

Oldhatóság hőmérsékletfüggésének vizsgálata

Elméleti alap: P.W. Atkins: *Fizikai Kémia*, 26.1–3 (4. kiadás), vagy 25.1–3 (6. kiadás) fejezetek.

Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: Bemutatni, hogy az oldhatóság jelentősen változhat a hőmérséklettel, valamint meghatározni az oldódás termodinamikai adatait (vagyis a moláris oldási entalpiát és entrópiát) egy szilárd anyag oldódásánál.

1. Bevezetés

Ha egy adott hőmérsékleten valamely szilárd anyag a saját oldatával érintkezik, akkor ebben a heterogén rendszerben előbb-utóbb termodinamikai egyensúly áll be (ha elég szilárd anyag van), azaz telített oldat alakul ki. 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:

$$\mu_{\text{szilárd}} = \mu_{\text{oldott}} \quad (1)$$

Ideális elegyben vagy elegendően híg oldatban (ahol az aktivitási együttható egy) az oldott anyag kémiai potenciálja kifejezhető a móltört függvényeként:

$$\mu_{\text{oldott}} = \mu_{\text{oldott}}^0 + R \cdot T \cdot \ln x, \quad (2)$$

ahol T a termodinamikai hőmérséklet, R a gázállandó, x az oldott anyag móltörtje és μ_{oldott}^0 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_{oldott}^0 ennek az állapotnak a kémiai potenciálját adja meg.

A (2) egyenlet akkor is igaz, ha a híg oldat egyben telített is, így a kismértékben oldódó anyagok esetén az (1) és a (2) egyenletek összevonásából az

$$\ln x_{\text{telített}} = \frac{\mu_{\text{szilárd}} - \mu_{\text{oldott}}^0}{R \cdot T} = -\frac{1}{R} \cdot \left(\frac{\mu_{\text{oldott}}^0}{T} - \frac{\mu_{\text{szilárd}}}{T} \right) \quad (3)$$

összefüggés adódik, ahol $x_{\text{telített}}$ az oldott anyag móltörtje adott hőmérsékleten telített oldatban. A (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 Gibbs energia (szabadentalpia) definiáló egyenletét ($G = H - T \cdot S$, ahol H az entalpia és S az entrópia) felhasználva

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S. \quad (4)$$

A kémiai potenciál nem más, mint a parciális moláris szabadentalpia, vagyis a szabadentalpia adott anyag mennyisége 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, p a nyomás és j jelöli a többi komponens. Ezen összefüggés alapján a (4) egyenlet parciális moláris mennyiségekkel is felírható, ha azt differenciáljuk n_i szerint:

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

$$\frac{\mu_i}{T} = \frac{H_{m,i}}{T} - S_{m,i}, \quad (5)$$

ahol $H_{m,i}$ a parciális moláris entalpia és $S_{m,i}$ a parciális moláris entrópia az i -edik anyagra vonatkoztatva. Ezt behelyettesítve a (3) egyenletbe az

$$\ln x_{\text{telített}} = - \left(\frac{H_{m,\text{oldott}}^0 - H_{m,\text{szilárd}}}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} + \frac{S_{m,\text{oldott}}^0 - S_{m,\text{szilárd}}}{R} \quad (6)$$

összefüggést kapjuk. Ebben parciális moláris termodinamikai adatok szerepelnek, amelyek értéke lehet összetételfüggő is az anyagmennyiség szerinti deriválás miatt. Azonban a μ_{oldott}^0 -ra tett korábbi megfontoláshoz hasonlóan belátható, hogy $H_{m,\text{oldott}}^0$ és $S_{m,\text{oldott}}^0$ 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 összetételfüggők, hiszen egykomponensű rendszerre vonatkoznak. Emiatt a $H_{m,\text{oldott}}^0$ és $H_{m,\text{szilárd}}$ valamint $S_{m,\text{oldott}}^0$ és $S_{m,\text{szilárd}}$ parciális moláris mennyiségeket tekinthetjük egyszerűen moláris mennyiségeknek.

Ezek után könnyen belátható, hogy a $(H_{m,\text{oldott}}^0 - H_{m,\text{szilárd}})$ kifejezés az egy mol oldott anyag és az egy mol szilárd anyag entalpiájának a különbsége, ami nem más, mint a moláris oldási entalpia:

$$\Delta H_{\text{oldás}} = H_{m,\text{oldott}}^0 - H_{m,\text{szilárd}}.$$

Azonos megfontolások alapján a moláris oldási entrópia:

$$\Delta S_{\text{oldás}} = S_{m,\text{oldott}}^0 - S_{m,\text{szilárd}}.$$

Ezeket behelyettesítve a (6) összefüggésbe az

$$\ln x_{\text{telített}} = - \frac{\Delta H_{\text{oldás}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{\text{oldás}}}{R} \quad (7)$$

egyenlethez jutunk. Ennek alapján, ha a termodinamikai hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázoljuk a telített oldat móltörtjének természetes alapú logaritmusát, akkor egy egyenest kapunk, amelyből a moláris oldási entalpia és a moláris oldási entrópia számolható.

Meg kell jegyezni, hogy a (7) egyenlet által definiált $\ln x_{\text{telített}}$ vs. $\frac{1}{T}$ összefüggés csak akkor ad egyenest, ha a vizsgált hőmérséklet-tartományban az oldáshő és az oldási entrópia értéke független a hőmérséklettől. Tapasztalatok szerint ez kis hőmérséklet-változás esetén (néhányszor 10 fok) a kísérleti hibákon belül igaz, amit a következő megfontolással is be lehet látni: Az oldási entalpiaváltozás (oldáshő) 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 oldási 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 hőmérséklet-tartományban, hasonlóan az entalpiához.

2. A gyakorlat kivitelezése

A gyakorlat során a benzoésav oldódását 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 mennyiségét fenolftalein indikátor használatával.

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

Ezután $\sim 130\text{ cm}^3$ desztillált vízből $\sim 50^\circ\text{C}$ -on telített benzooesav oldatot készítünk. A vizet egy $250 - 300\text{ cm}^3$ -es főzőpohárba $55 - 60^\circ\text{C}$ közé melegítjük, hozzáadunk annyi benzooesavat ($5 - 7\text{ g}$), hogy tíz percig kevergetve is legalább $1 - 2\text{ g}$ szilárd anyag maradjon¹. Az oldat hőmérsékletét a keverés ideje alatt végig $55 - 60^\circ\text{C}$ között tartjuk. Az oldatunk készítéséhez felhasználhatjuk az előző gyakorlat(ok)ról megmaradt savoldat-szilárd sav keveréket is, ami egy külön gyűjtőedényben található. Az 50°C -on telített benzooesav oldatot azért így készítjük, mert a telítési koncentrációt a rendszer lassan éri el, ha 50°C -on kevergetjük az oldatot. Magasabb hőmérsékleten több benzooesav oldódik viszonylag hamar. Az oldat visszahűlésekor a nem oldható benzooesav kiválik (vagyis nem képződik túltelített oldat), amennyiben az oldatot intenzíven keverjük és sok szilárd benzooesav van az oldatban (nincs szükség gócképződésre).

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

Amikor a telített benzooesav hőmérséklete eléri az 50°C -ot, elkezdjük a mintavételt. A mintákat egy 5 cm^3 -es fecskendővel vesszük úgy, hogy a fecskendő végére ráhúzzunk egy $8 - 10\text{ cm}$ hosszú 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 $\sim 0,5\text{ cm}$ mélyen beleszorítjuk a cső végébe, és a vatta kétharmada a csövön kívül szétterül. A mintavevő 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 ($0,1^\circ\text{C}$ pontossággal), ezzel az értékkel fogunk később számolni.

A minta felszívása után levesszük a csövet a fecskendő végéről, és a mintát egy előre kitarázott lombikba engedjük bele és megmérjük a tömegét. A fecskendőt egyszer megtöltjük desztillált vízzel, ezt is hozzáadjuk a mintához. Ennek a tömegét nem kell mérni. A desztillált víz hozzáadásának két célja is van. Egyrészt a fecskendőt átmoszuk, másrészt hígítjuk a kivett mintát. Az utóbbinak főleg magasabb hőmérsékleten van jelentősége, mert hígítás nélkül a szilárd benzooesav kiválik a hűlés során. Ez a szilárd anyag nehezen oldódik vissza a titrálás alatt, ezáltal nehezítve a munkát. Ezután a műanyag csövet kimossuk, visszahúzzuk a fecskendőre és új vattacsomót teszünk bele a következő mintavételhez. A kivett mintákat amint lehet, titráljuk a NaOH oldattal.

A telített benzooesav 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 $\sim 26^\circ\text{C}$.

A mérések befejeztével a maradék benzooesav oldat és szilárd benzooesav keverékét a gyűjtőedénybe kell önteni, hogy az a következő gyakorlatokon is felhasználható legyen.

3. A mért adatok értékelése

- Az ismert koncentrációjú ecetsav oldat titrálásából kiszámítjuk a NaOH-oldat pontos koncentrációját: $c_{\text{ecetsav}} = \dots\text{ M}$ és $c_b = \dots\text{ M}$.
- A moláris tömegeket, a mért adatokat, valamint a számolt részeredményeket foglaljuk össze az 1. táblázatnak megfelelően.

A táblázatban t a minta hőmérséklete Celsius fokban, $V_{\text{lúg}}$ a titrálásokban fogyott lúg térfogatát, m a megfelelő tömegeket és n a megfelelő anyagmennyiségeket jelenti.

¹Ezt elég ránézésre megállapítani.

1. táblázat. Az eredmények összefoglalása.

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = \dots, M_r(\text{benzoesav}) = \dots$$

t (°C)	T (K)	m _{minta} (g)	V _{lúg} (cm ³)	n _{benzoesav} (mol)	m _{benzoesav} (g)	...
						...

...	m _{víz} (g)	n _{víz} (mol)	molalitás _{benzoesav} (mol/kg)	x _{telített}	ln x _{telített}	1/T (1/K)
...						

- A táblázat adatai segítségével ábrázoljuk a telített benzoesav molalitását a Celsius-fokban megadott hőmérséklet függvényében, és az ábrát elemezzük egy-két mondatban (pl. milyen módon és milyen mértékben változik az oldhatóság a hőmérséklet változására).
- A táblázat adatai, valamint a (7) egyenlet alapján készítjük el az $\ln x_{\text{telített}} - 1/T$ grafikont, illesszünk egyenest a pontokra, és számítsuk ki a benzoesav moláris oldási entalpiáját, entrópiáját és ezek szórásait (Isd. Függelék). Elemezzük az eredmények számértékeit, mennyire lehetnek megfelelőek, reálisak, stb.!

Ellenőrző kérdések

1. A termodinamikai egyensúly beállításának mi az általános feltétele?
2. Hogyan fejezhető ki az oldott anyag kémiai potenciálja ideális vagy elegendően híg oldatban?
3. Magyarázza el maximum három mondatban μ_{oldott}^0 értelmét!
4. Adja meg a kémiai potenciál és a szabadentalpia kapcsolatát!
5. Magyarázza el 3–4 mondatban, hogy az oldás folyamatát jellemző parciális moláris mennyiségek miért helyettesíthetők az egyszerű moláris mennyiségekkel!
6. Definiálja az oldási entalpiát és entrópiát!
7. Adja meg azt az összefüggést, amely segítségével a kísérleti adatokból kiszámítja az oldás termodinamikai paramétereit!
8. Milyen folyamatok eredője az oldással járó entalpia- és entrópiaváltozás?
9. Hogyan készít 50°C -on telített benzooesav oldatot?
10. Hogyan biztosítja, hogy adott hőmérsékleten ne legyen az oldat túltelített?
11. Hogyan biztosítja, hogy a titrálandó mintában ne legyen szilárd részecske?
12. Milyen módszerekkel tudja a minta pontos térfogatát és tömegét meghatározni?
13. 4,935 g tömegű mintát vett telített a benzooesav oldatból, és ezt 0,0431 M NaOH-oldattal megtitrálva a fogyás $15,72\text{ cm}^3$ -nek adódott. Mekkora volt a benzooesav ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) móltörtje a titrált mintában? $A_r(\text{H})=1,01$, $A_r(\text{C})=12,01$ és $A_r(\text{O})=16,00$.
14. 4,935 g tömegű mintát vett telített a benzooesav oldatból, és ezt 0,0431 M NaOH-oldattal megtitrálva a fogyás $15,72\text{ cm}^3$ -nek adódott. Mekkora volt a benzooesav ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) molalitása a titrált mintában? $A_r(\text{H})=1,01$, $A_r(\text{C})=12,01$ és $A_r(\text{O})=16,00$.