

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: S09	Version 2019 (060319)
Kurzbezeichnung: Ebullioskopie	

Ebullioskopische Konstante des Ethanols

Aufgabenstellung

Von reinem Ethanol und ethanolischen Lösungen mehrerer Stoffe bekannter Molmasse sind die Siedetemperaturen unter Luftdruck zu messen und daraus die ebullioskopische Konstante, die molare Verdampfungsenthalpie und -entropie des Ethanols zu bestimmen.

Grundlagen

Steht eine reine Flüssigkeit, z.B. ein Lösungsmittel mit ihrem Dampf im Gleichgewicht, dann sind deren chemische Potentiale untereinander gleich:

$$\mu_1^{\ominus*} = \mu_g = \mu_g^{\ominus p} + RT \ln \frac{a_p}{a_{p0}} \approx \mu_g^{\ominus p} + RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

Erreicht der Dampfdruck p den atmosphärischen Druck p_0 , siedet die Flüssigkeit bei der Siedetemperatur T_v .

Für diesen Fall gilt:

$$\mu_1^{\ominus*}(T_v) = \mu_g^{\ominus p}(T_v)$$

Weil die chemischen Potentiale reiner Substanzen den molaren freien Enthalpien entsprechen, gilt auch:

$$\begin{aligned} G_l &= H_l - T_v S_l = -T_v S_g = G_g \\ H_g - H_l &= \Delta_v H = T_v (S_g - S_l) = T_v \Delta_v S \end{aligned} \quad (2)$$

$$\boxed{\frac{\Delta_v H}{T_v} = \Delta_v S}$$

Wird eine Substanz B in der Flüssigphase A gelöst, dann erniedrigt sich deren Stoffmengenanteil, und für das chemische Potential der flüssigen Phase gilt nun:

$$\mu_1 = \mu_1^{\ominus*} + RT \ln a_{xA} \approx \mu_1^{\ominus*} + RT \ln x_A$$

Ein Siedegleichgewicht zwischen der flüssigen binären Mischphase und der reinen Dampfphase erfordert eine Anpassung des chemischen Potentials der Dampfphase, für die unter vorgegebenem atmosphärischem Druck nur eine Veränderung der Siedetemperatur in Betracht kommt, die sich aber auch auf das chemische Potential der flüssigen Mischphase auswirkt:

$$\mu_g^{\ominus p}(T_V + \Delta T_V) = \mu_l(T_V + \Delta T_V) = \mu_l^{\ominus*}(T_V + \Delta T_V) + R(T_V + \Delta T_V) \ln x_A$$

mit

$$\mu_g^{\ominus p}(T_V + \Delta T_V) = \mu_g^{\ominus p}(T_V) + \int_{T_V}^{T_V + \Delta T_V} \left(\frac{\partial \mu_g^{\ominus p}}{\partial T} \right)_p dT = \mu_g^{\ominus p}(T_V) - \int_{T_V}^{T_V + \Delta T_V} S_g dT$$

$$\mu_l^{\ominus*}(T_V + \Delta T_V) = \mu_l^{\ominus*}(T_V) + \int_{T_V}^{T_V + \Delta T_V} \left(\frac{\partial \mu_l^{\ominus*}}{\partial T} \right)_p dT = \mu_l^{\ominus*}(T_V) - \int_{T_V}^{T_V + \Delta T_V} S_l dT$$

erhält man :

$$\mu_g^{\ominus p}(T_V) - \int_{T_V}^{T_V + \Delta T_V} S_g dT = \mu_l^{\ominus*}(T_V) - \int_{T_V}^{T_V + \Delta T_V} S_l dT + R(T_V + \Delta T_V) \ln x_A$$

Unter Benutzung von Gleichung (1) und (2) entfallen zum einen die chemischen Standardpotentiale, zum anderen kann die Verdampfungsenthalpie eingeführt werden:

$$\int_{T_V}^{T_V + \Delta T_V} (S_l - S_g) dT = -\Delta_v S \Delta T_V = -\frac{\Delta_v H}{T_V} \Delta T_V = R(T_V + \Delta T_V) \ln x_A \approx RT_V \ln x_A$$

Daraus erhält man die Siedetemperaturdifferenz:

$$\Delta T_V = -\frac{RT_V^2}{\Delta_v H} \ln x_A \quad (3)$$

Bei verdünnten Lösungen ist es zweckmäßig, den Stoffmengenanteil des Lösungsmittels A durch den Stoffmengenanteil des Gelösten B zu substituieren $x_A = 1 - x_B$ und auf den natürlichen Logarithmus in Gleichung (3) die Vereinfachung $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$ anzuwenden, die für $x_B < 0,1$ gilt:

$$\Delta T_V = \frac{RT_V^2}{\Delta_v H} x_B$$

Dann aber kann auch x_B durch eine für Lösungen geeignete Zusammensetzungsvariable substituiert werden:

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

Die resultierende Beziehung

$$\Delta T_V = \frac{RT_V^2}{\Delta_v H} M_A m_B$$

für die Siedetemperaturerhöhung wird oft in der Form

$$\boxed{\Delta T_V = k_{eA} m_B} \quad (4)$$

$$k_{eA} = \frac{RT_V^2}{\Delta_v H} M_A$$

benutzt, k_{eA} ist die *ausschließlich* von den Eigenschaften des Lösungsmittels A abhängige ebullioskopische Konstante.

Vorbereitungsfragen

Informieren Sie sich über die kolligativen Eigenschaften von Lösungen.
Welche Voraussetzungen müssen zur ebullioskopischen Molmassenbestimmung erfüllt sein ?

LITERATUR:

C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, 4., aktualisierte Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2010, Kap. 2.3.7
P.W. Atkins, J.de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, 4., vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008
C. A. Glover, C.P. Hill, Anal. Chem. 25 (1953)1379-82

Durchführung

Geräte und Chemikalien:

Stativ, 1 Stativklemme, 1 Muffe, Thermometer, 4 Reagenzgläser, 25 ml Pipette, 3 Flaschen für Lösungsrückstände, Analysenwaage, Wägekarten, Thermostat (Ministat) mit Lochdeckel, 4 Justierringe, 3 Gummistopfen.

Ethanol, Benzoesäure, Harnstoff, Fructose

Der Thermostat wird eingeschaltet und auf 80°C gestellt, indem man die „SET“- Taste und dann die „▲“- oder „▼“- Taste drückt bis die Solltemperatur 80 °C angezeigt wird. Erst nach nochmaligen Drücken der „SET“- Taste wird diese Temperatur vom Gerät übernommen. Während der Aufheizzeit werden jeweils ca. 2 g der zu auflösenden Substanzen auf der Feinwaage abgewogen und die genauen Werte notiert.

Die 4 Reagenzgläser werden jeweils mit einer der abgewogenen Substanzen und 25 ml Ethanol (abpipettiert) beschickt. Sie werden anschließend in die vorgesehenen Öffnungen im Deckel auf dem Temperaturbad eingesetzt und je ein Siedesteinchen hinzugegeben.

Der Temperatormessfühler wird zunächst in das Reagenzglas mit reinem Ethanol mit Hilfe der Stativklemme so positioniert, dass es mittig, ca. 1 bis 1,5 cm über den Reagenzglasboden in die Flüssigkeit eintaucht.

Des Weiteren sollten schon vor Beginn des Versuches alle erforderlichen Programmierungen am Datenlogger AHLBORN ALMEMO 2290-8 vorgenommen (nur ändern, wenn die Angaben nicht im Display erscheinen) bzw. überprüft werden.

Folgende Einstellungen müssen im Display erscheinen:

Drehschalter auf MESSWERT: „1: aktuelle Temp. /°C“
Drehschalter auf MESSBEREICH: „1: Ntc °C“
Drehschalter auf MESSZYKLUS: „00:00:15 s“

Nach Abschluss der Überprüfung ist der Drehschalter wieder auf MESSWERT zu stellen!

Bei Siedebeginn ist durch einmaliges Drücken der Taste „START/STOP“ die Datenspeicherung zu beginnen. Im Display erscheint ▲▲.

Nach ca. 10 Minuten ist durch erneutes Drücken der „START/STOP“-Taste die Datenspeicherung zu beenden.

Wenn die Messung beim ersten Reagenzglas beendet ist, wird dieses dem Temperaturbad entnommen das Lösungsmittel in die vorgesehene Rückstandsflasche gegeben sowie die

Öffnung im Deckel mit einem der Stopfen verschlossen. Nun vergewissert man sich, ob sich die Fructose völlig gelöst ist. Wenn dieses erreicht ist, wird das Thermometer in die Fructose-Lösung wie beschrieben eingesetzt und die Siedetemperatur entsprechend gemessen. Am Ende der Messung mit Fructose, wird die Thermostattemperatur auf 81 °C eingestellt. Das Reagenzglas mit der Fructoselösung wird aus dem Temperaturbad genommen und die entsprechende Öffnung im Deckel wieder mit einem Stopfen verschlossen. Das Thermometer wird nun in die Benzoesäure-Lösung eingesetzt, wenn auch hier sich der Feststoff völlig aufgelöst hat, wird entsprechend die Siedetemperatur gemessen. Nach dieser Messung wird die Temperatur des Thermostaten auf 82 °C eingestellt, die Harnstoff-Lösung zum Sieden gebracht und die Siedetemperatur bestimmt. Wichtig ist auch hier, sich vor dem Einsetzen des Thermometers zu vergewissern, dass der Harnstoff vollständig gelöst ist. Zum Schluss wird die Temperatur des Thermostaten wieder auf 80 °C zurückgestellt.

Auslesen der gespeicherten Messwerte

Zum Auslesen der gespeicherten Messwerte wird das ALMEMO-Gerät mit dem notwendigen Kabel über die Ausgangsbuchse A1 mit dem Computer verbunden.

Das Programm „**AMR-Control V5**“ zum Auslesen der Messdaten wird durch Doppelklick auf das entsprechende Icon auf dem Desktop gestartet und anschließend „HAUPTMENÜ“ angeklickt.

In der oberen Menüleiste werden GERÄTE und LISTE ausgewählt. Im neu geöffneten Fenster GERÄTELISTE erscheint in der 1. Zeile das angeschlossene Gerät. Dieses Fenster kann geschlossen werden.

Durch erneutes Klicken auf GERÄTE, ist MESSWERTSPEICHER und danach **Speicher komplett auslesen** auszuwählen. Unter Format muss *Spalten* erscheinen – wenn nicht auswählen, und den Button Ausführen betätigen. Anschließend erscheint im Fenster „Messwerte speichern unter“ das Verzeichnis Z:\PC-PRAKTIKUM-CLOUD (falls nicht, so ist dieses auszuwählen!), dann ist das Verzeichnis STUDENT und der entsprechend des durchgeführten Versuches richtige Ordner (hier: „SIEDETEMPERATUR“) auszuwählen, der Dateiname bestehend aus maximal 8 Zeichen (Datum ohne Punkte v1 (v für vormittags, oder n1 für nachmittags 1. Messreihe: z.B. 220414v1) einzugeben und zu speichern.

Am Ende des Versuches sind die gespeicherten Messdaten *unter Benutzung der Excel-Vorauswertung* an die Praktikumsassistenten und an die eigene Mailadresse (unter CC...eintragen!) zu versenden!

Das **Löschen des Speicherinhaltes** vom Messgerät, was sicherheitshalber erst am Ende des Versuches erfolgen sollte, geschieht durch Anklicken im Menüpunkt „Geräte“ und dann „Messwertspeicher“ im Modus „Speicher löschen“.

Hinweise zur Versuchsauswertung

Durch die Excel-Vorauswertung werden die einzelnen Messwerte für die Siedetemperaturen $T_{VE,i}$ nach den Substanzen geordnet zu einer Tabelle zusammengestellt. Daraus ist für jede Messreihe aus den letzten 5-7 (näherungsweise konstanten!) Daten der Mittelwert $\overline{T_{VE,i}}$ zu bestimmen.

Die Molalitäten b_i der gelösten Substanzen sind mit Hilfe der Dichte des Ethanol zu ermitteln

$$\rho_{E\theta} = \rho_{E20^\circ C} (1 - 0,00107 / K (\theta - 20^\circ C)),$$

die Dichte des Ethanol bei 20 °C beträgt **789.45 kg / m³** (vgl. Datenblatt).

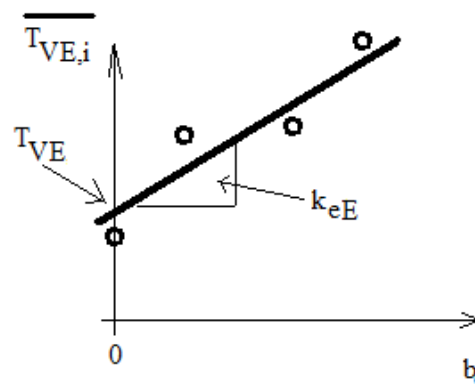
Die Ergebnisse sind zunächst in der folgenden Tabelle darzustellen:

	i(Reihe)	b_i in mol/kg	$\overline{T}_{VE,i}$ in K
Ethanol	0	0	
Ethanol+Fructose	1		
Ethanol+Benzoessäure	2		
Ethanol+Harnstoff	3		

Da $\Delta T_V = k_{eE} b_i$ und $\Delta T_V = \overline{T}_{VE,i} - T_{VE}$, gilt auch:

$$\overline{T}_{VE,i} = T_{VE} + k_{eE} b_i$$

Eine Auftragung der mittleren Siedetemperaturen der einzelnen Reihen über die zugehörigen Molalitäten ergibt also *eine Gerade, deren Anstieg der ebullioskopischen Konstante und deren Ordinatenabschnitt der Siedetemperatur des reinen Ethanols entspricht.*



Der für k_{eE} ermittelte Wert wird nun zur Berechnung der molaren Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H_E$ und der molaren Verdampfungsentropie $\Delta_v S_E$ auf der Basis der thermodynamischen Gesetze für das untersuchte Phasengleichgewicht verwendet.

Dafür sind die Beziehungen

$$k_{eE} = \frac{RT_{VE}^2 M_E}{\Delta_v H_E}$$

und

$$\Delta_v S_E = \frac{\Delta_v H_E}{T_{VE}}$$

zu benutzen, die ggf. nach den gesuchten Größen umzustellen sind.

Nachbereitungsfragen

Der *Literaturwert* für die Verdampfungsentropie des Ethanols (ggf. aus den *Literaturwerten* für die Verdampfungsenthalpie und Siedetemperatur berechnen) ist mit der PICTET-TROUTON'schen Regel zu vergleichen, nach der die molare Verdampfungsentropie siedender Flüssigkeiten unter atmosphärischem Druck etwa 90 J/molK beträgt. Welche Schlüsse können aus den Unterschieden gezogen werden?

Symbole

Symbol	Bedeutung
μ	chemisches Potential
G	molare freie Enthalpie
H	molare Enthalpie
S	molare Entropie
$\Delta_v H$	Verdampfungsenthalpie
$\Delta_v S$	Verdampfungsentropie
T_v	Siedetemperatur
a	Aktivität
x	Stoffmengenanteil (Molenbruch)
k_e	ebullioskopische Konstante
n	Stoffmenge
M	Molmasse
\bar{m}_i , b_i	Molalität

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.-Studierende

Datenblatt: Siedetemperaturerhöhung

Gruppe:.....

Datum:

 Anmeldung nicht vergessen! $\theta_{\text{Ethanol}} = \dots\dots\dots ^\circ\text{C}$ (Temperatur in der Vorratsflasche !)

$$\rho_{\text{E9}} = 789,45 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} (1 - 0,00107 (\theta_{\text{Ethanol}} - 20^\circ\text{C}) / \text{K}) = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots \frac{\text{kg}}{\text{ml}}$$

Reihe 0: 25 ml Ethanol**Reihe 1:** 25 ml Ethanol+Fructose

m(Fructose)=.....mg

Reihe 2: 25 ml Ethanol+Benzoessäure

m(Benzoessäure)=.....mg

Reihe 3: 25 ml Ethanol+Harnstoff

m(Harnstoff)=.....mg

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular eingetragen und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....

 Abmeldung nicht vergessen!