

VOLUM PARȚIAL MOLAR

1. SCOPUL LUCRĂRII

Determinarea volumelor parțial molare ale componentilor în sistemul apă-etanol.

2. NOȚIUNI TEORETICE

Volumul parțial molar al unui component într-un amestec reprezintă variația de volum care însoțește o variație unitară a numărului de moli din componentul respectiv

$$\bar{V}_i = \frac{\partial v}{\partial n_i}, i = 1, N \quad (1)$$

N fiind numărul de componente. Legătura dintre volumul molar al amestecului și volumul parțial molar al unui component este dată de ecuația lui *van Ness*

$$\bar{V}_i = V + \frac{\partial V}{\partial x_i} - \sum_{j=1}^N x_j \frac{\partial V}{\partial x_j} \quad (2)$$

care, pentru un amestec binar, generează sistemul

$$\begin{aligned} \bar{V}_1 &= V + (1-x_1) \frac{dV}{dx_1} \\ \bar{V}_2 &= V - x_1 \frac{dV}{dx_1} \end{aligned} \quad (3)$$

Folosind aceste ecuații, volumele parțial molare ale componentelor într-un amestec binar se pot determina din date experimentale în mai multe moduri, trei dintre ele fiind descrise mai jos. În toate cazurile, datele experimentale reprezintă dependența volumului molar al amestecului de compoziție (curba volumetrică).

2.1. Determinarea volumelor parțial molare din curba volumetrică

Să notăm cu $V(x)$ funcția care generează curba volumetrică și cu x_0 o valoare arbitrară a fracției molare a componentului 1 din amestec. Ecuația tangentei în $x_1 = x_0$ la curba volumetrică va fi:

$$\tau_{x_0} : y = V_0 + (x_1 - x_0) \cdot \left. \frac{dV}{dx_1} \right|_{x_1 = x_0}$$

în care $V_0 = V(x_0)$. Intersecțiile acestei drepte cu axele graficului ($x_1 = 0$, respectiv $x_1 = 1$) vor fi

$$y = V_0 + (1 - x_0) \cdot \left. \frac{dV}{dx_1} \right|_{x_1 = x_0},$$

respectiv

$$y = V_0 - x_0 \cdot \left. \frac{dV}{dx_1} \right|_{x_1 = x_0}$$

adică exact valorile date de ecuațiile (3). Prin urmare, volumele parțial molare se pot determina trasând graficul curbei volumetrice, construind tangenta la curbă la compoziția dorită și determinând ordonatele punctelor de intersecție cu axele graficului (figura 1):

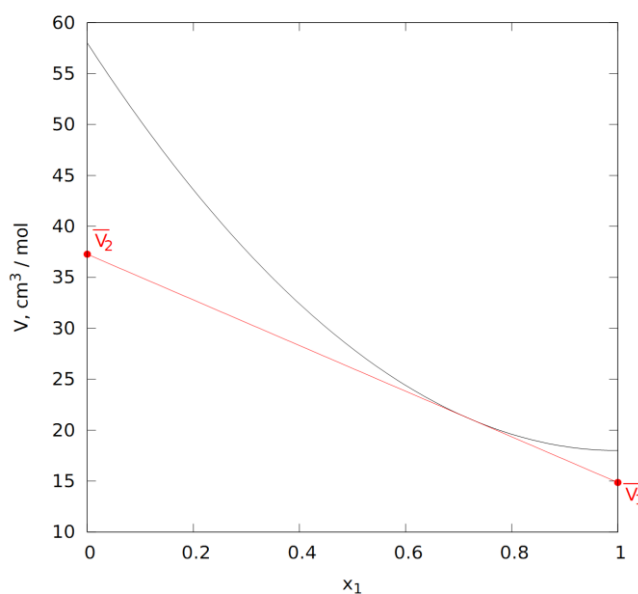


Fig. 1. Determinarea volumului parțial molar din curba volumetrică.

Deși extrem de simplă, această metodă are dezavantajul de a fi imprecisă pentru sisteme a căror curbă volumetrică este aproape liniară, caz în care graficul său se confundă cu tangentele.

2.2. Determinarea volumelor parțial molare din curba volumetrică de exces

Sistemele neideale sunt caracterizate de un set de funcții numite “de exces”, definite ca diferențe între funcția amestecului neideal și funcția unui amestec ipotetic cu aceeași compoziție și comportare ideală. Astfel, volumul de exces are expresia

$$v^E = v - \sum_{i=1}^N n_i V_i^0$$

sau, în termenii mărimilor molare,

$$V^E = V - \sum_{i=1}^N x_i V_i^0$$

Combinând prima relație cu definiția volumului parțial molar rezultă

$$\bar{V}_i = V_i^0 + \frac{\partial v^E}{\partial n_i} = V_i^0 + \bar{V}_i^E$$

în care \bar{V}_i^E este volumul parțial molar de exces.

Pentru un sistem binar, rezultă în final:

$$\begin{aligned} \bar{V}_1 &= V_1^0 + \bar{V}_1^E = V_1^0 + V^E + (1-x_1) \frac{dV^E}{dx_1} \\ \bar{V}_2 &= V_2^0 + \bar{V}_2^E = V_2^0 + V^E - x_1 \frac{dV^E}{dx_1} \end{aligned} \quad (4)$$

Aceste relații sugerează o variantă a metodei tangențelor în care tangentele sunt construite pornind de la curba volumetrică de exces, rezultând volumele parțial molare de exces; volumele parțial molare se calculează apoi din acestea prin adunare cu volumele molare ale componentelor puri (figura 2).

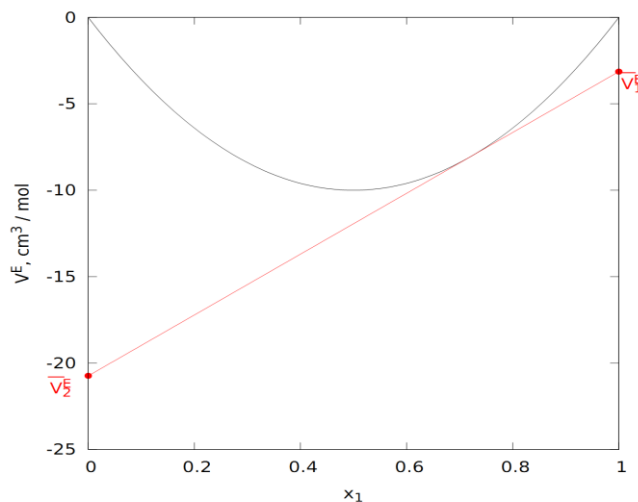


Fig. 2. Determinarea volumului parțial molar din curba volumetrică de exces.

Această metodă are avantajul de a folosi o curbă mult mai pronunțată ca suport pentru construcția tangentelor, ceea ce simplifică semnificativ operația de trasare.

2.3. Determinarea analitică a volumelor parțial molare

Metodele descrise mai sus sunt metode grafice. Deși simple, ele conțin o componentă subiectivă (dependentă de persoana care le aplică), ceea ce afectează reproductibilitatea rezultatelor. Metodele analitice, deși mai complexe, înlătură acest neajuns, furnizând rezultate identice de fiecare dată când sunt aplicate aceluiași set de date experimentale.

O astfel de metodă presupune identificarea unei expresii pentru funcția $V = V(x_1)$, care este apoi folosită în ecuațiile (3) pentru a obține valorile numerice ale volumelor parțial molare. Calea cea mai simplă și mai des folosită pentru a identifica o astfel de funcție este regresia multiliniară cu modelul *Redlich-Kister*:

$$V = x_1 V_1^0 + (1-x_1) V_2^0 + x_1(1-x_1) \left[a + b(1-2x_1) + c(1-2x_1)^2 + \dots \right]$$

în care a, b, c, \dots sunt parametri ajustabili care urmează a fi determinați prin regresie. Pentru aplicarea ei, vom observa că volumele molare ale componentilor puri sunt constante (nu sunt ajustabili), deci putem construi modelul multiliniar:

$$\begin{aligned} Y(x) &= V - x_1 V_1^0 - (1-x_1) V_2^0 = \\ &= ax_1(1-x_1) + bx_1(1-x_1)(1-2x_1) + cx_1(1-x_1)(1-2x_1)^2 + \dots \\ &= aX_1 + bX_2 + cX_3 + \dots \end{aligned}$$

ai cărui parametri (a, b, c, \dots) se pot calcula, de exemplu, rezolvând sistemul de ecuații ortogonale.

După determinarea parametrilor, volumele parțial molare se calculează cu ușurință, înlocuind ecuația *Redlich-Kister* în ecuațiile *van Ness* (3) și efectuând calculele necesare.

3. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Principiul metodei

Curba volumetrică se determină prin măsurători de densitate, folosind balanța analitică, un picnometru calibrat și soluții de compoziție cunoscută. Pornind de la aceste date, se determină volumul molar al fiecărei soluții folosind relația

$$V = \frac{M}{\rho} = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho}$$

în care $x_{1,2}$ sunt fracțiile molare ale celor doi componenți, $M_{1,2}$ sunt masele lor molare și ρ este densitatea soluției. Se obține astfel un set de date volum molar - fracție molară din care se pot

determina volumele parțial molare printr-una din metodele descrise mai sus.

3.1. APARATURĂ ȘI SUBSTANȚE

- balanță analitică de precizie 0,1 mg, picnometru, 5 flacoane Erlenmeyer cu dop de 100 mL, șervețele, alcool etilic pur, apă distilată.

3.2. MOD DE LUCRU

3.2.1. Se verifică dacă flacoanele cu dop rodat conțin cel puțin 10 mL de soluție. Dacă nu, soluțiile insuficiente cantitativ **se înlocuiesc** cu soluții proaspăt preparate, prin amestecarea etanolului cu apă conform tabelului;

3.2.2. Se usucă bine picnometrul (prin ștergere) și se cântărește gol;

3.2.3. Se determină masa picnometrului plin cu fiecare din cele 11 soluții în ordinea creșterii cantității de apă (0 → 10). Pentru cântărirea picnometrului cu fiecare dintre soluții, acesta se șterge în interior (să fie uscat și gol), se ține cu un șervețel, se umple până ce lichidul aproape se revarsă și se așează dopul astfel încât să nu rămână bule de aer în picnometru sau pe capilarul dopului. Surplusul de lichid vărsat se șterge cu șervețelul și apoi picnometrul se cântărește. Masa corespunzătoare volumul picnometrului din fiecare soluție se obține prin diferența până la masa picnometrului gol.

4. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

4.1. Datele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Soluția	V_1 (mL apă)	V_2 (mL alc.)	m_{pi} , g	m_1 , g	m_2 , g	x_1	x_2	\bar{M} , g/mol	ρ_{sol} , g/cm ³	V , mL	V^E , mL	\bar{V}_1 , mL	\bar{V}_2 , mL
0	0	20											
1	2	18											
2	4	16											
3	6	14											
4	8	12											
5	10	10											
6	12	8											
7	14	6											
8	16	4											
9	18	2											
10	20	0											

4.2. Densitățile amestecurilor de lucru se determină pe baza cântărilor experimentale cu ajutorul

relației $\rho_{sol,i} = \frac{(m_{pi} - m_{pg})}{(m_{10} - m_{pg})} \cdot \rho_{H_2O}$, unde m_{10} este masa picnometrului plin cu apă;

4.3. Pentru a calcula masa alcoolului și a apei, volumele măsurate se înmulțesc cu densitățile componentilor puri, la temperatura de lucru $m_i = \rho_i \cdot V_i$;

4.4. Compozițiile soluțiilor, exprimate în fracții molare sunt date de relațiile

$$x_i = \frac{\frac{n_i}{M_i}}{\sum_i \frac{n_i}{M_i}} = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum_i \frac{m_i}{M_i}} \quad (\text{se calculează } x_1, \text{ iar } x_2 \text{ se obține din relația: } x_2 = 1 - x_1);$$

4.5. Masa molară medie a soluțiilor se calculează cu relația $\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2$;

4.6. Volumele molare ale amestecurilor se calculează cu relația: $V_i = \frac{\bar{M}_i}{\rho_{sol,i}}$;

4.7. Se calculează volumul molar de exces: $V^E = V - (x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0)$;

4.8. Folosind datele de mai sus, se determină volumul parțial molar folosind una din metodele descrise în secțiunea 1.

5. ÎNTREBĂRI

5.1. Stabiliți legătura dintre forma generală (2) și cea particulară (3) a ecuației lui *van Ness*.

5.2. Să se verifice ecuația (4), pornind de la ecuația (3) și definiția volumului de exces.

5.3. Să se calculeze expresia derivatei din ecuațiile (3) și să se obțină expresiile volumelor parțial molare pornind de la ecuația *Redlich-Kister*.

5.4. Să se estimeze eroarea în determinarea grafică a volumului parțial molar, dacă se folosește hârtie milimetrică pentru construcția graficului, știind că precizia geometrică de reprezentare este de 1 mm.