

Laboratorium z chemii fizycznej

Temat ćwiczenia: Wyznaczanie masy cząsteczkowej substancji rozpuszczonej metodą ebulliometryczną

Opracowanie: Anna Kuffel, Jan Zielkiewicz

Wyznaczanie masy molowej substancji jest jednym z podstawowych zadań, przed którym staje każdy chemik stykający się po raz pierwszy z nieznaną substancją. Spośród bardzo wielu znanych metod, jednymi z prostszych są te, które bazują na pomiarze masy cząsteczkowej substancji nielotnej, rozpuszczonej w określonym rozpuszczalniku. Wykorzystuje się w tym celu stosunkowo łatwe do przeprowadzenia pomiary temperatury wrzenia lub temperatury krzepnięcia roztworu. Oczywistym ograniczeniem metody jest żądanie, aby badana substancja rozpuszczała się w danym rozpuszczalniku. Celem niniejszego ćwiczenia jest wyznaczenie masy cząsteczkowej substancji w roztworze metodą ebulliometryczną, mierząc zmianę temperatury wrzenia roztworu w stosunku do czystego rozpuszczalnika.

1. Podstawy teoretyczne

a) *Prężność pary czystej substancji (rozpuszczalnika).* **Definicja:** **Prężnością pary nasyconej** nad cieczą nazywamy ciśnienie par tej cieczy jakie ustali się, gdy ciecz i para znajdują się w stanie równowagi. Ponieważ położenie stanu równowagi zawsze zależy od temperatury, więc należy spodziewać się, że prężność pary również będzie zależeć od temperatury, w której dokonujemy pomiaru. Zauważmy też, że z definicji tej wynika iż obecność gazu obojętnego (np. powietrza) nie wpływa na położenie stanu równowagi (ściślej rzecz biorąc – pewien wpływ ciśnienia zewnętrznego na prężność pary istnieje z uwagi na zależność potencjału chemicznego od ciśnienia, ale będziemy go uważać za pomijalnie mały i nie będziemy brać tego czynnika pod uwagę podczas dalszej dyskusji). Gdy ciecz znajduje się w atmosferze gazu obojętnego, wówczas powstająca para miesza się z tym gazem. Zgodnie z powyższą definicją, prężnością pary będzie wówczas ciśnienie cząstkowe par cieczy w powstałej mieszaninie gazowej.

Zależność prężności pary od temperatury dla substancji ciekłych przedstawia znane równanie Clausiusa-Clapeyrona

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{par}}{R} \frac{1}{T} + C$$

gdzie ΔH_{par} jest molowym ciepłem parowania cieczy (molową entalpią parowania), zaś C pewną stałą, zależną od wyboru jednostek ciśnienia.

Definicja: **Temperaturą wrzenia** cieczy nazywamy temperaturę, w której prężność pary nasyconej staje się równa ciśnieniu zewnętrznemu. Jak nietrudno przy tym dostrzec, z definicji tej wynika, że temperatura wrzenia zależy od wartości ciśnienia, przy którym prowadzimy pomiar (ciśnienia atmosferycznego).

b) *Prężność pary nad roztworem – prawo Raoult’a.* Mieszając ze sobą dwie ciecze o różnej prężności pary spodziewamy się, że w stałej temperaturze sumaryczna prężność pary obu składników nad roztworem będzie od jego składu. Jeżeli prężności par czystych składników, nazwijmy je A i B , oznaczymy odpowiednio przez p_A^0 i p_B^0 , wówczas prawo Raoult’a przewiduje, że sumaryczna prężność pary nad mieszaniną wyraża się zależnością

$$p = p_A + p_B = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B$$

gdzie x_i symbolizuje ułamek molowy składnika i w mieszaninie (roztworze).

Roztwory spełniające prawo Raoult’a noszą miano roztworów idealnych i jak można wnioskować z tej nazwy, prawo to raczej nie odzwierciedla rzeczywistego zachowania się mieszanin ciekłych. Niemniej doświadczenie pokazuje, że często prawo Raoult’a może być traktowane jako prawo graniczne, dające poprawne (lub z akceptowalnym błędem) przewidywania w sytuacji, gdy zawartość składnika nielotnego w roztworze jest bliska zeru. Ta właściwość wykorzystywana jest w pomiarach kriometrycznych lub ebulliometrycznych.

c) *Roztwór substancji nielotnej w lotnym rozpuszczalniku.* Podstawowym warunkiem, który musi być spełniony, aby pomiar ebulliometryczny był poprawny, jest to, aby substancja badana była nielotna. Innymi słowy, prężność pary tej substancji w temperaturze pomiaru (czyli w temperaturze wrzenia użytego rozpuszczalnika, z reguły jest to około $350 \div 370$ K) powinna być równa zeru: $p_s^0 = 0$. Ścisłej rzecz określając oczekujemy, że prężność pary substancji rozpuszczonej jest pomijalnie mała w porównaniu z prężnością pary p_R^0 użytego rozpuszczalnika (w temperaturze pomiaru).

Sumaryczna prężność pary nad roztworem substancji nielotnej będzie więc zgodnie z prawem Raoult’a równa

$$p = p_R^0 x_R + p_s^0 x_s = p_R^0 x_R,$$

zaś obniżenie prężności pary nad roztworem, Δp , będzie równe

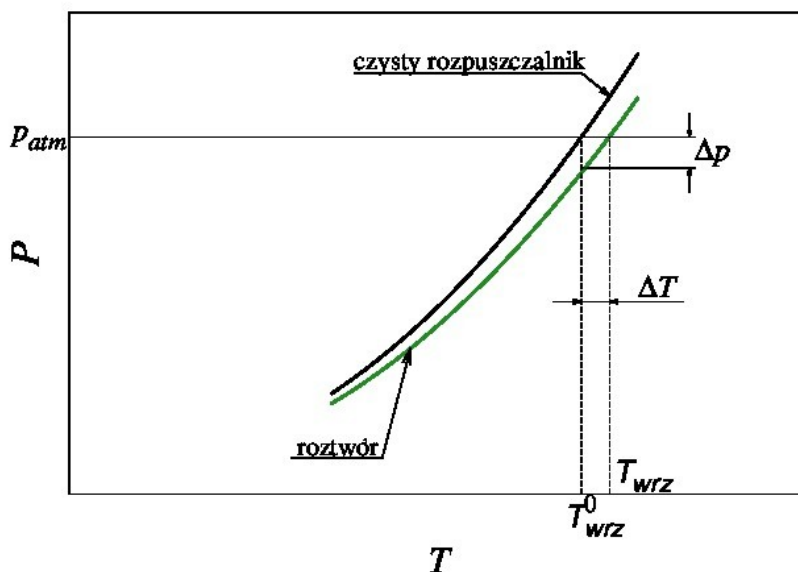
$$\Delta p = p_R^0 - p_R^0 x_r = p_R^0 (1 - x_R) = p_R^0 x_s,$$

gdzie x_s jest ułamkiem molowym substancji rozpuszczonej. Innymi słowy, obniżenie prężności nad roztworem jest, przy danym stężeniu roztworu (czyli ułamku molowym substancji rozpuszczonej) proporcjonalne do prężności pary czystego rozpuszczalnika w tej temperaturze.

d) *Temperatura wrzenia roztworu.* Przypuśćmy teraz, że do wrzącego rozpuszczalnika (oznaczymy temperaturę wrzenia rozpuszczalnika przez T_{wrz}^0) dodajemy niewielką ilość substancji nietlotnej. Ponieważ w temperaturze wrzenia prężność pary rozpuszczalnika jest równa ciśnieniu zewnętrznemu, p_{atm} (patrz definicja powyżej), więc efektem jest obniżenie prężności pary nad roztworem o wartość proporcjonalną do zawartości substancji rozpuszczonej. Możemy je obliczyć jako:

$$\Delta p = p_{atm} x_s$$

Czyli prężność pary nad roztworem nie jest już teraz równa ciśnieniu zewnętrznemu – obrazuje to zielona linia na poniższym rysunku – i tym samym wrzenie ustaje. Jeżeli pragniemy, aby roztwór znów zaczął wrzeć, musimy podnieść jego temperaturę do nowej, wyższej wartości, T_{wrz} , co widać bezpośrednio na tym rysunku.



Podwyższenie temperatury wrzenia roztworu, ΔT , można obliczyć, znając przebieg krzywej zależności całkowitej prężności pary od temperatury dla roztworu – wymaga to oczywiście znajomości ciepła parowania roztworu. Niemniej, jeżeli stężenie (ułamek molowy) substancji rozpuszczonej jest bliski zeru, wówczas możemy rozumować następująco.

Po pierwsze, ciepło parowania roztworu z pewnością będzie prawie równe ciepłu parowania czystego rozpuszczalnika. Po wtóre, dla małych wartości x_s wartości zarówno Δp , jak i ΔT są również

małe (w porównaniu z p_{atm} i T_{wrz}^0) i dlatego zachodzi przybliżona równość

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} \cong \frac{dp}{dT}$$

gdzie wartość pochodnej dp/dT w punkcie odpowiadającym ciśnieniu, pod którym prowadzimy pomiar (ciśnieniu atmosferycznemu) można uznać za znaną: znajdujemy ją mianowicie, różniczkując równanie Clausiusa-Clapeyrona i podstawiając w znalezionym wzorze $T = T_{wrz}^0$ i $p = p_{atm}$. Znając z kolei Δp (z prawa Raoult'a mamy przecież $\Delta p = p_{atm}x_s$), bez trudu obliczamy zmianę temperatury wrzenia, ΔT , w stosunku do normalnej temperatury wrzenia roztworu, T_{wrz}^0

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{\left. \frac{dp}{dT} \right|_{T=T_{wrz}^0}} = \frac{R(T_{wrz}^0)^2}{\Delta H_{par}} x_s$$

Zazwyczaj w warunkach, w których prowadzimy pomiar (w laboratorium), zarówno temperaturę wrzenia czystego rozpuszczalnika, jak i jego ciepło parowania możemy uznać za stałe, równe odpowiednim wartościom tablicowym. Dlatego możemy napisać

$$\Delta T = K_e x_s \text{ gdzie } K_e = \frac{R(T_{wrz}^0)^2}{\Delta H_{par}}$$

czyli przyrost temperatury wrzenia roztworu jest proporcjonalny do ułamka molowego substancji rozpuszczonej. Otrzymany wzór jest podstawą metody ebulliometrycznej.

e) *Zależności ilościowe.* Sprawdźmy jeszcze, jak opisane zależności wyglądają od strony ilościowej. Weźmy jako przykład wodę morską i przyjmijmy, że zawiera ona około 3% chlorku sodu (NaCl). Oznacza to, że mamy 3 g soli rozpuszczone w 97 g wody. Jak łatwo obliczyć, ułamek molowy jonów soli w tym roztworze jest równy $2 \cdot 0,0094$, można więc uznać go za mały. Ciepło parowania wody w jej normalnej temperaturze wrzenia (373,15 K) jest równe 40,63 kJ/mol. Stała ebulioskopowa K_e dla wody jest więc równa:

$$K_e = \frac{8,314 \cdot (373,15)^2}{40630} = 28,49$$

zaś podwyższenie temperatury wrzenia wyniesie:

$$\Delta T = 2 \cdot 0,0094 \cdot 28,49 = 0,54^\circ\text{C}$$

co jest wartością stosunkowo łatwą do dokładnego zmierzenia i tym samym dowodzi możliwości praktycznego stosowania opisanej metody.

2. Aparatura pomiarowa i sposób wykonania ćwiczenia

a) *Idea pomiaru.* Ponieważ podwyższenie temperatury wrzenia jest proporcjonalne do ułamka

molowego soli w roztworze, więc dodając wzrastające i znane ilości soli do wrzącego roztworu, oczekiwać należy proporcjonalnego przyrostu temperatury wrzenia roztworu. Proporcjonalność ta wynika z następującego przybliżenia:

$$x_s = \frac{n_s}{n_s + n_R} \cong \frac{n_s}{n_R}$$

ślusznego dla małych ułamków molowych x_s . Akceptując powyższe przybliżenie i wyrażając liczbę moli substancji, n_s , poprzez jej masę m_s otrzymamy

$$x_s = \frac{m_s}{M_s n_R},$$

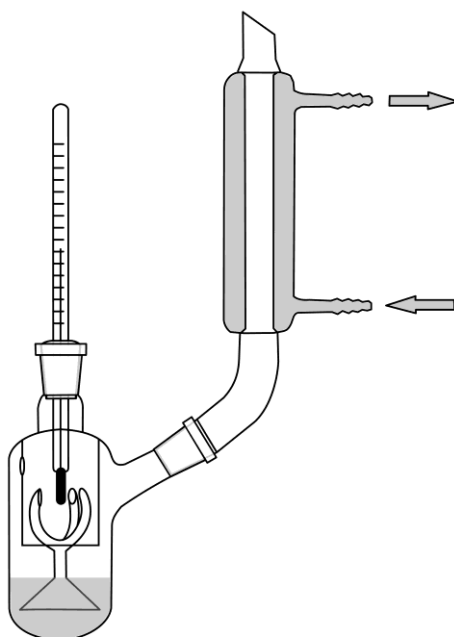
gdzie M_s jest (szukaną) masą molową substancji badanej. Ostatecznie więc wyrażenie na przyrost temperatury wrzenia roztworu przybierze postać

$$\Delta T = K_e x_s = \frac{K_e}{M_s n_R} m_s = a \cdot m_s$$

$$\text{gdzie } a = \frac{K_e}{M_s n_R}$$

czyli mamy liniową zależność ΔT od masy substancji rozpuszczonej. Znając stałą ebullioskopową K_e (jej wartość obliczamy na podstawie danych tablicowych charakteryzujących użyty w ćwiczeniu rozpuszczalnik) oraz masę użytego do pomiaru rozpuszczalnika, z nachylenia linii prostej na wykresie $\Delta T = f(m_s)$ wnioskujemy o masie molowej badanej substancji.

b) Aparatura pomiarowa. Pomiaru temperatury wrzenia zarówno czystego rozpuszczalnika, jak i roztworu dokonujemy w ebuliometrze. Specjalna konstrukcja tego aparatu pozwala na dokładny pomiar temperatury wrzenia cieczy, unikając problemów związanych z przegrzaniem wrzącej cieczy (przegrzanie cieczy wiąże się z efektem Kelvina, wynikającym z zależności prężności pary nad zakrzywioną powierzchnią cieczy od promienia krzywizny tej powierzchni). Budowę ebuliometru przedstawia schematycznie poniższy rysunek



c) *Wykonanie pomiarów.* Ebuliometr należy napełnić rozpuszczalnikiem, nalewając ciecz do poziomu wskazanego na rysunku. Po włączeniu ogrzewania, gdy ciecz zacznie wrzeć, należy odczekać, aż temperatura się ustali i zanotować wynik pomiaru. Następnie od góry, przez wylot chłodnicy zwrotnej, wprowadzamy znaną masę substancji badanej i powtórnie odczekujemy na ustalenie się nowej temperatury wrzenia roztworu. Dodawanie substancji badanej powtarzamy kilkakrotnie, otrzymując w miarę wzrostu stężenia roztworu coraz wyższe jego temperatury wrzenia. Wobec liniowego charakteru zależności ΔT od masy dodanej substancji, łatwo będzie z nachylenia otrzymanej prostej wnioskować o ułamku molowym substancji rozpuszczonej.

Po zakończonym pomiarze roztwór należy wylać i ebuliometr przepłukać czystym rozpuszczalnikiem.

3. Opracowanie wyników

Wyniki pomiarów należy notować na bieżąco według następującego wzoru

użyty rozpuszczalnik:

masa pustego ebuliometru:

masa ebuliometru z rozpuszczalnikiem:

temperatura wrzenia czystego rozpuszczalnika:

L.P.	masa dodanej substancji [g]	Temperatura wrzenia [°C]
1.		
2.		

3.		
...		
...		

Opracowując wyniki pomiarów należy

1. Dla każdego pomiaru obliczyć przyrost temperatury wrzenia roztworu, ΔT .
2. Zrobić wykres zależności ΔT od masy dodanej substancji: $\Delta T = f(m_s)$ i wyznaczyć współczynnik kierunkowy prostej przybliżającej położenia punktów na wykresie.
3. W oparciu o te dane wyznaczyć masę molową substancji rozpuszczonej w obu użytych rozpuszczalnikach i porównać z rzeczywistą masą molową użytej substancji. Ocenić błąd pomiaru i skomentować otrzymane rezultaty.

Przykład ilustrujący sposób obliczania masy cząsteczkowej substancji rozpuszczonej.

Substancja badana: chlorek sodu, NaCl

rozpuszczalnik: woda

masa wody w ebulliometrze: 51,283 g

Kolejne wartości masy i przyrostów temperatury przedstawiamy na wykresie $\Delta T = f(m_s)$, aproksymując przebieg punktów linią prostą (metodą najmniejszych kwadratów). Teraz można przejść do właściwych obliczeń.

1. Obliczamy wartość stałej ebulioskopowej, jak to zostało opisane w części teoretycznej ćwiczenia. Dla wody wartość tej stałej wynosi $K_e = 28,49$ K
2. Liczba moli wody w ebulliometrze jest równa $n_R = 51,283/18 = 2,849$ mola
3. Z wykresu $\Delta T = f(m_s)$ odczytujemy nachylenie prostej – dla badanego układu jest ono równe $a = 0,338$ [°C/g] (tę wartość należy oczywiście odczytać ze swojego wykresu)
4. Ostatecznie znajdujemy więc następującą masę molową substancji badanej (mnożymy przez dwa, aby uwzględnić dysocjację soli na dwa jony):

$$M_s = 2 \cdot \frac{K_e}{n_R \cdot a} = 2 \cdot \frac{28,49}{2,849 \cdot 0,338} = 59,17 \text{ [g/mol]}$$