

Waldemar Nowicki

WYZNACZANIE MASY MOŁOWEJ METODĄ KRIOSKOPOWĄ

Zagadnienia: I i II zasada termodynamiki. Roztwory doskonałe i odstępstwa od doskonałości. Aktywność, współczynnik aktywności, współczynnik osmotyczny. Równanie Gibbsa-Duhema (wyprowadzenie). Prawo Raoult'a (wyprowadzenie). Równanie Clausiusa-Clapeyrona (wyprowadzenie). Właściwości koligatywne. Równanie krioskopowe (wyprowadzenie). Mieszaniny oziebiające.

Właściwości ciekłych roztworów, które zależą nie od charakteru cząsteczek lecz od ich liczby w roztworze, nazywamy właściwościami koligatywnymi. Przykładem właściwości koligatywnej jest obniżenie prężności pary rozpuszczalnika na skutek rozpuszczenia w nim pewnej ilości dowolnej substancji. Obecność substancji rozpuszczonej obniża potencjał chemiczny rozpuszczalnika. Jeśli substancja rozpuszczona nie jest lotna oraz nie tworzy roztworów stałych z rozpuszczalnikiem, wówczas obniża ona potencjał chemiczny rozpuszczalnika jedynie w fazie ciekłej. W tak dobranym układzie skutkiem obniżenia potencjału chemicznego rozpuszczalnika jest zmniejszenie jego prężności pary, a co za tym idzie obniżenie temperatury krzepnięcia i podwyższenie temperatury wrzenia. Oba wspomniane zjawiska są również manifestacją właściwości koligatywnych układu.

Należy w tym miejscu zauważyć, że obniżenie potencjału chemicznego rozpuszczalnika nie jest jedynie wynikiem oddziaływań pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej, gdyż obniżenie temperatury krzepnięcia obserwuje się również w roztworach idealnych (tzn. gdy wartość entalpii mieszania wynosi zero). Oznacza to, że decydujący wpływ na temperaturę krzepnięcia ma zmiana entropii układu podczas przemiany fazowej.

Przejście fazowe zachodzi samorzutnie, jeżeli maleje entalpia swobodna układu, tzn. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. W temperaturze krzepnięcia ustala się równowaga pomiędzy fazą stałą i ciekłą. Oznacza to, że procesy topnienia i

krzepnięcia przebiegają z taką samą szybkością, a $\Delta G = 0$. Rozważmy z osobna proces topnienia przebiegający w układzie jednoskładnikowym. Topnienie zachodzi na skutek tendencji układu do znalezienia się w stanie o jak najwyższej entropii: uporządkowana budowa ciała stałego zostaje zastąpiona chaotyczną strukturą cieczy. Wiąże się to z koniecznością pokonania sił międzycząsteczkowych w ciele stałym oraz nadania cząsteczkom pewnej dodatkowej energii kinetycznej ruchu postępowego i obrotowego. Układ pochłania zatem ciepło z otoczenia, a jego entalpia rośnie. Mamy tu więc swoistą równowagę pomiędzy efektem entalpowym ΔH , przeciwstawiającym się topnieniu i sprzyjającym krzepnięciu, oraz efektem entropowym ($-T\Delta S$), sprzyjającym topnieniu.

Rozważmy z kolei proces topnienia zachodzący w układzie, w którym składniki nie tworzą roztworów stałych a roztwór ciekły ma właściwości zbliżone do roztworu idealnego. Entropia fazy stałej nie zależy tutaj od obecności substancji rozpuszczonej w roztworze. Natomiast entropia rozpuszczalnika, odpowiadająca nieuporządkowaniu jego cząsteczek, wzrasta po rozpuszczeniu w nim substancji. Im wyższe stężenie substancji rozpuszczonej tym większa jest wartość ΔS przemiany fazowej, a zatem już przy niższej temperaturze człon entropowy $-T\Delta S$ jest w stanie zrównoważyć człon entalpowy ΔH . W konsekwencji temperatura przejścia fazowego topnienie/krzepnięcie maleje wraz ze wzrostem stężenia roztworu.

Ilościowo zjawisko obniżenia temperatury krzepnięcia roztworu ujmuje tzw. wzór krioskopowy, podający zależność pomiędzy obniżeniem temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika ΔT a stężeniem substancji rozpuszczonej x_2 wyrażonym ułamkiem molowym:

$$\Delta T = K_k \varphi_1 x_2 v_2 \quad (1)$$

gdzie K_k - stała krioskopowa (charakterystyczna dla danego rozpuszczalnika), φ_1 - współczynnik osmotyczny Bjerruma dla rozpuszczalnika. Jeżeli substancja rozpuszczona jest elektrolitem, we wzorze krioskopowym występuje dodatkowo liczba jonów, na jaką dysocjuje jej cząsteczka v_2 . Wzór (1) jest poprawny przy założeniu, że dysocjacja przebiega całkowicie. Proporcjonalność pomiędzy liczbą jonów a obniżeniem temperatury krzepnięcia wynika z faktu, że dyskutowane zjawisko zależy od właściwości koligatywnych układu.

Dla roztworów rozcieńczonych, których właściwości nie odbiegają zbyt wiele od właściwości roztworów doskonałych, można założyć, że wartość współczynnika osmotycznego jest bliska jedności. Jeśli ponadto rozważamy

właściwości roztworu substancji niejonowej równanie (1) można sprowadzić do postaci:¹

$$\Delta T = K_k x_2 \quad (2)$$

Wykonanie ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie masy molowej wybranej substancji metodą krioskopową.

Czynności rozpoczynamy od włączenia do sieci regulatora temperatury 650H (Unipan) i miliwoltomierza (jest to podyktowane koniecznością ustabilizowania się temperatury wewnętrznego termostatu przyrządu, w którym znajdują się rezystory mostka pomiarowego). Pomiary możemy rozpocząć około 1 godz. po włączeniu aparatury. Sprawdzamy położenia pokręteł na płycie czołowej przyrządu. Wskazane jest, aby były one następujące: zakres miernika ± 1 , INTEGRAL TIME 0, OFF, DERIVATIVE TIME 0, 0, GAIN $2.5 \cdot 10^3$, TEMPERATURE SET 000, rodzaj pracy miliwoltomierza „mV”.

W probówce przygotowujemy naważkę pewnej ilości rozpuszczalnika (około 10 cm³) a następnie, po wykonaniu tarowania, naważamy do tej samej probówki około 1 g substancji badanej. Skłócamy zawartość probówki, aż do całkowitego rozpuszczenia substancji badanej. W ten sposób przygotowujemy serię próbek według wskazań prowadzącego ćwiczenie. Jedną z probówek napełniamy wodą destylowaną.

Przygotowujemy mieszaninę chłodzącą z lodu i chlorku sodowego. Mierzmy temperaturę mieszaniny chłodzącej i w razie potrzeby

¹) Korzystając nadal z założenia, że rozważany roztwór jest rozcieńczony, tzn. zakładając, że $x_2 = n_2 / n_1$, gdzie n_1 i n_2 oznaczają liczby moli rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej w roztworze, równanie (2) można zapisać w postaci:

$$\Delta T = \frac{K_k}{n_1} n_2 = \frac{K M_1}{m_1} n_2$$

gdzie m_1 i M_1 oznaczają odpowiednio masę i masę molową rozpuszczalnika. Jeśli założyć dodatkowo, że $m_1 = 1$ kg mamy

$$\Delta T = K'_k m_r$$

gdzie m_r - molalność roztworu. Stała krioskopowa K'_k przyjmuje wymiar [K mol⁻¹ kg].

regulujemy ją wprowadzając porcje lodu i chlorku sodowego lub wody tak, aby zawierała się ona w przedziale od $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ do przewidywanej temperatury krzepnięcia próbek (zbyt niska temperatura utrudnia ustalenie się równowagi we wnętrzu probówki).

Pomiary przeprowadzamy następująco: probówkę z badaną cieczą umieszczamy w statywie, wprowadzamy do niej czujnik temperatury wraz ze spiralnym mieszadłem. Probówkę umieszczamy w zlewce z mieszaniną chłodzącą (poziom badanej cieczy nie powinien być wyższy od poziomu mieszaniny chłodzącej, czujnik musi być zanurzony całkowicie). Intensywnie mieszając zawartość zlewki i probówki obserwujemy wskazania miliwoltomierza (przykładową zależność pomiędzy czasem chłodzenia, a temperaturą próbki przedstawiono na rys. 1). Po osiągnięciu przez próbkę temperatury około $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ wskazania miliwoltomierza stają się proporcjonalne do temperatury próbki. Zmniejszają się one w miarę dalszego chłodzenia próbki, potem gwałtownie wzrastają (uzyskuje się efekt przechłodzenia, a następnie ustala się równowaga pomiędzy fazą ciekłą i stałą). Po ustaleniu się wskazań miliwoltomierza (dla roztworów odcinek plateau krzywej jest bardzo krótki – należy zapamiętać najwyższe wskazanie!) należy zapisać uzyskaną wartość. Probkę należy ogrzać, aż do stopienia zawartego w niej lodu (próba wcześniejszego wyjęcia czujnika grozi jego uszkodzeniem). Pomiar należy powtórzyć trzykrotnie dla każdej próbki.

Obliczenia

Regulator temperatury 650H, jak i klasycznie stosowany w pomiarach krioskopowych termometr Beckmanna, podają względne wyniki pomiarów. Jeśli potrzebne są bezwzględne wartości temperatury krzepnięcia, uzyskane wskazania należy przeliczyć biorąc pod uwagę wyniki uzyskane dla układu wzorcowego (czystego rozpuszczalnika). Dla przytoczonych powyżej nastaw przyrządów układu pomiarowego stosowanego w ćwiczeniu, bezwzględną wartość temperatury krzepnięcia badanego roztworu uzyskuje się ze wzoru:

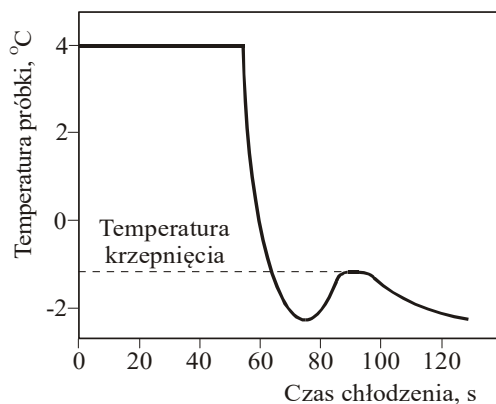
$$T_k = 4(A_p - A_{\text{H}_2\text{O}}) + 273,16 \quad (3)$$

gdzie A_p , $A_{\text{H}_2\text{O}}$ – wskazanie miliwoltomierza dla próbki badanej oraz dla próbki zawierającej czystą wodę [V], T_k – temperatura krzepnięcia próbki [K].

W wyniku prostego przekształcenia równania (2) korzystając z definicji ułamka molowego uzyskujemy wzór na masę molową substancji badanej:

$$M_2 = \left(\frac{K_k}{\Delta T} - 1 \right) M_1 \frac{m_2}{m_1} \quad (4)$$

gdzie m oznacza naważkę substancji, M masę molową (indeksy 1 i 2 odnoszą się odpowiednio do rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej). Wartość stałej krioskopowej dla wody wynosi 103,1 K.¹



Rys. 1. Krzywa chłodzenia próbki

Dla każdej ze zbadanych substancji szacujemy przedział ufności zmierzonej masy molowej. Uzyskane wyniki zestawiamy w tabeli:

m_1	m_2	A	ΔT	M_2	$\overline{M}_2$
-	-				
.....					

¹⁾ Wartości stałych krioskopowych dla innych rozpuszczalników: benzen 65,54 K, cykloheksan 240,0 K, kamfora 261,4 K, czterobromometan 262,6 K.