



**Univerza v Mariboru
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO**

Aljana PETEK

**LABORATORIJSKE VAJE IZ
TERMODINAMIKE**

Navodila za vaje

Maribor, april 2009

Copyright 2009

Aljana Petek, Laboratorijske vaje iz termodinamike, navodila za vaje

Recenzent: zasl. prof. dr. Valter Doleček, UM FKKT

Avtor: doc. dr. Aljana Petek

Vrsta publikacije: zbrano gradivo

Založnik: FKKT Univerze Maribor

Naklada: On-line

Dostopno na naslovu: <http://atom.uni-mb.si/Stud/egradiva.php>

Gradiva iz publikacije, brez dovoljenja avtorja, ni dovoljeno kopirati, reproducirati, objavljati ali prevajati v druge jezike.

ISBN 978-961-248-189-6



CIP - Kataložni zapis o publikaciji
Univerzitetna knjižnica Maribor

536(075.8)(076)

PETEK, Aljana
Laboratorijske vaje iz termodinamike
[Elektronski vir] : navodila za vaje / Aljana
Petek. - Maribor : Fakulteta za kemijo in kemijsko
tehnologijo, 2009

ISBN 978-961-248-189-6

COBISS.SI-ID 63899905

UVOD

Namen laboratorijskih vaj je utrditev in poglobitev znanja posameznih vsebin termodinamike na osnovi praktičnega dela. Študentom omogočajo pridobivanje novih spoznanj s področja merilnih postopkov in laboratorijske opreme, razvijanje sposobnosti opazovanja, prepoznavanja in reševanja problemov s poudarkom na sistematičnosti.

Vaje bodo dosegle svoj namen le ob ustrezni pripravljenosti študentov nanje, pri čemer bodo v pomoč ta navodila. Študente seznanjajo s teoretičnimi osnovami, opisom aparaturne naprave ter napotki za pravilno in učinkovito delo. Vodijo jih tudi pri obdelavi, analizi in kritičnem ovrednotenju kvalitete meritev, interpretaciji rezultatov in izdelavi laboratorijskega dnevnika.

V navodilih obravnavane vsebine so povzete iz naslednjih literaturnih virov:

- J.M. Smith, H.C. Van Ness, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, Fourth Edition, McGraw-Hill International Editions, 1987
- J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbot, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, Seventh Edition, McGraw-Hill International Editions, 2005
- G.A. Mansoori, Series Editor, AIChE Modular Instruction, Series D: Thermodynamics, Volume 5, Thermodynamic theory
- Peter Atkins, Julio de Paula, Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, Seventh edition, 2002
- Anton Paar, DMA 35 N, Prenosni instrument za merjenje gostote, Navodila za uporabo
- G.V. Jeffreys, C.J. Mumford, A Laboratory Course in Chemical Engineering Mass Transfer Operations, TecEquipment Ltd., Aston University, 1982
- Anton Paar, Instructions for the 1451 Solution Calorimeter, Manual No. 154
- Robert J. Silbey, Robert A. Alberty, Mounqi G. Bawendi, Physical Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 2005

Zaslužnemu profesorju dr. Valterju Dolečku se zahvaljujem za nasvete in strokovno recenzijo.

VSEBINA

1. Ravnotežje para - tekoče	5
2. Ravnotežje tekoče - tekoče	16
3. Topilna toplota	24
4. Parcialna molska prostornina	34



1 RAVNOTEŽJE PARA - TEKOČE

1. OSNOVE

Kadar v zaprti posodi segrevamo raztopino dveh komponent z različno hlapnostjo, izhlapevata tako dolgo, dokler parni tlak nad raztopino ne doseže stabilne vrednosti. Temperatura, ki jo pri tem doseže tak sistem, odgovarja temperaturi vrelišča. Če ostane temperatura konstantna, komponenti izhlapevata in kondenzirata. Ravnotežje, ki se pri tem procesu vzpostavi je zato dinamično. Koliko komponente izpari pri stalnem tlaku, temperaturi in sestavi, toliko je mora tudi kondenzirati.

Po J. W. Gibbsu sta v ravnotežju v obeh fazah enaka tlak in temperatura, enaka sta tudi posamezna kemijska potenciala i -te komponente v pari (μ_i^g) in tekoči fazi (μ_i^l). Enakost kemijskega potenciala se lahko izrazi tudi z enakostjo fugativnosti komponente v obeh fazah:

$$\hat{f}_i^g = \hat{f}_i^l, \quad (1.1)$$

kjer je \hat{f}_i^g fugativnost i -te komponente v mešanici parne (plinaste) faze in \hat{f}_i^l fugativnost i -te komponente v mešanici tekoče faze.

Fugativnost komponente v parni fazi je podana z enačbo:

$$\hat{f}_i^g = \hat{\Phi}_i y_i p, \quad (1.2)$$

kjer je $\hat{\Phi}_i$ koeficient fugativnosti komponente i , y_i množinski delež komponente v pari in p celoten tlak. Če torej pomnožimo parcialni tlak ($= y_i p$) s $\hat{\Phi}_i$, dobimo fugativnost. Za idealno plinsko mešanico se bliža fugativnost komponente parcialnemu tlaku:

$$\hat{f}_i^g \rightarrow y_i p \text{ ko gre } p \rightarrow 0.$$

Po Lewis Randallovem pravilu je standardno stanje za raztopino, stanje čiste posamezne komponente (f_i^\ominus) pri isti temperaturi in tlaku, kot sta p in T raztopine. Kvocient, med

fugativnostjo komponente i v raztopini (\hat{f}_i^l) in fugativnostjo čiste tekoče komponente i v njenem standardnem stanju, je G.N. Lewis poimenoval aktivnost a_i , sledi:

$$\hat{f}_i^l = a_i f_i^\ominus. \quad (1.3)$$

Aktivnost je povezana z množinskim deležem komponente v raztopini (x_i) s koeficientom aktivnosti (γ_i):

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (1.4)$$

in $\gamma_i \rightarrow 1$ ko $x_i \rightarrow 1$, (Lewis-Randallovo pravilo).

S kombinacijo enačb (1.1), (1.2), (1.3) in (1.4) dobimo osnovno enačbo za ravnotežje para – tekoče:

$$\hat{\Phi}_i y_i p = \gamma_i x_i f_i^\ominus. \quad (1.5)$$

Fugativnost standardnega stanja tekoče faze, f_i^\ominus , je odvisna le od lastnosti čiste tekočine. Povezavo z nasičenim parnim tlakom čiste komponente p_i^{nas} podaja enačba:

$$f_i^\ominus = p_i^{nas} \Phi_i^{nas} \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p_i^{nas}}^p V_i^l dp\right). \quad (1.6)$$

Če vstavimo enačbo (1.6) v enačbo (1.5) dobimo enačbo, ki podaja ravnotežje med parno in tekočo fazo pri temperaturi T in tlaku p :

$$\hat{\Phi}_i y_i p = \gamma_i x_i p_i^{nas} \Phi_i^{nas} \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p_i^{nas}}^p V_i^l dp\right). \quad (1.7)$$

Pri nizkih tlakih (do nekaj 100 kPa) se enačba (1.7) poenostavi, ker sta koeficienta fugativnosti približno enaka in izraz $\exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p_i^{nas}}^p V_i^l dp\right)$ (Poyntigova korekcija) je blizu ena. Enačba (1.7) se sedaj glasi:

$$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i^{nas}}. \quad (1.8)$$

Vsi aktivnostni koeficienti komponent v idealni raztopini so ena in enačba (1.8) se reducira v Raoultov zakon: $y_i p = x_i p_i^{nas}$.

Koeficient aktivnosti komponente v raztopini je odvisen od temperature, tlaka in sestave, zato ga moramo določiti eksperimentalno.

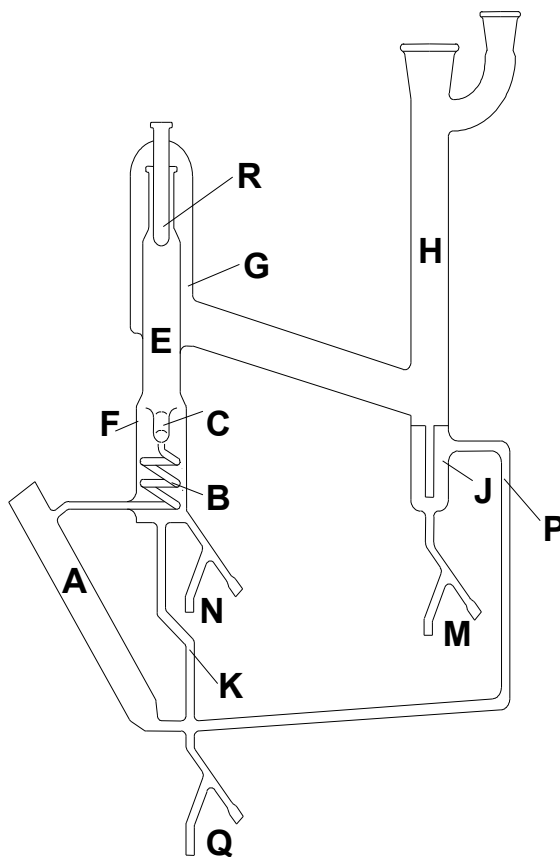
2. APARATURA

Za določanje ravnotežja para – tekoče bomo uporabili modificirano *Ellisovo aparaturo*, prikazano na sliki 1.1.

Sestavljena je iz vrelnika A, v katerem vre testna raztopina. Pri tem nastaja mešanica par in tekočine, ki prehaja skozi stekleno spiralno cev B. Dvigajoče pare nosijo kapljice tekočine, ki se uravnotežijo s paro in izhajajo iz cevi že v ravnotežju ter oblijajo žepok C, v katerem se nahaja termočlen za merjenje temperature vrelišča.

Pare se nato dvigajo po osrednji cevi E, medtem ko se tekočina vrača v komoro F. Pare, ki izhajajo iz cevi E gredo skozi cev G, ki je električno ogrevana, da prepreči kondenzacijo par. Tako vse pare prehajajo v vodni hladilnik H, kjer v celoti kondenzirajo in se zbirajo v zbiralniku J, od koder vzamemo tudi vzorec za sestavo parne faze. Ko je zbiralnik J poln, se kondenzat vrača po cevi P in se meša s tekočino, ki teče po cevi K iz F. Ta mešanica se nato ponovno upari v vrelniku A in tako se celoten proces ponavlja.

Vsebinsko v aparaturi moramo destilirati vsaj 2 uri, da dosežemo ravnotežje med parno in tekočo fazo. Nato vzamemo vzorec parne faze skozi ventil M in tekoče skozi ventil N. Aparaturo izpraznimo skozi ventil Q, nakar jo napolnimo z drugo raztopino.

Slika 1.1: *Modificirana Ellisova aparatura*

3. DELO

Pripravimo 250 ml raztopine etanola in vode z določeno sestavo, ki jo vlijemo skozi suh in čist lij v aparaturu preko hladilnika (pred tem odstranimo lovilec hlapov) tako, da so vsi zavoji spirale B pokriti. Nato namestimo lovilec hlapov, odpremo hladilno vodo in se prepričamo, da voda primerno hitro teče skozi hladilnik.

Vklopimo grelni plašč G in nastavimo gumb za regulacijo na maksimalno vrednost. Vklopimo grelec vrelnika A in ga v začetku prav tako nastavimo na maksimum, vendar ko mešanica začne vreti, gretje takoj zmanjšamo in nastavimo tako, da pade 20 kapljic na

minuto iz dna hladilnika v zbiralnik J. Zabeležimo temperaturo vrele tekočine na termočlenu C in nadaljujemo z vretjem mešanice pri tej stalni hitrosti, dokler temperatura ni konstantna. Nato naravnamo gretje plašča za G tako, da je temperatura, ki jo merimo s termočlenom v žepku R za (0,20 - 0,50) °C višja od temperature vrelišča, izmerjene v žepku C. Z vrenjem nadaljujemo najmanj 2 uri in beležimo obe temperaturi v žepkih C in R. Po uravnoteževanju vzamemo vzorec tekoče faze skozi ventil N in kondenzirane pare skozi ventil M na naslednji način:

Pripravimo štiri čiste suhe bučke - dve za vzorec tekoče faze in dve za vzorec kondenzirane pare. Odvzamemo okoli 2 ml tekoče faze skozi ventil N v eno bučko (to ni vzorec) in takoj nato odvzamemo 10 ml iste tekočine v drugo bučko, ki jo zapremo z zamaškom in jo nato hitro potopimo v mrzlo vodo. Postopek ponovimo na enak način pri odvzemu vzorca kondenzirane pare skozi ventil M.

Vzorcema izmerimo lomni količnik pri temperaturi 20 °C in določimo iz *umeritvene krivulje* (graf lomni količnik n_D v odvisnosti od masnega deleža $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ v vodi) vsebnost etanola v parni in tekoči fazi.

Eksperiment večkrat ponovimo z raztopinami z različnimi vsebnostmi etanola in vode.

4. MERITVE IN REZULTATI

Nasičeni parni tlak v odvisnosti od temperature izračunamo za obe čisti komponenti po *Antoinovi enačbi* :

$$\ln p_i^{nas} = A - \frac{B}{C + t} \quad , \quad (1.9)$$

kjer je t temperatura vrelišča v °C , p_i^{nas} nasičen parni tlak komponente v kPa.

Antoinove konstante za etanol so: $A = 16,67583$, $B = 3674,491$, $C = 226,448$ in za vodo: $A = 16,26205$, $B = 3799,887$, $C = 226,346$.

Koeficiente aktivnosti (γ_1, γ_2) izračunamo po enačbi (1.8),

$$\gamma_1 = \frac{y_1 p}{x_1 p_1^{nas}} \quad \text{in} \quad \gamma_2 = \frac{y_2 p}{x_2 p_2^{nas}}, \quad \text{kjer je komponenta 1 etanol in komponenta 2 voda.}$$

V enačbi potrebujemo množinske deleže etanola in vode v tekoči ter parni fazi. Izračunamo jih iz izmerjenih masnih deležev w_1 in w_2 v tekoči, oziroma parni fazi:

$$x_1 \text{ (ozir. } y_1) = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{\frac{w_1 \cdot 100}{M_1}}{\frac{w_1 \cdot 100}{M_1} + \frac{w_2 \cdot 100}{M_2}}, \quad \text{kjer je } m_1 \text{ masa etanola in } m_2 \text{ masa}$$

vode v tekoči fazi (oziroma parni fazi) in M_1, M_2 odgovarjajoči molski masi obeh komponent.

Rezultate

(a) Zberemo v tabeli, kjer podamo za vsako raztopino: temperaturo vrelišča (T), množinski delež etanola v tekoči (x_1) in parni fazi (y_1), nasičen parni tlak obeh komponent (p_1^{nas}, p_2^{nas}), koeficient aktivnosti etanola in vode (γ_1, γ_2) ter $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$.

(b) Narišemo porazdelitveni diagram (ravnotežni diagram), ki podaja razmerje med množinskim deležem etanola v pari in množinskim deležem etanola v tekoči fazi, $y_1 = f(x_1)$.

(c) Narišemo vrelni diagram (diagram $T-x-y$), kjer je pri stalnem tlaku podana temperatura vrelišča raztopine v odvisnosti od sestave tekoče in parne faze, $T = f(x_1, y_1)$.

(d) Preverimo termodinamsko skladnost izmerjenih koeficientov aktivnosti z integralnim testom (podrobnosti v točki 5).

(e) Zapišemo izmerjene koeficiente aktivnosti v obliki enačbe (podrobnosti v točki 6).

(f) Korelacija izmerjenih $T-x-y$ podatkov z izračunanimi (podrobnosti v točki 7).

5. INTEGRALNI TEST TERMODINAMSKE SKLADNOSTI PODATKOV

Termodinamiko uporabimo tudi za ugotavljanje skladnosti izmerjenih podatkov. Postopek imenujemo »test termodinamske skladnosti«, ki je osnovan je na *Gibbs – Duhemovi*

$$\text{enačbi: } \frac{\Delta H}{RT^2} dT - \frac{\Delta V}{RT} dp + \sum_i x_i \cdot d \ln \gamma_i = 0, \quad (1.10)$$

kjer je ΔH sprememba molske entalpije zaradi mešanja (krajše entalpija mešanja, enaka tudi presežni entalpiji H^E) in $\Delta V = V^E$, kar je molska presežna prostornina.

S termodinamskim testom skladnosti ugotovimo, če izmerjeni koeficienti aktivnosti sledijo termodinamskim zakonitostim. *Gibbs – Duhemova* enačba povezuje koeficiente aktivnosti vseh komponent v tekoči fazi. Če koeficienti aktivnosti zadovoljijo to enačbo, so verjetno termodinamsko skladni.

Povezavo med presežno molsko Gibbsovo energijo G^E in koeficienti aktivnosti obeh komponent v tekoči fazi opiše enačba:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (1.11)$$

Z zamenjavo $\frac{G^E}{RT} = g^E$, odvajanjem po x_1 ter upoštevanjem, da je $\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right) = -1$,

dobimo:

$$\frac{dg^E}{dx_1} = x_1 \left(\frac{d \ln \gamma_1}{dx_1}\right) + \ln \gamma_1 + x_2 \left(\frac{d \ln \gamma_2}{dx_1}\right) - \ln \gamma_2 \quad .$$

Pri konstantni T in p je po Gibbs – Duhemovi enačbi:

$$x_1 \left(\frac{d \ln \gamma_1}{d x_1} \right) + x_2 \left(\frac{d \ln \gamma_2}{d x_1} \right) = 0, \text{ sledi}$$

$$\frac{d g^E}{d x_1} = \ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 = \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right). \quad (1.12)$$

Enačbo integriramo od $x_1 = 0$ do $x_1 = 1$

$$\int_0^1 \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) d x_1 = \int_0^1 d g^E = g_{x_1=1}^E - g_{x_1=0}^E = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\int_0^1 \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) d x_1 = 0. \quad (1.13)$$

Integral v enačbi (1.13) dobimo grafično tako, da narišemo $\ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)$ v odvisnosti od x_1 .

Izračunamo vrednost D , ki je podana z enačbo:

$$D = \frac{|A_1 - A_2|}{|A_1 + A_2|} \cdot 100, \quad (1.14)$$

kjer je A_1 ploščina med pozitivnim delom krivulje in abciso, A_2 pa ploščina med abciso in negativnim delom krivulje. Podatki so termodinamsko skladni, kadar je vrednost $D < 2$.

Enačba (1.13) velja pri konstantnem p in T . Eksperimente smo izvedli pri p je konst., zato moramo uvesti popravek za presežno entalpijo H^E («toplota mešanja»). *Herington* je na osnovi »tipičnih« H^E podatkov dobil empirično enačbo:

$$J = 150 \frac{|T_{\max} - T_{\min}|}{|T_{\min}|}, \quad (1.15)$$

kjer sta T_{\max} in T_{\min} maksimalna in minimalna temperatura vrelišča na izobarni vrelni krivulji. Če velja $D - J < 10$, so eksperimentalni podatki verjetno termodinamsko skladni.

6. PRESEŽNA GIBBSOVA ENERGIJA (G^E) IN KOEFICIENTI AKTIVNOSTI

Presežne lastnosti izražajo razliko med dejansko vrednostjo termodinamske količine za raztopino in vrednostjo, ki bi jo ta količina zavzela za idealno raztopino pri enaki temperaturi, tlaku in sestavi. Opisujejo torej neidealnost tekoče faze.

Za 1 mol binarne raztopine je presežna Gibbsova energija podana z enačbo (1.11):

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 .$$

Obstaja več empiričnih in pol-teoretičnih modelnih enačb, ki podajajo molsko presežno Gibbsovo energijo kot funkcijo sestave raztopine, npr.: *Margules*, *van Laar*, *Willson*, *NRTL*, *UNIQUAC*.

Mi bomo uporabili *Margulesovo enačbo* z dvema parametroma, ki se glasi:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A_{21} x_1 + A_{12} x_2 , \quad (1.16)$$

kjer sta A_{12} in A_{21} konstanti, značilni za komponenti ter neodvisni od temperature in sestave.

Z odvajanjem Margulesove enačbe, skladno z zvezo $\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (n G^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_j}$, dobimo

izraza za $\ln \gamma$:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] , \quad (1.17)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] .$$

V limitnih pogojih (pri neskončnem razredčenju), ko je $x_1 = 0$, je $\ln \gamma_1^\infty = A_{12}$, prav tako

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A_{12} \quad \text{in} \quad \text{pri } x_2 = 0 \text{ je } \ln \gamma_2^\infty = A_{21} \text{ ter tudi } \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A_{21} .$$

(e) Iz izmerjenih koeficientov aktivnosti izračunamo $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ in po enačbi (1.11)

$$\frac{G^E}{RT} \text{ ter nato še } \frac{G^E}{x_1 x_2 RT}.$$

- Narišemo graf, kjer na ordinato nanašamo $(\ln \gamma_1, \ln \gamma_2, \frac{G^E}{RT}, \frac{G^E}{x_1 x_2 RT})$ kot $f(x_1)$.

Iz grafa odčitamo A_{12} in A_{21} pri limitnih pogojih. Z linerano regresijo po metodi najmanjših kvadratov priredimo točkam $\frac{G^E}{x_1 x_2 RT}$ enačbo premice, kjer je odsek na ordinati enak A_{12} in $A_{21} = (\text{naklon premice} + A_{12})$.

- Za obe komponenti zapišemo presežno Gibbsovo energijo v obliki *Margulesove enačbe* z dobljenima A_{12} in A_{21} . Enako napišemo obe enačbi za $\ln \gamma_1, \ln \gamma_2$ z vstavljenima interakcijskima parametroma A_{12} in A_{21} . Za vse sestave raztopin iz enačbe nato izračunamo $\gamma_1^{izr}, \gamma_2^{izr}$ in jih primerjamo z eksperimentalno določenimi. Podamo še $\Delta \gamma_i$, kot odstopanje med eksperimentalno določenimi koeficienti aktivnosti in izračunanimi koeficienti aktivnosti.

7. KORELACIJA IZMERJENIH T - x_1 - y_1 PODATKOV Z IZRAČUNANIMI

(f) Za posamezno sestavo raztopine izračunamo po postopku »BUBL T« temperaturo vrelišča in sestavo parne faze. V tabeli podamo za vsak x_1 eksperimentalno določeno temperaturo vrelišča T in izračunano temperaturo T^{izr} ter eksperimentalno vrednost sestave pare y_1 in izračunano y_1^{izr} . Podamo še ΔT in Δy_1 , kot razliko med eksperimentalno in izračunano vrednostjo.

Potek izračuna »BUBL T« :

- Pri zunanjem tlaku izračunamo t_1^{sat}, t_2^{sat} preko enačbe: $t_i^{sat} = \frac{B}{A - \ln P} - C$, kjer so A, B, C

Antoinove konstante za komponento i .

- Začetna vrednost temperature vrelišča je : $T = x_1 t_1^{sat} + x_2 t_2^{sat}$.
- Iz Antoineve enačbe (1.9) pri tej temperaturi izračunamo p_1^{nas} , p_2^{nas} .
- Koeficient aktivnosti etanola in vode pri tej temperaturi izračunamo iz enačbe (1.17).
- Po enačbi
$$p_1^{nas} = \frac{p}{x_1 \gamma_1 + x_2 \gamma_2 \left(\frac{p_2^{nas}}{p_1^{nas}} \right)}$$
 izračunamo novo vrednost p_1^{nas} .
- Sedaj s tem p_1^{nas} izračunamo iz Antoineve enačbe novo vrednost temperature vrelišča in ponovimo postopek izračuna od tretje alineje naprej.
- To ponavljamo tako dolgo, da je odstopanje med dvema izračunanima temperaturama vrelišča minimalno.
- Pri tej temperaturi, ki jo podamo kot izračunano vrednost temperature vrelišča, izračunamo še sestavo parne faze:
$$y_1 = \frac{x_1 \cdot \gamma_1 \cdot p_1^{nas}}{p}$$
 .

2 RAVNOTEŽJE TEKOČE - TEKOČE

1. OSNOVE

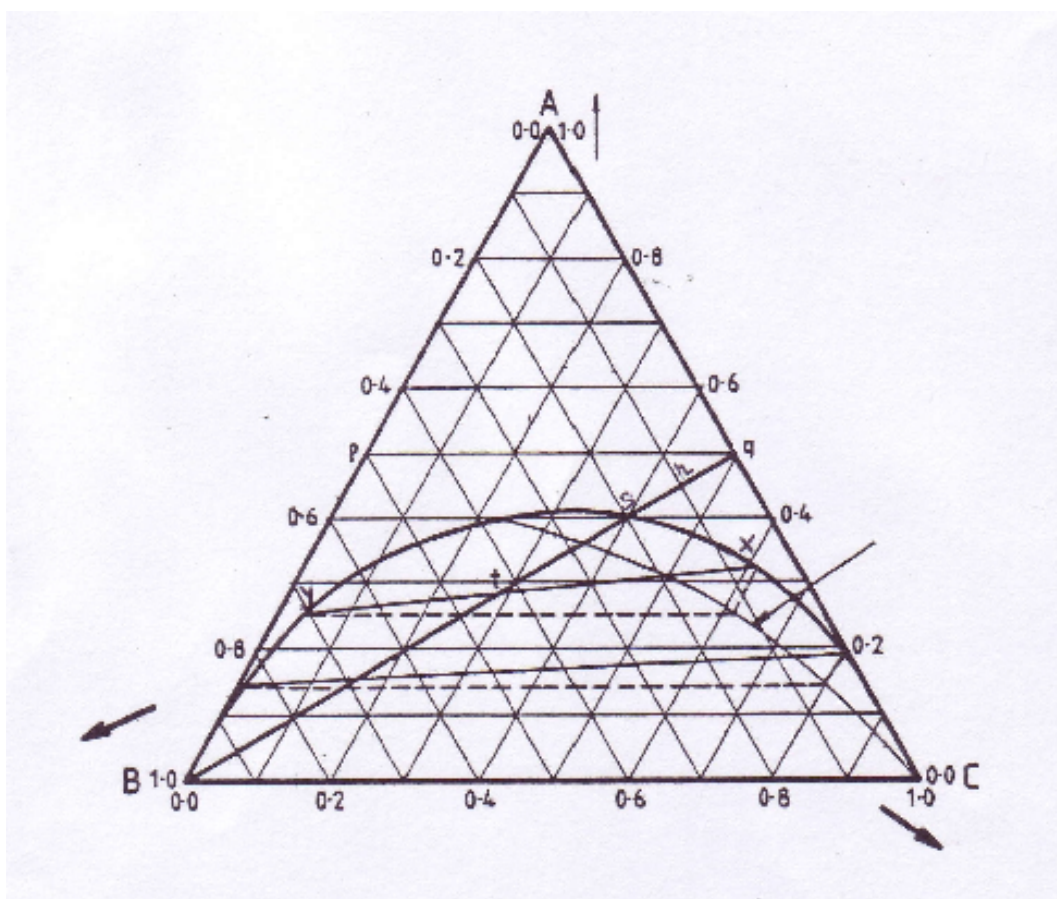
V številnih industrijsko zanimivih procesih, kot npr. destilacija, absorpcija in ekstrakcija, prihajata dve fazi v stik. V kolikor fazi nista v ravnotežju, pride do prenosa mase snovi med fazama. Hitrost prenosa mase vsake izmed vrst snovi zavisi od odmika sistema iz ravnotežja. Kvantitativna obravnava hitrosti masnega prenosa zahteva zato poznavanje ravnotežnih stanj (T , p in sestave) določenega sistema.

Ravnotežje je statično stanje, v katerem ne prihaja do sprememb makroskopskih lastnosti sistema v odvisnosti od časa. V takem sistemu so vsi kemijski potenciali, ki bi lahko povzročili spremembe, uravnoteženi.

Takšna ravnotežja ponazorimo s faznimi diagrami. V našem eksperimentu bomo konstruirali ternarni fazni diagram za sistem očetna kislina – kloroform – voda pri 25 °C in atmosferskem tlaku. Po Gibbsovem faznem pravilu imamo za trikomponentni sistem, v katerem je prisotna le 1 faza: $S = K - F + 2 = 3 - F + 2 = 3 - 1 + 2 = 4$; (S- prostostne stopnje, K- komponente in F-faze). Potrebujemo torej 4 spremenljivke, ki jih bi morali grafično predstaviti v medsebojni odvisnosti, da bi v popolnosti opisali sistem. Ker je takšno grafično predstavitev težko skonstruirati, je običajna praksa, da vzdržujemo eno ali več spremenljivk konstantnih in nato narišemo graf preostalih spremenljivk. Za ternarni sistem vzdržujemo temperaturo in tlak konstantna in nato rišemo spremenljivke sestave med seboj v enakostraničnem trikotniku. Množinske deleže treh komponent v ternarnem sistemu povezuje še enačba $X_A + X_B + X_C = 1$.

Medsebojno delno topen sistem – ravnotežje faz

Kadar tekočini B in C nista absolutno netopni druga v drugi, imamo sistem treh komponent A, B in C, v katerem se majhna količina B raztaplja v C in majhna količina C raztaplja v B. Ta medsebojna topnost pa je odvisna od koncentracije A. Komponenta A je popolnoma topna v B in popolnoma topna v C. Topnost takšnega sistema prikažemo s »ternarnim faznim diagramom« v enakostraničnem trikotniku, slika 2.2.



Slika 2.2: Ternarni diagram

Spremenljivke so pri diagramu samo sestave, medtem ko sta tlak in temperatura konstantna. Na ogliščih ternarnega diagrama se nahajajo čiste komponente A, B in C, mešanica dveh komponent je na stranicah trikotnika in trikomponentna mešanica je na

površini znotraj trikotnika. Območje znotraj trikotnika je razmejeno s »krivuljo vzajemnega nasičenja«, imenovano tudi »binodala«. Površina nad binodalo predstavlja homogeno zmes A, C in B, pod krivuljo pa heterogeno zmes, kjer se pojavita dve tekoči fazi, ena vsebuje veliko B in druga veliko C. Sestavo faz v ravnotežju povezujejo »vezne črte«. Naklon veznih črt kaže, da je več komponente A porazdeljeno v fazi bogati s C. Vezne črte medsebojno povezuje korelacijska krivulja veznih črt. Iz točke, ki predstavlja sestavo faze z manj A, potegnemo horizontalno premico do presečišča s premico, ki izhaja vzporedno s stranico AB trikotnika iz sestave faze z več A. Krivulja skozi ta presečišča je »korelacijska krivulja veznih črt« in presečišče te krivulje z binodalo je »točka prepletanja«. V tej točki, zadnji na vezni črti, je masni delež (oziroma množinski delež) A v obeh fazah enak. Tudi relativni množini obeh faz sta v točki prepletanja enaki.

Na »ternarnem diagramu« (slika 2.2) ustreza npr. srednja točka stranice AB mešanici $w(A) = 50\%$ in $w(B) = 50\%$ in je označena s točko p. Podobno velja za točko q na nasprotni stranici AC. Črta pq potem predstavlja $w(A) = 50\%$ v mešanicah B in C. Te mešanice so lahko homogene ali heterogene, odvisno od medsebojne topnosti komponent. V točki q je sistem homogen, ker sta A in C med seboj popolnoma topna. Če raztopini dodamo majhno količino B, imamo trikomponentno mešanico, katere sestava je znotraj trikotnika na premici qB, recimo pri r. Po vzvodnem pravilu je

$$\frac{\text{množina B v mešanici}}{\text{množina q v mešanici}} = \frac{\text{dolžina daljice qr}}{\text{dolžina daljice Br}} \quad (2.3)$$

Točka r predstavlja mešanico iz 1 dela B in 9 delov raztopine 50% A in C, rezultat je raztopina z 0,45 masnih delov A, 0,45 masnih delov C in 0,1 masnim delom B.

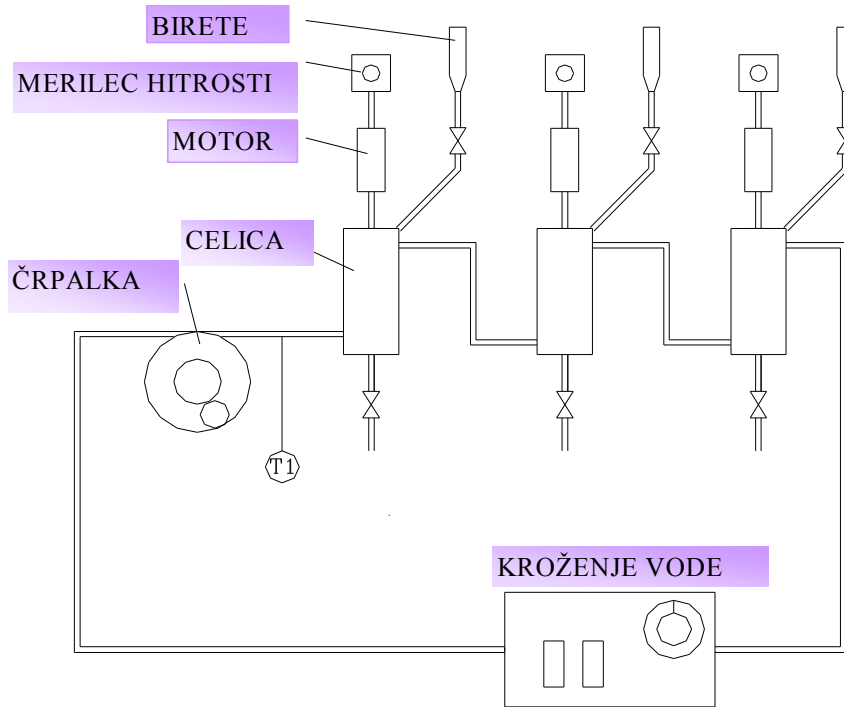
Če količino dodanega B povečujemo, se ta točka pomika od q proti B, toda zaradi omejene topnosti komponente B bomo dosegli točko, kjer je raztopina nasičena z B. Nasičenost se kaže z motnostjo mešanice in razslojitev v dve plasti, če mešanica stoji. Naj bo to točka s na sliki 2.2 in predstavlja vzajemno topnost treh komponent. Ko ta postopek ponavljamo, izhajamo vedno iz druge binarne mešanice A v C in tako dobimo del »krivulje vzajemne topnosti« (ali »krivulje vzajemnega nasičenja« ali »binodale«). Drugi del »krivulje vzajemne topnosti« dobimo, ko izhajamo iz različnih mešanic A v B in dodajamo C do pojava motnosti mešanice.

Če mešamo raztopino q z znano količino topila B (količina B je takšna, da tvori heterogen sistem) se tvori heterogena zmes sestave t . Ko prenehamo zmes mešati, se tvorita dve plasti, ena s sestavo x in druga s sestavo y . Obe, x in y , sta nasičeni raztopini in daljica, ki povezuje ti sestavi, poteka skozi točko t (slika 2.2). To daljico imenujemo »vezna črta« in po definiciji povezuje sestavo dveh faz v medsebojnem ravnotežju. Obstaja neskončno število veznih črt, ki opisujejo ravnotežje med seboj delno topnih komponent. Vse je nemogoče eksperimentalno določiti. V praksi jih določimo manjše število, vendar ne manj kot pet.

2. APARATURA

Obstaja več različnih metod za določevanje vzajemne topnosti in veznih črt v sistemu z delno topnostjo. Najbolj primerna metoda je metoda v *Smith-Bonerjevi celici*, ki omogoča določitev binodale s titracijo do točke motnosti in tudi uravnoteževanje mešanice dveh faz za vezne črte.

Aparatura je prikazana na sliki 2.3. Sestavljena je iz treh steklenih celic, vsaka ima kapaciteto 100 mL, obdanih s steklenim plaščem, skozi katerega kroži termostatorirana voda želene temperature. Celica ima mešalo, katerega hitrost lahko reguliramo in nastavek za polnjenje celice ter bireto. Na dnu celice je ventil za izpraznitev.



Slika 2.3: Shema aparature

3. DELO

Konstruirali bomo *ternarni fazni diagram* za mešanico očetna kislina / kloroform / voda pri atmosferskem tlaku in temperaturi $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Voda (H_2O) in očetna kislina (HAc) se popolnoma mešata, prav tako tudi kloroform (CHCl_3) in očetna kislina, medtem ko se kloroform in voda mešata malo in še to v odvisnosti od koncentracije očetne kisline.

Z namenom, da dobimo podatke za *binodalno krivuljo*, si pripravimo 50 gramov homogene raztopine očetne kisline v vodi, s sestavo $w(\text{HAc}) = 10\%$, 20% , 30% , 40% in 60% ter prav tako homogene raztopine očetne kisline v kloroformu, s sestavo $w(\text{HAc}) = 10\%$, 20% , 30% , 40% in 50% . Vodno raztopino z določeno koncentracijo očetne kisline vzdržujemo v *Smith-Bonerjevi celici* pri stalni temperaturi $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ob stalnem mešanju najmanj 10 minut in nato pričnemo s titriranjem. Raztopini počasi po kapljicah dodajamo kloroform, dokler se ne pojavi »motnost«, ki mora ostati. Ta motnost kaže na prisotnost druge tekoče faze in sestava pri točki motnosti da točko na krivulji vzajemnega nasičenja.

Nadaljnje točke na binodali dobimo s ponavljanjem tega postopka pri vseh raztopinah, le da raztopine očetne kisline v kloroformu titriramo z vodo.

Umeritvena krivulja : da lahko eksperimentalno določimo vezne črte, potrebujemo umeritveno krivuljo lomni količnik v odvisnosti od sestave.

V Smith-Bonner-jevo celico damo 50 ml vode nasičene s kloroformom in počakamo, da se vsebina termostatira. Dodamo 2,5 ml očetne kisline in nadaljujemo z mešanjem nadaljnjih 15 minut. Ustavimo mešalo in odvzamemo nekaj kapljic raztopine s čisto, suho stekleno brizgalko in takoj izmerimo lomni količnik na Abbe-jevem refraktometru pri 25 °C.

Vklopimo mešalo in dodamo še 2,5 ml očetne kisline. Počakamo 15 minut, da se mešanica homogenizira. Vzorec odvzamemo, kot je opisano in izmerimo lomni količnik. Postopek ponavljamo do 25 ml dodane očetne kisline. Tako dobimo dovolj točk za konstruiranje umeritvene krivulje

Narišemo graf lomni količnik n_D v odvisnosti od masnega deleža ($w(\text{HAc})$ v %) očetne kisline v vodi, nasičeni s kloroformom.

Nasitimo kloroform z vodo in ponovimo opisan postopek, da dobimo umeritveno krivuljo lomni količnik n_D v odvisnosti od masnega deleža ($w(\text{HAc})$ v %) očetne kisline v kloroformu, nasičenem z vodo.

Določitev veznih črt: v celici si pripravimo 50 g mešanice, kjer so masni deleži komponent kloroform : očetna kislina : voda v razmerju (a) 45% : 10% : 45%, (b) 45% : 20% : 35%, (c) 45% : 30% : 25%, (d) 25% : 40% : 35%, (e) 40% : 15% : 45%. Heterogeno mešanico, z določeno sestavo, mešamo 120 minut pri srednji hitrosti vrtenja mešala. Po vzpostavitvi ravnotežja pustimo mešanico stati 60 minut, da se tekoči fazi razslojita. Iz vsake faze odvzamemo vzorec in izmerimo lomni količnik pri 25 °C. Vzorec odvzamemo 4-krat zapored in izmerjeni lomni količniki morajo biti ponovljivi. Množino očetne kisline v rafinatu in ekstraktu odčitamo iz odgovarjajoče umeritvene krivulje. Dobljeni točki se nahajata na krivulji vzajemne topnosti v ternarnem diagramu.

4. MERITVE IN REZULTATI

- V tabeli podamo vse eksperimentalne podatke za določanje točk na binodalni krivulji: $V(\text{HAc})$, $V(\text{H}_2\text{O})$, $V(\text{CHCl}_3)$, $m(\text{HAc})$, $m(\text{H}_2\text{O})$, $m(\text{CHCl}_3)$, $\sum_i m_i$, $w(\text{HAc})$, $w(\text{H}_2\text{O})$ in $w(\text{CHCl}_3)$.
- V tabeli »lomni količnik v odvisnosti od masnega deleža očetne kisline v vodi, nasičeni s kloroformom« in tabeli »lomni količnik v odvisnosti od masnega deleža očetne kisline v kloroformu, nasičenem z vodo« podamo podatke za umeritveni krivulji: $V(\text{HAc})$, $m(\text{HAc})$, $m(\text{raztopine})$, $w(\text{HAc})$ in lomni količnik. Narišemo umeritveni krivulji.
- V tabelo vnesemo podatke za vezne črte in sicer v eno izhodiščne sestave heterogene mešanice: $V(\text{HAc})$, $V(\text{H}_2\text{O})$, $V(\text{CHCl}_3)$, $m(\text{HAc})$, $m(\text{H}_2\text{O})$, $m(\text{CHCl}_3)$, $\sum_i m_i$, $w(\text{HAc})$, $w(\text{H}_2\text{O})$ in $w(\text{CHCl}_3)$. V drugo tabelo vnesemo podatke za fazi v ravnotežju: odčitani lomni količnik za vodno fazo in fazo kloroforma, nato na osnovi lomnega količnika iz umeritvene krivulje določen $w(\text{HAc})$ v kloroformu nasičenem z vodo in $w(\text{HAc})$ v vodi nasičeni s kloroformom.
- Narišemo ternarni diagram, označimo čiste komponente na ogliščih trikotnika, enote na stranicah trikotnika. Vrišemo binodalno krivuljo, vezne črte in izhodiščne sestave mešanic za vezne črte. Izhodiščne sestave mešanic morajo sovpadati z odgovarjajočimi veznimi črtami. Vrišemo korelacijsko krivuljo veznih črt in označimo točko prepletanja. Označimo področje homogenosti in heterogenosti sistema. Podamo temperaturo in tlak, za katera diagram velja.
- Na ternarnem diagramu odčitamo iz veznih črt sestavo vodne faze in organske faze v ravnotežju. V tabeli podamo odčitane eksperimentalne podatke za vezne črte v masnih deležih vode, očetne kisline in kloroforma v vsaki fazi.

- Iz vsake vezne črte določimo še »faktor separacije S «, ki je razmerje med porazdelitvenim koeficientom oetne kisline $D_2 = \frac{w_{23}}{w_{21}}$ in porazdelitvenim koeficientom vode $D_1 = \frac{w_{13}}{w_{11}}$. Torej je $S = \frac{D_2}{D_1}$. Z w_{23} smo označili masni delež HAc v s kloroformom bogati fazi, z w_{21} masni delež HAc v z vodo bogati fazi in z w_{13} masni delež H_2O v s kloroformom bogati fazi, z w_{11} masni delež H_2O v z vodo bogati fazi. Če je S večji od ena, je možna ekstrakcija oetne kisline iz vode s kloroformom.

5. TESTIRANJE EKSPERIMENTALNIH PODATKOV

Skladnost eksperimentalno določenih veznih črt preverimo z »Othmer-Tobiasovo« korelacijo. Ta korelacija pokaže, da je linearna odvisnost med vrednostmi

$$\ln\left(\frac{1-w_{11}}{w_{11}}\right) = a + b \ln\left(\frac{1-w_{33}}{w_{33}}\right), \quad (2.4)$$

kjer je w_{11} masni delež vode v z vodo bogati fazi in w_{33} masni delež kloroforma v s topilom bogati fazi, a in b sta konstanti v Othmer – Tobiasovi korelaciji.

- Narišemo (npr. s programom »Excel«) diagram za Othmer – Tobiasovo korelacijo:

$$\ln\left(\frac{1-w_{11}}{w_{11}}\right) = f\left(\ln\left(\frac{1-w_{33}}{w_{33}}\right)\right).$$

Točkam na grafu po metodi najmanjših kvadratov priredimo enačbo premice in korelacijski faktor R^2 . Če je R^2 blizu ena, so eksperimentalni podatki konsistentni. Če ni, potem točke izpadajo iz premice in moramo te vezne črte ponovno določiti. Podamo še konstanti a in b .

3 TOPILNA TOPLOTA

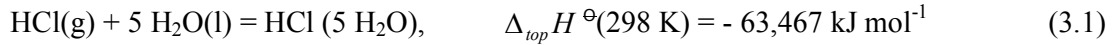
1. OSNOVE

Pri raztapljanju trdne snovi v tekočini, se morajo najprej delci snovi med seboj ločiti in pomešati med delce topila. Nastanek raztopine, to je porazdelitev molekul ali ionov ene faze med molekule druge faze, omogočajo med molekulske Van der Waalove sile. Molekule topila privlačijo in obdajo molekule oziroma ione topljenca. Ta proces imenujemo solvatacija ali v primeru, ko je topilo voda, hidratacija. Ker se pri nastanku vezi vedno sprošča energija, je solvatacija (hidratacija) eksotermni proces. Energija, ki se sprošča pri solvataciji, se porabi za prekinitev vezi med molekulami ali ioni topljenca.

Pomembnost privlačnih sil molekul topila do molekul topljenca v procesu raztapljanja lahko prikažemo na primeru raztapljanja natrijevega klorida v vodi. V kristalni mreži NaCl(s) se močno privlačijo pozitivni natrijevi ioni in negativni kloridni ioni. Energija, potrebna za njihovo ločitev je tako velika, da nepolarna topila, kot je benzen ali ogljikov tetraklorid, ne raztapljajo natrijev klorid. Toda topila, kot voda, z visoko dielektrično konstanto in velikim dipolnim momentom močno privlačijo natrijeve in kloridne ione ter jih solvatirajo ob močnem zmanjšanju energije sistema. V primeru, da je energija, ki se sprosti pri solvataciji manjša od energije, ki je potrebna za prekinitev vezi v kristalu, se sistem med raztapljanjem hladi oziroma greje v obratnem primeru. Pri raztapljanju NaCl v vodi pri 25 °C se sistem samo malo ohladi, toplota je blizu nič, energiji za ločitev ionov iz kristala in hidratacijo sta namreč približno enaki. Pri raztapljanju Na₂SO₄ v vodi pri 25 °C pa se toplota sprošča.

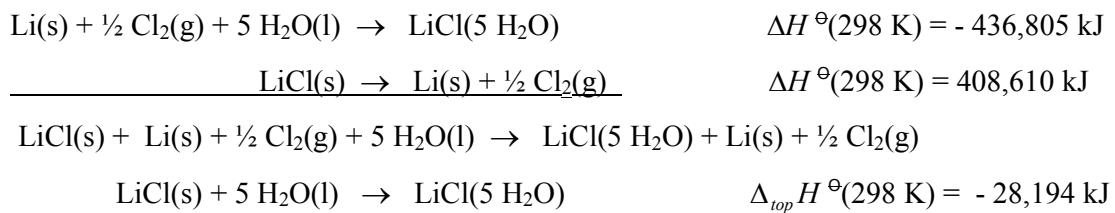
Toplotne efekte, ki spremljajo raztapljanje topljenca v topilu ali v raztopini, kvantitativno opišemo z integralno in diferencialno toploto raztapljanja.

»Integralna topilna toplota« $\Delta_{top}H$ je sprememba entalpije pri raztapljanju 1 mola topljenca v n molih topila. Proces raztapljanja lahko prikažemo z enačbo, kot je npr.:



kjer »HCl (5 H₂O)« pomeni raztopino 1 mola HCl v 5 molih vode. Često integralne topilne toplote niso podane neposredno in jih moramo izmeriti ali pa jih izračunamo po Hessovem zakonu, kot je prikazano na primeru.

Topilno toploto za LiCl(5 H₂O) lahko izračunamo, če seštejemo entalpijo nastanka (tvorbe) LiCl v 5 molih vode in entalpijo razgradnje LiCl (obratna od tvorbene entalpije):



Integralna topilna toplota za raztapljanje 1 mola LiCl v 5 molih vode je torej – 28,194 kJ.

Za raztopino z dano koncentracijo je »diferencialna topilna toplota topljenca« enaka toploti raztapljanja 1 mola topljenca pri pogojih, v katerih se koncentracija topljenca spremeni samo diferencialno malo. Pomeni, da dodamo 1 mol topljenca pri stalnem p in T v neskončno množino raztopine s pravim množinskim razmerjem topljenca proti topilu $\frac{n_2}{n_1}$. V tem primeru se bo koncentracija raztopine spremenila samo diferencialno malo.

Vidimo, da diferencialne topilne toplote $\Delta_{dif} H$ ni možno izmeriti; lahko jo izračunamo iz izmerjenih vrednosti integralne topilne toplote:

$$\Delta_{dif} H \left(T, p, \frac{n_2}{n_1} \right) = \left(\frac{\partial (n_2 \Delta_{top} H)}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, p} \quad (3.2)$$

Pri konstantni množini vode, $\frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 55,56 \text{ mol} = n_1$, lahko zamenjamo n_2 z molalnostjo raztopine b in diferencialna topilna toplota se sedaj izraža z:

$$\Delta_{dif} H(T, p, \frac{n_2}{n_1}) = \Delta_{top} H(T, p, b) + b \left(\frac{\partial(\Delta_{top} H)}{\partial b} \right)_{T,p} \quad (3.3)$$

Velikost teh topilnih toplot je odvisna od topljenca in topila. Vrednosti pri velikih razredčitvah določajo lastnosti čistega topljenca in interakcije topljenca s topilom. Ko se koncentracija topljenca poveča, odgovarjajoče spremembe v integralni in diferencialni topilni toploti odražajo spremembe interakcij topljenec-topilo in topljenec-topljenec.

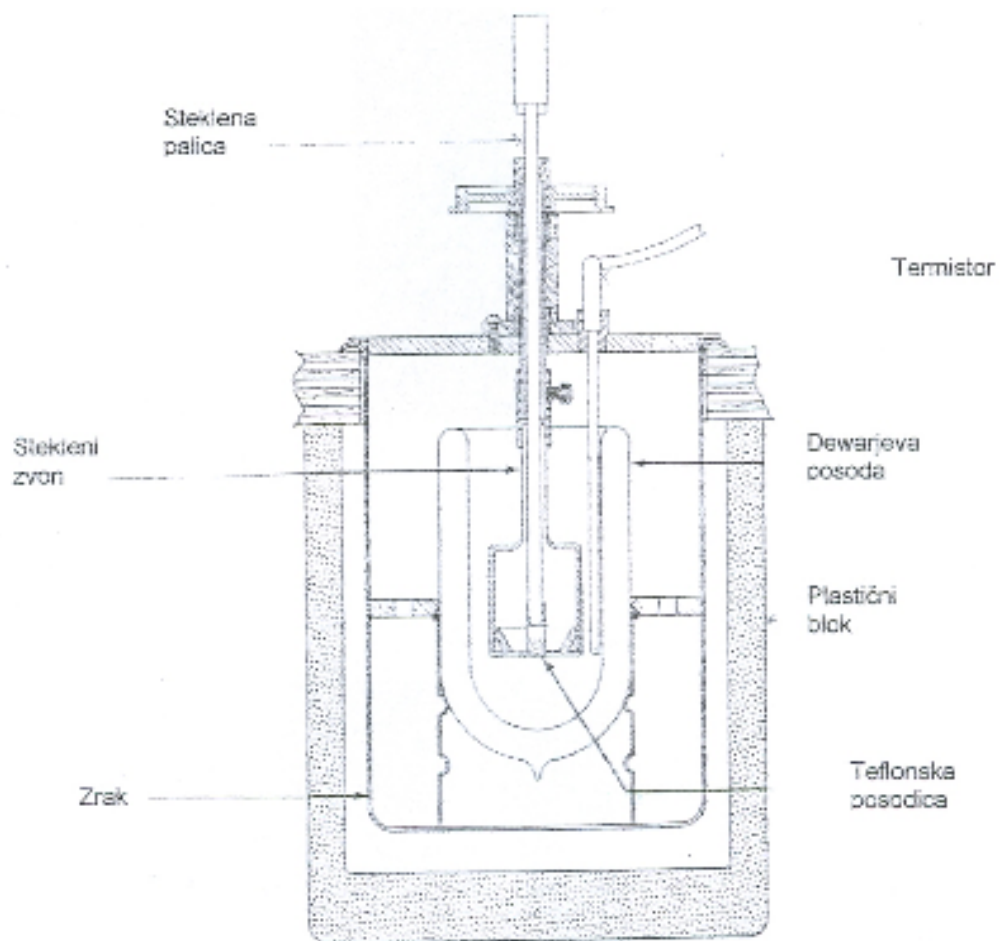
»Integralna razredčilna toplota« $\Delta_{raz} H$ med dvema molalnostima b_1 in b_2 je definirana kot toplotna sprememba pri stalnem tlaku in temperaturi, ki spremlja dodatek primerne količine topila k takšni količini raztopine z molalnostjo b_1 , da dobimo razredčeno raztopino z molalnostjo b_2 . Tako je integralna razredčilna toplota enaka razliki dveh integralnih topilnih toplot pri teh koncentracijah:

$$\Delta_{raz} H = \Delta_{top} H(b_2) - \Delta_{top} H(b_1) \quad (3.4)$$

2. APARATURA

Po prvem zakonu termodinamike je pri stalnem tlaku $Q_p = \Delta H$.

Topilno toploto merimo v kalorimetru posredno, z merjenjem spremembe temperature pri raztapljanju. Na sliki 3.1 so prikazani glavni sestavni deli tekočinskega kalorimetra Parr.



Slika 3.1: *Tekočinski kalorimeter*

3. DELO

Standardizacija kalorimetra

Energijske spremembe pri reakcijah lahko ovrednotimo, če poznamo toplotno kapaciteto kalorimetra in njegove vsebine, označimo s C . C določimo tako, da v kalorimetru izvedemo reakcijo, kjer se sprosti ali absorbira znana množina toplote.

V našem primeru za standardizacijo uporabimo trihidroksimetil – aminometan (TRIS). Pri 25 °C se pri raztapljanju 1 g TRIS-a v 100 mL raztopine HCl, s koncentracijo 0,1 mol / L, sprosti 245,76 J/g. Za poljubno maso m TRIS-a se toplota Q_E pri temperaturi reakcije $T_{0,63R}$ izraža:

$$Q_E / J = m (245,76 + 1,4364 (25 - T_{0,63R})). \quad (3.5)$$

Člen $1,4364 (25 - T_{0,63R})$ uravnava reakcijsko toploto na katerokoli temperaturo pod ali nad referenčno temperaturo 25 °C, m je masa TRIS-a v gramih.

Postopamo sledeče:

- 1) V Dewarjevo posodo odpepitiramo 100 mL HCl s koncentracijo 0,10 mol / L.
- 2) V teflonsko posodico zatehtamo na 4 decimalke natančno (0,50 + 0,01) g TRIS-a. Pazimo, da soli ne nasujemo v vdolbino na sredini posodice.
- 3) Sestavimo rotirajočo celico, jo vstavimo v kalorimeter in vklopimo motor (OB POMOČI ASISTENTA!).
- 4) Počakamo, da se v kalorimetru vzpostavi ravnotežje, nato postopamo kot je opisano v »Priprava na meritve« pod točko 8) in pri primeru. Za risanje termograma mora biti območje na rekorderju nastavljeno na 0,1 V (1 °C).
- 5) Analiziramo termogram in določimo korigiran temperaturni dvig ΔT_C in $T_{0,63R}$, kot je prikazano na sliki 3.2.
- 6) Izračunamo toploto Q_E po enačbi (3.5).

$$7) \text{ Izračunamo toplotno kapaciteto kalorimetra: } C = \frac{Q_E}{\Delta T_C}. \quad (3.6)$$

Določevanje reakcijske toplote

Določili bomo *integralno topilno toploto* LiCl v n molih vode.

- Celoten potek dela je enak kot pri standardizaciji, le da je zdaj topilo voda in topljenec LiCl. V Dewarjevo posodo odpepitiramo 100 mL vode in v teflonsko posodico zatehtamo od 0,5 do 4,0 g LiCl tako, da bodo raztopine z molalnostjo okoli 0,15, 0,3, 0,5 in 1,0. Za risanje termograma mora biti območje na rekorderju nastavljeno na 0,1 V (1 °C) oziroma na 1 V (10 °C), odvisno od koncentracije raztopine.

- Analiziramo termogram raztapljanja LiCl v vodi, določimo ΔT_C in $T_{0,63R}$.

- Toploto Q , ki se pri raztapljanju sprosti, izračunamo po:

$$Q = \Delta T_C \cdot C, \quad (3.7)$$

kjer je C toplotna kapaciteta kalorimetra, določena pri standardizaciji.

- Entalpijska sprememba v J/g LiCl je:

$$\Delta_{top} H = -\frac{Q}{m}, \quad (3.8)$$

kjer je m masa LiCl. Če to vrednost pomnožimo z molsko maso $M(\text{LiCl})$, dobimo

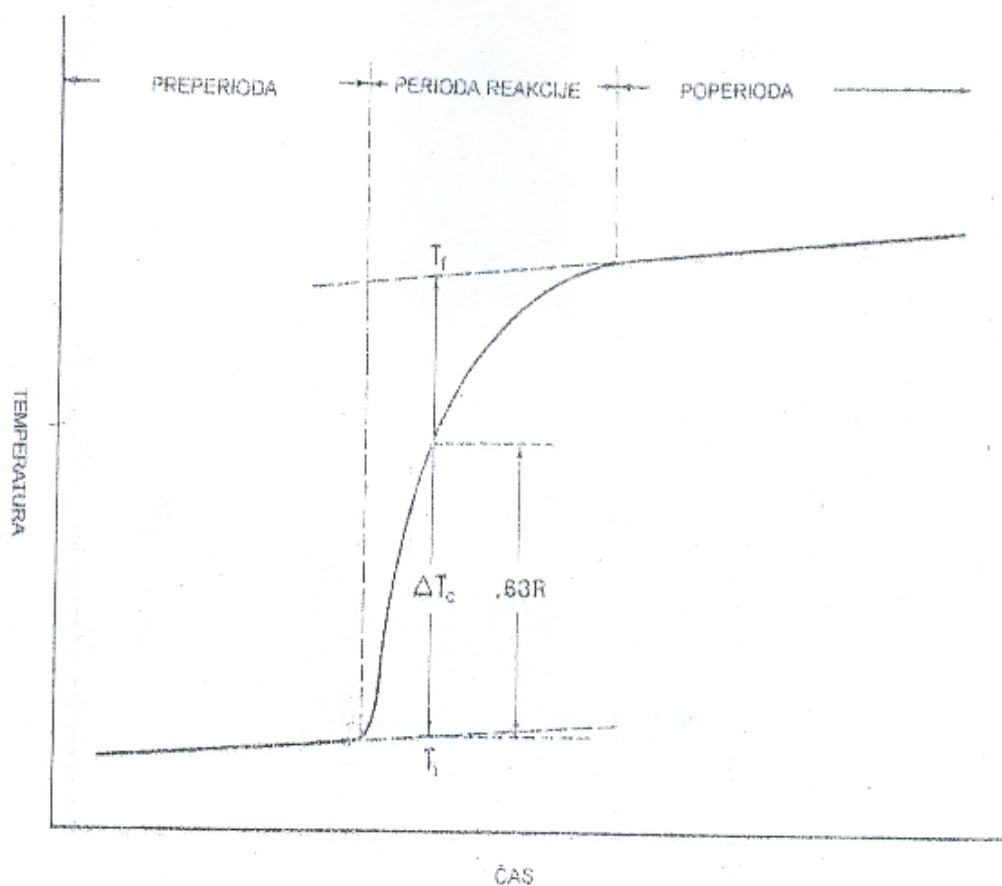
$\Delta_{top} H$ za mol LiCl pri $T_{0,63R}$. Integralna topilna toplota je odvisna od

koncentracije, zato moramo podati v kakšni množini vode smo topili 1 mol LiCl.

Priprava na meritve

- 1) Vklopimo rekorder in gumb na kalorimetru preklopi na »ZERO«. V tem položaju se naj termistor ogreva 30 minut.
- 2) Naravnamo hitrost papirja na rekorderju na 3 cm/min.
- 3) Nastavimo ničlo na rekorderju.
- 4) Preklopimo območje na rekorderju na 1,00 V. Celotna skala na papirju odgovarja 10 °C.
- 5) Naravnamo tudi ničlo na mostičku z »ZERO«.
- 6) Preklopimo na »NULL« in naravnamo ničlo.
- 7) Preklopimo na »CALL« in naravnamo na 100 %.
- 8) Gumb za izbiro temperature in potenciometer nastavimo na 20,000 °C ter preklopimo na »READ«. Na papirju bo pisalo narisalo temperaturo, ki jo zazna termistor.

PRIMER: če je na rekorderju izbrano območje 1,00 V, potem je celotna skala na papirju 10 °C. Odčitek 4,52 delov na papirju pomeni 4,52 °C nad 20 °C, kar je 24,52 °C. Natančnost odčitka temperature povečamo, če sedaj naravnamo temperaturo na 24 °C in prestavimo preklopnik na rekorderju na 0,1 V (celotna skala na papirju je 1 °C). Pisalo se sedaj ustavi na 5,23 delov. Temperatura v kalorimetru znaša $24 + 0,523 = 24,523$ °C.



Slika 3.2: Časovni potek temperature v kalorimetru ali termogram

Iz slike je razvidno, da poskus v kalorimetru razdelimo v tri časovna obdobja: v »Predperiodi« reaktanta dosežeta toplotno ravnovesje, v »Periodi reakcije« po mešanju reaktantov poteče reakcija, ki jo spremlja sprememba toplote, v »Poperiodi« kalorimeter doseže temperaturno ravnovesje. Ker reakcija v kalorimetru ne poteče v trenutku, ponazorimo trenutni potek tako, da odčitamo temperaturno spremembo ΔT_c kot je prikazano na sliki 3.2. $T_{0,63R}$ označuje temperaturo pri 63 % spremembe temperature.

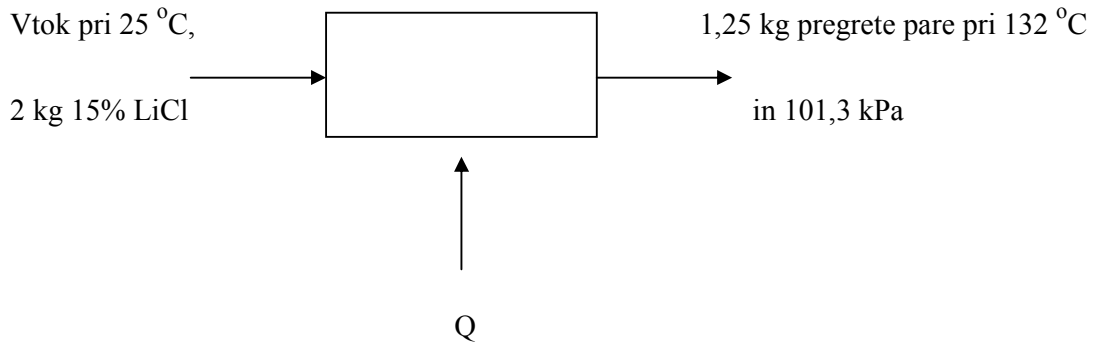
4. MERITVE IN REZULTATI

- V tabeli zberemo mase TRIS-a in LiCl, prostornine topil, iz termograma odčitane ΔT_C in $T_{0,63R}$ za standard, kot za vzorce.
- Podamo vse izračune za Q_E, C, Q in $\Delta_{top}H$ ter integralne topilne toplote v različnih množinah vode.
- Izmerjene integralne topilne toplote primerjamo z integralnimi topilnimi toplotami LiCl v literaturi : J.M. Smith, H.C. Van Ness, Introduction to chemical engineering thermodynamics, Fourth edition, McGraw-Hill international editions, 1987, str. 436.
- Narišemo diagram integralna topilna toplota kot funkcija molalnosti.
- Ovrednotimo diferencialno topilno toploto pri molalnosti 0,5 in 1,0 po enačbi (3.3).
- Integralno topilno toploto pri molalnosti 0,5 in 1,0 dobimo z interpolacijo. Nato še po enačbi (3.4) izračunamo integralno razredčilno toploto od 1.0 molalne na 0,5 molalno raztopino.
- Priložimo posnete termograme, na katerih so označene vse pomembne vrednosti.

5. PRIMER PRAKTIČNE UPORABE INTEGRALNE TOPILNE TOPLOTE

Uparjalnik deluje pri atmosferskem tlaku in koncentrira raztopino LiCl iz $w(\text{LiCl}) = 15\%$ na $w(\text{LiCl}) = 40\%$. Vtok raztopine je $2 \text{ kg} / \text{s}$ pri 25°C . Vrelišče 40% raztopine LiCl je okoli 132°C in ocenjena vrednost specifične toplote je $2,72 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Izračunajte koliko toplote na sekundo je potrebno vnesti v uparjalnik! (Rešitev: $Q = 3587,3 \text{ kJ s}^{-1}$)

- Za pomoč pri reševanju je podana shema procesa. V uparjalnik vstopa vsako sekundo 2 kg raztopine z $w(\text{LiCl}) = 15\%$, to je 0,30 kg LiCl in 1,70 kg H_2O . Snovna bilanca pokaže, da je uparelo 1,25 kg vode in je nastalo 0,75 kg raztopine z $w(\text{LiCl}) = 40\%$. Proces je prikazan s shemo:



Vse manjkajoče termodinamske podatke poiščite v knjigi: J.M. Smith, H.C. Van Ness, Introduction to chemical engineering thermodynamics, Fourth edition, McGraw-Hill international editions, 1987.

4 PARCIALNA MOLSKA PROSTORNINA

1. OSNOVE

Parcialne molske prostornine vpeljemo za realne raztopine, kjer so prostornine odvisne razen od tlaka in temperature še od sestave raztopin zaradi različnih interakcij med raznovrstnimi molekulami.

Molska prostornina vode je $18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Če dodamo 1 mol vode k veliki količini vode, se bo prostornina povečala za 18 cm^3 . Če pa dodamo 1 mol vode k veliki količini etanola, se bo celotna prostornina povečala samo za 14 cm^3 . Količina $14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ je parcialna molska prostornina vode v čistem etanolu. Prostornina, ki jo zavzame določeno število molekul, je odvisna od identitete molekul, ki jih obdajajo. Ker se s spremembo sestave spreminja okolica molekul in s tem tudi medmolekulske sile, je parcialna molska prostornina komponente v raztopini odvisna od sestave.

Definiramo: Parcialna molska prostornina komponente J v raztopini je sprememba prostornine raztopine, če ji dodamo 1 mol komponente J pri stalnem tlaku, temperaturi in sestavi :

$$\bar{V}_J = \left(\frac{\partial V}{\partial n_J} \right)_{p, T, n_i} \quad (4.1)$$

Če dvokomponentni raztopini spremenimo sestavo pri stalnem tlaku in temperaturi, npr. z dodatkom dn_A komponente A in dn_B komponente B, se celotna prostornina spremeni za:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} dn_B = \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B \quad (4.2)$$

Integracijo enačbe izvedemo pri stalni sestavi, kjer sta tudi parcialni molski prostornini stalni. Celotna prostornina raztopine je tako:

$$n V = \bar{V}_A n_A + \bar{V}_B n_B \quad (4.3)$$

Enačbo delimo z množino snovi n in dobimo molsko prostornino raztopine V :

$$V = \bar{V}_A x_A + \bar{V}_B x_B . \quad (4.4)$$

Parcialno molsko prostornino komponente A in B lahko določimo iz molske prostornine, podane z množinskim deležem x_A oziroma x_B , $V = (\bar{V}_A - \bar{V}_B) x_A + \bar{V}_B$ oziroma

$$V = \bar{V}_A - (\bar{V}_A - \bar{V}_B) x_B . \text{ Izrazimo } \bar{V}_A \text{ ter } \bar{V}_B :$$

$$\bar{V}_A = V + (\bar{V}_A - \bar{V}_B) x_B \quad \text{in} \quad \bar{V}_B = V - (\bar{V}_A - \bar{V}_B) x_A . \quad (4.5)$$

Razlika parcialnih molskih prostornin komponent je enaka odvodu molske prostornine po

množinskem deležu x_A , $\bar{V}_A - \bar{V}_B = \frac{dV}{dx_A}$. Vstavimo v enačbo (4.5) in dobimo:

$$\bar{V}_A = V + x_B \cdot \frac{dV}{dx_A} \quad \text{ter} \quad \bar{V}_B = V - x_A \cdot \frac{dV}{dx_A} . \quad (4.6)$$

Parcialne molske prostornine lahko določimo, če izmerimo molske prostornine raztopin pri različnih sestavah. Izmerjenim vrednostim priredimo funkcijsko zvezo, ki podaja odvisnost

prostornine od množinskega deleža komponente, npr.: $V = a + b x_A + c x_A^2$. Vrednost $\frac{dV}{dx_A}$

dobimo nato z odvajanjem funkcije po x_A .

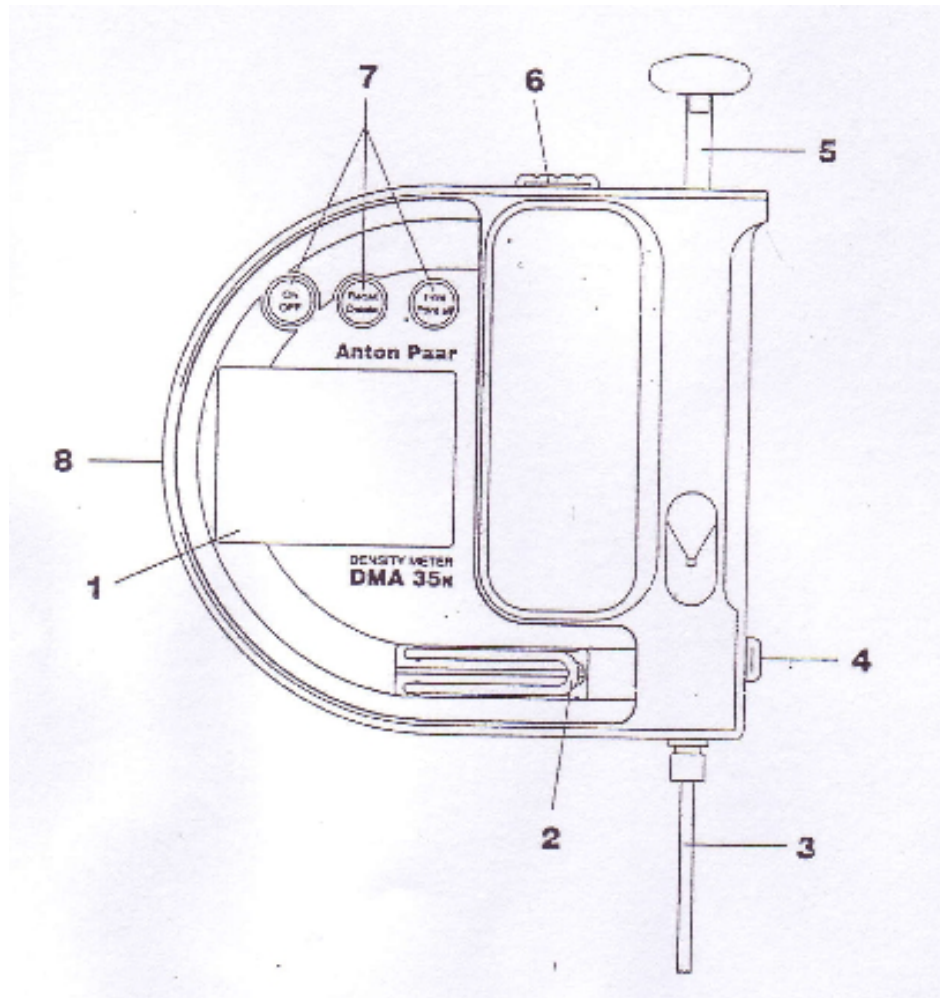
2. APARATURA

Prostornine raztopin določimo iz mase in gostote raztopin.

Gostote raztopin izmerimo z gostotomerom Anton Paar, prenosni instrument DMA 35 N (slika 4.1). Instrument deluje na principu merjenja časa, v katerem merilna celica (steklena U cevka) naredi določeno število nihajev. Umerjen je z zrakom in vodo, zanju so poznane gostote (ρ) pri različnih temperaturah. Iz izmerjenega nihajnega časa za vodo (T_1) in zrak

(T_2) je določena konstanta celice $k = (T_1^2 - T_2^2) / (\rho_1 - \rho_2)$. Gostota vzorca je nato podana glede na gostoto vode in nihajni čas vzorca (T_v): $\rho_v = \rho_1 + k (T_v^2 - T_1^2)$.

Ker je instrument programiran, na zaslonu prikaže kar vrednost gostote vzorca.



- | | |
|-------------------|-------------------------|
| 1. Zaslon | 5. Vgrajena črpalka |
| 2. Merilna celica | 6. Zapora črpalke |
| 3. Polnilna cevka | 7. Delovni gumbi |
| 4. Čep vijaka | 8. Povezava z vmesnikom |

Slika 4.1: Prenosni gostotomer

3. DELO

Pripravimo 20 vodnih raztopin z različnimi masnimi deleži metanola.

Uporabimo merilne bučke z zamaškom, da preprečimo izhlapevanje lažje hlapne komponente. V bučko damo 10 mL metanola in jo stehamo, da določimo maso metanola. V drugo bučko damo 9,5 mL metanola, jo stehamo in nato dodamo 0,5 mL vode ter ponovno stehamo. Postopek ponavljamo, le maso metanola postopno zmanjšujemo in vode povečujemo.

Pri temperaturi 25 °C z gostotomerom izmerimo gostote raztopin.

4. MERITVE IN REZULTATI

- Za vsako raztopino v tabeli podamo: masi komponent m_A , m_B , maso raztopine m , izmerjeno gostoto raztopine ρ in izračunano prostornino raztopine V . Za komponento A izberemo metanol.
- Za vsak vzorec izračunamo: množini n_A, n_B , molsko prostornino raztopine iz $\frac{V}{n}$ in množinski delež metanola x_A . Rezultate zberemo v tabeli.
- Narišemo graf (npr. s programom »Excel«) $V = f(x_A)$. Po metodi najmanjših kvadratov priredimo eksperimentalnim točkam funkcijo 2. reda (R^2 mora biti blizu 1).
- Parcialne molske prostornine metanola in vode v raztopinah izračunamo po enačbi (4.6).
- Narišemo graf na katerem prikažemo molsko prostornino raztopin in parcialne prostornine komponent v odvisnosti od množinskega deleža metanola, $V, \bar{V}_A, \bar{V}_B = f(x_A)$.

5. SPREMEMBA MOLSKNE PROSTORNINE ZARADI MEŠANJA

Sprememba prostornine zaradi mešanja ΔV je volumska sprememba, ki jo opazimo, če nastane 1 mol raztopine pri stalnem p in T iz čistih tekočih komponent:

$$\Delta V = V - (x_A \cdot V_A + x_B \cdot V_B), \quad (4.7)$$

kjer sta V_A, V_B molski prostornini čistih komponent. Prostornina raztopine V je lahko večja ali manjša kot je vsota prostornin posameznih komponent. Kadar je V večja, mešanje komponent vodi do porušitve ter zamenjave močnejših medmolekulskih vezi s šibkejšimi vezmi in ΔV je pozitivna. Zmanjšanje prostornine raztopine se pojavi, kadar so po mešanju komponente medsebojno bolj urejene, bodisi zaradi medmolekulskih sil ali porušitve molekularne strukture zaradi pretrganja vezi. Če so komponente sestavljene iz molekul približno enakih velikosti in delujejo med njimi identične sile kot potem v raztopini, je ΔV enaka nič in raztopina je idealna.

Povezavo med ΔV in parcialnimi molskimi prostorninami dobimo, če izrazimo molsko prostornino raztopine z $V = x_A \bar{V}_A + x_B \bar{V}_B$ (enačba 4.4) in vstavimo v enačbo (4.7):

$$\Delta V = (x_A \bar{V}_A + x_B \bar{V}_B) - (x_A \cdot V_A + x_B \cdot V_B) = x_A (\bar{V}_A - V_A) + x_B (\bar{V}_B - V_B)$$

V kolikor sedaj definiramo parcialno molsko spremembo prostornine zaradi mešanja z naslednjima izrazoma,

$$\Delta \bar{V}_A = \bar{V}_A - V_A \quad \text{in} \quad \Delta \bar{V}_B = \bar{V}_B - V_B, \quad (4.8)$$

dobimo:

$$\Delta V = x_A \Delta \bar{V}_A + x_B \Delta \bar{V}_B. \quad (4.9)$$

$\Delta \bar{V}_A$ predstavlja spremembo prostornine kadar postane 1 mol čistega A komponenta v raztopini dane sestave pri enakem tlaku in temperaturi. Kot diferenca je zelo občutljivo merilo za spremembo lastnosti, enako tudi ΔV .

Za vodne raztopine metanola izračunamo ΔV , $\Delta \bar{V}_A$ in $\Delta \bar{V}_B$ ter jih podamo v tabeli.

- Narišemo še diagram sprememb prostornin zaradi mešanja v odvisnosti od množinskega deleža metanola.
- Za obravnavan sistem poiščemo v literaturi diagram sprememb prostornin pri istih pogojih in ju primerjamo.