

부분 몰 부피 측정

1. 이론

대부분의 열역학 변수들은 두 가지 종류로 구분된다. 하나는 양에 의존하는 시강성질(extensive properties)이며 다른 하나는 양에 의존하지 않는 시강성질(intensive properties)이다. 대표적인 시강성질로는 밀도, 온도, 압력 등을 들 수 있으며 자유 에너지에 대한 부분 몰 성질인 화학 퍼텐셜(chemical potential) 역시 중요한 시강성질이다. 동일한 종류의 시강성질과 시강성질 사이에는 (예를 들어 부피와 부분 몰 부피) 다음과 같은 식이 성립한다.

$$\sum_i n_i \bar{Q}_i = Q \quad (1)$$

여기서, \bar{Q}_i 는 부분 몰 성질이며 n_i 는 몰수 Q 는 시강성질을 나타낸다. 그러므로 부분 몰 성질을 측정함으로써 계 전체가 갖고 있는 물성을 계산 할 수 있다.

2. 방법

위의 식을 이용하여 1kg(55.51몰)의 물에 m 몰의 용질이 녹아 있는 용액의 부분 몰 부피를 통해 총 부피를 계산한다면

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 = 55.51 \bar{V}_1 + m \bar{V}_2 \quad (2)$$

위의 식이 성립한다. 이때 순수한 물의 25°C에서의 몰 부피(= 18.069 cm³/mol)를 \tilde{V}_1^0 라 하면 다음과 같이 용질의 겉보기 몰 부피(apparent molar volume), ϕ ,를 다음 식으로 정의 할 수 있다.

$$V = n_1 \tilde{V}_1^0 + n_2 \phi = 55.51 \tilde{V}_1^0 + m \phi \quad (3)$$

위의 식에서

$$V = \frac{1000 + mM_2}{d} \quad (4)$$

$$n_1 \tilde{V}_1^0 = \frac{1000}{d_0} \quad (5)$$

으로 각각 정의 된다. 여기서, d 는 용액의 밀도이며 d_0 는 순수 용매의 밀도이다. M_2 는 용질의 분자량이다. (4)식과 (5)식을 (3)에 대입하여 정리하면

$$\phi = \frac{1}{d} \left(M_2 - \frac{1000}{m} \frac{d - d_0}{d_0} \right) = \frac{1}{d} \left(M_2 - \frac{1000}{m} \frac{W - W_0}{W_0 - W_e} \right) \quad (6)$$

위의 식으로 나타낼 수 있다. 여기서 W 는 비중병의 무게를 나타내며 하첨자 0는 순수한 물을 넣었을 경우이며 하첨자 e는 비었을 경우를 표시한다.

희석 용액에서 Debye-Huckel 이론을 적용하면 부분 몰 부피는 다음 식들로 표현된다.

$$\bar{V}_2 = \phi + \frac{m}{2\sqrt{m}} \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} = \phi + \frac{\sqrt{m}}{2} \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} = \phi^0 + \frac{3\sqrt{m}}{2} \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} \quad (7)$$

$$\bar{V}_1 = \tilde{V}_1^0 - \frac{m}{55.51} \left(\frac{\sqrt{m}}{2} \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} \right) \quad (8)$$

여기서 ϕ^0 는 겉보기 몰 부피를 농도가 0인 곳으로 외삽했을 경우 값이다.

(7)식과 (8)식을 이용하여 ϕ 과 \sqrt{m} 을 플롯하여 가장 직선의 변화를 나타내도록 fitting하여 기울기에서 $d\phi/d\sqrt{m}$ 를 구할 수 있으며 ϕ^0 와 각각의 부분 몰 부피를 계산 할 수 있다.

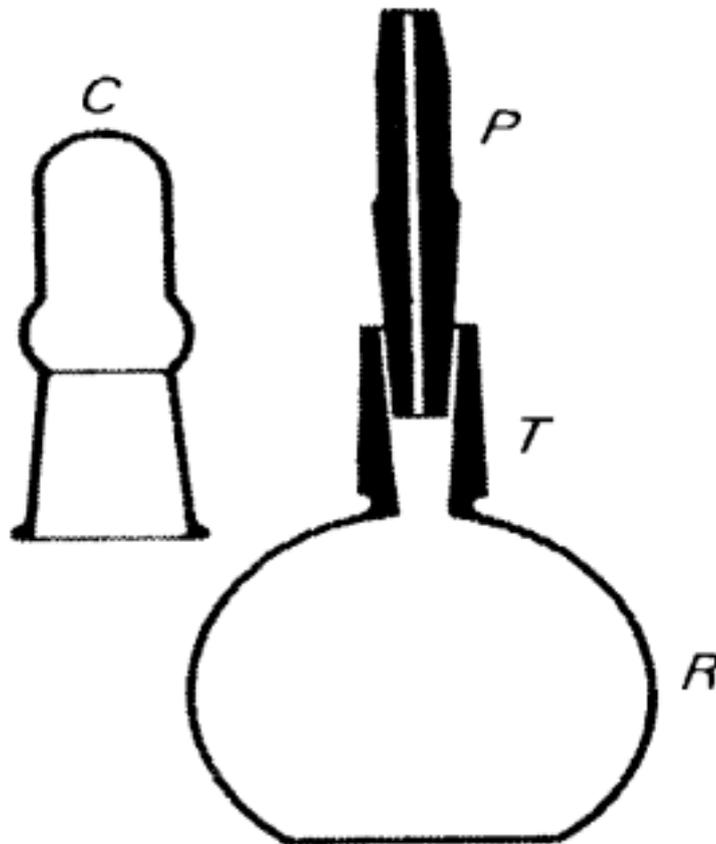




그림 1. 비중병(pycnometer)

3. 실험

- (1) 3M 농도의 NaCl 수용액 200mL를 만든다.
- (2) 피펫으로 100mL를 취하여 메스 플라스크에 넣은 후 물을 넣어 희석용액 200mL를 만든다.
- (3) 위와 같은 방법으로 차례 차례 초기 농도의 1/2, 1/4, 1/8, 1/16의 농도를 갖는 용액을 만든다.
- (4) 그림 1과 같은 비중병(pycnometer)을 아세톤을 이용하여 깨끗이 세척한 뒤 완전히 건조시킨다.
- (5) 빈 비중병의 무게를 달아 W_0 를 측정하여 기록한다.
- (6) 증류수를 각 비중병에 담아 무게를 측정하여 W_0 를 기록한다.
- (7) 비중병을 비우고 완전히 건조시킨 후 준비된 용액을 넣어 무게, W ,를 측정한다.
- (8) 비중병이 없을 경우 그림 2와 같은 Cassia volumetric flask를 이용한다.
- (9) (6)식을 이용하여 겉보기 몰 부피를 계산한다.
- (10) 농도에 따른 겉보기 몰 부피를 위에서 언급된 방법으로 fitting하여 직선을 얻는다.
- (11) 직선의 기울기와 절편으로 부분 몰 부피와 겉보기 몰 부피를 계산한다.
- (12) 시료를 바꿔 위 과정의 과정을 반복한다.

4. 참고 문헌

- G. N. Lewis and M. Randall (revised by K. S. Pitzer and L. Brewer), "Thermodynamics", 2nd ed., McGraw-Hill, New York (1961)
- D. P. Showmaker, C. W. Garland, J. W. Nibler, "Experiments in Physical Chemistry",

5th ed., McGraw-Hill, New York (1989)

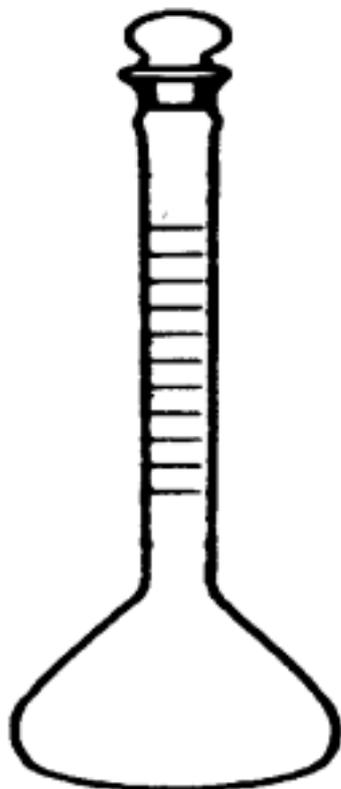


그림 2. Cassia volumetric flask