

Gefrierpunktserniedrigung

Grundlagen

Zur Darstellung der möglichen Phasen einer Substanz wird deren Verhalten bei verschiedenen Drücken und Temperaturen gemessen und in ein Druck-Temperatur-Diagramm eingetragen. Mit einem solchen Phasendiagramm können Aussagen über die thermodynamische Stabilität der einzelnen Phasen bei verschiedenen Bedingungen getroffen werden. Die Anzahl der Freiheitsgrade, also der frei wählbaren intensiven (also nicht von der Menge der Substanz abhängenden) Variablen des Systems wie Druck und Temperatur, ist über die **Gibbs'sche Phasenregel** festgelegt:

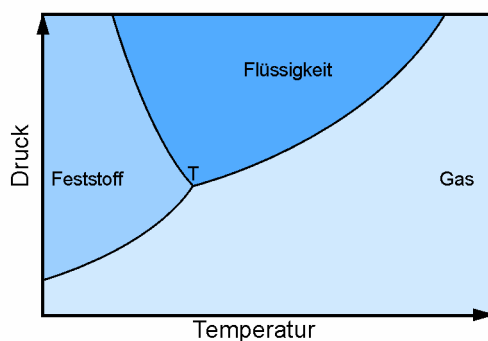
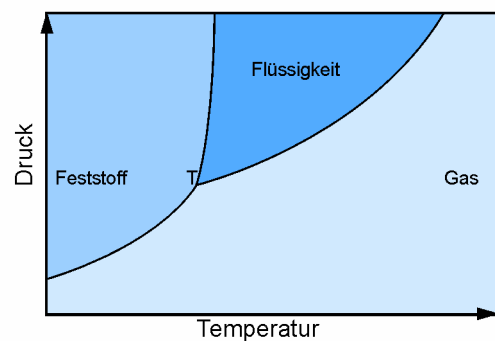
$$F = C - P + 2$$

Dabei bedeutet C die Anzahl der Komponenten und P die Anzahl der vorhandenen Phasen. Aus der Regel folgt, dass in einem System nie mehr als drei Phasen koexistieren können. Dies soll an einem typischen Phasendiagramm demonstriert werden.

In den jeweils einfarbig dargestellten Bereichen liegt die Substanz, also die einzige Komponente des Systems, in einer einzigen Phase vor, es folgt also $F = 1 - 1 + 2 = 2$. Man hat also zwei Freiheitsgrade, in diesem Fall kann man Druck und Temperatur frei wählen, ohne dass sich der Zustand der Substanz ändert.

Erreicht man einen Phasenübergang im Diagramm, so liegt die eine Komponente des Systems in zwei Phasen vor und man erhält $F = 1 - 2 + 2 = 1$. Wählt man z. B. einen bestimmten Druck, so ist die Temperatur des Zweiphasengebietes festgelegt und umgekehrt.

Der Schnittpunkt T der Grenzlinien wird als Tripelpunkt bezeichnet. Hier liegen alle drei möglichen Phasen des Systems vor und damit ist $F = 1 - 3 + 2 = 0$. Alle drei



Phasen können daher nur bei einer festgelegten Temperatur und einem ebenso nicht frei wählbaren Druck koexistieren. Der Tripelpunkt markiert bei normalen Substanzen die tiefste Temperatur, bei der die flüssige Phase existieren kann.

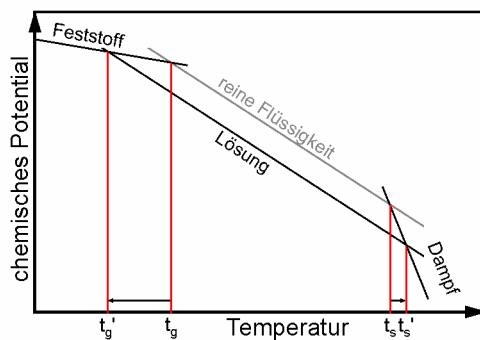
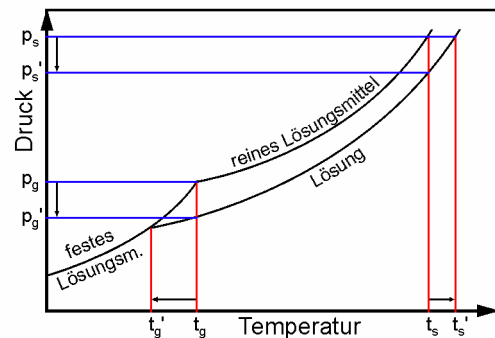
Durch die Dichteanomalie des Wassers zeigt die Fest/Flüssig Grenzlinie einen anormalen Verlauf mit negativer Steigung. Da Wasser eine höhere Dichte als seine feste Phase besitzt, schmilzt Eis bei Druckerhöhung,

sofern die Temperatur nicht zu niedrig ist. Bei Substanzen, die sich wie Wasser anormal verhalten, kann die flüssige Phase unter Druck also noch bei tieferen Temperaturen als bei der des Tripelpunktes existieren.

Eine Gefrierpunktserniedrigung einer Flüssigkeit, das heißt eine Herabsetzung der Schmelztemperatur, lässt sich erreichen, indem man einen festen Stoff in der Flüssigkeit löst. Die Gleichgewichte zwischen den gasförmigen, flüssigen und festen Phasen eines Stoffes lassen sich anschaulich in einem Phasendiagramm darstellen. Löst man in der flüssigen Phase eines Stoffes A einen Stoff B, so steigt die Siedetemperatur und sinkt die Schmelztemperatur der Lösung im Vergleich zum reinen Lösungsmittel A.

Eine weitere Wirkung der gelösten Substanz ist die Dampfdruckerniedrigung. Zwischen dem Lösungsmittel und den gelösten Teilchen entsteht ein dynamisches Gleichgewicht durch das der Dampfdruck der Lösung kleiner ist als derjenige des reinen Lösungsmittels.

Die Gefrierpunktsdepression ist immer größer als die Siedepunktserhöhung, wenn die Menge des gelösten Stoffes konstant bleibt, wie man in dem Diagramm, in dem μ gegen



T aufgetragen ist, erkennen kann. In der festen und gasförmigen Phase des Lösungsmittels ist der zugegebene Stoff nicht löslich, er hat daher keinen Einfluss auf das chemische Potential des Lösungsmittels in diesen Phasen. Das chemische Potential der flüssigen Phase wird allerdings herabgesetzt. Der Winkel zwischen den unterschiedlichen chemischen Potentialen am Gefrierpunkt ist kleiner als der am Siedepunkt, aufgrund der größeren

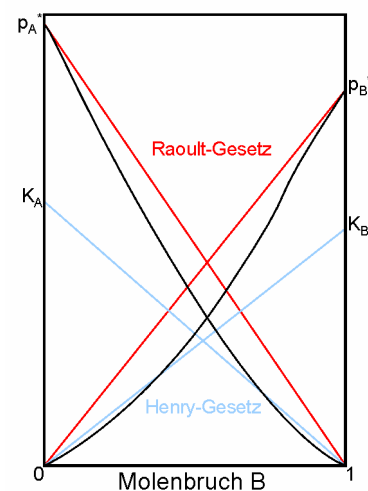
Entropieänderung vom Übergang der flüssigen in die gasförmige Phase. Daher wirkt sich die Absenkung des chemischen Potentials der flüssigen Phase stärker auf den Gefrierpunkt aus, welcher herabgesetzt wird, als auf den Siedepunkt, welcher erhöht wird.

Die Dampfdruckerniedrigung und somit die Siedepunktserhöhung lässt sich bei **idealen Mischungen** mit Hilfe des **Raoult'schen Gesetzes** erklären:

$$p_A = p_A^* \cdot x_A \quad (* = \text{reiner Stoff, } p = \text{Partialdruck})$$

Geht man über zu **realen Mischungen**, so gilt das Raoult'sche Gesetz nur für große Verdünnungen, z. B. für das Lösungsmittel, in dem eine kleine Menge einer Substanz gelöst ist. Für kleine Verdünnungen, also z. B. für den gelösten Stoff im Lösungsmittel, gilt das **Henry'sche Gesetz**:

$$p_B = K_B \cdot x_B \quad (K_B = \text{Henry'sche Konstante})$$



Je nach Grad der Verdünnung (sehr groß oder sehr klein) eignet sich das Raoult'sche oder das Henry'sche Gesetz besser zur Berechnung des Partialdruckes.

Bei der Gefrierpunktserniedrigung handelt es sich um eine **kolligative Eigenschaft**. Dies bedeutet, dass sie (in verdünnten Lösungen) nur von der Anzahl der gelösten Teilchen, nicht aber von ihrer Art abhängt.

Am Schmelzpunkt des Stoffes A stehen also seine feste und flüssige Phase miteinander im Gleichgewicht. Die Bedingung für das Erreichen dieses Gleichgewichts ist, dass das **chemische Potential μ** im reinen Festkörper A und in der flüssigen Phase aus reinem A, den gleichen Wert besitzt:

$$\mu_{A,s}^* = \mu_{A,l}^* \quad (s = \text{fest}, l = \text{flüssig})$$

Wird nun in der flüssigen Phase ein Stoff B gelöst, dessen Dampfdruck vernachlässigbar ist, so gilt für das chemische Potential der Lösung:

$$\mu_{A,s} = \mu_{A,l}^* + RT \ln x_A \quad (x_A = \text{Molenbruch des Lösungsmittels A})$$

Weil in der Lösung $x_A < 1$ ist und somit $\ln x_A < 0$, kommt es zu einer Erniedrigung des chemischen Potentials des flüssigen Lösungsmittels A. Setzt man voraus, dass B in der festen Phase von A nicht löslich ist, so ändert sich das chemische Potential des Festkörpers nicht. Das Festkörper–Flüssigkeits–Gleichgewicht verschiebt sich zu einer tieferen Temperatur, es resultiert also eine Gefrierpunktserniedrigung.

Nun differenziert man $d\mu$ vollständig:

$$V_{A,s} \cdot dp - S_{A,s} \cdot dT = V_{A,l} \cdot dp - S_{A,l} \cdot dT + RT \cdot d \ln x_A$$

Bei konstantem Druck erhält man:

$$-S_{A,s} dT = -S_{A,l} dT + RT \cdot d \ln x_A$$

Die Differenz der partiellen molaren Entropien entspricht dabei der Schmelzentropie ΔS_A :

$$\Delta S_A = S_{A,l} - S_{A,s}$$

Im Gleichgewicht gilt nach der Gibbs – Helmholtz – Beziehung:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0$$

$$\Delta H = T \cdot \Delta S$$

und es folgt:

$$\Delta S_A = \frac{\Delta_{ls} H_A}{T} \quad (\Delta_{ls} H_A = \text{Schmelzenthalpie})$$

$$\frac{\Delta_{ls} H_A}{T} dT = RT \cdot d \ln x_A \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta_{ls} H_A}{R \cdot T^2} = \frac{d \ln x_A}{dT}$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich durch Integrieren zwischen T_A^* mit $x_A = 1$ bis T_L mit x_A (T_A^* = Schmelztemperatur des reinen Lösungsmittels A, T_L = Schmelztemperatur der Lösung) unter der Voraussetzung, dass $\Delta_{\text{ls}}H_A$ in dem betrachteten Temperaturbereich von der Temperatur unabhängig ist:

$$\ln x_A = -\frac{\Delta_{\text{ls}}H_A}{R} \left(\frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T_L} \right)$$

Durch folgende Näherungen

$$T_A^* \cdot T_L \approx (T_A^*)^2$$

$$\ln x_A = \ln(1 - x_B)$$

$$\lim_{x_B \rightarrow 0} \ln(1 - x_B) = -x_B \quad \text{da } x_B \text{ sehr klein ist}$$

erhält man eine Näherung für die Gefrierpunktserniedrigung:

$$\Delta T = (T_A^* - T_L) = \frac{R \cdot (T_A^*)^2}{\Delta_{\text{ls}}H_A} x_B$$

Man erkennt an dieser Formel, dass die Gefrierpunktsdepression nur vom Molenbruch der gelösten Substanz, nicht aber von der Art seiner Teilchen abhängt, es sich also um eine kolligative Eigenschaft handelt.

Zusammen mit

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{m_B M_A}{m_A M_B}$$

erhält man:

$$\Delta T = \frac{R \cdot (T_A^*)^2 \cdot M_A}{\Delta_{\text{ls}}H_A} \cdot \frac{m_B}{m_A M_B} = K_K \cdot \frac{m_B}{m_A M_B}$$

Die Größe K_K bezeichnet man als **kryoskopische Konstante** des Lösungsmittels A. Löst man nach M_B auf, so kann durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung ΔT die Molmasse des gelösten Stoffes bestimmt werden (**Kryoskopie**):

$$M_B = K_K \cdot \frac{m_B}{m_A \cdot \Delta T}$$

In der Praxis verwendet man Lösungsmittel mit möglichst großen kryoskopischen Konstanten, damit die Gefrierpunktserniedrigung bei der Zugabe möglichst geringer Mengen des zu untersuchenden Stoffes (Gültigkeitsbereich Raoult'sches Gesetz) groß ist.

Da die Molarität einer Lösung temperaturabhängig ist und die Angabe einer molaren Stoffmengenkonzentration bei einer kryoskopischen Untersuchung schwierig wäre, wird übereinkunftsgemäß die molale Konzentration angegeben. Die **Molalität b** einer Lösung gibt die Stoffmenge einer gelösten Substanz in einem Kilogramm des Lösungsmittels an.

$$b = \frac{n_s}{m_{LM}}$$

n_s = Stoffmenge des gelösten Stoffes

m_{LM} = Masse des Lösungsmittels

Bei Elektrolytlösungen ist zu beachten, dass die Anzahl der frei beweglichen Teilchen in Lösung infolge von Diffusion höher ist. Um diesem Effekt Rechnung zu tragen, wird der **van't Hoffsche Faktor i** eingeführt:

$$i = 1 + \alpha \cdot (v - 1)$$

α = Dissoziationsgrad

v = Anzahl der Ionen, in die ein Teilchen zerfällt

Für die Gefrierpunktsdepression ΔT ergibt sich nun:

$$\Delta T_{ls} = K_K \cdot b \cdot i$$

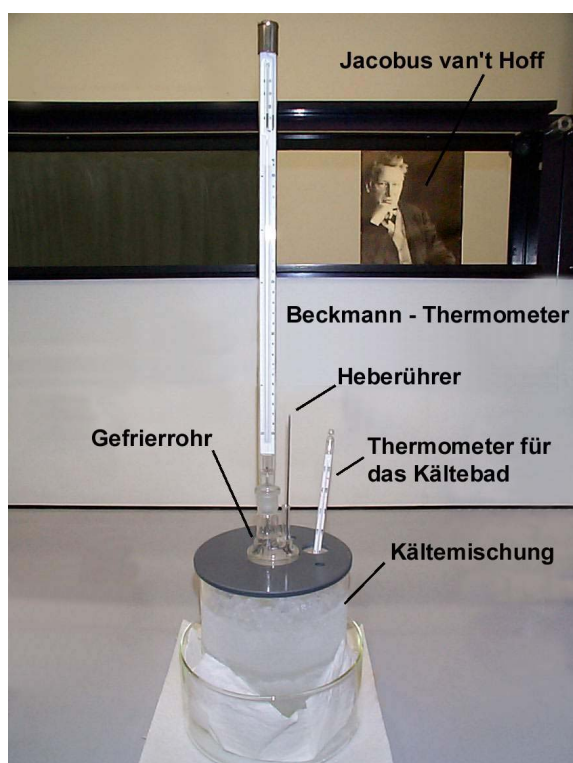
Kryoskopische und ebullioskopische Konstanten:

Lösungsmittel	Ebullioskopische Konstante	Kryoskopische Konstante
	in K·kg·mol ⁻¹	in K·kg·mol ⁻¹
1,4-Dioxan	3.27	4.63
Ammoniak	0.34	1.32
Benzen	2.54	5.07
Campher	6.09	40.00
Chloroform	3.80	29.80
Iod	10.50	20.40
n-Hexan	2.78	1.80
Schwefelsäure	5.33	6.12
Tetrachlorkohlenstoff	5.07	4.90
Wasser	0.52	1.86

Sicherheit

Quecksilber	R 23	Giftig beim Einatmen
	R 33	Gefahr kumulativer Wirkungen
	R 50/53	Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
	S 7	Behälter dicht geschlossen halten
	S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
	S 60	Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
	S 61	Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
	T	Giftig
	N	Umweltgefährlich

Versuchsdurchführung



Als Kältemischung wird Eis und Kochsalz im Verhältnis 3:1 angesetzt, womit etwa -20°C erreicht werden können. In diese Mischung wird das Gefrierrohr eingetaucht, das die zu untersuchende Lösung, ein Beckmann-Thermometer und einen Heberührer enthält. Mit einem zweiten Thermometer kann die Temperatur des Kühlgefäßes kontrolliert werden.

Die Bestimmung des Gefrierpunktes der Lösung wird mit einem Beckmann-Thermometer vorgenommen, das auf 0.01 Grad genau abgelesen werden kann. Bestimmt wird damit nicht die absolute, sondern nur die relative Temperatur zu einem beliebigen Eichpunkt, was für diesen Versuch ausreichend ist.

Es wird auf 0.01 g genau eine bestimmte Menge Lösungsmittel in das Gefrierrohr gefüllt und unter Rühren die Temperatur

im Abstand von 30 Sekunden bis zum Erstarrungspunkt protokolliert. Anschließend wird etwa die selbe Menge Lösungsmittel abgewogen, auf 0.1 mg genau die Probensubstanz eingefüllt und die Messung wiederholt.

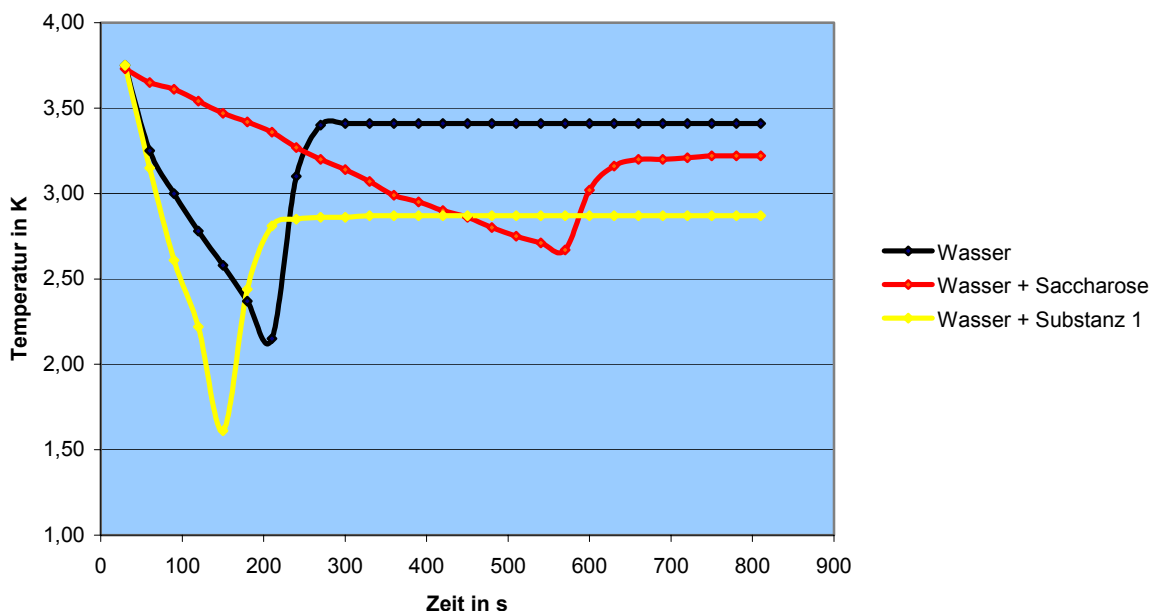
Messergebnisse

Die einzelnen Temperaturmessungen eines Versuchansatzes wurden jeweils alle 30 Sekunden vorgenommen. Die Messreihe wurde so lange fortgeführt, bis sich die Mischung auf einen konstanten Wert abgekühlt hatte und sich dieser mehrmals wiederholte.

Zeit	Wasser	Wasser + Saccharose	Wasser + Substanz 1
in s	in K	in K	in K
30	3.75	3.73	3.75
60	3.25	3.65	3.15
90	3.00	3.61	2.61
120	2.78	3.54	2.22
150	2.58	3.47	1.61
180	2.37	3.42	2.44
210	2.15	3.36	2.81
240	3.10	3.27	2.85
270	3.40	3.20	2.86
300	3.41	3.14	2.86
330	3.41	3.07	2.87
360	3.41	2.99	2.87
390	3.41	2.95	2.87
420	3.41	2.90	2.87
450	3.41	2.86	2.87
480	3.41	2.80	2.87
510	3.41	2.75	2.87
540	3.41	2.71	2.87
570	3.41	2.67	2.87
600	3.41	3.02	2.87
630	3.41	3.16	2.87
660	3.41	3.20	2.87
690	3.41	3.20	2.87
720	3.41	3.21	2.87
750	3.41	3.22	2.87
780	3.41	3.22	2.87
810	3.41	3.22	2.87

Auswertung

Die erhaltenen Werte wurden in ein Temperatur–Zeit–Diagramm eingetragen. Die Gefrierpunktsdepression ist daraus sehr gut ersichtlich.



Der relative Gefrierpunkt des Wassers lag bei dem im Versuch verwendeten Beckmann-Thermometer bei 3.41. Die Gefrierpunktsdepressionen betrugen also

$$\Delta T(\text{Saccharose}) = T_W - T_{\text{Sa}} = 3.41 \text{ K} - 3.22 \text{ K} = 0.19 \text{ K}$$

$$\Delta T(\text{Substanz 1}) = T_W - T_{\text{S1}} = 3.41 \text{ K} - 2.87 \text{ K} = 0.54 \text{ K}$$

Bestimmung der Molmasse von Saccharose

$$M_S = K_K \cdot \frac{m_s}{m_w \cdot \Delta T} = 1.86 \frac{\text{K} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot \frac{2.5422 \text{ g}}{0.07410 \text{ kg} \cdot 0.19 \text{ K}} = 335.85 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Bestimmung der Molmasse der unbekannten Substanz

$$M_B = K_K \cdot \frac{m_B}{m_A \cdot \Delta T} = 1.86 \frac{\text{K} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot \frac{1.966 \text{ g}}{73.54 \text{ g} \cdot 0.54 \text{ K}} = 92.1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Fehlerbetrachtung

Bei der Durchführung des Experimentes ließen sich Fehler beim Abwiegen der Substanzen, sowie bei deren Einfüllung in das Gefrierrohr nicht vermeiden. Außerdem kamen Ablesefehler des Thermometers hinzu und es konnte nicht sichergestellt werden, dass eine optimale Durchmischung erfolgte.

	M bestimmt	M Literatur	Abweichung
	in g·mol ⁻¹	in g·mol ⁻¹	in %
Saccharose	335.85	342.30	1.9

Eine Verbesserung wäre durch eine Erhöhung der Gefrierpunktsdepression denkbar, indem man ein Lösungsmittel mit größerer kryoskopischer Konstante als Wasser wählen würde. Früher wurde hierbei bevorzugt Campher verwendet, dessen Wert bei 40 und damit mehr als zwanzig mal höher als bei Wasser liegt.

Gesamtdiskussion

Die Bestimmung der Molaren Masse eines Moleküls mittels der Kryoskopie hat heute nur noch allenfalls historische Bedeutung. Der Versuch hat jedoch gezeigt, dass es mit vergleichsweise geringem Aufwand möglich ist, eine relativ gute Bestimmung durchzuführen.

Dieses Protokoll wurde selbstständig erstellt.

Frank Bock

Benjamin Bulheller