

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

# Physikalisch-chemisches Grundpraktikum

Wintersemester 2013/2014

## Protokoll

### Versuch 5: Kolligative Eigenschaften

Betreuer: Dipl.-Ing. Jürgen Jäschke

Praktikanten: Sebastian Blanke  
Toshiki Ishii

Tag der Versuchsdurchführung: 26.11.2013

Tag der Protokollabgabe: 10.12.2013

# 1 Einleitung

Kolligative Eigenschaften sind Stoffeigenschaften einer Lösung, die ausschließlich von der Anzahl der gelösten Teilchen, nicht jedoch von deren Eigenschaften abhängig sind. Kolligative Eigenschaften sind die Gefrierpunktniedrigung (untersucht in der Kryoskopie), die Dampfdruckerniedrigung (Siedepunktserhöhung, untersucht in der Ebullioskopie) und der osmotische Druck (untersucht in der Osmose).

Kolligative Eigenschaften wurden früher häufig genutzt, um die molare Masse oder den Dissoziationsgrad von Stoffen in Lösung zu bestimmen. Diese Methoden sind mittlerweile aber nur noch von historischem Interesse.

Im vorliegenden Versuch sollen die osmotischen Koeffizienten durch Kryoskopie bestimmt werden.

## 2 Theorie

### 2.1 Kolligative Eigenschaften

Bezogen werden kolligative Eigenschaften in der Regel auf die Molalität  $b_i$  eines gelösten Stoffes  $i$  in einem Lösungsmittel  $L$

$$b_i = \frac{n_i}{m_L} \quad (1)$$

mit der Stoffmenge  $n_i$  des gelösten Stoffes und der Masse  $m_L$  des Lösungsmittels. Die Stoffmenge  $n_i$  eines gelösten Stoffes lässt sich dabei entsprechend der Gleichung

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (2)$$

als Verhältnis der Masse  $m_i$  des Stoffes  $i$  und seiner molaren Masse  $M_i$  ausdrücken. Einsetzen von Gleichung 2 in Gleichung 1 liefert

$$b_i = \frac{m_i}{M_i \cdot m_L} \quad (3)$$

beziehungsweise

$$m_i = b_i \cdot M_i \cdot m_L \quad (4)$$

### 2.2 Anzahl der Teilchen

Stoffe, die in Lösung dissoziiert vorliegen, weisen eine größere Anzahl an Teilchen als an Formeleinheiten auf. So wirkt sich beispielsweise ein Mol eines vollständig dissoziierten einwertigen Salzes (etwa NaCl in H<sub>2</sub>O) doppelt so stark auf die Gefrierpunktniedrigung aus, wie ein Mol eines nicht dissoziierten Stoffes (etwa Glucose in H<sub>2</sub>O). Andere Stoffe (wie Essigsäure in unpolaren Lösungsmitteln) bilden in Lösung Dimere und weisen damit weniger Teilchen als Formeleinheiten auf.

Die Anzahl der Teilchen pro Formeleinheit wird mit dem Formelzeichen  $z$  bezeichnet.

## 2.3 Kryoskopische Konstante

Die Kryoskopie untersucht die Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung bei Zugabe eines löslichen Stoffes. Dabei ist die kryoskopische Konstante  $k_k$  eine für ein Lösungsmittel spezifische physikalisch-chemische Größe, die angibt, um welche Temperatur sich der Gefrierpunkt bei Zugabe einer bestimmten Menge gelösten Stoffes gegenüber dem reinen Lösungsmittel verändert. Entsprechend den vorangehenden Betrachtungen gilt für die kryoskopische Konstante eines Lösungsmittels, welches eine bestimmte Molalität  $b_i$  an der Komponente  $i$ , die in  $z$  Teilchen dissoziiert, aufweist, der Zusammenhang

$$k_k = \frac{\Delta T_G}{z \cdot b_i} \quad (5)$$

Mithilfe dieses Zusammenhangs lässt sich nach BECKMANN die molare Masse eines löslichen Stoffes bestimmen.

Die kryoskopische Konstante ergibt sich, wie in [1] hergeleitet, andererseits auch nach

$$k_k = \frac{R \cdot T_G^2 \cdot M_L}{\Delta_G H_L} \quad (6)$$

Hierbei ist  $R$  die universelle Gaskonstante

$$R = 8,3144621 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} [4],$$

$T_G$  die Gefriertemperatur und  $\Delta_G H_L$  die Gefrierenthalpie des Lösungsmittels.

## 2.4 Osmotische Koeffizienten

Gleichung 5 gilt streng genommen nur für ideale Lösungen (unendliche Verdünnung). Für endliche Konzentrationen ist zusätzlich der osmotische Koeffizient  $f_o$  des Lösungsmittels zu berücksichtigen:

$$\Delta T_G = k_k \cdot z \cdot b_i \cdot f_o \quad (7)$$

Der osmotische Koeffizient ist der Aktivitätskoeffizient des Lösungsmittels und beschreibt die Abweichung der realen Lösung vom idealen Verhalten. In realen Lösungen von Salzen kommt es zur Bildung von Ionenwolken, in denen positive Ionen von negativen umgeben sind und umgekehrt. Durch die Anziehung zwischen positiven und negativen Ionen können sich die gelösten Teilchen nicht unabhängig voneinander bewegen. Die Lösung verhält sich deshalb so als wären weniger Teilchen in Lösung. Der Aktivitätskoeffizient des Lösungsmittels ist damit gegenüber dem idealen Verhalten herabgesetzt und kleiner als 1.

Für den osmotischen Koeffizienten  $f_o$  folgt aus den Gleichungen 1 und 7 der Zusammenhang

$$f_o = \frac{\Delta T_G \cdot M_i \cdot m_L}{k_k \cdot z \cdot m_i} \quad (8)$$

## 2.5 Unterkühlung

Wird eine Lösung unter ihren Gefrierpunkt abgekühlt, so ist der feste Zustand thermodynamisch bevorzugt. Aufgrund von kinetischer Hemmung kann die Lösung dennoch vollständig im flüssigen Zustand verbleiben, es

handelt sich dann um eine metastabile unterkühlte Flüssigkeit. Die Kristallisation ist dabei nach Miers und Isaac (siehe [3]) dadurch gehemmt, dass der kritische Keimbildungsradius, ab dem ein Kristall wachsen kann (ohne sich vorher spontan aufzulösen) noch nicht erreicht ist. Die Kristallisation kann durch Temperaturerniedrigung (und der damit verbundenen Erniedrigung des kritischen Keimbildungsradius), Erschütterungen, Wechselwirkungen mit der Gefäßwand oder Fremdpartikel (etwa Staub) induziert werden. Dann gefriert ein Teil der Lösung spontan, sodass das gesamte System den Gefrierpunkt erreicht.

Beim teilweisen Erstarren einer Lösung bilden sich Kristalle des reinen Lösungsmittels, sodass die gleiche Masse an gelöstem Stoff nun in weniger Lösungsmittel vorliegt. Dadurch steigt die Molalität der Lösung und ihr Gefrierpunkt erniedrigt sich. Dies muss berücksichtigt werden, wenn bei der Kryoskopie einer Lösung Unterkühlung auftritt.

Die bei der Kristallisation freiwerdende Wärme  $q_s$  ist

$$q_s = n_s \cdot \Delta_m H_L \quad (9)$$

mit der Stoffmenge  $n_s$  an kristallisierendem Lösungsmittel und der Schmelzenthalpie  $\Delta_m H_L$  des Lösungsmittels.

Die von der Lösung bis zum Erreichen der Gefriertemperatur aufgenommene Wärme  $q_l$  ist

$$q_l = (n_L \cdot C_p + n_i \cdot C_{p,i}) \cdot \Delta T_U \quad (10)$$

mit der Unterkühlung  $\Delta T_U$ , der Stoffmenge  $n_L$  an Lösungsmittel, der Stoffmenge  $n_i$  an gelöstem Stoff, der Wärmekapazität  $C_p$  des Lösungsmittels und der Wärmekapazität  $C_{p,i}$  des gelösten Stoffes. Unter der Näherung, dass

$$\frac{C_{p,i}}{C_p} \approx \frac{M_i}{M_L}$$

folgt durch Gleichsetzen von 9 und 10

$$(m_L + m_i) \cdot C_p \cdot \Delta T_U = m_s \cdot \Delta_m H_L \quad (11)$$

mit der Masse  $m_L$  des gesamten Lösungsmittels, der Masse  $m_i$  des gelösten Stoffes, der Masse  $m_s$  an Lösungsmittel, das bei Aufhebung der Unterkühlung kristallisiert, der molaren Wärmekapazität  $C_p$  des Lösungsmittels, der molaren Schmelzenthalpie  $\Delta_m H_L$  und der Unterkühlung  $\Delta T_U$ .

Mithilfe der Masse  $m_s$  an Lösungsmittel, die bei Aufhebung der Unterkühlung kristallisiert und somit nicht mehr zur Lösung des Salzes zur Verfügung steht, kann die Masse des Lösungsmittels nach

$$m_{L,korr} = m_L - m_s \quad (12)$$

korrigiert werden, womit sich der osmotische Koeffizient zu

$$f_o = \frac{\Delta T_G \cdot M_i \cdot (m_L - m_s)}{k_k \cdot z \cdot m_i} \quad (13)$$

ergibt.

### 3 Geräte und Chemikalien

- Badkryostat gefüllt mit Ethylenglycol
- digitales Thermometer
- Laborwaage
- Reagenzgläser
- Spatel
- Blei(II)-nitrat  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- Wasser (destilliert)

### 4 Durchführung

Vor Beginn des Versuchs wurde vom Versuchsbetreuer ein mit Ethylenglycol gefüllter Badkryostat eingeschaltet, sodass zu Versuchsbeginn eine Temperatur von  $-15,0^\circ\text{C}$  erreicht war. Um die vom Versuchsbetreuer vorgegebenen Molalitäten von  $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$  und  $0,25 \text{ mol kg}^{-1}$  bei 5 g Lösungsmittel zu erhalten, wurden nach Gleichung 4 die einzuwiegenden Massen an  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  berechnet:

$$m_1 = 0,1 \text{ mol kg}^{-1} \cdot 331,21 \text{ g mol}^{-1} \cdot 5 \text{ g} = 0,166 \text{ g}$$

$$m_2 = 0,25 \text{ mol kg}^{-1} \cdot 331,21 \text{ g mol}^{-1} \cdot 5 \text{ g} = 0,414 \text{ g}$$

Entsprechende Massen an  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  wurden eingewogen und notiert. Anschließend wurden mittels Differenzwägung etwa 5 g Wasser eingewogen, die genaue Masse notiert und die beiden Salzlösungen bis zur vollständigen Lösung des  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  geschwenkt. Zur Bestimmung der kryoskopischen Konstante wurde der Gefrierpunkt von Wasser bestimmt. Anschließend wurden die Temperaturverläufe der  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen verfolgt und aufgezeichnet, bis die Flüssigkeit größtenteils gefroren war. Zur Verfolgung des Temperaturverlaufes wurde das Reagenzglas mit der zu untersuchenden Flüssigkeit soweit in den Kryostaten gehalten, dass der Flüssigkeitsstand im Reagenzglas unter dem des Kryostaten lag. Um Temperaturgradienten und Unterkühlungserscheinungen zu vermeiden wurde während der gesamten Messungen die jeweils vermessene Lösung ständig mit dem Thermometer gerührt. Die Temperatur wurde alle fünf Sekunden am Digitalthermometer abgelesen und notiert.

Das Reagenzglas mit der gefrorenen Flüssigkeit wurde während der Messung des Temperaturverlaufes der nächsten Flüssigkeit in einem Becherglas mit Wasser aufgetaut, sodass für alle drei Flüssigkeiten in kurzer Zeit jeweils drei Messreihen aufgenommen werden konnten. Nach Beendigung des Experiments wurde der Kryostat abgeschaltet und die benutzten Geräte gereinigt.

## 5 Messwerte

Tabelle 1: Gemessene Temperaturen bei der Kryoskopie wässriger Lösungen

Zeit	Wasser			0,1 mol kg <sup>-1</sup> Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			0,25 mol kg <sup>-1</sup> Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
	Reihe 1 $\vartheta_1$ °C	Reihe 2 $\vartheta_2$ °C	Reihe 3 $\vartheta_3$ °C	Reihe 1 $\vartheta_1$ °C	Reihe 2 $\vartheta_2$ °C	Reihe 3 $\vartheta_3$ °C	Reihe 1 $\vartheta_1$ °C	Reihe 2 $\vartheta_2$ °C	Reihe 3 $\vartheta_3$ °C
0:00	25,7	24,7	19,3	23,5	17,5	20,4	23,5	19,4	19,9
0:05	22,7	23,0	16,3	20,9	16,2	16,5	18,6	18,3	14,8
0:10	18,3	17,7	12,6	16,2	12,6	11,8	14,6	14,5	10,8
0:15	15,2	14,0	9,26	12,0	9,55	9,09	11,8	10,9	7,25
0:20	11,8	10,4	6,75	8,11	6,21	5,30	8,66	7,81	4,54
0:25	8,86	7,40	4,14	6,65	3,62	2,07	5,75	5,52	1,39
0:30	6,17	4,80	1,80	3,11	1,24	-0,15	3,37	2,94	-0,51
0:35	3,93	2,54	-0,13	0,90	-0,43	-0,88	1,49	0,53	-1,68
0:40	2,25	0,52	-0,52	-1,20	-0,76	-0,80	-0,61	-1,17	-1,30
0:45	0,57	-0,17	-0,38	-2,65	-0,73	-0,77	-1,54	-1,56	-1,22
0:50	-0,39	-0,26	-0,34	-0,84	-0,75	-0,75	-1,31	-1,25	-1,24
0:55	-0,35	-0,30	-0,35	-0,74	-0,75	-0,77	-1,27	-1,25	-1,25
1:00	-0,35	-0,32	-0,36	-0,73	-0,73	-0,76	-1,26	-1,25	-1,26
1:05	-0,34	-0,33	-0,35	-0,75	-0,77	-0,78	-1,29	-1,24	-1,26
1:10	-0,37	-0,35	-0,36	-0,74	-0,78	-0,78	-1,31	-1,24	-1,30
1:15	-0,35	-0,36	-0,35	-0,77	-0,78	-0,77	-1,29	-1,29	-1,31
1:20	-0,35	-0,37	-0,36	-0,77	-0,77	-0,76	-1,32	-1,29	-1,32
1:25	-0,36	-0,36	-0,36	-0,76	-0,79	-0,79	-1,38	-1,29	-1,32
1:30	-0,36	-0,39	-0,36	-0,78	-0,77	-0,79	-1,32	-1,31	-1,33
1:35	-0,41	-0,36	-0,37	-0,78	-0,79	-0,78	-1,36	-1,31	-1,33
1:40	-0,42	-0,37	-0,38	-0,78	-0,80	-0,80	-1,40	-1,33	-1,35
1:45	-0,37	-0,36	-0,36	-0,79	-0,80	-0,80	-1,39	-1,32	-1,36
1:50	-0,37	-0,35	-0,37	-0,80	-0,79	-0,79	-1,41	-1,33	-1,36
1:55	-0,36	-0,37	-0,36	-0,78	-0,79	-0,79	-1,38	-1,34	-1,40
2:00	-0,38	-0,38	-0,38	-0,80	-0,79	-0,80	-1,39	-1,37	-1,42
2:05	-0,36	-0,38	-0,35	-0,83	-0,78	-0,82	-1,39	-1,38	-1,41
2:10	-0,37	-0,37	-0,37	-0,80	-0,80	-0,83	-1,39	-1,37	-1,42
2:15	-0,36	-0,36	-0,37	-0,81	-0,81	-0,82	-1,40	-1,37	-1,45
2:20	-0,40	-0,36	-0,38	-0,84	-0,81	-0,81	-1,40	-1,41	-1,44
2:25	-0,39	-0,36	-0,37	-0,83	-0,79	-0,84	-1,40	-1,44	-1,42
2:30	-0,37	-0,35	-0,37	-0,82	-0,81	-0,87	-1,40	-1,43	-1,45

Die in Tabelle 1 grau unterlegten Werte stellen die Unterkühlungstemperaturen (lokale Minima) dar.

Die unterstrichenen Werte entsprechen den Gefriertemperaturen (lokale Maxima).

Tabelle 2: Eingewogene Massen für die Kryoskopie wässriger  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen

Massen in g	Wasser	0,1 mol $\text{kg}^{-1}$	0,25 mol $\text{kg}^{-1}$
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	–	0,164	0,430
$\text{H}_2\text{O}$	5,126	5,126	5,051
gesamt, vor Experiment	28,351	23,774	25,554
gesamt, nach Experiment	28,314	23,776	25,541

## 6 Auswertung

### 6.1 Molalitäten der Lösungen

Nach Gleichung 3 werden die Molalitäten der Lösungen aus den Einwaagen in Tabelle 2 bestimmt. Dies sei exemplarisch anhand der 0,1 mol  $\text{kg}^{-1}$ - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gezeigt:

$$\begin{aligned}
 b_1 &= \frac{0,164 \text{ g}}{0,005101 \text{ kg} \cdot 331,21 \text{ g mol}^{-1}} \\
 &= 0,0971 \text{ mol kg}^{-1}
 \end{aligned}$$

Analog ergibt sich der Wert der anderen Lösung.

Tabelle 3: Molalitäten der Lösungen

Sollmolalitäten in $\text{mol kg}^{-1}$	Istmolalitäten in $\text{mol kg}^{-1}$
0,10	0,0971
0,25	0,2570

### 6.2 Kryoskopische Konstante von Wasser

Entsprechend den in Tabelle 1 markierten Werten wurde der mittlere Gefrierpunkt mit  $-0,343^\circ\text{C}$  (beziehungsweise 272,81 K) bestimmt. Die kryoskopische Konstante des reinen Lösungsmittels ergibt sich nach Gleichung 6 zu

$$\begin{aligned}
 k_k &= \frac{8,3144621 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (272,81 \text{ K})^2 \cdot 18,015 \text{ g mol}^{-1}}{6007 \text{ J mol}^{-1} \cdot 1000 \text{ g kg}^{-1}} \\
 &= 1,856 \text{ K kg mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

### 6.3 Korrektur der Lösungsmittelmasse

Die Korrektur der Lösungsmittelmasse erfolgt nach der in Gleichung 11 aufgeführten Näherung und sei exemplarisch am entsprechenden Messwert der ersten Messreihe der 0,1 mol  $\text{kg}^{-1}$ - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gezeigt. Der Betrag der Unterkühlung ist die Differenz der in Tabelle 1 markierten Werte für Unterkühlungs- und Gefrier-

temperatur.

$$m_s = \frac{(5,101 \text{ g} + 0,164 \text{ g}) \cdot 75,99 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (-0,73 \text{ }^\circ\text{C} - (-2,65 \text{ }^\circ\text{C}))}{6007 \text{ J mol}^{-1}}$$

$$= 0,1279 \text{ g}$$

Entsprechend ergeben sich die weiteren, in Tabelle 4 aufgeführten Werte.

Tabelle 4: Massen zur Korrektur des unterkühlten Lösungsmittels

Korrekturmasse	0,1 mol kg <sup>-1</sup> -Lösung	0,25 mol kg <sup>-1</sup> -Lösung
	$m_s$ in g	$m_s$ in g
1. Messreihe	0,128	0,019
2. Messreihe	0,002	0,022
3. Messreihe	0,009	0,032

## 6.4 Osmotische Koeffizienten

Die Berechnung der osmotischen Koeffizienten erfolgt nach Gleichung 8. Da  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in ein  $\text{Pb}^{2+}$ - und zwei  $\text{NO}_3^-$ -Ionen dissoziiert, ist  $z = 3$ . Die Massen sind dabei Tabelle 2 zu entnehmen und entsprechend Tabelle 4 zu korrigieren.

Unter Verwendung der in [4] gefundenen Literaturwerte für die kryoskopische Konstante ( $k_k = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$ ) und den Gefrierpunkt von Wasser ( $0,00 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ergibt sich für den osmotischen Koeffizienten aus den Daten der ersten Messreihe der  $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ -Lösung

$$f_o = \frac{(0,00 \text{ }^\circ\text{C} - (-0,73 \text{ }^\circ\text{C})) \cdot 331,21 \text{ g mol}^{-1} \cdot (5,101 \text{ g} - 0,128 \text{ g})}{1,86 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot 3 \cdot 0,164 \text{ g} \cdot 1000 \text{ g kg}^{-1}}$$

$$= 1,31$$

Einsetzen der Werte aus den anderen Messreihen ergibt die in Tabelle 5 aufgelisteten osmotischen Koeffizienten.

Tabelle 5: Osmotische Koeffizienten unter Verwendung der Literaturwerte

osmotische Koeffizienten	$f_{o,0,1 \text{ mol kg}^{-1}}$	$f_{o,0,25 \text{ mol kg}^{-1}}$
1. Messreihe	1,314	0,875
2. Messreihe	1,347	0,861
3. Messreihe	1,382	0,845
Mittewert	1,35	0,86

Unter Verwendung der experimentell bestimmten Werte für die kryoskopische Konstante  $k_k = 1,856 \text{ K kg mol}^{-1}$  und der experimentell bestimmten Gefrierpunkttemperatur ( $-0,34 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ergeben sich analog die in Tabelle 6 angegebenen Werte für die osmotischen Koeffizienten.



Tabelle 6: Osmotische Koeffizienten unter Verwendung der experimentell bestimmten Werte

osmotische Koeffizienten	$f_{o,0,1 \text{ mol kg}^{-1}}$	$f_{o,0,25 \text{ mol kg}^{-1}}$
1. Messreihe	0,696	0,637
2. Messreihe	0,714	0,622
3. Messreihe	0,750	0,607
Mittelwert	0,72	0,62

## 7 Fehler

### 7.1 Fehlerquellen

Folgende experimentelle Einflüsse haben zu Fehlern geführt:

- Der Wärmetransport aus der Lösung erfolgte mit einer gewissen Trägheit.
- Die Temperatur wurde nur lokal und mit einer gewissen Zeitverzögerung gemessen. Beim Ablesen der Temperatur traten eventuell Fehler auf.
- Wegen der manuellen Aufzeichnung wurden nur sehr wenig Messwerte ( $12 \text{ min}^{-1}$ ) aufgenommen. Möglicherweise wurden Messwerte, die die tatsächliche Unterkühlung und die Gefriertemperatur besser widerspiegeln hätten, nicht aufgenommen wurden.
- Die Einwaagen von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sind mit Fehlern im Bereich von  $\pm 0,005 \text{ g}$  behaftet.
- Dadurch, dass dieselben Lösungen mehrfach gemessen wurden, veränderten sich im Laufe des Experiments die Zusammensetzungen der Lösungen: Bei der Entnahme des Thermometers aus der fast geforenen Lösung ging insbesondere  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  verloren. Außerdem verdunstete ein Teil des  $\text{H}_2\text{O}$ . Ein Blick auf die Messwerte für die Massen vor und nach dem Experiment (Tabelle 2) zeigt jedoch, dass dieser Fehler gering ist.

Im Versuch wurde eine Unterkühlung der untersuchten Flüssigkeiten festgestellt. Um die Masse des Lösungsmittels zu korrigieren wurde die in der Versuchsbeschreibung aufgeführte Näherung (Gleichung 11) verwendet. Da es sich hier nur um eine Näherung handelt, ist das Ergebnis mit einem zusätzlichen, nicht quantifizierbaren Fehler behaftet.

### 7.2 Abschätzung des experimentellen Fehlers

#### 7.2.1 Kryoskopische Konstante

Die kryoskopische Konstante, die nach 6 berechnet wird, enthält als einzige Messgröße die Temperatur. Diese geht als absolute Temperatur in die Rechnung ein, sodass sich ein Fehler der Temperatur im Bereich der gemessenen Temperatur nur wenig auf die kryoskopische Konstante auswirkt. Unter Annahme eines Tempe-

raturfehlers von  $\pm 0,03$  K liegt der Fehler der kryoskopischen Konstante bei

$$\begin{aligned} u(k_k) &= 2 \cdot u(T_G) \cdot \frac{R \cdot T_G \cdot M_L}{\Delta_G H_L} \\ &= 2 \cdot \pm 0,03 \text{ K} \cdot \frac{8,3144621 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 272,81 \text{ K} \cdot 18,015 \text{ g mol}^{-1}}{6007 \text{ J mol}^{-1} \cdot 1000 \text{ g kg}^{-1}} \\ &= \pm 0,001 \text{ K kg K}^{-1} \end{aligned}$$

## 7.2.2 Molalitäten

Bei der Berechnung der Molalitäten gehen die Einwaagen in die Berechnung ein. Da wesentlich weniger  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  als  $\text{H}_2\text{O}$  eingewogen wurde, ist insbesondere der Fehler der  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Masse bestimmend. Wird dieser mit  $\pm 0,005$  g angenommen, ergibt sich entsprechend

$$\begin{aligned} b_i &= \frac{u(m_i)}{M_i \cdot m_L} \\ &= \frac{\pm 0,005 \text{ g}}{331,21 \text{ g mol}^{-1} \cdot 5 \text{ g}} \\ &= \pm 0,004 \text{ mol kg}^{-1} \end{aligned}$$

## 7.2.3 Osmotische Koeffizienten

Der Fehler der nach Gleichung 8 berechneten osmotischen Koeffizienten ergibt sich hauptsächlich aus der Unsicherheit der Temperaturdifferenz. Unter Annahme von  $\pm 0,03$  K für die Einzelwerte der Temperatur ergibt sich für die Differenz ein Fehler von  $\pm 0,06$  K. Für die  $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ -Lösung bedeutet dies

$$\begin{aligned} u(f_{o,1}) &= \frac{u(\Delta T_G)}{k_k \cdot z \cdot b_i} \\ &= \frac{\pm 0,06 \text{ K}}{1,856 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot 3 \cdot 0,1 \text{ mol kg}^{-1}} \\ &= \pm 0,11 \end{aligned}$$

und analog für die  $0,25 \text{ mol kg}^{-1}$ -Lösung

$$u(f_{o,2}) = \pm 0,05$$

# 8 Zusammenfassung

Die Ergebnisse des Experiments sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Zusammenfassung der experimentell bestimmten Werte

Molalität der ersten $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung	$b_1$	$(0,097 \pm 0,004) \text{ mol kg}^{-1}$
Molalität der zweiten $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung	$b_2$	$(0,257 \pm 0,004) \text{ mol kg}^{-1}$
kryoskopische Konstante des reinen Wassers	$k_k$	$(1,856 \pm 0,001) \text{ K kg mol}^{-1}$
osmotischer Koeffizient der ersten Lösung	$\langle f_{o,1} \rangle$	$0,72 \pm 0,11$
osmotischer Koeffizient der zweiten Lösung	$\langle f_{o,2} \rangle$	$0,62 \pm 0,05$

## 9 Diskussion

### 9.1 Gefriertemperatur des Wassers

Für das reine Wasser wurde eine Gefriertemperatur von  $-0,34\text{ °C}$  bestimmt. Nach [7] ist diese bei einem Umgebungsdruck von etwa 4 MPa zu erwarten. Da unter Laborbedingungen gearbeitet wurde, ist dieser hohe Druck nicht plausibel. Die niedrige Gefriertemperatur deutet deshalb auf nicht berücksichtigte systematische Fehler hin. Vermutlich ist dieser Fehler in Bezug auf den  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Gehalt der Lösung kein absoluter Fehler, sodass das Experiment zusätzlich zu den betrachteten Fehlern einen weiteren nicht quantifizierbaren, aber potentiell beträchtlich hohen experimentellen Fehler aufweist.

### 9.2 Kryoskopische Konstante von Wasser

Die aus den experimentellen Daten berechnete kryoskopische Konstante stimmt mit der in [5] gefundenen innerhalb der experimentellen Genauigkeit überein. Es ist allerdings auch festzustellen, dass der Gefrierpunkt als absolute Temperatur in die Berechnung der kryoskopischen Konstante eingeht, sodass der Wert der kryoskopischen Konstante sich auch bei großen Änderungen der Gefriertemperatur (mehrere Kelvin) nicht stark ändert. Aus der guten Übereinstimmung des experimentellen Wertes mit dem Literaturwert lässt sich deshalb keine Aussage über die Güte des Experiments treffen.

### 9.3 Osmotische Koeffizienten

Nach [6] ist für Lösungen bei unendlicher Verdünnung der osmotische Koeffizient der Lösung gleich 1 und nimmt mit zunehmender Salzkonzentration ab.

Bei Berechnung der osmotischen Koeffizienten mithilfe der Literaturwerte für die kryoskopische Konstante und die Gefriertemperatur von Wasser ergeben sich die in Tabelle 5 angegebenen Werte. Wie erwartet ist der osmotische Koeffizient für die Lösung mit der höheren Molalität niedriger. Allerdings ist der osmotische Koeffizient für die Lösung niedrigerer Molalität größer als 1, was im Gegensatz zu den Erwartungen steht und auf einen systematischen Fehler hinweist.

Da der experimentell ermittelte Gefrierpunkt des Wassers von dem in der Literatur gefundenen Wert deutlich abweicht, liegt hier wahrscheinlich ein experimenteller Fehler vor, der ebenfalls bei der Bestimmung der Gefriertemperatur der  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen aufgetreten ist. Aus diesem Grund findet sich in der Auswertung auch eine Berechnung der osmotischen Koeffizienten unter Verwendung der experimentell bestimmten Werte für die kryoskopische Konstante und die Gefriertemperatur (Tabelle 6). Die in Tabelle 6 angegebenen Werte erfüllen die Erwartung, dass beide Koeffizienten kleiner als 1 sein sollten. Außerdem sinkt entsprechend der Erwartung der osmotische Druck mit steigender Molalität, der Unterschied ist jedoch innerhalb der experimentellen Genauigkeit nicht signifikant.

## 10 Literatur

- [1] Peter Atkins, Julio de Paula: Physical Chemistry. Eighth Edition 2006, W. H. Freeman and Company New York, Seite 1019. ISBN 0-7167-8759-8.
- [2] Gerd Wedler: Lehrbuch der Physikalischen Chemie. Wiley-VCH, Weinheim, 4. Auflage 1997, ISBN: 3-527-29481-3.
- [3] K.-Th Wilke und J.Bohm: Kristallzüchtung. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1988, ISBN: 3-326-00092-8.
- [4] <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?r>  
(abgerufen am 07.12.2013)
- [5] Rudolf Brdička: Grundlagen der physikalischen Chemie. VEB Deutsche Verlag der Wissenschaften, Berlin, 5. Auflage 1965.
- [6] [http://www.biologie.uni-rostock.de/biophysik/download/biophysik/TD2\\_07\\_dw.pdf](http://www.biologie.uni-rostock.de/biophysik/download/biophysik/TD2_07_dw.pdf)  
(abgerufen am 09.12.2013, 12:34)
- [7] <http://www1.lsbu.ac.uk/water/explan2.html#Pmelt>  
(abgerufen am 09.12.2013, 21:36)