

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-Clapeyronsche Gleichung

2.1 Sättigungsdampfdruck

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 gasförmiger 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).

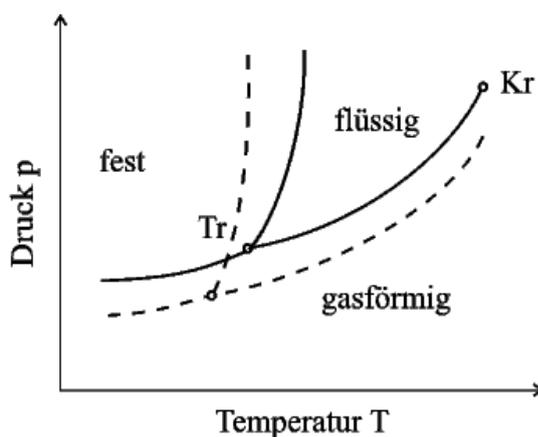


Bild 1: p-T-Diagramm mit Tripel- und kritischem Punkt

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 Dampfdrucker-niedrigung 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 RAOULTsche 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 die freiwerdenden Dampfmoeküle nach außen entweichen können. Im Inneren der Flüssigkeit kann sich kein Dampf (z.B. 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-CLAPEYRONschen 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

$$\Delta T = \frac{R \cdot T_0^2}{q_v \cdot M_1} \cdot \frac{m_1}{m_0} \quad \text{mit} \quad \Delta T = T_1 - T_0 \quad (5)$$

(T_0 ... Siedetemperatur des Lösungsmittels, T_1 ... Siedetemperatur der Lösung, m_0 ... Masse des Lösungsmittels, m_1 ... Masse des gelösten Stoffes, M_1 ... 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

3.1 Versuchsaufbau

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 u.a. den Vorteil, dass kein Siedeverzug auftreten kann. Außerdem erreicht man damit eine sehr homogene Temperaturverteilung in der Lösung. Mit dem Thermometer Th, einem speziellen Siedepunktsthermometer, welches eine Hundertstelgradeinteilung im Bereich 98...102 °C besitzt, wird die Siedetemperatur gemessen.

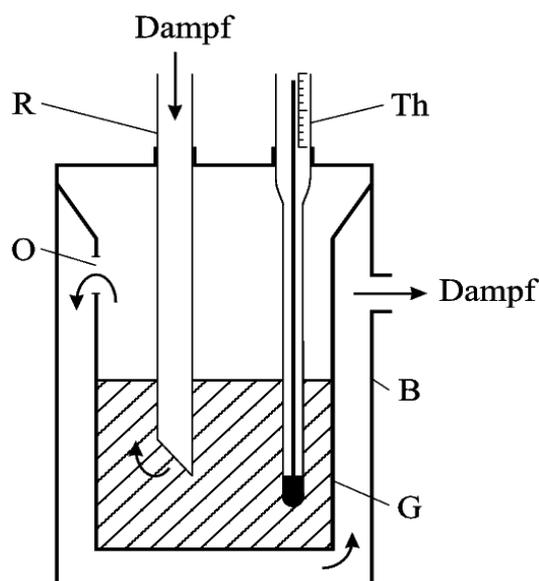


Bild 2: Versuchsanordnung

3.2 Messung

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. Es soll hier jeweils eine Messung mit Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Kochsalz NaCl und Traubenzucker $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ durchgeführt werden. 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.

Beachten Sie unbedingt auch die Hinweise, die am Versuchstisch ausliegen!

3.3 Auswertung

Vergleichen Sie die gemessene Siedetemperatur des Wassers mit dem Wert, welcher bei dem aktuell herrschenden Luftdruck zu erwarten wäre.

Bestimmen Sie die molaren Massen der untersuchten Stoffe nach Gl.5. Das Ergebnis für Kochsalz ist dabei mit einem Faktor 2 zu multiplizieren, da NaCl in Wasser vollständig dissoziiert. Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit den Tabellenwerten. Bei größeren Abweichungen ist es sinnvoll, die entsprechende Messung noch einmal zu wiederholen.

Die Genauigkeit von M_1 kann über die Addition relativer Fehler ermittelt werden. Beachten Sie dabei, dass z.B. in Δm_0 der Messfehler der Waage mehrfach eingeht (Differenzmessung) und dass für ΔT_0 auch ein Geräte- (Eich-) fehler des Thermometers angenommen werden sollte, den man wiederum bei $T_1 - T_0$ nicht berücksichtigen muss.

Zusatzaufgabe für Physikstudenten:

Korrigieren Sie den systematischen Fehler, der durch die Näherung $v_1 \ll v_0$ entsteht, indem Sie in Gl.4 die Stoffmengen v_1 und v_0 durch die Quotienten m_1/M_1 bzw. m_0/M_0 ersetzen und dann nach M_1 umstellen.

Literatur:

Siehe:

http://www.uni-jena.de/Literatur_p_131600.html