

Übungen in physikalischer Chemie für B.Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: S16	Version 2017 (21.04.)
Kurzbezeichnung: Dampfdruckerniedrigung	

Bestimmung der Aktivität von Wasser in einer gesättigten Glycinlösung aus der Dampfdruckerniedrigung

Aufgabenstellung

Die Aktivität a_x des Wassers in einer gesättigten Glycin-Lösung ist bei 36 °C zu ermitteln, und daraus sind die Molalitätsaktivität des gelösten Glycins, sowie die freie Standardbildungsenthalpie des Glycins im Zustand der 1-molalen Lösung zu berechnen.

Grundlagen

Steht ein reines Lösungsmittel mit seinem Dampf im Gleichgewicht, dann stimmen die chemischen Potentiale des reinen Stoffes in der Flüssig- und in der Dampfphase bei der gegebenen Temperatur überein:

$$\mu_{gA} = \mu_{pA}^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{a_{Ap}^*}{a_{p0}^*} \right) \approx \mu_{Ap}^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{p_A^*}{p_0} \right)$$

$$\mu_{Al} = \mu_{A^*}^{\ominus}$$

$$\mu_{A^*}^{\ominus} - \mu_{Ap}^{\ominus} = RT \ln \left(\frac{p_A^*}{p_{A0}} \right)$$

Wird im Lösungsmittel bei derselben Temperatur eine Substanz gelöst, die keinen eigenen Dampfdruck besitzt, dann verringern sich der Stoffmengenanteil des Lösungsmittels und sein chemisches Potential nach:

$$\mu_{Al} = \mu_{A^*}^{\ominus} + RT \ln a_{xA}$$

Im Gleichgewicht muss sich dann das chemische Potential der Dampfphase anpassen, und es gilt:

$$\mu_{A^*}^{\ominus} - \mu_{pA}^{\ominus} = RT \ln \left(\frac{p_A}{p_0} \right) - RT \ln a_{xA}$$

Gleichsetzen ergibt:

$$RT \ln \left(\frac{p_A^*}{p_0} \right) = RT \ln \left(\frac{p_A}{p_0} \right) - RT \ln a_{xA}$$

Wenn man alle Terme durch RT dividiert und dann unter Berücksichtigung der Logarithmengesetze umformt, erhält man:

$$\ln a_{xA} = \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right)$$

Nach dem Entlogarithmieren ergibt sich das Gesetz von Raoult:

$$\boxed{a_{xA} = \frac{p_A}{p_A^*}} \quad (1)$$

Da definitionsgemäß $a_x = f_x x$ ist, kann man also den Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels durch Dampfdruckmessungen am reinen Lösungsmittel und an der Lösung bei derselben Temperatur bestimmen:

$$\boxed{f_{xA} = \frac{\left(\frac{p_A}{p_A^*} \right)}{x_A}} \quad (2)$$

Den Aktivitätskoeffizienten einer gelösten Komponente B muss man mit Hilfe der Gibbs-Duheme'schen Beziehung ermitteln:

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = x_A d\mu_A + (1 - x_A) d\mu_B = 0$$

Für μ_A gilt:

$$\mu_A = \mu_{A^*}^{\ominus} + RT \ln a_{Ax} = \mu_{A^*}^{\ominus} + RT \ln f_{xA} + RT \ln x_A$$

Für den gelösten Stoff ist aber zu beachten, dass dafür in der Regel der Standardzustand der unendlichen Verdünnung bzw. die davon abgeleiteten Zustände „m“ oder „c“ verwendet werden müssen:

$$\mu_B = \mu_{mB}^{\ominus} + RT \ln a_{mB} = \mu_{mB}^{\ominus} + RT \ln f_{mB} + RT \ln \hat{m}_B$$

Nach einigen weiteren Umformungsschritten (s. Anhang) erhält man:

$$d \ln f_{mB} = - \frac{x_A}{(1 - x_A)} d \ln f_{xA} + \frac{1}{x_A} dx_A$$

Bei der Integration ist nun zu beachten, dass für $x_A \rightarrow 1$ (verdünnte Lösung) nicht nur der auf den Zustand des reinen Stoffes normierte Aktivitätskoeffizient des Lösungsmittels, sondern auch der auf den Zustand der unendlichen Verdünnung normierte Aktivitätskoeffizient des gelösten Stoffes gegen eins geht:

$$\int_{\ln f_{mB}(x_A=1)=0}^{\ln f_{mB}(x_A)} d \ln f_{mB} = - \int_1^{x_A} \frac{x_A}{(1-x_A)} d \ln f_{x_A} + \int_1^{x_A} \frac{1}{x_A} dx_A$$

$$\boxed{\ln f_{mB} = - \int_0^{\ln f_{x_A}} \frac{x_A}{(1-x_A)} d \ln f_{x_A} + \ln x_A} \quad (3)$$

Um den Aktivitätskoeffizienten des gelösten Stoffes zu ermitteln, benötigt man also an und für sich eine Reihe von Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels für Lösungen unterschiedlichen Gehaltes, so dass die numerische Integration des Integrals auf der rechten Seite der Gleichung möglich wird.

Vereinfachend kann der Porter-Ansatz substituiert werden, demnach ist

$$\ln f_{x_A} \approx A(1-x_A)^2$$

$$\frac{d \ln f_{x_A}}{dx_A} = -2A(1-x_A)$$

$$d \ln f_{x_A} = -2A(1-x_A) dx_A$$

$$\ln f_{mB} = \int_1^{x_A} 2Ax_A dx_A + \ln x_A$$

$$\ln f_{mB} = -A(1-x_A^2) + \ln x_A$$

Da (s.o.)

$$\ln f_{x_A} = \ln \left(\frac{\left(\frac{p_A}{p_A^*} \right)}{x_A} \right)$$

ist

$$A = \frac{\ln \left(\frac{\left(\frac{p_A}{p_A^*} \right)}{x_A} \right)}{(1-x_A)^2}$$

und somit

$$\ln f_{mB} \approx -\frac{(1-x_A)^2}{(1-x_A)^2} \ln \left(\frac{\left(\frac{p_A}{p_A^*} \right)}{x_A} \right) + \ln x_A$$

(4)

Solche Aktivitätskoeffizienten werden benötigt, um die für reine Stoffe durch Verbrennungskalorimetrie und Bestimmung des Temperaturverlaufs der Wärmekapazitäten zugänglichen freien Standardbildungsenthalpien in solche umzurechnen, die auf den Zustand in einer Lösung der Molalitätsaktivität 1 normiert sind.

Dazu betrachtet man eine gesättigte Lösung des gelösten Stoffes. Dabei stehen die reine feste Phase und die Lösungsphase im Gleichgewicht, und es gilt:

$$\begin{aligned} \mu_{Bs} &= \mu_{*B}^\ominus \\ || \\ \mu_{BLsg} &= \mu_{mB}^\ominus + RT \ln a_{Bsa} \\ \mu_{*B}^\ominus &= \mu_{mB}^\ominus + RT \ln a_{Bsa} \end{aligned}$$

Die freie Standardbildungsenthalpie im Zustand des reinen Stoffes entspricht der Differenz der freien Enthalpien, die bei Bildung eines Mols des reinen Stoffes aus den reinen, unvermischten Elementen auftritt. Dagegen ist die freie Standardbildungsenthalpie im Zustand der Molalitätsaktivität 1 die Differenz der freien Enthalpien, die auftritt, wenn 1 Mol des betrachteten Stoffes *in einer Lösung der Molalitätsaktivität 1* aus den reinen, unvermischten Elementen gebildet wird. Man muss also nur die freien Enthalpien der Elemente, aus denen der Stoff besteht, unter Berücksichtigung der Stöchiometrie formal auf beiden Seiten der Gleichung von den chemischen Standardpotentialen subtrahieren,

und erhält:

$$\begin{aligned} \Delta_B G_{*B}^\ominus &= \Delta_B G_{mB}^\ominus + RT \ln a_{Bsa} \\ \Delta_B G_{mB}^\ominus &= \Delta_B G_{*B}^\ominus - RT \ln f_{mBsa} - RT \ln \hat{m}_{Bsa} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\Delta_B G_{mB}^\ominus = \Delta_B G_{*B}^\ominus - RT \ln f_{mBsa} - RT \ln \left(\frac{1}{M_A} \frac{1-x_A}{x_A} \right)$$

Vorbereitungsfragen

Informieren Sie sich über die Standardzustände der chemischen Thermodynamik.

Was versteht man unter der „isopiestic Methode“ zur Bestimmung von Aktivitäten?

Wie ist eine ideale Lösung definiert, und warum ergeben sich für den Standardzustand der 1-molalen Lösung auch für ideale Lösungen Aktivitätskoeffizienten des gelösten Stoffes, die nicht gleich 1 sind?

Literatur

- C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter,
Basiswissen Physikalische Chemie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden,
3. Auflage, 2009, Kap. 2.3.
Peter W. Atkins und Julio de Paula,
Kurzlehrbuch Physikalische Chemie
4. vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH Verlag 2008
R.A. Alberty, Thermodynamics of Biochemical Reactions, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 2003L.
Ninni, A.J.A. Meirelles, Biotechnol. Progr. 17(2001)703 ff.
Robert A. Alberty, Arch. Biochem. Biophys., 353(1998)116

Durchführung

Wird der Versuch zusammen mit dem Versuch „Verdampfungsenthalpie“ durchgeführt, ist die Kapillare zu verwenden, bei der beim Versuch „Verdampfungsenthalpie“ die langsamste Drucksteigerung erreicht wurde.

Vor Inbetriebnahme der Apparatur ist ein sauberes und trockenes Wäageglaschen auf der Analysenwaage genau auszuwägen und die Masse zu notieren.

Zu Beginn sind mit dem EIN/AUS-Schalter an der Steckerleiste alle elektrischen Geräte der Apparatur und durch Öffnen des Absperrhahnes der Kühlwasserkreislauf in Betrieb zunehmen. Gleichzeitig ist zu prüfen, ob der Hahn (2) - die Verbindung zu diesem Siedegefäß geöffnet ist.

Der Absperrhahn (2) (siehe Abbildung in der Anleitung „Verdampfungsenthalpie“) der bereits benutzten Verdampfungsapparatur muss geschlossen sein!

Im Display des Datenloggers ALMEMO sind jetzt die Temperatur und der in der Apparatur herrschende Druck ablesbar. Andernfalls ist der Schubschalter an der linken Geräteseite des Datenloggers auf ON zu stellen.

Die entsprechende Siedekapillare ist nach leichtem Einfetten des Schliffes mit Vakuumpfett, unter Beachtung der ausliegenden Hinweise in die Schlifföffnung einzusetzen. Danach kann die Vakuumpumpe mittels Einschalter (grüner Kippschalter am Hochregal des Labortisches) in Betrieb genommen werden. Der Absperrhahn (am Hochregal des Labortisches) vor dem Verbindungsschlauch muss geöffnet (nach unten stehen!) sein.

Während durch die Siedekapillare nun Luft einströmt, wird bei dem kleinsten sich konstant eingestellten Druck (etwa 20 mbar) mit der elektrischen Beheizung des Siedegefäßes begonnen (grüner Kippschalter am Stromversorgungsgerät einschalten). Dazu wird die Stromstärke am Versorgungsgerät durch langsame Rechtsdrehung des grauen Drehknopf so eingestellt, dass regelmäßig Dampfblasen von der Heizspirale „abspringen“ (Das ist in der Regel der Fall, wenn im Display **1,3 bis max. 1,5 A** angezeigt werden!).

Jetzt wird Hahn (2) geschlossen und die Vakuumpumpe mittels grünem Kippschalter am Hochregal ausgeschaltet.

Der am unteren Ausgang des Puffergefäßes a (siehe Abbildung der Apparatur) angebrachte Hahn (1) ist vorsichtig zu öffnen!

Gleichzeitig kann mit der Messwerterfassung und Speicherung begonnen werden, indem die F1-Taste am Datenlogger gedrückt wird.

In der oberen Zeile im Display erscheint nun C ► REC, bis durch erneutes Betätigen der F1-Taste der Messvorgang beendet wird, was bei Erreichen von 40 °C geschehen sollte.

Auch die Spannung am Versorgungsgerät ist auf 0 (Drehknopf nach links) einzustellen und auszuschalten. Der Hahn (2) ist durch sehr langsames Drehen zu öffnen. Die Siedekapillare ist sofort nachdem das Gefäß entevakuiert ist, zu entnehmen und sorgfältig mit warmen Wasser zu reinigen und zu trocknen!

Nach dem Ausschalten der Heizung und dem Belüften der Apparatur ist bei einer Temperatur von 36 °C mit einer Eppendorf-Labpipette eine Probe von genau 1 ml (1000µl) zu entnehmen, sofort in das bereits ausgewogene Wäagegläschen zu überführen und erneut auf der Analysenwaage auszuwägen.

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 der Button **Ausführen** zu 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: „Verdampfung“) 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.

Anschließend ist das **“Verdampfung-Auswerter-Programm** auf dem Desktop zu starten, alle erforderlichen Angaben einzutippen und die Programmschritte abzuarbeiten.

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

Anschließend ist die Vorauswertung an einem der Laborcomputer mit dem entsprechenden Auswerter-Programm vorzunehmen.

Hinweise zur Auswertung

Aus der Masse der entnommenen 1ml-Probe kann leicht die Dichte des Wasser-Glycin-Gemisches bei 36 °C ermittelt und daraus der Massenanteil w_B des Glycins nach folgender Gleichung (vgl. Ninni et. al) berechnet werden:

$$\frac{\rho(36^\circ\text{C})}{\text{g/cm}^3} = (0,4327 * w_B + 0,9967) \frac{(1,000 - 7 * 10^{-6} * 32^2)}{(1,000 - 7 * 10^{-6} * 21^2)}$$

Aus dem Massenanteil des Glycins werden dann der Stoffmengenanteil des Glycins bzw. des Wassers erhalten.

Hieraus, und aus den Dampfdrücken der Lösung und des Wassers bei 36 °C, lassen sich dann Aktivität und Aktivitätskoeffizient des Wassers (Gl. 1 u. 2) ermitteln und der Aktivitätskoeffizient (Gl. 4) sowie die freie Standardbildungsenthalpie (Gl. 5) des Glycins im Zustand der 1-molalen Lösung errechnen.

Nachbereitungsaufgabe

Für die folgenden Saccharose (B)-Wasser (A)-Mischungen wurden die Wasseraktivitäten bestimmt:

x_A	a_A
0,994	0,9939
0,9864	0,9834
0,9826	0,9799
0,9762	0,9697
0,9665	0,9617
0,9559	0,9477
0,9439	0,9299
0,9323	0,9043
0,9098	0,8758
0,8911	0,814

Berechnen Sie den molalitätsbezogenen Aktivitätskoeffizienten von Saccharose für $x_B = 0,1089$ aus der Gleichung 3

$$\ln f_{mB} = - \int_0^{\ln f_{xA}} \frac{x_A}{(1-x_A)} d \ln f_{xA} + \ln x_A$$

Anleitung:

Die rechte Seite der Gleichung wird zunächst umformuliert:

$$\ln f_{mB} = - \int_0^{\ln f_{xA}} \frac{1-x_B}{x_B} d \ln f_{xA} + \ln(1-x_B)$$

Man berechnet nun aus den vorgegebenen Daten eine Wertetabelle

x_B	$\ln f_{xA}$
-------	--------------

und stellt $\ln f_{xA}$ als Funktion von x_B^2 (!) dar, das entspricht einer Auftragung von $\ln f_{xA}$ über x_B^2 .

Z.B. durch Benutzung der Polynom-Trendlinienfunktion in Excel-Diagrammen erhält man daraus den Ausdruck

$$\ln f_{xA} = C_1 x_B^2 + C_2 x_B^4$$

(einschließlich der Zahlenwerte von C_1 und C_2), der in der Substitution

$$\ln f_{mB} = - \int_0^{\ln f_{xA}} \frac{1-x_B}{x_B} d \ln f_{xA} + \ln(1-x_B) = - \int_0^{x_B} \left(\frac{1-x_B}{x_B} \right) \frac{d \ln f_{xA}}{dx_B} dx_B + \ln(1-x_B)$$

verwendet wird, um einen analytisch lösbaren Näherungsausdruck für das Integral zu erhalten.

Symbole

Symbol	Bezeichnung	ggf. Einheit
a	Aktivität	
p	Druck, Partialdruck	Pa, mbar
μ	chemisches Potential	
f	Aktivitätskoeffizient	
x	Stoffmengenanteil	
\bar{m}	Stoffmenge	mol
	Molalität	mol/kg
A	Porter-Koeffizient	
w	Massenanteil	
$\Delta_B G_{*B}^\ominus$	freie Standardbildungsenthalpie	
M	Molmasse	g/mol
ρ	Dichte	g/cm ³
Indices		
A	Lösungsmittel	
B	gelöster Stoff	
\ominus	Standard	
*	Standardzustand des reinen Stoffes	
x	Stoffmengenanteil	
m	Standardzustand m	
Lsg	Lösung	
sa	gesättigt	

Anhang

Anhang 1:

Da \hat{m}_B definitionsgemäß

$$\hat{m}_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{1}{M_A} \frac{n_B}{n_A}$$

und

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$n_B = \frac{x_B n_A}{1 - x_B}$$

folgt

$$\hat{m}_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{1}{M_A} \frac{1}{n_A} \frac{x_B n_A}{1 - x_B} = \frac{1}{M_A} \frac{x_B}{1 - x_B} = \frac{1}{M_A} \frac{1 - x_A}{x_A}$$

Somit ist

$$d\mu_A = RT d \ln f_{xA} + RT d \ln x_A = RT d \ln f_{xA} + \frac{1}{x_A} RT d x_A$$

$$d\mu_B = RT d \ln f_{mB} + RT d \ln \left(\frac{1}{M_A} \frac{1 - x_A}{x_A} \right) = RT d \ln f_{mB} - RT \frac{1}{1 - x_A} dx_A - RT \frac{1}{x_A} dx_A$$

$$0 = x_A d\mu_A + (1 - x_A) d\mu_B$$

$$= RT(x_A d \ln f_{xA} + dx_A + (1 - x_A) d \ln f_{mB} - dx_A - \frac{(1 - x_A)}{x_A} dx_A)$$

Anhang 2 :

Mittlere freie Mischungsenthalpie:

$$\Delta_M \bar{G} = \sum x_i \Delta_M G_i = \sum x_i \Delta_M H_i - T \sum x_i \Delta_M S_i$$

Bei idealen Mischungen treten keine Mischungsenthalpien auf, daher

$$\Delta_M \bar{G}_{id} = -T \sum x_i \Delta_M S_i = RT \sum x_i \ln x_i$$

Im Realfall sind Aktivitäten zu betrachten:

$$\Delta_M \bar{G} = \sum x_i \Delta_M G_i = \sum x_i (\mu_i - \mu_{*i}^\ominus)$$

Mit

$$\mu_i = \mu_{*i}^\ominus + RT \ln a_{*i} = \mu_{*i}^\ominus + RT \ln f_i + RT \ln x_i$$

$$\Delta_M \bar{G} = \sum x_i \Delta_M G_i = \sum x_i (\mu_i - \mu_{*i}^\ominus) = RT \sum x_i \ln f_i + RT \sum x_i \ln x_i$$

$$\Delta_M \bar{G} = RT \sum x_i \ln f_i + \Delta_M \bar{G}_{id}$$

Bezeichnet man nun die Differenz zwischen der Real- und der Idealgröße als Exzessgröße,

so entspricht dies im vorliegenden Fall:

$$\Delta_M^E \bar{G} = \Delta_M \bar{G} - \Delta_M \bar{G}_{id} = RT \sum x_i \ln f_i$$

Für ein binäres System gilt also:

$$\Delta_M^E \bar{G} = x_1 RT \ln f_1 + x_2 RT \ln f_2 = x_1 RT \ln f_1 + (1 - x_1) RT \ln f_2$$

$$\frac{\partial \Delta_M^E \bar{G}}{\partial x_1} = RT \ln f_1 - RT \ln f_2$$

$$RT \ln f_2 = \Delta_M^E \bar{G} - x_1 (RT \ln f_1 - RT \ln f_2) = \Delta_M^E \bar{G} - x_1 \frac{\partial \Delta_M^E \bar{G}}{\partial x_1}$$

Porter-Ansatz:

$$\Delta_M^E \bar{G} \approx RT A x_1 (1 - x_1) = RT A (x_1 - x_1^2)$$

$$\frac{\partial \Delta_M^E \bar{G}}{\partial x_1} \approx RT A (1 - 2x_1)$$

$$RT \ln f_2 = \Delta_M^E \bar{G} - x_1 \frac{\partial \Delta_M^E \bar{G}}{\partial x_1} \approx RT A x_1 (1 - x_1) - x_1 RT A (1 - 2x_1) = RT A x_1^2$$

$$\Delta_M^E \bar{G} = x_1 RT \ln f_1 + (1 - x_1) RT \ln f_2 \approx x_1 RT \ln f_1 + (1 - x_1) RT A x_1^2$$

$$RT \ln f_1 \approx (RT A x_1 (1 - x_1) - (1 - x_1) RT A x_1^2) / x_1 = RT A (1 - x_1) - (1 - x_1) RT A x_1 = (1 - x_1)(1 - x_1) RT A$$

$$RT \ln f_1 \approx RT A (1 - x_1)^2$$

$\ln f_2 \approx A x_1^2$ $\ln f_1 \approx A (1 - x_1)^2$

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der Biochemie**Datenblatt: Dampfdruckerniedrigung****Gruppe:.....****Datum:.....***Anmeldung nicht vergessen!***m (Wäagegläschen leer): g****m (Wäagegläschen voll): g***Sofort nach der Wägung errechnen:* **$\rho = (m_{\text{voll}} - m_{\text{leer}}) / \text{cm}^3 = \dots \text{cm}^3$** *Ist die Dichte $< 1 \text{ g/cm}^3$, Wägung sofort wiederholen !*

Aus der Excel-Vorauswertung des Versuchs „Verdampfung“ entnehmen:

p(Wasser, 36 °C):..... mbar**Die Messung ist bei 40 °C zu beenden!**

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

Unterschrift:.....

Abmeldung nicht vergessen!