

Physikalisch-Chemisches Grundpraktikum für Pharmazeuten

Seminar P3 – Kolligative Eigenschaften: Kapitelübersicht

1. Einführung (*)
 - 1.1. Grundannahmen (*)
 - 1.2. Kolligative Eigenschaften (*)
 - 1.3. Die ideal verdünnte Lösung (*)
2. Die Dampfdruckerniedrigung
 - 2.1. Das RAOULTSche Gesetz und seine kinetische Ableitung (*)
 - 2.2. Die Berechnung der Dampfdruckerniedrigung (*)
 - 2.3. Ein Hinweis auf den thermodynamischen Ansatz
3. Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung
 - 3.1. Herleitung aus dem p_A, T -Phasendiagramm (*)
 - 3.2. Thermodynamische Erklärungen
 - 3.3. Die VAN-T-HOFFSche Gleichung (*)
 - 3.4. Ebullioskopie und Kryoskopie (*)
 - 3.5. Abweichungen von der Modellvorstellung (*)
4. Osmose und der osmotische Druck

Physikalisch-Chemisches Grundpraktikum für Pharmazeuten

Seminar P3 – Kolligative Eigenschaften

1. Einführung

1.1. Grundannahmen

Man betrachte hier und im Folgenden eine Lösung im engeren Sinne, also die Lösung eines festen oder gasförmigen Stoffes B in einem flüssigen Lösungsmittel A. Tatsächlich soll für die weiteren Betrachtungen weiter einschränkend angenommen werden, dass **B nicht flüchtig** ist und **nicht im festen Lösungsmittel A löslich** ist. In allen betrachteten Fällen bestehen also feste und gasförmige Phase aus reinem A, gekennzeichnet durch einen Stern-Index (*). Nur bei der flüssigen Phase gibt es die Möglichkeit, dass sie aus reinem A besteht oder auch B enthält.

1.2. Kolligative Eigenschaften

Man beobachtet nun, dass es durch das Auflösen von B zu verschiedenen Effekten kommt, die miteinander in Verbindung stehen: Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung der Lösung im Vergleich zum reinen Lösungsmittel. Das Ausmaß dieser Effekte hängt **nur von der (effektiven) Anzahl an gelösten Teilchen** ab, nicht aber von der chemischen Natur der gelösten Teilchen. Daher werden diese Effekte als **kolligative Eigenschaften** bezeichnet (lat. *colligare*: sammeln).

1.3. Die ideal verdünnte Lösung

Bei stark verdünnten Lösungen fallen störende B-B-Wechselwirkungen kaum ins Gewicht, sodass man dort beobachtet, dass das Ausmaß der kolligativen Eigenschaften einfach **proportional** zur Zahl der gelösten Teilchen ist, während für höhere Konzentrationen Abweichungen von der Linearität auftreten. Lösungen, die so stark verdünnt sind, dass die B-Teilchen vollständig durch die Solvathülle abgeschirmt sind und daher direkte **B-B-Wechselwirkungen vernachlässigbar** sind, sodass experimentell keine Abweichung von der Proportionalität feststellbar ist, heißen **ideal verdünnte Lösungen**. (Man beachte, dass dieser Begriff von dem Begriff der idealen Lösung klar zu trennen ist! Ideal verdünnte Lösungen sind reale Lösungen.)

2. Die Dampfdruckerniedrigung

2.1. Das RAOULTSche Gesetz und seine kinetische Ableitung

Da aus der Dampfdruckerniedrigung, also der Verringerung des Dampfdrucks des Lösungsmittels bei der gleichen Temperatur durch Lösen eines Stoffes im

Lösungsmittel, die anderen kolligativen Eigenschaften resultieren, soll zunächst die Dampfdruckerniedrigung verstanden und quantifiziert werden.

Dazu betrachte man (wie in P1) die Einstellung des Gleichgewichtes Verdampfung/Kondensation des Lösungsmittels A, und zwar für den Fall der Lösung. Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist annähernd konstant, jedoch gegenüber dem Fall des reinen Lösungsmittels vermindert, da der gelöste Stoff die Verdampfung blockiert. Für ideal verdünnte Lösungen gilt, dass die **Verdampfungsgeschwindigkeit** v_V **proportional zum Stoffmengenanteil (Molenbruch) des Lösungsmittels A**, $x_A = \frac{n_A}{n_A+n_B}$, ist:

$$v_V = k_V \cdot x_A \quad (1)$$

Die **Kondensationsgeschwindigkeit** v_K ist wieder **proportional zum Dampfdruck des Lösungsmittels**, p_A , diesmal für den Fall der Lösung:

$$v_K = k_K \cdot p_A \quad (2)$$

Bei sehr großen Zeiten weisen beide Prozesse **gleiche Raten** auf,

$$v_V = v_K \quad (3)$$

sodass sich ein dynamisches Gleichgewicht eingestellt hat, in welchem sich die Anzahl an Lösungsmittelmolekülen A in der Dampfphase und in der flüssigen Phase netto jeweils nicht mehr ändert. Daraus folgt für den Dampfdruck des Lösungsmittels im Falle der Lösung:

$$p_A = \frac{k_V}{k_K} \cdot x_A \quad (4)$$

p_A ist also im Falle einer ideal verdünnten Lösung proportional zum Stoffmengenanteil des Lösungsmittels (in der flüssigen Phase). Als Spezialfall ergibt sich für das reine Lösungsmittel, $x_A = 1$ und $p_A = p_A^* \equiv p_A(x_A = 1)$,

$$p_A^* = \frac{k_V}{k_K} \cdot 1 = \frac{k_V}{k_K} \quad (5)$$

sodass die Proportionalitätskonstante mit dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels (bei der gleichen Temperatur) identifiziert werden kann. Damit kann Gl. (4) in folgender Form angegeben werden, in welcher sie das **RAOULTSche Gesetz** genannt wird:

$$p_A = p_A^* \cdot x_A \quad (6)$$

Es gilt **in ideal verdünnten Lösungen für das Lösungsmittel** und besagt, dass der Dampfdruck des Lösungsmittels im Falle der Lösung (kein Index außer A) gleich dem Produkt aus dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels (mit Stern-Index) und dem Stoffmengenanteil x_A (in der flüssigen Phase) ist.

2.2. Die Berechnung der Dampfdruckerniedrigung

Da für den Stoffmengenanteil des Lösungsmittels x_A im Falle der Lösung stets $0 < x_A < 1$ gilt, wird gemäß dem RAOULTSchen Gesetz der Dampfdruck des Lösungsmittels durch das Lösen einer (nicht flüchtigen!) Substanz stets erniedrigt. Mit

$$x_A + x_B = \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1 \quad (7)$$

folgt für die **absolute Dampfdruckerniedrigung** $\Delta p_A = p_A - p_A^*$ im Gültigkeitsbereich des RAOULTSchen Gesetzes

$$\Delta p_A = p_A - p_A^* = p_A^* \cdot x_A - p_A^* \cdot 1 = p_A^*(x_A - 1) = -p_A^* x_B \quad (8)$$

sie ist also proportional zum Stoffmengenanteil des gelösten Stoffes B und zum Dampfdruck des reinen Lösungsmittels (bei der gleichen Temperatur). Die **relative Dampfdruckerniedrigung**, also $\frac{\Delta p_A}{p_A^*}$, ist dann

$$\frac{\Delta p_A}{p_A^*} = \frac{-p_A^* x_B}{p_A^*} = -x_B \quad (9)$$

also (betragsmäßig) einfach gleich dem Stoffmengenanteil des gelösten Stoffes B. Man bemerke, dass die Dampfdruckerniedrigung nur von der Anzahl der wirksamen Teilchen B abhängt (nämlich durch x_B), aber nicht von deren chemischer Natur. Es handelt sich also bei der Dampfdruckerniedrigung in der Tat um eine kolligative Eigenschaft.

2.3. Ein Hinweis auf den thermodynamischen Ansatz

Neben der oben präsentierten kinetischen Begründung für die Dampfdruckerniedrigung lässt sich dieser Effekt auch auf thermodynamischem Wege herleiten, bei dem die Dampfdruckerniedrigung, also die Verringerung der Triebkraft zum Verdampfen, aus der **Zunahme der Entropie („Unordnung“) in der flüssigen Phase** durch das Lösen und damit dem verringerten Entropiegewinn beim Verdampfen begründet wird, in Verbindung mit dem sog. Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, der Entropiegewinn als Triebkraft aller spontanen Prozesse formuliert. Details zu dieser Deutung als entropischer Effekt finden sich im Praktikumsskript.

3. Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung

3.1. Herleitung aus dem p_A, T -Phasendiagramm

Aus dem Phänomen der Dampfdruckerniedrigung folgen unmittelbar auch die kolligativen Eigenschaften Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung. Dies kann am **p_A, T -Phasendiagramm für das Lösungsmittel** im Falle des Reinstoffes und im Falle der Lösung gezeigt werden. Eine Dampfdruckerniedrigung bedeutet, dass bei derselben Temperatur der Dampfdruck des Lösungsmittels A im Falle der Lösung niedriger ist als im Falle des Reinstoffes. Demnach liegt die **Dampfdruckkurve** im

p_A , T -Phasendiagramm **im Falle der Lösung niedriger**. Daraus resultiert, wie leicht zu ersehen ist, dass dann höhere Temperaturen notwendig sind, um denselben Umgebungsdruck zu erreichen (der Schnittpunkt der entsprechenden Isobare mit der Dampfdruckkurve liegt im Falle der Lösung bei höheren Temperaturen), d. h. das Lösungsmittel siedet im Falle der Lösung erst bei einer höheren Temperatur $T_{V,A}$ als im Falle des Reinstoffes ($T_{V,A}^*$). Diese Differenz $\Delta T_{V,A} = T_{V,A} - T_{V,A}^*$ wird als **Siedepunktserhöhung** bezeichnet und ist positiv.

Während die Dampfdruckkurve absinkt, bleibt die **Sublimationsdruckkurve am gleichen Platz**: Gemäß den eingangs formulierten Annahmen ist der Stoff B nicht flüchtig – also besteht die Dampfphase aus reinem A – und B ist nicht im festen Lösungsmittel A löslich – also besteht auch die feste Phase aus reinem A. Der Phasenübergang zwischen Feststoff und Gas wird also durch das Lösen von B im flüssigen A nicht beeinflusst. Durch das Absinken der Dampfdruckkurve liegt der Schnittpunkt mit der Sublimationsdruckkurve nun aber im Falle der Lösung bei niedrigen Temperaturen, daher ist auch die **Schmelzdruckkurve** (die vom Tripelpunkt ausgeht) **zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben**. Analog zur Siedepunktserhöhung sieht man nun leicht, dass der Gefrierpunkt beim selben Umgebungsdruck im Falle der Lösung bei einer niedrigeren Temperatur $T_{F,A}$ erreicht wird als im Falle des Reinstoffes ($T_{F,A}^*$). Die Differenz $\Delta T_{F,A} = T_{F,A} - T_{F,A}^*$ wird als **Gefrierpunktniedrigung** bezeichnet und ist negativ.

Offenbar ist also der **Temperaturbereich**, in dem das Vorliegen des Lösungsmittels in der **flüssigen Phase am günstigsten** ist, **im Falle der Lösung vergrößert**, sowohl nach unten hin als auch nach oben hin.

Es bleibt noch zu bemerken, dass die Dampfdruckkurve durch das Lösen nicht einfach nach unten verschoben wird, sondern dass die beiden **Dampfdruckkurven** für Lösung und für reines Lösungsmittel **mit steigender Temperatur auseinanderspreizen**. Dies lässt sich anhand Gl. (8) belegen: Der Betrag der absoluten Dampfdruckerniedrigung, also der Abstand zwischen den beiden Dampfdruckkurven, ist proportional zum Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei der jeweiligen Temperatur, p_A^* . Dieser nimmt mit steigender Temperatur zu, also nimmt auch der Abstand der beiden Kurven zu, sprich sie spreizen auseinander.

3.2. Thermodynamische Erklärungen

Dass der Temperaturbereich, in dem das Vorliegen des Lösungsmittels in der flüssigen Phase am günstigsten ist, durch das Lösen in beide Richtungen vergrößert wird, kann auf zwei Arten thermodynamisch „sauber“ begründet werden. Durch das Lösen von B in A steigt die „Unordnung“ in der flüssigen Phase – vorher hatte jedes Molekül A nur weitere Moleküle A als Nachbarn, in der Lösung kann es sowohl A als auch B als Nachbarn haben – und somit **steigt die Entropie in der flüssigen Phase**. Es wurde nun gefunden, dass bei allen freiwillig ablaufenden Prozessen die Entropie im

Universum zunimmt (oder im Gleichgewicht zumindest gleich bleibt), dies wird als Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet. Ein Zustand hoher Entropie ist also offenbar günstig. Wenn (nur) die flüssige Phase im Falle der Lösung eine höhere Entropie als im Falle des Reinstoffes aufweist, dann bleibt sie auch über einen erweiterten Temperaturbereich stabiler als die feste oder die gasförmige Phase.

Alternativ kann auch über das **chemische Potential** argumentiert werden. Allgemein ist das chemische Potential einer Komponente i in einem Mehrkomponentensystem definiert als partielle Ableitung $\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}$ (woraus für einen Reinstoff der

Spezialfall $\mu^* = \frac{G}{n}$ folgt). Für eine ideal verdünnte Lösung gilt nun im Speziellen für das chemische Potential des Lösungsmittels $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$. In der flüssigen Phase ist etwas B gelöst, also liegt A dort nicht rein vor, sondern es ist $x_A < 1$, woraus folgt $\ln x_A < 0$ und damit $\mu_A < \mu_A^*$. Das chemische Potential von A **in der flüssigen Phase** ist also **im Falle der Lösung kleiner** als im Falle des Reinstoffes (Stern-Index). Da aber die Phase, in der das chemische Potential am geringsten ist, die stabilste ist, bedeutet dies wieder, dass die flüssige Phase durch das Lösen günstiger wird (während feste und gasförmige Phase rein und somit unverändert bleiben), also auch über einen erweiterten Temperaturbereich stabiler ist als die feste oder die gasförmige Phase.

3.3. Die VAN-'T-HOFFSche Gleichung

Da für die Dampfdruckerniedrigung im Falle ideal verdünnter Lösungen ein sehr einfacher Ausdruck gefunden werden konnte, stellt sich die Frage, ob dies auch für die daraus folgenden kolligativen Eigenschaften möglich ist. Es ist tatsächlich möglich, simple Beziehungen herzuleiten, wenn einige Annahmen getroffen werden (wie zuvor: ideal verdünnte Lösung, gelöster Stoff nicht flüchtig und nicht im festen Lösungsmittel löslich; außerdem: ideales Verhalten der Dampfphase, Temperaturunabhängigkeit der Schmelz- bzw. Verdampfungsenthalpie, nur geringfügige Abweichung vom Gefrier- bzw. Siedepunkt des reinen Lösungsmittels, keine Dissoziation/Assoziation/Zersetzung etc. des gelösten Stoffes). Es ergibt sich dann die **VAN-'T-HOFFSche Gleichung für die Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktniedrigung**:

$$\Delta T_{V,A} = K_{e,A} \cdot b = K_{e,A} \cdot \frac{n_B}{m_A}, \quad (10)$$

$$\Delta T_{F,A} = -K_{k,A} \cdot b = -K_{k,A} \cdot \frac{n_B}{m_A}. \quad (11)$$

Dabei ist $b = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{M_B m_A}$ die Molalität der Lösung (Einheit: mol kg^{-1}), zu der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktniedrigung im Rahmen der genannten Näherungen proportional sind. Die Proportionalitätskonstante heißt **ebullioskopische Konstante** bzw. **kryoskopische Konstante**. Sie kann berechnet werden als:

$$K_{e,A} = \frac{R(T_{V,A}^*)^2 M_A}{\Delta_V H_{A,m}^*}, \quad (12)$$

$$K_{k,A} = \frac{R(T_{F,A}^*)^2 M_A}{\Delta_F H_{A,m}^*}. \quad (13)$$

Dabei ist $\Delta_V H_{A,m}^*$ bzw. $\Delta_F H_{A,m}^*$ die molare Verdampfungs- bzw. Schmelzenthalpie des reinen Lösungsmittels A bei der entsprechenden Siedetemperatur $T_{V,A}^*$ bzw. Gefrierpunkttemperatur $T_{F,A}^*$. Man beachte, dass in den Gln. (12) und (13) nur Größen des (reinen) Lösungsmittels A auftauchen, also ebullioskopische und kryoskopische Konstante nicht vom gelösten Stoff B abhängen sollten. Da $b \geq 0$ und auch die ebullioskopischen und kryoskopischen Konstanten als positiv definiert sind, muss in der VAN-'T-HOFFSchen Gleichung für die Gefrierpunktserniedrigung ein Minuszeichen stehen ($\Delta T_{F,A} = T_{F,A} - T_{F,A}^*$ ist negativ!), in der für die Siedepunktserhöhung nicht ($\Delta T_{V,A} = T_{V,A} - T_{V,A}^*$ ist positiv).

Anschaulich entspricht bspw. die ebullioskopische Konstante (in K kg mol^{-1}) der Siedepunktserhöhung (in K) durch 1 mol B in 1 kg A, falls die Lösung ideal verdünnt wäre, wie die VAN-'T-HOFFSche Gleichung zeigt. Aus ihr folgt auch, dass Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung in der Tat kolligative Eigenschaften sind, da ihr Ausmaß nur von der Anzahl der wirksamen Teilchen B abhängt (nämlich durch $b \propto n_B$), aber nicht von deren chemischer Natur (in der ebullioskopischen bzw. kryoskopischen Konstante tauchen auch nur Eigenschaften des Lösungsmittels auf).

3.4. Ebullioskopie und Kryoskopie

Neben der direkten Nutzung insb. der Gefrierpunktserniedrigung, z. B. zur Vermeidung von Straßenfrost durch Salzstreuen oder zum Herabsetzen des Schmelzpunkts von Metallverbindungen zur einfacheren Verarbeitung in der Metallurgie, sind diese kolligativen Eigenschaften Grundlage einer Methode zur **Bestimmung molarer Massen**. Im einfachen Fall löst man eine bekannte Masse eines Stoffes B in einer bekannten Masse eines geeigneten Lösungsmittels A und bestimmt die Änderung des Siedepunktes (**Ebullioskopie**) oder des Gefrierpunktes (**Kryoskopie**). Wenn die ebullioskopische bzw. kryoskopische Konstante bekannt ist (durch Rechnung oder Kalibriermessung), kann mittels der VAN-'T-HOFFSchen Gleichung und $b = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{M_B m_A}$ die molare Masse des gelösten Stoffes M_B bestimmt werden. Um den Einfluss von Messfehlern zu verringern und sicherzustellen, dass der Gültigkeitsbereich der Grenzesetze (10) bzw. (11) nicht überschritten wird, führt man diese Messungen für verschieden konzentrierte, verdünnte Lösungen aus und trägt $\Delta T_{V,A}$ **gegen** $\frac{m_B}{m_A}$ auf (bzw. $\Delta T_{F,A}$ **gegen** $\frac{m_B}{m_A}$). Aus der Steigung ergibt sich dann bei bekannter ebullioskopischer (bzw. kryoskopischer) Konstante die molare Masse M_B .

Damit die Molmasse eines Feststoffes möglichst genau ebullioskopisch bestimmt werden kann, sollte dieser möglichst wenig flüchtig sein, sich beim Lösen im Lösungsmittel nicht verändern und thermisch hinreichend stabil sein, sodass er sich nicht bis zum Erreichen des Siedepunktes der Lösung zersetzt. Auch an das Lösungsmittel können einige **Voraussetzungen** gestellt werden: Der zu untersuchende Stoff muss sich in dem Lösungsmittel hinreichend gut lösen, damit die Siedepunktserhöhung gut messbar ist. Weiterhin sollte es eine möglichst große ebullioskopische Konstante besitzen, damit die gemessenen Siedepunktserhöhungen möglichst groß sind, denn ein größerer Effekt lässt sich mit geringerem relativen Fehler messen als ein kleinerer. Bei thermisch empfindlichen Stoffen B sollte das Lösungsmittel eine möglichst niedrige Siedetemperatur besitzen (womit auch eine höhere Flüchtigkeit gegenüber dem gelösten Stoff einhergeht). Schließlich ist auch die Polarität des Lösungsmittels zu beachten, nicht nur bzgl. der Löslichkeit, sondern auch bzgl. Dissoziierungs- und Assoziierungseffekten (so assoziiert Essigsäure mit sinkender Lösungsmittelpolarität immer ausgeprägter, bspw. sehr stark in Benzol).

Bei der Frage, wie hoch die Konzentrationen sein sollten, die man vermisst, sind zwei gegenläufige Aspekte zu beachten. Eine höhere Konzentration bedeutet eine höhere Siedepunktserhöhung, und erneut lässt sich ein größerer Effekt mit geringerem relativen Fehler messen als ein kleinerer. Gegen zu hohe Konzentrationen spricht hingegen, dass die B-B-Wechselwirkungen und somit die Abweichungen vom Modell der ideal verdünnten Lösung, das der VAN-'T-HOFFSchen Gleichung zugrunde liegt, mit zunehmender Konzentration immer stärker werden. Die mit der VAN-'T-HOFFSchen Gleichung bestimmten Molmassen sind dementsprechend immer stärker fehlerbehaftet. In der Praxis bestimmt man daher für verschieden konzentrierte Lösungen jeweils die Molmasse, die sich durch Anwendung der VAN-'T-HOFFSchen Gleichung ergeben würde – diese Molmassen unterscheiden sich aufgrund besagter unterschiedlicher Abweichungen von der idealen Verdünnung voneinander – und **extrapoliert diese Molmassen** (in geeigneter Weise) **auf unendliche Verdünnung**.

Zur Frage, ob man zur Molmassenbestimmung besser Ebullioskopie oder besser Kryoskopie einsetzen sollte, kann man zunächst einen Blick auf die ebullioskopische und die kryoskopische Konstante gemäß den Gln. (12) und (13) werfen. Im Nenner der dortigen Ausdrücke steht die molare Verdampfungs- bzw. Schmelzenthalpie des reinen Lösungsmittels. Nun ist die molare Verdampfungsenthalpie in aller Regel deutlich größer als die molare Schmelzenthalpie desselben Stoffes – während beim Schmelzen die intermolekularen Wechselwirkungen des Feststoffes nur leicht gelockert werden, müssen die Teilchen beim Verdampfen fast vollständig voneinander getrennt werden. Demnach ist der Nenner bei der kryoskopischen Konstante in der Regel deutlich kleiner, weshalb die **kryoskopische Konstante in der Regel deutlich größer als die ebullioskopische Konstante** ist. Demzufolge fällt auch die Gefrierpunktserniedrigung meist stärker als die Siedepunktserhöhung durch die gleiche Menge gelösten Stoffes. Dies spricht für die Verwendung der Kryoskopie, da der größere Effekt mit größerer relativer Genauigkeit zu bestimmen ist. Außerdem spielt die Frage nach der thermischen Stabilität des gelösten Stoffes bei der

Kryoskopie in der Regel keine Rolle. Andererseits ist bei kryoskopischen Messungen eine niedrige Löslichkeit bei niedrigen Temperaturen oft problematisch. (In der obigen Betrachtung wurde außerachtgelassen, dass die Gefrierpunkttemperatur kleiner als die Siedetemperatur ist, was die kryoskopische Konstante verkleinert. Der Effekt der stark unterschiedlichen Phasenübergangsenthalpien ist jedoch in der Regel dominant.)

3.5. Abweichungen von der Modellvorstellung

Es stellt sich heraus, dass es insbesondere bei der Vermessung von Elektrolytlösungen zu deutlichen Abweichungen vom Verhalten, wie es die VAN-'T-HOFFSche Gleichung voraussagt, kommt. Der naheliegende Grund besteht in der **Dissoziation** des zu lösenden Stoffes. Zerfällt ein Stoff beim Lösen in mehrere Teilchen, so ist die Zahl kolligativ wirksamer Teilchen erhöht. Dieser Effekt ist insb. für starke Säuren und Basen sowie für Salze in polaren Lösungsmitteln wichtig. Zur Quantifizierung wird der **Faktor ν** eingeführt, der beschreibt, in wie viele Formeleinheiten eine Formeleinheit des zu lösenden Stoffes dissoziiert. So dissoziiert bspw. Natriumchlorid beim Kontakt mit Wasser vollständig in (solvatisierte) Natrium- und Chloridionen, $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. Da also eine Formeleinheit NaCl in zwei Formeleinheiten dissoziiert, ist $\nu = 2$. Es liegen also doppelt so viele gelöste Teilchen vor, wie ursprünglich in das Lösungsmittel gegeben wurden. Bei schwachen Säuren und Basen in polaren Lösungsmitteln kommen auch **nicht-ganzzahlige ν -Werte** vor. Besitzt bspw. Essigsäure in Wasser bei einer bestimmten Konzentration (etwa $35 \mu\text{mol L}^{-1}$) einen Dissoziationsgrad von 50 %, dann zerfällt genau die Hälfte der Moleküle zu einem (solvatisierten) Proton und einem Acetat-Ion, der Rest bleibt intakt, z. B. bei 100 Essigsäuremolekülen: $100 \text{HOAc} \rightarrow 50 \text{H}^+ + 50 \text{OAc}^- + 50 \text{HOAc}$. Aus 100 Teilchen entstehen durch Dissoziation also 150 Teilchen, demnach ist $\nu = 1,5$. Auch **ν -Werte kleiner Eins** sind möglich, dies entspricht dann **Assoziation**. Wenn bspw. Essigsäure in Benzol vollständig dimerisiert, dann liegen nur halb so viele „Teilchen“ gelöst vor, wie ursprünglich in das Lösungsmittel gegeben wurden, also $\nu = 0,5$.

Tatsächlich stellt man bspw. für wässrige NaCl-Lösungen fest, dass bei sehr verdünnten Lösungen die Siedepunktserhöhung und die Gefrierpunktserniedrigung doppelt so groß ausfallen, wie man nach der einfachen VAN-'T-HOFFSchen Gleichung (10) bzw. (11) erwarten würde. Für konzentriertere Lösungen ist es allerdings zunehmend weniger als das Doppelte, die Zunahme an tatsächlich kolligativ wirksamen Teilchen wird immer geringer. Grund dafür sind die mit der Konzentration zunehmenden **B-B-Wechselwirkungen**. In Elektrolytlösungen werden die Kationen teilweise durch die Anionen abgeschirmt und umgekehrt, daher sind die gelösten Teilchen nur noch teilweise kolligativ wirksam – es ist also so, als ob weniger (nicht untereinander wechselwirkende) Teilchen gelöst wären. Der Faktor, der die Abschwächung der kolligativen Wirksamkeit bemisst, heißt **osmotischer Koeffizient ϕ** , er hängt von der Konzentration ab.

Die VAN-'T-HOFFSche Gleichung kann nun modifiziert werden, um ihre einfache Gestalt beizubehalten, aber die obigen Abweichungen zu berücksichtigen. In der modifizierten, allgemeineren Version wird die nominale Molalität b durch die tatsächlich **kolligativ wirksame Molalität** ersetzt, die **Osmolalität b_{osm}** . Sie ist entsprechend den obigen Überlegungen:

$$b_{\text{osm}} = \nu \phi(b) \cdot b . \quad (14)$$

Die Einheit der Osmolalität wird als **Osmol kg^{-1}** bezeichnet, um auch in der Einheit eine Unterscheidung von der Molalität (mit der Einheit mol kg^{-1}) zu ermöglichen.

Anmerkung: Im praktisch relevanten Fall der Anwesenheit mehrerer Elektrolyte und Nichtelektrolyte in der Lösung gilt statt Gl (14) $b_{\text{osm}} = \phi \sum b_i$, d. h., es sind alle Teilchenmolalitäten b_i (Molalitäten aller Kationen, Anionen und Neutralteilchen) zu addieren.

Damit kann die **VAN-'T-HOFFSche Gleichung für verdünnte Lösungen verallgemeinert** werden zu

$$\Delta T_{V,A} = K_{e,A} \cdot b_{\text{osm}} , \quad (15)$$

$$\Delta T_{F,A} = -K_{k,A} \cdot b_{\text{osm}} . \quad (16)$$

Für $b \rightarrow 0$ ist $\phi \rightarrow 1$, d. h. die kolligativ wirksame Molalität wird dann nicht durch Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen beeinflusst, dies entspricht dem Grenzfall der ideal verdünnten Lösung. **Mit zunehmender Molalität sinkt der osmotische Koeffizient langsam**, da die B-B-Wechselwirkungen zunehmen und die gelösten Teilchen nicht mehr so wirksam sind.

4. Osmose und der osmotische Druck

Es gibt noch eine weitere kolligative Eigenschaft, die nicht ganz so offensichtlich ist wie die zuvor behandelten. Werden zwei verschiedene Lösungen durch eine semipermeable Membran, durch die nur die Moleküle des Lösungsmittels treten können, aber nicht die des gelösten Stoffes, in Kontakt gebracht, lässt sich ein Bestreben der Lösungsmittelmoleküle feststellen, in einem gewissen Ausmaß von der einen Lösung zur anderen zu wandern. Dies wird als **Osmose** bezeichnet. Der Lösungsmittelfluss kann gestoppt werden und sich damit das osmotische Gleichgewicht einstellen, wenn ein entsprechender Gegendruck aufgebaut wird. Ist eine Lösung durch eine semipermeable Membran vom reinen Lösungsmittel getrennt, dringt das Lösungsmittel freiwillig in die Lösung ein und verdünnt diese. Der **Überdruck**, unter den die Lösung gebracht werden muss, um den Lösungsmittelfluss zu stoppen, heißt **osmotischer Druck Π** . Für eine ideal verdünnte Lösung lässt sich (unter bestimmten weiteren Annahmen) eine ebenfalls nach VAN 'T HOFF benannte Gleichung aufstellen, die **VAN-'T-HOFFSche Gleichung für den osmotischen Druck**:

$$\Pi = RT \cdot c . \quad (17)$$

Gl. (17) zeigt, dass der osmotische Druck eine kolligative Eigenschaft ist, da er nur von der Anzahl der wirksamen Teilchen B abhängt (nämlich durch $c \propto n_B$), aber nicht von

deren chemischer Natur. Auch diese Gleichung kann verallgemeinert werden, wenn analog zur Osmolalität (in Osmol kg^{-1}) die **Osmolarität**

$$c_{\text{osm}} = \nu \phi(c) \cdot c \quad (18)$$

(in **Osmol m^{-3}**) definiert wird:

$$\Pi = RT \cdot c_{\text{osm}} . \quad (19)$$

Das **Lösungsmittel fließt** in der oben beschriebenen Situation zweier über eine semipermeable Membran verbundener Lösungen **von der Lösung niedriger Osmolarität** (mit entsprechend niedrigem osmotischem Druck) **zur Lösung höherer Osmolarität** (mit entsprechend höherem osmotischem Druck), bis sich die Osmolaritäten angepasst haben oder sich ein entsprechender Gegendruck eingestellt hat. Daher ist es bspw. wichtig, dass Elektrolytlösungen zur Infusion **isotonisch** zum Blutplasma sind, also die gleiche Osmolarität wie Blutplasma (ca. $300 \text{ mOsmol L}^{-1}$) besitzen, damit die Körperzellen weder entwässert noch durch Wasserdruck gesprengt werden.

Physikalisch-Chemisches Grundpraktikum für Pharmazeuten

Seminar P3 – Kolligative Eigenschaften: Abbildungen

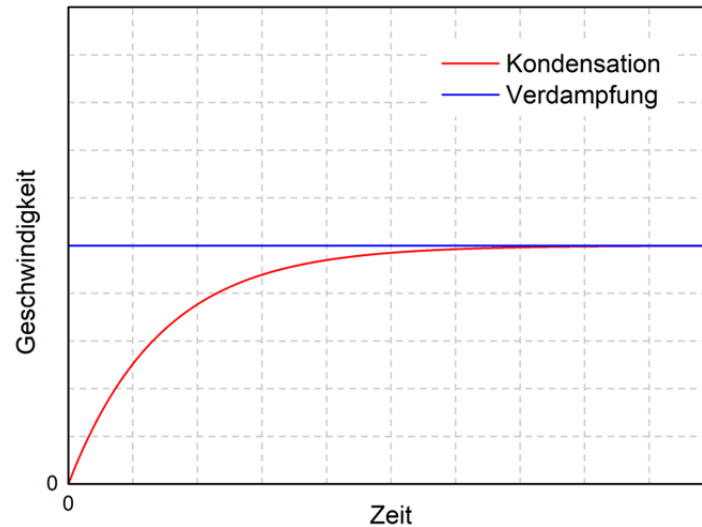


Abbildung 1. Einstellung des dynamischen Gleichgewichts Kondensation/Verdampfung für eine ideal verdünnte Lösung. Zu Beginn liegt nur die flüssige Phase vor. Mit im Laufe der Zeit zunehmender Dampfmenge steigt die Kondensationsgeschwindigkeit proportional zum Dampfdruck des Lösungsmittels, bis sie bei hohen Zeiten gleich der (annähernd konstanten, aber gegenüber dem Falle des reinen Lösungsmittels um den Stoffmengenanteil des Lösungsmittels verminderten) Verdampfungsgeschwindigkeit ist. Ab diesem Zeitpunkt ist das dynamische Phasengleichgewicht erreicht, die Teilchenzahlen in den beiden Phasen sind netto konstant. Kap. 2.1.

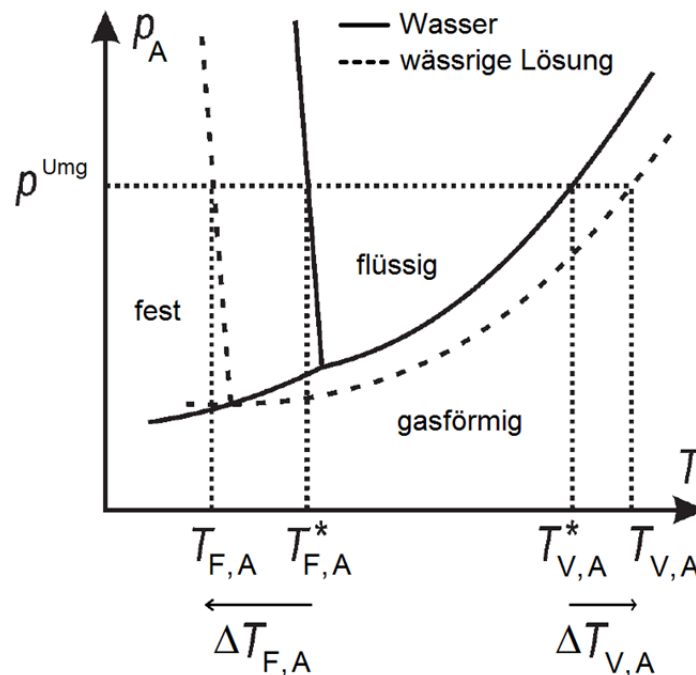


Abbildung 2. p_A, T -Phasendiagramm für das Lösungsmittel A sowohl im Falle des Reinstoffes (durchgezogene Kurven) als auch im Falle der Lösung (gestrichelte Kurven), hier für Wasser (H_2O) als Lösungsmittel. Die Sublimationsdruckkurve ist für beide Fälle die gleiche. Markiert sind Siede- und Gefrierpunkt sowohl im Falle des Reinstoffes (mit Stern-Index *) als auch im Falle der Lösung (ohne Stern-Index) und die entsprechende Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung, jeweils beim gleichen Umgebungsdruck. [1] Kap. 3.1.

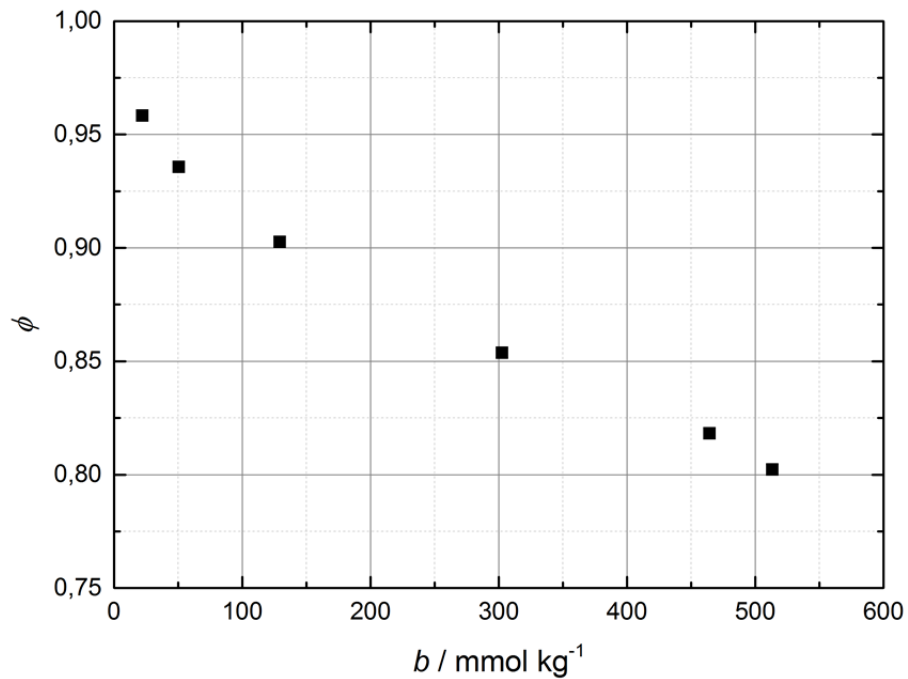


Abbildung 3. Die Abhängigkeit des (molalen) osmotischen Koeffizienten von der (nominalen) Molalität von unendlicher Verdünnung ($\phi = 1$) bis zu mäßig konzentrierten Lösungen, hier für Acesulfam-K ($\text{K}^+ \text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}^-$) in Wasser. Man beachte, dass die ϕ -Achse erst ab 0,75 gezeigt ist, der Graph fällt also langsam. Kap. 3.5.

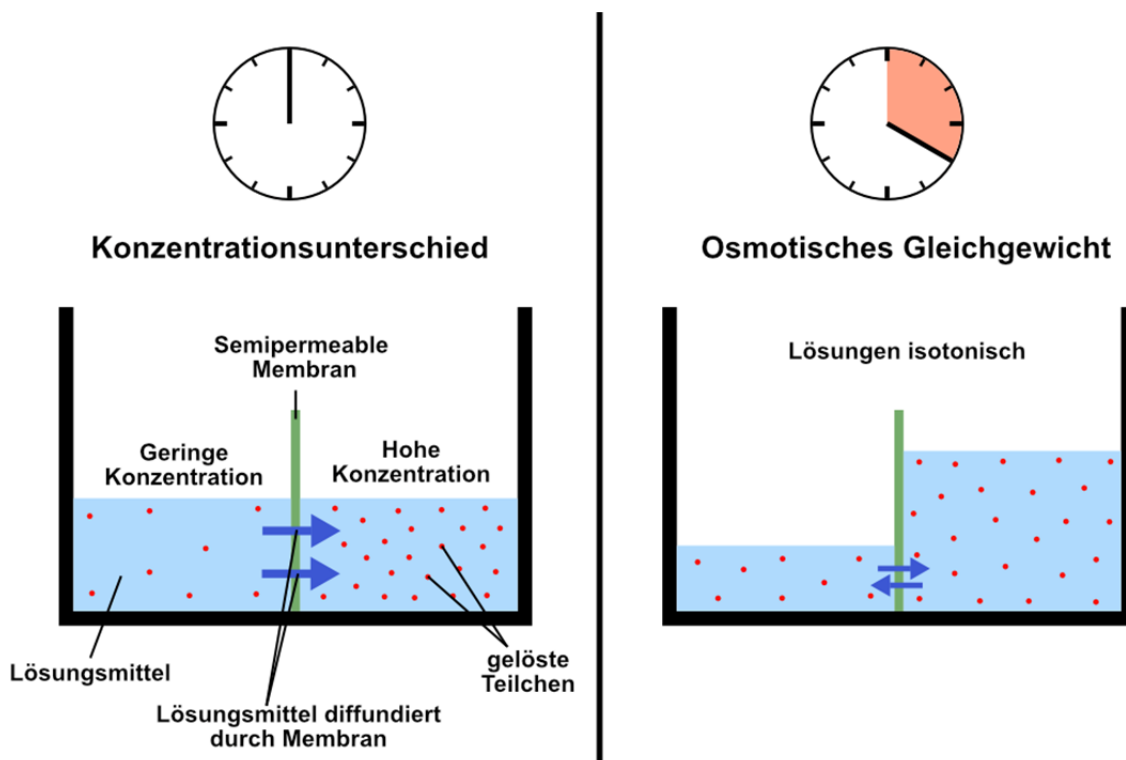


Abbildung 4. Darstellung der Osmose, des Bestrebens der Lösungsmittelteilchen, von einer Lösung niedriger Osmolarität durch eine semipermeable Membran hindurch in eine Lösung höherer Osmolarität überzugehen, bis die beiden Lösungen isotonisch sind, also dieselbe Osmolarität aufweisen. [2] Kap. 4.

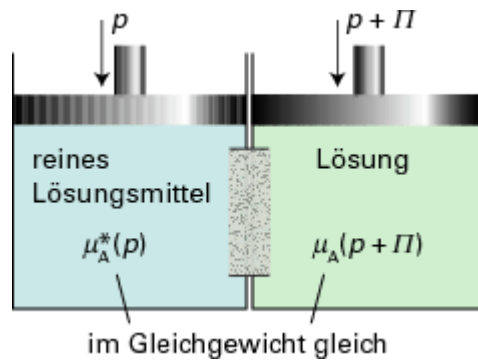


Abbildung 5. Der osmotische Druck Π ist der Überdruck, unter den die Lösung gesetzt werden muss, um den Lösungsmittelfluss zum Erliegen zu bringen. [3] Kap. 4.

- [1]: Wedler, Gerd / Freund, Hans-Joachim: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 6., vollst. überarb. u. akt. Aufl., Weinheim: Wiley-VCH, 2008. Bearbeitete Graphik.
- [2]: http://www.abiblick.de/fileadmin/user_upload/osmose.png (Stand: 25. April 2018).
- [3]: Atkins, Peter W. / de Paula, Julio: *Physikalische Chemie*. 5. Aufl., Weinheim: WILEY-VCH, 2013.