

## ROZPUSZCZALNOŚĆ CIAŁ STAŁYCH W CIECZACH

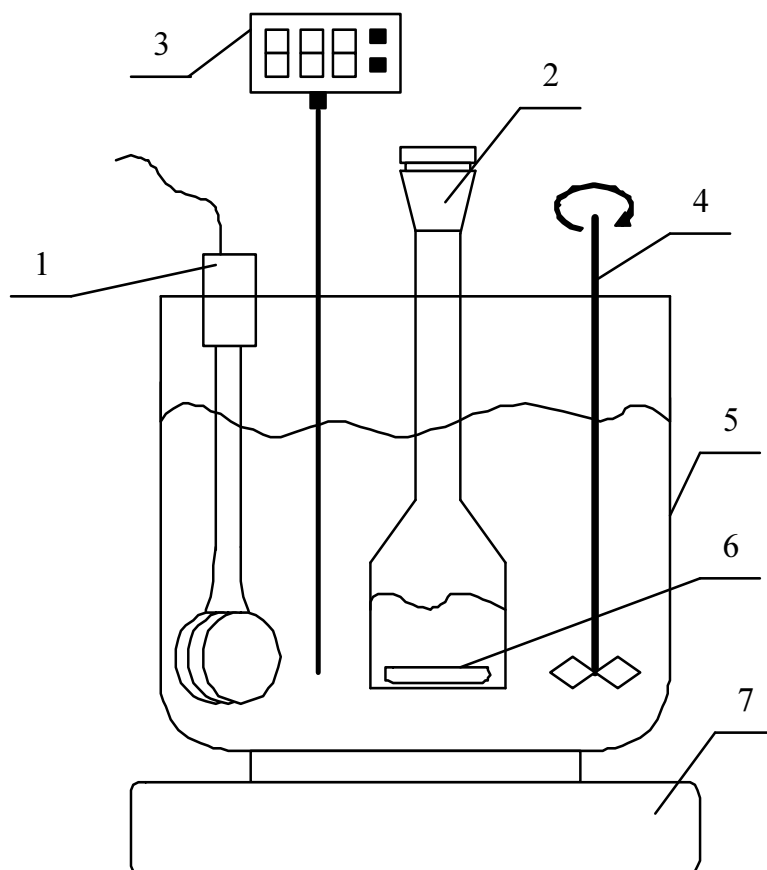
### 1. Cel ćwiczenia.

Celem ćwiczenia jest badanie równowagi ciecz-ciało stałe w układach dwuskładnikowych.

### 2. Metoda pomiarów.

Pomiary wykonuje się metodą dynamiczną (syntetyczną). W silnym świetle obserwuje się temperaturę zaniku ostatniego kryształu w roztworze. Naczynko pomiarowe, zawierające roztwór badany i mieszadło magnetyczne umieszcza się w szklanym termostacie w niewielkiej odległości od dna w celu zapewnienia dobrej wymiany ciepłej (Rys. 1). Stężenie roztworu ustala się wagowo, ważąc każdą próbkę przed i po dodaniu rozpuszczalnika.

Należy zbadać rozpuszczalność substancji badanej (kwas stearynowy lub naftalen) w polarnych lub niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych jednoskładnikowych.



Rys. 1. Schemat układu do pomiaru równowagi ciecz – ciało stałe metodą dynamiczną: 1 –grzałka elektryczna podłączona do transformatora suwakowego, 2 – naczynko pomiarowe z korkiem, 3 – termometr 0-100°C z podziałką 0.1 K, 4 – mieszadło mechaniczne, 5 - łaźnia wodna, olejowa lub acetonowa, 6 – mieszadło magnetyczne pokryte powłoką teflonową, 7 – mieszadło magnetyczne

### 3. Wykonanie ćwiczenia

- 1) Starannie wysuszoną kolbkę zważyć, wraz z korkiem i mieszadłem magnetycznym, na wadze analitycznej. Do kolbki wsypać przez długi lejek około 0,30 g badanej substancji i ponownie zważyć.
- 2) Za pomocą strzykawki wprowadzić porcję rozpuszczalnika. Ilość rozpuszczalnika zależy od badanego układu oraz zakresu temperatury. Ćwiczenie realizowane jest jednocześnie na 2 identycznych układach pomiarowych. Na jednym wyznacza się punkty leżące w górnej części krzywej rozpuszczalności tj. od temperatury bliskiej temperaturze topnienia substancji rozpuszczanej do około 40°C, na drugim punkty tej samej krzywej od temperatury około 40°C do temperatury nieco niższej niż 25°C. W tabelach podano stosunek masy substancji rozpuszczonej do masy rozpuszczalnika dla pierwszych oznaczeń obu części krzywych rozpuszczalności. Po dodaniu rozpuszczalnika kolbę pomiarową zważyć. Obliczyć ułamek molowy substancji rozpuszczonej  $x_S$ .
- 3) Kolbkę wstawić do termostatu, włączyć mieszadło, mieszadło magnetyczne oraz grzanie. Pierwszy pomiar wykonać następująco: ogrzać szybko kolbkę do rozpuszczenia kryształów, następnie wyłączyć grzałkę i schłodzić zachowując mieszanie, aby uzyskać bardzo drobne kryształki. Ponownie ogrzewać roztwór, początkowo dość szybko do uzyskania temperatury kilka stopni niższej od spodziewanej temperatury zaniku kryształów, a następnie zmniejszyć tempo ogrzewania do około 0.1 °/min. Zaobserwować temperaturę zaniku ostatniego kryształu.
- 4) Przy włączonych mieszadłach, a wyłączonym grzaniu schłodzić układ do temperatury otoczenia, wyjąć kolbkę z termostatu, dokładnie osuszyć i zważyć. Dodać nową porcję rozpuszczalnika i ponownie zważyć. Ustalić skład następnego punktu. Oznaczyć temperaturę zaniku kryształów (w jednym oznaczeniu, kryształy są już drobne).
- 5) Krzywa rozpuszczalności powinna zawierać około 10 punktów pomiarowych (nie mniej niż 8) na 2 zestawach łącznie. Punkty powinny być rozłożone równomiernie.
- 6) Po zakończeniu pomiarów wylać zawartość kolbek wyłącznie do butli ze zlewkami. Uważać, aby nie utopić mieszadła. Kolbki, lejki, mieszadła, korki umyć (nie wodą). Kolbki wstawić do nagrzanej suszarki (bez mieszadeł i korków).
- 7) W protokole należy zapisać wszystkie operacje ważenia.

## 4. Wykonanie ćwiczenia

Wyniki należy przedstawić w formie wykresów:  $t = f(x_S)$ ,  $\ln x_S = f(1/T)$  oraz  $\ln x_S = f(\ln T/T_{ts})$ . Obliczyć w kilku temperaturach rozpuszczalność doskonałą substancji rozpuszczanej stosując przybliżenie  $\Delta C_p^o = 0$  oraz  $\Delta C_p^o = \Delta S_{ts}^o$  i wybrać odpowiednią funkcję do interpretacji danych doświadczalnych na wykresach. Rozpuszczalność doskonałą liczymy z równań:

a) Schrödera przy zał.  $\Delta C_p^o/R = 0$

$$\ln x_S^{id} = -\frac{\Delta H_{ts}^o}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ts}} \right) \text{ czyli } \Delta H_{ts}^o(T) = \Delta H_{ts}^o(T_{ts}) = \text{const.}$$

b) Malesińskiego przy zał.  $\Delta C_p^o = \Delta S_{ts}^o(T_{ts}) = \text{const}$

$$\ln x_S^{id} = \frac{\Delta S_{ts}^o}{R} \ln \frac{T}{T_{ts}}$$

## 5. Ocena błędu pomiarowego

Uzyskane wartości temperatury równowagi dla danego ułamka molowego obarczone są niezależnymi błędami:

- błąd związany z błędnymi wskazaniami termometru, określony na podstawie certyfikatu  $\Delta T_t = \pm 0,01$  K;
- błąd wynikający z niedokładności wyznaczenia ułamka molowego i związanej z tym różnicy temperatur  $\Delta T_{px}$ ;
- błąd spowodowany innymi czynnikami  $\Delta T_c$  wpływającymi na ustalenie temperatury, takimi jak: niejednoznaczne określenie temperatury zaniku ostatniego kryształu, niedoskonałość mieszania wewnątrz naczynka pomiarowego i w konsekwencji powstanie gradientów temperatur, zbyt szybki przyrost temperatury w punkcie przemiany czy pozostałości po oczyszczeniu badanych substancji.

Całkowity błąd pomiaru można zapisać jako złożenie wyżej wymienionych czynników (MG):

$$\Delta T = \left[ (\Delta T_t)^2 + (\Delta T_{px})^2 + (\Delta T_c)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

Udział związany z błędem podczas wyznaczania ułamka molowego substancji rozpuszczonej ( $x_s$ ) można przedstawić w następujący sposób:

$$\Delta T_{px} = \left( \frac{\partial T}{\partial x_s} \right) \Delta x_s \quad (2)$$

$$x_s = \frac{m_s M_r}{m_s M_r + m_r M_s}, \quad (3)$$

gdzie indeks  $s$  oznacza masę substancji rozpuszczonej,  $r$  masę rozpuszczalnika.

Zatem:

$$\Delta x_s = \left[ \left( \frac{\partial x_s}{\partial m_s} \right)^2 (\Delta m_s)^2 + \left( \frac{\partial x_s}{\partial m_r} \right)^2 (\Delta m_r)^2 \right]^{1/2} = x_s x_r \left[ \left( \frac{\Delta m_s}{m_s} \right)^2 + \left( \frac{\Delta m_r}{m_r} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (4)$$

Wielkości występujących w równaniach błędów pomiarowych są następujące:

- $\Delta T_t = \pm 0,01$  K
- $\Delta m_s = \Delta m_r = \pm 0,0005$  g
- Wartość pochodnej  $\partial T / \partial x$ , która może być przybliżona ilorazem różnicowym równania najlepiej opisującego daną krzywą rozpuszczalności jest mniejsza niż 0,05 K.

Ze względu na mnogość zjawisk, które składają się na ostatni człon wyrażenia na całkowity błąd pomiarowy występuje trudność w oszacowaniu wartości tego składnika. Można jednak przyjąć, że powtarzalność wyników na poziomie 0,05 K.

Po zsumowaniu powyższych błędów proszę oszacować  $\Delta T$ , całkowity błąd pomiarów.

*MG – metoda Gaussa*

**Tabela 1.** Charakterystyka substancji badanych

Substancja	M g·mol <sup>-1</sup>	T <sub>t</sub> K	ΔH <sub>t</sub> <sup>o</sup> kJ·mol <sup>-1</sup>	V <sub>c,przecl.</sub> <sup>25°C</sup> cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	δ <sup>25°C</sup> cal <sup>1/2</sup> ·cm <sup>-3/2</sup>
Kwas stearynowy	284.49	342.4	61.209	327.64	8.75
Naftalen	128.17	353.42	19.175	123.00	9.90

**Tabela 2.** Wartości objętości molowych i parametrów rozpuszczalności w 25°C

Substancja	M g·mol <sup>-1</sup>	V <sup>25°C</sup> cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	δ <sup>25°C</sup> MPa <sup>1/2</sup>
1-propanol	60.1	75.2	15.9
2-propanol	60.1	77.0	15.6
1-butanol	74.1	92.8	15.9
1-oktanol	130.2	157.7	21.0
Toluen	92.1	106.9	18.3
n-heksan	86.2	131.6	15.0
n-heptan	100.2	147.4	15.3
n-dekan	142.3	195.9	16.1
cykloheksan	84.2	108.7	16.8
cykloheksanon	98.1	104.0	17.8