

1.b Stanovení dimerační konstanty kyseliny benzoové kryoskopicky



Přestože mohou být dobře splněny podmínky pro rychlé ustavení rovnováhy a předpoklady k stavu s aktivními koeficienty látek rovnými jedné (ideální chování roztoku), naměřená molární hmotnost M vypočtená dle vztahu (1.3) (viz laboratorní návody) se u některých látek odchyluje od molární hmotnosti vypočtené podle jejich sumárního vzorce. Odchyly mohou být způsobeny zejména disociací nebo i asociací molekul jak je tomu u kyseliny benzoové v nevodném a nepolárním prostředí.

Kyselina benzoová v roztoku benzenu částečně dimerizuje:



Tento jev můžeme využít ke stanovení rovnovážné termodynamické dimerační konstanty kys. benzoové v benzenu K_d .

$$K_d = \frac{a_d}{(a_1)^2} = \frac{\frac{m_d}{m_*}}{\left(\frac{m_1}{m_*}\right)^2} = \frac{n_d \cdot m_* \cdot m_R}{(n_1)^2} \quad (1.5)$$

kde a_1 (a_d) a m_1 (m_d) označuje aktivitu a molalitu monomeru (resp. dimeru), m_* označuje standardní molalitu jejíž hodnota je 1 mol kg^{-1} . n_1 a n_d je látkové množství monomeru a dimeru ve sledovaném roztoku a m_R je hmotnost samotného rozpouštědla – benzenu.

Pro snížení bodu tuhnutí roztoku kyseliny benzoové v benzenu vůči bodu tuhnutí čistého rozpouštědla platí:

$$\Delta T = K_K \cdot \frac{n_1 + n_d}{m_R} \quad (1.6)$$

kde K_K je kryoskopická konstanta benzenu (viz TABULKA I v návodech k lab. cv.).

Výpočet dimerační konstanty z kryoskopických dat je možné provést například jedním z níže uvedených postupů:

POSTUP 1 (řešením soustavy dvou rovnic o dvou neznámých): Sestavíme rovnici pro látkovou bilanci kyseliny benzoové ve sledovaném roztoku kyseliny benzoové:

$$\frac{m_B}{M_B} = n_1 + 2 \cdot n_d \quad (1.7)$$

kde m_B je navážka kyseliny benzoové a M_B molární hmotnost její monomerní formy. Vztahy (1.6) a (1.7) přepíšeme do tvarů:

$$\Delta T \cdot \frac{m_R}{K_K} = n_1 + n_d \quad (1.8)$$

$$\frac{m_B}{M_B} = n_1 + 2 \cdot n_d \quad (1.9)$$

a tuto soustavu dvou rovnic se dvěma neznámými n_l a n_d vyřešíme. Získané hodnoty n_l a n_d dosadíme do výrazu pro dimerační konstantu (1.5).

Hodnotu dimerační konstanty kys. benzoové zpřesníme experimentálním proměřením, výše uvedeným vyhodnocením a následným statistickým zpracováním několika experimentů s různou navázkou kyseliny benzoové v benzenu.

POSTUP 2 (proložení teoretickou nelineární závislosti): Pokud do vztahu (1.6) dosadíme za n_d výraz $K_d(n_l)^2/m_*$ plynoucí ze vztahu (1.5) dostaneme:

$$\Delta T = K_K \cdot \frac{n_l + K_d(n_l)^2 / (m_* \cdot m_R)}{m_R} \quad (1.10)$$

dosazení výrazu $K_d(n_l)^2/(m_* \cdot m_R)$ pro n_d do rovnice látkové bilance (1.7) vede k výrazu:

$$\frac{m_B}{M_B} = n_l + 2 \cdot K_d \cdot (n_l)^2 / (m_* \cdot m_R) \quad (1.11)$$

který můžeme upravit do tvaru:

$$\frac{2 \cdot K_d}{(m_* \cdot m_R)} \cdot (n_l)^2 + n_l - \frac{m_B}{M_B} = 0 \quad (1.12)$$

tato rovnice je vzhledem k hodnotě n_l kvadratická a hodnotu neznámé n_l můžeme získat jako kladný kořen:

$$n_l = \frac{-1 + \sqrt{1 + \frac{8 \cdot K_d m_B}{M_B m_* \cdot m_R}}}{\frac{4 K_d}{m_* \cdot m_R}} \quad (1.13)$$

Pokud tento výraz pro n_l dosadíme do vztahu (1.10), získáme teoretickou závislost snížení bodu tuhnutí benzenu ΔT na nezávisle proměnné navážce kyseliny benzoové m_B (pro rozsáhlost není závislost explicitně uvedena zde v textu). Jediným neznámým parametrem této složené závislosti bude pouze dimerační konstanta. Složenou závislost lze použít jako teoretickou funkci k proložení experimentálně naměřené závislosti snížení bodu tuhnutí benzenu ΔT na nezávisle proměnné navážce kyseliny benzoové m_B . Tuto proceduru lze provést například v programu MS-EXCEL (s použitím funkce „řešitel“) nebo souborem programů OPTIPACK [1]. Pokud provedeme více měření je možné i na molární hmotnost M_B ve výrazu (1.13) pohlížet jako na optimalizovaný parametr a zjistit jeho hodnotu stejnou procedurou.



ÚKOL: Stanovte dimerační konstantu kyseliny benzoové v benzenu. Snížení teploty tuhnutí naměřte pro tři roztoky o různých koncentracích. Ze získaných výsledků posuďte vhodnost a správnost použité metody.



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Aparatura na kryoskopii (viz Obr.3 ve skriptech), odměrný válec (25 cm^3), váženka, lžička, led, benzen, kyselina benzoová, stopky.



POSTUP: Podle návodu na str. 7 skript stanovíme teplotu tuhnutí 20 cm^3 čistého benzenu. Toto měření opakujeme nejméně dvakrát. Pak přesně navážíme do lodičky asi $0,2 \text{ g}$ kyseliny benzoové na analytických vahách a vsypeme do kryoskopické zkumavky. Lodičku znovu zvážíme a z difference obou vážení vypočítáme hmotnost rozpuštěné kyseliny benzoové.

Po rozpuštění kyseliny benzoové v benzenu stanovíme dvakrát teplotu tuhnutí roztoku. Stejným způsobem změříme teplotu tuhnutí několika dalších roztoků kyseliny benzoové například o koncentracích 0,4 a 0,6 g ve 20 cm³ benzenu, které připravujeme tak, že navážku 0,2 g přisypeme k předcházejícímu zředěnějšímu roztoku v kryoskopické zkumavce.



PROTOKOL: Rozdíl mezi teplotou na Beckmannově teploměru a teplotou skutečnou, hmotnost benzenu m_R . Při postupu 1 - **Tabulka 1:** Pro každou navážku kys. benzoové m_B : naměřené snížení teploty tuhnutí roztoku, zdánlivá molární hmotnost kyseliny benzoové v benzenu vypočtená dle vztahu (1.3), vypočtená dílčí dimerační konstanta K_D . Při postupu 2 - **Tabulka 1:** Pro každou navážku kys. benzoové m_B : naměřené snížení teploty tuhnutí roztoku, zdánlivou molární hmotnost kyseliny benzoové v benzenu vypočtená dle vztahu (1.3), snížení teploty tuhnutí roztoku dle sjednocení výrazu (1.10 a 1.13), kvadráty odchylek pro experimentální a teoretické snížení teploty tuhnutí, vč. sumy těchto kvadrátů. **Společný graf 1:** závislosti poklesu teploty na čase pro čistý benzen a jednotlivé roztoky. **Společný graf 2:** závislost snížení bodu tuhnutí benzenu ΔT na navážce kyseliny benzoové m_B dle vlastního experimentu a v teoretickém případě, že by k dimeraci nedocházelo a že by dimerace byla úplná.

ORIENTAČNÍ ZNAČKY:



Úvod k skupině laboratorních úloh



Teorie a vztahy k vyhodnocení úlohy



Úkol (otázka na níž odpovídá závěr laboratorní úlohy)



Přístroje, potřeby a chemikálie potřebné k provedení úlohy



Důležitá informace nebo upozornění



Pracovní postup



Způsob vyhodnocení



Co nezapomenout uvést v protokolu (viz obecná osnova v kap. 13)