

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.

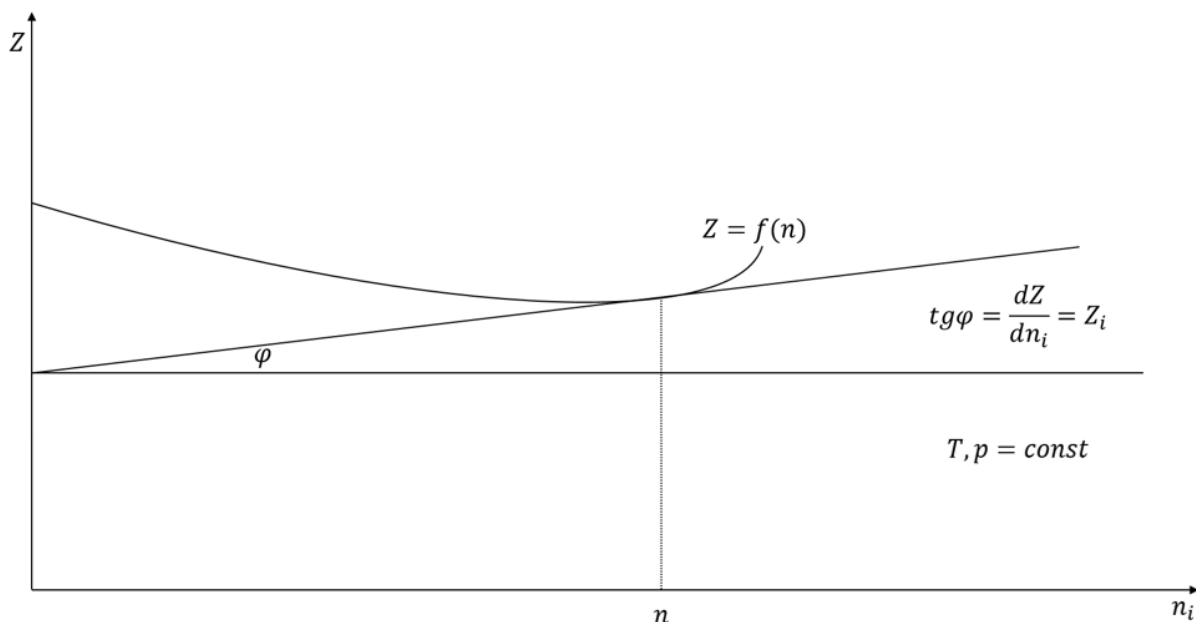
$$Z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

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^* 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 bezpośredni 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:

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

Zrózniczkowanie 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

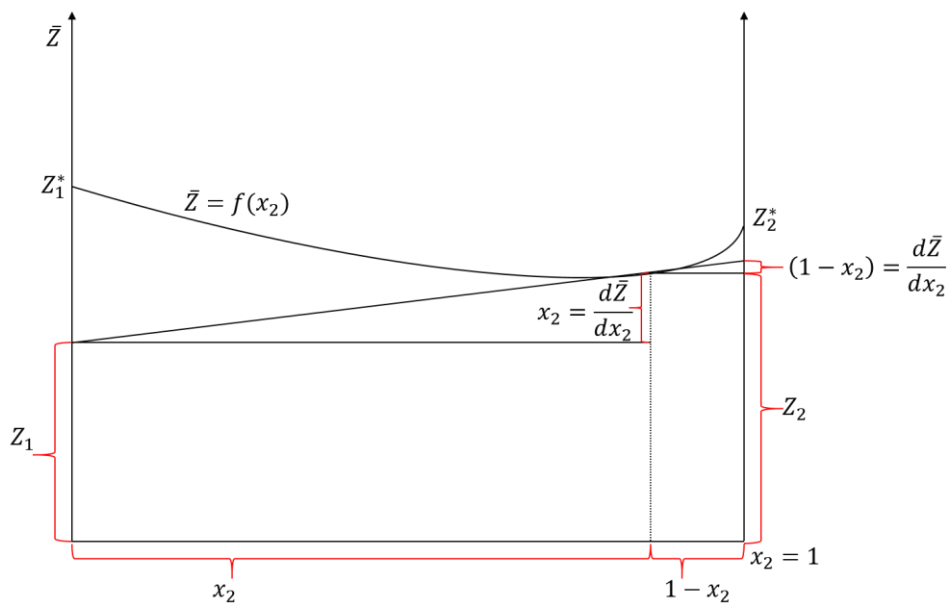
w postaci:

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

i

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

Powyższe równania są szczególnie wygodne do graficznego wyznaczenia wartości Z_1 i Z_2 . Jeżeli np. wykreśli się krzywą $\bar{Z}=f(x_2)$ (Rys. 2) i poprowadzi styczną w punkcie o interesującym nas składzie, to wówczas odcinki odmierzone 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.

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 $Z_{2,\phi}$ składnika (2) w roztworze, można łatwo uzyskać doświadczalnie.