklung}\right)$$

*2 Die Fehler kamen folgendermaßen zustande:

ΔT_1 ist die Genauigkeit des benutzten Thermometers. Er zeigte zwei Stellen nach dem Komma an. Die Unsicherheit beträgt hier also 0,005 K

Δm_1 ist der Fehler durch Pipettieren der Flüssigkeit. Es erwies sich als schwierig genauer als 0,5 g bzw. ml zu pipettieren.

Δm_2: Die zum Abwiegen der unbekannten Substanz benutzte Waage war auf vier Stellen nach dem Komma genau. Wegen möglichem verschütten einer geringen Substanzmenge wurde der Fehler mit 0,001 g abgeschätzt.

für die Messung von T_2 wurde das selbe Thermometer verwendet, wie für die Messung von T_1. Der Fehler ist entsprechend identisch.