

Grundpraktikum Physikalische Chemie
Studiengang: Chemie-Ingenieurwesen
Technische Universität München SS 2003

Protokoll zum Versuch 1.2

Kryoskopie

Gruppe 3
Kim Langbein
Oliver Gobin

25 April 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	1
2	Theoretischer Hintergrund	1
2.1	Phasenübergänge und kritische Phänomene	1
2.2	Gleichgewichtszustände	2
2.3	Die Gesetze von Dalton und Raoult	3
2.4	Gefrierpunktserniedrigung	3
2.4.1	Kolligative Eigenschaften	3
2.4.2	Unterkühlung	4
2.4.3	Kryoskopische Konstante	4
3	Versuchsdurchführung	6
4	Auswertung und Diskussion	7
4.1	Schmelzpunktbestimmung von reinem Wasser	7
4.2	Bestimmung der kryoskopischen Konstante von Wasser	7
4.3	Unbekannte Substanz	8
4.4	Dissoziationsgrad von Natriumsulfat	10
4.5	Fehlerbetrachtung	11
5	Anhang	12

1 Aufgabenstellung

Zuerst soll die kryoskopische Konstante von Wasser, anhand der Gefrierpunktniedrigenden Eigenschaft von Harnstoff, bestimmt werden.

Mit Hilfe der so gewonnenen kryoskopischen Konstante, soll dann der Dissoziationsgrad von Natriumsulfat und die molare Masse einer unbekannteten Substanz ermittelt werden.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Phasenübergänge und kritische Phänomene

Es gibt 3 verschiedene Aggregatzustände (Phasen) in denen eine Substanz vorliegen kann. Sie kann fest, flüssig oder gasförmig sein. Die Wärmebewegung der H_2O Moleküle wird bei $0^\circ C$ so heftig, daß sie sich aus dem Kristallgitter lösen, das Eis beginnt zu schmelzen. Während dieser Phasenumwandlung von fest zu flüssig muss Wärme zugeführt werden, die als Schmelzwärme 'verbraucht' wird.

Erst nach dem Schmelzen kann die Temperatur wieder steigen bis der Siedepunkt erreicht ist. Dafür braucht es Verdampfungswärme. Ein fester Körper kann auch sublimieren, d.h. direkt in den gasförmigen Zustand übergehen. Ein Eiszapfen wird auch bei Temperaturen unter $0^\circ C$ kleiner, eine Schneedecke dünner, wenn die nötige Sublimationswärme zur Verfügung steht.

Nur am *kritischen Punkt* sind die Phasenübergänge *kontinuierlich*, alle anderen Phasenübergänge sind *diskontinuierlich*. Das heisst, dass sich bei der Umwandlung mindestens eine Zustandsgröße schlagartig ändert. Beispielsweise ändert sich beim Verdampfen von Wasser sprunghaft die Dichte. Auch die Entropie S ändert sich unstetig, da während der Zweiphasenkoexistenz (z.B. das Beispiel von oben, fest-flüssig), wo die Temperatur konstant bleibt, ständig Wärme zugeführt wird, um das Eis zu schmelzen. Der Entropiesprung lässt sich nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik beschreiben:

$$\Delta L = \Delta Q = T \Delta S \quad (1)$$

Die Wärme Q wird hier als *latente Wärme* L bezeichnet.

Diese beiden Diskontinuitäten hängen über die *Clausius-Clapeyron-Gleichung* mit der Steigung der Koexistenzlinie zusammen:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta L}{T \Delta V} \quad (2)$$

wobei S , L , und V auf ein Mol der jeweiligen Phasen bezogen sind.

In Abbildung 1 auf der linken Seite ist das Phasendiagramm von Wasser aufgezeigt, dieses Diagramm ausführlich zu erklären würde den Rahmen dieses Protokolls sprengen, daher nur kurz zum Diagramm: Es wird der Druck gegen die Temperatur aufgetragen, d.h. für die Erstellung eines solchen Diagramms benötigt man viele Messungen bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen. Die Freiheitsgrade, in seinem jeden solchen Phasendiagramm lassen, sich mit Hilfe der Gibbs'schen Phasenregel bestimmen (siehe Protokoll zum Entmischungsgleichgewicht).

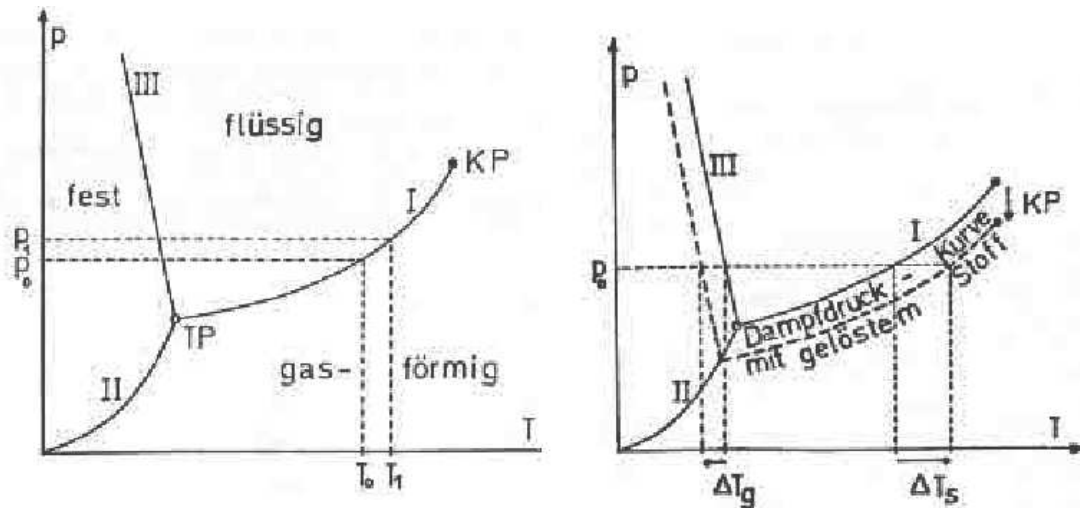


Abbildung 1: Phasendiagramm von Wasser und Diagramm zur Gefrierpunktserniedrigung

2.2 Gleichgewichtszustände

Schließt man in ein Gefäß etwas Flüssigkeit ein, so verdampft sie solange, bis sich im Raum über der Flüssigkeit ein gewisser Dampfdruck (Sättigungsdruck) eingestellt hat. Von der Oberfläche der Flüssigkeit treten genau so viele Moleküle aus, wie umgekehrt wieder eintreten (Gleichgewichtszustand). Die Anzahl der Teilchen ist hier in jeder Phase nicht konstant. Jedoch müssen die chemischen Potentiale für jede Molekülsorte i in beiden Phasen übereinstimmen:

$$\mu_A^{(i)} = \mu_B^{(i)} \quad (3)$$

Im hier betrachteten Fall sind dies die Phasen fest s und flüssig g einer reinen Substanz A die übereinstimmen müssen, da sie sich im Gleichgewicht befinden:

$$\mu_A(s) = \mu_A(g) \quad (4)$$

Es gibt auch andere Gleichgewichtszustände zwischen koexistierenden Phasen. Werden keine Teilchen zwischen den Phasen ausgetauscht sondern nur Energie, so ist die Temperatur der beiden Phasen im Gleichgewicht:

$$T_A = T_B \quad (5)$$

Im Falle einen Volumenaustausches, d.h. eine Phase kann sich auf kosten der anderen ausdehnen, so muss der Druck gleich sein:

$$p_A = p_B \quad (6)$$

Wir werden hier jedoch, aufgrund des Teilchenaustausches, mit Gleichung (4) arbeiten.

2.3 Die Gesetze von Dalton und Raoult

Das Daltonsche Gesetz besagt, dass der Gesamtdruck p einer Mischung idealer Gase gleich der Summe der Partialdrücke p_i ist:

$$p = \sum_i p_i \quad (7)$$

Das Raoult'sche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck p_A einer Mischung und dem Dampfdruck p_A^* der entsprechenden Reinsubstanz A. Die Abhängigkeit kann durch den Molenbruch x_A der Komponente A in der Mischung angegeben werden:

$$p_A = x_A \cdot p_A^* \quad (8)$$

Die Gesetze von Raoult und Dalton gelten nur für sogenannte *ideale Mischungen*. Ideale Mischungen erhält man durch Mischen von sich chemisch sehr ähnlichen Substanzen. Die Komponenten beeinflussen sich nicht gegenseitig, es gibt keine Wechselwirkungen und alle Teilchen sind zufällig verteilt. Diese Mischungen befolgen das Raoult'sche Gesetz exakt.

Eine allgemeinere, nicht auf Gase beschränkte Definition einer idealen Mischung erhält man durch das chemische Potential:

$$\mu_A(g) = \mu_A^*(g) + RT \cdot \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right) \quad (9)$$

Geht man über zu *realen Mischungen*, so gilt das Raoult'sche Gesetz nur für sehr kleine Konzentrationen, für grosse Konzentrationen eines Stoffes im Lösungsmittel gilt das *Henry'sche Gesetz* mit der Henry'schen Konstante K_B :

$$p_B = K_B \cdot x_B \quad (10)$$

Je nach Grad der Verdünnung eignet sich das Raoult'sche oder das Henry'sche Gesetz besser zur Berechnung des Partialdruckes, wird werden hier ausschließlich mit dem Raoult'sche Gesetz rechnen.

2.4 Gefrierpunktserniedrigung

2.4.1 Kolligative Eigenschaften

Die Gefrierpunktserniedrigung ist eine *kolligative Eigenschaft*. Dies bedeutet, dass sie in verdünnten Lösungen nur von der Anzahl der gelösten Teilchen und nicht von ihrer Art abhängen. Bei der Untersuchung der kolligativen Eigenschaften, geht man davon aus, dass der gelöste Stoff nicht flüchtig ist und somit nicht die Zusammensetzung der Gasphase ändert. Eine weitere Annahme ist, dass sich der gelöste Stoff nicht mit dem festen Lösungsmittel löslich ist ($\mu_A^*(s) = \mu_A(s)$).

Die Abbildung 1 auf der rechten Seite zeigt eine solche Erniedrigung des Gefrierpunktes T_g um den Wert ΔT_g . Dabei wird die Dampfdruckkurve gesenkt, was wie gesagt eine Erniedrigung des Schmelz- und des Tripelpunktes und eine Erhöhung des Siedepunktes hervorruft. Lediglich die Sublimationskurve (II) bleibt unverändert.

Der Grund für die Senkung der Dampfdruckkurve, ist der, dass die Bindung der Moleküle an bestimmte Kristallgitterplätze durch die gelöste Substanz erschwert wird und daher erst bei niedrigerer kinetischer Energie der Moleküle (d.h. bei niedrigerer Temperatur) möglich ist. Mit anderen Worten: durch die Zugabe von Fremdmolekülen erhöht sich die Entropie, durch die Erhöhung der Entropie wird die freie Enthalpie ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) kleiner, die Lösung wird 'stabiler' und der Schmelzpunkt senkt sich.

Rechnerisch werden wir diesen Zusammenhang mit Hilfe der chemischen Potentiale aus (4) behandeln. Dies ist möglich, da bekanntlich folgender Zusammenhang zwischen der freien Enthalpie und dem Potential besteht:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{p,T,n'} \quad (11)$$

Ein weiterer Grund für die Senkung der Dampfdruckkurve, der jedoch bei stark verdünnten Lösungen nur eine untergeordnete Rolle spielt, ist der, dass an der Flüssigkeitsoberfläche ein Teil der Lösungsmittelmoleküle von den Fremdmolekülen verdrängt wird und so, bei einer gegebenen Temperatur, weniger Lösungsmittelmoleküle verdampfen können.

Die Zusammensetzung der Komponenten, die den niedrigsten Gefrierpunkt hervorruft, wird als *Eutektikum* bezeichnet, mit dem eutektischen Punkt, als der Gefrierpunkt, der am tiefsten liegt. Ein bekanntes Eutektikum besteht aus 23 Massenprozent NaCl und 77 Massenprozent Wasser mit einem Gefrierpunkt von $-21,1^\circ\text{C}$.

2.4.2 Unterkühlung

Bei diskontinuierlichen Phasenübergängen sind Unterkühlung und Überhitzung möglich, wenn die Keimbildung erschwert wird. In Abbildung 2 im Anhang ist ein Beispiel für eine Abkühlkurve mit Unterkühlung zu sehen. Man sieht, dass die Temperatur der Lösung erst auf einen Tiefpunkt von $-2,5^\circ\text{C}$ fällt bevor es den Gefrierpunkt bei $-0,9^\circ\text{C}$ erreicht.

Dieses Phänomen lässt sich folgendermaßen erklären:

Der Aufbau eines Kristallgitters beim Gefrieren ist ein exothermer Vorgang, es wird Wärme an die Umgebung abgegeben. Die kinetische Energie der Teilchen reicht in einem solchen Fall nicht mehr aus, um den intermolekularen Anziehungskräften zu widerstehen. Es bilden sich an 'schmutzigen' Stellen in der Lösung, dies sind solche Stellen, wo die Keimbildung in irgendeiner Form begünstigt ist, erste Keime, an denen sich das Kristallgitter aufbauen kann. Ist nun die Keimbildung erschwert, so kann sich zunächst nicht das Kristallgitter aufbauen, die Lösung wird kälter, bis auf Temperaturen unter dem Gefrierpunkt ohne zu gefrieren. Die Lösung ist unterkühlt. Nun bilden sich schlagartig Keime aus und das Gitter wächst sehr schnell, schneller als bei einer normalen Gitterbildung ohne Unterkühlung. Durch diese exotherme Gitterbildung wird schlagartig Wärme der Umgebung zugeführt, die Lösung erwärmt sich und erreicht die Gefrierpunktstemperatur.

2.4.3 Kryoskopische Konstante

Beim Lösen eines Stoffes in einer Flüssigkeit nimmt analog Gleichung (9) deren chemisches Potential $\mu_A^*(l)$ auf $\mu_A(l)$ ab, mit $x_A = p_A/p_A^*$ und Gleichung (4) ergibt sich:

$$\mu_A(s) = \mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \cdot \ln x_A \quad (12)$$

Durch umformen mit $x_A = 1 - x_B$ und $\mu_A(s) = \mu_A^*(s)$ erhält man:

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\mu_A^*(s) - \mu_A^*(l)}{RT} \quad (13)$$

Mit Gleichung (11) und $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$:

$$-\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{Sm}G}{RT} = \frac{\Delta_{Sm}H}{RT} - \frac{\Delta_{Sm}S}{R} \quad (14)$$

Geht man davon aus, dass $\Delta_{Sm}H$ weitgehend temperaturunabhängig ist, gilt diese Gleichung für einen beliebigen Molenbruch x_B . Bei $x_B = 0$ ist kein Stoff gelöst, es liegt das reine Lösungsmittel vor. Dieses siedet bei der Temperatur T^* :

$$0 = \frac{\Delta_{Sm}H}{RT} - \frac{\Delta_{Sm}S}{R} \quad (15)$$

Die Differenz der Gleichungen (14) und (15) ergibt:

$$-\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{Sm}H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (16)$$

Man geht davon aus, dass der gelöste Stoff nur in sehr geringer Konzentration vorliegt ($x_B \ll 1$), daher gilt:

$$x_B = -\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{Sm}H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (17)$$

Nimmt man weiterhin an, dass die Temperaturdifferenz $\Delta T = T - T^*$ sehr klein gegenüber T bzw. T^* ist ($T \cdot T^* \approx T^2$) und durch Ersetzen der Molenbrüche durch Molalitäten ($x_B = \Psi_B \cdot M_A$) so erhält man:

$$\Delta T = -\frac{RT^{*2}}{\Delta_{Sm}H} \cdot x_B \quad (18)$$

$$= -\frac{RT^{*2} \cdot M_A}{\Delta_{Sm}H} \cdot \Psi_B \quad (19)$$

$$= -K_{kry} \cdot \Psi_B \quad (20)$$

mit K_{kry} als sog. *kryoskopische Konstante*, die eine Stoffkonstante darstellt.

Nach dem Molekulargewicht des gelösten Stoffen aufgelöst, ergibt sich schließlich:

$$M_B = -K_{kry} \cdot \frac{m_B}{m_A \cdot \Delta T} \quad (21)$$

Mit Gleichung (21) lassen sich, über die Messung der Gefrierpunktserniedrigung, Molekulargewichte unbekannter Substanzen bestimmen.

Die Messung des Molekulargewichts wird um so genauer, je größer ΔT ist, da große ΔT mit einem kleineren Messfehler behaftet sind. Daher setzt man möglichst Lösungsmittel ein, die eine große kryoskopische Konstante haben. Am besten eignet sich dafür Campher ($C_{10}H_{16}O$) mit $K_{kry}^{(Campher)} = 40,00 \text{ K} \cdot \text{Kg/mol}$.

3 Versuchsdurchführung

Die Versuchsapparatur zur Messung der Gefrierpunktserniedrigung besteht aus einem großen Reagenzglas mit Seitenansatz, das in ein Dewar-Behälter durch eine Kältemischung aus Eis und Steinsalz gekühlt wird. In dem Reagenzglas wird ein Thermometer und ein Rührer plaziert.

Als erstes wird fünfmal der Gefrierpunkt des reinen Wassers bestimmt. Ein Gefrierpunkt ist erreicht, wenn Wert der Temperatur für eine gewisse Zeit konstant bleibt. Es kann passieren, dass die Temperatur zunächst etwas unter dem Gefrierpunkt sinkt (Unterkühlung). Der Gefrierpunkt ist dann die Temperatur nach der Unterkühlung, wo die Temperatur eine zeitlang konstant bleibt (siehe dafür auch Abbildung (1) im Anhang, wo eine Abkühlkurve mit Unterkühlung geplottet wurde).

Wir haben am Anfang alle 30 Sekunden, nahe dem Gefrierpunkt alle 10 bzw. 5 Sekunden, unter ständigem Rühren die Temperatur gemessen. Diese Prozedur haben wir zur Bestimmung der Gefrierpunkte in den weiteren Versuchen wiederholt.

Im zweiten Teil wird unter Verwendung von Harnstoff die kryoskopische Konstante von Wasser bestimmt. Dies macht man mit zwei verschiedenen konzentrierten Lösungen (1,5 g bzw. 2,5 g Harnstoff in 25 ml Wasser) jeweils dreimal.

Mit der kryoskopischen Konstante bestimmt man im dritten Teil das Molekulargleichgewicht einer unbekannt Substanz, wieder mit zwei unterschiedlich konzentrierten Lösungen (1g bzw. 2g auf 25 ml Wasser), wo je drei Gefrierpunkte gemessen werden.

Im vierten Teil werden zur Bestimmung des Dissoziationsgrades von Natriumsulfat 0,75 g des relativ schwer löslichen Na_2SO_4 in 25 ml Wasser aufgelöst. Dann wird wieder dreimal der Gefrierpunkt der Mischung gemessen.

4 Auswertung und Diskussion

4.1 Schmelzpunktbestimmung von reinem Wasser

Es wurden fünf Messungen angestellt:

T / [K]	274,15	274,15	274,15	274,15	274,15
---------	--------	--------	--------	--------	--------

Tabelle 1: Gefrierpunkte von Wasser

Daraus ergibt sich ein Mittelwert von $T_{H_2O} = 274,15$ K. Es ist erkennbar, dass das Thermometer einen systematischen Fehler hat und dadurch die Werte für die Temperaturen immer 1,0 K oberhalb der wahren Temperaturen liegen. Dies hat aber keine weiteren Folgen auf den Versuch, da in den späteren Rechnungen nur mit Temperaturdifferenzen gearbeitet wird.

4.2 Bestimmung der kryoskopischen Konstante von Wasser

Bei der Messung der Gefrierpunkte von 25 ml Wasser mit 1,5 g und 2,5 g Harnstoff ergaben sich folgende Gefrierpunkte:

T für 1,5 g / [K]	272,35	272,25	272,15
T für 2,5 g / [K]	271,05	270,95	270,95

Tabelle 2: Gefrierpunkte der Harnstofflösungen

Daraus ergeben sich folgende Mittelwerte für die Gefriertemperaturen:

$$T_{H1,5} = 272,25 \text{ K}$$

$$T_{H2,5} = 270,98 \text{ K}$$

Es ergeben sich somit folgende Gefrierpunktserniedrigungen:

$$\Delta T_{H1,5} = -1,90 \text{ K}$$

$$\Delta T_{H2,5} = -3,17 \text{ K}$$

Aus Gleichung (19) erhält man mit der Molmasse von Harnstoff $M_H = 60,06$ g/mol die kryoskopische Konstante von Wasser für 1,5 g Harnstoff:

$$\begin{aligned} K_{kry(1,5)} &= -\frac{\Delta T_{H1,5}}{\Psi_B} = -\frac{\Delta T_{H1,5} \cdot m_{H_2O} \cdot M_H}{m_H} \\ &= -\frac{-1,90 \text{ K} \cdot 0,025 \text{ Kg} \cdot 0,060 \text{ Kg}}{0,0015 \text{ Kg}} \\ &= 1,900 \text{ K} \cdot \frac{\text{Kg}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Für die Lösung mit 2,5 g Harnstoff ergibt sich analog:

$$\begin{aligned} K_{kry(2,5)} &= -\frac{-3,17 \cdot 0,025 \text{Kg} \cdot 0,060 \text{Kg}}{0,0025 \text{Kg}} \\ &= 1,902 \text{ K} \cdot \frac{\text{Kg}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Im Laufe des Versuches traten folgende Fehler auf, die jeweils in den Fehlerrechnungen berücksichtigt wurden:

1. Absoluter Fehler des Thermometers σ_T ($\pm 0,1 \text{ K}$)
2. Geschätzter Fehler beim Abwiegen und beim Abmessen σ_m ($\pm 0,01 \text{ g}$) (Beim Abmessen wurde eine 10 ml Pipette mit einem relativen Fehler von $\pm 0,01 \text{ ml}$ verwendet.)

Der maximale Fehler für die kryoskopische Konstante ergibt sich nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungssatz wie folgt:

$$\begin{aligned} \sigma_{K(kry)} &= \left| \frac{\partial K_{kry}}{\partial T_H} \cdot \sigma_T \right| + \left| \frac{\partial K_{kry}}{\partial m_{H_2O}} \cdot \sigma_m \right| + \left| \frac{\partial K_{kry}}{\partial m_H} \cdot \sigma_m \right| \\ &= \left| -\frac{m_{H_2O} \cdot M_H}{m_H} \cdot \sigma_T \right| + \left| -\frac{\Delta T \cdot M_H}{m_H} \cdot \sigma_m \right| + \left| -\frac{\Delta T \cdot m_{H_2O} \cdot M_H}{m_H^2} \cdot \sigma_m \right| \end{aligned}$$

Es ergeben sich jeweils folgende maximale Fehler:

$$\begin{aligned} \sigma_{K(1,5)} &= (0,10 + 0,76 + 0,02) \text{ K} \cdot \frac{\text{Kg}}{\text{mol}} = 0,88 \text{ K} \cdot \frac{\text{Kg}}{\text{mol}} \\ \sigma_{K(2,5)} &= (0,06 + 0,76 + 0,02) \text{ K} \cdot \frac{\text{Kg}}{\text{mol}} = 0,84 \text{ K} \cdot \frac{\text{Kg}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Nun ist es sinnvoll die ermittelten kryoskopischen Konstanten zu mitteln jedoch den maximalen Fehler zu nehmen und erhalten:

$$\begin{aligned} K_{kry} &= (K_{kry(1,5)} + K_{kry(2,5)}) / 2 \pm \max(\sigma_{K(1,5)}, \sigma_{K(2,5)}) \\ &= 1,90 \pm 0,88 \text{ K} \cdot \frac{\text{Kg}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Die Abweichung zum Literaturwert von $1,86 \text{ K} \cdot \text{Kg}/\text{mol}$ liegt in der Größenordnung von 2,10%.

4.3 Unbekannte Substanz

Mit Hilfe der kryoskopischen Konstante K_{kry} und einer gemessenen Gefrierpunktserniedrigung kann die Molmasse einer bestimmten Menge eines gelösten Stoffes bestimmt werden. Da die im Experiment bestimmte kryoskopische Konstante ungenau ist, wird in der folgenden Auswertung mit dem Literaturwert $1,86 \text{ K} \cdot \text{Kg}/\text{mol}$ weitergerechnet.

Mit Hilfe von Gleichung (21) kann die Molmasse M_S des unbekanntes Stoffes bestimmt werden. Der so ermittelte Wert für die unbekanntes Substanz S ist die mittlere molare Masse der gelösten

Teilchen. Sollte es sich um ein Salz handeln, welches beim Lösen zu zwei Teilchen dissoziiert, so liegen zwei verschieden schwere Teilchensorten vor. In diesem Fall ist M_S die halbe molare Masse des Salzes.

Bei der Messung der Gefrierpunkte von 25 ml Wasser mit 1,0 g und 2,0 g unbekannter Substanz ergaben sich folgende Gefrierpunkte:

T für 1,0 g / [K]	273,75	273,75	273,75
T für 2,0 g / [K]	273,25	273,15	273,35

Tabelle 3: Gefrierpunkte der unbekannt Substanz

Daraus ergeben sich folgende Mittelwerte für die Gefriertemperaturen:

$$T_{S1,0} = 273,75 \text{ K}$$

$$T_{S2,0} = 273,15 \text{ K}$$

Es ergeben sich somit folgende Gefrierpunktserniedrigungen:

$$\Delta T_{S1,0} = -0,40 \text{ K}$$

$$\Delta T_{S2,0} = -1,00 \text{ K}$$

Aus Gleichung (19) erhält man mit dem Litteraturwert der kryoskopischen Konstante von Wasser die Molmasse der unbekannt Substanz:

$$\begin{aligned} M_{S(1,0)} &= -1,86 \cdot \frac{0,001 \text{ Kg}}{0,025 \text{ Kg} \cdot -0,40 \text{ K}} \cdot \frac{\text{Kg} \cdot \text{K}}{\text{mol}} \\ &= 186,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_{S(2,0)} &= -1,86 \cdot \frac{0,002 \text{ Kg}}{0,025 \text{ Kg} \cdot -1,00 \text{ K}} \cdot \frac{\text{Kg} \cdot \text{K}}{\text{mol}} \\ &= 148,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Der Fehler für die beiden Werte ergibt sich wieder nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungssatz:

$$\begin{aligned} \sigma_{M(S)} &= \left| \frac{\partial M_S}{\partial T} \cdot \sigma_T \right| + \left| \frac{\partial M_S}{\partial m_{H_2O}} \cdot \sigma_m \right| + \left| \frac{\partial M_S}{\partial m_S} \cdot \sigma_m \right| \\ &= \left| \frac{K_{kry} \cdot m_S}{\Delta T^2 \cdot m_{H_2O}} \cdot \sigma_T \right| + \left| \frac{K_{kry} \cdot m_S}{\Delta T \cdot m_{H_2O}^2} \cdot \sigma_m \right| + \left| -\frac{K_{kry}}{\Delta T \cdot m_{H_2O}} \cdot \sigma_m \right| \end{aligned}$$

Damit ergeben sich folgende maximale Fehler:

$$\begin{aligned}\sigma_{MS(1,0)} &= (0,047 + 7,44 \cdot 10^{-5} + 1,860) \frac{g}{mol} = 3,77 \frac{g}{mol} \\ \sigma_{MS(2,0)} &= (0,015 + 0,060 + 0,744) \frac{g}{mol} = 0,815 \frac{g}{mol}\end{aligned}$$

Man erhält für die Messung mit 1,0 g unbekannter Substanz eine molare Masse von $M_{S(1,0)} = 186,0 \pm 3,8$ g/mol und für die Messung mit 2,0 g eine von $M_{S(2,0)} = 148,8 \pm 0,8$ g/mol.

Es wieder sinnvoll die gemittelten Werte und max. Fehler zu nehmen und erhalten für die Molmasse der Substanz einen Wert von $M_S = 167,4 \pm 3,8$ g/mol.

Aufgrund der großen molaren Masse wird es sich mit großer Wahrscheinlichkeit nicht um ein Salz handeln. Wahrscheinlicher ist die Substanz eine organische, die nicht zerfällt. Ist diese Annahme richtig, so ist M_S die wahre Molmasse, handelt es sich um ein Salz so ist $2 \cdot M_S$ die wahre Molmasse.

4.4 Dissoziationsgrad von Natriumsulfat

Bei der Messung der Gefrierpunkte von 25 ml Wasser mit 0,75 g Natriumsulfat ergaben sich folgende Gefrierpunkte:

T / [K]	273,25	273,25	273,25
---------	--------	--------	--------

Tabelle 4: Gefrierpunkte der Na_2SO_4 -Lösung

Daraus ergibt sich ein Mittelwert von $T_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 273,25$ K für die Gefriertemperatur und damit eine Gefrierpunktserniedrigung von $\Delta T_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = -0,9$ K.

Beim Lösen eines Salzes dissoziiert es in mehrere Ionen, die jeweils einzeln zur Gefrierpunktserniedrigung beitragen, beim Natriumsulfat sind dies Na^+ und SO_4^{2-} -Ionen:



Bekannt ist die Gesamtanzahl der Teilchen $n_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$. Bei einer unvollständigen Dissoziation ergibt sich der Dissoziationsgrad folgendermaßen:

$$\alpha = \frac{\text{Zahl der dissoziierten Ionen}}{\text{Gesamtzahl der Ionen}} = \frac{n_{\text{diss}}}{n_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} \quad (23)$$

Für die Anzahl der gelösten Teilchen n_{loes} abhängig von α gilt:

$$\begin{aligned}n_{\text{loes}} &= n_{\text{diss}} + n_{\text{nichtdiss}} \\ &= (1 - \alpha) \cdot n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + 3 \cdot \alpha \cdot n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = (1 + 2\alpha) \cdot n_{\text{Na}_2\text{SO}_4}\end{aligned}$$

Dies setzt man in Gleichung (21) ein, so erhält man:

$$\Delta T_{Na_2SO_4} = -K_{kry} \cdot \frac{m_{Na_2SO_4} \cdot (1 + 2\alpha)}{M_{Na_2SO_4} \cdot m_{H_2O}} \quad (24)$$

nach α aufgelöst ergibt sich:

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(-\frac{\Delta T_{Na_2SO_4} \cdot M_{Na_2SO_4} \cdot m_{H_2O}}{K_{kry} \cdot m_{Na_2SO_4}} - 1 \right) \quad (25)$$

Mit $M_{Na_2SO_4} = 142 \text{ g/mol}$ ergibt sich aus (25) für den Dissoziationsgrad α :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{2} \left(-\frac{-0,9 \text{ K} \cdot 0,142 \text{ Kg/mol} \cdot 0,025 \text{ Kg}}{1,86 \text{ K} \cdot \text{Kg/mol} \cdot 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ Kg}} - 1 \right) \\ &= 0,645 \\ &= 64,5\% \end{aligned}$$

Für den Fehler ergibt sich:

$$\begin{aligned} \sigma_\alpha &= \left| \frac{\partial \alpha}{\partial T} \cdot \sigma_T \right| + \left| \frac{\partial \alpha}{\partial m_{H_2O}} \cdot \sigma_m \right| + \left| \frac{\partial \alpha}{\partial m_{Na_2SO_4}} \cdot \sigma_m \right| \\ &= \left| -\frac{1}{2} \frac{M_{Na_2SO_4} \cdot m_{H_2O}}{K_{kry} \cdot m_{Na_2SO_4}} \cdot \sigma_T \right| + \left| -\frac{1}{2} \frac{\Delta T_{Na_2SO_4} \cdot M_{Na_2SO_4}}{K_{kry} \cdot m_{Na_2SO_4}} \cdot \sigma_m \right| + \\ &\quad \left| -\frac{1}{2} \frac{\Delta T_{Na_2SO_4} \cdot M_{Na_2SO_4} \cdot m_{H_2O}}{K_{kry} \cdot m_{Na_2SO_4}^2} \cdot \sigma_m \right| \\ &= 0,127 + 4,581 \cdot 10^{-4} + 0,0115 = 0,14 \end{aligned}$$

Damit ergibt sich $\alpha = 0,65 \pm 0,14$ als Dissoziationsgrad für Natriumsulfat bei der gegebenen Konzentration. Eine größere Konzentration würde vermutlich einen kleineren Dissoziationsgrad bewirken, eine kleinere Konzentration vermutlich einen größeren, da stark verdünnte Lösungen praktisch vollständig dissoziieren.

4.5 Fehlerbetrachtung

- Es wurde ein geschätzter absoluter Fehler der Waage von $\pm 0,01 \text{ g}$ angenommen. Dieser könnte auch größer sein, da kleine Mengen der Stoffe im Messbehälter zurückbleiben.
- Weitere, bei den stärker konzentrierten Lösungen, teils beträchtliche Fehler sind sicherlich durch den ungenauen Ansatz der Rechnung entstanden. Es wurde hier davon ausgegangen, dass es sich um stark verdünnte, ideale Lösungen handelt. Dieses ist nur bedingt der Fall.

5 Anhang

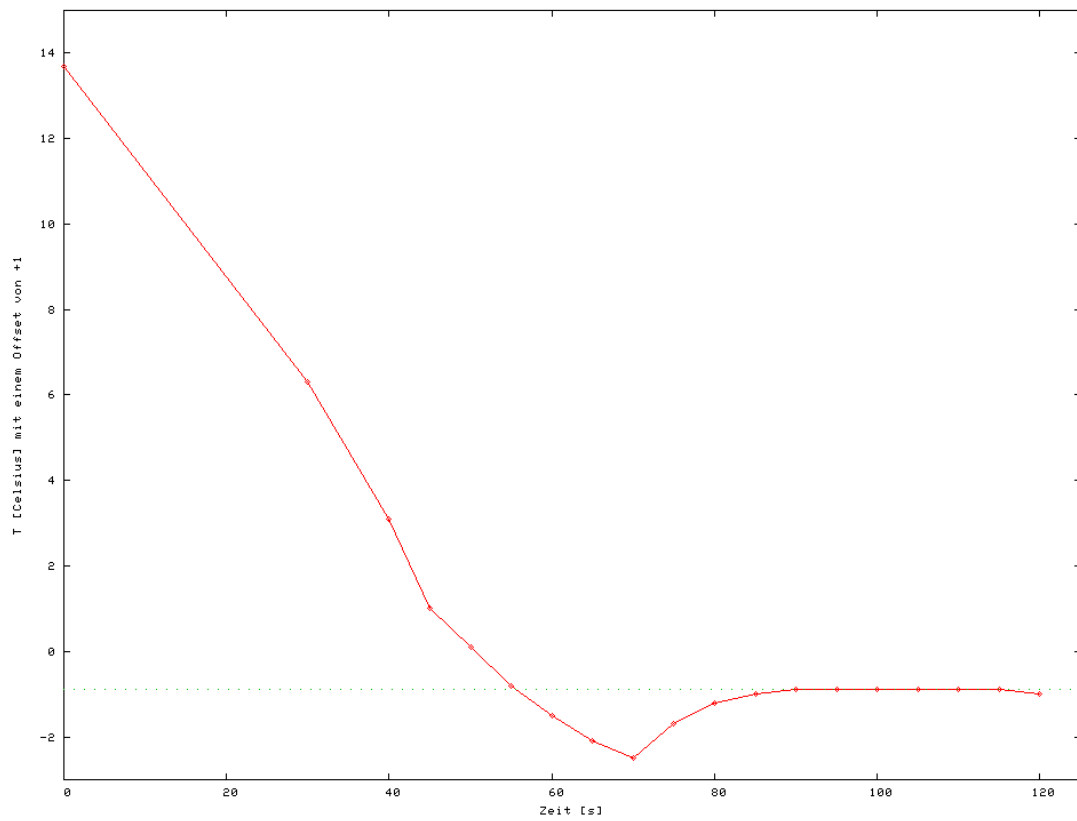


Abbildung 2: Abkühlkurve von 1,5 g Harnstoff gelöst in 25 g Wasser