24. ZADATAK

Piknometrijskom su metodom određene gustoće otopina metanola(1) i vode(2) u cijelom području sastava:

w_1/%	0	20	40	60	80	90	100
ρ/(g cm^{-3})	0,9982	0,9666	0,9345	0,8946	0,8469	0,8202	0,7917

Treba odrediti parcijalni molarni volumen obiju komponenata za otopinu sastava x_1=0,40 metodom odsječka.

Podaci:

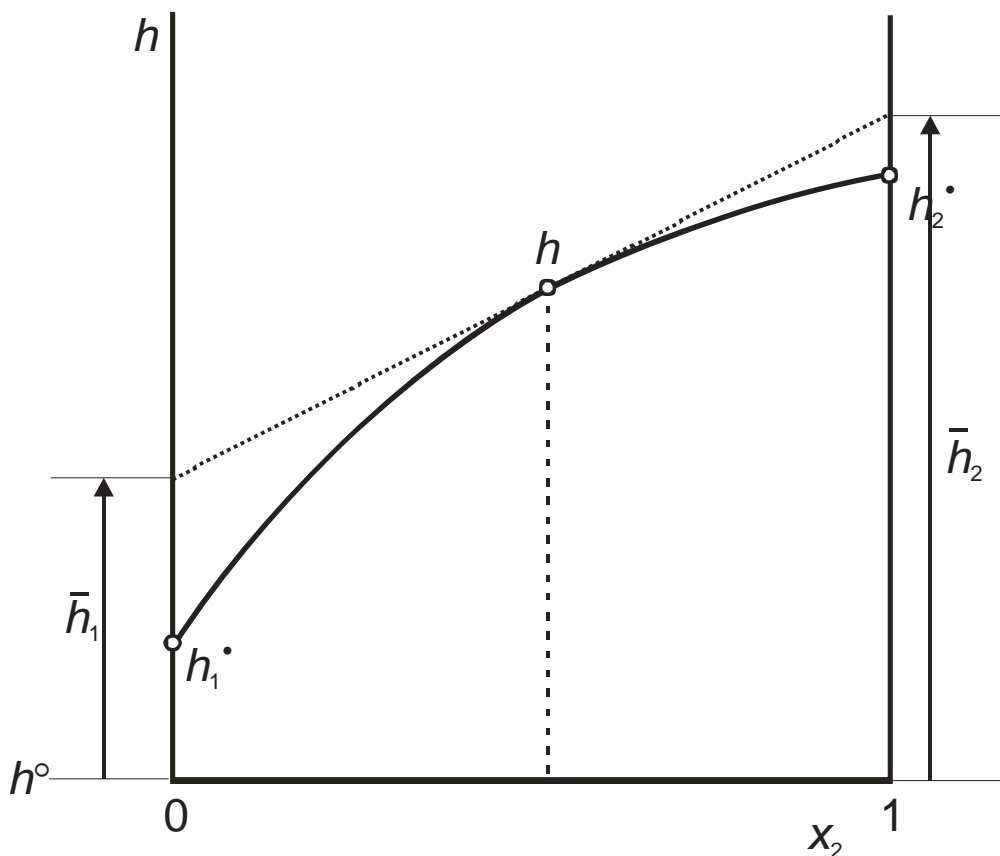M_1=32 g mol^{-1}; M_2=18 g mol^{-1}

Metoda odsječka

Određivanje parcijalnih molarnih veličina iz ovisnosti intenzivne veličine o sastavu!

$$\bar{y}_i = y - \sum_{k \neq i} x_k \left(\frac{\partial y}{\partial x_k} \right)_{p,T,x_{j \neq i,k}}$$

Za dvokomponentne sustave, $y=v$

$$\bar{v}_1 = v - x_2 \left(\frac{\partial v}{\partial x_2} \right)_{p,T}$$

$$\bar{v}_2 = v - x_1 \left(\frac{\partial v}{\partial x_1} \right)_{p,T}$$

1. Postavljanje baze proračuna, npr. 100 g otopine

2. Izračunavanje količina komponenata

$$n_1 = \frac{mw_1}{M_1} = \frac{100 \cdot 0,20}{32} = 0,625 \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{m(1-w_1)}{M_2} = \frac{100 \cdot (1-0,20)}{18} = 4,44 \text{ mol}$$

n_1/mol	0	0,625	1,250	1,875	2,50	2,8125	3,125
n_2/mol	5,555	4,444	3,333	2,222	1,111	0,555	0

3. Izračunavanje molarnih udjela

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{0,625}{0,625 + 4,444} = 0,123 \text{ mol}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{4,444}{0,625 + 4,444} = 0,877 \text{ mol}$$

x_1	0	0,1233	0,2727	0,4577	0,6923	0,8352	1
x_2	1	0,8767	0,7273	0,5423	0,3077	0,1648	0

4. Izračunavanje srednje molarne mase

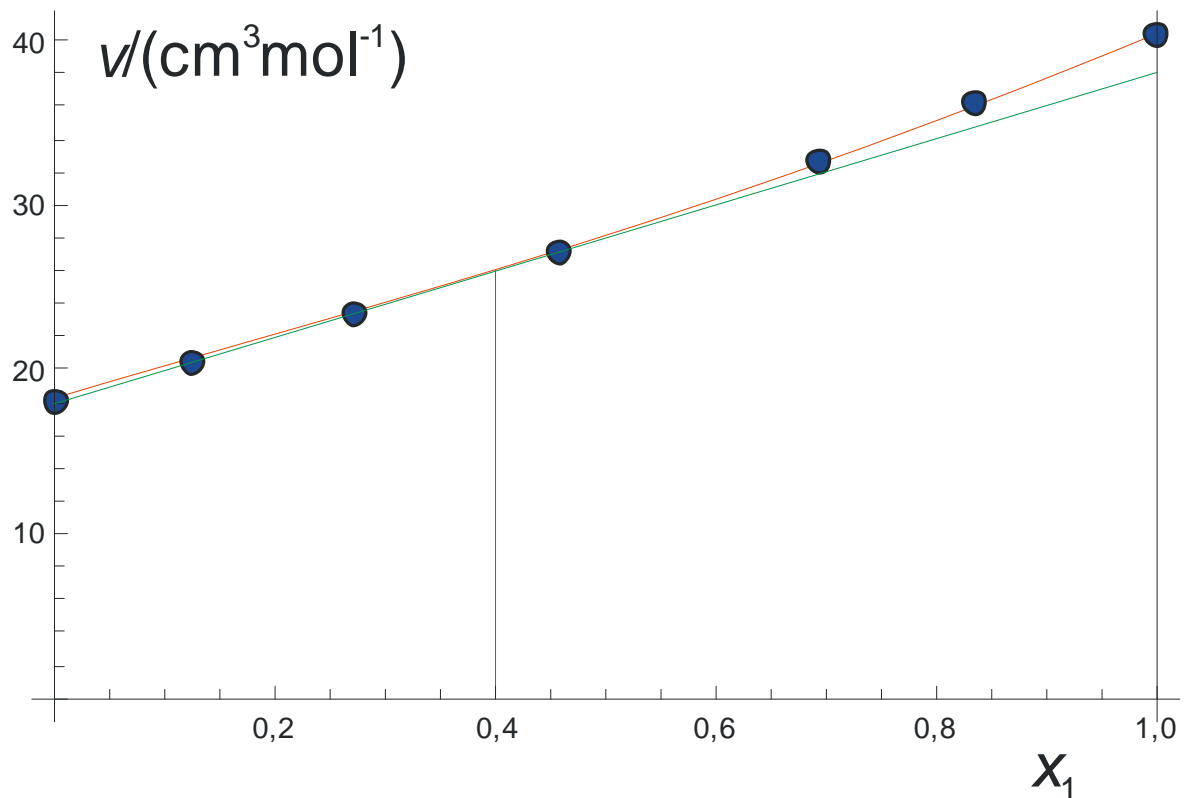$$\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2 = 0,877 \cdot 18 + 0,123 \cdot 32 = 19,74 \text{ g mol}^{-1}$$

$\bar{M}$/(g mol^{-1})	18	19,72	21,82	24,41	27,69	29,69	32

5. Izračunavanje molarnog volumena

$$v = \frac{\overline{M}}{\rho} = \frac{19,72}{0,9666} = 20,40 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$$

$v/(\text{cm}^3\,\text{mol}^{-1})$	18,03	20,40	23,35	27,26	32,70	36,20	40,42

Podaci v=f(x_1) omogućuju primjenu metode odsječka za određivanje parcijalnog molarnog volumena komponenata:

$$\overline{v}_1 \approx 38 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$$

$$\overline{v}_2 \approx 18 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$$

Bolje je prirediti ovisnost eksces volumena o sastavu!

$$v^{id} = x_1 v_1^{\bullet} + x_2 v_2^{\bullet} = 0,1233 \cdot 40,42 + 0,8767 \cdot 18,03 = 20,7907 \ cm^3 mol^{-1}$$

$v^{id}/(cm^3\ mol^{-1})$	18,03	20,7907	24,1358	28,2779	33,5306	36,7301	40,42

$$v^{ex} = v - v^{id} = 20,40 - 20,7907 = -0,390687 \ cm^3 mol^{-1}$$

$v^{ex}/(cm^3\ mol^{-1})$	0	-0,390687	-0,785753	-1,0179	-0,830597	-0,530128	0

Podaci v^{ex}=f(x_1) omogućuju primjenu metode odsječka za određivanje parcijalnog eksces molarnog volumena komponenata:
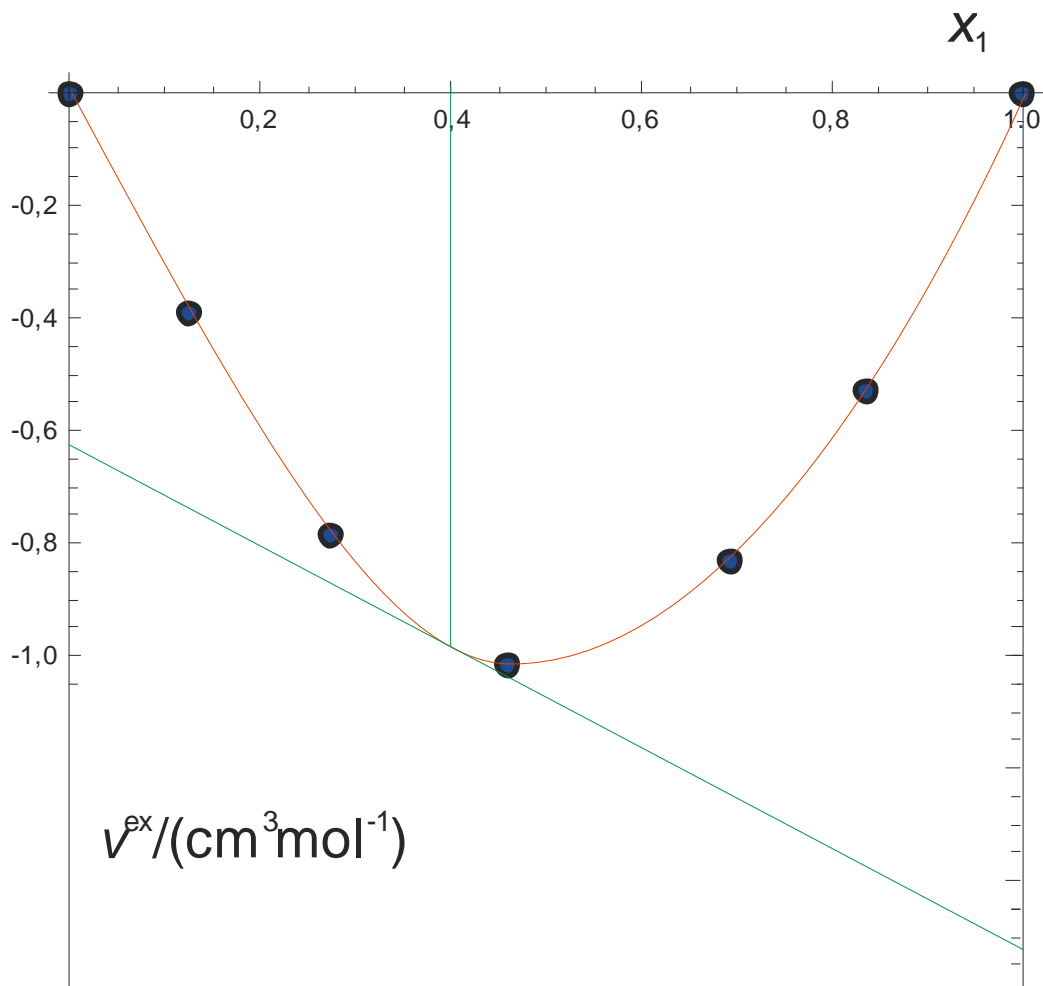
$$\overline{v}_1^{ex} \approx -1,46 \ cm^3 mol^{-1}$$

$$\overline{v}_2^{ex} \approx -0,612 \ cm^3 mol^{-1}$$

Parcijalni molarni volumeni:

$$\overline{v}_1 = v_1^{\bullet} + \overline{v}_1^{\text{ex}} = 40,42 - 1,46 = 38,96 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$$

$$\overline{v}_2 = v_2^{\bullet} + \overline{v}_2^{\text{ex}} = 18,03 - 0,612 = 17,418 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$$