

## 18. gyakorlat (∞)

## PARCIÁLIS MOLÁRIS TÉRFOGATOK MEGHATÁROZÁSA

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

## 18.1. Bevezetés

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

$$V = n_1 \cdot V_1^m + n_2 \cdot V_2^m = n_1 \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_2}}_{= V_1^m} + n_2 \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{p, T, n_1}}_{= V_2^m}, \quad (18.1)$$

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:

$$V_1^m = V_1^0 \text{ és } V_2^m = V_2^0, \text{ így } V = n_1 \cdot V_1^0 + n_2 \cdot V_2^0, \quad (18.2)$$

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 elegytéskor 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 (18.2) egyenletet kielégítő ideális elegyeket. Kísérletek bizonyítják, hogy  $\Delta V$  változik az összetétellel még hasonló anyagokból álló elegyek esetében is.

## 18.1.1. A parciális moláris térfogat és a sűrűség kapcsolata

A parciális moláris térfogat kétkomponensű folyadékelegyek esetén meghatározható ismert tömegtörtű ( $w$ ) elegyek sűrűségének ( $\rho$ ) 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  $V_1^m$  (18.1) 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 függetlenül állandó:<sup>1</sup>

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} \Rightarrow V_1^m = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_2} = \left(\frac{\partial V}{\partial \left(\frac{m_1}{M_1}\right)}\right)_{p, T, n_2} = M_1 \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial m_1}\right)_{p, T, n_2}. \quad (18.3)$$

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 (18.3) egyenlet jobboldali tényezőjében a második összetevőre nézve  $w_2$  tömegtörtű elegy térfogata kifejezhető a két összetevő tömege ( $m_1$  és  $m_2$ ), valamint a sűrűség ( $\rho$ ) 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:

$$\frac{\partial V}{\partial m_1} = \frac{\partial \left( (m_1 + m_2) \cdot \frac{1}{\rho} \right)}{\partial m_1} = \frac{1}{\rho} + (m_1 + m_2) \cdot \frac{\partial (1/\rho)}{\partial m_1}, \quad (18.4)$$

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 reciprokl függvények differenciálási szabálya ( $(1/g)' = -g'/g^2$ ) segítségével:

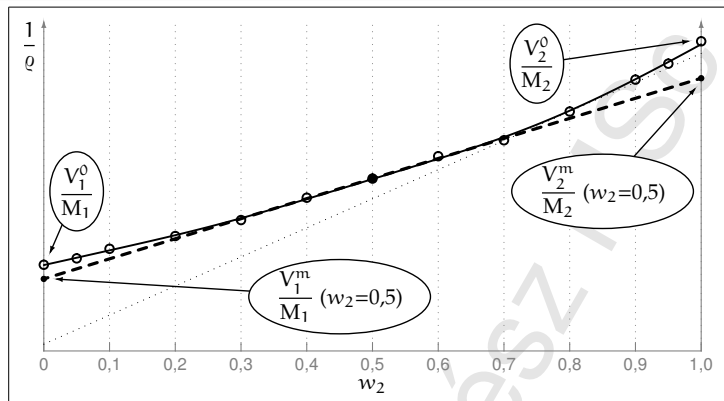
$$\frac{\partial (1/\rho)}{\partial m_1} = \frac{\partial (1/\rho)}{\partial w_2} \cdot \frac{\partial w_2}{\partial m_1} = -\frac{w_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{\partial (1/\rho)}{\partial w_2}. \quad (18.5)$$

A (18.5) egyenletet a (18.4) egyenletbe, majd a kapott összefüggést a (18.3) kiinduló egyenletbe helyettesítve a

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

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

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



**18.1. 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 végén lévő két kicsi pont jelzi a  $V_1^m/M_1$  és a  $V_2^m/M_2$  értékeket. Az ábra pontosított vonallal mutatja a 80 tömegszázalékos elegyre vonatkozó érintőt is, kiemelve, hogy ennek metszéspontjai mások, mint az 50 tömegszázalékos összetételnél.

$$\frac{1}{\rho} = \frac{V_1^m}{M_1} + \frac{\partial \left( \frac{1}{\rho} \right)}{\partial w_2} \cdot w_2 = \frac{V_1^m}{M_1} + \left( \frac{\partial \left( \frac{1}{\rho} \right)}{\partial w_2} \right)_{p,T} \cdot w_2 \quad (18.6)$$

Látható, hogy ebben az egyenletben megint feltüntetettük, 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 ( $(f/g)' = (f' \cdot g - f \cdot g')/g^2$ ) kell alkalmazni a szorzat függvényeké helyett. Végeredményként a következő összefüggés adódik:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{V_2^m}{M_2} + \frac{\partial \left( \frac{1}{\rho} \right)}{\partial w_2} \cdot (w_2 - 1) \quad (18.7)$$

A 18.1 ábra szemlélteti a (18.6) és (18.7) egyenletek használatát. Eszerint, ha a sűrűség reciprokát az elegy második komponense tömegtörtjének függvényében

ábrázoljuk, akkor a grafikon segítségével az egyes összetételekhez 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 (18.6) 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 (18.7) 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.

## 18.2. 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, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 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 táramérlegen. A száraz lombikot kitarázzuk, belemérjük pipettával a számított mennyiségű ( $m_p^0$ ) 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 ismeretlen 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 piknométerrel határozzuk meg. Ez 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 ( $\rho_f$ ) számolható:

$$\rho_f = \frac{m_p^f - m_p}{V_p} \quad (18.8)$$

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 vízgúgrszivattyúval kiszáritani. 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 ( $\rho_v$ ), akkor (18.8) alapján a piknométer térfogata a

$$V_p = \frac{m_p^v - m_p}{\rho_v} \quad (18.9)$$

képlettel számolható.

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

### 18.3. A mért adatok értékelése

- Kiszámítjuk a piknométer pontos térfogatát a (18.9), valamint a függelék F.3. oldalán található (F.2) egyenlet segítségével.
- A mért adatokból kiszámítjuk a sűrűségeket (ld. a (18.8) egyenletet), azok reciprokát, valamint az ismeretlen anyagra vonatkozó tömegfraktúrákat ( $w_2$ ), anyagmennyiségeket ( $n_1$  és  $n_2$ ) és móltörtöket ( $x_2$ ). A számolásokat ne a tervezett, hanem a valós bemérései adatokkal végezzük!
- Ábrázoljuk a sűrűség reciprokát a  $w_2$  függvényében és rajzoljuk meg azt a „legsimább” görbét, amely a kísérleti hibáktól eltekintve átmege a pontokon. Ne felejtjük el feltüntetni az ábrán a tiszta ismeretlen anyag, valamint a víz (F.2) egyenletből számolható sűrűségének reciprokát is  $w_2 = 1$ -nél és 0-nál!  
A mért összetételeknél húzzunk érintőt a görbéhez úgy, hogy azok metsszék a  $w_2 = 0$ - és  $w_2 = 1$ -nél lévő függőleges vonalakat. A függőleges tengely beosztásánál vigyázzunk arra, hogy lehetőleg minden érintő két metszéspontja rajta legyen az ábrán. Ha ezt nem sikerül megoldani, akkor a metszéspontokat nem elég leolvasni, hanem a meghúzott érintők meredekségéből és az adott összetételhez tartozó pont koordinátáiból a metszéspontokat ki kell számolni.  
Az érintők  $w_2 = 0$  és  $w_2 = 1$  értékeknél kapott metszéspontjaiból a (18.6) és (18.7) egyenletek alapján kiszámítjuk az adott összetételhez tartozó parciális moláris térfogatokat.
- A méréseket, a számításokat és a grafikonok elkészítéséhez szükséges adatokat foglaljuk össze az alábbi táblázatban. 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.

$t = \dots$  °C,  $m_p = \dots$  g,  $V_p = \dots$  cm<sup>3</sup>,  $M_1 = 18.02$  g/mol,  $M_2 = \dots$  g/mol

tervezett		bemért			bemérésből		$m_p^f$	$\rho$	...
$m_1^0$	$m_2^0$	$m_1$	$m_2$	$m_1 + m_2$	$n_1$	$n_2$	(g)	(g/cm <sup>3</sup> )	...
(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(mol)	(mol)	(g)	(g/cm <sup>3</sup> )	...
									...

...	$w_2$	$1/\rho$	$V_1^m/M_1$	$V_2^m/M_2$	$x_2$	$V_1^m$	$V_2^m$
...		(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)		(cm <sup>3</sup> /mol)	(cm <sup>3</sup> /mol)
...							

- Ábrázoljuk mind a víz, mind a kiadott ismeretlen parciális moláris térfogatait az ismeretlen anyag móltörtjének ( $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ ) függvényében és két-három mondatban értelmezzük az ábrákat. Mivel a víz és az ismeretlen anyag parciális moláris térfogatainak számértékei jelentősen különbözhetnek, ezért a két ábrát célszerű külön elkészíteni, vagy legalábbis eltérő függőleges beosztást választani.

### Ellenőrző kérdések

- Definiálja a parciális moláris térfogat fogalmát!
- Milyen formulával adható meg általánosan egy kétkomponensű elegy térfogata?
- Mit nevezünk ideális elegynek és milyen feltétel mellett képződhet?
- Mi a különbség és hasonlóság a moláris tömeg és a relatív molekulatömeg között?
- Hogyan fejezhető ki egy kétkomponensű elegy első komponensének parciális moláris térfogata a komponens tömegének változásával?
- Mit nevezünk extenzív és intenzív mennyiségnek?
- Írja fel azt az összefüggést, amely alapján a kétkomponensű elegy *első* komponensének parciális moláris térfogatát meghatározza adott összetétel mellett!
- Írja fel azt az összefüggést, amely alapján a kétkomponensű elegy *második* komponensének parciális moláris térfogatát meghatározza adott összetétel mellett!
- Ismertesse 4–6 mondatban, esetleg ábrával a tengelymetszetek módszerét!
- Hogyan határozza meg egy piknométer pontos térfogatát?
- Mennyi lesz a móltört értéke abban az oldatban, amelyet 22,13 g víz és 9,49 g glikol ((CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>) összekeverésével készít el?  
 $A_r(H)=1,01$ ,  $A_r(C)=12,01$  és  $A_r(O)=16,00$ .
- Mennyi a tömegfrakció a 11. kérdésben megadott módon elkészített oldatban?
- Számítsa ki egy piknométer térfogatát, ha a piknométer tömege 33,93 g és a vízzel feltöltött piknométeré 43,68 g?  $\rho_{\text{víz}}=0,99969$  g/cm<sup>3</sup>!
- A 13. kérdésben szereplő adatokat is felhasználva számítsa ki annak az oldatnak a sűrűségét, amellyel a feltöltött piknométer tömege 43,84 g!