

Objemové vzťahy v binárnych roztokoch neelektrolytov

L. KOUDELKA

*Výskumný ústav pre petrochémiu,
Nováky*

Navrhuje sa postup pre výpočet parciálnych molárnych objemov zložiek a stredného molárneho objemu binárnej zmesi neelektrolytov na základe objemových vlastností čistých látok. Uvádzajú sa nové vzťahy medzi parciálnymi molárnymi objemami zložiek a ich molárnym objemom v čistom stave. Podstata výpočtu vychádza z molekulovej teórie kvapalín.

Pre štúdium objemových vzťahov v zmesiach neelektrolytov majú prvoradá dôležitosť parciálne molárne objemy zložiek. Molárny objem zmesi o danom zložení je určený známym vzťahom:

$$V = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2. \quad (1)$$

V ideálnom roztoku sa parciálne molárne objemy zložiek rovnajú ich molárnym objemom v čistom stave. Pre stredný molárny objem ideálnej zmesi platí:

$$V_{\text{id}} = x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0. \quad (2)$$

Parciálny molárny objem zložky v jej nekonečne zriedenom roztoku je vo všeobecnom prípade odlišný od molárneho objemu tejto zložky v čistom stave. Parciálny molárny objem druhej zložky, ktorej molárny zlomok sa blíži jednotke, rovná sa molárnemu objemu čistej zložky.

Pre x_1 blízke nule teda je:

$$\begin{aligned} \bar{V}_{1z} &\cong V_1^0, \\ \bar{V}_2 &= V_2^0. \end{aligned} \quad (3)$$

Pre x_2 blízke nule je:

$$\begin{aligned} V_1 &= V_1^0, \\ \bar{V}_{2z} &\cong V_2^0. \end{aligned} \quad (4)$$

Pri malých koncentráciách možno molárny objem roztoku s uspokojivou presnosťou vypočítať zo vzťahu

$$V = x_1 \bar{V}_{1z} + x_2 V_2^0 \quad (x_1 \ll 1) \quad (5a)$$

alebo

$$V = x_1 V_1^0 + x_2 \bar{V}_{2z} \quad (x_2 \ll 1). \quad (5b)$$

Parciálny molárny objem zložky v nekonečnom zriedení, ako uvedieme ďalej, má však značný význam aj pre charakteristiku objemových vzťahov v roztoku v celom rozsahu koncentrácií.

a) Zriedené roztoky

V jednom móle čistej kvapaliny o objeme V_i^0 pripadá na jednu molekulu priemerný objem:

$$V_1^0 = \frac{V_i^0}{N}. \quad (6)$$

Tvar priestoru, ktorý zaujíma molekula, je nepravidelný a závisí od chemickej štruktúry molekúl a od fyzikálnej štruktúry roztoku. Možno ho však približne nahradiť priestorom guľového tvaru, ktorého priemer je:

$$l_{ii} = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3V_i^0}{4\pi N}} \doteq 1,47 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{V_i^0}. \quad (7)$$

Obdobne možno parciálnemu molárnemu objemu látky v nekonečnom zriedení pripísať priemerný molekulový objem \bar{V}_{iz} a zodpovedajúci priemer guľovej bunky:

$$l_{iz} \doteq 1,47 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{\bar{V}_{iz}} \quad (8)$$

Za predpokladu, že hraničné plochy buniek sa navzájom dotýkajú, hodnota l_{ii} v prípade čistej látky je zároveň vzdialenosťou medzi stredmi týchto buniek. Ak sú však molekuly látky 1 v silne zriedenom roztoku v látke 2, obklopené sú množstvom molekúl 2 a vzdialenosť stredy guľovej bunky molekuly 1 od stredy dotýkajúcej sa bunky molekuly 2 bude:

$$l_{12}^0 = 1,47 \cdot 10^{-8} \frac{1}{2} (\sqrt[3]{\bar{V}_{1z}} + \sqrt[3]{\bar{V}_2^0}) = \frac{l_{2z} + l_{1z}}{2}. \quad (9a)$$

Naopak, v zriedenom roztoku látky 2 v látke 1:

$$l_{21}^0 = 1,47 \cdot 10^{-8} \frac{1}{2} (\sqrt[3]{\bar{V}_1^0} + \sqrt[3]{\bar{V}_{2z}}) = \frac{l_{11} + l_{2z}}{2}. \quad (9b)$$

Rozbor sa urobil na základe údajov o závislosti mernej hmotnosti binárnych zmesí neelektrolytov od ich zloženia [1—5]. Z nich sa vypočítali hodnoty V_1^0 a V_2^0 a pomocou grafickej alebo numerickej derivácie hodnoty \bar{V}_{1z} a \bar{V}_{2z} pre 213 binárnych roztokov. Zmesi sa vyberali tak, aby ich zložky boli z chemického hľadiska najrôznejšieho druhu. Tvorilo ich viac než 50 látok, t. j. alkoholy, kyseliny, étery, estery, ketóny, chlórované uhľovodíky, uhľovodíky, heterocyklické látky, amíny, amidy, voda a i. Teplota vyhodnocovaných zmesí sa pohybovala v rozmedzí 0—30 °C, vo väčšine prípadov bola 20—25 °C.

Vypočítané hodnoty \bar{V}_{iz} neboli presnými hodnotami parciálnych molárnych objemov pri nekonečnom zriedení, keďže údaje o mernej hmotnosti roztokov pri extrémnej koncentrácii jednej zložky sú pomerne vzácne. Získali sa vy-

hodnotením údajov o vlastnostiach čistých látok a roztokov asi od 1 do 10 molárnych %. Vo väčšine prípadov je v tomto rozsahu rovnica (5) platná s dostatočnou presnosťou.

Ak sa skúmané binárne zmesi vyhodnotili z hľadiska vyjadreného rovnicami (6) až (9), ukázalo sa, že v 80 % prípadov platí s relatívnou chybou menšou než 1 % rovnosť

$$l_{12}^0 = l_{21}^0 \quad (10)$$

To značí, že vzdialenosť stredov buniek 1 a 2 je rovnaká bez ohľadu na to, či je látka 1 v silne zriedenom roztoku v látke 2 alebo naopak. Najväčší počet odchýlok od rovnice (10) sa pozoroval pri roztokoch vody, kyseliny octovej a dusíkatých zlúčenín.

V tab. 1 je zoznam dôležitejších látok, ktoré sa pre vyhodnotenie zvolili, spolu s počtom vyhodnotených binárnych zmesí a počtom prípadov vyhovujúcich rovnici (10) s chybou menšou než 1 %.

Ak do rovnice (10) dosadíme z rovníc (9ab), dostávame nový empirický vzťah medzi parciálnymi molárnymi objemami látok v silne zriedenom roztoku a ich molárnymi objemami v čistom stave:

$$\sqrt[3]{V_1^0} - \sqrt[3]{V_{1z}} = \sqrt[3]{V_2^0} - \sqrt[3]{V_{2z}}. \quad (11)$$

b) Roztoky o ľubovoľnom zložení

Vychádzajúc z platnosti rovnice (10), resp. (11), všimnime si, ako sa mení vzdialenosť medzi stredmi buniek 1 a 2 so zmenou zloženia roztoku. Parciálnemu molárnemu objemu zložky i o mólovom zlomku x_i možno opäť prisúdiť priemerný molekulový objem a zodpovedajúci priemer guľovej bunky:

$$l_i = 1,47 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{V_i}. \quad (12)$$

Vzdialenosť stredov buniek 1 a 2 je v tomto prípade daná vzťahom

$$l_{12} = 1,47 \cdot 10^{-8} \frac{1}{2} (\sqrt[3]{V_1} + \sqrt[3]{V_2}) = \frac{l_1 + l_2}{2}. \quad (13)$$

Takto sa pri mólovom zlomku $x_1 = x_2 = 0,5$ vyhodnotili objemové pomery pre 115 binárnych zmesí, ktoré vyhovovali rovnici (10), s chybou menšou než 1 %. Získané hodnoty l_{12} sa od stredných hodnôt vypočítaných podľa rovníc (9ab) líšili o menej než 1 %, pričom len pri šiestich vodných roztokoch bola odchýlka väčšia, v najhoršom prípade 1,45 %.

Priebeh závislosti stredného molárneho objemu roztoku od jeho zloženia v celom rozsahu koncentrácií ukazuje, že závislosť $l_{12} = f(x)$ vo všeobecnosti nie je lineárna, avšak odchýlky od hodnôt vypočítaných na základe aproxi-

Tabuľka 1

Overenie rovnice (10) na základe známeho experimentálneho materiálu pri dôležitých látkach

Látka	Počet vyhodnotených prípadov	Počet priaznivých prípadov	Percento priaznivých prípadov
voda	27	17	63
glycerín	10	9	90
glykol	3	3	100
formamid	13	9	69
metanol	24	20	83
etanol	19	17	89
<i>n</i> -propanol	10	9	90
izopropanol	4	4	100
<i>n</i> -butanol	4	3	75
izobutanol	6	4	67
izoamylalkohol	4	4	100
fenol	8	8	100
kyselina octová	16	10	63
kyselina trichlóroctová	5	3	60
anilín	9	5	56
acetón	19	15	79
acetofenón	8	8	100
etyléter	15	12	80
fenyletyléter	6	6	100
difenyľéter	4	3	75
dioxán	6	4	67
etylacetát	9	4	44
kyslíčnik uhličitý	4	0	0
pyridín	5	3	60
nitrobenzén	6	4	67
chloroform	23	17	74
dichlóretán	18	17	94
tetrachlóretán	5	3	60
pentachlóretán	6	5	83
benzén	27	23	85
toluén	11	9	82
cyklohexán	11	10	91
sírouhlík	12	11	92
chlorid uhličitý	10	10	100
chlórbenzén	6	5	83
brómbenzén	5	3	60

Poznámka: Za priaznivé sa považujú tie prípady, keď odchýlka hodnoty vypočítanej podľa rovnice (10) od hodnoty získanej na základe experimentálneho materiálu nepresahuje 1 %.

movaného lineárneho priebehu funkcie sú relatívne veľmi malé. Najväčšia odchýlka sa pozoruje v oblasti stredných koncentrácií. S uvedenou presnosťou a pravdepodobnosťou je teda možné uplatniť v binárnom roztoku neelektrolytov tieto vzťahy:

$$l_{12}^0 = l_{12} = l_{21}^0 = K', \quad (14)$$

$$\sqrt[3]{\bar{V}_1^0} + \sqrt[3]{\bar{V}_{2z}} = \sqrt[3]{\bar{V}_1} + \sqrt[3]{\bar{V}_2} = \sqrt[3]{\bar{V}_{1z}} + \sqrt[3]{\bar{V}_2^0} = K. \quad (15)$$

Vzdialenosť stredov buniek sa podľa rovníc (14) a (15) so zmenou zloženia roztoku podstatne nemení. Mení sa iba veľkosť buniek a tým aj veľkosť priemerov l_1 a l_2 . Dôležitou otázkou je, ako vplýva koncentrácia roztoku na veľkosť buniek molekúl 1 a 2. Vyhodnotenie spomínaných 115 systémov ukázalo, že aj závislosť priemeru bunky molekuly i od koncentrácie možno relatívne presne aproximovať lineárnou funkciou. Preto:

$$l_1 = l_{11} - (l_{11} - l_{1z}) \quad (16)$$

a ďalej

$$\sqrt[3]{\bar{V}_1} = \sqrt[3]{\bar{V}_1^0} - (\sqrt[3]{\bar{V}_1^0} - \sqrt[3]{\bar{V}_{1z}}) x_2, \quad (17a)$$

$$\sqrt[3]{\bar{V}_2} = \sqrt[3]{\bar{V}_2^0} - (\sqrt[3]{\bar{V}_2^0} - \sqrt[3]{\bar{V}_{2z}}) \quad (17b)$$

Názornejší a jednoduchší tvar rovníc (17ab) je:

$$\sqrt[3]{\bar{V}_1} = x_1 \sqrt[3]{\bar{V}_1^0} + \sqrt[3]{\bar{V}_{1z}}, \quad (18a)$$

$$\sqrt[3]{\bar{V}_2} = x_1 \sqrt[3]{\bar{V}_{2z}} + x_2 \sqrt[3]{\bar{V}_2^0}. \quad (18b)$$

Porovnanie výsledkov výpočtu podľa rovníc (16—18) s hodnotami získanými na základe experimentálneho stanovenia ukazuje, že vo väčšine prípadov, s výnimkou niektorých vodných roztokov, pre ktoré nebola s dostatočnou presnosťou splnená ani rovnica (14) a (15), vypočítané hodnoty l_1 a l_2 sa od hodnôt vypočítaných na základe experimentu opäť líšia o menej než 1 %. V dôsledku toho bolo pri vyhodnocovaných zmesiach možné zo známej mernej hmotnosti čistých látok a jednej z hodnôt \bar{V}_{1z} alebo \bar{V}_{2z} vypočítať pomocou rovníc (15) a (18ab) parciálne molárne objemy oboch zložiek pri ľubovoľnom zložení zmesi a z nich i celkovú závislosť stredného molárneho objemu a tým aj mernej hmotnosti zmesi od jej zloženia.

c) Medzimolekulové sily a výpočet \bar{V}_{iz} zo známych vlastností čistých zložiek

Ako vyplýva z predchádzajúcich výsledkov, základné objemové vlastnosti binárneho roztoku možno vo veľkom počte prípadov odvodiť s dostatočnou presnosťou zo vzdialenosti stredov buniek molekulových párov 1—1, 2—2, 1—2. Táto vzdialenosť je daná medzimolekulovými silami, ktoré možno vyjadriť na základe vhodne zvoleného modelu kvapaliny. Pri aplikácii na binárne roztoky neelektrolytov vychádzajú dostatočne presné výsledky na základe týchto predstáv:

Molekula, o ktorej predpokladáme, že je viazaná na svoju bunku, vytvára

okolo seba silové pole, vo všeobecnom prípade premenlivé a sféricky nesy-metrické, pretože molekula má nesy-metrickú štruktúru a vykonáva nepravi-delný pohyb v smere všetkých troch priestorových osí. Okrem toho sa molekula vo svojej bunke do určitej miery pohybuje, pokiaľ jej to veľkosť bunky dovolí. Toto silové pole možno približne nahradiť stálym sféricky symetrickým silovým poľom, ktorého stred leží v strede bunky. Táto náhrada je zhruba ekvivalentná predstave, že molekula je fixovaná v strede bunky a vykonáva rýchly rotačný pohyb, čím sa jej sférické nepravidelnosti zahladzujú.

Silové polia dvoch molekúl sa pri vzájomnom pôsobení skladajú a v rovno-vážnom stave sú stredy buniek v bodoch minimálneho potenciálu. Tento stav zodpovedá predstave, že hraničné plochy buniek sa práve dotýkajú. Rovno-vážna vzdialenosť stredov nerovnakých buniek 1 a 2 má pre danú binárnu zmes konštantnú hodnotu [pozri rovnicu (14)] a je pri daných stavových podmien-kach (P, T) funkciou len vlastností čistých látok.

Pre výpočet objemových vzťahov v roztoku dáva dostatočne presné vý-sledky tvar

$$\psi(l) = \frac{\lambda}{l^{12}} - \frac{2(\nu - \eta^2)}{l^6}, \quad (19)$$

kde $\psi(l)$ je párový potenciál, závislý pre danú dvojicu molekúl len od vzdiale-nosti stredov buniek. Veličiny λ a ν sú rozmerovými charakteristikami, veli-čina η je polárnou charakteristikou a jej hodnota je ovplyvňovaná štruktúrou molekuly, jej dipólovým momentom a schopnosťou tvoriť s ostatnými molekulami vodíkové mostíky.

Tvar rovnice (19) vychádza z analogických tvarov známych párových potenciálov, najmä potenciálu, ktorý navrhol Lennard-Jones. Veličiny λ , ν a η majú však celkom iný fyzikálny význam a menia sa s teplotou a tlakom. Platnosť rovnice (19) je overená len na objemových vzťahoch v binárnom roztoku.

Rovnovážna vzdialenosť stredov buniek, určená minimom potenciálu, vy-počíta sa deriváciou rovnice (19) podľa vzdialenosti a položením

$$\frac{d\psi(l)}{dl} = 0. \quad (20)$$

Z toho vychádza, že rovnovážna vzdialenosť páru rovnakých molekúl, napríklad 1, je:

$$l_{11}^6 = \frac{\lambda_1}{\nu_1 - \eta_1^2}. \quad (21)$$

Obdobne pre pár nerovnakých molekúl 1 a 2 je:

$$l_{12}^6 = \frac{\lambda_{12}}{\nu_{12} - \eta_{12}^2}. \quad (22)$$

Vyjadrenie vlastností binárnej zmesi na základe vlastností čistých látok, ktoré dobre zodpovedá hodnotám získaným na základe merania, dosiahne sa uplatnením týchto kombinačných pravidiel:

$$\lambda_{12} = \frac{1}{2} (\lambda_1 + \lambda_2), \quad (23)$$

$$r_{12} = \frac{1}{2} (r_1 + r_2), \quad (24)$$

$$\eta_{12}^2 = \eta_1 \eta_2. \quad (25)$$

Hodnoty charakteristických veličín pre čisté látky možno vypočítat pomocou jednoduchých matematických operácií zo známeho experimentálneho materiálu o merných hmotnostiach alebo molárnych objemoch čistých látok a zmesi. Získané hodnoty l_{ii} a l_{12} sa dosadia do rovníc (21) až (25) a vypočítajú sa hľadané hodnoty λ , r a η . Presnosť navrhnutého postupu možno overiť aplikáciou takto získaných hodnôt na nové zmesi a porovnaním s výsledkami získanými na základe merania.

Z matematických dôvodov nie je možné (a nie je to ani potrebné) vypočítat len z údajov o merných hmotnostiach zmesi absolútne hodnoty charakteristických veličín, pretože tieto údaje neposkytujú dostatočný počet nezávis-

Tabuľka 2

Relatívne hodnoty charakteristických veličín λ'_i , v'_i a η'_i pri 25 °C a tlaku 760 torr

Látka	λ'_i [bezroz- merné]	$10^{-44} v'_i$ [$10^{-44} \cdot \text{cm}^{-6}$]	$10^{-22} \eta'_i$ [$10^{-22} \cdot \text{cm}^{-3}$]	Vypoči- tané zo zmesi s číslom	Overené na zmesi s číslom
1. benzén	1,0000	0,1243	0,0	2	5, 6
2. toluén	1,2329	0,1066	0,0	1	15, 19
3. metanol	0,3553	0,2270	+0,118	1, 2	4, 8, 12, 13, 18
4. etanol	0,5646	0,1697	+0,072	1, 2	3, 5, 8, 9, 12, 13, 17
5. <i>n</i> -propanol	0,8372	0,1474	0,0	3	1, 4, 13, 17, 19
6. izobutanol	1,0672	0,1225	−0,015	3, 4	1
7. fenol	0,4014	0,0548	+0,059	1, 10	15
8. etyléter	0,9438	0,0877	+0,032	1, 17	3, 4, 10, 13, 16, 19
9. fenyletyléter	1,6499	0,1050	−0,061	3, 8	4
10. aceton	0,6401	0,1235	+0,072	1, 3	8, 12, 13, 17, 18, 19
11. acetofenón	1,2269	0,0894	−0,024	1, 13	14
12. chlorid uhličitý	1,2253	0,1284	0,0	1	3, 4, 10, 13, 19
13. dichlóretán	0,7425	0,1177	+0,035	1, 2	3, 4, 5, 8, 10, 12, 17, 19
14. tetrachlóretán	1,7876	0,1671	0,0	12	11
15. chlórbenzén	1,2459	0,1185	0,0	1	2, 7, 17
16. bromoform	0,9862	0,1272	0,0	3	8
17. cyklohexán	1,5765	0,1340	0,0	1	4, 5, 10, 13, 15, 19
18. <i>n</i> -hexán	1,5674	0,0902	0,0	1	3, 10
19. sírouhlik	0,5450	0,1477	0,0	1	2, 5, 8, 10, 12, 13, 17

lých rovníc. Túto ťažkosť obídeme tak, že zvolíme referenčnú látku, pre ktorú položíme $\lambda'_1 = 1$. Hodnoty ostatných relatívnych veličín sú potom pomermi skutočných veličín a neznámej veličiny λ_1 :

$$\lambda'_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_1}; \quad = \frac{v_i}{\lambda_1}; \quad \eta_i'^2 = \frac{\eta_i^2}{\lambda_1}. \quad (26)$$

Takto vypočítané hodnoty pre niektoré vybrané látky pri 25 °C a tlaku 760 torr sú v tab. 2. Ako referenčná látka sa zvolil benzén. V tab. 2 je tiež uvedené, na základe ktorých zmesí sa hodnoty charakteristických veličín pre danú látku počítali a na ktorých ďalších zmesiach sa overovali. Napríklad hodnoty pre metanol sa počítali zo zmesi s benzénom a toluénom a overovali sa na zmesiach s etanolom, etyléterom, chloridom uhľičitým, dichlóretánom a *n*-hexánom.

Pri úvahe o polárnej charakteristike látok sa prihliadalo na Ewellovu klasifikáciu kvapalín [6]. Pri látkach piatej skupiny, t. j. uhľovodíkoch a iných kvapalinách, neschopných prispievať k tvorbe vodíkových mostíkov, položilo sa $\eta_i = 0$.

Vyhodnotenie viac než 50 binárnych zmesí ukázalo, že vzdialenosť l_{12} možno pomocou rovníc (22) až (26) vypočítať za použitia charakteristických veličín uvedených v tab. 2 s chybou menšou než 1,5 % a vo veľkej väčšine prípadov menšou než 1 %.

Diskusia

Pri výpočte mernej hmotnosti alebo stredného molárneho objemu binárnej zmesi a parciálnych molárnych objemov jej zložiek v závislosti od zloženia roztoku uvedeným postupom treba mať na pamäti faktory, ovplyvňujúce výslednú chybu výpočtu. Pre praktickú potrebu sú väčšinou zaujímavé hodnoty parciálnych molárnych objemov zložiek a nie vzdialenosť stredov ich buniek. Tieto hodnoty sa však v rovniciach vyskytujú v tretích odmocninách a chyba ich výpočtu bude väčšia než 1 %. Bude závisieť aj od vzájomnej veľkosti obidvoch buniek. Jednoduchým rozborom možno ukázať, že ak sú obidve bunky rovnako veľké, maximálna relatívna chyba výpočtu parciálneho molárneho objemu je 6 %.

Ak nie sme nútení počítať hodnoty parciálnych molárnych objemov pri silnom zriedení len z vlastností čistých látok, ale poznáme mernú hmotnosť zriedeného roztoku tak, že ich môžeme získať z experimentálneho materiálu, je výpočet pre ostatné koncentrácie značne presnejší. Chyby vo výpočte \bar{V}_i podľa rovníc (18ab) klesajú s rastúcou koncentráciou a vo výpočte stredného molárneho objemu podľa rovníc (1) sa do značnej miery kompenzujú.

V tab. 3 je navrhnutý postup ilustrovaný na zmesi acetón—fenol pri 20 °C.

Tabuľka 3

Overenie navrhnutého výpočtového postupu na zmesi acetón—fenol pri 20 °C

100 x_1 , mol. %	V cm ³ /mol			\bar{V}_1 cm ³ /mol			\bar{V}_2 cm ³ /mol		
	a	b	ΔV , %	a	b	$\Delta \bar{V}_1$, %	a	b	$\Delta \bar{V}_2$, %
100,00	73,40	73,40	—	73,40	73,40	—	78,20	84,26	+7,75
90,74	73,85	74,05	+0,27	73,20	72,98	—0,30	80,50	84,60	+5,08
81,63	74,69	74,92	+0,31	72,85	72,67	—0,25	82,85	84,91	+2,48
72,51	75,67	75,96	+0,38	72,35	72,46	+0,15	84,35	85,18	+0,98
30,18	82,04	81,96	—0,10	69,75	71,24	+2,14	87,35	86,59	—0,87
21,71	83,50	83,48	—0,02	69,40	71,00	+2,30	87,40	86,94	—0,53
11,09	85,52	85,45	—0,08	69,30	70,70	+2,02	87,50	87,29	—0,24
0,00	87,54	87,54	—	69,05	70,39	+1,94	87,54	87,54	—

Poznámka: a — hodnoty na základe experimentálneho stanovenia,

b — hodnoty na základe výpočtu.

Skutočné hodnoty V , \bar{V}_1 a \bar{V}_2 sa vypočítali zo závislosti mernej hmotnosti zmesi od zloženia [1]. Pre výpočet V , \bar{V}_1 a \bar{V}_2 z vlastností čistých látok sa použili charakteristické veličiny z tab. 2 a výsledok sa korigoval na 20 °C. Ako vidieť, zhoda výpočtu so skutočnosťou je dobrá. Väčšie odchýlky (max. 7,75 %) sú iba v prípade hodnôt \bar{V}_2 pri koncentrácii fenolu pod 10 molárnych %, čo sa však neprejavuje na hodnotách V

Záver

Rozborom objemových vzťahov v binárnych zmesiach neelektrolytov sa odvodili niektoré nové závislosti medzi objemovými vlastnosťami roztoku a jeho zložiek, formulované rovnicami (14) až (18). Na ich základe možno vypočítat parciálne molárne objemy zložiek i stredný molárny objem zmesi v závislosti od jej zloženia v celom rozsahu koncentrácií, ak poznáme zodpovedajúce hodnoty pre čisté látky a pre silne zriedený roztok jednej látky v druhej. Pri väčšine vyhodnocovaných zmesí sa dosiahla dobrá zhoda výpočtu so skutočnosťou.

Ak vlastnosti látok v zriedenom roztoku nie sú známe, možno na základe molekulovej teórie kvapalín vypočítat zo známych zmesí skúmaanej látky hodnoty charakteristických veličín, pomocou ktorých sa parciálne molárne objemy látok v zriedenom roztoku vypočítajú. Takto získané hodnoty možno použiť pre výpočet objemových vzťahov v celom rozsahu koncentrácií.

Uspokojivá presnosť výsledkov sa dosiahla i pri zavedení podstatných zjednodušujúcich predpokladov (gulovitý tvar molekulovej bunky, zjednodušený model kvapaliny, zjednodušený tvar potenciálnej funkcie).

Opísaná metóda nie je spoľahlivá pre zmesi s veľkými rozdielmi vo veľkostiach molekúl a pre látky s dlhými lineárnymi molekulami, ako sú napríklad vyššie alifatické normálne uhľovodíky, vyššie mastné alkoholy a pod. Nie je spoľahlivá ani pre roztoky vody a kyseliny octovej.

Použité symboly

V	— stredný molárny objem zmesi (cm^3/mol)
V_i	— parciálny molárny objem zložky i v roztoku (cm^3/mol)
V_i^0	— molárny objem čistej zložky i (cm^3/mol)
\bar{V}_{iz}	— parciálny molárny objem zložky i v silne zriedenom roztoku (cm^3/mol)
V_1^0	— objem v cm^3 , pripadajúci na jednu molekulu látky i v čistom stave
\bar{V}_{iz}	— objem v cm^3 , pripadajúci na jednu molekulu látky i v silne zriedenom roztoku
V_i	— objem v cm^3 , pripadajúci na jednu molekulu látky i v zmesi s druhou látkou
l_{ii}	— priemer guľovej bunky v čistej látke i (cm)
l_{iz}	— priemer guľovej bunky molekuly i v silne zriedenom roztoku (cm)
l_i	— priemer guľovej bunky molekuly i v roztoku (cm)
l_{12}^0, l_{21}^0	— vzdialenosť stredov buniek 1 a 2 v silne zriedenom roztoku látky 1 v látke 2, resp. naopak (cm)
l_{12}	— vzdialenosť stredov buniek 1 a 2 v roztoku (cm)
x_i	— molárny zlomok zložky i v roztoku
N	— Avogadrovo číslo
λ, ν, η	— charakteristické veličiny čistých látok
λ', η', ν'	— relatívne charakteristické veličiny, vztiahnuté na referenčnú látku (benzén, $\lambda'_1 = 1$)

ОБЪЕМНЫЕ СООТНОШЕНИЯ В БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Л. Коуде́рка

Научно-исследовательский институт петрохимии,
Новоки

Был предложен метод расчета парциальных молярных объемов компонентов и среднего молярного объема бинарной смеси неэлектролитов на основе объемных свойств чистых веществ. Приводятся новые соотношения между парциальными молярными объемами компонентов и их молярными объемами в чистом виде. Расчет основывается на молекулярной теории жидкостей.

Preložila T. Dillingerová

VOLUMENBEZIEHUNGEN IN BINÄREN LÖSUNGEN
VON NICHELEKTROLYTEN

L. Koudelka

Forschungsinstitut für Petrochemie,
Nováky

Es wird eine Methode für die Berechnung der partiellen Molvolumina der Komponenten und des mittleren Molvolumens einer binären Mischung von Nichteletrolyten auf der Grundlage der Volumeneigenschaften der reinen Stoffe vorgeschlagen. Es werden neue Beziehungen zwischen den partiellen Molvolumina der Komponenten und deren Molvolumen im reinen Zustand angeführt. Das Wesen dieser Berechnung geht von der Molekulartheorie der Flüssigkeiten aus.

Preložil K. Ulrich

LITERATÚRA

1. *International Critical Tables*, Vol. II, 358 n; Vol. III, 111 n. McGraw-Hill, New York 1927.
2. Dykyj J., *Fyzikálně chemické tabulky I*, 329 n. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1953.
3. Perry J. H., *Chemical Engineers' Handbook*, 186 n. McGraw-Hill, New York 1950.
4. Hodgman C. D., *Handbook of Chemistry and Physics*, 1941 n. Chemical Rubber Publ. Co., Ohio 1955.
5. Timmermans J., *Physical and Chemical Constants of Binary Systems*, Vol. I—IV Interscience Publishers, New York 1959.
6. Ewell R. H., Harrison J. M., Berg L., *Ind. Eng. Chem.* **36**, 871 (1944).

Do redakcie došlo 15. 4. 1964

*Adresa autora:**Inž. Ladislav Koudelka, CSc., Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky.*