

ĆWICZENIE NR 8

WYZNACZANIE AKTYWNOŚCI ORAZ WSPÓŁCZYNNIKA OSMOTYCZNEGO WODY W ROZTWORACH KWASU SOLNEGO

Wykonanie ćwiczenia

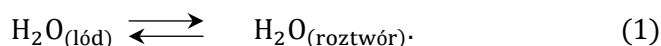
- 100 g lodu (odważonego na wadze technicznej) umieścić w termosie, a następnie zalać 100 cm³ wody destylowanej (schłodzonej do temperatury 4°C). Termos przykryć pokrywką, umieścić w niej mieszadło mechaniczne i termometr elektroniczny. Włączyć mieszanie, czekając na ustalenie się stanu równowagi rozpuszczania się lodu i odczytać ustaloną wartość temperatury (*T*). Opróżnić termos.
- Odważyć nową porcję lodu (100 g) i zalać go 100 cm³ 1M HCl. Zmontować naczynko jak w punkcie 1, włączyć mieszanie i zanotować ustaloną wartość temperatury (w stanie równowagi rozpuszczania).
- Oznaczyć stężenie roztworu powstałego w termosie.
W tym celu: pobrać 50 cm³ roztworu za pomocą pipety jednomiarowej i przenieść do naczynka termostatujuącego. Termostatować roztwór w temperaturze 20°C jeszcze przez 10 min od momentu ustalenia się temperatury. Pobrać 5 cm³ wytermostatowanego roztworu, przenieść do kolbki miarowej o pojemności 50 cm³ i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Następnie pobrać z tej kolbki 5 cm³ roztworu i przenieść do kolbki stożkowej, dodać ok. 10 cm³ wody destylowanej, 2–3 krople fenoloftaleiny i miareczkować mianowanym roztworem NaOH do wystąpienia malinowo-fioletowego zabarwienia (delikatnego). Miareczkowanie powtórzyć jeszcze 2-krotnie.
- Punkt 2. oraz 3. powtórzyć dla 3 roztworów HCl o różnych stężeniach.

Uwaga:

- kolbkę miarową o poj. 100 cm³ należy przemywać niewielką ilością roztworu kwasu solnego, dla którego będą wykonywane pomiary;
 - kolbkę miarową o poj. 50 cm³ należy przemywać wodą destylowaną.
- Na kontrolce podać wartości temperatury w układach (w stanach równowagi), które będą służyły do ustalenia temperatur krzepnięcia, wszystkie wyniki miareczkowania oraz stężenie zasady użytej do miareczkowania.

Podstawy teoretyczne

Obiektem rozważań jest układ dwuskładnikowy (H₂O i HCl), dwufazowy (lód i roztwór chlorowodoru) w stanie równowagi. Aktywnym uczestnikiem tej równowagi jest tylko H₂O, gdyż HCl w tych warunkach nie krystalizuje. Z tego względu jest to równowaga rozpuszczania się lodu, nazywana zwyczajowo topnieniem lodu. Przebiega ona w (stałej) temperaturze topnienia T_m i pod stałym ciśnieniem p (atmosferycznym). Można ją przedstawić schematem:



Omawiany układ równowagowy, przy stałej T i p , spełnia kryterium termodynamiczne o ogólnej postaci:

$$\sum_j^\beta \sum_i^\alpha \mu_i dn_i \leq 0, \quad (2)$$

gdzie: pierwsza suma rozciąga się na fazy j , druga zaś na składniki i ,
 μ_i – potencjał chemiczny składnika i ,
 n_i – liczba moli tego składnika.

Jak już wspomnieliśmy, tylko H_2O uczestniczy w równowadze fazowej, zatem tylko dla H_2O można napisać warunek równowagi wynikający z podanego kryterium. Mianowicie:

$$\mu_{1(lód)} = \mu_{1(roztw.)}, \quad (3)$$

gdzie: $\mu_{1(lód)}$ – potencjał chemiczny H_2O w stanie stałym,

$\mu_{1(roztw.)}$ – potencjał chemiczny H_2O w roztworze.

Według równania Lewisa:

$$\mu_{1(roztw.)} = \mu_1^\theta + RT \ln a_1, \quad (4)$$

gdzie μ_1^θ oraz a_1 oznaczają odpowiednio standardowy potencjał chemiczny wody i jej aktywność w roztworze.

Ponieważ woda jest rozpuszczalnikiem, zatem zgodnie z asymetryczną regułą wyznaczania wartości współczynników aktywności i potencjałów standardowych, jej potencjał standardowy μ_1^θ jest równy potencjałowi chemicznemu czystej wody, μ_1^0 . Zatem równanie (4) można przedstawić jako:

$$\mu_{1(roztw.)} = \mu_1^0 + RT \ln a_1. \quad (5)$$

Po podstawieniu (5) do (3) stwierdzamy, że:

$$\mu_{1(lód)} = \mu_1^0 + RT \ln a_1 \quad (6)$$

i konsekwentnie:

$$\mu_1^0 - \mu_{1(lód)} = -RT \ln a_1. \quad (7)$$

Zauważmy, że zgodnie z definicją potencjału chemicznego składnika w mieszaninie:

$$\mu_i = G_i^p \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}, \quad (8)$$

gdzie: G – entalpia swobodna mieszaniny,

G_i^p – parcjalna entalpie swobodna składnika i ,

$n_{j \neq i}$ – stałe liczby moli pozostałych składników.

Lewa strona równania (7) wyraża zmianę parcjalnej entalpii swobodnej H_2O w procesie przemiany fazowej jednego mola lodu (stan pierwotny) w fazę ciekłą (stan końcowy). Wyraża zatem zmianę entalpii swobodnej w procesie topnienia 1 mola wody ΔG_m :

$$\Delta G_i^p = \Delta G_m = -RT \ln a_1. \quad (9)$$

Jak wiadomo, zmiany entalpii swobodnych ΔG w procesach są związane z efektem cieplnym tych procesów ΔH znaną relacją:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}, \quad (10)$$

która wynika z podstawowego równania:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_p = -\frac{H}{T^2}. \quad (11)$$

Wobec tego wyrażenie (9) można podstawić do (10) w miejsce ΔG , otrzymując:

$$R \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_m}{T^2}, \quad (12)$$

gdzie ΔH_m jest molowym ciepłem topnienia lodu w roztworze o aktywności H_2O równej a_1 .

Entalpia topnienia ΔH_m jest funkcją temperatury i ciśnienia, zatem przy stałym ciśnieniu jej różniczkę zupełną przedstawiamy jako:

$$d(\Delta H_m) = \left(\frac{\partial(\Delta H_m)}{\partial T} \right)_p dT. \quad (13)$$

Wiedząc, że $\left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p = c_p$ można równanie (13) przedstawić jako:

$$d(\Delta H_m) = \Delta c_p dT. \quad (14)$$

Równanie to należy scałkować, w granicach entalpii od ΔH_{m0} do ΔH_m oraz od T_{m0} do T_m . Zatem przy założeniu, że ciepła molowe wody i lodu są niezależne od temperatury (w granicach całkowania) otrzymamy:

$$\Delta H_m = \Delta H_{m0} - \Delta c_p (T_{m0} - T_m), \quad (15)$$

gdzie: $\Delta c_p = c_{p(\text{woda})} - c_{p(\text{lód})}$, $(c_{p(\text{woda})})$ jest ciepłem molowym wody powstałej ze stopionego lodu), T_m i ΔH_m dotyczą topnienia w roztworze HCl, T_{m0} i ΔH_{m0} dotyczą topnienia w czystej wodzie.

Po podstawieniu (14) do (12) otrzymamy:

$$R \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{m0}}{T^2} - \frac{\Delta c_p (T_{m0} - T_m)}{T^2}. \quad (16)$$

W celu obliczenia $\ln a_1$ należy rozdzielić zmienne i wykonać całkowanie: zmiennej $\ln a_1$ od 0 (gdyż a_1 w czystej wodzie = 1) do $\ln a_1$ (w roztworze) oraz temperatury od T_{m0} do T_m :

$$R \int_0^{\ln a_1} d \ln a_1 = \int_{T_{m0}}^{T_m} \left(\Delta H_m - \Delta c_p (T_{m0} - T_m) \right) \frac{1}{T^2} dT, \quad (17)$$

gdzie przyjęto, że $T^2 = T_{m0} T_m \approx T_m^2$. Po wykonaniu całkowania otrzymamy:

$$R \ln a_1 = - \left(\frac{\Delta H_{m0}}{T_{m0}} - \Delta c_p \right) \left(\frac{T_{m0}}{T_m} - 1 \right) - \Delta c_p \ln \frac{T_{m0}}{T_m}. \quad (18)$$

Po wprowadzeniu wartości liczbowych: $\Delta H_m = 6008 \pm 4 \text{ J/mol}$, $T_m = 273,16 \text{ K}$,

$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ oraz $\Delta c_p = 38,1 \pm 0,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, otrzymamy wzór pozwalający na obliczenie $\ln a_1$ na podstawie wyznaczonej eksperymentalnie temperatury topnienia lodu w roztworze T_m (jest ona często nazywaną mylnie temperaturą krzepnięcia roztworu):

$$\ln a_1 = 1,9372 \left(\frac{273,16}{T_m} - 1 \right) - 4,583 \ln \frac{273,16}{T_m}. \quad (19)$$

Równanie to pozwala na obliczanie a_1 w kolejnych roztworach. Dalej, według definicji aktywności wody (20), można obliczyć współczynnik aktywności wody γ_1 , oraz współczynnik osmotyczny roztworu HCl g , definiowany równaniem (21). W tym celu należy najpierw obliczyć wartość ułamka molowego x_1 .

Ogólnie, aktywność składnika w roztworze wyraża się wzorem:

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad (20)$$

gdzie x_i oznacza ułamek molowy i -tego składnika, γ_i – jego współczynnik aktywności.

W przypadku rozpuszczalnika zamiast współczynnika aktywności stosuje się tzw. współczynnik osmotyczny g , zdefiniowany wzorem

$$g \equiv \frac{\ln a_1}{\ln x_1}, \quad (21)$$

gdyż w rozcieńczonych roztworach wodnych współczynnik osmotyczny g jest bardziej czułą miarą odchylenia od doskonałości niż współczynnik aktywności γ_1 (patrz dane w tab. 3.). Wartości g dla szeregu roztworów można znaleźć w tablicach fizykochemicznych.

Obliczenia

1. Stężenie **molalne** roztworów HCl m [mol/kg wody] można obliczyć według eksperymentalnie ustalonej zależności (22):

$$m = 0,00001378 + c(1,0016 + c(0,01835 + 0,0007469c)), \quad (22)$$

gdzie c oznacza stężenie molowe roztworów (mol dm^{-3}).

Zależność (22) dotyczy wodnych roztworów HCl w zakresie stężeń 0,05–4M, w 20°C (wg danych literaturowych [1]).

2. Obliczyć ułamek molowy wody z zależności:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_{H^+} + n_{Cl^-}} = \frac{1}{1 + 2mM_1}, \quad (23)$$

gdzie m jest molalnością roztworu HCl, obliczoną w p. 1. (Obliczenia), a M_1 – masą molową H_2O [kg mol^{-1}].

3. Obliczyć $\ln a_1$ i następnie a_1 na podstawie doświadczalnie wyznaczonych wartości temperatury topnienia, korzystając ze wzoru (18) lub (19).
4. Obliczyć współczynnik osmotyczny g wg wzoru (21) oraz współczynnik aktywności wody γ_1 , korzystając ze wzoru (20). Oszacować odchylenie standardowe obliczanych wielkości (wziąć pod uwagę błąd wyznaczenia stężenia HCl oraz temperatury).
5. Wyniki zestawić w dwóch tabelach.

Tab. 1. Obliczenia stężeń roztworów

Nr roztworu	V NaOH [ml]			V_{sr} NaOH	c HCl [mol dm^{-3}]	m HCl [mol kg^{-1}]
	miar. 1	miar. 2	miar. 3			
1						
2						
...						

Tab. 2. Obliczenia aktywności i współczynników

m HCl [mol/kg]	x_1	T [K]	$\ln a_1$	a_1	$g \pm \text{odch.std.}$	$\gamma_1 \pm \text{odch.std.}$
---------------------	-------	---------	-----------	-------	--------------------------	---------------------------------

...					...	...
...					...	...

6. Sporządzić wykres zależności $g, \gamma_{\text{HCl}}, \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ od m dla danych literaturowych zamieszczonych w tab. 3. Na ten sam rysunek nanieść własne dane doświadczalne ($g = f(m), \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = f(m)$).
7. Przedyskutować uzyskane wyniki.

Tab. 3. Średni jonowy współczynnik aktywności elektrolitu $\gamma_{\pm}$ współczynnik osmotyczny g i współczynnik aktywności wody γ_1 , w funkcji molalności (m) roztworu HCl w temp. 25°C

m	$\gamma_{\pm}$	g	a_1	x_1	γ_1
0	1	1	1	1	1
0,1	0,796	0,945	0,997	0,996	1,000
0,4	0,755	0,970	0,986	0,986	1,000
0,7	0,772	1,011	0,975	0,975	1,000
0,9	0,795	1,042	0,967	0,969	0,999
1,2	0,840	1,090	0,955	0,959	0,996
1,4	0,876	1,123	0,946	0,952	0,994
1,6	0,916	1,158	0,937	0,946	0,991
1,8	0,960	1,194	0,928	0,939	0,988
2,0	1,009	1,230	0,918	0,933	0,984
2,5	1,147	1,322	0,892	0,917	0,973
3,0	1,316	1,420	0,865	0,903	0,958
4,0	1,762	1,624	0,804	0,874	0,920
5,0	2,380	1,827	0,739	0,847	0,872

Wartości g , γ_1 , a_1 , x_1 obliczono na podstawie danych literaturowych [2]

Literatura

1. Atkins P. W., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2001.
2. Buchowski H., Ufnalski W., *Roztwory. Wykłady z chemii fizycznej*, WN-T, Warszawa 1995.
3. Pigoń K., Ruziewicz Z., *Chemia fizyczna*, t. 1, PWN, Warszawa 2005.
4. Robinson R. A., Stokes R. H., *Electrolyte solutions*, Butterworths, London 1959.
5. Söhnel O., Novotný P., *Densities of aqueous solutions of inorganic substances*, Prague, Academia 1985.