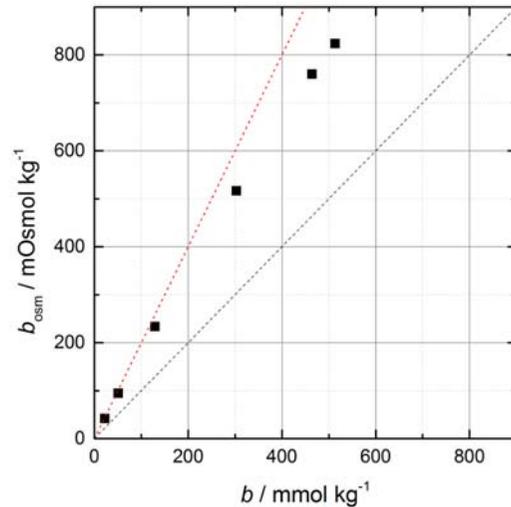


Physikalisch-Chemisches Grundpraktikum für Pharmazeuten***Aufgaben P3 – Kolligative Eigenschaften***

1. Ein einfaches, bedeutendes Modell für Lösungen ist das der ideal verdünnten Lösung.
 - a. Was wird in einer ideal verdünnten Lösung für die Wechselwirkung von Teilchen des gelösten Stoffes untereinander (B-B) angenommen?
 - b. Weshalb kann eine ideal verdünnte Lösung als Grenzfall einer realen Lösung betrachtet werden?
2. Leiten Sie für eine ideal verdünnte Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes B in einem Lösungsmittel A das RAOULTSche Gesetz für das Lösungsmittel A auf kinetischem Wege her, wobei Sie als Ansatz nutzen, dass im dynamischen Verdampfungs-gleichgewicht Verdampfungs- und Kondensationsgeschwindigkeit gleich groß sind.
3. Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung sind eine unmittelbare Folge der Dampfdruckerniedrigung. Dies soll für die Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes, der im festen Lösungsmittel nicht löslich ist, im Folgenden am p, T -Phasendiagramm demonstriert werden.
 - a. Leiten Sie aus dem RAOULTSchen Gesetz für das Lösungsmittel in ideal verdünnten Lösungen die absolute und die relative Dampfdruckerniedrigung in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil des gelösten Stoffes her. Weshalb handelt es sich dabei um eine kolligative Eigenschaft?
 - b. Zeichnen Sie das p_A, T -Phasendiagramm (p_A : Partialdampfdruck des Lösungsmittels) für den Fall der Lösung und des reinen Lösungsmittels in ein und demselben Diagramm. Beschriften Sie auch alle Kurven eindeutig. Wieso resultiert aus dem Ergebnis aus Teilaufgabe a ein Auseinanderspreizen der Dampfdruckkurven bei steigenden Temperaturen?
 - c. Zeigen Sie anhand dieses p_A, T -Phasendiagramms, dass aus der Dampfdruckerniedrigung die Effekte Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung folgen.

4. Unter gewissen Annahmen, insbesondere dass die Lösung eines Nichtelektrolyten ideal verdünnt ist, gilt die VAN-'T-HOFFSche Gleichung für die Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung.
 - a. Formulieren Sie die Gleichung für beide Fälle. Erläutern Sie alle auftretenden Symbole und kommentieren Sie jeweils das Vorzeichen.
 - b. Wie kann man unter Annahme der Gültigkeit der VAN-'T-HOFFSchen Gleichung die Molmasse eines gelösten Stoffes ebullioskopisch bzw. kryoskopisch bestimmen?
 - c. Wie wirkt sich die Tatsache, dass ein (unbekannter) Teil der Einwaage des Lösungsmittels in der ebullioskopischen Messapparatur verdampft und im Dampfraum oder im Rückflusskühler verbleibt, auf die bestimmte Molmasse aus (d. h. ist die experimentell bestimmte Molmasse zu klein oder zu groß)?
 - d. Wie kann man ebullioskopisch bzw. kryoskopisch nachweisen, dass weißer Phosphor in CS_2 als Lösungsmittel in P_4 -Einheiten vorliegt?
 - e. Warum ist bei realen ebullioskopischen oder kryoskopischen Messungen eine Extrapolation der bestimmten Molmasse auf unendliche Verdünnung nötig?
5. In der VAN-'T-HOFFSchen Gleichung für die Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktserniedrigung tritt die ebullioskopische bzw. kryoskopische Konstante auf.
 - a. Was ist die anschauliche Bedeutung der Konstante?
 - b. Geben Sie die Gleichung zur Berechnung der Konstante an. Erläutern Sie sämtliche Formelzeichen. Hängt die Konstante vom gelösten Stoff ab? Hängt sie von der Natur des Lösungsmittels ab?
 - c. Begründen Sie durch Vergleich von ebullioskopischer und kryoskopischer Konstante, weshalb die Gefrierpunktserniedrigung oft stärker ausfällt als die Siedepunktserhöhung und die Kryoskopie gegenüber der Ebullioskopie daher in der Regel genauere Molmassenbestimmungen gestattet.
6. Ermitteln Sie, ob die Siedepunktserhöhung bei hohen oder bei niedrigen Drücken stärker ausfällt ($b = \text{const.}$). Gehen Sie dabei auf die folgenden beiden Weisen vor:
 - a. Betrachten Sie das p_A, T -Phasendiagramm (Aufgabe 3.b, insb. auch die Zusatzfrage).
 - b. Betrachten Sie die Formel für die ebullioskopische Konstante (Aufgabe 5.b). Erläutern Sie, wo die Druckabhängigkeit eingeht und wie sich das auf die Siedepunktserhöhung gemäß der VAN-'T-HOFFSchen Gleichung auswirkt.

7. Die folgende Abbildung zeigt die Osmolalität wässriger Lösungen des pharmazeutisch relevanten Süßstoffes Acesulfam-K ($\text{K}^+ \text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}^-$) in Abhängigkeit von der Molalität.



- Erläutern Sie den Unterschied zwischen Molalität und Osmolalität: Weshalb ist in der obigen Auftrung nicht $b_{\text{osm}} = b$ (schwarze gestrichelte Linie)? Weshalb ist auch nicht $b_{\text{osm}} = 2b$ (rote gepunktete Linie)? Weshalb wird die Abweichung von $b_{\text{osm}} = 2b$ mit zunehmender Molalität größer?
- Bestimmen Sie anhand der obigen Auftrung für jedes experimentelle b (schwarze quadratische Datenpunkte) den (molalen) osmotischen Koeffizienten ϕ und zeichnen Sie $\phi(b)$. Diskutieren Sie den Verlauf, insbesondere $\phi(b \rightarrow 0)$.
- Wie viel Gramm Acesulfam-K ($M = 201,24 \text{ g mol}^{-1}$) müssen in einem Kilogramm Wasser gelöst werden, wenn eine Acesulfam-Lösung hergestellt werden soll, die die gleiche Osmolalität wie isotonische Kochsalzlösung (9,463 g NaCl pro kg Wasser; osmotischer Koeffizient 0,9264; $M_{\text{NaCl}} = 58,44 \text{ g mol}^{-1}$) hat?

Die Seiten- und Kapitelangaben beziehen sich auf: Atkins, Peter W.; de Paula, Julio: Kurzlehrbuch Physikalische Chemie. 4., vollst. überarb. Aufl., Weinheim: WILEY-VCH, 2008. Konsultieren Sie auch die Unterlagen auf der Praktikumshomepage und Ihre Mitschriften.

Physikalisch-Chemisches Grundpraktikum für Pharmazeuten

Aufgaben P3 – Kolligative Eigenschaften: KURZLÖSUNG

- Ideal verdünnte Lösung
 - Die Teilchen B sind vollständig durch Lösungsmittelteilchen solvatisiert, daher sind direkte B-B-Wechselwirkungen vernachlässigbar.
 - Eine ideal verdünnte Lösung ist eine reale Lösung (keine ideale), die soweit verdünnt ist, dass experimentell keine Abweichungen von bestimmten Grenzzesetzen feststellbar ist, bspw. die Proportionalität der kolligativen Eigenschaften zur Stoffmenge des gelösten Stoffes.
- In ideal verdünnter Lösung ist die Verdampfungsgeschwindigkeit $v_V = k_V \cdot x_A$ und die Kondensationsgeschwindigkeit $v_K = k_K \cdot p_A$.

Im l/g-Gleichgewicht ist $v_V = v_K$, also $p_A = \frac{k_V}{k_K} \cdot x_A$.

Mit $p_A^* = p_A(x_A = 1) = \frac{k_V}{k_K} \cdot 1 = \frac{k_V}{k_K}$ folgt das RAOULTSche Gesetz $p_A = p_A^* \cdot x_A$.

- Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung & Gefrierpunkterniedrigung

- Absolute Dampfdruckerniedrigung:

$$\Delta p_A = p_A - p_A^{\text{RAOULT}} = p_A^* \cdot x_A - p_A^* \cdot 1 = p_A^*(x_A - 1) \stackrel{x_A + x_B = 1}{=} -p_A^* x_B$$

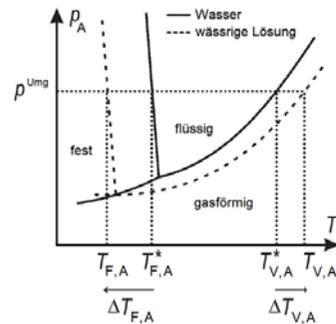
Relative Dampfdruckerniedrigung:

$$\frac{\Delta p_A}{p_A^*} = \frac{-p_A^* x_B}{p_A^*} = -x_B$$

Dampfdruckerniedrigung hängt nur von Anzahl der gelösten wirksamen Teilchen ab ($x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$), nicht von deren chemischer Natur, ist also eine kolligative Eigenschaft.

- Gestrichelte Kurven: rechts – Dampfdruckkurve im Falle der Lösung, links – Schmelzdruckkurve im Falle der Lösung; durchgezogene Kurven: rechts – Dampfdruckkurve im Falle des Reinstoffes, mittig – Schmelzdruckkurve im Falle des Reinstoffes, links – Sublimationsdruckkurve sowohl im Falle der Lösung als auch im Falle des Reinstoffes.

Abstand der Dampfdruckkurven ist Betrag der absoluten Dampfdruckerniedrigung, $p_A^* x_B$. Da p_A^* mit T steigt, spreizen die Dampfdruckkurven auseinander.



Wedler, Gerd / Freund, Hans-Joachim: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 6., vollst. überarb. u. akt. Aufl., Weinheim: Wiley-VCH, 2008. Bearbeitete Graphik.

- c. Absinken der Dampfdruckkurve bedeutet, dass der Dampfdruck, der dem Umgebungsdruck entspricht, erst bei höherem T erreicht wird: Siedepunktserhöhung.

Sublimationsdruckkurve bleibt am Platz (feste und Dampfphase: A^*), Schnittpunkt mit der Dampfdruckkurve (= Tripelpunkt) also bei niedrigerem T , also Schmelzdruckkurve zu niedrigerem T verschoben. Schmelzdruck, der dem Umgebungsdruck entspricht, bei niedrigeren T erreicht: Gefrierpunktniedrigung.

4. VAN-'T-HOFFSche Gleichung

- a. Für die Siedepunktserhöhung einer ideal verdünnten Lösung eines Nichtelektrolyten gilt $\Delta T_{V,A} = T_{V,A} - T_{V,A}^* = K_{e,A} \cdot b$, für die Gefrierpunktniedrigung $\Delta T_{F,A} = T_{F,A} - T_{F,A}^* = -K_{k,A} \cdot b$. Dabei ist $T_{V,A}$ die Siedetemperatur des Lösungsmittels im Falle der Lösung, $T_{V,A}^*$ die im Falle des Reinstoffes, $T_{F,A}$ die Gefriertemperatur des Lösungsmittels im Falle der Lösung, $T_{F,A}^*$ die im Falle des Reinstoffes, $K_{e,A}$ die ebullioskopische Konstante (des Lösungsmittels), $K_{k,A}$ die kryoskopische Konstante und b die Molalität der Lösung.

- b. Ebullioskopisch: Siedepunkt des reinen Lösungsmittels und verschieden konzentrierter (aber ausreichend verdünnter) Lösungen bestimmen, $\Delta T_{V,A} = K_{e,A} \cdot \frac{m_B}{m_A M_B} \rightarrow$ Auftragung $\Delta T_{V,A}$ vs. $\frac{m_B}{m_A}$, Steigung $m = \frac{K_{e,A}}{M_B}$, also $M_B = \frac{K_{e,A}}{m}$.

Kryoskopisch analog mit Gefrierpunkten, $\Delta T_{F,A}$ vs. $\frac{m_B}{m_A}$, $m = -\frac{K_{k,A}}{M_B}$, $M_B = -\frac{K_{k,A}}{m}$.

- c. $M_B = K_{e,A} \cdot \frac{m_B}{\Delta T_{V,A}} \cdot \frac{1}{m_A}$. Da ein Teil der eingewogenen Masse des Lösungsmittels verdunstet, ist der Stoff B in weniger Lösungsmittel gelöst, als zuvor durch Wägung bestimmt wurde. Es wird also mit einem zu großen m_A gerechnet, demnach wird ein zu kleines M_B berechnet.

- d. Wird wie in Teilaufgabe b die Molmasse der gelösten Stoffes bestimmt, ergibt sich ($\nu = 1, \phi = 1$) eine Molmasse von 124 g mol^{-1} , also das Vierfache der relativen Atommasse eines Phosphoratoms. Wenn die gelöste Spezies das Vierfache eines P-Atoms wiegt, ist die gelöste Spezies P_4 .
- e. Bei konzentrierteren Lösungen werden die Abweichungen vom Modell der ideal verdünnten Lösung stärker, die bestimmten Molmassen sind also zunehmend fehlerbehaftet. Daher werden die experimentell bestimmten Molmassen auf unendliche Verdünnung extrapoliert, um die „wahre“ Molmasse zu bestimmen.

5. Ebullioskopische und kryoskopische Konstante

- a. Der Zahlenwert der ebullioskopischen Konstante in K kg mol^{-1} ist gleich dem Zahlenwert der Siedepunktserhöhung in K , die durch 1 mol gelösten Stoff in 1 kg Lösungsmittel hervorgerufen wird, wenn die Lösung ideal verdünnt wäre. Analog für die kryoskopische Konstante und die betragsmäßige Gefrierpunktniedrigung.

- b. Ebullioskopische Konstante (des Lösungsmittels) $K_{e,A} = \frac{R(T_{V,A}^*)^2 M_A}{\Delta_V H_{A,m}^*}$,

$$\text{kryoskopische Konstante (des Lösungsmittels)} K_{k,A} = \frac{R(T_{F,A}^*)^2 M_A}{\Delta_F H_{A,m}^*}$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante, M_A die molare Masse des Lösungsmittels, $T_{V,A}^*$ bzw. $T_{F,A}^*$ die Siede- bzw. Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels beim betrachteten Druck und $\Delta_V H_{A,m}^*$ bzw. $\Delta_F H_{A,m}^*$ die molare Verdampfungs- bzw. Schmelzenthalpie des reinen Lösungsmittels beim betrachteten Druck (man vollziehe alle Indizes nach!).

Die Konstanten hängen nicht vom gelösten Stoff ab, wohl aber vom Lösungsmittel, und zwar auch von dessen chemischer Natur ($T_{\text{trs},A}^*$, $\Delta_{\text{trs},A} H_{A,m}^*$).

- c. Zwar ist $T_{F,A}^* < T_{V,A}^*$ (für Wasser bei Normaldruck: $\frac{(T_{F,A}^*)^2}{(T_{V,A}^*)^2} = 0,54$), aber in der Regel überwiegt deutlich, dass $\Delta_F H_{A,m}^* \ll \Delta_V H_{A,m}^*$ (für Wasser bei Normaldruck fast ein Faktor von 7: $\Delta_F H_{A,m}^* = 6,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_V H_{A,m}^* = 40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Daher ist in der Regel $K_{k,A} > K_{e,A}$ (für Wasser bei Normaldruck: $K_{k,A} = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$, $K_{e,A} = 0,51 \text{ K kg mol}^{-1}$) und somit bei gleichem b auch $|\Delta T_{F,A}| > |\Delta T_{V,A}|$.

6. Abhängigkeit der Siedepunktserhöhung vom Druck

- a. Das Aufspreizen der Dampfdruckkurven bedeutet, dass bei höheren Drücken der (horizontale) Abstand der Kurven größer ist, also ist die Siedepunktserhöhung bei höheren Drücken größer.

- b. Mit steigendem Umgebungsdruck steigt auch die Siedetemperatur $T_{V,A}^*$ (Dampfdruckkurve). Hingegen ist die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H_{A,m}^*$ bei höheren Siedetemperaturen niedriger. Da $T_{V,A}^*$ im Zähler von $K_{c,A}$ steht und $\Delta_v H_{A,m}^*$ im Nenner, wirkt beides in dieselbe Richtung, nämlich dass $K_{c,A}$ und damit auch die Siedepunkterhöhung bei höherem Drücken größer ist.

7. Osmolalität

- a. Die Molalität b ist lediglich eine nominale Molalität, zählt also nur ab, welche Stoffmenge an Teilchen in die Lösung eingebracht wird. Die Osmolalität b_{osm} ist hingegen die tatsächlich kolligativ wirksame Molalität: $b_{osm} = \nu \phi b$ (für einen einzelnen starken Elektrolyten, allgemein $b_{osm} = \phi \sum b_i$). Dies wird hier am Beispiel des Acesulfam-K verdeutlicht: Es ist schon deshalb nicht $b_{osm} = b$, weil das Salz Acesulfam-K im Kontakt mit Wasser in jeweils zwei Ionen (K^+ und $C_4H_4NO_4S^-$) dissoziiert, damit verdoppelt sich die Zahl der gelösten Teilchen, $\nu = 2$.

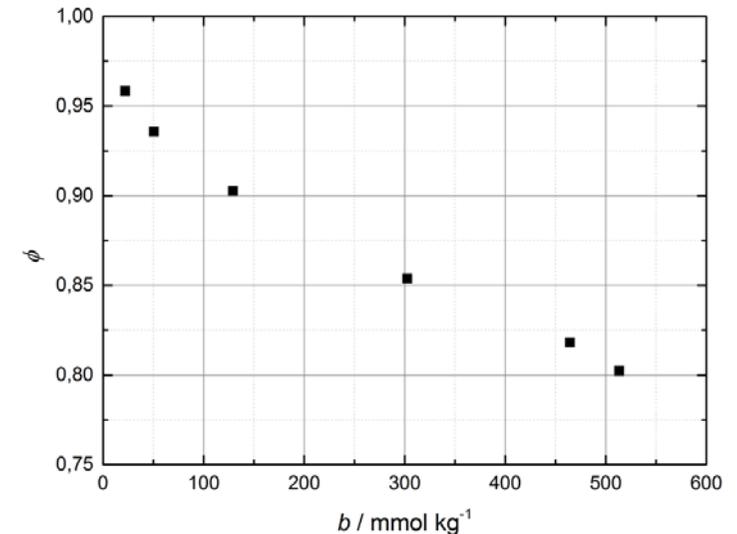
Während $b_{osm} \approx 2b$ für sehr verdünnte Lösungen noch recht gut erfüllt ist, wird die Abweichung davon für höhere Molalitäten sehr deutlich. Sie ist in den B-B-Wechselwirkungen begründet, die eine Abschwächung der kolligativen Wirksamkeit der gelösten Teilchen und damit eine Verringerung der Osmolalität zur Folge haben. Quantifiziert wird dies durch den osmotischen Koeffizienten ϕ . Da mit steigender Molalität die B-B-Wechselwirkungen zunehmen, weichen die tatsächlichen Osmolalitäten mit steigender Molalität immer weiter von $b_{osm} = 2b$ ab.

- b. $b_{osm} = \nu \phi b$, damit ist $\phi(b) = \frac{b_{osm}}{\nu b}$, mit $\nu = 2$. Werden also für jeden Punkt Molalität und zugehörige Osmolalität ausgelesen, kann für jeden Punkt der osmotische Koeffizient bei der jeweiligen Molalität bestimmt werden.

$b / \text{mmol kg}^{-1}$	21,88	50,56	129,25	302,59	464,23	513,35
$b_{osm} / \text{mOsmol kg}^{-1}$	41,94	94,62	233,33	516,67	789,68	823,66
$\phi(b)$	0,9583	0,9358	0,9026	0,8537	0,8182	0,8022

Für $b \rightarrow 0$ ist $\phi \rightarrow 1$. Das ist sinnvoll, da für $b \rightarrow 0$ die B-B-Wechselwirkungen verschwinden und der Zustand der ideal verdünnten Lösung erreicht wird. Dementsprechend muss der abschwächende Korrekturfaktor, der osmotische Koeffizient, gegen Eins gehen, damit er die Osmolalität für diese ideal verdünnte Lösung nicht beeinflusst (es bleibt dann nur noch der Effekt durch die Dissoziation, beschrieben durch $\nu = 2$).

Mit steigendem b nehmen die B-B-Wechselwirkungen und damit die Abschwächung der kolligativen Wirksamkeit der gelösten Teilchen zu, daher sinkt ϕ (bspw. bedeutet $\phi = 0,8$, dass 100 gelöste, wechselwirkende Teilchen nur so wirksam wie 80 einzelne Teilchen sind – ein kleineres ϕ bedeutet also eine stärkere Abschwächung).



- c. Zunächst wird die Osmolalität der (zum Blutplasma) isotonischen Kochsalzlösung berechnet:

$$\begin{aligned}
 b_{osm}(\text{isot. NaCl}) &= \nu(\text{NaCl}) \cdot \phi(\text{isot. NaCl}) \cdot b(\text{isot. NaCl}) \\
 &= \nu(\text{NaCl}) \cdot \phi(\text{isot. NaCl}) \cdot \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} \\
 &= 2 \cdot 0,9264 \cdot \frac{9,463 \text{ g}}{58,44 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 \text{ kg}} \\
 &= 0,300 \text{ Osmol kg}^{-1} \\
 &= 300 \text{ mOsmol kg}^{-1}
 \end{aligned}$$

(Dieser Wert ist in vielen physiologischen Anwendungen wichtig und wird in einigen Examina als bekannt vorausgesetzt.)

Anhand der gegebenen Auftragung der Osmolalität gegen die Molalität kann nun abgeschätzt werden, wie groß die Molalität einer Acesulfam-K-Lösung sein muss, damit sie ebenfalls eine Osmolalität von $300 \text{ mOsmol kg}^{-1}$ aufweist: $b(\text{isot. Acesulfam-K}) = 169 \text{ mmol kg}^{-1}$.

$$b(\text{isot. Acesulfam-K}) = \frac{m(\text{Acesulfam-K})}{M(\text{Acesulfam-K}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow m(\text{Acesulfam-K}) &= b(\text{isot. Acesulfam-K}) \cdot M(\text{Acesulfam-K}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \\
 &= 169 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1} \cdot 201,24 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 \text{ kg} \\
 &= 34,0 \text{ g}
 \end{aligned}$$