TERMODYNAMIKA ROZTOKŮ

1 Parciální molární objem podle definice

Do velké nádrže obsahující směs ethanolu (30 mol.%) a vody (70 mol.%) bylo přidáno 1000 cm^3 ethanolu (hustota čistého ethanolu je 0,8 g cm^{-3}, M = 46 g mol^{-1}). Objem roztoku se zvětšil o 700 cm^3. Určete parciální molární objem ethanolu. K jaké koncentraci se bude vztahovat?

[V_1 = 40,25 cm^3 mol^{-1} v roztoku, který obsahuje 30 mol.% ethanolu]

2 Parciální molární objem

Látky A a B mají při určité teplotě, jistém tlaku a složení x_A = 0,25 hodnoty parciálních molárních objemů $\bar{V}_A$ = 20 cm^3 mol^{-1}, $\bar{V}_B$ = 50 cm^3 mol^{-1}. Jaký objem bude mít systém, který obsahuje čtyři moly této směsi?

[V = 170 cm^3]

3 Určení dodatkového objemu na základě hustoty roztoku a čistých látek

Hustota vodného roztoku mravenčí kyseliny o koncentraci 45 hm.% při teplotě 15°C je 1,115 g cm^{-3}, Hustoty čistých složek při této teplotě mají tyto hodnoty: $\rho^{\bullet}$(HCOOH) = 1,227 g cm^{-3}, $\rho^{\bullet}$(H_2O) = 0,9991 g cm^{-3}, molární hmotnosti jsou M(HCOOH) = 46,027 g mol^{-1}, M(H_2O) = 18,016 g mol^{-1}. Vypočítejte dodatkový objem této směsi.

[V^E = –0,2483 cm^3 mol^{-1}]

4 Kapalná směs, Amagatův zákon, dodatkový objem

Roztok kyseliny sírové o koncentraci 25 hm.% při 20°C má hustotu ρ = 1,1783 g cm^{-3}. Hustoty čistých složek při 20°C mají tyto hodnoty: $\rho^{\bullet}$(H_2O) = 0,9982 g cm^{-3}, $\rho^{\bullet}$(H_2SO_4) = 1,8305 g cm^{-3}. Vypočtěte (a) hustotu tohoto roztoku podle Amagatova zákona,
(b) dodatkový objem.

[ρ = 1,1262 g cm^{-3}, V^E = –0,8887 cm^3 mol^{-1}]

5 Dodatkový objem kapalné směsi

Molární objemy vody(1) a ethanolu(2) při 20°C mají hodnoty $V_{m1}^{\bullet}$ = 18,05 cm^3 mol^{-1}, $V_{m2}^{\bullet}$ = 58,31 cm^3 mol^{-1}. U směsi, která obsahuje 40 mol.% ethanolu byl zjištěn dodatkový objem V^E = –1,10 cm^3 mol^{-1}. Odhadněte hustotu směsi, která obsahuje 9 mol.% ethanolu (zbytek je voda), jestliže závislost dodatkového objemu na složení může být vyjádřen vztahem $V^E = B_V \cdot x_1 \cdot x_2$, kde B_V je konstanta nezávislá na složení. Při výpočtu použijte M_1 = 18,016 g/mol, M_2 = 46,07 g/mol. Jakou hodnotu hustoty bychom získali za předpokladu platnosti Amagatova zákona? Výsledek srovnejte s experimentálně získanou hodnotou ρ = 0,9685 g cm^{-3}.

[ρ = 0,96445 g cm^{-3} ; odchylka 0,42% (B_V = –4,583 cm^3 mol^{-1}, V^E = –0,3753 cm^3 mol^{-1}, M = 20,541 g mol^{-1}, V_m = 21,298 cm^3 mol^{-1})
Amagat: ρ = 0,94785 g cm^{-3} ; odchylka 2,13 % (V_m = = 21,6734 cm^3 mol^{-1})]

6 Eulerova rovnice

Ve směsi ethanol(1) + voda(2), v níž je molární zlomek vody x_2 = 0,4, má parciální molární objem ethanolu hodnotu $\bar{V}_1$ = 57,2 cm^3 mol^{-1}; hustota tohoto roztoku je ρ = 0,8494g cm^{-3}. Vypočtěte parciální molární objem vody v této směsi. M_1 = 46,07 g mol^{-1}, M_2 = 18,016 g mol^{-1}.

[$\bar{V}_2$ = 16,8 cm^3 mol^{-1}]

7 Parciální molární objem

Hustota čistého ethanolu(2) při 25°C je 0,7851 g cm^{-3}. Přidáme-li do nádrže obsahující tisíc litrů roztoku ethanolu ve vodě další 2 mol C_2H_5OH, zvětší se objem roztoku o 108,3 cm^3. Na základě těchto údajů vypočtěte: (a) molární objem čistého ethanolu, (b) parciální molární objem ethanolu ve vodě při velkém zředění, (c) zvětšení objemu roztoku při ideálním chování ethanolu a vody. Ethanol má molární hmotnost 46,07 g mol^{-1}.

[(a) $V^{\bullet}_{m2}$ = 58,68 cm^3 mol^{-1}; (b) $\bar{V}_2$ = 54,15 cm^3 mol^{-1}; (c) ΔV = 117,36 cm^3 mol^{-1}]

8 Výpočet hustoty a objemu směsi z parciálních molárních objemů

U systému aceton(1) + chloroform(2) o teplotě 25°C byly zjištěny následující hodnoty parciálních molárních objemů:

x_1	0,0	0,34	0,60	1,0
$\bar{V}_1$ (cm^3 mol^{-1})	72,74	73,85	74,06	73,99
$\bar{V}_2$ (cm^3 mol^{-1})	80,66	80,44	80,41	80,85

Na základě těchto hodnot vypočtěte
a) hustotu (v g cm^{-3}) a molární objem této směsi při x_1 = 0,60,
b) směšovací objem při x_1 = 0,60.
Při výpočtu uvažujte molární hmotnosti M_1 = 58 g mol^{-1}, M_2 = 119,4 g mol^{-1}.

[(a) ρ = 1,0778 g cm^{-3}, V_m = 76,60 cm^3 mol^{-1} ($\bar{M}$ = 82,56 g mol^{-1})
(b) V^E = –0,058 cm^3 mol^{-1} ($V_{m,\,Amagat}$ = 78,658; $V^{\bullet}_{m1}$ = 73,99; $V^{\bullet}_{m2}$ = 80,66 cm^3 mol^{-1})]

9 Výpočet parciálního molárního objemu ze závislosti objemu na molalitě

Objem systému (v cm^3) voda(1) + chlorid sodný(2), obsahujícího při 25°C 1 kg vody, je v závislosti na molalitě NaCl dán vztahem

$$V = 1001{,}38 + 16{,}625 \cdot \underline{m}_2 + 1{,}774 \cdot \underline{m}_2^{3/2} + 0{,}119 \cdot \underline{m}_2^2 .$$

Na základě této závislosti určete:
(a) parciální molární objem NaCl ve vodném roztoku při $\underline{m}_2$ = 0,0; 0,1; 0,5; 1,0 a 2,0 mol kg^{-1}.
(b) Při stejných koncentracích určete rovněž parciální molární objem vody.

$\underline{m}_2$ / mol kg^{-1}	0,0	0,1	0,5	1,0	2,0
(a) $\bar{V}_2$ / cm^3 mol^{-1}	16,625	17,490	18,626	19,524	20,864
(a) $\bar{V}_1$ / cm^3 mol^{-1}	18,041	18,040	18,035	18,023	17,987

10 Výpočet parciálního molárního objemu ze závislosti objemu na molalitě

Závislost objemu systému V (v cm^3), který obsahuje 1 kg vody a n mol methanolu (při teplotě 20°C), na látkovém množství methanolu vystihuje vztah

$$V = 1001{,}4 + 40\,n + 2\,n^2 .$$

Na základě této závislosti určete parciální molární objemy obou látek při molalitě methanolu $\underline{m}_{CH_3OH}$ = 1 mol kg^{-1} (M_{H_2O} = 18 g mol^{-1}).

[$\bar{V}_2$ = 44,000 cm^3 mol^{-1}, $\bar{V}_1$ = 17,989 cm^3 mol^{-1}]

11 Výpočet hustoty roztoku z parciálních molárních objemů

Přidáme-li 1 mol vody do relativně velkého objemu vodného roztoku obsahujícího 40 mol.% methanolu, zvýší se objem systému o 17,31 cm^3. Pokud do stejného systému přidáme 1 mol methanolu, zvýší se jeho objem o 39,0 cm^3. Určete hustotu roztoku, který obsahuje 40 mol.% methanolu. Při výpočtu uvažujte molární hmotnosti vody a methanolu 18 a 32 g mol^{-1}.

[$\rho = 0{,}9082$ g cm^{-3} ($M = 23{,}6$ g mol^{-1}, $V_m = 25{,}986$ cm^3 mol^{-1})]

12 Definice dodatkové a rozpouštěcí entalpie

Při smísení $n_A = 2$ mol látky A a $n_B = 3$ mol látky B, jejichž teplota byla 25°C, bylo nutno do systému dodat teplo $Q = 3000$ J, aby teplota systému zůstala konstantní (25°C). Tlak během směšování byl 100 kPa. Určete:
(a) molární směšovací entalpii, (b) molární rozpouštěcí entalpii látky A.

[$H^E = 600$ J mol^{-1}, $H_{rozp,A} = 1500$ J mol^{-1}]

13 Kalorimetrické stanovení rozpouštěcího a směšovacího tepla

Bylo odváženo 27,6 g ethanolu(1) a 109,2 g benzenu(2) a obě látky přeneseny do kalorimetru. Po vytemperování na teplotu 25°C byla proražena membrána, která oddělovala obě látky. Pokles teploty při směšování byl kompenzován elektrickým ohřevem topným tělískem o odporu 100 Ω, jímž po dobu 69,6 s procházel proud 0,5 A. Na základě těchto údajů vypočtěte směšovací teplo a integrální rozpouštěcí teplo ethanolu v benzenu. Hodnoty molární hmotnosti ethanolu a benzenu jsou 46 a 78 g mol^{-1}.

[$H^E = 870$ J mol^{-1}, $H_{rozp,eth} = 2900$ J mol^{-1} ($Q = R\,I^2\,\tau = 1740$ J)]

14 Směšovací teplo

U systému 1-butanol(1) + 1-pentylamin(2) byla na základě naměřených směšovacích tepel při 15°C vypočtena parciální molární směšovací tepla $\bar{H}_i^E$. Hodnoty $\bar{H}_i^E$ jsou pro několik složení uvedeny v následující tabulce.

x_1	0,0	0,1	0,25	0,4	0,5	0,6	1,0
$\bar{H}_1^E$ /(J mol^{-1})	–7785	–7983	–6693	–4559	–3116	–1872	0
$\bar{H}_2^E$ /(J mol^{-1})	0	0,27	–303	–1353	–2537	–4059	–10100

Na základě těchto dat určete následující tepelné efekty:
(a) směšovací teplo při $x_1 = 0{,}1$,
(b) teplo vyměněné s okolím po přidání 2 mol 1-butanolu k velkému množství 1-pentylaminu,
(c) teplo spojené s přidáním 1 mol 1-pentylaminu k velkému množství směsi o složení $x_1 = 0{,}4$,
(d) teplo spojené se smísením 4 mol směsi o složení $x_1 = 0{,}25$ se 3 mol směsi o složení $x_1 = 0{,}6$.

[(a) $H^E = -978{,}057$ J mol^{-1}; (b) $Q = -15570$ J; (c) $Q = -1353$ J; (d) $Q = -2605{,}4$ J mol^{-1}]

15 Molární entalpie, entropie a Gibbsova energie reálné kapalné směsi

Vypočítejte hodnoty molární entalpie, molární entropie a molární Gibbsovy energie kapalné směsi o složení 70 mol.% látky A a 30 mol.% látky B při teplotě 350 K a tlaku 100 kPa, znáte-li hodnoty molárních entalpií a entropií čistých složek A a B

Látka	$H_m^\bullet$ /(kJ mol^{-1})	$S_m^\bullet$ /(J K^{-1} mol^{-1})
A	–250	60
B	–350	140

a hodnoty dodatkové entalpie a dodatkové entropie pro směs o uvedeném složení:

$H^E = -800$ J mol^{-1}, $S^E = -5$ J K^{-1} mol^{-1}.

[$H_m = -280{,}8$ kJ mol^{-1}, $S_m = 84{,}079$ J mol^{-1} K^{-1}, $G_m = -310{,}23$ kJ mol^{-1}]

16 Tendence k mísitelnosti a změna Gibbsovy energie

Za konstantní teploty a tlaku je změna Gibbsovy energie měřítkem nevratnosti fyzikálních i chemických dějů. Čím bude hodnota této veličiny zápornější, tím spontáněji může daný děj probíhat. Při směšování dvou látek 1 a 2 se změna molární Gibbsovy energie rozděluje na část ideální a reálnou. Ideální část je dána relací

$$\Delta G_{\mathrm{id}} = \boldsymbol{R}T \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i \ ,$$

pro reálnou část platí vztah

$$\Delta G_{\mathrm{real}} = G^{\mathrm{E}} = \boldsymbol{R}T \sum_{i=1}^{k} x_i \ln \gamma_i \ ,$$

Uvažte, kdy je směšování nebo rozpouštění čistých látek při vzniku binárního roztoku spontánnější:
a) u systémů s kladnými odchylkami od ideální směsi,
b) u systémů se zápornými odchylkami od ideální směsi.
Který z těchto systémů má při velkých odchylkách od ideality sklon k odmísení složek (vytvoření omezeně mísitelného systému)?

Spontánněji se budou mísit látky se zápornými odchylkami ($\gamma_i < 1{,}0$, tj. $G^{\mathrm{E}} < 0$) - systémy (b)
Nemísitelnost je pravděpodobnější u systémů s kladnými odchylkami ($\gamma_i > 1{,}0$ tj. $G^{\mathrm{E}} > 0$).

17 Dodatková Gibbsova energie a aktivitní koeficienty

U systému ethanol(1) + voda(2) byly při teplotě 70°C, tlaku 66,3 kPa a složení $x_1 = 0{,}4$ zjištěny aktivitní koeficienty obou látek $\gamma_1 = 1{,}296$ a $\gamma_2 = 1{,}380$. Na základě těchto údajů vypočtěte dodatkovou a směšovací Gibbsovu energii.

[$G^{\mathrm{E}} = 847{,}2$ J mol^{-1}, $G^{\mathrm{M}} = -1072{,}9$ J mol^{-1}]