

RAVNOTEŽA PARA-KAPLJEVINA

Zadatak

Za dvokomponentni sustav aceton(1) – cikloheksan(2) potrebno je:

1. Eksperimentalno odrediti parametre ravnotežnog stanja (sastav pare, kapljevine i temperaturu) pri stalnom (atmosferskom) tlaku.
2. Izračunati koeficijente aktivnosti objiju komponenti istraživane otopine uz pretpostavku da se parna faza vlada kao idealan plin.
3. Testirati konzistentnost eksperimentalnih rezultata.
4. Postupkom regresijske analize izračunati parametre Wilsonova modela zavisnosti koeficijenta aktivnosti od sastava.
5. Grafički prikazati:
 - a) odnos temperature i sastava kapljevine i pare $T = f(x_1, y_1)$;
 - b) sastav pare u ovisnosti o sastavu kapljene $y_1 = f(x_1)$;
 - c) zavisnost eksperimentalno određene odnosno izračunate, eksces Gibbsove energije o sastavu kapljevine $g^{ex} = f(x_1)$
 - d) rezultate testa konzistentnosti.

Eksperimentalni dio

Na vježbama se određuje ravnoteža para-kapljevina u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) u cijelom području sastava, tj. 0 – 100 %. Općenito, ravnoteža para-kapljevina eksperimentalno se određuje na dva načina:

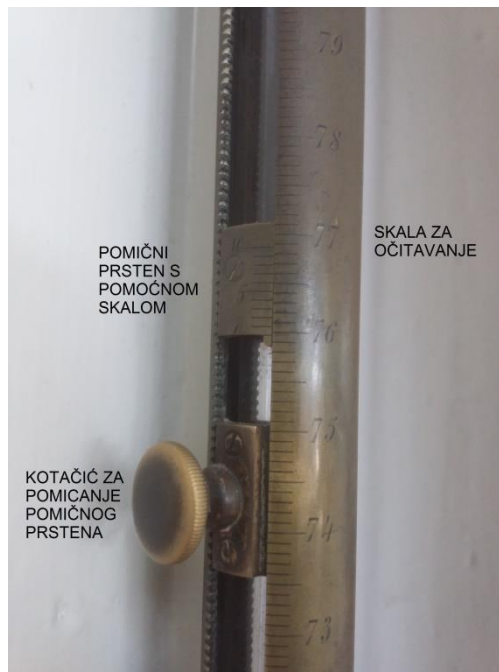
- U izobarnim uvjetima: pri konstantnom tlaku određuju se temperatura vrelišta kapljevine i ravnotežni sastavi parne i kapljevite faze
- U izotermnim uvjetima: pri konstantnoj temperaturi određuju se tlak kapljevine i ravnotežni sastavi parne i kapljevite faze

Mi ravnotežu određujemo u izobarnim uvjetima, i to pri atmosferskom tlaku koji mjerimo na barometru koji se nalazi u laboratoriju za Fizikalnu kemiju. Barometar se sastoji od metalne posude napunjene živom u koju je uronjena tanka staklena cijev duljine 1 m. Donji dio cijevi ispunjen je živom, cijev je zatvorena na vrhu tako da se u prostoru iznad stupca žive nalazi vakuum. Na površinu žive u posudi djeluje vanjski tlak zraka uslijed kojeg se razina žive diže ili spušta, a što utječe na razinu stupca žive u staklenoj cijevi. Visina stupca žive direktno je proporcionalna tlaku zraka. Tlak se tada može očitati na skali.



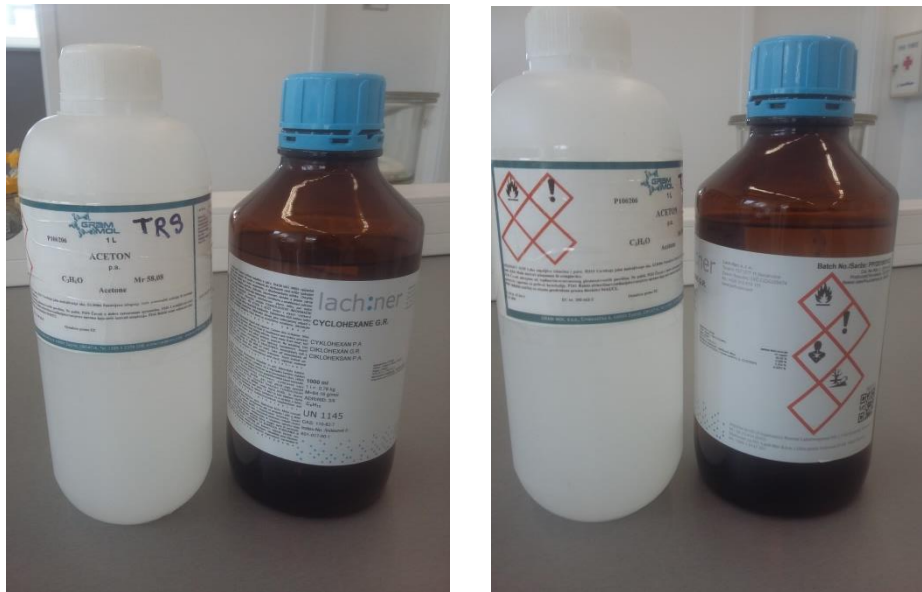
1) *Određivanje atmosferskog tlaka*

Očitavanje tlaka na barometru u laboratoriju funkcioniра na principu pomičnog mjerka. Skala za očitavanje (desno) je nepomična, a pomičan je prsten s nonijem (lijeva strana). Pomični prsten se pomoću kotačića namjesti tako da njegov donji rub (odgovara nuli pomoćne skale) bude u razini s meniskusom stupca žive. Gleda se gdje se nalazi nula pomičnog prstena – to pokazuje stvarnu vrijednost tlaka (u mmHg) koja se očitava na desnoj skali. U našem primjeru na slici to je vrijednost 759 mmHg. Zatim slijedi određivanje decimalne vrijednosti. Utvrđi se koje se dvije crtice glavne skale i skale na pomičnom prstenu poklapaju – decimalna vrijednost odgovara crtici na pomičnom prstenu. U primjeru na slici vidi se da se podudaraju *sedma* crtica na pomičnom prstenu i šesta na glavnoj skali. Prema tome, vrijednost tlaka iznosi 759,7 mmHg.



2) Komponente

komponenta	proizvođač	čistoća	gustoća (kg L ⁻¹)	M (g mol ⁻¹)	CAS broj
aceton	Gram-mol	p.a.	784	58,08	67-64-1
cikloheksan	Lach:ner	p.a.	779	84,16	110-82-7



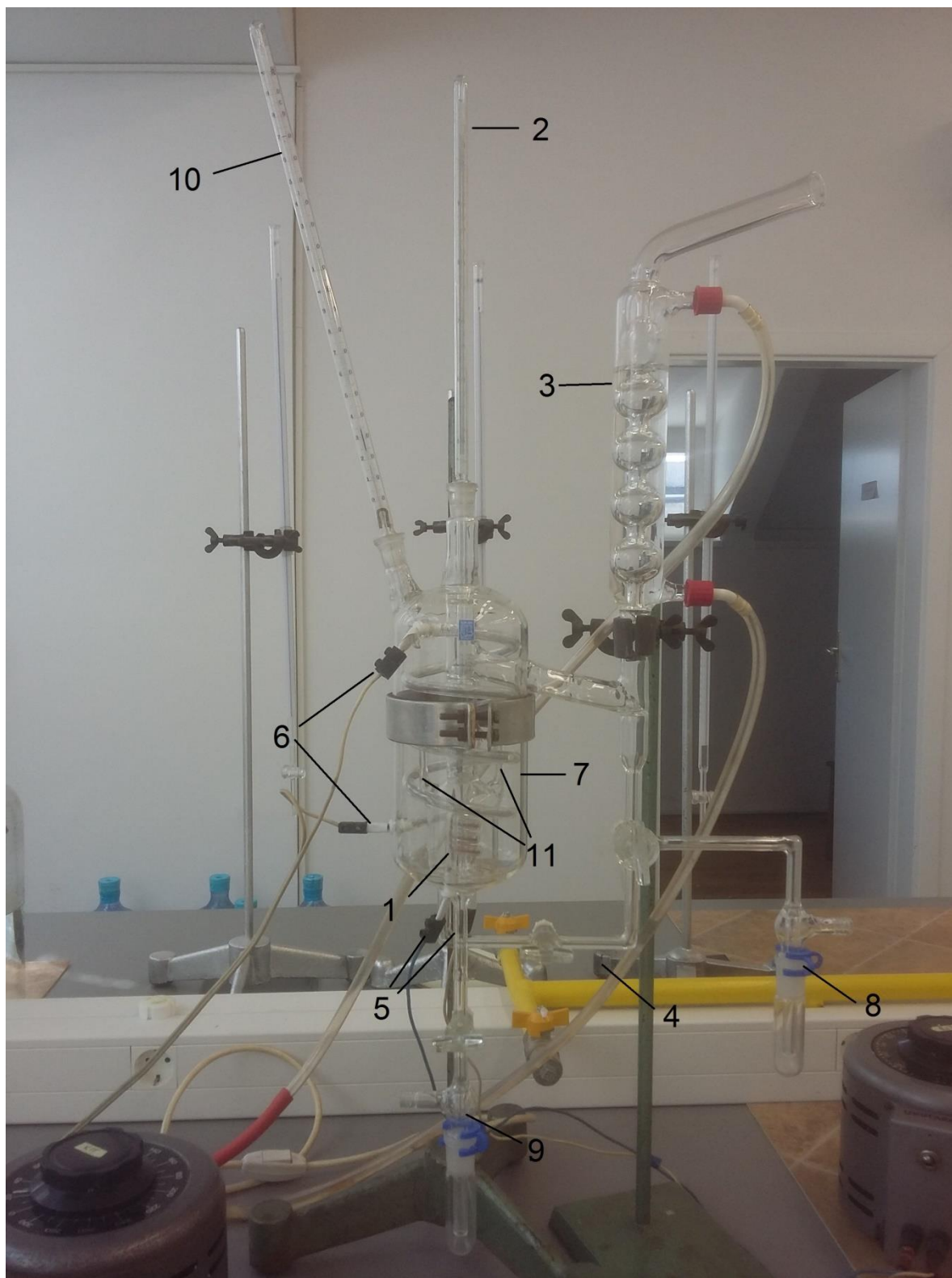
Detaljne informacije o acetonu i cikloheksanu u svrhu opreznog rukovanja s kemikalijama mogu se pronaći u sigurnosno-tehničkom listu (STL):

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=HR&language=hr&productNumber=539481&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F539481%3Flang%3Den>

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=HR&language=hr&productNumber=227048&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Dcyclohexane%26interface%3DAI%26N%3D0%2B%26mode%3Dpartialmax%26lang%3Den%26region%3DHR%26focus%3Dproduct>

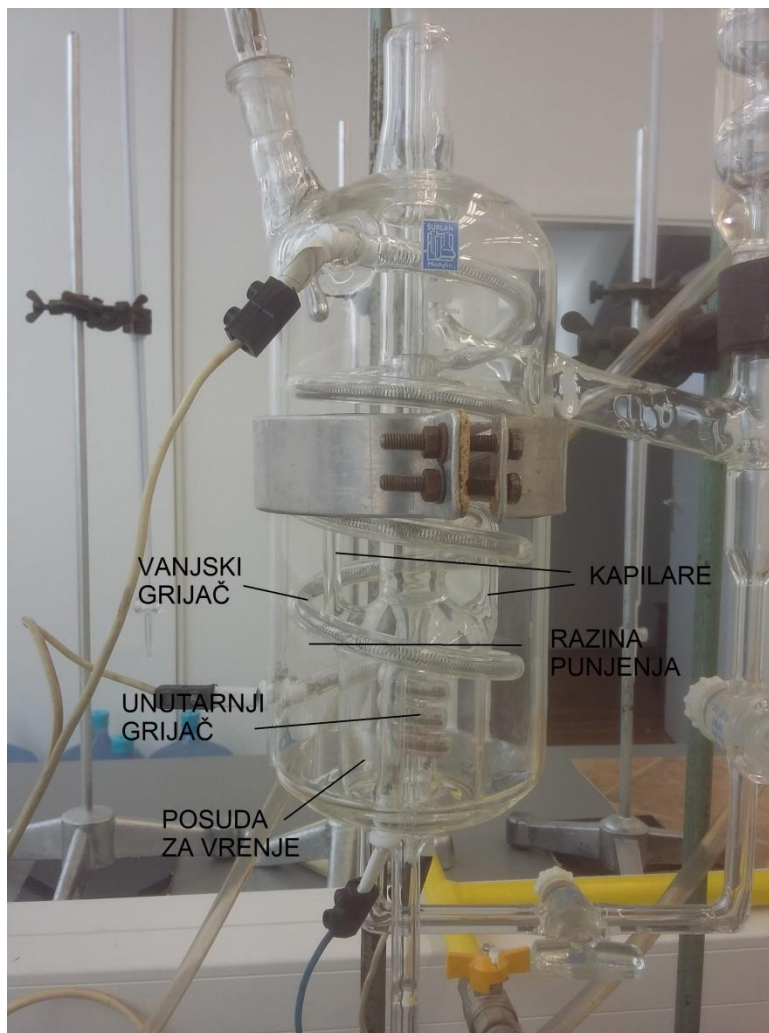
3) Određivanje ravnotežne temperature

Ravnotežna temperatura smjese aceton(1) – cikloheksan(2) te ravnotežni sastavi pare i kapljevine određuju se u uređaju prema Hunsmannu prikazanom na slici.



Dijelovi aparature ovdje su označeni i prikazani jednako kao i u Radnom materijalu za laboratorijske vježbe.

Kemikalije se u posudi za vrenje ulijevaju kroz otvor povratnog hladila. Eksperiment se započinje s jednom čistom komponentom, npr. acetonom, a u daljnjim eksperimentima sastav smjese se mijenja tako da se kapljevini u posudi za vrenje dodaje mala količina druge komponente (cikloheksan). Jedan eksperiment = jedan sastav = jedna točka mjerenja na dijagramu vrenja. Posuda za vrenje puni se do razine početka kapilara kako je označeno na slici.



Kapljevina u posudi za vrenje zagrijava se pomoću unutarnjeg grijača (metalna zavojnica). Uslijed zagrijavanja dolazi do isparavanja pri čemu para vrije kroz kapilare koje vode do lukovice unutarnjega termometra. Vrenje se odvija kroz kapilare kako bi nastala para sa sobom ponijela i malu količinu kapljevine koja bi kvasila lukovicu unutarnjega termometra i osigurala da on mjeri istodobno temperaturu i pare i kapljevine, tj. ravnotežnu temperaturu. Kapljevina s lukovice termometra cijedi se natrag u posudu, a para odlazi naviše pa bočnim izvodom prema povratnome hladilu. Kondenzirana para iz povratnoga se hladila donjom povratnom cijevi vraća u posudu za vrenje. Tijekom toga procesa pratimo temperaturu vrenja smjese na unutarnjem termometru. Kad smo ustanovili da je temperatura stalna kroz nekoliko minuta, što ukazuje da je približno postignuta ravnotežna temperatura, pomoću vanjskog agrijača (metalna zavojnica)

zagrijava se prostor oko posude za vrenje, a unutar staklenog plašta čija je uloga toplinska izolacija. Temperaturu toga okolnog prostora pratimo na vanjskom termometru do izjednačenja s temperaturom na unutarnjem termometru. Tada se smatra da je sustav u pravoj termodinamičkoj ravnoteži jer nema gubitaka topline zračenjem prema okolini. Tada prekidamo zagrijavanje na oba grijača i pristupamo određivanju ravnotežnih sastava parne i kapljevite faze.

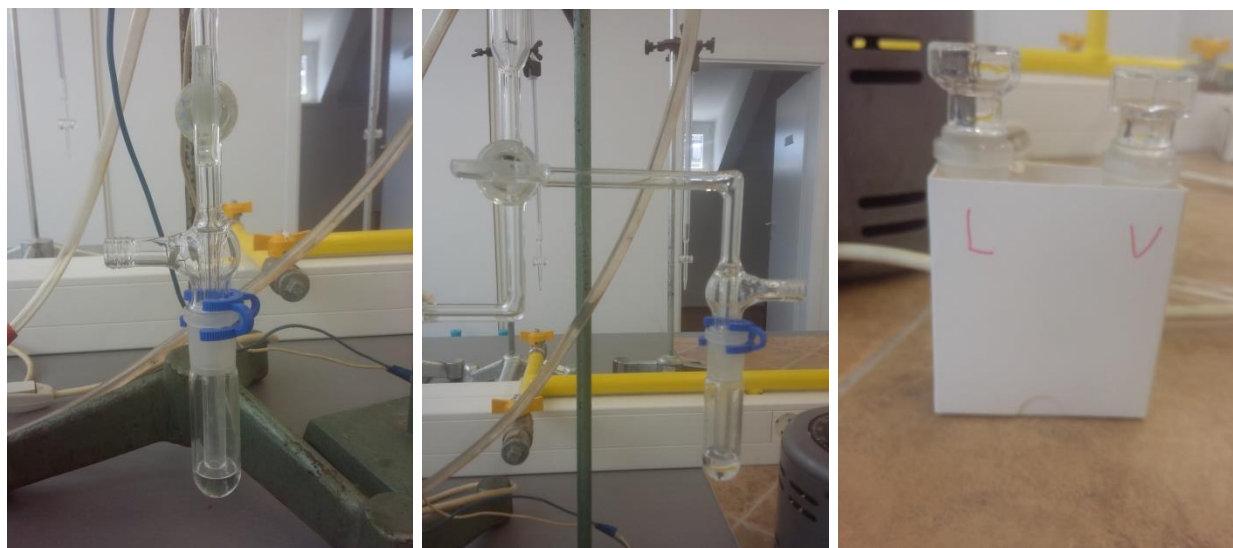
Ponavljamo: eksperimentalni pokazatelj da se sustav nalazi u ravnotežnom stanju jest permanentno vlaženje lukovice unutarnjeg termometra smjesom pare i kapljevine koja struji kroz kapilare posude za vrenje. Ukoliko izostane vlaženje termometra, sustav je prešao u stanje pregrijane pare što ukazuje na nepravilno vođenje eksperimenta.

U radni list bilježe se sljedeći podaci:

mjerenje	$T_{\text{unutarnji termometar}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{vanjski termometar}}/^{\circ}\text{C}$	p/mmHg	$n_{D,25}(\text{V})$	$n_{D,25}(\text{L})$
1	56,0	56,2	759,7		
2	55,5	55,7	759,7		
...					

4) *Određivanje ravnotežnih sastava pare i kapljevine*

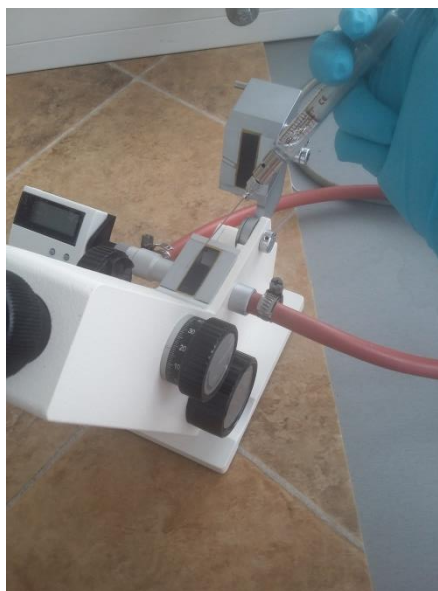
Nakon prekida zagrijavanja, otvaranjem pipaca na otvorima za uzorkovanje, uzimaju se uzorci kondenzata parne faze odnosno kapljevite faze u staklene kivetice s ubrušenim grlom koje se potom brzo zatvaraju staklenim čepom zbog mogućega isparavanja komponenata.



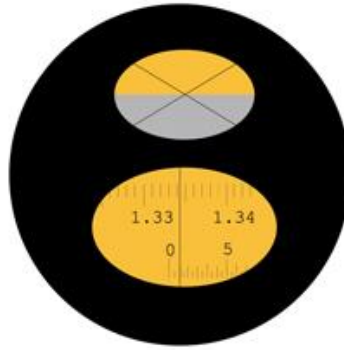
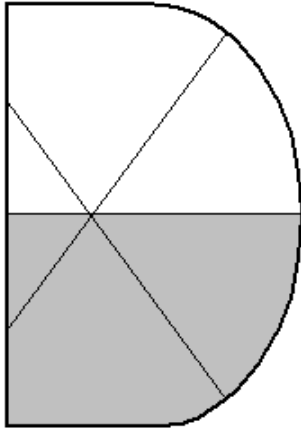
Slijedi mjerenje indeksa loma na Abbeovu refraktometru (Kern ORT 1RS, preciznost $\pm 0,0002$). Refraktometar je spojen na termostat kojim se prizma refraktometra termostatira na radnu temperaturu od 25°C . Princip rada termostata opisan je u prvoj vježbi.



Prizma refraktometra dobro se očisti vatom s acetonom (p.a.). Zatim se pomoću staklene šprice s metalnom iglom jednoliko nanese sloj uzorka kondenzata parne faze na površinu prizme i brzo zatvori poklopcem prizme jer se želi spriječiti isparavanje hlapljivog organskog uzorka i promjena njegova sastava.



Gledajući u okular refraktometra, pomicanjem donjeg vijka na desnoj strani refraktometra traži se granica loma, što se vidi kao linija između svijetlog i tamnog polja, i dovodi u vidno polje. Zatim se gornjim vijkom ista ta granica loma izoštrava do maksimuma, te se donjim vijkom dovodi u sjecište dijagonala u vidnom polju (lijeva slika). Ako se granica između svijetlog i tamnog polja ne može izoštriti, potrebno je nanijeti više uzorka ili bolje očistiti površinu prizme. Očita se vrijednost indeksa loma na 4 decimale, pri čemu se prve tri decimale očitavaju direktno sa skale, dok se četvrta decimala procjenjuje. Na primjeru skale prikazane na desnoj slici, indeks loma iznosi 1,3342.



Isti se postupak mjerenja ponovi s uzorkom kapljevite faze. Rade se po tri mjerenja uzorka za obje faze te se uzima njihova srednja vrijednost. Iz izmjerene vrijednosti indeksa loma, na temelju funkcijske ovisnosti $w(\text{cikloheksan}) = f(n_{D,25})$ (baždarna krivulja) izračunava se maseni udio obje komponente u fazi tj. određuje se sastav faze.

Radni list se dopunjava sljedećim podacima:

mjerenje	$n_{D,25}(V)$	$n_{D,25}(L)$
1	1,3591 1,3590 1,3592	1,3592 1,3594 1,3594
2		
...		

5) Proračun

Daljnja obrada eksperimentalno dobivenih rezultata provodi se prema uputama u zbirci Laboratorijske vježbe – radni materijal.