

## Μερικός γραμμομοριακός όγκος

Ο όγκος,  $V$ , είναι μια κύρια εκτατική ιδιότητα θερμοδυναμικών συστημάτων. Γραμμομοριακός όγκος,  $v$ , δηλ. ο όγκος ανά γραμμομόριο, είναι η εντατική ιδιότητα συστήματος ενός συστατικού η οποία ορίζεται από τη σχέση

$$v = \frac{V}{n} \quad (1)$$

και είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσεως.

Σε συστήματα με περισσότερα συστατικά ορίζεται ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του συστατικού  $i$  από τη σχέση

$$v_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (2)$$

και είναι όχι μόνο συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσεως, αλλά και της συστάσεως του μίγματος.

Κατά τον σχηματισμό ιδανικού μίγματος ο τελικός όγκος του μίγματος ισούται με το άθροισμα των όγκων των καθαρών συστατικών, δηλ. για σύστημα δύο συστατικών

$$V = V_1 + V_2 = n_1 v_1^* + n_2 v_2^* \quad (3)$$

όπου  $v_1^*, v_2^*$  είναι οι γραμμομοριακοί όγκοι των καθαρών συστατικών.

Σε τυχαίο μίγμα ισχύει

$$V = n_1 v_1 + n_2 v_2 \quad (4)$$

Ορίζουμε ως φαινόμενο μερικό γραμμομοριακό όγκο,  $\tilde{v}_2$ , την ιδιότητα του δεύτερου συστατικού η οποία ενσωματώνει τις αποκλίσεις του ολικού όγκου από την τιμή του ιδανικού μίγματος, μέσω μιας σχέσεως ανάλογης της (3)

$$V = n_1 v_1^* + n_2 \tilde{v}_2 \quad (5)$$

οπότε

$$\tilde{v}_2 = \frac{V - n_1 v_1^*}{n_2} \quad (6)$$

Ορίζουμε επίσης ως περίσσεια ή πλεόνασμα όγκου την απόκλιση του όγκου ενός μίγματος από την τιμή που θα είχε αν ήταν ιδανικό,

$$V_E = V - n_1 v_1^* - n_2 v_2^* \quad (7)$$

οπότε

$$V = n_1 v_1^* + n_2 v_2^* + V_E \quad (8)$$

Η περίσσεια όγκου μπορεί να έχει θετικές ή αρνητικές τιμές.

Στα πειράματα που ακολουθούν θα προσδιορισθούν τιμές της περίσσειας όγκου για μια σειρά διαλυμάτων, ενώ θα προσδιορισθούν τιμές φαινόμενου μερικού γραμμομοριακού όγκου του δεύτερου συστατικού σε μια άλλη σειρά διαλυμάτων. Χρειαζόμαστε σχέσεις με τις οποίες θα υπολογίσουμε τις τιμές των μερικών γραμμομοριακών όγκων από την περίσσεια όγκου [σχέσεις (10) και (11)] ή από τον φαινόμενο μερικό γραμμομοριακό όγκο [σχέσεις (13) και (14)].

Από τον ορισμό του μερικού γραμμομοριακού όγκου [σχέση (2)] και την σχέση (8) έχουμε

$$v_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} = v_2^* + \left( \frac{\partial V_E}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} \quad (9)$$

Αν διαιρέσουμε αριθμητή και παρονομαστή της παραγώγου με την μάζα  $w_1$  του συστατικού 1, προκύπτει στον παρονομαστή η συγκέντρωση κατά μάζα (molality) του συστατικού 2,  $m_2$ , σε μίγμα όπου το συστατικό 1 είναι σε περίσσεια (διαλύτης) και η σχέση (9) γίνεται

$$v_2 = v_2^* + \left( \frac{\partial \frac{V_E}{w_1}}{\partial m_2} \right)_{P,T,n_1} \quad (10)$$

Από τις σχέσεις (4), (8) και (10) έχουμε:

$$v_1 = \frac{n_1 v_1^* + n_2 v_2^* + V_E - n_2 v_2}{n_1} = v_1^* + \frac{1}{n_1} \left[ V_E - n_2 \left( \frac{\partial V_E}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} \right] \quad \eta$$

$$v_1 = v_1^* + \frac{M_1 V_E}{w_1} - M_1 m_2 \left( \frac{\partial \frac{V_E}{w_1}}{\partial m_2} \right)_{P,T,n_1} \quad (11)$$

Από τον ορισμό [σχέση (2)] και την σχέση (5) έχουμε:

$$v_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} = \tilde{v}_2 + n_2 \left( \frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} \quad (12)$$

Διαιρώντας το  $n_2$  και το  $\partial n_2$  με την μάζα  $w_1$  του διαλύτη η σχέση (12) γίνεται

$$v_2 = \tilde{v}_2 + m_2 \left( \frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial m_2} \right)_{P,T,n_1} \quad (13)$$

Από τις σχέσεις (4), (5) και (12) προκύπτει

$$v_1 = \frac{n_1 v_1^* + n_2 \tilde{v}_2 - n_2 v_2}{n_1} = v_1^* - \frac{n_2}{n_1} \left( \frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} = v_1^* - M_1 m_2 \left( \frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial m_2} \right)_{P,T,n_1} \quad (14)$$

όπου στο τελευταίο στάδιο διαιρέσαμε αριθμητή και παρονομαστή με  $w_1$ .

### Μετρήσεις

Παρασκευάζονται δύο σειρές διαλυμάτων σε στεγνές κωνικές φιάλες με προσθήκη των ποσοτήτων που καθορίζονται παρακάτω, οι οποίες ζυγίζονται με ακρίβεια 0.01 g. Τα διαλύματα αναδεύονται για πλήρη διάλυση και ανάμιξη των συστατικών τους. Δείγματα από τα διαλύματα και τις καθαρές υγρές ουσίες εισάγονται διαδοχικά στην υποδοχή του θερμοστατούμενου πυκνομέτρου η οποία επλώνεται συστηματικά με το προς μέτρηση διάλυμα. Το όργανο βασίζεται στην μέτρηση της ιδιοπεριόδου ταλαντώσεως ενός πλήρους ταλαντούμενου σωλήνα καθορισμένου όγκου, γι' αυτό αποφεύγουμε σχολαστικά την εισαγωγή φυσαλίδων στο πυκνόμετρο. Ο υπολογισμός των πυκνοτήτων γίνεται με τη βοήθεια καμπύλης αναφοράς η οποία βασίζεται σε μετρήσεις πρότυπων δειγμάτων πυκνότητας. Ως πρότυπα χρησιμοποιούνται  $H_2O$  και αέρας σε γνωστή ατμοσφαιρική πίεση. Η ατμοσφαιρική πίεση μετρείται με υδραργυρικό βαρόμετρο. Η βαθμονόμηση της πυκνότητας είναι ενσωματωμένη στα νεότερα όργανα και δεν είναι απαραίτητη σε κάθε εκτέλεση του πειράματος. Κατά συνέπεια καταγράφεται απευθείας η πυκνότητα των δειγμάτων και όχι η ιδιοπερίοδος της ταλαντώσεως. Σημειώνεται η θερμοκρασία στην οποία εκτελούνται οι μετρήσεις.

### **Πείραμα Α – Υδατικά διαλύματα οργανικής ενώσεως**

Παρασκευάζεται σειρά διαλυμάτων από 5, 9, 13, 16, 19, 21, 23, 25 και 27  $cm^3$  οργανικής ουσίας και 20, 55, 51, 47, 44, 41, 39, 37, 35 και 33  $cm^3 H_2O$  αντίστοιχα με ζύγιση (με ακρίβεια 0.01 g) των επιμέρους συστατικών.

### **Πείραμα Β – Υδατικά διαλύματα ηλεκτρολύτη**

Παρασκευάζεται σειρά διαλυμάτων από περίπου 0.5, 1, 2.5, 4.5, 7, 10 και 14 g άλατος και 100  $cm^3 H_2O$ . Τα συστατικά ζυγίζονται με ακρίβεια 0.01 g.

### Επεξεργασία μετρήσεων

Οι τιμές της ιδιοπεριόδου,  $T$ , συνδέονται με την πυκνότητα,  $\rho$ , σύμφωνα με τη σχέση

$$T^2 = A(\rho - \rho_1^*) + T_1^2 \quad (15)$$

Η σταθερά  $A$  υπολογίζεται από μετρήσεις  $T_1$  και  $T_\alpha$  των πρότυπων δειγμάτων πυκνότητας,  $\rho_1^*$  και  $\rho_\alpha$ , νερού και αέρα, αντίστοιχα, με τη σχέση:

$$A = \frac{T_1^2 - T_\alpha^2}{\rho_1 - \rho_\alpha} \quad (16)$$

Η πυκνότητα του νερού,  $\rho_1^*$ , ως λεπτομερής συνάρτηση της θερμοκρασίας δίνεται με πολύ μεγάλη ακρίβεια σε πίνακες. Η πυκνότητα του αέρα υπολογίζεται από την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων θεωρώντας ότι η μέση μοριακή μάζα του αέρα είναι  $\bar{M} = 28.964 \text{ g mol}^{-1}$ . Δηλ.

$$\rho_\alpha = \frac{m}{V} = \frac{n\bar{M}}{V} = \frac{P\bar{M}}{RT} \quad (17)$$

Οι τιμές πυκνότητας των δειγμάτων υπολογίζονται από την επίλυση της σχέσεως (15) ως προς  $\rho$ :

$$\rho = \frac{T^2 - T_1^2}{A} + \rho_1^* \quad (18)$$

### Πείραμα Α

Από τα πειραματικά δεδομένα υπολογίζουμε την περίσσεια όγκου με αφετηρία την σχέση (7). Από γραφική παράσταση με την βοήθεια των σχέσεων (10) και (11) προσδιορίζουμε τις τιμές του μερικού γραμμομοριακού όγκου των δύο συστατικών των μιγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, αν συμβολίσουμε με  $w_i$ ,  $M_i$  και  $\rho_i^*$  τις μάζες, τις γραμμομοριακές μάζες και τις πυκνότητες των καθαρών συστατικών 1 και 2 σε κάθε διάλυμα, η σχέση (7) μετατρέπεται σε

$$V_E = V - n_1 v_1^* - n_2 v_2^* = \frac{w_1 + w_2}{\rho} - \frac{w_1}{\rho_1^*} - \frac{w_2}{\rho_2^*} \quad (19)$$

Κατά συνέπεια

$$\frac{V_E}{w_1} = \frac{1}{w_1} \left( \frac{w_1 + w_2}{\rho} - \frac{w_1}{\rho_1^*} - \frac{w_2}{\rho_2^*} \right) \quad (20)$$

Η κατά μάζα συγκέντρωση κάθε διαλύματος προκύπτει από τον ορισμό της:

$$m_2 = \frac{n_2}{w_1} = \frac{w_2}{M_2 w_1} \quad (21)$$

Συμπληρώνουμε τον επόμενο πίνακα με τα πειραματικά δεδομένα (3 στήλες) και τα ενδιάμεσα αποτελέσματα:  $\frac{V_E}{w_1}$  από τη σχέση (20),  $m_2$  από τη σχέση (21)

| $\alpha/\alpha$ | $w_2$ (g) | $w_1$ (g) | $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> ) | $\frac{V_E}{w_1}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | $m_2$ (mol kg <sup>-1</sup> ) | $v_1$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) | $v_2$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|-----------|-----------|------------------------------|--|-------------------------------|--|--|
| 1               |           |           |                              |  |                               |  |  |
| 2               |           |           |                              |  |                               |  |  |
| 3               |           |           |                              |  |                               |  |  |
| 4               |           |           |                              |  |                               |  |  |
| 5               |           |           |                              |  |                               |  |  |
| 6               |           |           |                              |  |                               |  |  |
| 7               |           |           |                              |  |                               |  |  |
| 8               |           |           |                              |  |                               |  |  |
| 9               |           |           |                              |  |                               |  |  |

Οι δύο τελευταίες στήλες συμπληρώνονται μετά την κατασκευή του διαγράμματος με τη βοήθεια των σχέσεων (10) και (11).

Για τον υπολογισμό των  $v_1$  και  $v_2$  απαιτείται η παράγωγος της σχέσεως (10).

Κατασκευάζουμε το διάγραμμα  $\frac{V_E}{w_1} = f(m_2)$  και προσδιορίζουμε γραφικά την κλίση

της καμπύλης σε κάθε πειραματικό σημείο της.

### Πείραμα Β

Από τα πειραματικά δεδομένα υπολογίζουμε τον φαινόμενο μερικό γραμμομοριακό όγκο του δεύτερου συστατικού (άλατος) με αφετηρία την σχέση (6). Από γραφική παράσταση με την βοήθεια των σχέσεων (13) και (14) προσδιορίζουμε τις τιμές του μερικού γραμμομοριακού όγκου των δύο συστατικών των μιγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, αν συμβολίσουμε με  $w_i$  και  $M_i$  τις μάζες και τις γραμμομοριακές μάζες των συστατικών 1 και 2 σε κάθε διάλυμα, η σχέση (6) μετατρέπεται σε

$$\tilde{v}_2 = \frac{V - n_1 v_1^*}{n_2} = \frac{\left[ \frac{w_1 + w_2}{\rho} - \frac{w_1}{M_1} \frac{M_1}{\rho_1^*} \right]}{\frac{w_2}{M_2}} = \left[ \frac{w_1}{w_2} \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1^*} \right) + \frac{1}{\rho} \right] M_2 \quad (22)$$

Συμπληρώνουμε τον επόμενο πίνακα με τα πειραματικά δεδομένα (3 στήλες) και τα ενδιάμεσα αποτελέσματα:  $\tilde{v}_2$  από τη σχέση (22),  $m_2$  από τη σχέση (21)

| $\alpha/\alpha$ | $w_2$ (g) | $w_1$ (g) | $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> ) | $\tilde{v}_2$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) | $m_2$ (mol kg <sup>-1</sup> ) | $v_1$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) | $v_2$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|-----------|-----------|------------------------------|--|-------------------------------|--|--|
| 1               |           |           |                              |  |                               |  |  |
| 2               |           |           |                              |  |                               |  |  |
| 3               |           |           |                              |  |                               |  |  |
| 4               |           |           |                              |  |                               |  |  |
| 5               |           |           |                              |  |                               |  |  |
| 6               |           |           |                              |  |                               |  |  |
| 7               |           |           |                              |  |                               |  |  |

Οι δύο τελευταίες στήλες συμπληρώνονται μετά την κατασκευή του διαγράμματος.

Για τον υπολογισμό των  $v_1$  και  $v_2$  απαιτείται η παράγωγος της σχέσεως (13). Έχει διαπιστωθεί εμπειρικά ότι για πολλά άλατα η γραφική παράσταση  $\tilde{v}_2 = f(\sqrt{m_2})$  είναι ευθεία. Κατασκευάζουμε αυτό το διάγραμμα και προσδιορίζουμε είτε γραφικά είτε με την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων την κλίση της ευθείας  $\alpha$ . Με αυτό τον υπολογισμό, η σχέση (13) γίνεται:

$$v_2 = \tilde{v}_2 + m_2 \left( \frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial \sqrt{m_2}} \right)_{P,T,m_1} \left( \frac{\partial \sqrt{m_2}}{\partial m_2} \right)_{P,T,m_1} = \tilde{v}_2 + \frac{\sqrt{m_2}}{2} \alpha \quad (23)$$

Παρομοίως η σχέση (14) μετατρέπεται στην

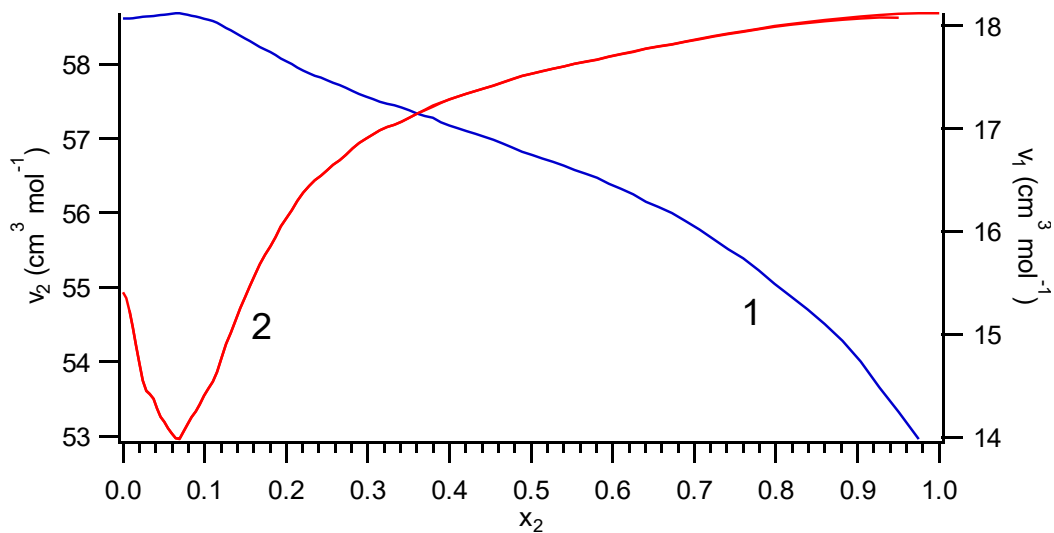
$$v_1 = v_1^* - \frac{M_1 m_2^{3/2} \alpha}{2} \quad (24)$$

Σε όλες τις αντικαταστάσεις ποσοτήτων σημειώνονται πάντα οι μονάδες.

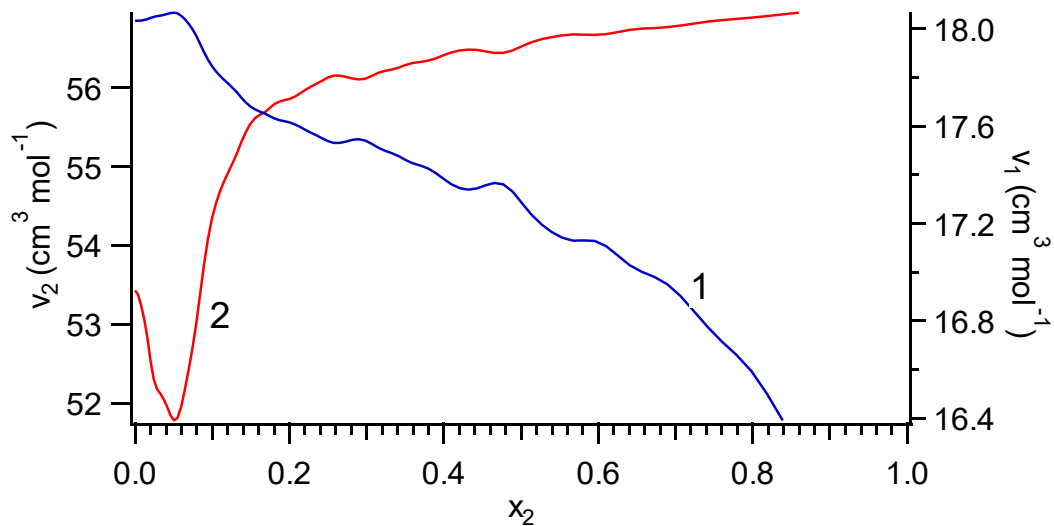
### Τελικά αποτελέσματα

Οι τιμές των μερικών γραμμομοριακών όγκων και για τις δύο σειρές διαλυμάτων σχεδιάζονται συναρτήσει  $m_2$  ή του γραμμομοριακού κλάσματος  $x_2$  και τα αποτελέσματα συγκρίνονται με την βιβλιογραφία. Επίσης προσδιορίζεται γραφικά η τιμή του  $v_2$  για  $m_2 \rightarrow 0$ .

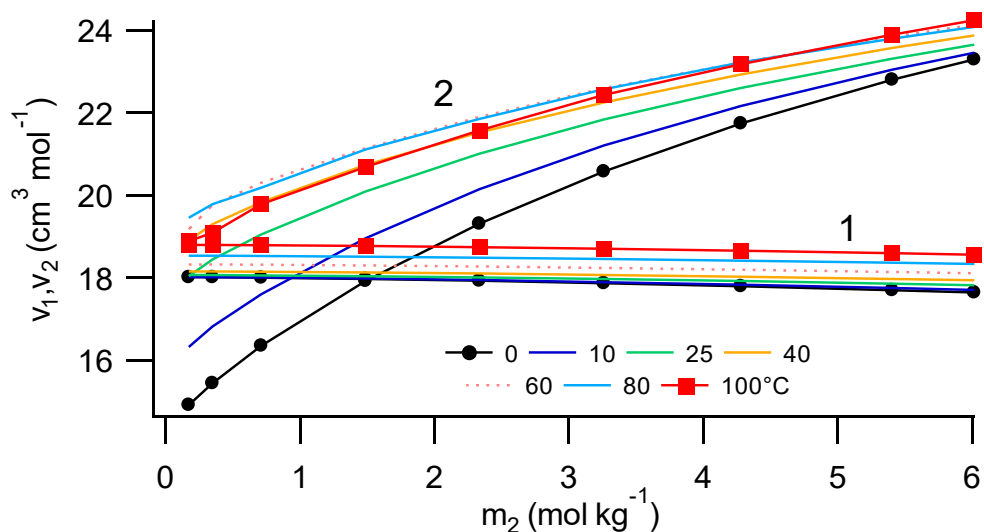
Διαγράμματα βασισμένα σε μετρήσεις της βιβλιογραφίας



Σχήμα 1. Μερικός γραμμομοριακός όγκος αιθανόλης (συστατικό 1) και νερού (συστατικό 2) σε δυαδικό μίγμα τους.



Σχήμα 2. Μερικός γραμμομοριακός όγκος προπανόλης-1 (συστατικό 2) και νερού (συστατικό 1) σε δυαδικό μίγμα τους.



Σχήμα 3. Μερικός γραμμομοριακός όγκος NaCl (συστατικό 2) και νερού (συστατικό 1) σε δυαδικό μίγμα τους για θερμοκρασίες από 0 – 100°C.