

Versuch 212

Siedepunktserhöhung

1. Aufgabe

Es ist für verschiedene in Wasser lösliche Stoffe die Siedepunktserhöhung ihrer Lösung zu messen und daraus die molare Masse zu bestimmen.

2. Grundlagen

Stichworte:

Dampfdruck, Phasenübergang, Lösungen, Solvatisierung, Adhäsion, Kohäsion, Raoult'sches Gesetz, Clausius-Clapeyron'sche Gleichung

2.1 Dampfdruck

Über jeder freien Flüssigkeitsoberfläche befindet sich Dampf dieser Flüssigkeit. In ein abgeschlossenes System gebracht verdampft so viel von der Flüssigkeit, bis sich ein Gleichgewicht zwischen flüssiger und dampfförmiger Phase einstellt. Der dann herrschende Sättigungsdampfdruck hängt nur von der Temperatur ab (Phasengrenzkurve zwischen dem Tripelpunkt T_r und dem kritischen Punkt K_r im p-T-Diagramm, Bild 1).

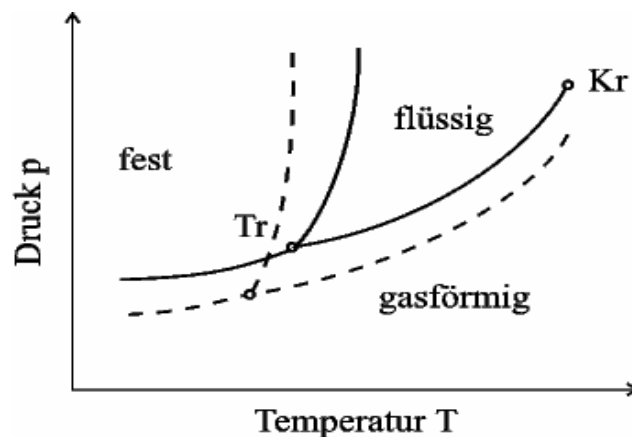


Bild 1: p-T-Diagramm mit Tripel- und kritischem Punkt

Löst man in der Flüssigkeit einen Stoff, der selbst nicht verdampft, dann verschiebt sich die Kurve (gestrichelt in Bild 1). Der Dampfdruck der Lösung ist bei gleicher Temperatur geringer als der des reinen Lösungsmittels. Folgeerscheinungen dieser

Dampfdruckerniedrigung sind **Siedepunktserhöhung** und **Gefrierpunktserniedrigung**.

2.2 Dampfdruckerniedrigung

Die molekularen Vorgänge, welche zur Dampfdruckerniedrigung führen, lassen sich nicht in wenigen Sätzen beschreiben. Die folgenden Gedanken dienen einer Annäherung an das Problem. Weitergehende Aussagen sind der Literatur (Stichwort: chemische Thermodynamik) zu entnehmen.

Entscheidend für die Entstehung eines Dampfdruckes ist die Tatsache, daß Moleküle infolge ihrer thermischen Energie in der Lage sind, die Anziehungskräfte aus dem Inneren einer Flüssigkeit zu überwinden und die Oberfläche zu verlassen. Durch das Hineinbringen fremder Moleküle verändern sich die Eigenschaften einer Flüssigkeit in mehrerlei Hinsicht: Es treten im Inneren zusätzliche Anziehungskräfte auf. Flüssigkeitsmoleküle können in größerer Zahl an Moleküle der gelösten Substanz gebunden werden (Solvatbildung) und gehen dadurch für den Dampfdruck verloren. Weiterhin sind eine Abnahme der Beweglichkeit der Moleküle und eine Verringerung der effektiv zum Verdampfen verfügbaren Oberfläche zu verzeichnen.

Das Zusammenwirken dieser Effekte führt zur Dampfdruckerniedrigung. Quantitativ wird diese Erscheinung durch das RAOULT'sche Gesetz beschrieben, welches besagt, daß für verdünnte Lösungen die relative Dampfdruckerniedrigung gleich dem Molenbruch von gelöster Substanz und Lösung ist.

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{v_1}{v_0 + v_1} \quad (1)$$

(p_0 ... Dampfdruck des Lösungsmittels, p ... Dampfdruck der Lösung, v_0 ... Stoffmenge des Lösungsmittels, v_1 ... Stoffmenge des gelösten Stoffes).

Man beachte, daß die Dampfdruckerniedrigung nur von der Anzahl der gelösten Moleküle und nicht von deren Art abhängt !

2.3 Sieden

In einem offenen System kann sich kein Phasengleichgewicht einstellen. Hier erfolgt eine mehr oder weniger starke Verdunstung der Flüssigkeit an ihrer Oberfläche, da dort der gebildete Dampf nach außen entweichen kann. Im Inneren der Flüssigkeit kann sich kein Dampf (in Form von Blasen) bilden, solange der Dampfdruck kleiner ist als der Luftdruck, der von außen auf die Flüssigkeit wirkt. Erst wenn die Temperatur so hoch ist, daß der Dampfdruck den Wert des äußeren Luftdrucks erreicht, beginnt die Bildung von Dampfblasen. Die Flüssigkeit siedet! Der Siedepunkt ist also diejenige Temperatur, bei der der Dampfdruck einer Flüssigkeit gleich dem äußeren Luftdruck ist. Aus dieser Überlegung heraus folgt sofort, daß eine Dampfdruckerniedrigung zur Erhöhung der Siedetemperatur führen muß.

2.4 Siedepunktserhöhung

Um von dem RAOULTschen Gesetz der Dampfdruckerniedrigung zu einem mathematischen Ausdruck für die Siedepunktserhöhung zu gelangen, geht man von der CLAUSIUS - CLAPEYRON 'schen Gleichung aus:

$$Q_V = T \cdot \frac{dp}{dT} (V_{m,D} - V_{m,Fl}) \quad (2)$$

(Q_V molare Verdampfungswärme, $V_{m,D}$ und $V_{m,Fl}$ Molvolumina von Dampf und Flüssigkeit)

Durch einige sinnvolle Näherungen ($V_{m,Fl} \ll V_{m,D}$; Behandlung des Dampfes als ideales Gas; $\Delta T \ll T_0$) erhält man:

$$Q_V = \frac{R \cdot T_0^2}{\Delta T} \cdot \frac{\Delta p}{p_0} \quad (3)$$

In Verbindung mit Gl. 1 folgt daraus:

$$Q_V = \frac{R \cdot T_0^2}{\Delta T} \cdot \frac{v_1}{v_0 + v_1} \quad (4)$$

Für verdünnte Lösungen ($v_1 \ll v_0$) erhält man schließlich für die Siedepunktserhöhung

$$\Delta T = \frac{R \cdot T_0^2}{q_V \cdot M} \cdot \frac{m_1}{m_0} \quad \text{mit} \quad \Delta T = T - T_0 \quad (5)$$

(T_0 Siedetemperatur des Lösungsmittels, T Siedetemperatur der Lösung, m_0 Masse des Lösungsmittels, m_1 Masse des gelösten Stoffes, M molare Masse des gelösten Stoffes, q_V spezifische Verdampfungswärme des Lösungsmittels, R molare Gaskonstante).

$$q_V = 22,56 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (\text{für Wasser})$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Durch Messung von m_0 , m_1 , T_0 und ΔT kann über Gl.5 die molare Masse des gelösten Stoffes bestimmt werden.

3. Versuchsdurchführung

Bild 2 zeigt die von LANDSBERGER angegebene Anordnung zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung. Das Lösungsmittel bzw. die Lösung befinden sich in einem Glasgefäß G, das in einem Behälter B untergebracht ist. Wenn man durch ein Rohr R Wasserdampf in das Gefäß leitet, beginnt die darin enthaltene Flüssigkeit nach einiger Zeit zu sieden. Der Wasserdampf kann durch die Öffnung O entweichen und gelangt, nachdem er das Gefäß umströmt hat, nach außen. Die beschriebene Art der Erwärmung hat den Vorteil, daß kein Siedeverzug auftritt. Mit dem Thermometer Th, einem

speziellen Siedepunktsthermometer, welches eine Hundertstelgradeinteilung im Bereich $98^{\circ}\text{C} \dots 102^{\circ}\text{C}$ besitzt, wird die Siedetemperatur gemessen.

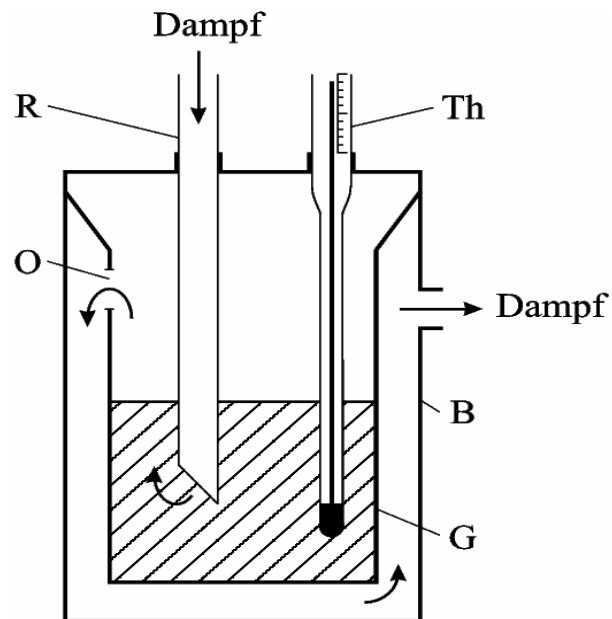


Bild 2: Versuchsanordnung

Zu Beginn des Versuches muß die Masse des Gefäßes im trockenen Zustand bestimmt werden. Danach wird die Siedetemperatur des Lösungsmittels gemessen: Man bringt Wasser in einem Rundkolben zum Sieden und leitet den Dampf in das Gefäß, welches etwa halbvoll mit destilliertem Wasser gefüllt ist. Nach einiger Zeit beginnt das Wasser im Gefäß zu sieden. Man liest über mehrere Minuten die Temperatur am Thermometer ab, bis sich ein nahezu konstanter Wert eingestellt hat. In gleicher Weise werden die Siedetemperaturen der Lösungen bestimmt. Das Ansetzen der Lösungen (Einwaage der Substanz, m_1) erfolgt auf einer Laborwaage.

Die Masse des Wassers m_0 wird nach der Siedepunktsbestimmung durch Differenzmessung ermittelt. Die molare Masse des jeweiligen Stoffes wird aus Gl.5 bestimmt. Um größere Fehler auszuschließen, soll die Messung für jede Substanz mindestens einmal wiederholt werden (bei großen Abweichungen zwischen den Ergebnissen auch mehrmals). Die gemessene Siedepunktstemperatur des Wassers ist mit dem Tabellenwert zu vergleichen! Abweichungen sind zu diskutieren! Das gleiche gilt für die ermittelten molaren Massen.

Beachten Sie unbedingt die Hinweise, die am Versuchsplatz ausliegen!

Zusatzaufgabe:

Schätzen Sie den Fehler ab, welcher durch die vorgenommenen Näherungen (insbesondere die Annahme $v_1 \ll v_0$) der Auswertung nach Gl. 5 anhaftet. Korrigieren Sie ihre Ergebnisse, wenn es erforderlich ist!