Wyznaczanie współczynników izotonicznych Van't Hoffa metodą krioskopową.

1. Podstawy teoretyczne ćwiczenia.

Właściwości koligatywne roztworu zwane też właściwościami pokrewnymi lub osmotycznymi to podwyższenie temperatury wrzenia ΔT_{wrz}; obniżenie temperatury krzepnięcia ΔT_{krz}; oraz wzrost ciśnienia osmotycznego π. W roztworach rozcieńczonych zależą one od ilości moli cząsteczek substancji nielotnej, rozpuszczonej w rozpuszczalniku, nie zależą natomiast od natury cząstek substancji rozpuszczonej. Zjawiska te wynikają z faktu obniżenia entalpii swobodnej ΔG podczas tworzenia się roztworu. Prowadzi to do obniżenia prężności pary Δp nad roztworem, w porównaniu do prężności pary nad czystym rozpuszczalnikiem, a ponieważ substancja nielotna nie występuje w fazie gazowej, to prawo Roulta dla tego przypadku wyraża równanie:

$$\Delta p = p_A^0 - p_A = p_A^0 x_B \qquad (1)$$

gdzie ~~oznaczają odpowiednio~~::

p_A^0; p_A - prężność pary nad czystym rozpuszczalnikiem, prężność pary nad roztworem; zaś x_B - ułamek molowy substancji nielotnej w roztworze.

Podwyższenie temperatury wrzenia roztworu substancji nielotnej w porównaniu do temperatury wrzenia czystego rozpuszczalnika ΔT_{wrz} jest proporcjonalne do molalności roztworu ***m*** (2)

$$\Delta T_{wrz} = T_{wrz}^0 - T_{wrz} = K_E m \qquad (2)$$

zaś stała ebulioskopowa

$$K_E = \frac{R\ (T_{wrz}^0)^2 M}{1000\ \Delta H_{par}^0}$$

temperatury wrzenia, masy molowej i molowej entalpii parowania czystego rozpuszczalnika K_E [$K\ kg\ mol^{-1}$]

Obniżenie temperatury krzepnięcia roztworu w porównaniu do temperatury krzepnięcia czystego rozpuszczalnika ΔT_{krz} jest proporcjonalne do molalności roztworu ***m*** (3)

$$\Delta T_{krz} = T^0_{krz} - T_{krz} = K_K m$$

gdzie stała krioskopowa

$$K_K = \frac{R\ (T^0_{krz})\quad {}^2M}{100\ \Delta H^0_{top}}$$

zależy wyłącznie od właściwości rozpuszczalnika: T^0_{krz}, $M, \Delta H^0_{top}$ czyli kolejno: temperatury krzepnięcia, masy molowej i molowej entalpii topnienia czystego rozpuszczalnika.

Ciśnienie osmotyczne występuje, gdy pomiędzy rozpuszczalnikiem, a roztworem znajduje się błona półprzepuszczalna dla rozpuszczalnika. Ciśnienie zewnętrzne, konieczne do zatrzymania samorzutnego przepływu rozpuszczalnika przez półprzepuszczalną membranę w kierunku od rozpuszczalnika do roztworu, nazywa się ciśnieniem osmotycznym.
Równanie van't Hoffa (4) podaje dla roztworów rozcieńczonych

$$\pi = c\ RT \qquad (4)$$

zależność proporcjonalną π od stężenia molowego substancji.

Równania (2), (3), (4) obowiązują dla roztworów idealnych, rozcieńczonych.
Rozcieńczone roztwory elektrolitów, o takich samych stężeniach jak roztwory nieelektrolitów, wykazują wyższą temperaturę wrzenia i ciśnienie osmotyczne oraz niższą temperaturę krzepnięcia. Wynika to z większej liczby cząsteczek i jonów, powstałych na skutek dysocjacji, co powoduje niższą prężność pary nad roztworem elektrolitu w porównaniu do roztworów nieelektrolitów o takim samym stężeniu. Aby rozszerzyć zakres stosowania równań (1), (2), (3), (4) dla

rozcieńczonych roztworów elektrolitów, wprowadzono współczynnik van't Hoffa, zwany współczynnikiem izotonicznym

$$i = \frac{\pi_{dośw}}{\pi} \qquad (7)$$

Współczynnik ten pokazuje ile razy wartość ciśnienia osmometrycznego wyznaczonego doświadczalnie, jest większa od wartości obliczonej. Współczynnik ten wprowadza się do wzorów (2), (3), (4) i otrzymuje się równania (8), (9), (10), które wyrażają wielkości ko9ligatywne dla roztworów elektrolitów.

$$\Delta T_{wrz} = i\, K_E\, m \qquad (7)$$

$$\Delta T_{krz} = i\, K_K\, m \qquad (8)$$

$$\pi = i\, c\, RT \qquad (9)$$

W roztworach elektrolitów substancja dysocjuje na jony wg równania:

$$A_{\nu+}^{z+} B_{\nu-}^{z-} = \nu_+ A^{z+} + \nu_- B^{z-}$$

$$c(1-\alpha) \quad c\,\nu_+\,\alpha \quad c\,\nu_-\,\alpha$$

Jeśli stężenie początkowe substancji wynosi ***c***, to bilans równowagowy zapisuje się następująco:

Praktycznie współczynnik ***i*** sumą stężeń moli wszystkich cząstek (niezdysocjowanych cząstek oraz jonów) do stężenia początkowego ***c***.

$$i = \frac{c(1-\alpha) + c\nu_+\,\alpha + c\nu_-\alpha}{c}$$

$$i = (1-\propto) + \propto (\nu_+ + \nu_-) = 1 - \propto + \alpha\,\nu,$$

gdzie $\nu = \nu_+ + \nu_-$

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1)$$

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1}$$

Równanie (11) pokazuje związek pomiędzy ***i*** oraz α. Zatem z pomiarów współczynnika izotonicznego można obliczyć stopień dysocjacji.

Według równania (7) i można by wyznaczyć z pomiarów π. Jednakże bezpośrednie pomiary ciśnienia osmotycznego są niezbyt dokładne, trudne i nie wszystkie substancje się do tych pomiarów nadają. Ale ciśnienie osmotyczne można obliczyć na podstawie pomiarów krioskopowych.

Wg równania van't Hoffa (4)

$$\pi = cRT = \frac{n}{V}RT \qquad (4)$$

Dla roztworów rozcieńczonych stężenie molowe = stężenie molalne, więc

$$c = \frac{n}{V}$$

$$n = c\,\mathrm{v}$$

$$c_s = \frac{n_s}{V}$$

$$\Delta T_{krz} = K_K \cdot m$$

$$m = \frac{n_s}{m_r}$$

$$\frac{\Delta T_{krz}}{K} = m \cong \frac{n}{V} \qquad m \cong c$$

$$\pi = \frac{n}{V}RT = \frac{\Delta T_{krz}}{K}\,RT$$

czyli

$$\pi\ \alpha\ \Delta T_{krz}$$

Wyznaczanie ΔT_{krz} jest do zmierzenia, dokładne.

Tak więc współczynnik i wyznacza się z pomiarów krioskopowych wodnych rozcieńczonych roztworów elektrolitów, następnie z równania (11) wyznacza się stopień dysocjacji α.

Współczynnik izotoniczny zależy od stężenia elektrolitu, ze wzrostem stężenia maleje.

Dla elektrolitów mocnych, gdy $c \to 0$ $i \to \nu$,

gdzie ν wyraża sumę ilości jonów otrzymanych z dysocjacji 1 cząsteczki. Współczynnik van't Hoffa wyraża odstępstwa od doskonałości roztworów. Dla roztworów nieelektrolitów i = 1.

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie współczynników izotonicznych elektrolitu, w zależności od stężenia, stosując metodą krioskopową. Z pomiarów można obliczyć stopnie dysocjacji elektrolitu dla różnych stężeń.

W sprawozdaniu zbiorczym z pomiarów obniżenia temperatury krzepnięcia ΔT_{krz} roztworów wykonanych przez kilka zespołów można wyznaczyć współczynnik osmotyczny $\varphi = \frac{i}{\nu}$.

Następnie zastosować równanie (12) do obliczenia współczynnika aktywności elektrolitu.

$$\ln \gamma_{\mp} = \varphi - 1 + \int_0^m \frac{\varphi - 1}{m}\, d\, m \qquad (12)$$

$$\varphi = -\frac{1000 \cdot ln a_1}{M_1\, \nu\, m} = \frac{\Delta T_{krz}}{m \nu K_{krz}} \qquad indeks\ 1 - dla\ rozpuszczalników.$$

Krioskopia

W ćwiczeniu używany jest osmometr K-7400 firmy Knauer. Aparat ten umożliwia pomiar punktu zamarzania oraz mierzy osmomolarność.

Aparat uruchamiany jest po włączeniu przycisku umieszczonego na tylnej ściance. Po upływie ok. 5 minut można rozpocząć pomiary.

Przygotowanie roztworów potrzebnych do wykonania ćwiczenia.

Przygotować i zważyć na wadze analitycznej suchą i czystą kolbkę wraz z korkiem.. Do kolbki dodać wcześniej obliczoną ilość badanej substancji i zważyć. Następnie dodać 5 cm^3 wody i zważyć. W ten sposób otrzymamy wyjściowy roztwór.

Kolejny roztwór otrzymamy przez jego rozcieńczenie. W tym celu ważymy drugą kolbkę. Dodajemy odpowiednią ilość wyjściowego roztworu – ważymy. Dodajemy wodę – ważymy. Kolejne rozcieńczenia otrzymamy w sposób analogiczny.

Kalibracja

1. Napełnić naczynko pomiarowe wodą destylowaną (v=0,15ml – odmierzone pipetą automatyczną) i umieścić je w otworze pomiarowym głowicy.

2. Za pomocą strzałek ⇧⇩ wyszukać na wyświetlaczu opcję „calibrate" (nie wolno wybierać opcji „calibrate T" dotyczy to kalibracji po wymianie głowicy)

3. Za pomocą strzałek ⇦⇨ zatwierdzić opcję „0000" – jest to wartość przy której można przeprowadzić kalibrację dla wody destylowanej. Nacisnąć przycisk „start".

Na wyświetlaczu wskazywana jest aktualna temperatura próbki oraz odliczany czas. Pod koniec pomiaru automatycznie włączany jest wibrator.

Jeśli kalibracja przebiegła pomyślnie po jej zakończeniu zaakceptować ponownie naciskając przycisk „Start". Wynik pomiaru jest wyświetlany oraz dodatkowo drukowany.

4. Naczynko pomiarowe z zamarzniętą wodą należy ogrzać w dłoni, następnie usunąć. Czujnik i mieszadełko delikatnie osuszyć.

5. Ponownie wybrać funkcję „calibrate". Naczynko pomiarowe napełnić wzorcowym roztworem NaCl (c=400mosmomoli). Za pomocą strzałek⇦ ⇨ zatwierdzić opcję „0400" – jest to wartość przy której można przeprowadzić kalibrację dla roztworu wzorcowego. Dalsze postępowanie analogiczne jak w przypadku wody.

6. Czujnik i mieszadełko przemyć wodą destylowaną, ostrożnie osuszyć. Aparat jest gotowy do pomiaru właściwego.

Pomiar roztworów

7. Naczynko pomiarowe napełnić badanym roztworem, umieścić w otworze pomiarowym. Za pomocą przycisków ⇧ ⇩ wyszukać na wyświetlaczu opcję „ mOsmol". Pomiar rozpoczyna się po naciśnięciu opcji „Start". Po zakończonym pomiarze wynik jest drukowany. Dodatkowo można zanotować sobie temperaturę krzepnięcia próbki.

Po rozmrożeniu pomiar należy powtórzyć.

8. Postępowanie dla każdego kolejnego roztworu jest analogiczne.

9. Po wykonaniu wszystkich pomiarów pamiętamy o ściągnięciu naczynka pomiarowego z badanym roztworem, przemyciu i osuszeniu czujnika oraz nałożenia czystego i pustego naczynka pomiarowego.

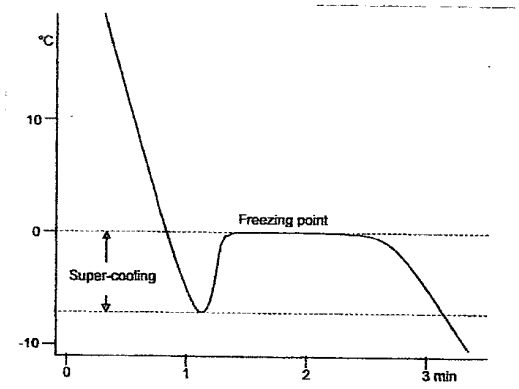
Zasada pomiaru

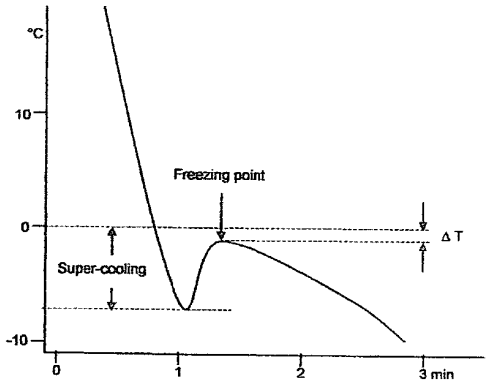
Ciśnienie osmotyczne w roztworze jest proporcjonalne do obniżonego punktu zamarzania danego roztworu. Wodny roztwór o ciśnieniu osmotycznym odpowiadającemu roztworowi doskonałemu o stężeniu 1 Osmol/kg zamarza w temperaturze -1.858°C.

W trakcie przeprowadzenia pomiaru, próbka jest najpierw schładzana bez mieszania, od około -5°C do -8°C, bez wywołania jej krystalizacji. Zamarzanie jest zainicjowane przez automatyczny start wibratora przy ustawionej temperaturze. Temperatura krystalizacji czystej wody wynosi 0°C. W przypadku roztworu, proces schładzania jest identyczny, ale punkt zamarzania leży poniżej 0°C. Jego przesunięcie względem zera, czyli ΔT, jest stałe i charakterystyczne dla danego roztworu. To obniżenie temperatury zamarzania ΔT, jest miarą osmolalności roztworu, która jest wyświetlana na urządzeniu w jednostkach mOsm/kg.

W trakcie całego pomiaru, na ekranie jest wyświetlana aktualna temperatura.

Po zakończeniu pomiaru naczyńko jest podgrzewane do 20°C. [i]





Rysunek przedstawia zależność spadku temperatury od czasu w trakcie pomiaru. Rysunek po lewej stronie to wykres wody. Widać na nim, że po procesie chłodzenia temperatura rośnie do temperatury bliskiej 0°C i utrzymuje się na tym poziomie przez dłuższy czas.Na wykresie po prawej stronie przedstawiona jest zależność temperatury od czasu dla roztworu. Po procesie chłodzenia temperatura rośnie, aż do momentu osiągnięcia maksimum charakterystycznego dla danego roztworu po czym maleje.