

10 Wyznaczenie objętości właściwej roztworu i cząstkowych objętości właściwych składników

10.1 Wprowadzenie.

Mieszając przy stałym ciśnieniu i temperaturze ciecz o masie i objętości odpowiednio G_A , V_A i G_B , V_B otrzymamy roztwór o masie $G = G_A + G_B$ i objętości V , która na ogół spełnia nierówność:

$$V_{rz} \neq V_A + V_B \quad (1)$$

Jeśli:

$$V_d = V_A + V_B \quad (2)$$

to taki roztwór nazywamy doskonałym (musi on spełniać także inne warunki).

Dzieląc stronami równania (1) i (2) przez sumę $G_A + G_B$ otrzymujemy równania wiążące ze sobą objętości właściwe roztworu i składników:

- dla roztworu rzeczywistego:

$$n_{rz} \neq x_A n_A + x_B n_B \quad (3)$$

- oraz dla roztworu doskonałego:

$$n_d \neq x_A n_A + x_B n_B \quad (4)$$

gdzie:

$$x_A = \frac{G_A}{G_A + G_B} = \frac{V_A r_A}{V_A r_A + V_B r_B} \quad (5)$$

10.2 Cel ćwiczenia.

Celem doświadczenia jest wyznaczenie objętości właściwej roztworu jako funkcji składu x_A (5) i uzyskanie odpowiedzi na pytanie czy badany roztwór jest doskonały.

Jeśli stwierdzimy, że roztwór nie jest doskonały należy wyznaczyć cząstkowe objętości właściwe.

Uwaga:

Znajomość odpowiedzi na pytania zamieszczone na końcu instrukcji jest niezbędna do zrealizowania zamierzonego celu.

10.3 Opis doświadczenia.

Przygotowujemy roztwory dwu cieczy A i B o różnych udziałach objętościowych r_A i r_B składników:

$$r_A = \left(\frac{V_A}{V_r} \right)_{p,T} \quad r_B = 1 - r_A .$$

Objętość właściwą v_r roztworu wyznaczamy metodą hydrostatyczną przy użyciu dwóch U-rurek, z których jedna jest napełniona wodą destylowaną, druga badanym roztworem. Ta sama różnica ciśnień Δp , wobec różnych gęstości cieczy wywoła różne ich spiętrzenie Δh w U-rurkach:

$$\Delta p = r_w g \Delta h_w \quad (6a)$$

$$\Delta p = r_r g \Delta h_r \quad (6b)$$

gdzie:

ρ_w, ρ_r [kg/m³]— gęstość wody i roztworu,

$\Delta h_w, \Delta h_r$ [m]— wysokość słupa wody i roztworu w U-rurce.

Korzystając z zależności:

$$n = \frac{1}{r}$$

po przekształceniu wzorów (6a) i (6b) otrzymujemy równanie określające objętość właściwą roztworu w funkcji składu x_A :

$$n_r = n_w \frac{\Delta h_r}{\Delta h_w} \quad (7)$$

$$\text{gdzie: } n_w \approx 10^{-3} \left[\frac{m^3}{kg} \right]$$

10.4 Opracowanie wyników.

4.1. Przeliczamy udziały objętościowe r_A, r_B składników roztworu na udziały masowe x_A, x_B

4.2. Wartości v_r wyznaczone z zależności (7) dla różnych x_A traktujemy jako współrzędne punktów w układzie $\langle v_r, x_A \rangle$. Zbiór tych punktów tworzy wykres funkcji:

$$v_r = f(x_A) \quad (8)$$

który jest linią prostą tylko dla roztworu doskonałego.

Funkcję (7) aproksymujemy równaniem:

$$n_r = Ax_A^2 + Bx_A + C \quad (9)$$

Ponieważ dla:

$$x_A = 1, \quad v_r = v_A$$

$$x_A = 0, \quad v_r = v_B$$

to równanie (9) przyjmie postać:

$$n_r = (\Delta n_r - B)x_A^2 + Bx_A + n_B \quad (10)$$

w którym $\Delta n_r = n_A - n_B$

Stałą „B” należy wyznaczyć metoda najmniejszych kwadratów, korzystając z wyników eksperymentu.

4.3. Wyznaczamy cząstkowe objętości właściwe \bar{n}_A i \bar{n}_B składników roztworu

$$\begin{aligned}\bar{n}_A &= n_r + (1 - x_A) \frac{dn_r}{dx_A} \\ n_r &= x_A \bar{n}_A + (1 - x_A) \bar{n}_B\end{aligned}\tag{11}$$

4.4. Na wykresie $v_r(x_A)$ dla wybranego składu x_A należy zaznaczyć cząstkowe objętości właściwe składników.

10.5 Pytania sprawdzające.

1. Podać przykłady wielkości termodynamicznych intensywnych, ekstensywnych.
2. Podać definicję cząstkowej wielkości właściwej — objaśnić na przykładzie substancji jednorodnej i roztworu.
3. Napisać wyrażenie wiążące objętość właściwą roztworu i cząstkowe objętości właściwe składników.
4. Przedstawić na wykresie zależność objętości właściwej roztworu **doskonałego** dwu składnikowego od składu.
5. Przedstawić na wykresie sposób wyznaczania objętości właściwych cząstkowych dla roztworu rzeczywistego.