

Wielkości cząstkowe molowe.

Roztworami nazywamy układy jednolite złożone z kilku (minimum dwóch) różnych składników tworzących jedną fazę. Stan roztworu opisuje się za pomocą parametrów intensywnych takich jak: temperatura, ciśnienie i ułamki molowe poszczególnych składników oraz parametrów ekstensywnych np. masa, objętość, entropia czy entalpia. W niektórych podręcznikach dla oznaczenia wielkości ekstensywnych stosuje się litery małe, natomiast litery duże zarezerwowane są dla wielkości intensywnych. Nie jest to jednak regułą. Dla $p, T = \text{const}$ każda wielkość ekstensywna roztworu (np. objętość, potencjał termodynamiczny) jest funkcją jego składu i może być przedstawiona jako suma udziałów wnoszonych przez poszczególne składniki roztworu:

$$V = \sum_{i=1} n_i V_i \text{ lub } G = \sum_i n_i G_i$$

Gdzie: n_i – liczba moli składnika i -tego tworzącego roztwór, V_i, G_i – udziały molowe danej funkcji w roztworze.

Niech Z wyraża dowolną funkcję ekstensywną układu złożonego, a Z_i odpowiadającą jej molową wielkość składnika i w roztworze. Wówczas:

$$Z = \sum_i^k n_i Z_i = f(T, p, n_1, n_2 \dots n_k)$$

Występujące we wzorach wielkości V_i , (lub G_i) oraz Z_i będące molowymi udziałami składnika i w roztworze są nazywane wielkościami cząstkowymi molowymi. Wielkości te definiuje się za pomocą cząstkowych pochodnych funkcji ekstensywnej, określonych dla ustalonej temperatury T , ciśnienia p oraz stałej liczby moli wszystkich innych składników j tworzących roztwór.

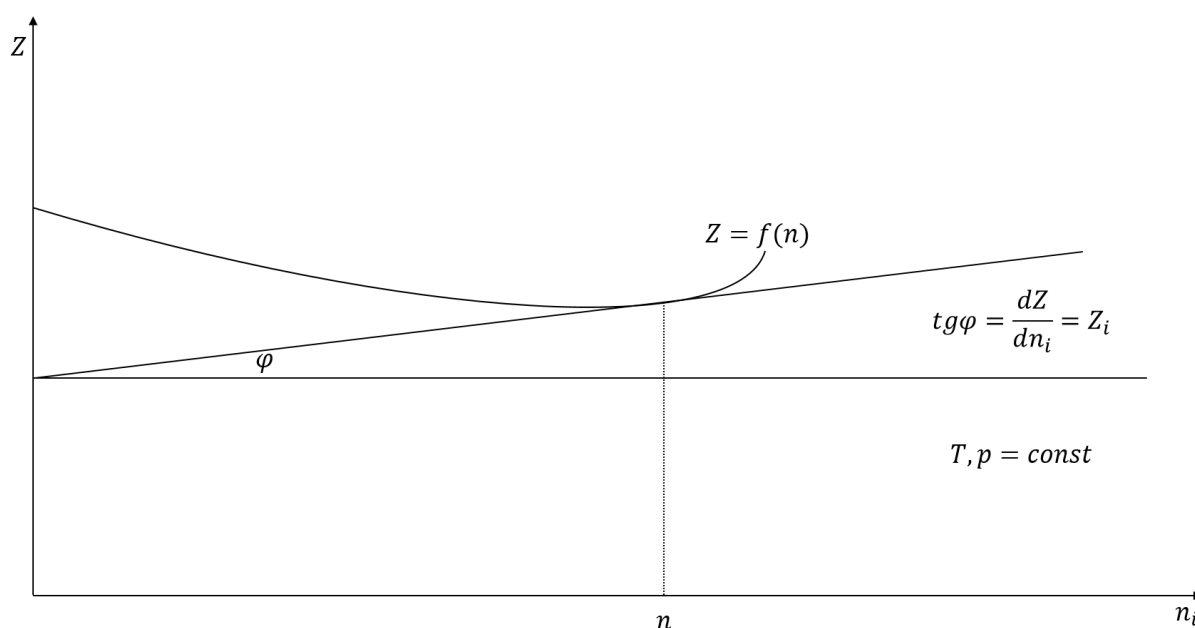
$$Z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

Jak wynika z powyższej definicji, cząstkowa molowa wielkość Z_i danej substancji równa się całkowitemu przyrostowi funkcji Z całego roztworu gdy doda się do niego 1 mol tej

substancji w stałej temperaturze, pod stałym ciśnieniem i przy niezmiennym składzie roztworu, tzn. dla stałych wartości ułamków molowych lub stałej liczby moli pozostałych składników roztworu. Roztwór powinien więc być w tak dużej ilości, aby dodatek jednego mola danego składnika nie zmienił jego składu. Porównanie wielkości cząstkowej molowej danego składnika w roztworze Z_i z daną wielkością molową czystego składnika Z^*_i daje informacje o oddziaływaniach zachodzących w badanym układzie. Jest to jedna z przyczyn, dla których pojęcie wielkości cząstkowej molowej zostało wprowadzone do nauki o roztworach.

Wyróżniamy trzy podstawowe metody wyznaczania wielkości cząstkowych molowych. **Pierwsza** z nich polega na bezpośrednim wykorzystaniu definicji tej wielkości. W tym celu należy eksperymentalnie wyznaczyć zależność $Z = f(n_i)$, pamiętając o stałości p, T oraz liczby moli wszystkich pozostałych składników obecnych w roztworze. Cząstkowa molowa wielkość Z_i jest współczynnikiem kierunkowym stycznej do funkcji Z . Wartość pochodnej $Z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$ dla interesującego nas układu mieszaniny można wyznaczyć graficznie tak jak na **rysunku 1** lub analitycznie, opisując zależność $Z = f(n_i)$ wielomianem n -tego stopnia. Należy pamiętać, że metoda ta jest możliwa do zastosowania niezależnie od liczby składników tworzących roztwór.

Rysunek 1. Metoda graficzna wyznaczania wielkości cząstkowej molowej z wykorzystaniem definicji tej wielkości.



Drugim sposobem wyznaczanie wielkości cząstkowych molowych, ale tylko w odniesieniu do układów dwuskładnikowych, jest wykorzystanie wielkości średnich molowych. Wielkość średnia molowa układu dwuskładnikowego jest zdefiniowana następująco:

$$\bar{Z} = \frac{Z}{n_1 + n_2}$$

Gdzie: $\bar{Z}$ – wielkość średnia molowa roztworu, Z – wielkość ekstensywna, n_1 i n_2 liczba moli składników tworzących roztwór.

Łącząc ze sobą powyższe zależności otrzymujemy:

$$\bar{Z}(n_1 + n_2) = n_1 Z_1 + n_2 Z_2$$

Gdzie: Z_1 i Z_2 – wielkości cząstkowe molowe składników 1 i 2 roztworu.

Po podzielenie ostatniego równania obustronnie przez $(n_1 + n_2)$ i uwzględnieniu związku $x_2 = (1 - x_1)$ można otrzymać:

$$\bar{Z} = x_1 Z_1 + x_2 Z_2 = Z_2 + x_1 (Z_1 - Z_2)$$

Zróżniczkowanie tej zależności względem x_1 prowadzi do wzoru:

$$\frac{d\bar{Z}}{dx_1} = Z_1 + x_1 \frac{dZ_1}{dx_1} - Z_2 + x_2 \frac{dZ_2}{dx_1}$$

Zgodnie z równaniem Duhema-Margulesa

$$x_1 \frac{dZ_1}{dx_1} + x_2 \frac{dZ_2}{dx_1} = 0$$

Zatem otrzymujemy prostszą formę:

$$\frac{d\bar{Z}}{dx_1} = Z_1 - Z_2$$

Łącząc ostatnie równania można obliczyć cząstkowe molowe wartości Z_1 i Z_2 obu składników:

$$Z_1 = \bar{Z}(1 - x_1) \frac{d\bar{Z}}{dx_1}$$

Oraz:

$$Z_2 = Z - x_1 \frac{d\bar{Z}}{dx_1}$$

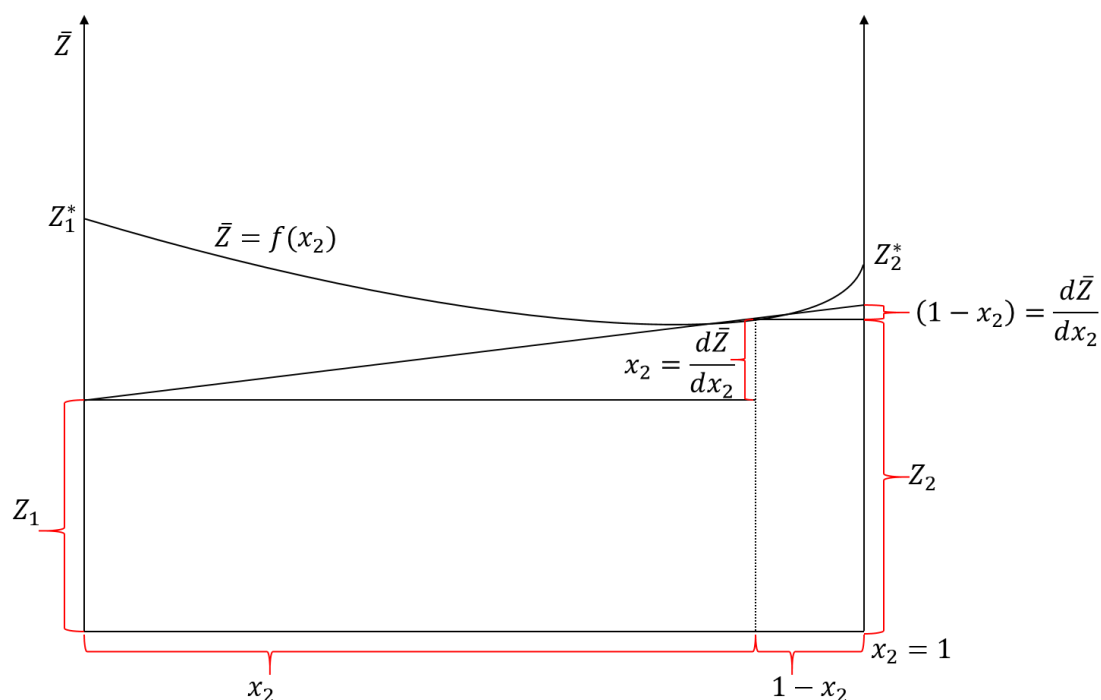
Z uwagi na to, że $x_1 + x_2 = 1$ oraz $dx_1 = -dx_2$, ostatnie równania można przedstawić w postaci:

$$Z_1 = \bar{Z} - x_2 \frac{d\bar{Z}}{dx_2}$$

$$Z_2 = \bar{Z} + (1 - x_2) \frac{d\bar{Z}}{dx_2}$$

Powyższe równania są szczególnie wygodne do graficznego wyznaczenia wartości Z_1 i Z_2 . Jeżeli np. wykreśli się krzywą $Z = f(x_2)$ (Rys. 2) i poprowadzi styczną w punkcie o interesującym nas składzie, to wówczas odcinki odmierzzone przez tę styczną na osiach rzędnych dają szukane Z_1 i Z_2 . Pochodną $d\bar{Z}/dx_2$ można również wyznaczyć analitycznie. W tym celu funkcję $\bar{Z} = f(x_2)$ opisuje się wielomianem, oblicza pochodną tej funkcji w określonym x_2 , a następnie do obliczenia Z_1 i Z_2 wykorzystuje się przedstawione powyżej równania.

Rysunek 2. Wyznaczanie wielkości cząstkowych molowych w układzie dwuskładnikowym z wykorzystaniem wielkości średnich molowych: $\bar{Z} = f(x_2)$



Trzecim sposobem wyznaczania wielkości cząstkowych molowych jest metoda oparta na pozornej molowej wielkości $Z_{2,\Phi}$ substancji rozpuszczonej. Metodę tę stosuje się jedynie do układów dwuskładnikowych. Pozorna molowa wielkość definiowana jest tylko w odniesieniu do substancji rozpuszczonej (2) i wyraża się równaniem:

$$Z_{2,\Phi} = \frac{Z - n_1 Z_1^*}{n_2}$$

Gdzie: $Z_{2,\Phi}$ – wielkość pozorna molowa składnika (2), Z_1^* – wielkość molowa czystego rozpuszczalnika (1)

Przekształcając powyższe równanie do postaci

$$Z = n_1 Z_1 + n_2 Z_2$$

A następnie różniczkując względem n_2 przy zachowaniu stałych p , T i n_1 otrzymujemy:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1} = Z_2 = Z_{2,\Phi} = n_2 \left(\frac{\partial Z_{2,\Phi}}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1}$$

Wyznaczenie wielkości cząstkowej molowej na podstawie powyższego równania jest szczególnie wygodne w przypadku roztworów rozcieńczonych elektrolitów, dla których często spełniona jest liniowa zależność:

$$Z_{2,\Phi} = a + b\sqrt{m_2}$$

Gdzie: m_2 – stężenie molalne substancji rozpuszczonej, a, b – stałe, zależne przede wszystkim od rodzaju elektrolitu, rozpuszczalnika oraz temperatury.

Wobec stałości n_1 można zastąpić n_2 molalnością m_2 . Zatem pochodne $\left(\frac{\partial Z_{2,\Phi}}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1}$

i $\left(\frac{\partial Z_{2,\Phi}}{\partial m_2}\right)_{p,T,n_1}$ są sobie równe. Różniczkując powyższe równanie względem m_2

i podstawiając pochodną $\left(\frac{\partial Z_{2,\Phi}}{\partial m_2}\right)_{p,T,n_1}$ do poprzedniego równania otrzymujemy wyrażenie pozwalające wyznaczyć cząstkową molową wielkość składnika (2)

$$Z_2 = Z_{2,\Phi} + \frac{b}{2}\sqrt{m_2}$$

Metoda ta jest często stosowana w praktyce, ponieważ wartości pozornych molowych funkcji $Z_{2,\Phi}$ składnika (2) w roztworze, można łatwo uzyskać doświadczalnie.

Wyznaczanie cząstkowych molowych objętości wody i alkoholu w temperaturze 25 °C.

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie cząstkowych objętości molowych wody i alkoholu (etanolu lub izopropanolu) w mieszaninie woda – alkohol dla składu $x_1 = x_2 = 0,5$.

Układ pomiarowy:

Określenie cząstkowych objętości molowych wody i alkoholu w układzie dwuskładnikowym wymaga wyznaczenie gęstości serii mieszanin woda – alkohol. Układ pomiarowy składa się z termostatu oraz piknometr/piknometrów zaopatrzonych w termometr. Opcjonalnie densytometr automatyczny.

Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:

Alkohol etylowy lub izopropylowy, szkło laboratoryjne.

Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów.

Gęstości roztworów wodno-alkoholowych w temperaturze 25 °C wyznacza się stosując piknometr zaopatrzony w termometr kontrolny i rurkę umożliwiającą wypłynięcie nadmiaru cieczy. W czasie ważenia (tylko wtedy) rurka ta nakryta jest szklanym kapturkiem. Zdjęcie kapturka w trakcie termostatowania cieczy jest konieczne, albowiem umożliwia swobodny wypływ nadmiaru cieczy.

1. Zważyć pusty, suchy piknometr z termometrem i kapturkiem w celu uzyskania masy piknometru m_p .
2. Napełnić piknometr wodą destylowaną tak, aby jej nadmiar wypłynął boczną rurką. Piknometr bez kapturka umieścić w termostacie. Nadmiar wypływającej cieczy osuszyć ligniną. W przypadku pojawienia się na wewnętrznej ścianie pęcherzyków powietrza, należy je usunąć pukając kilkakrotnie palcem w piknometr, a następnie uzupełnić go badaną cieczą.
3. Po wytermostatowaniu ok 15-20 min, piknometr należy zakryć kapturkiem, wyjąć z termostatu i delikatnie osuszyć z zewnątrz ligniną. Po osuszeniu zważyć na wadze analitycznej w celu określenia masy piknometru z wodą m_{p+w} .
4. Czynności opisane w punktach 2-3 powtórzyć dla wszystkich badanych roztworów o składach przedstawionych w tabeli poniżej. Masa piknometru z roztworem m_{p+r} .

- Na podstawie znanej gęstości cieczy w temperaturze 25 °C ($d_w=0,9971 \text{ g/cm}^3$) oraz jej masy w piknometrze, obliczyć objętość piknometru V_p .
- Znając masę piknometru i masę cieczy badanej m_r , obliczyć gęstości wszystkich roztworów d_r .
- Wyniki pomiarów zestawić w tabelach.

Tabela wyników woda:

m_p [g]	m_{p+w} [g]	m_w [g]	d_w [g/cm ³]	V_p [cm ³]

Tabela wyników roztwory:

Lp	V_{alk} [cm ³]	V_w [cm ³]	x_2 [-]	d_r [g/cm ³]
1.	0	12,5		
2.	3	9,5		
3.	5,5	7		
4.	7	5,5		
5.	8,5	4		
6.	9,5	3		
7.	10,5	2		
8.	11	1,5		
9.	11,5	1		
10.	12	0,5		
11.	12,5	0		

Opracowanie i dyskusja wyników badań

Cząstkowe objętości molowe wody i alkoholu wyznacza się dla składu $x_1=x_2=0,5$ za pomocą dwóch niezależnych metod.

Zastosowanie metody wykorzystującej wielkości średnie molowe (metoda A)

1. Oblicz średnią molową objętość badanych roztworów $\bar{V}$, czystej wody i badanego alkoholu. W tym celu wygodnie jest skorzystać z zależności:

$$\bar{V} = \frac{\bar{M}}{d_r}$$

Gdzie: $\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2$ – średnia masa molowa roztworu, M_1, M_2 – masy molowe wody i alkoholu, x_1, x_2 – ich ułamki molowe

W przypadku czystych składników wielkości średnie molowe równe są wielkością molowym czystych składników: $\bar{M} = M_1$ lub M_2 , $\bar{V} = V_1^*$ lub V_2^* .

2. Obliczone wielkości zestawień w tabeli

Tabela wyników obliczeń (metoda A)

x_2 [-]	d_r [g/cm ³]	$\bar{M}$ [g/mol]	$\bar{V}$ [cm ³ /mol]
0		M_1	V_1^*
0,25			
...			
1		M_2	V_2^*

3. Wykonać wykres zależności średniej objętości molowej roztworu od ułamka molowego alkoholu $\bar{V} = f(x_2)$ i wyznaczyć graficznie V_1 i V_2 dla mieszaniny o składzie $x_2=0,5$. Częstkowe molowe objętości wody V_1 i alkoholu V_2 są odcinkami na osi rzędnych dla $x_2=0$ i $x_2=1$ Rys 2, wyznaczonymi przez styczną w punkcie $x_2=0,5$.

Zastosowanie metody wykorzystującej definicję wielkości molowej cząstkowej (metoda B)

W celu wyznaczenia cząstkowej molowej objętości alkoholu bezpośrednio z definicji, należy wykonać wykres $V = f(n_2)$ przy zachowaniu stałej liczby moli wody n_1 . Przejście od wielkości intensywnej, jaką jest zmierzona gęstość d_r , do wielkości ekstensywnej, jaką jest V oraz sprostanie przyjętemu warunkowi $n_1 = \text{const}$, wymaga założenia, że dysponujemy roztworem o stałej liczbie moli wody, np. $n_1 = 1$.

W tym celu wygodnie jest:

1. Założyć, że $n_1=1$ i na podstawie danych wartości x_2 obliczyć n_2
2. Mając obliczone wartości n_2 (przy założeniu że $n_1=1$), obliczyć masę m_h , a następnie na podstawie wyznaczonej wcześniej gęstości, obliczyć objętość roztworu V . Obliczona w powyższy sposób masa i objętość roztworu nie jest masą i objętością roztworu użytego do pomiaru gęstości. Jest to masa i objętość hipotetycznego roztworu $n_1=1$ oraz liczbie moli składnika 2 – n_2 wynikającej z jego składu.
3. Obliczone wielkości n_2 , m_h i V przedstawić w tabeli
4. Narysować wykres zależności $V = f(n_2)$ i wyznaczyć cząstkową molową objętość alkoholu V_2 , jako nachylenie stycznej do krzywej w punkcie odpowiadającym $n_2=0,5$.
5. Cząstkową molową objętość wody V_1 dla $x_2=0,5$ wyznaczyć z przekształconej zależności $V=n_1V_1+n_2V_2$
6. Otrzymane obiema metodami rezultaty należy zestawić w tabeli, porównać i przedyskutować. W zestawieniu umieścić również objętości molowe czystych składników V_1^* i V_2^* . Zastanowić się, dlaczego zarówno V_1 jak i V_2 przyjmują niższe wartości od V_1^* i V_2^* . Jaki jest sens fizyczny uzyskanych od V_1 i V_2 , a jaki od V_1^* i V_2^* ?

Tabela wyników (metoda B)

x_2 [-]	n_2 , dla $n_1=1$ [-]	m_h *) [g]	V *) [cm ³]
0,25			
...			
0,75			

*) dotyczy hipotetycznej ilości roztworu woda-alkohol, składającego się z 1 mola wody i n_2 moli alkoholu

Tabela wyników końcowych

Metoda	V_1 [cm ³ /mol]	V_2 [cm ³ /mol]	V_1^* [cm ³ /mol]	V_2^* [cm ³ /mol]
A				
B				