

6. gyakorlat (∞)

OLDHATÓSÁG HŐMÉRSÉKLETFÜGGÉSÉNEK VIZSGÁLATA

A gyakorlat célja egyrészt bemutatni, hogy az oldhatóság jelentősen változhat a hőmérséklet függvényében, másrészt meghatározni az oldás termodinamikai adatait (vagyis a moláris oldási entalpiát és entrópiát) egy szilárd anyag oldhatóságának több hőmérsékleten történő meghatározásával.

6.1. Bevezetés

Ha egy adott hőmérsékleten valamely szilárd anyag a saját telített oldatával érintkezik, akkor ebben a heterogén rendszerben előbb-utóbb termodinamikai egyensúly áll be. Ebben az állapotban a szilárd anyag oldódásának sebessége megegyezik a telített oldatból történő kiválás sebességével, amit a termodinamikában a kémiai potenciálok (μ) egyenlősége fejez ki:

$$\mu_{\text{szilárd anyag}} = \mu_{\text{oldott anyag}} \quad (6.1)$$

Ideális, híg oldatban az oldott anyag kémiai potenciálja kifejezhető a móltört függvényeként:

$$\mu_{\text{oldott anyag}} = \mu^{\ominus} + R \cdot T \cdot \ln x, \quad (6.2)$$

ahol T az abszolút hőmérséklet, R a gázállandó, x az oldott anyag móltörtje és μ^{\ominus} az oldott anyag standard kémiai potenciálja, amely akkor egyenlő az oldott anyag kémiai potenciáljával, ha $x=1$. Ez azt a valóságban nem létező, hipotetikus állapotot jelenti, amikor az oldott anyag úgy van oldott állapotban, hogy nincs is jelen oldószer. μ^{\ominus} számértéke ennek az állapotnak a kémiai potenciálját adja meg.

A (6.2) egyenlet akkor is igaz, ha a híg oldat egyben telített is, így a kismértékben oldódó anyagok esetén a (6.1) és a (6.2) egyenletek összevonásából az

$$\ln x_{\text{telített}} = \frac{\mu_{\text{szilárd anyag}} - \mu^{\ominus}}{R \cdot T} = -\frac{1}{R} \cdot \left(\frac{\mu^{\ominus}}{T} - \frac{\mu_{\text{szilárd anyag}}}{T} \right) \quad (6.3)$$

összefüggés adódik, ahol $\ln x_{\text{telített}}$ az oldott anyag móltörtje adott hőmérsékleten telített oldatban.

A (6.3) egyenlet az alapja a moláris oldási entalpia (továbbiakban oldáshő) meghatározásának. Ezt azonban még át kell alakítanunk, hogy kísérleti adatok értékelésére alkalmas legyen. Ehhez először a $\frac{\mu}{T}$ kifejezést alakítjuk át a következő megfontolások segítségével:

– A szabadentalpia definiáló egyenletét ($G = H - T \cdot S$, ahol H az entalpia és S az entrópia) felhasználva:

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S. \quad (6.4)$$

– A kémiai potenciál nem más, mint parciális moláris szabadentalpia, vagyis a szabadentalpia adott anyag anyagmennyisége szerinti parciális deriváltja:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad (i \neq j),$$

ahol μ_i és n_i az i -edik anyag kémiai potenciálja, illetve anyagmennyisége, valamint p a nyomás. Ezen összefüggés alapján a (6.4) egyenlet parciális moláris mennyiségekkel is felírható, ha azt differenciáljuk n_i szerint:

$$\frac{\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}}{T} = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}}{T} - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad (i \neq j), \text{ így}$$

$$\frac{\mu_i}{T} = \frac{H_i}{T} - S_i, \quad (6.5)$$

ahol H_i a parciális moláris entalpia és S_i a parciális moláris entrópia az i -edik anyagra vonatkoztatva. Ezt behelyettesítve a (6.3) egyenletbe az

$$\ln x_{\text{telített}} = - \left(\frac{H_i^{\ominus} - H_{i, \text{szilárd anyag}}}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} + \frac{S_i^{\ominus} - S_{i, \text{szilárd anyag}}}{R} \quad (6.6)$$

összefüggést kapjuk. Ebben parciális moláris termodinamikai adatok szerepelnek, amelyek számértéke lehet összetétel-függő is az anyagmennyiség szerinti deriválás miatt. Azonban a μ^{\ominus} -ra tett korábbi megfontoláshoz hasonlóan belátható, hogy H_i és S_i egy mol „oldószer nélküli” oldott anyag entalpiája és entrópiája, hiszen az $x=1$ móltört értékhez tartoznak. A szilárd anyagra vonatkozó termodinamikai adatok értelemszerűen nem lehetnek összetétel-függőek, hiszen egykomponensű rendszerre vonatkoznak. Emiatt a H_i és S_i parciális moláris mennyiségeket tekintetjük egyszerűen moláris mennyiségeknek.

Ezek után könnyen belátható, hogy a $(H_i^{\ominus} - H_{i, \text{szilárd anyag}})$ kifejezés az egy mol oldott anyag és az egy mol szilárd anyag entalpiájának a különbsége, ami nem más, mint a moláris oldási entalpia:

$$\Delta H_{\text{oldás}} = H_i^{\ominus} - H_{i, \text{szilárd anyag}},$$

valamint azonos megfontolások alapján a moláris oldási entrópia:

$$\Delta S_{\text{oldás}} = S_i^{\ominus} - S_{i, \text{szilárd anyag}}.$$

Ezeket behelyettesítve a (6.6) összefüggésbe az

$$\ln x_{\text{telített}} = - \frac{\Delta H_{\text{oldás}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{\text{oldás}}}{R} \quad (6.7)$$

egyenlethez jutunk. Ennek alapján, ha az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázoljuk a telített oldat móltörtjének természetes alapú logaritmusát,

akkor egy egyenest kapunk, amelynek meredekségéből a moláris oldási entalpia, tengelymetszetéből pedig a moláris oldási entrópia számolható.

Meg kell jegyezni, hogy a (6.7) egyenlet által definiált $\ln x_{\text{telített}}$ vs. $\frac{1}{T}$ összefüggés csak akkor ad egyenest, ha a vizsgált hőmérséklettartományban az oldáshő és az oldási entrópia értéke független a hőmérséklettől. Tapasztalatok szerint ez kis hőmérsékletváltozás esetén (néhányszor 10 fok) a kísérleti hibákon belül igaz, amit a következő megfontolással is be lehet látni:

- Az oldást követő hőváltozás lényegében a rácsenergia és a szolvatációs energia különbsége. A hőmérséklet növekedésével a rács szétszakításához egyre kevesebb energia kell, viszont a szolvatáció is kisebb mértékű energianyereséget jelent. Emiatt a két folyamatot követő entalpiaváltozás eredője általában sokkal kisebb mértékben függ a hőmérséklettől, mint a két entalpiaváltozás önmagában.
- Az oldást követő entrópiaváltozás is alapvetően két folyamat eredménye. A szilárd anyag kristályrácsának szétesése a rendezetlenség, így az entrópia nagymértékű növekedésével jár, míg a szolvatációs szféra kialakulása az oldószer rendezettségét növeli, így entrópiacsökkenéssel jár. A hőmérséklet növekedésével mindkét folyamat entrópiaváltozásának abszolút értéke csökken, így összegük állandónak tekinthető kisebb hőmérséklettartományban, hasonlóan az entalpiához.

6.2. A gyakorlat kivitelezése

A gyakorlat során a benzoésav oldását jellemző termodinamikai paraméterek meghatározására kerül sor. A 25–50 °C-os hőmérséklet-tartományban telített benzoésav oldatokat készítünk, és az ezekből vett mintákat NaOH-oldattal titrálva meghatározzuk a benzoésav koncentrációját.

Először 500 cm³ 0,015–0,025 M NaOH-oldatot kell készíteni szilárd anyag bemérésével. Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, akkor a NaOH-oldat bemérési koncentrációja 0,02 M. Mivel szilárd beméréssel csak közelítő pontosságú NaOH-oldatot lehet készíteni, ezért a lúgoldat pontos koncentrációját (c_b) a gyakorlat ideje alatt meg kell határozni. Ehhez a rendelkezésre álló, pontosan ismert koncentrációjú (kb. 0,1 M) ecetsav oldat 3 cm³-ét meg kell titrálni (legalább egyszer ismételve), és a titrálási adatokból c_b értékét ki kell számolni.

Ezután ~130 cm³ desztillált vízből ~50 °C-on telített benzoésav oldatot készítünk. A vizet egy 250–300 cm³-es főzőpohárba 55–60 °C közé melegítjük, hozzáadunk annyi benzoésavat, hogy tíz percig kevergetve is legalább 1–2 g szilárd anyag maradjon.¹ Az oldat hőmérsékletét a keverés ideje alatt végig 55–60 °C között tartjuk a Bunsen-égő segítségével. Az oldatunk készítéséhez felhasználhatjuk az előző gyakorlat(ok)ról megmaradt savoldat-szilárd sav elegyet is, ami egy külön gyűjtőedényben található.

Az 50 °C-on telített benzoésav oldatot azért így készítjük, mert a telítési koncentrációt a rendszer lassan éri el, ha 50 °C-on kevergetjük az oldatot. Magasabb hőmérsékleten több benzoésav oldódik viszonylag hamar. Az oldat visszahűlésekor

¹Ezt elég ránézésre megállapítani.

a nem oldható benzoésav kiválik (vagyis nem képződik túltelített oldat), amennyiben az oldatot intenzíven keverjük és sok szilárd benzoésav van az oldatban (nincs szükség göcképződésre).

Ezután a magasabb hőmérsékleten közel telített oldatot mágneses keverőre teszünk, behelyezzük a hőmérőt az egyik bürettafogó segítségével és kevertetjük az oldatot. Vigyázzunk arra, hogy a keverőbot ne törje össze a hőmérőt.

Még a mintavétel előtt a rendelkezésre álló Erlenmeyer- vagy titrálólabdikákat kimossuk és az egyik főzőpoharat megtöltjük desztillált vízzel. A titrálásokhoz a bürettát kimossuk és feltöltjük a NaOH-oldattal.

Amikor a telített benzoésav hőmérséklete eléri az 50 °C-ot, elkezdjük a mintavételt. A minták térfogatát a gyakorlatvezető határozza meg 3–5 cm³ között. Amennyiben a gyakorlatvezető mást nem mond, a mintatérfogat 5 cm³. A mintákat egy 5 cm³-es fecskendővel vesszük úgy, hogy a fecskendő végére ráhúzzunk egy 8–10 cm-es átlátszó műanyag csövet, és a cső végébe vattát teszünk, hogy a fecskendő csak a telített oldatot szívja fel, a szilárd anyagot ne. A legjobb módszer erre, hogy a használt vattacsomó kb. egyharmadát ~0,5 cm mélyen beszorítjuk a cső végébe, és a vatta kétharmada a csövön kívül szétterül. A mintavételt vattás végét a telített oldatba helyezük, és a fecskendő dugattyújával a mintát felszívjuk. Vigyázzunk arra, hogy a felszívás ne történjen túl erősen, mert a vattát könnyen beleszívhatjuk a csőbe. A mintavétel kb. felénél leolvassuk a pontos hőmérsékletet (0,1 °C pontossággal), ezzel az értékkel fogunk később számolni.

A minta felszívása után levesszük a csövet a fecskendő végéről, a dugattyút pontosan ráállítjuk a fecskendő megfelelő beosztására, majd a mintát a titráláshoz használt lombikba juttatjuk. A fecskendőt egyszer megtöltjük desztillált vízzel, ezt is hozzáadjuk a mintához (ld. még a megjegyzést is). Ezután a műanyag csövet kimossuk, visszahúzzuk a fecskendőre és új vattacsomót teszünk bele a következő mintavételhez. A kivett mintát azonnal titráljuk NaOH-oldattal.

A telített benzoésav oldat hűlése és kevertetése közben kb. 2 °C-onként veszünk mintát és titráljuk azt. A már megtitrált minták lombikjait el lehet mosogatni, ami szükséges is, ha kevesebb lombik van, mint amennyi minta. Összesen 13 mintát veszünk, így az utolsó minta hőmérséklete ~26 °C. A gyakorlatot végző hallgatóknak célszerű a munkát megosztani: az egyikük csak a mintavételt, a másikuk csak a titrálást véggeze.

Fecskendővel történő mintavétellel a kivett minta térfogata 1%-os hibán belül reprodukálható, a pontos térfogat (V_p) viszont akár 10%-kal is eltérhet a fecskendőn jelzettől. A minta pontos mennyiségét két módon is meghatározhatjuk:

1. A mérések után a fecskendő pontos térfogata meghatározható úgy, hogy a fecskendőt a megfelelő jellegű desztillált vízzel töltjük meg, és ennek tömegét mérjük meg táramérleg segítségével egy előre kitarázott lombikba juttatva. A víz sűrűségének ismeretében a fecskendő pontos térfogata kiszámolható.
2. A mintavétel fentebb leírt eljárását módosíthatjuk úgy, hogy minden mintát egy előre kitarázott lombikba engedünk bele és megmérjük a tömegét még azelőtt, hogy a fecskendőt átmosó desztillált vizet is a lombikba adnánk. Mivel a benzoésav oldata híg, sűrűségét a vízzel vehetjük egyenlőnek.

Ez az eljárás a mintavételt kicsit bonyolítja, de figyelembe lehet venni a fecskendő

