

Príklad: Pozrime sa na to, do akej miery sa dve rôzne kvapalné zmesi správajú ako ideálne roztoky pre ktoré platí Raoultov zákon. Dané kvapaliny majú premenlivú koncentráciou dvoch zložiek: 1. toluén a acetón a 2. etylacetát a acetón. Našou úlohou bude posúdiť, či pre uvedené roztoky platí Raoultov zákon a určiť ktorá z dvoch zmesí má bližšie k ideálnemu roztoku.

Teória:

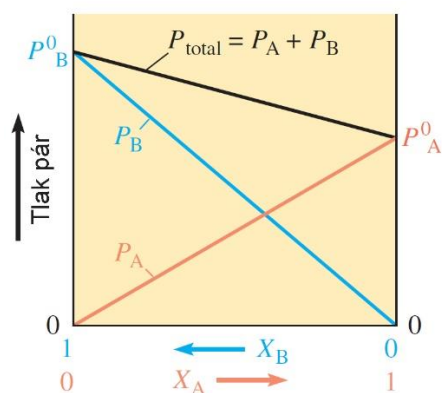
Raoultov zákon hovorí, že v ideálnej zmesi kvapalín je celkový tlak pár (p) súčtom tlakov jednotlivých zložiek,

$$p = \sum_i p_i = \sum_i x_i p_i^*$$

kde p_i je tlak pár zložky i , x_i je molárny zlomok zložky i v kvapalnej fáze a p_i^* je tlak pár čistej zložky i . Pre binárnu zmes platí:

$$p = x_A p_A^* + x_B p_B^*$$

Táto teória funguje dobre, ak je miera interakcií medzi molekulami tej istej látky podobná ako miera interakcií medzi molekulami rôznych látok. Takéto zmesi tvoria ideálne roztoky. Vo všeobecnosti možno znázorniť tlak pár pre binárnu zmes prchavých látok tvoriacich ideálny roztok v závislosti od pomeru ich koncentrácií nasledovne.



Z grafu vidno, že zložka B je prchavejšia ako látka A, lebo s jej narastajúcim podielom sa zvyšuje celkový tlak pár zmesi nad kvapalinou. V kontexte Raoultovho zákona, je však dôležitá lineárna závislosť tlaku pár od koncentrácie (X_A , X_B), ktorú demonštrujú tri priamky vynesené v grafe a ktorá platí nie len pre jednotlivé zložky (P_A , P_B) ale pre ich súčet (P_{total}).

Experiment:

Aby sme mohli zistiť, či sa daná zmes správa v súlade s Raoultovým zákonom, musíme zvoliť spôsob, ako kvantifikovať tlak pár jednotlivých zložiek. Jednou z možností je umiestnenie súboru kvapalných zmesí do uzavretých kyviek a meranie absorbancie v plynnej fáze tesne nad roztokom využitím princípu Lambert-Beerovho zákona. Síce nemerame priamo parciálny tlak pár jednotlivých zložiek ale absorbanciu, ktorá je kvantitatívnym ukazovateľom koncentrácie jednotlivých zložiek. Ide o spektrofotometrické meranie, ktorého princíp je založený na skutočnosti, že chemické individuá vo vzorke, ktoré chceme kvantifikovať,

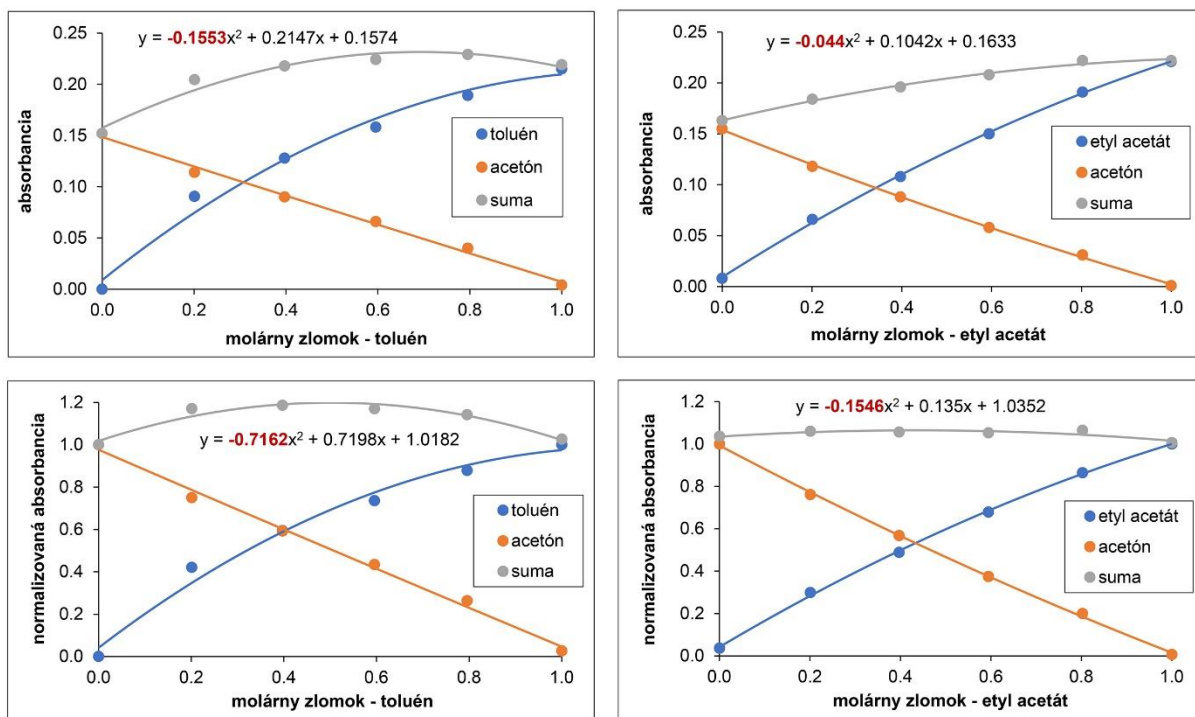
spôsobujú absorpciu pri známych vlnových dĺžkach. Miera absorpcie žiarenia vzorkou v spektrofotometri je vyjadrená absorbanciou, ktorá je podľa Lambert-Beerovho lineárne proporcionálna koncentrácii absorbujúcich zložiek. Na základe tohto princípu určíme do akej miery platí Raoultov zákon pre hodnotené zmesi daných látok.

Prvý krok spočíva v meraní absorbancie v rámci vybraných vlnových dĺžok vo vzorkách pár nad kvapalinou rôzne koncentrovaných binárnych kvapalných zmesí: 1. toluén + acetón a 2. etylacetát + acetón. Pripravíme si roztoky s nasledovnými molárnymi zlomkami toluénu, resp. etylacetátu v acetóne: 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 a 1,0. Meriame absorbanciu v uzavretej kyvete v rovnakej výške nad kvapalným roztokom po uplynutí 15 sekúnd od umiestnenia vzorky s kyvetou do spektrofotometra. Ako pozadie sa zmeria absorbancia prázdnej kyvety.

Súčasný UV-Vis spektrofotometre bežne poskytnú hodnoty absorbancie pre širší interval vlnových dĺžok. V našom prípade 190 až 400 nm, čo znamená, že pri hustote spektrálneho snímání 0,5 nm získame pre 1 meranie 420 hodnôt. Takémuto výstupu z merania hovoríme jednoducho spektrum. My však v rámci nášho experimentu budeme vyhodnocovať absorbanciu zaznamenanú (iba) v rámci troch vlnových dĺžok, ktoré sú charakteristické pre tri látky ktoré chceme kvantifikovať: 209 nm (etyl acetát), 258 nm (toluén) a 278 nm (acetón).

Meranie môžeme vyhodnotiť v Exceli. Grafické znázornenie absorbancií charakteristických pre jednotlivé zložky v závislosti od zmeny ich koncentrácie v kvapalnej fáze nám napovie do akej miery sa dve hodnotené zmesi líšia od ideálnych roztokov. Podobne ako na grafe, znázorňujúcim lineárnu závislosť tlaku pár od koncentrácie pre dvojzložkovú zmes ideálneho roztoku prezentovaného vyššie, aj teraz budeme mať tri súbory dát, jednak pre každú z dvoch zložiek a tretiu pre ich súčet. Keď vynesieme dáta do grafu v Exceli a následne klikneme na zobrazené body, stlačíme pravé tlačidlo myši a z kontextového menu zvolíme možnosť pridať trendovú spojnicu. Spomedzi možností zvolíme polynomický tvar spojnice, pričom pôjde o polynóm druhého stupňa, resp. druhého rádu, čo znamená, že po geometrickej bude tvar krivky definovať kvadratická rovnica. V prípade bodov vyjadrujúcich súčet absorbancií zvolíme možnosť, aby sa v grafe rovnica zobrazila. Zatiaľ čo v prípade zmesi toluén – acetón má mať rovnica tvar $y = -0,1553x^2 + 0,2147x + 0,1574$, pri zmesi etyl acetát – acetón je to $y = -0,044x^2 + 0,1042x + 0,1633$. Pre posúdenie, ktorá z dvoch zmesí má bližšie k ideálnemu roztoku je dôležitá absolútna hodnota prvého člena polynómu, alebo inak povedané hodnota ktorou sa násobí x^2 , čiže v našom prípade porovnávame **0,1553** a **0,044**. Čím je hodnota vyššia, tým väčšie je “zakrivenie” trendovej čiary. Z uvedeného vyplýva, že bližšie k ideálnemu roztoku má zmes etyl acetátu a acetónu, lebo $0,1553 > 0,044$. V tomto konkrétnom prípade by sme aj bez zobrazenia konkrétnej kvadratickej rovnice vedeli určiť, že zmes toluén – acetón sa (v porovnaní s etyl acetát – acetón) viac líši od ideálneho roztoku, a to na základe viditeľne výraznejšieho zakrivenia trendovej spojnice.

Dôvodom prečo má zmes etyl acetát – acetón bližšie k ideálnemu roztoku súvisí so štruktúrou prítomných látok. Etyl acetát aj acetón obsahujú karbonylovú skupinu, čo podporuje jak interakcie medzi molekulami tej istej látky ako aj medzi molekulami etyl acetátu a acetónu navzájom. Na druhej strane štruktúra toluénu a acetónu sú navzájom viac odlišné. Väzby v acetóne sú prevažne polárne na rozdiel od toluénu, ktorý je tvorený nepolárnymi, resp. slabo polárnymi väzbami. Možno teda predpokladať, že v zmesi toluén acetón bude väčšia príťažlivosť medzi molekulami tej istej látky ako medzi toluénom a acetónom.



V ľavej časti sú znázornené dáta pre zmes toluén – acetón a vpravo pre etyl acetát – acetón. Na grafoch v dolnej časti sú hodnoty absobancie normalizované. Znamená to, že absorbancia čistej zložky sa rovná 1 a ostatné hodnoty sú vyjadrené relatívne (pomerne) k tejto hodnote. Dôvodom takejto úpravy je, že intenzita absorpcie žiarenia rôznych zložiek roztokov je variabilná. Bežne pozorujeme, že aj pri rovnakej koncentrácii uvažovaných látok v roztoku nie je ich absorbancia rovnaká a zároveň škála absobancií je premenlivá pri porovnaní hodnôt pre jednotlivé zložky. Skrátka absorpčný koeficient je často špecifický pre určitú chemickú zložku. V našom prípade však pri porovnaní oboch dvojíc grafov vychádza, že trendová spojnica dát pre zmes toluén – acetón vykazuje výraznejšie zakrivenie, ako je tomu v prípade etyl acetát – acetón.

--

Metodická poznámka: Keďže sa spektrá acetónu a toluénu prekrývajú, je potrebné od absorbancie toluénu odpočítať acetón. Zmeriame absorbanciu pri 278 a 258 nm pre spektrum čistého acetónu (označme ich A_{278}^* a A_{258}^*). Následne zmeriame absorbanciu pri 278 nm v zmesi (A_{278}). Absorbanciu pripadajúcu na toluén v zmesi vypočítame pomocou vzťahu:

$$A_{\text{toluene}} = A_{258} - A_{258, \text{acetone}} = A_{258} - \frac{A_{278}}{A_{278}^*} \times A_{258}^*$$

Predpokladáme, že absorbancia je úmerná parciálnemu tlaku toluénu (alebo akejkolvek inej zložky v zmesi) vo vzorke, takže platí, že $p_i = A_i$.