

Molmassen-Bestimmung und Raoult'sches Gesetz

Markus Drechsel; SS 01

Gliederung

1	Grundlegendes: Zustandsgrößen und Phasen-Diagramm	1
2	Molekular-kinetisches Modell für die Phasen-Grenze fest-flüssig	2
3	Raoult'sches Gesetz	4
4	Berechnungsbeispiel – Abitur-Prüfung Bayern 1989 LK Chemie	6
5	Winterdienst – angewandte Kryoskopie	6

Einstieg: Die Molare Masse „ M “ ist eine der elementarsten und wichtigsten Größen in der Chemie. Sie bezeichnet die Masse pro Stoff-Einheit und kennzeichnet die jeweilige Substanz in bedeutender Weise. Somit fällt der Bestimmung der Molaren Masse eine besondere Bedeutung zu. Als Grundlage einer solchen Molmassen-Bestimmung kann zum Beispiel das Raoult'sche Gesetz herangezogen werden. In Form von Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung ist es möglich, die Molare Masse eines nicht-flüchtigen Stoffes zu bestimmen.

1 Grundlegendes: Zustandsgrößen und Phasen-Diagramm

Eine feste Menge eines Stoff-Systems befinde sich in einem Gefäß, das durch einen verschiebbaren und mit dem äußeren Druck p belasteten Kolben abgeschlossen ist und durch ein Temperierbad auf der Temperatur „ T “ gehalten wird. Der thermodynamische Zustand eines Stoff-Systems ist durch Angabe eines Satzes von Werten der Zustandsgrößen Temperatur „ T “, Druck „ p “, Volumen „ V “, Teilchenzahl „ N “ usw. vollständig bestimmt. Die Zustandsgrößen sind nicht voneinander unabhängig, sie genügen stets einer Zustandsgleichung. Die drei Zustandsgrößen „ T “, „ p “ und „ V “ seien variabel. Dann ist ein Zustand durch Angabe von zwei Zustandsgrößen, etwa „ T “ und „ p “, eindeutig festgelegt. Er wird dann durch einen Punkt in der pT -Ebene dargestellt.

Man erkennt ausgedehnte Gebiete, in denen nur eine einzige Phase existiert. Diese Gebiete stoßen an Kurven zusammen, auf denen die zwei benachbarten Phasen jeweils im Gleichgewicht sind (Koexistenz-Kurven). Der Punkt an dem alle drei Phasen koexistieren heißt Tripelpunkt „ T_t, p_t “. Die Koexistenz-Kurve von Gas und Flüssigkeit endet im so genannten kritischen Punkt „ T_c, p_c “.

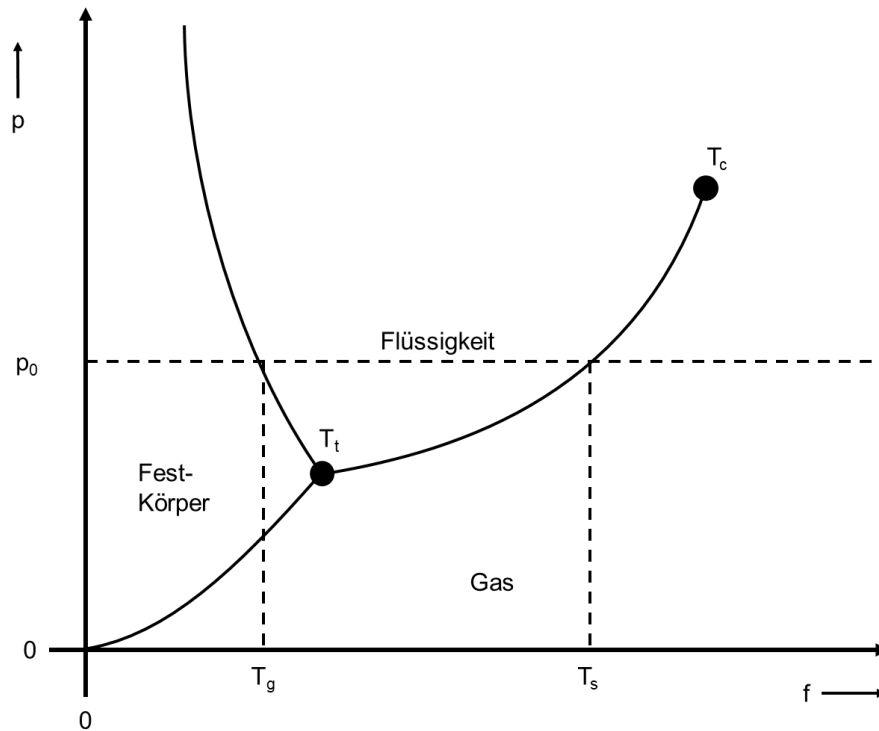


Abb. 1: Phasendiagramm [7].

2 Molekular-kinetisches Modell für die Phasen-Grenze fest-flüssig

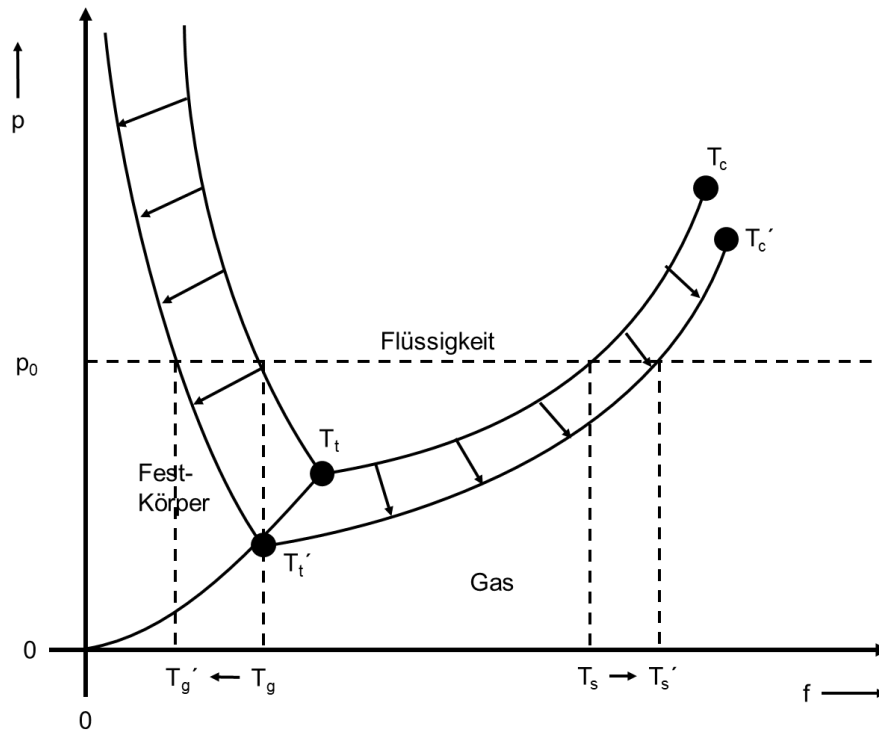
Befinden sich feste und flüssige Phase im Gleichgewicht, so diffundieren ständig Teilchen aus der flüssigen Phase in die feste Phase und umgekehrt. Die Stärke dieser Teilchen-Ströme (Diffusionsströme) ist jedoch entgegengesetzt gleich. Daher ändert sich an der Netto-Zahl der Teilchen in den beiden Phasen nichts (dynamisches Gleichgewicht). Die Diffusion findet aufgrund der Energie-Verteilung der Teilchen statt: Die Geschwindigkeiten der Teilchen sind statistisch verteilt. Ein gewisser Anteil der Teilchen in der festen Phase hat stets so hohe Energie, dass er die Bindung an die feste Phase überwinden kann. Umgekehrt ist ein gewisser Teilchen-Anteil der flüssigen Phase so langsam, dass er sich leicht von der festen Phase einfangen lässt.

Überquert man die flüssig/fest-Koexistenz-Kurve bei beliebig vorgegebenen, jedoch konstantem Druck, so heißt die Temperatur, bei welcher der Phasen-Übergang stattfindet, Gefrierpunkt.

Gefrieren einer Lösung:

Betrachtet man statt einer reinen Flüssigkeit (z. B. Wasser) eine stark verdünnte Lösung (z. B. Natriumchlorid in Wasser), so beobachtet man, dass der Gefrierpunkt der verdünnten Lösung im Vergleich zum reinen Lösemittel nun tiefer liegt. Außerdem erhöht sich der Siedepunkt der verdünnten Lösung.

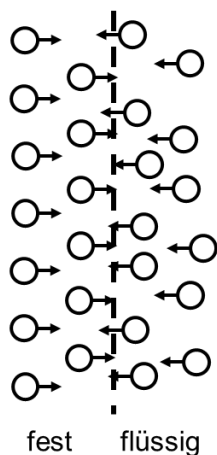
Im Folgenden wird ein einfaches Modell, das diese Gefrierpunktserniedrigung beschreibt, vorgestellt:



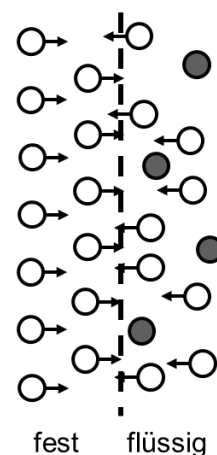
Liegt ein Diffusionsgleichgewicht beim reinen Lösemittel vor, so wird es gestört, wenn in dessen flüssiger Phase ein Stoff gelöst wird, der aus ihr nicht hinaus diffundieren kann. Denn durch das Lösen erniedrigt sich die Anzahl-Dichte der Lösemittel-Moleküle an der Oberfläche in der flüssigen Phase und damit auch deren Diffusionsrate in die feste Phase, während die Diffusionsrate aus der festen Phase in die flüssige unverändert bleibt.

Das Gleichgewicht kann durch Absenken der Temperatur wiederhergestellt werden, da die Diffusionsrate aus der festen Phase mit sinkender Temperatur abnimmt, während die aus der flüssigen Phase zunehmen muss. Daher ist der Gefrierpunkt der Lösung gegenüber dem des reinen Lösemittels erniedrigt.

Reines Lösungsmittel (im Gleichgewicht)



Nach Zusatz eines nichtflüchtigen Stoffes



Dynamisches Gleichgewicht ohne Zusatz eines nichtflüchtigen Stoffes. Zahlreiche Teilchen befinden sich an der Flüssigkeitsoberfläche und können in den festen Zustand übertreten.

Durch Zusatz eines nichtflüchtigen Feststoffes wird die Teilchenzahl an der Flüssigkeitsoberfläche vermindert. Die Diffusionsrate aus der Flüssigkeit nimmt somit ab. Der Dampfdruck sinkt.

3 Raoult'sches Gesetz

Die Teilchen-Diffusion entspricht letzten Endes dem Dampfdruck einer Lösung. Ein Absinken der Diffusionsrate bewirkt somit auch ein Absinken des Dampfdrucks. Eine Lösung ist daher schwerer zu verdampfen als das reine Lösemittel, der Dampfdruck bei gegebener Temperatur ist erniedrigt, die Siede-Temperatur daher erhöht. Ebenso ist das Auskristallisieren von reinem Lösemittel aus der Lösung schwerer zu erreichen (Gefrierpunktserniedrigung der Lösung gegenüber dem reinen Lösemittel).

Schließlich wollen wir wissen, wie der Dampfdruck von der Zusammensetzung der Flüssigkeit abhängt. Der französische Chemiker François Raoult fand bei der Untersuchung von Mischungen aus ähnlichen Flüssigkeiten folgenden Zusammenhang:

$$\Delta p = E * b$$

E = Proportionalitätsfaktor
b = Molalität

Die Molalität „b“ einer Lösung gibt die Stoffmenge eines gelösten Stoffes in Mol pro Kilogramm Lösemittel an. Vorteil dieser Gehaltsgröße ist ihre Temperatur-Unabhängigkeit. Das nach Raoult benannte Gesetz stellt einen Zusammenhang zwischen der Dampfdruck-Erniedrigung eines Lösemittels durch einen gelösten Stoff und dessen Konzentration her.

Die Siede-Temperatur einer Flüssigkeit ist erreicht, wenn der Dampfdruck den Wert des äußeren Drucks überschreitet. In Folge des niedrigeren Dampfdrucks liegt die Siede-Temperatur der Lösung höher. Die auftretenden Differenzen bei Siede-Temperatur und Gefrierpunkt sind somit der Dampfdruck-Erniedrigung direkt proportional.

Bei der Gefrierpunktserniedrigung wird vorausgesetzt, dass der gelöste Stoff mit dem Lösemittel keine feste Lösung bildet, sondern das reine Lösemittel auskristallisiert.

Mit dem Raoult'schen Gesetz erhält man damit:

$$\Delta T_g \propto \Delta p$$

$$\Delta T_g = E_G * b$$

$$\Delta T_s \propto \Delta p$$

$$\Delta T_s = E_s * b$$

„E_G“ heißt kryoskopische Konstante, E_s heißt ebullioskopische Konstante. Die Konstanten sind unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes, sie besitzen für jedes Lösemittel einen charakteristischen Wert. Die Gleichungen liefern eine bequeme Methode, um die Molare Masse eines nichtflüchtigen Stoffes zu bestimmen. Hierzu sind experimentell die Werte ΔT_g und ΔT_s zu bestimmen.

$$\Delta T = E_G * \frac{n(x)}{m(\text{LM})} = E * \frac{m(x)}{M(x) * m(\text{LM})}$$

$$M(x) = E_G * \frac{m(x)}{\Delta T_g * m(\text{LM})} \quad \text{bzw.} \quad M(x) = E_s * \frac{m(x)}{\Delta T_s * m(\text{LM})}$$

Zur Bestimmung der Siedetemperatur-Erhöhung bzw. der Gefrierpunktserniedrigung ist zunächst die Siede-Temperatur bzw. Gefrieretemperatur des reinen Lösemittels zu bestimmen. Dies ist leicht möglich, da sich während des Schmelzens (Erstarrens) bzw. Verdampfens (Kondensierens) die Temperatur der Substanz nicht ändert.

Apparatur zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung:

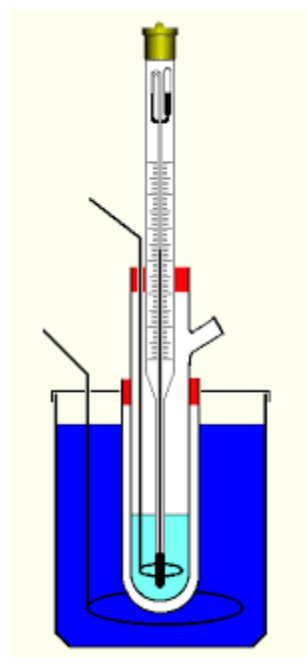


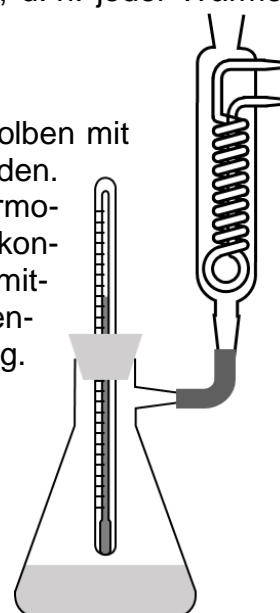
Abb. 2: Beckmannsche Apparatur [8].

Die zu untersuchende Lösung befindet sich in einem Reagenz-Röhrchen, das in die Kälte-Mischung eintaucht. Der mit Lamellen versehene Durchmischer wird auf und ab bewegt und sorgt für eine homogene Temperatur-Verteilung in der Lösung. Die Temperatur wird mit einem Temperatur-Fühler erfasst. Dieser Fühler wird zum Vergleich auch in ein Eis-Wasser-Bad getaucht. Die so bestimmte Temperatur-Differenz ist unabhängig von einer eventuell vorhandenen Nullpunktverschiebung des Thermometers. Der zweite Temperatur-Fühler dient zur Kontrolle der Bad-Temperatur.

Das wärmeisolierende Gefäß (Dewar-Gefäß) besteht meist aus doppelwandigem Glas, der Hohlraum zwischen den Wänden ist evakuiert und innen verspiegelt. Die Öffnung des Gefäßes ist mit einem Deckel verschlossen. Durch diese Maßnahmen werden Wärmeverluste durch Wärme-Leitung, Wärme-Strahlung und Konvektion, d. h. jeder Wärme-Austausch mit dem Außenraum weitgehend unterbunden.

Apparatur zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung:

Die zu untersuchende Lösung befindet sich in einem Erlenmeyerkolben mit Siedesteinchen. Diese sollen auftretende Siede-Verzüge vermeiden. Die Temperatur des Gemisches wird mittels eines Beckmann-Thermometers fortwährend kontrolliert. Ein Rückfluss-Kühler sorgt für eine konstante Zusammensetzung der Mischung. Ein Entweichen von Lösemittel-Molekülen ist somit nicht möglich. Die Siedesteinchen sorgen ebenfalls für eine homogene Temperatur-Verteilung innerhalb der Lösung.



4 Berechnungsbeispiel – Abitur-Prüfung Bayern 1989 LK Chemie

Auch in der Schule spielt die Molmassen-Bestimmung auf Grundlage des Raoult'schen Gesetzes eine Rolle. Folgende Aufgabe kann unter Zuhilfenahme obiger Gleichungen leicht gelöst werden:

Glykol wird in Kraft-Fahrzeugen als Frost-Schutzmittel verwendet. Berechnen Sie die Masse Glykol, die man 1 kg Wasser mindestens zusetzen muss, damit diese Kühlwasser-Mischung bei -10°C „frostsicher“ ist!

Kryoskopische Konstante $E_G(\text{Wasser}) = 1,86 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Der Gang der Berechnung muss klar ersichtlich sein. (5 BE)

$$M(x) = E_G \cdot \frac{m(x)}{\Delta T_g \cdot m(\text{LM})}$$

$$m(x) = \frac{M(x) \cdot \Delta T_g \cdot m(\text{LM})}{E_G}$$

$$m(x) = \frac{62 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 10 \text{K} \cdot 1 \text{kg}}{1,86 \frac{\text{Kkg}}{\text{mol}}} = 333,33 \text{g}$$

5 Winterdienst – angewandte Kryoskopie

Straßen-Dienst

Vereisungen von Straßen und Lande-Bahnen stellen im Winter eine große Gefahr für die Verkehrssicherheit dar. Das wirksamste Mittel, das zur Bekämpfung gegen Schnee und Glatt-Eis eingesetzt wird, ist Salz. Nur 40% aller Straßen Bayreuths müssen vom Winterdienst geräumt bzw. betreut werden.

NaCl wird nur bedingt als Streu-Salz eingesetzt, denn seine Wirksamkeit erreicht bereits bei -7°C das Maximum, so dass bei kälteren Temperaturen ein Einsatz sinnlos wäre. Stattdessen verwendet der Winterdienst sog. Feucht-Salz auf MgCl_2 -Basis. Der Gefrierpunkt wird so bis ca. -18°C abgesenkt. Feuchtsalz entsteht durch Anfeuchten des trockenen Streu-Salzes. Zusatz von Lauge bzw. Wasser erfolgt in der Regel ebenfalls.

Neben einer besseren Umwelt-Verträglichkeit zeichnet sich Feucht-Salz vor allem durch bessere Haftung auf reif- und eisglatter Fahrbahn aus. Ebenso hält es länger eisfrei, ermöglicht größere Streu-Breiten und senkt den Verbrauch um 48% gegenüber reinem NaCl-Einsatz. Pro Quadratmeter Fläche werden ca. 10 – 15 g Salz ausgebracht.



Abb. 3: Winterdienst [9].

Flughafen:

Der Bayreuther Flugplatz verwendet andere Kälte-Gemische. Isopropylalkohol bzw. Glykol, vermischt mit Zusatzstoffen (körnige Harnstoffe), helfen im Winter, Vereisungen auf Pisten aufzutauen und Flugzeuge von Eis-Schichten zu befreien. Je nach Witterung, Luft-Feuchtigkeit und Boden-Temperatur werden die einzelnen Stoffe unterschiedlich dosiert.

Aus Sicherheitsgründen müssen grundsätzlich ganze Pisten besprüht werden. Am Flughafen Zürich wird zum Beispiel eine Landebahn von 2 km Länge und 40 Metern Breite mit 720 Litern alkoholischen Enteisungsmittels und 1.200 Kilogramm Urea behandelt.

Quellen:

1. H.-D. Försterling, Praxis der Physikalischen Chemie, VCH-Verlag, Weinheim, 1991³, S. 117-119
2. Beer, Chemische Analytik - Kernchemie - Modellvorstellungen, C. C. Buchner-Verlag, Bamberg, S. 71-78
3. Praktikumsskript, PTU-Phasenumwandlung, Lehrstuhl Experimentalphysik, Technische Universität München
4. Praktikumsskript, Gefrierpunktserniedrigung, Lehrstuhl Physikalische Chemie I, Universität Bayreuth
5. Praktikumsskript, Siedepunktserhöhung, Lehrstuhl Physikalische Chemie I, Universität Bayreuth
6. Broschüre, Winterdienst, Verein Deutsche Salzindustrie e.V.
7. Phasendiagramm: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Phasendiagramm-Beispiel.svg?uselang=de>; Urheber: JoWi; MikeRun; Lizenz: gemeinfrei; 09.07.2020
8. Beckmannsche Apparatur: <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/11/aac/praktikum/vlu/experimente.vlu/Page/vsc/de/ch/11/aac/praktikum/experimente/molmassenbestimmung.vscml.html>; 09.07.2020
9. Winterdienst: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Streuwagen_\(10582116326\).jpg?uselang=de](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Streuwagen_(10582116326).jpg?uselang=de); Urheber: Dirk Vorderstraße; Lizenz: „Namensnennung 2.0 generisch“; 09.07.2020