

| | | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------|--------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Nr. i tytuł ćwiczenia: 1-1. Wyznaczanie ciepła rozpuszczania kwasu benzoesowego | | | | | |
| Imię i nazwisko osoby prowadzącej ćwiczenia: dr Bożena Parczewska-Plesnar | | | | | |
| Data wykonania ćwiczenia | Kierunek | Nr. grupy studenckiej | Zespół | Imiona i nazwiska osób wykonujących ćwiczenie | Ocena wystawiona przez prowadzącego |
| 24.04.2019 | Biotechnologia | 1 | E | Dominika Dmowska Aleksandra Gawinowska Jakub Guzek Grzegorz Jakubiak | |
| Uwagi prowadzącego | | | | | |

1 Cel ćwiczenia

Poznanie jednej z metod wyznaczania rozpuszczalności substancji w różnych wartościach temperatury oraz zapoznanie się z analityczną i graficzną metodą wyznaczania ciepła rozpuszczania substancji stałych z wykorzystaniem izobary van't Hoffa.

2 Wstęp teoretyczny

2.1 I Zasada Termodynamiki

Energia wewnętrzna U jest to suma wszystkich rodzajów energii cząsteczek i atomów w układzie.

$$\Delta U = U_K - U_P \quad (1)$$

gdzie: ΔU – zmiana energii wewnętrznej
 U_K – energia wewnętrzna układu w stanie końcowym K
 U_P – energia wewnętrzna układu w stanie początkowym P

Energia nie powstaje z niczego ani nie zanika

W układzie izolowanym energia wewnętrzna U układu jest stała i nie zależy od przemian dokonujących się w tym układzie.

Zmiana energii wewnętrznej w układzie zamkniętym jest równa sumie pracy W wykonanej przez układ (bądź nad układem) i ciepła Q wymienionego pomiędzy układem a otoczeniem

$$\Delta U = Q + W \quad (2)$$

gdzie: ΔU – zmiana energii wewnętrznej
 Q – ciepło wymienione pomiędzy układem a otoczeniem
 W – praca wykonana przez układ (lub nad układem)

Przy czym jeżeli układ wykonuje na rzecz otoczenia tylko pracę objętościową to

$$W = -p\Delta V \quad (3)$$

gdzie: W – praca wykonana przez układ
 p – ciśnienie panujące w otoczeniu układu
 ΔV – zmiana objętości układu

2.2 Entalpia

Zgodnie z I zasadą termodynamiki w układzie zamkniętym zmiana energii wewnętrznej układu może nastąpić zarówno na sposób ciepła jak i pracy zgodnie z równaniem (2), po przekształceniu którego otrzymujemy

$$\Delta U + p\Delta V = Q = Q_p = \Delta H \quad (4)$$

gdzie: Q_p – ciepło przemiany przebiegającej pod stałym ciśnieniem

Efekt cieplny w przemianie przebiegającej pod stałym ciśnieniem jest oznaczany symbolem ΔH i nosi nazwę entalpii

$$H \equiv U + pV \quad (5)$$

Entalpia jest funkcją stanu

$$\Delta H = H_K - H_P \quad (6)$$

gdzie: ΔH – zmiana entalpii
 H_K – entalpia układu w stanie końcowym
 H_P – entalpia układu w stanie początkowym

2.3 Izobara van't Hoffa

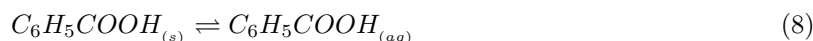
Znalezienie wartości stałej równowagi K w innej temperaturze niż $298K$, która jest zwykle podawana w poradnikach fizykochemicznych umożliwia **izobara van't Hoffa**

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7)$$

gdzie: ΔH° – ciepło reakcji prowadzonej pod stałym ciśnieniem (entalpia reakcji)
 K_1, K_2 – stałe równowagi w temperaturze odpowiednio T_2 i T_1
 R – stałą gazową

2.4 Ćwiczenie

Molowe ciepło rozpuszczania ΔH_{rozp} jest to ilość energii wymieniona na sposób ciepła między układem a otoczeniem podczas rozpuszczania 1 mola substancji w określonym rozpuszczalniku w celu otrzymania roztworu o danym stężeniu. Dla kwasu benzoowego można to zapisać schematycznie jako



W stałej temperaturze reakcja zajdzie do osiągnięcia stany równowagi, czyli do rozpuszczenia maksymalnej możliwej ilości substancji w danej ilości rozpuszczalnika. Stężenie molowe roztworu nasyconego w danej temperaturze T jest określane jako rozpuszczalność molowa substancji R_s .

Stałą równowagi takiej reakcji opisuje równanie

$$K = \frac{[C_6H_5COOH_{(aq)}]}{[C_6H_5COOH_{(s)}]} = \frac{R_s}{c_s} \quad (9)$$

gdzie: c_s – stężenie molowe czystej substancji stałej, które ma wartość niezależnie od temperatury
 R_s – rozpuszczalność molowa substancji

Do wyznaczenia entalpii reakcji rozpuszczania można wykorzystać równanie izobary van't Hoffa

$$\Delta H_{rozp} = R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} = R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{\frac{R_{s2}}{c_s}}{\frac{R_{s1}}{c_s}} \quad (10)$$

$$\Delta H_{rozp} = R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{R_{s2}}{R_{s1}} \quad (11)$$

3 Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotowanie roztworów nasyconych w temperaturze T_1 i T_2
 - a) Po uzyskaniu informacji od prowadzącego zajęcia na temat dwóch wartości temperatury (T_1 i T_2), w jakich mają być wyznaczone rozpuszczalności kwasy benzoesowego uruchomiono termostaty ustawiając wskazane wartości.
 - b) Na wadze technicznej odważono 2g kwasy benzoesowego i przesypało do wypłukanej wodą destylowaną kolby z korkiem oznaczonej numerem 1. Taką samą ilość kwasu benzoesowego odważono do pozostałych wypłukanych kolb z numerami 2, 3 i 4.
 - c) Po podgrzaniu w dzbanku elektrycznym wody destylowanej do temperatury powyżej $70^\circ C$ odmierzone cylindrem miarowym po $80cm^3$ tej podgrzanej wody do każdej kolby z kwasem benzoesowym. Następnie kolby wstrząsano energicznie i wstawiono do termostatów (kolbki 1 i 2 do termostatu z niższą temperaturą – T_1 , a kolbki 3 i 4 do termostatu z wyższą temperaturą – T_2)
 - d) Próbkę termostatowano przez pół godziny.
2. Oznaczenie stężenia molowego roztworów nasyconych w temperaturze T_1 i T_2
 - a) Oznaczono stężenie roztworów nasyconych poczynając od roztworu 1. Aby zapobiec krystalizowaniu substancji z roztworu nasyconego w pipecie zadbane by temperatura pipety nie była niższa niż temperatura roztworu poprzez uprzednie ogrzanie pipety pobierając do niej gorącą wodę destylowaną. Po spuszczeniu wody destylowanej na koniec pipety nałożono kawałek gumowego wężyka wypchany niewielką ilością waty (pełniący tutaj rolę sącza zapobiegającego przedostawaniu się kryształków kwasu benzoesowego do pipety). Do oznaczania pobrano $50cm^3$ roztworu, który następnie spuszczone do przepłukanej uprzednio wodą destylowaną kolby stożkowej. Dodano 2-3 krople fenoloftaleiny i poddano roztwór w kolbie miareczkowaniu przy pomocy roztworu NaOH.
 - b) W analogiczny sposób oznaczono stężenia roztworu nasyconego z próbki 2. (pobierając $50cm^3$ roztworu) oraz z próbek 3. i 4. (pobierając do miareczkowania po $25cm^3$ roztworu).
 - c) Obliczono stężenia roztworów ze wszystkich próbek.

Tabela 1: TABELA Z WYNIKAMI POMIARÓW Z ĆWICZENIA 1-1.

| Tabela 1: Tabela 2 z wynikami pomiarów z ćwiczenia 1-1. | | | | | | | | |
|---------------------------------------------------------|-----------------|---------|-------------------|--------------------------------|------------------------|-----------|--------------------------------|-----------------------------------|
| Stężenie roztworu NaOH $c_z = 0,1003 \frac{mol}{dm^3}$ | | | | | | | | |
| Numer próbki | $t [^{\circ}C]$ | $T [K]$ | $V_{NaOH} [cm^3]$ | $c_k = R_s [\frac{mol}{dm^3}]$ | $\frac{1}{T} [K^{-1}]$ | $\ln R_s$ | $\bar{R}_s [\frac{mol}{dm^3}]$ | $\Delta H_{rozp} [\frac{J}{mol}]$ |
| 1 | 28,6 | 301,75 | 15,2 | 0,0305 | 0,00331 | -3,4903 | 0,0303 | 27780 |
| 2 | 28,5 | 301,65 | 15,0 | 0,0301 | 0,00332 | -3,5036 | | |
| 3 | 50,8 | 323,95 | 16,2 | 0,0650 | 0,00309 | -2,7335 | 0,0640 | |
| 4 | 50,0 | 323,15 | 15,7 | 0,0630 | 0,00309 | -2,7648 | | |

4 Obliczenia

4.1 Obliczenie R_s

$$R_s = c_k = \frac{c_z \cdot V_{NaOH}}{V_k}; \quad \left[\frac{mol}{dm^3} \right] = \frac{\left[\frac{mol}{dm^3} \right] \cdot \left[dm^3 \right]}{\left[dm^3 \right]}$$

$$R_{s_1} = \frac{0,1003 \frac{mol}{dm^3} \cdot 0,0152 \cancel{dm^3}}{0,050 \cancel{dm^3}} = 0,0305 \frac{mol}{dm^3} \quad (4.1.1)$$

$$R_{s_2} = \frac{0,1003 \frac{mol}{dm^3} \cdot 0,0150 \cancel{dm^3}}{0,050 \cancel{dm^3}} = 0,0301 \frac{mol}{dm^3} \quad (4.1.2)$$

$$R_{s_3} = \frac{0,1003 \frac{mol}{dm^3} \cdot 0,0162 \cancel{dm^3}}{0,025 \cancel{dm^3}} = 0,0650 \frac{mol}{dm^3} \quad (4.1.3)$$

$$R_{s_4} = \frac{0,1003 \frac{mol}{dm^3} \cdot 0,0157 \cancel{dm^3}}{0,025 \cancel{dm^3}} = 0,0630 \frac{mol}{dm^3} \quad (4.1.4)$$

4.2 Obliczenie $1/T$ i $\ln R_s$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{301,75K} = 0,00331; \quad \ln R_{s_1} = \ln 0,0305 = -3,4903 \quad (4.2.1)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{301,65K} = 0,00332; \quad \ln R_{s_2} = \ln 0,0301 = -3,5036 \quad (4.2.2)$$

$$\frac{1}{T_3} = \frac{1}{323,95K} = 0,00309; \quad \ln R_{s_3} = \ln 0,0650 = -2,7335 \quad (4.2.3)$$

$$\frac{1}{T_4} = \frac{1}{323,15K} = 0,00309; \quad \ln R_{s_4} = \ln 0,0630 = -2,7648 \quad (4.2.4)$$

4.3 Obliczenie \bar{R}_s

$$\bar{R}_{s_1} = \frac{R_{s_1} + R_{s_2}}{2} = \frac{0,0305 \frac{mol}{dm^3} + 0,0301 \frac{mol}{dm^3}}{2} = 0,0303 \frac{mol}{dm^3} \quad (4.3.1)$$

$$\bar{R}_{s_2} = \frac{R_{s_3} + R_{s_4}}{2} = \frac{0,0650 \frac{mol}{dm^3} + 0,0630 \frac{mol}{dm^3}}{2} = 0,0640 \frac{mol}{dm^3} \quad (4.3.2)$$

4.4 Obliczenie ΔH_{rozp}

$$\bar{T}_1 = \frac{T_1 + T_2}{2} = \frac{301,75K + 301,65K}{2} = 301,70K$$

$$\bar{T}_2 = \frac{T_3 + T_4}{2} = \frac{323,95K + 323,15K}{2} = 323,55K$$

$$\Delta H_{rozp} = R \frac{\bar{T}_2 \bar{T}_1}{\bar{T}_2 - \bar{T}_1} \ln \frac{\bar{R}_{s_2}}{\bar{R}_{s_1}} = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot \frac{323,55K \cdot 301,70K}{323,55K - 301,70K} \cdot \ln \frac{0,0640 \frac{mol}{dm^3}}{0,0303 \frac{mol}{dm^3}} = \quad (4.4.1)$$

$$= 27780 \frac{J}{mol}; \quad \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] \cdot \left[\frac{K^2}{K} \right] = \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] \cdot [K] = \left[\frac{J}{mol} \right]$$

5 Wnioski

Ciepło rozpuszczania kwasu benzoesowego zostało wyznaczone według instrukcji.

Wyznaczona wartość $\Delta H_{rozp} = 27,780 \frac{kJ}{mol}$ jest zbliżona do wartości tablicowej wynoszącej $27,2 \frac{kJ}{mol}$.