Cel ćwiczenia

Wyznaczenie ciepła rozpuszczania wybranych kwasów organicznych poprzez oznaczenie wpływu temperatury na ich rozpuszczalność w wodzie.

Zakres materiału

Termodynamiczny warunek równowagi chemicznej. Stałe równowagi chemicznej: K_a, K_c, K_p, K_x i związki między nimi. Zależność stałych równowagi od temperatury i ciśnienia (izoterma, izobara, izochora Van't Hoffa). Reguła przekory Le Chateliera i Brauna - określenie kierunku przebiegu reakcji chemicznej. Powinowactwo chemiczne. Roztwór nasycony. Diagramy rozpuszczalności (wykres i interpretacja). Wiązania wodorowe i wiązania van der Waalsa. Aktywność i współczynnik aktywności.

Wprowadzenie

Rozpuszczanie ciała stałego w cieczy jest procesem samorzutnym z racji spadku potencjału termodynamicznego układu. Można go rozdzielić na trzy procesy składowe: 1) niszczenie sieci krystalicznej, 2) solwatacja (w przypadku, gdy rozpuszczalnikiem jest woda – hydratacja) oderwanych elementów sieci krystalicznej i 3) dyfuzja solwatów w głąb fazy ciekłej, a rozpuszczalnika w kierunku fazy stałej.

1) Cząsteczki rozpuszczalnika wiążą się z jonami, atomami lub cząsteczkami fazy stałej na jej powierzchni, a czasami również wewnątrz sieci krystalicznej i tym samym osłabiają wiązania sieci krystalicznej powodując wyrywanie jej elementów ze swoich położeń w węzłach. Proces ten wymaga nakładu energii jest, więc endoenergetyczny.
2) Wyrwane z sieci krystalicznej cząsteczki, częściowo solwatowane, ulegają dalszej solwatacji w miarę przechodzenia do roztworu. Proces ten związany jest z tworzeniem się słabych oddziaływań typu wiązania wodorowe, wiązania van der Waalsa (oddziaływania elektrostatyczne takie jak dipol – dipol, dipol – jon). Proces solwatacji jest samorzutny i egzoenergetyczny.
3) Solwatowane cząsteczki fazy stałej dyfundują w głąb fazy ciekłej. Motorem napędowym tego procesu jest różnica stężeń substancji rozpuszczanej przy powierzchni ciała stałego i w głębi roztworu. Dyfuzja jest najwolniejszym spośród wymienionych etapów i tym samym jej szybkość limituje szybkość całego procesu rozpuszczania.

Proces rozpuszczania ciała stałego w cieczy można opisać równaniem:

$$\mathrm{A}_{(s)} \rightleftarrows \mathrm{A}_{(r)}$$

Wraz ze zwiększaniem się ilości rozpuszczonej substancji stałej $A_{(r)}$ prędkość tego procesu maleje na rzecz procesu odwrotnego, czyli wbudowywania się w sieć krystaliczną ciała stałego $A_{(s)}$ cząsteczek z roztworu. W momencie zrównania się szybkości obu procesów dochodzimy do stanu równowagi pomiędzy roztworem, a ciałem stałym pozostającym w kontakcie z fazą ciekłą, w którym potencjał termodynamiczny składnika rozpuszczanego jest taki sam w fazie stałej i ciekłej. Taki roztwór nazywamy roztworem nasyconym, a stan układu możemy opisać stałą równowagi:

$$K = \frac{a_{A_{(r)}}}{a_{A_{(s)}}}$$

gdzie:

K – stała równowagi procesu rozpuszczania,
$a_{A_{(r)}}$ – aktywność substancji rozpuszczonej A w roztworze nasyconym,
$a_{A_{(s)}}$ – aktywność tej substancji w ciele stałym.

Jako stan standardowy przyjmuję się czystą substancję A w temperaturze i przy ciśnieniu takim jak w doświadczeniu w związku, z czym aktywność ciała stałego $a_{A_{(s)}}$ jest równa jedności, zaś aktywność rozpuszczonej substancji A wyraża się wzorem:

$$a_{A_{(r)}} = \gamma \times b_A$$

gdzie:

γ – współczynnik aktywności substancji A w roztworze nasyconym,
b_A – molalność substancji rozpuszczonej A w roztworze nasyconym,

Podstawiając powyższe wyrażenie do wzoru na stałą równowagi otrzymujemy równanie:

$$K = \gamma \times b_A$$

które wstawiamy do wzoru na izobarę Van't Hoffa opisującą zależność stałej równowagi od temperatury:

$$\left(\frac{d \ln K}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

gdzie dla rozważanego procesu rozpuszczania:

ΔH – zmiana entalpi rozpuszczania, czyli różniczkowe ciepło rozpuszczania w stanie nasyconym.

Po podstawieniu otrzymujemy następujące wyrażenie:

$$\left(\frac{d \ln(\gamma \times b_A)}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \Rightarrow \left(\frac{d \ln \gamma}{dT} + \frac{d \ln b_A}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

które możemy przekształcić do następującej postaci:

$$\left(\frac{d \ln \gamma}{d \ln b_A} \times \frac{d \ln b_A}{dT} + \frac{d \ln b_A}{d \ln b_A} \times \frac{d \ln b_A}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \Rightarrow \left[\left(\frac{d \ln \gamma}{d \ln b_A}\right)_p + 1\right]\left(\frac{d \ln b_A}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Jeśli współczynnik aktywności γ zmienia się w zaniedbywalnym stopniu w sąsiedztwie stanu nasyconego wyrażenie w nawiasie kwadratowym przyjmuje wartość jeden w związku, z czym otrzymujemy końcowe wyrażenie:

$$\left(\frac{d \ln b_A}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Całka nieoznaczona z powyższego wyrażenia, przy założeniu stałości zmiany entalpi rozpuszczania w rozważanym zakresie temperatur przyjmuje postać:

$$\int d \ln b_A = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{1}{T^2} dT \Rightarrow \mathbf{\ln b_A} = -\frac{\Delta H}{R}\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{T}} + const$$

Ostatnie równanie ma postać równania linii prostej $\boldsymbol{y} = \alpha \boldsymbol{x} + \beta$ w związku, z czym po przedstawieniu wyników pomiaru rozpuszczalności w różnych temperaturach, jako funkcji odwrotności temperatury $\ln b_A = f\left(\frac{1}{T}\right)$ otrzymamy linię prostą. Współczynnik kierunkowy (α) równania prostej dopasowanej do punktów metodą najmniejszych kwadratów jest równy:

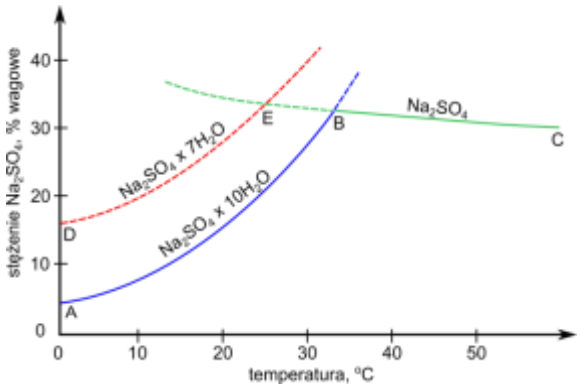
$$\alpha = -\frac{\Delta H}{R}$$

Z ostatniego równania można wyliczyć poszukiwane ciepło rozpuszczania dla roztworu nasyconego.

Efekt energetyczny procesu rozpuszczania (ciepło rozpuszczania, ΔH) jest wypadkową efektów energetycznych procesów składowych. Z racji przeciwnego charakteru etapu 1 i 2 cały proces może być 1) endoenergetyczny (częstszy przypadek), co oznacza, że podczas rozpuszczania układ pochłania ciepło i roztwór się ochładza lub 2) egzoenergetyczny, co oznacza, że podczas rozpuszczania wydziela się ciepło i roztwór się ogrzewa. Zgodnie

z regułą Le Chateliera i Brauna w pierwszym przypadku stężenie roztworu nasyconego (rozpuszczalność) rośnie wraz ze wzrostem temperatury, w drugim maleje (przykładem jest proces rozpuszczania niektórych związków litu, sodu i wapnia). W zależności, z którym przypadkiem mamy do czynienia wyznaczona zależność $\ln b_A = f\left(\frac{1}{T}\right)$ będzie 1) funkcją malejącą o ujemnym współczynniku kierunkowym ($\alpha < 0$) lub 2) funkcją rosnącą o dodatnim współczynniku kierunkowym ($\alpha > 0$).

Wpływ temperatury na rozpuszczalność przedstawia się na diagramach rozpuszczalności obrazujących stężenie roztworu nasyconego w różnych temperaturach. Przedstawione krzywe (Rysunek 1) odpowiadają stężeniom w procentach wagowych powstających roztworów nasyconych. W zależności od temperatury i kierunku jej zmiany faza stała pozostająca w równowadze z cieczą może mieć inny skład.



Rysunek 1 Diagram rozpuszczalności siarczanu sodu w wodzie (warunki izobaryczna).

Krzywa AB obrazuje równowagę pomiędzy $Na_2SO_4\ x\ 10H_2O_{(s)}$ a roztworem $Na_2SO_{4(rozp)}$. Rozpuszczanie soli dziesięciowodnej jest procesem endoenergetycznym, dlatego ze wzrostem temperatury wzrasta rozpuszczalność tego hydratu. W temperaturze 32,38 °C hydrat ulega przemianie w sól bezwodną. W tej temperaturze w stanie równowagi pozostają dwa ciała stałe ($Na_2SO_4\ x\ 10H_2O_{(s)}$, $Na_2SO_{4(s)}$) i roztwór nasycony ($Na_2SO_{4(rozp)}$). Przy dalszym zwiększaniu temperatury (krzywa BC) w równowadze z roztworem nasyconym pozostaje tylko sól bezwodna, której rozpuszczalność powili spada, co świadczy o egzotermicznym charakterze procesu. Proces ochładzania nasyconego roztworu opisują krzywe CB i BA. Możliwy jest również odmienny przebieg który obrazują krzywe CBE i ED. Gdy ochładzanie jest prowadzone bardzo powoli po osiągnięciu punktu B nie następuję przemiana soli bezwodnej w sól dziesięciowodną tylko nadal rozpuszczalność $Na_2SO_{4(s)}$ powoli rośnie aż do osiągnięcia temperatury 24,4 °C kiedy to następuje przemiana soli bezwodnej w sól siedmiowodną. Punkt E jest punktem potrójnym. Dalsze ochładzanie powoduje zmniejszenie rozpuszczalności $Na_2SO_4\ x\ 7H_2O_{(s)}$ zgodnie z krzywą ED. Tak więc rozpuszczanie soli siedmiowodnej jest procesem endoenergetycznym. Obie sole ($Na_2SO_4\ x\ 7H_2O_{(s)}$ i $Na_2SO_{4(s)}$) poniżej temperatury 32,38 °C mają wyższą rozpuszczalność niż sól dziesięciowodna. Ich nasycone roztwory są przesycone względem soli dziesięciowodnej są tym samym stanami metatrwałymi.

Sprzęt, szkło i odczynniki

Ilość niezbędnego sprzętu, szkła jak również ilość, rodzaj i stężenia potrzebnych odczynników zależna jest od ilości osób w zespole, zadanych przez prowadzącego ćwiczenie parametrów. Poniższa lista ma jedynie charakter orientacyjny. W nawiasach podano parametry sprzętu dla proponowanych układów.

1) Mieszadło magnetyczne z grzaniem i czujnikiem temperatury.
2) Naciągaczki (25 ml).
3) Wata do sporządzenia filtrów do pipet.
4) Mieszalniki.
5) Tryskawki z wodą destylowaną.
6) Zlewki do sporządzenia roztworów nasyconych (100 ml dla 3 osób).
7) Pipety (5 ml).

8) Kolby stożkowe do miareczkowania (100 ml).
9) Biurety (50 ml).
10) Słabo rozpuszczalne kwasy organiczne (kwas benzoesowy, kwas salicylowy).
11) Fenoloftaleina – 10% roztwór alkoholowy.
12) Wodorotlenek sodu przygotowany z fiksanalu (0,01 mol/l).

Wykonanie

Aby możliwe było opracowanie wyników i wyznaczenie ciepła rozpuszczania zespół musi wykonać pomiary, dla co najmniej 3 różnych temperatur dla danego kwasu. W poniższym opisie, w nawiasach, podane są ilości potrzebne do oznaczenia rozpuszczalności dla trzech temperatur. Proponowane zakresy temperatur to: 45, 40, 35, 30 ,25 lub 45, 42, 39, 36, 33, 30, 27. W przypadku zespołów składających się z mniej niż trzech osób każdy musi wykonać pomiary dla dwóch lub trzech temperatur.

1) Przygotować roztwór nasycony wybranego kwasu organicznego w wodzie destylowanej (około 50 ml) w temperaturze 55 °C. W tym celu należy:
   a. w zlewce odważyć odpowiednią masę wybranego kwasu (około 0,55 g kwasu benzoesowego lub 0,38 g kwasu salicylowego),
   b. wlać wodę destylowaną (50 ml),
   c. włożyć mieszalnik,
   d. ogrzać do temperatury 55 °C cały czas mieszając. W tym celu po ustawieniu zlewki na środku płyty grzewczej mieszadła i umieszczeniu w roztworze końcówki czujnika temperatury należy uruchomić mieszadło (włącznik na prawym boku mieszadła). Ustawić temperaturę płyty na 100 °C (pokrętło po lewej stronie) i obroty (pokrętło po prawej stronie) na taką wartość by mieszanina była intensywnie mieszana, ale niewychlapywana na zewnątrz oraz ustawić temperaturę docelową za pomocą strzałek na panelu czujnika.
2) Cały czas mieszając ochłodzić mieszaninę do najwyższej wybranej temperatury przestawiając mieszadło na odpowiednią wartość temperatury za pomocą strzałek na obudowie czujnika. Aby przyspieszyć proces można wyłączyć mieszadło, za pomocą suszarki ochłodzić jego płytę grzewczą, ponownie ustawić zlewkę na płycie (jak opisano w podpunkcie d punktu 1) i ustawić właściwą temperaturę płyty, czujnika oraz prędkość obrotów.
3) Po ustabilizowaniu się temperatury do dwóch zważonych i opisanych kolbek stożkowych pobrać dwie próbki roztworu do miareczkowania (5 ml) za pomocą pipety z filtrem z waty na końcu. UWAGA! Do pipety nie mogą dostać się kryształki kwasu. Zaraz po pobraniu roztworu pipetę należy dokładnie wypłukać wodą destylowaną.
4) Zważyć kolbki z pobranymi próbkami kwasu.
5) Powtarzając czynności opisane w punktach 2-4 pobrać próbki nasyconego roztworu w kolejnych temperaturach.
6) Do pobranych próbek dodać wodę destylowaną w ilości równej objętości pobranej próbki (5 ml), dodać 4 krople fenoloftaleiny i miareczkować roztworem zasady sodowej o odpowiednim stężeniu (dla obu kwasów 0,01 mol/l) do trwałej zmiany barwy cały czas intensywnie mieszając. UWAGA! W trakcie miareczkowania roztwór będzie stygł, co może powodować wytrącanie się kryształków kwasu. W marę dodawania titranta będą one ulegać rozpuszczeniu. Aby poprawnie określić koniec miareczkowania należy:
   a. po zmianie barwy roztworu upewnić się, że ciecz jest klarowna i odczekać około dwóch minut,
   b. jeśli po tym czasie zabarwienie nie zniknie wynik uznać za ostateczny,
   c. w przeciwnym przypadku kontynuować miareczkowanie do zmiany barwy i ponownie pozostawić na dwie minuty.
   d. W razie konieczności powtarzać czynności opisane w punktach a –c do skutku.
7) Po zakończeniu ćwiczenia niewykorzystane roztwory kwasów i titranta zlać do odpowiednich pojemników. Pozostałości po miareczkowaniu wylać do zlewu. Biurety pozostawić otwarte. Szkło umyć detergentem.

Opracowanie wyników

Sprawozdanie należy przygotować zgodnie z obowiązującym schematem. W części dotyczącej opracowania wyników należy zawrzeć następujące elementy.

1) Wyniki pomiarów i obliczone wielkości należy zestawić w formie analogicznej do przedstawionej w tabeli poniżej (Tabela 1).
   a. Liczbę moli kwasu w pobranej próbce należy obliczyć na podstawie wyniku miareczkowania, biorąc pod uwagę stechiometrię reakcji, stężenie titranta i objętość próbki kwasu.
   b. Masę rozpuszczalnika należy obliczyć jako różnicę pomiędzy masą miareczkowanej próbki a masą zawartego w niej kwasu wyliczoną na podstawie liczby moli kwasu i jego masy molowej.
   c. Molalność nasyconego roztworu kwasu należy obliczyć z liczby moli kwasu przypadającej na wyznaczoną masę rozpuszczalnika.

Tabela 1 Zestawienie wyników pomiarów i obliczeń.

temp, °C	T, K	m_{kolbki}, g	$m_{kolbki + roztw.}$, g	$m_{roztw.}$, g	V_{NaOH}, ml	C_{NaOH}, mol/l	n_{NaOH}, mol	m_{kwasu}, g	m_{rozp}, g	b_{kwasu}, mol/kg rozp.	1/T, 1/K	ln(b), --

2) Wyznaczyć równanie linii prostej odpowiadającej punktom doświadczalnym zależności $\ln b_A = f\left(\frac{1}{T}\right)$.
   a. Przygotować wykres $\ln b_A = f\left(\frac{1}{T}\right)$.
   b. Korzystając z metody najmniejszych kwadratów (w wielu programach określanej jako regresja liniowa) wyznaczyć równanie dopasowanej do punktów prostą. Na wykresie poza równaniem i prostą musi zostać podany współczynnik korelacji R^2.
3) Obliczyć ciepło molowe rozpuszczania kwasu w wodzie dla układu nasyconego.
   a. Wykorzystując równanie dopasowanej prostej i wzór $\alpha = -\frac{\Delta H}{R}$ obliczyć wartość ΔH.
4) Na wykresie $b_A = f(T)$ przedstawić zależność rozpuszczalności badanego kwasu od temperatury.

Wszystkie obliczone wartości muszą posiadać wyprowadzenie jednostki. Dotyczy to również równania dopasowanej prostej w którym należy określić jednostki α i β. Opis osi wykresów również musi zawierać informacje o jednostkach.

Bibliografia

Podczas przygotowywania niemniejszej instrukcji wykorzystano poniższe materiały źródłowe.

1) Wanda Kramarz, Julian Szopiński, Andrzej Włodarczyk; Przykłady obliczeń oraz ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej; Politechnika Krakowska; Kraków; 1977; strony249-251
2) Witold Tomassi, Helena Jankowska; Chemia fizyczna; WNT; Warszawa; 1973; strony 151-153
3) Adam Bielański; Chemia ogólna i nieorganiczna; PWN; Warszawa; 1976; strony 198-200