

Parciális moláris térfogatok meghatározása

Elméleti alap: P.W. Atkins: *Fizikai Kémia* (6. kiadás) 7.1 fejezet

Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: A parciális moláris mennyiségek összetételtől való függésének bemutatása a kísérletileg legkönnyebben vizsgálható parciális moláris térfogatok meghatározásával.

1. Bevezetés

Egy adott összetételű két komponensből álló folyadékelegy ösztérfogata (V) az anyagmennyiségek függvényében a következő egyenlettel adható meg állandó nyomáson (p) és hőmérsékleten (T):

$$V = n_1 \cdot V_1^m + n_2 \cdot V_2^m = n_1 \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2}}_{= V_1^m} + n_2 \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1}}_{= V_2^m}, \quad (1)$$

ahol n_1 és n_2 az első, illetve második komponens anyagmennyiségét jelöli, míg V_1^m és V_2^m a komponensek adott összetételnél érvényes parciális moláris térfogatát jelentik.

A parciális moláris térfogatok általában változnak az elegy összetételével, azonban bizonyos kétkomponensű elegyek esetében ezek a térfogatok függetlennek tekinthetők az elegy koncentrációjától. Ilyen esetekben a parciális moláris térfogatok a megfelelő tiszta állapotú komponensek moláris térfogatával (V^0) egyenlők:

$$V_1^m = V_1^0 \text{ és } V_2^m = V_2^0, \text{ így } V = n_1 \cdot V_1^0 + n_2 \cdot V_2^0, \quad (2)$$

vagyis az elegy ösztérfogata bármilyen összetételnél egyenlő a tiszta állapotú komponensek térfogatainak összegével. Az ilyen elegyeket nevezzük ideális elegyeknek. Ezek képződésének az előfeltétele, hogy az elegyedési entalpia nulla legyen. Az elegyítéskor fellépő

$$\Delta V = (n_1 \cdot V_1^m + n_2 \cdot V_2^m) - (n_1 \cdot V_1^0 + n_2 \cdot V_2^0)$$

térfogatváltozás azonban ritkán nulla (az elegyedő izomer vegyületeket kivéve), bár néhány oldat megközelíti az ideális viselkedést. Általában nem lehet előre megmondani, hogy mely folyadékpárok képeznek ideális elegyeket. Várhatóan a közel azonos méretű és alakú molekulákat tartalmazó folyadékok alkotnak a (2) egyenletet kielégítő ideális elegyeket. Kísérletek bizonyítják, hogy ΔV változik az összetétellel még hasonló anyagokból álló elegyek esetében is.

1.1. A parciális moláris térfogat és a sűrűség kapcsolata

A parciális moláris térfogat kétkomponensű folyadékelegyek esetén meghatározható ismert tömegtörtű (w) elegyek sűrűségének (ρ) mérésével állandó nyomáson és hőmérsékleten. A mérési adatok értékeléséhez szükséges összefüggések a következő néhány lépésben vezethetők le.

Először az első komponens parciális moláris térfogatának meghatározásához szükséges összefüggést keressük meg. A V_1^m -nek az (1) egyenletben megadott definícióját átalakítjuk úgy, hogy az egyenlet az anyagmennyiség-függés helyett az elegy térfogatának tömegfüggését tartalmazza. Ehhez felhasználjuk, hogy az anyagmennyiség megadható a tömeg és a moláris tömeg (M_1) hányadosaként és M_1 egy mindentől független állandó¹:

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} \implies V_1^m = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2} = \left(\frac{\partial V}{\partial \left(\frac{m_1}{M_1}\right)}\right)_{p,T,n_2} = M_1 \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial m_1}\right)_{p,T,n_2}. \quad (3)$$

¹A moláris tömeg számértékében megegyezik a relatív molekulatömeggel, de az előbbinek a mértékegysége g/mol, míg az utóbbinak nincsen. Az itt megadott levezetések akkor helyesek a mértékegységek szempontjából, ha moláris tömeggel számolunk.

A továbbiakban az egyenletek egyszerűsítése végett a deriváltak jobb alsó sarkából a legtöbb esetben elhagyjuk az állandó értéken tartott paraméterek (p, T, n_2) jelölését, de mindenhol feltételezzük ezek állandóságát. A (3) egyenlet jobboldali tényezőjében a második összetevőre nézve w_2 tömegtörtű elegy térfogata kifejezhető a két összetevő tömege (m_1 és m_2), valamint az elegy sűrűség (ρ) segítségével: $V = \frac{m_1 + m_2}{\rho}$.

A szorzatfüggvény differenciálási szabálya ($(f \cdot g)' = f' \cdot g + f \cdot g'$) alapján a térfogat tömeg szerinti deriváltja kifejezhető a sűrűség és a tömegek segítségével:

$$\frac{\partial V}{\partial m_1} = \frac{\partial \left((m_1 + m_2) \cdot \frac{1}{\rho} \right)}{\partial m_1} = \frac{1}{\rho} + (m_1 + m_2) \cdot \frac{\partial \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial m_1}, \quad (4)$$

ahol a jobb oldali kifejezés utolsó tényezője tovább alakítható a következő formára az összetett függvények differenciálási szabálya ($z'(y(x)) = z'(y) \cdot y'(x)$), valamint a $w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$ definíció és a reciprok függvények differenciálási szabálya $\left(\left(\frac{1}{g} \right)' = -\frac{g'}{g^2} \right)$ segítségével:

$$\frac{\partial \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial m_1} = \frac{\partial \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial w_2} \cdot \frac{\partial w_2}{\partial m_1} = -\frac{w_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{\partial (1/\rho)}{\partial w_2}. \quad (5)$$

Az (5) egyenletet a (4) egyenletbe, majd a kapott összefüggést a (3) kiinduló egyenletbe helyettesítve a

$$V_1^m = \frac{M_1}{\rho} - M_1 \cdot w_2 \cdot \frac{\partial \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial w_2}$$

összefüggés adódik, amelynek átrendezése után kapjuk meg az értékeléshez szükséges első összefüggést:

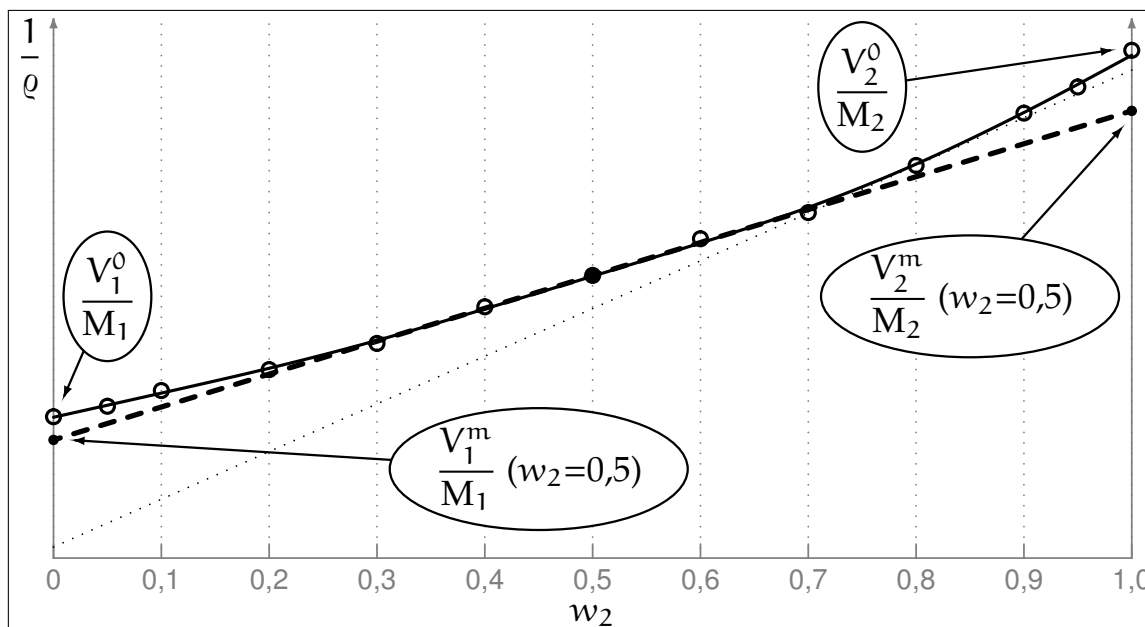
$$\boxed{\frac{1}{\rho} = \frac{V_1^m}{M_1} + \frac{\partial \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial w_2} \cdot w_2} = \frac{V_1^m}{M_1} + \left(\frac{\partial \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial w_2} \right)_{p,T} \cdot w_2. \quad (6)$$

Látható, hogy ebben az egyenletben megint feltüntettük, hogy a nyomást és a hőmérsékletet állandó értéken kell tartani, de n_2 már nem szerepel. Ez azért lehetséges, mert a levezetés során minden extenzív mennyiséget (vagyis az anyagmennyiségeket és a tömegeket) átalakítottunk intenzív mennyiségekké. Ezek függetlenek a rendszer méretétől, így azt nem is kell állandó értéken tartani.

A második komponens parciális moláris térfogatának meghatározásához használható összefüggést teljesen hasonló módon lehet levezetni, csak hányados függvények differenciálási szabályát $\left(\left(\frac{f}{g} \right)' = \frac{f' \cdot g - f \cdot g'}{g^2} \right)$ kell alkalmazni a szorzat függvényeké helyett. Végeredményként a következő összefüggés adódik:

$$\boxed{\frac{1}{\rho} = \frac{V_2^m}{M_2} + \frac{\partial \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial w_2} \cdot (w_2 - 1)}. \quad (7)$$

Az 1. ábra szemlélteti a (6) és (7) egyenletek használatát. Eszerint, ha a sűrűség reciprokát az elegy második komponense tömegtörtjének függvényében ábrázoljuk, akkor a grafikon segítségével az egyes összetettekhez tartozó parciális moláris térfogatok meghatározhatók. Adott ponthoz húzott érintő (ld. a szaggatott vonalat az ábrán) meredeksége megadja $\partial(1/\rho)/\partial w_2$ értékét, így a (6) egyenlet a szaggatott vonal egyenlete lesz, amelynek tengelymetszete a $w_2 = 0$ pontnál megadja V_1^m/M_1 -t. A szaggatott vonal egyenleteként megadható a (7) is, csak itt a $w_2 = 1$ pontnál lesz a függvényérték V_2^m/M_2 . A megfelelő moláris tömegek ismeretében a parciális moláris térfogatok számíthatók a függvényértékekből. Ezt a módszert nevezik a tengelymetszetek módszerének.



1. ábra. A parciális moláris térfogat meghatározására szolgáló tengelymetszetek módszerének szemléltetése egy 50 tömegszázalékos kétkomponensű elegyben. A körök a mérési adatok, a folytonos vonal az adatokra „simított” görbe és a szaggatott vonal ennek a görbének az érintője a nagy, kitöltött körrel jelzett mérési pontban. A szaggatott görbe végein lévő két kicsi pont jelzi a V_1^m/M_1 és a V_2^m/M_2 értékeket. Az ábra pontozott vonallal mutatja a 80 tömegszázalékos elegyre vonatkozó érintőt is, kiemelve, hogy ennek metszéspontjai mások, mint az 50 tömegszázalékos összetételnél.

2. A gyakorlat kivitelezése

A gyakorlat során olyan kétkomponensű elegyet vizsgálunk, amiben az első komponens a víz, a második pedig egy ismeretlen anyag. A gyakorlat elején a gyakorlatvezető megadja a következő adatokat:

- Az ismeretlen anyag moláris tömegét.
- A desztillált vízből és a kiadott ismeretlenből álló oldatok (12 – 14 db) összetételét. Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, akkor a vizsgálandó oldatok összetételei: 0, 5, 10, 20, ..., 90, 95 és 100 tömegszázalék az ismeretlen anyagra nézve.

A kiadott ismeretlenből és desztillált vízből kb. 20–20 g össztömegű elegyeket készítünk a megadott összetételekben a csiszolt dugós (esetleg sima) Erlenmeyer lombikokban. Az elegyek készítése a komponensek tömegének bemérésével történik 0,01 g pontosságú táramérleggen. A száraz lombikot kitárázzuk, belemérjük pipettával a számított mennyiségű (m_1^0) desztillált vizet, majd a mérlegen lemérjük annak pontos tömegét (m_1). Arra ügyeljünk, hogy a tervezett és valós bemérés között ne legyen 0,2 g-nál nagyobb eltérés. Ezután annyi ismeretlent csepegtetünk a lombikba pipettával, hogy az oldat tömege kb. 20 g legyen és a pontos tömeget ($m_1 + m_2$) is feljegyezzük. Ez az érték se térjen el a 20 g-tól 0,2 g-nál jobban.

Vigyázzunk arra, hogy se a mérlegre, se a lombik külső falára ne cseppenjen egyik folyadék sem, mert ez meghamisítja a mérést és károsítja a mérleget! Arra is ügyeljünk, hogy az összemérés után azonnal homogénizáljuk az elegyet! Ha zárható csiszolt dugós Erlenmeyer lombikokban dolgozunk, akkor az összes oldat előkészíthető. Ha sima Erlenmeyer lombikokat használunk, akkor minden oldatot közvetlenül a felhasználás előtt kell elkészíteni.

Az előállított oldatok, valamint a tiszta ismeretlen anyag sűrűségét az oktató utasításainak megfelelően vagy piknométerrel, vagy automata sűrűségmérővel kell meghatározni. (Az automata sűrűségmérő használati utasítása megtalálható a gyakorlat felszerelése között. Piknométer használata esetén a következőekben leírtaknak megfelelően kell eljárni. A piknométer egy olyan speciális mérőedény, amelyet levegőmentesen lehet megtölteni folyadékkal és legtöbbször hőmérővel is fel van szerelve. Ha ismerjük a piknométer pontos

tömegét (m_p) és térfogatát (V_p), akkor a folyadékkal feltöltött piknométer pontos tömegéből (m_p^f) a folyadék sűrűsége (ρ_f) számolható:

$$\rho_f = \frac{m_p^f - m_p}{V_p} \quad (8)$$

Az m_p meghatározásához a piknométert (a hőmérővel együtt) tiszta és száraz állapotban kell lemérni. Ha a piknométer szennyezett, akkor tisztítás után át kell mosni néhányszor desztillált vízzel, majd kétszer kevés acetonnal átöblíteni, végül sűrített levegővel vagy vízszugárszivattyúval kiszárítani. Ezután lehet megmérni a piknométer tömegét. *A piknométert szárítószekrényben szárítani tilos!*

A piknométer pontos térfogatának meghatározásához a mérőedényt levegőmentesen meg kell tölteni desztillált vízzel, kívülről gondosan szárazra törölni papírvattával vagy papízsebkendővel, majd ezután meg kell mérni a vízzel telt piknométer pontos tömegét (m_p^v). Ha ismerjük a víz pontos sűrűségét (ρ_v), akkor (8) alapján a piknométer térfogata a

$$V_p = \frac{m_p^v - m_p}{\rho_v} \quad (9)$$

képlettel számolható.

Ezek után a vizsgálandó elegyekkel, illetve a tiszta ismeretlen anyaggal feltöltött piknométer tömegét (m_p^f) kell megmérni. Az elegy $1-2 \text{ cm}^3$ -es részleteivel mossuk át a piknométert háromszor, majd levegőmentesen töltjük fel, kívülről töröljük gondosan szárazra, és ezután mérjük meg a tömegét táramérleggel. A méréseket az ismeretlen anyag koncentrációjának növekvő sorrendjében hajtjuk végre. Vigyázzunk arra, hogy a piknométer átöblítése után maradjon elegendő térfogatú elegy annak feltöltésére.

3. A mérési adatok kiértékelése

A kiértékelésnek csak az elvégzett kísérletek szempontjából releváns részeit kell elvégezni.

- Kiszámítjuk a piknométer pontos térfogatát a (9), valamint a Függelékben található egyenlet segítségével. A mért adatokból kiszámítjuk a sűrűségeket ((8) egyenletet).
- Kiszámítjuk a sűrűségek reciprokát, valamint az ismeretlen anyagra vonatkozó tömegtörtet (w_2), anyagmennyiségeket (n_1 és n_2) és móltörtet (x_2). A számolásokat ne a tervezett, hanem a valós bemérési adatokkal végezzük!
- Ábrázoljuk az $\frac{1}{\rho} - w_2$ függvényt és illesszük a legegyszerűbb polinomot, amely a kísérleti hibáktól eltekintve átmegy a pontokon. Ne felejtjük el feltüntetni az ábrán a tiszta ismeretlen anyag mért, valamint a víznek a Függelék alapján számolható sűrűségének reciprokát is $w_2 = 1$ -nél és 0 -nál!

Az egyes pontokhoz húzott érintők $w_2 = 0$ - és $w_2 = 1$ -beli tengelymetszetét az érintők egyenletéből tudjuk meghatározni. Először a polinom deriválásával megadjuk minden mérési pontban az érintő meredekségét. Majd a mérési pont, a polinom, és az érintő meredekségének ismeretében számítjuk a két tengelymetszetet.

Az érintők $w_2 = 0$ és $w_2 = 1$ értékeknél kapott metszéspontjaiból a (6) és (7) egyenletek alapján kiszámítjuk az adott összetételhez tartozó parciális moláris térfogatókat.

- A méréseket, a számításokat és a grafikonok elkészítéséhez szükséges adatokat foglaljuk össze az 1. táblázatnak megfelelően. Ebben ne felejtjük el feltüntetni a $w_2 = 0$ és $w_2 = 1$ értékekhez tartozó sorokat sem, természetesen annak figyelembevételével, hogy néhány oszlopnak (pl. m_1 , $m_1 + m_2$, stb.) nincs értéke ezekben a sorokban.
- Ábrázoljuk mind a víz, mind a kiadott ismeretlen parciális moláris térfogatait az ismeretlen anyag móltörtjének $\left(x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}\right)$ függvényében és két-három mondatban értelmezzük az ábrákat. Mivel

1. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

$$t = \dots^\circ\text{C}, m_p = \dots\text{g}, V_p = \dots\text{cm}^3, M_1 = 18,02\text{ g/mol}, M_2 = \dots\text{g/mol}$$

tervezett		bemért			bemérésből		...
m_1^0 (g)	m_2^0 (g)	m_1 (g)	m_2 (g)	$m_1 + m_2$ (g)	n_1 (mol)	n_2 (mol)	...
							...

...	m_p^f	ρ	w_2	$1/\rho$	V_1^m/M_1	V_2^m/M_2	x_2	V_1^m	V_2^m
...	(g)	(g/cm ³)		(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)		(cm ³ /mol)	(cm ³ /mol)
...									

a víz és az ismeretlen anyag parciális moláris térfogatának számértékei jelentősen különbözhetnek, ezért a két ábrát célszerű külön elkészíteni, vagy legalábbis eltérő függőleges beosztást választani.

Ellenőrző kérdések

1. Definiálja a parciális moláris térfogat fogalmát!
2. Milyen formulával adható meg általánosan egy kétkomponensű elegy térfogata?
3. Mit nevezünk ideális elegynek és milyen feltétel mellett képződhet?
4. Mi a különbség és hasonlóság a moláris tömeg és a relatív molekulatömeg között?
5. Hogyan fejezhető ki egy kétkomponensű elegy első komponensének parciális moláris térfogata a komponens tömegének változásával?
6. Mit nevezünk extenzív és intenzív mennyiségnek?
7. Írja fel azt az összefüggést, amely alapján a kétkomponensű elegy *első* komponensének parciális moláris térfogatát meghatározza adott összetétel mellett!
8. Írja fel azt az összefüggést, amely alapján a kétkomponensű elegy *második* komponensének parciális moláris térfogatát meghatározza adott összetétel mellett!
9. Ismertesse 4 – 6 mondatban, esetleg ábrával a tengelymetszetek módszerét!
10. Hogyan határozza meg egy piknométer pontos térfogatát?
11. Mennyi lesz a móltört értéke abban az oldatban, amelyet 22,13 g víz és 9,49 g glikol ((CH₂OH)₂) összekeverésével készít el? $A_r(\text{H}) = 1,01$, $A_r(\text{C}) = 12,01$ és $A_r(\text{O}) = 16,00$.
12. Mennyi a tömegtört a 11. kérdésben megadott módon elkészített oldatban?
13. Számítsa ki egy piknométer térfogatát, ha a piknométer tömege 33,93 g és a vízzel feltöltött piknométeré 43,68 g? $\rho_{\text{víz}} = 0,9969 \text{ g/cm}^3$!
14. A 13. kérdésben szereplő adatokat is felhasználva számítsa ki annak az oldatnak a sűrűségét, amellyel a feltöltött piknométer tömege 43,84 g!