분몰랄 부피(Partial molar volume) 측정

1조

강민기 name1

name2 name3

Korea University, Sejong

Department of Advanced materials chemistry

물리화학실험 세미나

2023.03.21

Table of Contents

실험 목적

- 몰랄농도가 다른 NaCl-H_2O 용액들을 제조하고, 이 용액의 부피, 무게 등을 측정한다.
- 실험적 측정값으로부터 이성분계에서 각 성분의 Partial molar volume를 추론하는 방법을 학습한다.
- Partial molar volume의 물리적 의미를 이해한다.

Table of Contents

이론적 배경

- 분몰랄 부피(partial molar volume)와 겉보기 몰랄 부피(apparent molar volume)의 정의 및 물리적 이해

- 우리가 측정할 수 있는 실험값과 이로부터 분몰랄 부피(partial molar volume)를 추정하는 법

이론적 배경

- 이성분계에서 부피함수, V는 두 물질의 조성과 온도, 압력의 함수이다.

$$V(n_1, n_2, P, T)$$

- 해당 실험에선 압력은 대기압, 온도는 항온조를 이용하여 유지하기 때문에 등온, 등압 조건을 만족한다. 즉 constant T,P

$$V(n_1, n_2)$$

- 일성분계, 즉 순수 용매에서 물질의 양에 따른 부피는 다음과 같이 쓸 수 있고

$$dV = \frac{\partial V(n, P, T)}{\partial n} dn \quad ; \quad \frac{dV}{dn} = \overline{V}_m$$

- 이를 molar volume이라고 정의한다.

이론적 배경

- 유사하게 이성분계에서 n_1, n_2에 따른 부피변화는 다음과 같이 나타낼 수 있다. *total differential

$$dV = \frac{\partial V(n_1, n_2)}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial V(n_1, n_2)}{\partial n_2} dn_2$$

- 여기서 다음을 partial molar volume로 정의한다.

$$\boxed{\bar{V}_{1,m} = \frac{\partial V(n_1, n_2)}{\partial n_1}} \qquad \boxed{\bar{V}_{2,m} = \frac{\partial V(n_1, n_2)}{\partial n_2}}$$

- 그럼 식을 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$\boxed{dV = \bar{V}_{1,m} dn_1 + \bar{V}_{2,m} dn_2}$$

Notation

subscript 1,2 : 물질의 종류
subscript m : molar
Bar($\bar{\ }$) : partial

이론적 배경

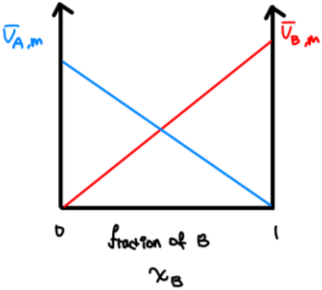


Fig. 분자간 상호작용이 없는 유체

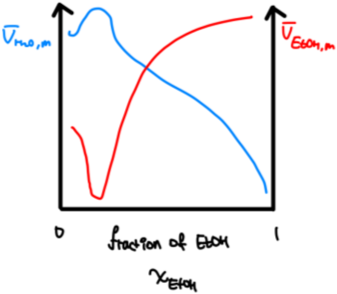


Fig. 분자간 상호작용이 있는 유체

이론적 배경

- 앞의 식을 다시 가져와서 아래 식의 양쪽을 적분한다.

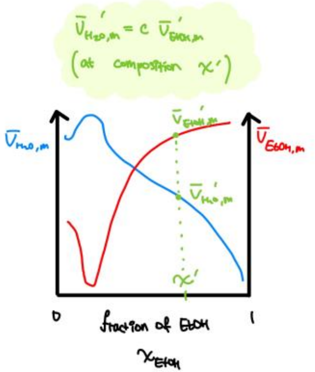
$$dV = \frac{\partial V(n_1, n_2)}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial V(n_1, n_2)}{\partial n_2} dn_2$$

- 이때 partial molar volume를 상수로 취급하기 위하여 다음과 같은 제약을 걸어준다.

$$\frac{\partial V(n_1, n_2)}{\partial n_2} = c \frac{\partial V(n_1, n_2)}{\partial n_1}$$

- 이 식의 의미는 용액을 섞어주는 과정에서 조성이 변하지 않는다는 의미이다.

이론적 배경



- 조성이 변하지 않으면 상수이므로

$$\int_0^V dV = \bar{V}_{1,m}\int_0^{n_1} dn_1 + \bar{V}_{2,m}\int_0^{n_2} dn_2$$

- 이고, 식은 다음과 같이 적분된다.

$$\boxed{V = \bar{V}_{1,m}n_1 + \bar{V}_{2,m}n_2}$$

- 부피함수는 상태함수라서 위 식은 항상 성립한다.

이론적 배경

- 여기서 우리가 하고자 하는 바를 상기하면,
- 우리가 하고 있는 것은 실험값으로부터 직접 측정할 수 없는 partial molar volume를 계산하고자 하는 것이다.
- 따라서 $\bar{V}_{1,m}$을 우리가 측정 가능한 값들로 표현해야 한다.

Symbols

n_1 : mole of solvent

n_2 : mole of solute

$\bar{V}_{1,m}$: partial molar volume

$\bar{V}_{2,m}$: partial molar volume

$\bar{V}^*_{1,m}$: molar volume of pure solvent

ρ^*_1 : desity of pure solvent

ϕ_v : apparent molar volume

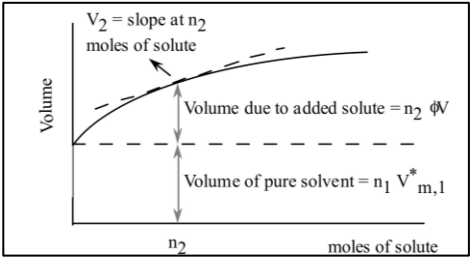
m : molality of solute

M_1 : molar weight of solvent

M_2 : molar weight of solute

ρ : density of solution

이론적 배경



- 겉보기 몰랄 부피(apparent molar volume)는 다음과 같이 정의한다.

$$\phi_v = \frac{V_{solution} - V_{solvent}}{n(\text{moles of solute})} = \frac{V - \overline{V}^{*}_{1,m}\, n_1}{n_2}$$

$$\begin{cases} n_1 : \textit{mole} \text{ of solvent} \\ n_2 : \textit{mole} \text{ of solute} \end{cases}$$

- 이는 용질을 넣어줄 때 바뀌는 몰당 부피변화를 의미한다.

Reproduced from :
Partial Molar volume Pchem.
Lab manual, Colby college

이론적 배경

- 분몰랄 부피(partial molar volume)와 겉보기 몰랄 부피(apparent molar volume)의 정의 및 물리적 이해

- 우리가 측정할 수 있는 실험값과 이로부터 분몰랄 부피(partial molar volume)를 추정하는 법

이론적 배경

- **우리가 실험에서 측정할 수 있는 것과 측정하지 못하는 것을 구분해야 한다.**

실험으로 직접 결정이 가능한 값

부피

밀도

$$\frac{\partial V(n)^*}{\partial n}$$

무게

농도

ϕ_v ; 겉보기 몰당 부피

실험으로 측정 불가능한 값

$$\frac{\partial \phi_v}{\partial n_i}$$

$$\frac{\partial V}{\partial n_i}$$

이론적 배경

- **우리의 목적은**

$\bar{V}_{1,m}$: partial molar volume

$\bar{V}_{2,m}$: partial molar volume

- **Partial molar volume을 우리가 측정할 수 있는 실험값,**
  밀도, 농도, 겉보기 몰랄 부피 등으로 나타내기

이론적 배경

- Apparent molar volume의 정의로부터 시작하며, 적당히 정리하면

$$V = \phi_v n_2 + V_{1,m}^{*} n_1 \longleftrightarrow \phi_v = \frac{V - \bar{V}_{1,m}^{*} n_1}{n_2}$$

$$\frac{\partial V}{\partial n_2} = \frac{\partial(\phi_v n_2 + V_{1,m}^{*} n_1)}{\partial n_2}$$

$$\bar{V}_{2,m} = \phi_v + n_2 \frac{\partial \phi_v}{\partial n_2}$$

- 다음의 식을 얻는다.

$$\frac{n_2}{n_2} = \frac{\frac{n_2}{w(sol)}}{\frac{n_2}{w(sol)}} = \frac{m}{m}$$

$$\downarrow$$

$$\boxed{\bar{V}_{2,m} = \phi_v + m \frac{\partial \phi_v}{\partial m}}$$

이론적 배경

- 이번엔 다음 식으로부터 시작하자.

$$V = \bar{V}_{1,m} n_1 + \bar{V}_{2,m} n_2$$

- 일련의 수식 정리를 통해서

$$\bar{V}_{1,m} = \frac{V - \bar{V}_{2,m} n_2}{n_1} \xleftarrow{\text{대입}} \begin{cases} \bar{V}_{2,m} = \phi_v + n_2 \dfrac{\partial \phi_v}{\partial n_2} \\ V = \phi_v n_2 + V_{1,m}{}^{*} n_1 \end{cases}$$

$$\bar{V}_{1,m} = \frac{1}{n_1}\left(\bar{V}^{*}_{1,m} n_1 + \phi_v n_2 - \phi_v n_2 - n_2^2 \frac{\partial \phi_v}{\partial n_2} \right)$$

$$\bar{V}_{1,m} = \frac{1}{n_1}\left(\bar{V}^{*}_{1,m} n_1 - n_2^2 \frac{\partial \phi_v}{\partial n_2} \right) \longleftrightarrow \boxed{\bar{V}_{1,m} = \bar{V}^{*}_{1,m} - \frac{m^2}{55.51_{[mol/kg]}} \frac{\partial \phi_v}{\partial m}}$$

*물의 몰랄농도 = 55.51[mol/Kg]

이론적 배경

$$\bar{V}_{2,m} = \phi_v + m\frac{\partial \phi_v}{\partial m}$$

$$\bar{V}_{1,m} = \bar{V}^*_{1,m} - \frac{m^2}{55.51_{[mol/kg]}}\frac{\partial \phi_v}{\partial m}$$

- 다음 두 식들에 포함된 하나의 텀만 해결하면, 실험값을 대입하여 partial molar volume을 결정할 수 있게 한다.
- 우리가 실험에서 측정해야 할 값 : **몰랄농도(용액 무게), 밀도(용액 부피)**
- 해결해야 할 하나의 텀, $\frac{\partial \phi_v}{\partial m}$

cf.)

$$\phi_v = \frac{1}{n_2}\left(\frac{n_1M_1 + n_2M_2}{\rho} - \bar{V}_{1,m}^{\ *} n_1\right) = \frac{1}{n_2}\left(\frac{n_1M_1 + n_2M_2}{\rho} - \frac{1000_{[g]}}{\rho^*_1}\right)$$

$$\text{Note)} \quad \begin{cases} V = (n_1M_1 + n_2M_2)/\rho \\ \rho_1^* = M_1/V^*_{1,m} \end{cases}$$

이론적 배경

$$\frac{\partial \phi_v}{\partial m}$$

- 위에 텀을 구하기 위해서는 다양한 농도에서 apparent molar volume을 측정하고, 이를 통계적으로 처리해야 한다.

- **요약하면, 다양한 농도에서 용액의 무게와 부피를 측정하면 된다.**

이론적 배경

$$\frac{\partial \phi_v}{\partial m} \qquad \phi_v(m) = s * m^n \quad n \in \mathbb{N}$$

- tangent line(?), slope(?)를 나타내는 것은 확실한데 (. . .)

- 원함수의 농도 의존성, $\sim m^n$을 모르니 어떤 회귀방법이 맞다고 할 수 없다.

Which one is correct?

Fig. linear Regression

Fig. polynormial Regression

…or a logarithmic regression?

이론적 배경

- 아래 그래프로부터 전해질인 NaCl이 녹아들어간 용액의 apparent molar volume은 적어도 선형함수가 아니란 걸 알 수 있다.

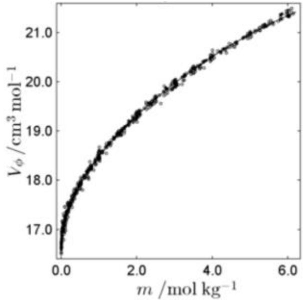


Fig. NaCl(aq)의 몰랄 농도에 따른
몰당 겉보기 부피(25°C)

Reproduced from :
J. Chem. Eng. Data 2015, 60, 7, 2090−2097
(supporting information)

이론적 배경

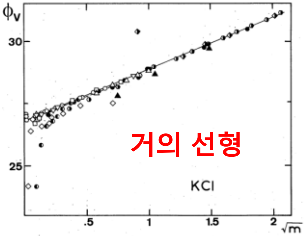


FIG. 1. Variation of the apparent molal volume of KCl with the square root of the molality (○ DUNN, 1968*; ◇ KAMINSKY, 1957*; ● WIRTH, 1937; ◑ *International Critical Tables*, 1928; ◆ GIBSON, 1935*; △ MILLERO *et al.*, 1977b; ○ SPEDDING *et al.*, 1966; □ MAC INNES and DAYHOFF, 1952*; ● JONES and TALLEY, 1933a*; ◐ JONES and TALLEY, 1933b*; ▲ LANMAN and MAIR, 1934*; ▽ GEFFCKEN and PRICE, 1934*). The dashed line is the Debye-Hückel limiting law.

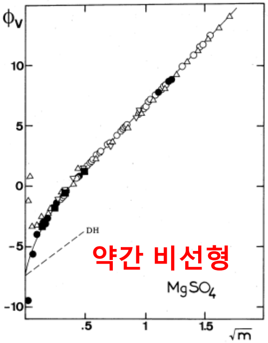


FIG. 4. Variation of the apparent molal volume of $MgSO_4$ with the square root of the molality. (○ LO SURDO *et al.*, 1982; △ *International Critical Tables*, 1928*; ▲ KAMINSKY, 1957*; ■ CHEN *et al.*, 1977; ▽ MILLERO *et al.*, 1977b; ● CHEN *et al.*, 1980). D-H = Debye-Hückel limiting law.

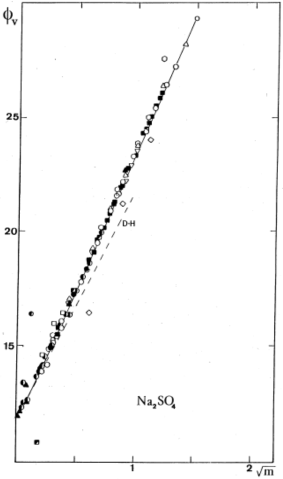


FIG. 2. Variation of the apparent molal volume of Na_2SO_4 with the square root of the molality. (○ *International Critical Tables*, 1928*; □ FABUSS *et al.*, 1968*; ◪ KOROSI and FABUSS, 1968*; △ PEARCE and ECKSTROM, 1937*; ○ ISONO, 1984*; ● CHEN *et al.*, 1977; △ DUNN, 1966*; ■ LO SURDO *et al.*, 1982; ◐ CHEN *et al.*, 1980; ▽ MILLERO *et al.*, 1977b). D-H = Debye-Hückel limiting law.

강한 전해질들이 물에 녹으면
ϕ_v versus $\sqrt{m}$ 일 때 선형성을 보이게 된다.

Reproduced from :
Geochimica et Cosmochimica Acta
Volume 53, Issue 6, June 1989, Pages 1177-1188

이론적 배경

- 이런 선형성은 Debye-Huckel limiting law로부터 설명될 수 있으나*

$$\phi_v = \phi_v^{\ 0} + S^*_{\ v} m^{1/2}$$; P. Resonfeld(1931)

derived by extrapolation at zero

Slope ; $kw^{3/2}$ derived from $\log \gamma_{\pm}$

- 어려워서 생략하겠습니다.

- 하지만 중요한 점은 $\sqrt{m}$에 선형적으로 비례한다는 것이다.

$$\phi_v \quad versus \quad m \quad : \ nonlinear\ ftn.$$

$$\phi_v \quad versus \quad \sqrt{m} \quad : \ linear\ ftn.$$

*Further Reading : American Journal of Science, Vol. 276, February, 1976, P.97-204

이론적 배경

Nonlinear ftn.

Linear ftn.

Chain rule

$$\frac{\partial \phi_v}{\partial m} = \frac{1}{2\sqrt{m}}\frac{\partial \phi_v}{\partial \sqrt{m}}$$

$$\boxed{\bar{V}_{1,m} = \bar{V}^*_{1,m} - \frac{m^2}{55.51_{[mol/kg]}}\frac{\partial \phi_v}{\partial m}} \longrightarrow \boxed{\bar{V}_{1,m} = \bar{V}^*_{1,m} - \frac{m^{3/2}}{2*55.51_{[mol/kg]}}\frac{\partial \phi_v}{\partial \sqrt{m}}}$$

Polynomial Regression

Linear Regression

$$\frac{\partial \phi_v}{\partial m} = \frac{1}{2\sqrt{m}}\frac{\partial \phi_v}{\partial \sqrt{m}}$$

$$\boxed{\bar{V}_{2,m} = \phi_v + m\frac{\partial \phi_v}{\partial m}} \longrightarrow \boxed{\bar{V}_{2,m} = \phi_v + \frac{\sqrt{m}}{2}\frac{\partial \phi_v}{\partial \sqrt{m}}}$$

Table of Contents

장치 및 시약

- 항온조 ; 온도유지
- mg-scale 화학저울
- 마개가 달린 25mL 플라스크(or pycnometer)
- 100mL 비커
- 일회용 파스퇴르 피펫
- Kimwipe(or 크리넥 티슈)
- 고순도 염화 나트륨 수용액 (4wt%, 8wt%, 12wt%)

Table of Contents

실험방법 및 자료 처리

1) 깨끗하게 씻겨진 플라스크의 무게를 측정한다. 헷갈리지 않게 플라스크에 각각 번호 표시를 하면 좋다.

2) 플라스크의 무게를 측정하기 전에 전자저울의 영점조절버튼을 눌러 영점을 맞춰준다.

3) 1번 플라스크의 무게를 측정해 기록한다.

4) 다시 영점조절을 한 후, 나머지 2번과 3번 플라스크의 무게도 같은 과정으로 측정해 기록한다.

5) 1,2,3번 플라스크에 증류수 25mL를 각각 채워준다. 플라스크에 있는 표시선까지 채워주면 된다.

6) 항온기의 온도가 20도가 아니므로 'MODE'버튼을 눌러 20도로 세팅한 후, 작동버튼을 눌러 20도가 될 때까지 기다린다.

7) 항온기의 온도가 20도가 되었을 때 항온기의 뚜껑을 열어 증류수를 넣은 세 개의 플라스크를 넣고 뚜껑을 닫아준다.

8) 플라스크의 온도가 20도에서 평형이 될 때까지 10분~14분간 기다려준다.

실험방법 및 자료 처리

9) 항온기가 돌아가는 동안 NaCl 수용액을 제작한다. (4wt% , 8wt%, 12wt%) 예를 들어 4wt% NaCl 수용액은 비커에 증류수 24g과 NaCl 1g을 넣고 잘 저어주면 된다.

10) 시간이 충분히 지난 후에 항온기에서 플라스크들을 꺼내 표면에 묻은 물을 깨끗하게 닦아준다. 그리고 항온기는 더이상 사용하지 않으므로 전원을 꺼준다.

11) 처음 빈 플라스크의 무게를 잰 것과 똑같은 과정으로 증류수를 넣은 세 개의 플라스크의 무게를 측정해 기록한다.

12) 측정이 끝난 후 플라스크 안에 든 증류수를 모두 빼낸다.

13) 빈 플라스크를 잘 털어준 다음, 비커에 만들어 둔 NaCl 수용액 세 가지를 각각 플라스크에 옮긴다. 예를 들어 1번 플라스크에는 4wt% 수용액을, 2번 플라스크에는 8wt% 수용액, 3번 플라스크에는 12wt% 수용액을 넣는다.

14) 증류수를 넣은 플라스크의 무게를 잰 것과 똑같은 과정으로 수용액을 넣은 플라스크의 무게를 각각 측정해 기록한다.

15) 측정 후 기록한 값들을 실험 이론에서 다룬 공식들에 대입하여 우리가 구하고자 하는 값들을 계산하면 된다.

실험방법 및 자료 처리

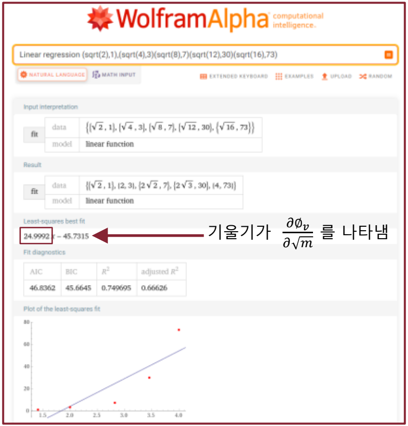
- 실험 결과 처리 방법은 다음과 같다.
  - 플라스크 속 물의 무게를 계산하고, 물의 밀도가 1g/mL인 점을 이용하여 플라스크의 부피를 구한다.
  - 각 NaCl 용액의 무게를 측정하였으므로, 이를 해당 플라스크의 부피로 나누어 각 용액의 밀도를 구한다.
  - 아래 $\emptyset_v$ 식을 이용하여 각 농도별 $\emptyset_v$를 구한다. 물의 $\bar{V}^*_{1,m}$은 18mL/mol 이다
  - 각 농도별 $\emptyset_v$를 $\sqrt{m}$에 대해서 나타내고 선형 회귀를 통해 기울기를 구한다.
  - 선형 회귀는 excel이나 wolframalpha 등에서 쉽게 수행할 수 있다.
  - 기울기는 $\frac{\partial\emptyset_v}{\partial\sqrt{m}}$에 해당한다.
  - 각 값들을 $\bar{V}_{1,m}$, $\bar{V}_{2,m}$ 식에 대입한다.

$$\phi_v = \frac{1}{n_2}\left(\frac{n_1M_1 + n_2M_2}{\rho} - \frac{1000_{[g]}}{\rho^*_1}\right)$$

$$\boxed{\bar{V}_{1,m} = \bar{V}^*_{1,m} - \frac{m^{3/2}}{2*55.51_{[mol/kg]}}\frac{d\phi_v}{d\sqrt{m}}}\quad\boxed{\bar{V}_{2,m} = \phi_v + \frac{\sqrt{m}}{2}\frac{d\phi_v}{d\sqrt{m}}}$$

실험방법 및 자료 처리

- Linear Regression in WolframAlpha



$\sqrt{m}$	$\emptyset_v$
$\sqrt{2}$	1
$\sqrt{4}$	3
$\sqrt{8}$	7
$\sqrt{12}$	30
$\sqrt{16}$	73

Code : Linear regression (sqrt(2),1),(sqrt(4),3)(sqrt(8),7)(sqrt(12),30)(sqrt(16),73)

Table of Contents

참고문헌

- *물리화학실험, 분몰랄부피 참고자료*
- *Colby college, Partial Molar volume Pchem. Lab manual*
- *J. Chem. Eng. Data 2015, 60, 7, 2090–2097(supporting information)*
- *Geochimica et Cosmochimica Acta Volume 53, Issue 6, June 1989, Pages 1177-1188*
- *American Journal of Science, Vol. 276, February, 1976, P.97-204*
- *D. P. Shoemaker, C. W. Garland, and J. W. Nibler, "Experiments in Physical Chemistry," 5th ed., pp. 187-194, McGraw-Hill, Singapore (1989).*