

A4.04

Instrukcja wykonania ćwiczenia

Wyznaczanie cząstkowych molowych objętości wody i alkoholu

Zakres zagadnień obowiązujących do ćwiczenia

1. Znajomość pojęć: wielkość cząstkowa molowa, wielkość średnia molowa, wielkość pozorną molowa. Sens fizyczny i matematyczne definicje tych wielkości.
2. Metody wyznaczania wielkości cząstkowych molowych.
3. Równanie Gibbsa–Duhema i Duhema–Margulesa.
4. Metody wyznaczania gęstości cieczy, rodzaje piknometrów.

Literatura

1. Praca zbiorowa pod red. Woźnickiej J. i Piekarskiego H., *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, Wydawnictwo UŁ, Łódź 2005.
2. Sobczyk L., Kisza A., Gatner K., Koll A., *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1982.
3. Brdička R., *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1970.
4. Praca zbiorowa pod red. Basińskiego A., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980.
5. Szarawara J., *Termodynamika chemiczna*, WNT, Warszawa 1985.
6. Atkins P. W., *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
7. Buchowski H., Ufnalski W., *Roztwory*, WNT, Warszawa 1995

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie cząstkowych molowych objętości wody i alkoholu (etanolu lub izopropanolu) w mieszaninie woda – alkohol dla składu $x_1 = x_2 = 0,5$ w temperaturze ok. 25°C.

Układ pomiarowy

Określenie cząstkowych molowych objętości wody i alkoholu w układzie dwuskładnikowym wymaga wyznaczenia gęstości serii mieszanin woda–alkohol. Układ pomiarowy składa się z termostatu oraz piknometru zaopatrzonego w termometr.

Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:

woda destylowana (1), alkohol (2), zestaw mieszanin woda – alkohol o składzie: $x_2 = 0,75$; $x_2 = 0,56$; $x_2 = 0,53$; $x_2 = 0,50$; $x_2 = 0,47$; $x_2 = 0,44$; $x_2 = 0,25$,
piknometr, suszarka ręczna, pipeta automatyczna.

Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów

Gęstości roztworów woda (1) – alkohol (2) w temperaturze ok. 25°C wyznacza się stosując piknometr zaopatrzony w boczną rurkę umożliwiającą wypływanie nadmiaru cieczy. W czasie ważenia (tylko wtedy) rurka ta nakryta jest kapturkiem. Zdjęcie kapturka w trakcie termostatowania cieczy jest konieczne, albowiem umożliwia swobodny wypływ nadmiaru cieczy.

1. Zważyć pusty, suchy piknometr z kapturkiem w celu uzyskania masy piknometru m_p .
2. Napełnić piknometr alkoholem tak, aby jego 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. W trakcie termostatowania należy obserwować końcówkę bocznej rurki piknometru i osuszać ligniną pojawiające się krople cieczy. Piknometr wyjąć gdy na końcówce nie zaobserwujemy pojawiania się nowych kropli wypływającej cieczy. (ok. 7 min) Nałożyć kapturek na końcówkę bocznej rurki i delikatnie osuszyć ligniną. Włożyć piknometr do szklanego naczynka i osuszyć zimnym strumieniem powietrza z suszarki (ok. 2 min). Wyszuszony z zewnątrz piknometr zważyć na wadze

analizy w celu określenia masy piknomienu z alkoholem m_{p+a} . Masę zaokrąglić do 3-go miejsca po przecinku.

4. Badaną ciecz wylewamy do naczynia z którego została ona pobrana.
5. Pusty piknomienu przemywamy dwukrotnie (porcjami po ok. 3 cm³) cieczą która ma być badana w następnej kolejności. Ciecz użytą do przemywania piknomienu wylewamy **do zlewu**.
6. Czynność powtórzyć dla wszystkich badanych roztworów w kolejności : $x_2 = 0,75$; $x_2 = 0,56$; $x_2 = 0,53$; $x_2 = 0,50$; $x_2 = 0,47$; $x_2 = 0,44$; $x_2 = 0,25$ i określić masy piknomienu z roztworem m_{p+r} . Na zakończenie piknomienu napełnić wodą desylowaną i określić m_{p+w} .
7. Na podstawie znanej gęstości wody w temperaturze pomiaru (w 25.5°C $d_w = 0.9969 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) oraz jej masy w piknomienu obliczyć objętość piknomienu V_p .
8. Znając objętość piknomienu i masę cieczy badanej m_r , obliczyć gęstości wszystkich roztworów d_r i czystego alkoholu d_a .
9. Wyniki pomiarów zamieścić w tabelach.

Tabele wyników

m_p [g]	m_{p+w} [g]	m_w [g]	d_w [g cm ⁻³]	V_p [cm ³]
			0,9969	

x_2	m_{p+r} [g]	m_r [g]	d_r [g cm ⁻³]
1,00	$m_{p+a} =$	$m_a =$	$d_a =$
0,75			
0,56			
0,53			
0,50			
0,47			
0,44			
0,25			

Opracowanie i dyskusja wyników badań

Cząstkowe molowe objętości wody i alkoholu wyznaczamy dla składu $x_1 = x_2 = 0,5$ przy pomocy dwóch niezależnych metod:

Zastosowanie metody wykorzystującej wielkości średnie molowe (metoda A).

1. Obliczyć średnią molową objętość badanych roztworów \bar{V} oraz 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 wielkościom molowym czystych składników: $\bar{M} = M_1$ lub M_2 i $\bar{V} = V_1^*$ lub V_2^* .

Obliczone wielkości należy zestawić w tabeli.

Tabela wyników obliczeń wykorzystujących wielkość średnią molową (metoda A)

x_2	d_r [g·cm ⁻³]	\bar{M} [g·mol ⁻¹]	\bar{V} [cm ³ ·mol ⁻¹]
0	0,9969	$M_1 =$	$V_1^* =$
0,25			
0,44			
0,47			
0,50			
0,53			
0,56			
0,75			
1,0		$M_2 =$	$V_2^* =$

2. 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 wyznaczonymi przez styczną w punkcie $x_2 = 0,5$ na osi rzędnych dla $x_2 = 0$ i $x_2 = 1$

Zastosowanie metody wykorzystującej definicję wielkości cząstkowej molowej (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, że $n_1 = const$, 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. Dysponując obliczonymi wartościami 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 o $n_1 = 1$ i liczbie moli składnika (2) – n_2 , wynikającej z jego składu.*
3. Obliczone wielkości n_2 , m_h , 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 $x_2 = 0,5$.
5. Cząstkową molową objętości wody V_1 dla $x_2 = 0,5$ wyznaczyć przekształcając zależność: $V = n_1 V_1 + n_2 V_2$.
6. Wyniki obliczeń zamieścić w tabeli, której wzór zamieszczono poniżej.

Tabela wyników obliczeń wykorzystujących definicję wielkości cząstkowej molowej (metoda B)

x_2	n_2 (dla $n_1 = 1$)	m_h^* [g]	V^* [cm ³]
0,25			
0,44			
0,47			
0,50			
0,53			
0,56			
0,75			

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

7. Otrzymane objętości metodami należy zestawić w tabeli, porównać i przedyskutować. W zestawieniu umieścić również objętości molowe czystych składników V_1^* i V_2^* .
8. Zastanowić się, dlaczego zarówno V_1 jak i V_2 przyjmują niższe wartości od V_1^* i V_2^* . Jaki jest sens fizyczny uzyskanych V_1 i V_2 , a jaki V_1^* i V_2^* ?

Tabela rezultatów końcowych

Metoda	V_1 [cm ³ mol ⁻¹]	V_2 [cm ³ mol ⁻¹]	V_1^* [cm ³ mol ⁻¹]	V_2^* [cm ³ mol ⁻¹]
A				
B				