

ĆWICZENIE NR 7

WYZNACZANIE PARCJALNYCH OBJĘTOŚCI MOŁOWYCH SKŁADNIKÓW W UKŁADZIE: $H_2O-C_2H_5OH$

Wykonanie ćwiczenia

Pomiary wykonuje się w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem (atmosferycznym). Dokładne stężenia $C_{\% \text{ wag}}$ roztworów alkoholu należy ustalić metodą wagową.

1. Naczynie pomiarowe połączone z ultratermostatem powinno być czyste i suche. Suszenie należy przeprowadzać tylko za pomocą suszarki powietrznej.
2. Termometr kontaktowy nastawić na temperaturę podaną przez prowadzącego ćwiczenia.
3. Uruchomić niewielki przepływ wody przez chłodnicę ultratermostatu. Wtyczkę przewodu zasilającego połączyć z gniazdem sieciowym i włączyć zasilanie ultratermostatu odpowiednim wyłącznikiem lub klawiszem.
4. Zważyć na wadze technicznej (z dokładnością 0,001 g) czyste i suche, ponumerowane kolbki ze szlifem (wraz z korkami), służące do przygotowania badanych roztworów.
5. Do kolbek wlać określone (według p. 7.) objętości wody destylowanej, zamknąć je korkami i zgodnie z punktem 4. wyznaczyć masy kolbek wraz z wodą.

Uwaga: wodę wlewać tak, aby nie zwilżyć powierzchni szlifu.

6. Wlać do kolbek z wodą (zgodnie z uwagą z p. 5.) określone objętości (p. 7.) roztworu alkoholu wydane przez prowadzącego ćwiczenia, zamknąć je korkami i wyznaczyć ich masy zgodnie z p. 4. Stężenie procentowe roztworu alkoholu zostanie podane po zakończeniu ćwiczenia.
7. Przykładowy skład roztworów:

Nr roztworu:	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Objętość wody [cm ³]	40	30	25	20	15	10	5	2	----
Objętość roztworu alkoholu [cm ³]	----	10	15	20	25	30	35	38	40

8. Wyznaczanie gęstości metodą ważenia hydrostatycznego za pomocą wagi analitycznej.

- 8.1. Przygotowane roztwory kolejno przelać do termostатовanego naczynka i zamknąć je korkiem. Każdy roztwór powinien być termostатовany przez 10 min (przed rozpoczęciem oznaczania gęstości).

Uwaga: termostatu nie należy wyłączać aż do zakończenia ćwiczenia. Zestaw do wyznaczania gęstości jest już zamontowany na wadze (AXIS), a waga znajduje się w trybie wyznaczania gęstości. Jeśli jest inaczej, powiadomić prowadzącego ćwiczenie.

- a) Tarowanie – wcisnąć przycisk z literą **T** (prawa strona wagi).
- b) Pomiar w powietrzu – umieścić nurnik (bez naczynka) na wieszaku i poczekać aż wynik ważenia ustabilizuje się. Nacisnąć przycisk **ENTER**.
- c) Zdjąć nurnik z wieszaka.

d) Pomiar w cieczy – na podstawie wagi ustawić naczynko z roztworem, umieścić nurnik w cieczy i zawiesić na wieszaku. Poczekać aż wynik ustabilizuje się. Nacisnąć przycisk **ENTER**.

Uwaga: naczynko nie może dotykać wieszaka, a nurnik ścianki naczynka; nurnik musi być całkowicie zanurzony w cieczy.

e) Spisać wszystkie wyniki ważenia i wyznaczoną gęstość.

f) Nacisnąć przycisk **F5**, aby zacząć procedurę wyznaczania gęstości kolejnego roztworu.

g) Powtarzać punkty od a) do f).

8.2. W okienku wagi pojawia się między innymi wartość gęstości cieczy $\rho_{nieskor}$. Wyrażona w $[g/cm^3]$, która została obliczona ze wzoru:

$$\rho_{nieskor} = \frac{m_{n,p} - m_{n,c}}{V_n},$$

gdzie: $m_{n,p}$ – masa nurnika w powietrzu [g],

$m_{n,c}$ – masa nurnika w cieczy [g],

V_n – objętość nurnika $[cm^3]$.

Rzeczywistą gęstość cieczy uzyskamy, dodając do $\rho_{nieskor}$ gęstość powietrza d :

$$\rho = \rho_{nieskor} + d.$$

Wartość d można obliczyć ze wzoru:

$$d = \frac{d_0}{1 + t/273} \cdot \frac{p}{1013,25},$$

gdzie: t – temperatura powietrza $[^{\circ}C]$,

p – ciśnienie powietrza [hPa],

$d_0 = 1,293 \cdot 10^{-3} g/cm^3$ – gęstość powietrza w warunkach normalnych ($0^{\circ}C$, 1013,25 hPa).

Wartość d_0 można także odczytać z ekranu wagi.

8.3. Wykonać pomiar gęstości dla badanego alkoholu i wody destylowanej.

Na kontrolce podać:

- objętości składników użytych do przygotowania roztworów,
- wyniki wszystkich ważień,
- temperaturę pomiaru,
- gęstość wody oraz alkoholu absolutnego w temperaturze pomiaru (podaje prowadzący ćwiczenia),

Obliczenia

1. Obliczyć objętości molowe oraz ułamki molowe składników roztworów na podstawie skorygowanych gęstości roztworów.
2. Wyniki pomiarów zestawić w tabeli 1.

Tab. 1. Wyniki pomiarów

Nr roztw.	Masa H ₂ O m_1 [g]	Masa* C ₂ H ₅ OH m_2 [g]	Liczba moli H ₂ O n_1 [mol]	Liczba moli C ₂ H ₅ OH n_2 [mol]	$n_1 + n_2$ [mol]	Ułamek ** molowy C ₂ H ₅ OH x_2	Gęstość roztworu ρ [g/cm ³]	Obj.*** całk. roztw. V [cm ³]	Obj.**** molowa V_m [cm ³ /mol]
0	-----	-----	-----	-----	-----	0			
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9	-----	-----			-----	1			#

* – roztwór alkoholu używany do pomiarów nie jest alkoholem 100%. Fakt ten należy uwzględnić w obliczeniach m_1 i m_2

** – ułamek molowy oblicza się zgodnie z wyrażeniem: $x_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$

*** – objętość całkowita roztworu V oblicza się według wzoru $V = 1/\rho (m_1 + m_2)$

**** – objętość molowa roztworu V_m oblicza się według wzoru $V_m = V / (n_1 + n_2)$

– objętość molową czystego alkoholu etylowego obliczyć z podanej gęstości

Uwagi: numery roztworów 0 i 9 w tabeli dotyczą odpowiednio – czystej wody i alkoholu absolutnego.

Dla roztworu 8 (wydanego do pomiarów) ułamek masowy oblicza się na podstawie podanego stężenia, wyrażonego w procentach masowych.

3. Sporządzić wykres zależności objętości molowej V_m od ułamka molowego alkoholu w roztworze $V_m = f(x_2)$ (format A-4) analogiczny do rys. 2 (s. 24).

Na podstawie wykresu wyznaczyć parcjalne objętości molowe alkoholu i wody w roztworach o określonym składzie (tab. 2). W tym celu należy wyznaczyć styczne przy poszczególnych wartościach stężeń, a następnie „długości” odcinków, jakie każda styczna odcina na lewej i prawej osi rzędnych (jako równe wartościom parcjalnych objętości molowych V_1^P i V_2^P).

Uwaga: w przypadku gdy krzywizna zależności $V_m = f(x_2)$ jest nieznacząca, parcjalne ułamki molowe wody i alkoholu należy wyznaczyć analitycznie, aproksymując tę zależność wielomianem możliwie najmniejszego stopnia ≥ 2 .

4. Wielkości wyznaczone w punktach 3.2.–3.3. zestawzić w tab. 2:

Ułamek molowy C_2H_5OH x_2	Parcjalna objętość molowa [cm ³ /mol]	
	alkoholu V_2^P	wody V_1^P
0	-----	18,05
0,2		
0,4		
0,6		
0,8		
1	58,67	-----

5. Wykonać wykresy parcjalnych objętości molowych wody i alkoholu w funkcji składu roztworu: $V_1^P = f(x_1)$ oraz $V_2^P = f(x_2)$ – obie krzywe na jednym wykresie (format A-5).

Podstawy teoretyczne

Parcjalne wielkości molowe składników mieszaniny

Problem dotyczy wyznaczania wartości funkcji służących do charakterystyki mieszanin (roztworów) rzeczywistych. Zmieszanie składników wiąże się w nich ze skutkami istnienia sił wzajemnego oddziaływania pomiędzy składnikami.

Jako funkcje podstawowe stosuje się ekstensywne funkcje mieszanin, oznaczone literą E . Są one funkcjami dwóch parametrów fizycznych, zwykle temperatury i ciśnienia, oraz liczb moli wszystkich składników. Zapisujemy je jako:

$$E = E(T, p, n_1, n_2, \dots, n_a). \quad (1)$$

Jeśli parametry fizyczne (T i p) są ustalone, to funkcja E ma właściwości funkcji jednorodnej I rzędu i wg twierdzenia Eulera można napisać, że:

$$E(kn_1, kn_2, \dots, kn_a) = k E(n_1, n_2, \dots, n_a) \quad (2)$$

oraz

$$\sum_{i=1}^{\alpha} \left(\frac{\partial E(n_1, n_2, \dots, n_{\alpha})}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}} n_i = E, \quad (3)$$

gdzie „i” numeruje poszczególne składniki.

Uwaga: w dalszym tekście, dla uproszczenia zapisu, będzie stosowany tylko symbol E .

Zgodnie z równaniem (3):

$$E = \sum_i^{\alpha} E_i^p n_i, \quad (4)$$

gdzie:

$$E_i^p = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}. \quad (5)$$

Wyrażenie (5) stanowi definicję tzw. parcjalnych wielkości molowych E_i^p . (Są to wielkości cząstkowe, przy ustalonych parametrach fizycznych p i T). Zgodnie z (5) E_i^p dotyczy jednego mola składnika i i wyraża zmianę E wywołaną przez zmianę liczby moli i w mieszaninie o 1 mol ($dn_i = 1$) przy zachowaniu stałych: T, p oraz stałych liczb moli pozostałych składników.

Uwaga: gdy E wg (1) jest entalpią swobodną G , to $G_i^p = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \mu_i$, wyraża definicję potencjału chemicznego składnika i w mieszaninie.

Zgodnie z (4) możemy stwierdzić, że E_i^p wyraża udział (część) wartości funkcji E całej mieszaniny, jaka przypada na 1 mol składnika i w mieszaninie.

Ekstensywną funkcję E można przekształcić przez obustronne podzielenie równania (4) przez całkowitą liczbę moli składników, czyli przez $\sum n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_{\alpha}$, otrzymując:

$$E_m = \frac{E}{\sum n_i} = \sum_{i=1}^{\alpha} E_i^p \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (6)$$

Nowa funkcja, oznaczona jako E_m , nosi nazwę **molowej funkcji mieszaniny**. Jest wielkością intensywną, gdyż wyraża wartość E przypadającą na jednostkę sumy liczb moli. Jednostką tą jest **mol mieszaniny**, rozumiany jako miara liczości wszystkich składników mieszaniny. Zatem 1 mol mieszaniny reprezentuje liczbę N_A ($6,023 \cdot 10^{23}$) wszystkich cząsteczek tworzących mieszaninę.

Zgodnie z powyższym równanie (6) zapisuje się jako:

$$E_m = \sum_{i=1}^{\alpha} x_i E_i^p, \quad (7)$$

gdyż: $\frac{n_i}{\sum n_i} = x_i$ jest ułamkiem molowym składnika i w mieszaninie.

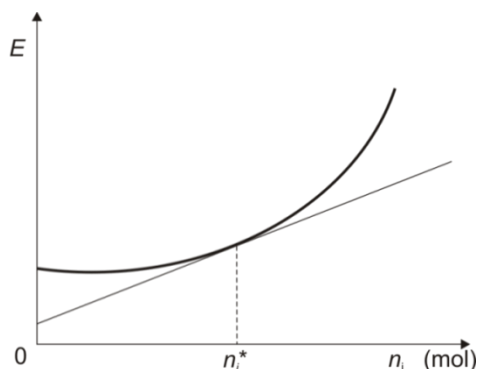
Przykładem wielkości E jest entalpia swobodna G ; wtedy $G_i^p = \mu_i$ oraz objętość mieszaniny V ; wtedy V_i^p jest molową objętością parcjálną składnika i .

Najbardziej znane metody wyznaczania wartości liczbowych E_i^p wynikają z postaci równań (5) i (7).

a. Metoda oparta na bezpośrednim wykorzystaniu

$$\text{definicji } E_i^p = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}.$$

Należy eksperymentalnie (przy stałej T i p) wyznaczyć zależność E od liczby moli składnika i w mieszaninie, uzyskując wykres jak na rys. 1, a następnie wyznaczyć albo obliczyć analitycznie styczną przy interesującej nas liczbie moli składnika i , np. n_i^* .



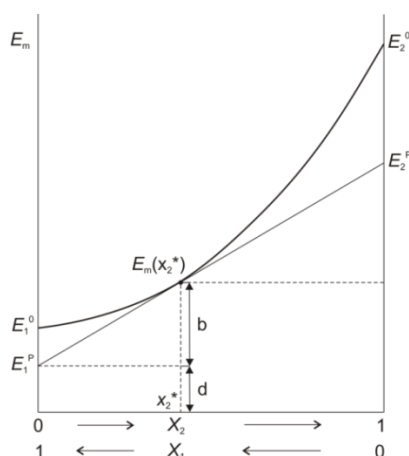
Rys. 1. Wykres zależności funkcji ekstensywnej (E) mieszaniny od liczby moli składnika i (n_i) w mieszaninie

Współczynnik kierunkowy stycznej do krzywej $E = f(n_i)$ w punkcie n_i^* równy: $E_i^p = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}$, jest równy szukanej wielkości parcjalej E_i^p .

b. Metoda stosowana tylko dla mieszanin dwuskładnikowych, oparta na równaniu (7)

Według tego równania $E_m = x_1 E_1^p + x_2 E_2^p$, gdzie $E_m = \frac{E}{n_1 + n_2}$.

Należy sporządzić wykres zależności E_m od składu wyrażonego w ułamkach molowych x_1 i x_2 . Przykład wykresu takiej zależności został przedstawiony na rys. 2.



Rys. 2. Wykres zależności molowej funkcji (E_m) mieszaniny od składu wyrażonego w ułamkach molowych (x_1 i x_2)

Styczna w punkcie x_2^* wyznacza na osiach rzędnych wartości E_2^p oraz E_1^p w mieszaninie o składzie x_2^* i x_1^* (uzasadnienie – poniżej). Natomiast krzywa doświadczalna $E_m = f(x_i)$ wyznacza na osiach rzędnych wartości E_1^0 oraz E_2^0 , które wskazują wartość E dla jednego mola czystego składnika (dla $x_1 = 1$ albo $x_2 = 1$).

Uzasadnienie sensu liczbowego wartości, wyznaczonych na osiach rzędnych przez styczną do krzywej: $E_m = f(x_i)$, w wybranych wartościach osi stężeń, np. x_2^* :

Zgodnie z rys. 2 styczną $E_1^p E_2^p$ można przedstawić równaniem: $E_m = ax_2 + d$, której współczynnik kierunkowy:

$$a = \frac{E_2^p - E_1^p}{1},$$

a zatem: $E_m = E_2^p x_2 - E_1^p x_2 + d$.

Za x_2 w drugim wyrazie prawej strony podstawiamy: $x_2 = 1 - x_1$ i stwierdzamy, że równanie stycznej ma postać: $E_m = E_2^p x_2 - E_1^p + E_1^p x_1 + d$.

Wiemy jednak, że wg (7): $E_m = E_1^p x_1 + E_2^p x_2$, a zatem wg poprzedniego równania: $d = E_1^p$.

Uwaga: należy zwrócić uwagę na różnicę pomiędzy wartościami molowymi dla czystych składników i wartościami parcjalnymi: ewidentnie $E_1^0 \neq E_2^p$ oraz $E_2^0 \neq E_1^p$.

Na podstawie wykresu i po obliczeniu wartości współczynnika kierunkowego stycznej jako

$$\left(\frac{\partial E_m}{\partial x_1}\right)_{x_1^*} = \left(\frac{\partial E_m}{\partial x_2}\right)_{x_2^*} = \frac{E_2^p - E_1^p}{1} = a, \quad \text{można obliczyć, np. } E_i^p.$$

Mianowicie:

$$E_1^p = E_{m(x_2^*)} - b, \quad \text{przy czym} \quad b = x_2 a.$$

$$\text{Zatem: } E_1^p = E_{m(x_2^*)} - x_2 a.$$

Znając E_1^p , obliczymy E_2^p ; Mianowicie, wg rys. 2: $E_2^p = E_1^p + a$.

Wartość powyższą można również obliczyć analitycznie na podstawie równania reprezentującego funkcję $E_m = f(x_i)$.

W ćwiczeniu: funkcją ekstensywną mieszaniny jest objętość roztworu V , (jest ona odpowiednikiem funkcji E), natomiast objętość molowa jest wielkością intensywną roztworu (jest odpowiednikiem E_m). Wobec tego, zgodnie z równaniem (7): $V_m = x_1 V_1^p + x_2 V_2^p$, przy czym wartość tę obliczamy na podstawie gęstości roztworów i ich składu molowego: $V_m = \frac{m_1 + m_2}{\rho(n_1 + n_2)}$. (Wzór ten jest zgodny z objaśnieniami do tab. 1.).

Literatura

1. *Chemia fizyczna*, praca zbiorowa, PWN, Warszawa 1980, s. 563–567.
2. Demichowicz-Pigoniowa J., *Obliczenia fizykochemiczne*, PWN, Warszawa 1984, s. 26, 55–57.
3. Sobczyk L., Kisza A., Gatner K., Koll A., *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1982, s. 236–243.