

16. 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.

16.1. 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:

$$\mu_{\text{szilárd anyag}} = \mu_{\text{oldott anyag}} \quad (16.1)$$

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

$$\mu_{\text{oldott anyag}} = \mu^{\ominus} + R \cdot T \cdot \ln x, \quad (16.2)$$

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 (16.2) egyenlet akkor is igaz, ha a híg oldat egyben telített is, így a kismértékben oldódó anyagok esetén a (16.1) és a (16.2) egyenletek összevonásából az

$$\ln x_{\text{telített}} = \frac{\mu_{\text{szilárd anyag}} - \mu^{\ominus}}{R \cdot T} = -\frac{1}{R} \cdot \left(\frac{\mu^{\ominus}}{T} - \frac{\mu_{\text{szilárd anyag}}}{T} \right) \quad (16.3)$$

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

A (16.3) 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:

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S. \quad (16.4)$$

– 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 (16.4) egyenlet parciális moláris mennyiségekkel is felírható, ha azt differenciáljuk n_i szerint:

$$\begin{aligned} \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}}{T} &= \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}}{T} - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad (i \neq j), \text{ így} \\ \frac{\mu_i}{T} &= \frac{H_i}{T} - S_i, \end{aligned} \quad (16.5)$$

ahol H_i a parciális moláris entalpia és S_i a parciális moláris entrópia az i -edik anyagra vonatkoztatva. Ezt behelyettesítve a (16.3) egyenletbe az

$$\ln x_{\text{telített}} = - \left(\frac{H_i^{\ominus} - H_{i, \text{szilárd anyag}}}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} + \frac{S_i^{\ominus} - S_{i, \text{szilárd anyag}}}{R} \quad (16.6)$$

összefüggést kapjuk. Ebben parciális moláris termodinamikai adatok szerepelnek, amelyek számértéke lehet összetételfüggő 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 összetételfüggőek, hiszen egykomponensű rendszerre vonatkoznak. Emiatt a H_i és S_i parciális moláris mennyiségeket tekinthetjük 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 (16.6) összefüggésbe az

$$\ln x_{\text{telített}} = - \frac{\Delta H_{\text{oldás}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{\text{oldás}}}{R} \quad (16.7)$$

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 (16.7) egyenlet által definiált $\ln x_{\text{telített}} \cdot \frac{1}{T}$ összefüggés csak akkor ad egyenest, ha a vizsgált hőmérséklettartományban az oldandó 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.

16.2. A gyakorlat kivitelezése

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

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_p) 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_p értékét ki kell számolni.

Ezután ~130 cm³ desztillált vízből ~50 °C-on telített benzooesav oldatot készítünk. A vizet egy 250–300 cm³-es főzőpohárba 55–60 °C közé melegítjük, hozzáadunk annyi benzooesavat, 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 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

¹Ezt elég ránézésre megállapítani.

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

Ezután a magasabb hőmérsékleten közel telített oldatot mágneses keverőre teszünk, belehelyezzük 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 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 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 beleszorítjuk a cső végébe, és a vatta kétharmada a csövön kívül szétterül. A mintavevő vattás végét a telített oldatba helyezzük, 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 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 ~26 °C. A gyakorlatot végző hallgatóknak célszerű a munkát megosztani: az egyikük csak a mintavételt, a másikuk csak a titrálást végezze.

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 jelig 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 benzooesav oldata híg, sűrűségét a vízzel vehetjük egyenlőnek.

Ez az eljárás a mintavételt kicsit bonyolítja, de figyelembe lehet venni a fecskendő térfogatának kicsiny változását a hőmérséklet függvényében. Ráadásul a fecskendő dugattyúját nem kell mindig pontosan ugyanarra a jelre állítani, mert az egyedi minták pontos tömegét ismerni fogjuk.

A fenti két módszer bármelyike használható a gyakorlat során, amennyiben a gyakorlatvezető nem írja elő valamelyiket.

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

16.3. A mért adatok értékelése

1. Az ismert koncentrációjú ecetsav oldat titrálásából kiszámítjuk a NaOH-oldat pontos koncentrációját: $c_{\text{ecetsav}} = \dots$ M és $c_{\text{b}} = \dots$ M.

2. A moláris tömegeket, a mért adatokat, valamint a számolt részeredményeket foglaljuk össze a következő táblázatba

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

t (°C)	V_p (cm ³)	$V_{\text{lúgfogyás}}$ (cm ³)	$c_{\text{benzooesav}}$ (M)	$\rho_{\text{víz}}$ (g/cm ³)	m_{minta} (g)	$m_{\text{benzooesav}}$ (g)	$m_{\text{víz}}$ (g)	...
								...

...	n_{minta} (mol)	$n_{\text{benzooesav}}$ (mol)	$n_{\text{víz}}$ (mol)	$x_{\text{telített}}$	T (K)	1/T (1/K)	$\ln x_{\text{telített}}$
...							

A táblázatban t a minta hőmérséklete Celsius-skálán megadva, V_p a minta pontos térfogata,² $V_{\text{lúgfogyás}}$ a titrálásokban fogyott lúg térfogatát, ρ a víz sűrűségét,³ m a megfelelő tömegeket és n a megfelelő anyagmennyiségeket jelenti.

3. A táblázat adatai segítségével ábrázoljuk a telített benzooesav koncentrációját 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).

4. A táblázat adatai, valamint a (16.7) egyenlet alapján készítsük el az $\ln x_{\text{telített}} - 1/T$ grafikont, illesszünk a pontokra egyenest (ld. F.5. oldal), és a meredekségből, valamint a tengelymetszetből számítsuk ki a benzooesav moláris oldási entalpiáját, entrópiáját és ezek szórásait (ld. az (F.7a)–(F.8b) egyenleteket a függelékben). Elemezzük az eredmények számértékeit, mennyire lehetnek megfelelőek, reálisak, stb.!

Ellenőrző kérdések

1. A termodinamikai egyensúly beállításának mi az általános feltétele?

²Ez az adat minden sorban ugyanaz, ha a fecskendő pontos térfogatát az első módszerrel határoztuk meg. A második módszer használatakor ez az adat lehet minden sorban eltérő.

³A számoláshoz az (F.3) egyenlet legegyszerűbb formáját, vagyis a harmadfokú polinomiális alakját érdemes használni.

- Hogyan fejezhető ki az oldott anyag kémiai potenciálja híg, ideális oldatban?
- Magyarázza el maximum három mondatban μ^\ominus értelmét!
- Adja meg a kémiai potenciál és a szabadentalpia kapcsolatát!
- Magyarázza el 3–4 mondatban, hogy az oldás folyamatát jellemző parciális moláris mennyiségek miért helyettesíthetők az egyszerű moláris mennyiségekkel!
- Definiálja az oldási entalpiát és entrópiát!
- Adja meg azt az összefüggést, amely segítségével a kísérleti adatokból kiszámítja az oldás termodinamikai paramétereit!
- Milyen folyamatok eredője az oldással járó entalpia- és entrópiaváltozás?
- Hogyan készíti 50 °C-on telített benzooesav oldatot?
- Hogyan biztosítja, hogy adott hőmérsékleten ne legyen az oldat túltelített?
- Hogyan biztosítja, hogy a titrálandó mintában ne legyen szilárd részecske?
- Milyen módszerekkel tudja a minta pontos térfogatát és tömegét meghatározni?
- 5,00 cm³, 0,987 g/cm³ sűrűségű mintát vett telített benzooesav oldatból, és ezt meg-titrálva 0,0431 M NaOH-oldattal a fogyás 15,72 cm³-nek adódott. Mekkora volt a benzooesav (C₆H₅COOH) móltörtje a titrált mintában? $A_r(\text{H})=1,01$, $A_r(\text{C})=12,01$ és $A_r(\text{O})=16,00$.
- 3,72 g, 0,993 g/cm³ sűrűségű mintát vett telített benzooesav oldatból, és ezt meg-titrálva 0,0398 M NaOH-oldattal a fogyás 9,07 cm³-nek adódott. Mekkora volt a benzooesav (C₆H₅COOH) koncentrációja a titrált mintában?
 $A_r(\text{H})=1,01$, $A_r(\text{C})=12,01$ és $A_r(\text{O})=16,00$.

Megjegyzés: 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.