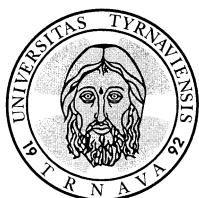


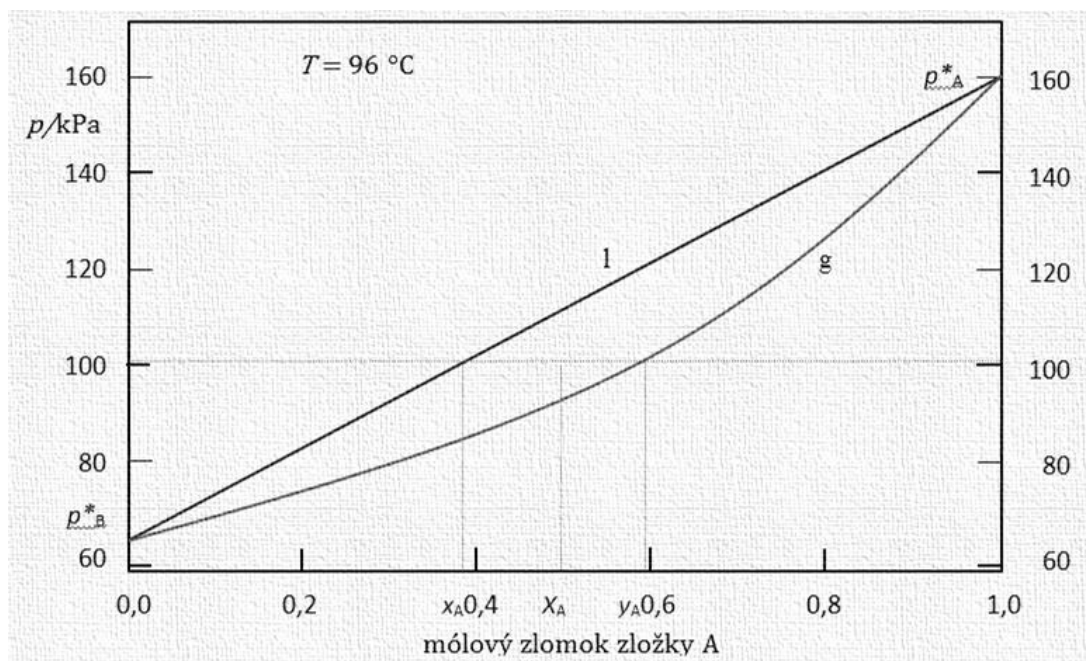
TRNAVSKÁ UNIVERZITA V TRNAVE

PEDAGOGICKÁ FAKULTA



**RIEŠENÉ ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE
PRE KATEGÓRIU A CHEMICKEJ OLYMPIÁDY**

Ján Reguli



Táto publikácia vznikla v rámci riešenia a s podporou grantu MŠVaV SR KEGA 004TTU-4/2013
*Tvorba vzdelávacích materiálov pre pregraduálne a celoživotné vzdelávanie učiteľov chémie
a pre riešiteľov úloh Chemickej olympiády.*

Recenzenti

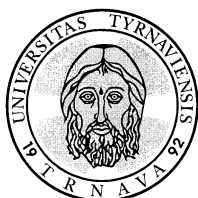
doc. Ing. Mária Linkešová, CSc.

doc. Ing. Erik Klein, PhD.

TRNAVSKÁ UNIVERZITA V TRNAVE
PEDAGOGICKÁ FAKULTA

**RIEŠENÉ ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE
PRE KATEGÓRIU A CHEMICKEJ OLYMPIÁDY**

Ján Reguli



Trnava 2014

Publikácia ponúka úlohy z fyzikálnej chémie pre kategóriu A Chemickej olympiády spolu s ich podrobným riešením. Ide o úlohy z posledných dvadsiatich rokov CHO v Slovenskej republike. Popri výpočtových úlohách sú niektoré tematické okruhy spracované aj vo forme testov s otázkami zameranými najmä na preverenie správneho chápania študovanej problematiky. Primárnymi adresátmi sú budúci riešitelia úloh Chemickej olympiády a ich učitelia. Úlohy sú usporiadané podľa oblastí fyzikálnej chémie, preto môže táto zbierka úloh poslúžiť rovnako aj vysokoškolským študentom fyzikálnej chémie, ako aj študentom učiteľstva chémie. Pri riešení príkladov sa síce nepoužívajú derivácie a integrály, ale ich náročnosť je na úrovni základných vysokoškolských kurzov fyzikálnej chémie.

© Ján Reguli, 2014

ISBN 978-80-8082-782-3

Predhovor

Dvadsať rokov tvorby úloh z fyzikálnej chémie pre kategóriu A Chemickej olympiády je pre autora príležitosťou nielen pre zamyslenie sa nad obsahom týchto úloh, ale aj na ich sumarizáciu a ponúknutie budúcim riešiteľom a ich učiteľom.

V knihe, ktorú otvárate, nájdete úlohy z fyzikálnej chémie pre kategóriu A Chemickej olympiády usporiadané podľa oblastí fyzikálnej chémie, nie podľa ročníkov CHO, v ktorých boli uverejnené. Úlohy boli prevzaté z jednotlivých ročníkov, najstaršie sú z roku 1994, preto sa ospravedlňujem, že vzťahy v niektorých riešeniach nie sú robené v najnovšom editore rovníc MS-Word (ktorý sme pred dvadsiatimi rokmi nemali k dispozícii). V každej kapitole sú uvedené najprv zadania úloh a potom ich riešenia, pričom v mnohých z nich sa iste dá prísť ku správne výsledku aj iným postupom.

Verím, že predkladaná zbierka úloh pomôže učiteľom i študentom v príprave na riešenie úloh CHO a tiež, že ukáže, že fyzikálna chémia nemá prečo byť postrachom pre riešiteľov. Na začiatku je zaradená kapitolka o základných matematických operáciách, ktoré potrebujú poznať riešitelia úloh CHO z fyzikálnej chémie (najmä ak sa do riešenia úloh CHO v kategórii A pustia už skôr než v treťom ročníku gymnázia).

Keďže zbierka obsahuje riešené príklady z fyzikálnej chémie, môže byť užitočná aj pre vysokoškolských študentov. V príkladoch sa síce nepoužívajú derivácie a integrály, ale ich náročnosť je na úrovni základných vysokoškolských kurzov fyzikálnej chémie.

Popri výpočtových úlohách sú niektoré tematické okruhy spracované aj vo forme testov s otázkami zameranými najmä na preverenie správneho chápania študovanej problematiky. (Mnohé z nich teda môžeme označiť za v súčasnosti preferované *konceptuálne úlohy*.)

Ďakujem za prečítanie a opravy textu obom recenzentom ako aj recenzentom pôvodných úloh v jednotlivých ročníkoch CHO, ktorými boli Ing. Alica Cholvadová, CSc., RNDr. Vladimír Adamčík, CSc., doc. Ing. Erik Klein, PhD. a Mgr. Stanislav Kedžuch, PhD.

Všetkým riešiteľom prajem pohodu pri riešení úloh a študentom čo najlepšie výsledky vo všetkých kolách CHO a najmä pri reprezentácii Slovenska na Medzinárodnej chemickej olympiáde.

OBSAH

Predhovor.....	5
Niektoré matematické operácie potrebné pre riešiteľov úloh Chemickej olympiády	9
Výpočet zloženia viaczóžkových sústav.....	14
Veličiny a jednotky	21
Ideálny plyn	26
Ideálny plyn – testy	43
Reálny plyn	49
Termodynamika sústav ideálneho plynu	52
Termodynamika sústav ideálneho plynu – testy	88
Kalorimetria a termochémia	93
Fázové rovnováhy v čistej látke.....	105
Fázové rovnováhy v roztoku	130
Fázové rovnováhy – testy.....	143
Fázové rovnováhy – nemiešateľné kvapaliny, rozdeľovací koeficient.....	146
Koligatívne vlastnosti	153
Koligatívne vlastnosti – testy.....	162
Chemická rovnováha	171
Chemická rovnováha – testy	207
Chemická rovnováha v roztokoch elektrolytov.....	216
Elektrolýza	230
Elektrochémia – galvanické články.....	235
Elektrochémia – testy.....	256
Chemická kinetika, reakcie prvého poriadku	271
Chemická kinetika – testy.....	297
Stanovenie poriadku reakcie, reakcie druhého poriadku	302
Štúdium mechanizmov chemických reakcií	317
Vplyv teploty na rýchlosť chemickej reakcie.....	332
Zložené reakcie.....	336
Spektroskopia, Lambertov-Beerov zákon	343
Povrchové napätie.....	349
Odporúčaná literatúra.....	357

Niektoré matematické operácie potrebné pre riešiteľov úloh Chemickej olympiády

Fyzikálna chémia je veda zaoberajúca sa fyzikálnymi vlastnosťami chemických sústav a zákonitosťami, ktoré opisujú ich správanie sa. Spoznané vzťahy boli sformulované do fyzikálnych zákonov, ktoré (s výnimkou základných zákonov termodynamiky) sa zvyčajne vyjadrujú v tvare matematických funkcií. Pri využívaní týchto zákonov na opis dejov v študovaných sústavách – alebo na vyriešenie zadaných úloh na hodinách fyziky alebo chémie, ako aj pri riešení úloh chemickej olympiády – sa nevyhneme potrebe vedieť s týmito matematickými vzťahmi pracovať. Potrebujeme napríklad ovládať niektoré špeciálne matematické operácie. Dochádza pritom k ťažkostiam vyplývajúcim najmä z oneskorovania sa učiva matematiky za potrebami fyziky a chémie.

Klasickým príkladom je preberanie veličiny pH, charakterizujúcej kyslosť alebo zásaditosť vodných roztokov, už v prvom ročníku chémie (t. j. v siedmej triede ZŠ, resp. v sekunde osemročného gymnázia). pH faktor je definovaný ako záporný dekadický logaritmus koncentrácie (presnejšie aktivity) vodíkových iónov. Logaritmus sa však preberá až v treťom ročníku štvorročného gymnázia! (A dekadický logaritmus matematika v dnešnej ére kalkulačiek vôbec nepotrebuje.)

Úlohy fyzikálnej chémie považujú študenti spomedzi úloh CHO za tie zložitejšie. Pričom „zložitost“ pre riešiteľov vyplýva z toho, že ide o výpočtové úlohy. Toto sa však môže stať skôr výhodou, keďže po naučení sa príslušného vzťahu sa už jeho používanie len opakuje. V skutočnosti je matematická náročnosť úloh z fyzikálnej chémie len fámou. V prvom rade vzťahy ako Raoultov alebo Henryho zákon pre roztoky, stavová rovnica ideálneho plynu, vzťahy pre zvýšenie teploty varu resp. zníženie teploty tuhnutia, Beerov zákon pre absorbcanciu, van't Hoffov vzťah pre osmotický tlak a mnohé ďalšie sú z matematického hľadiska najjednoduchšou možnou rovnicou $y = kx$.

Pri ďalších, zdanlivo zložitejších vzťahoch, rýchlo zistíme, že pri väčšine z nich ide z hľadiska matematiky len o jeden vzťah – exponenciálu $y = A e^{-kx}$. Takýto tvar má nielen kinetická rovnica reakcie prvého poriadku, ale aj (po dosadení $x = 1/T$) Arrheniova rovnica, Clausiova-Clapeyronova rovnica, van't Hoffova rovnica (rovnica reakčnej izobary), pri inej substitúcii aj Clapeyronova rovnica.

Pri odvodzovaní jednotlivých vzťahov vychádzame vždy z diferenciálneho tvaru (ktorým je $\frac{d \ln y}{d x} = \frac{d y}{y d x} = -k$). Tento vzťah potom zintegrujeme (v príslušných hraniciach alebo ako neurčitý integrál s integračnou konštantou). Takto sa dostaneme k spomínanej exponenciále $y = A e^{-kx}$.

Pri komunikácii na stredoškolskej úrovni diferenciálny tvar vynechávame a vychádzame z integrovaných vzťahov. Keďže inverznou funkciou k exponenciále je logaritmus, ak si

uvedenú exponenciálu zlogaritmujeme, dostaneme priamku $\ln y = \ln A - kx$ (čo je výhodné z hľadiska vyhodnocovania).

Z týchto dôvodov sú obsahom úvodu k zbierke úloh základné informácie o exponenciálnych funkciách a logaritmoch a ešte predtým aj o tvare rovnice priamky a význame smernice a úseku (keďže analytická geometria sa tiež preberá až v predposlednom ročníku gymnázia).

Priamku v analytickej geometrii opisujeme rovnicou $y = kx + q$.

V tomto vzťahu x je *nezávisle premennou*, y je *závisle premennou*, q sa zvykne nazývať *úsek na osi y* (keďže q je hodnotou y pre $x = 0$, t. j. priamka pretína os y vo vzdialenosti q) a k je *smernica*.

Nezávisle premennou vo funkcii je tá veličina, ktorej hodnotu si pri fyzikálnom meraní sami nastavujeme a od ktorej (cez daný matematický vzťah) závisí hodnota druhej veličiny (*závisle premennej*).

Keďže priamka má dva parametre (smernicu a úsek), na ich stanovenie potrebujeme poznať polohu (t. j. hodnotu x a y) dvoch bodov. Dostaneme tak dve rovnice o dvoch neznámych k a q :

$$y_1 = kx_1 + q \quad y_2 = kx_2 + q$$

Pri ich riešení je najvhodnejšie tieto rovnice najprv odčítať a vypočítať hodnotu smernice

$$k = (y_2 - y_1)/(x_2 - x_1)$$

a jej dosadením do ľubovoľnej rovnice vypočítať hodnotu úseku $q = y_1 - kx_1$, resp. $q = y_2 - kx_2$

Dôležité je správne chápať najmä fyzikálny význam smernice: Smernica hovorí, ako strmo sa mení (stúpa alebo klesá) hodnota y na určitom úseku x :

$$k = (y_2 - y_1)/(x_2 - x_1) = \Delta y / \Delta x$$

Ak je $k > 0$, priamka stúpa; ak je $k < 0$, priamka klesá; ak je $k = 0$, priamka je rovnobežná s osou x ($y = q = \text{konšt.}$). (Priamka rovnobežná s osou y sa takto nedá opísať, lebo v menovateli smernice by bola 0.)

Keďže $k = \Delta y / \Delta x$, smernica je formálne hodnotou tangensu uhla, ktorý priamka zvierá s osou x . Toto ale v grafe platí len pri rovnakej mierke na oboch osiach. Odmerať uhol uhlomerom, vypočítať $\text{tg } \varphi$ a považovať ho za smernicu sa teda dá len v tomto jedinom prípade!

Ako sme uvádzali vyššie, priamku dostávame zlogaritmovaním exponenciálnej závislosti, ktorou sa opisuje veľké množstvo fyzikálnochemických vzťahov. Stručne si preto uvedieme, čo sú exponenciálne funkcie a logaritmy a tiež niektoré základné matematické operácie s nimi.

Exponenciálna funkcia je funkcia v tvare $y = a^x$ (pričom $a > 0$).

Pre $a = 1$ je $y = 1^x = 1$, inak je to prostá (monotónna) funkcia (klesajúca pre $0 < a < 1$, rastúca pre $a > 1$, pokiaľ je $x > 0$, čo nemusí byť).

Matematické operácie s exponenciálnymi funkciami vychádzajú z operácií s mocninami. Platí preto:

$$a^{-x} = (1/a)^x = 1/a^x; \quad a^x a^y = a^{x+y}; \quad (a^x)^y = a^{xy}; \quad a^{1/x} = \sqrt[x]{a}$$

Špeciálnou exponenciálnou funkciou je funkcia $y = e^x$. Pre túto funkciu platí, že smernica jej dotyčnice v ľubovoľnom bode sa rovná funkčnej hodnote v tomto bode (t. j. pre $\Delta x \rightarrow 0$ je $\Delta y/\Delta x = e^x = y$). Jej základom je *Eulerovo číslo*

$$e = 2,718281\dots = \lim_{k \rightarrow \infty} \left(\frac{k+1}{k} \right)^k$$

Logaritmus je inverznou funkciou k funkcii $y = a^x$, pretože $\log_a y = x$.

Číslo a je *základom logaritmu*. Platí preň $a > 0$, $a \neq 1$.

V praxi (mimo predmetu matematika) sa stretneme len s logaritmami dvoch základov: Spomínané e je základom *prirodzeného logaritmu* a 10 je základom *dekadického logaritmu*. Tieto dva logaritmy sa zvykli aj inak označovať: Dekadický logaritmus $\log_{10} y = \lg y$; dnes sa toto označenie používa už len zriedkavo a ako dekadický logaritmus sa chápe $\log y$. Prirodzený logaritmus (*logaritmus naturalis*) $\log_e y = \ln y$.

Z definície logaritmu samozrejme vyplýva, že $\log_a a = 1$ ($= \log 10 = \ln e$) a $\log_a 1 = 0$.

Matematické operácie s logaritmami (platia pre logaritmy každého základu) vyplývajú z matematických operácií s exponenciálnymi funkciami (a teda s mocninami).

$$\log y + \log z = \log yz$$

$$\log y - \log z = \log y/z$$

$$\log y^z = z \log y \quad (= z x) \quad (\text{pre } x = \log y)$$

Pri riešení exponenciálnych alebo logaritmických rovníc sa vychádza z toho, že ak sa rovnajú pravá a ľavá strana rovnice, rovnajú sa aj ich logaritmy, resp. ak sa rovnajú dve exponenciálne funkcie (s rovnakým základom), rovnajú sa aj ich exponenty.

Napr. rovnicu $2^x = 8$ môžeme riešiť alebo úpravou pravej strany $8 = 2^3$ a teda $x = 3$ alebo zlogaritmovaním (pri ľubovoľnom základe), čím dostaneme:

$$\log 2^x = x \log 2 = \log 8, \text{ odkiaľ dostaneme } x = (\log 8) / (\log 2) = 3$$

V súčasnosti už študenti nechápu, prečo sa používal dekadický logaritmus. Nevedia si totiž predstaviť počítanie bez kalkulačky. Kalkulačky sa u nás používajú len necelých štyridsať rokov – logaritmy sa ale zaviedli o pár storočí skôr. Logaritmus je funkcia, ktorej hodnotu si nedokážeme jednoducho sami spočítať. Hodnoty logaritmov boli uvádzané v osobitných tabuľkách. Nevyhnutnosť používať dekadický logaritmus vyplynula z používania desiatkovej sústavy. Každé číslo sa totiž dá napísať ako súčin čísla s hodnotou medzi 1 a 10 a mocniny desiatky.

Napr. $4321 = 4,321 \cdot 10^3$; $432100 = 4,321 \cdot 10^5$; $0,04321 = 4,321 \cdot 10^{-2}$ a pod.

Po zlogaritmovaní dostaneme:

$$\log 4321 = \log 4,321 \cdot 10^3 = \log 4,321 + \log 10^3 = \log 4,321 + 3 = 0,63558 + 3 = 3,63558$$

$$\log 432100 = \log 4,321 \cdot 10^5 = \log 4,321 + \log 10^5 = \log 4,321 + 5 = 0,63558 + 5 = 5,63558$$

$$\log 0,04321 = \log 4,321 \cdot 10^{-2} = \log 4,321 + \log 10^{-2} = \log 4,321 - 2 = 0,63558 - 2 = -1,36442$$

S pomocou tabuliek dekadických logaritmov čísel od 1 po 9,999 (alebo po 9,9999), sme potom mohli nájsť dekadický logaritmus každého čísla (s presnosťou na štyri alebo päť miest).

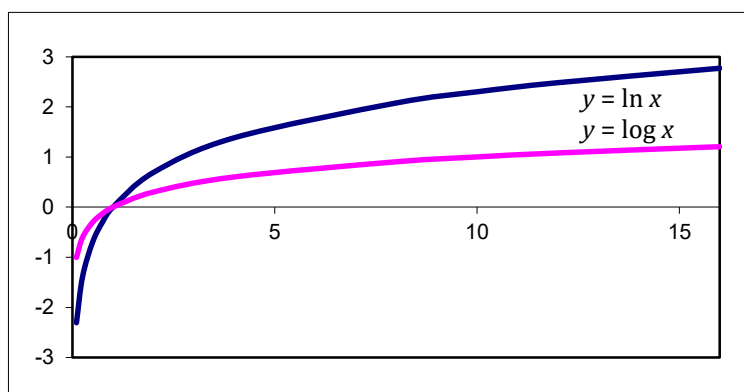
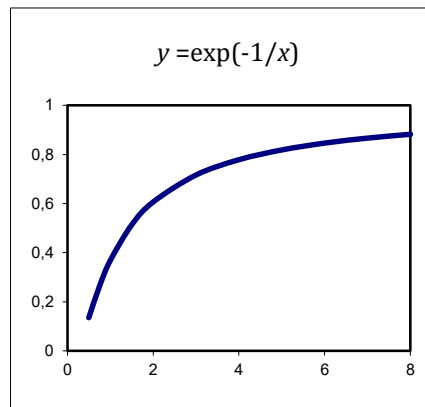
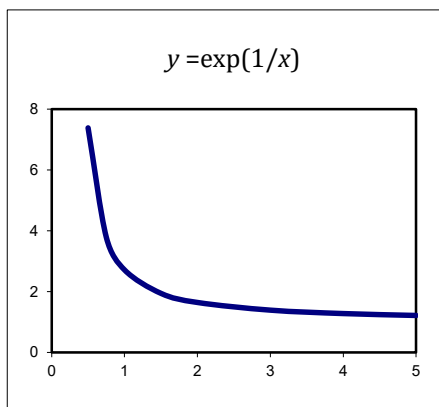
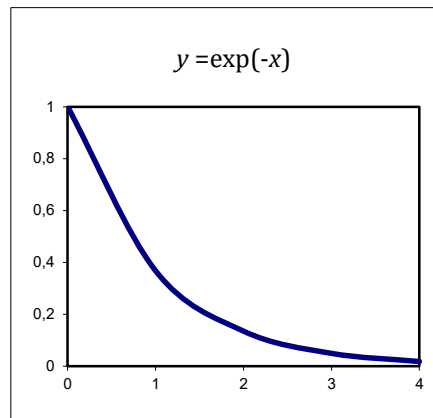
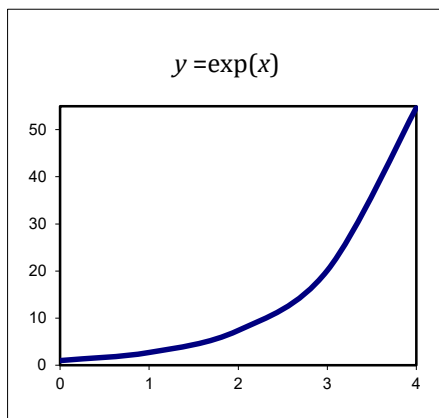
Prepočet dekadického a prirodzeného logaritmu vyplýva zo všeobecného vzťahu, ktorý platí medzi dvoma logaritmi rôznych základov:

$$\log_a y = \log_a b \cdot \log_b y, \quad \text{t. j.} \quad \ln y = \ln 10 \cdot \log y = 2,3025851 \log y$$

$$\text{alebo } \log y = \log e \cdot \ln y = 0,4342945 \ln y$$

Z uvedeného vyplýva, že $\log e = 1 / \ln 10$, resp. $\log e \cdot \ln 10 = 1$, čo sa dá všeobecne napísať vzťahom $\log_a b \cdot \log_b a = 1$.

Obrázok: Tvary exponenciálnych a logaritmických funkcií pre $x > 0$
 (pretože vo fyzikálnochemických vzťahoch je nezávisle premennou čas alebo teplota).



Výpočet zloženia viaczložkových sústav

Prvým predpokladom úspešnosti výpočtov vo viacerých oblastiach fyzikálnej i analytickej chémie je dokonalá znalosť veličín vyjadrujúcich zloženie viaczložkových sústav (koncentrácia látkového množstva (= „molarita“), hmotnostná koncentrácia, molalita, mólový a hmotnostný zlomok) ako aj prepočtov medzi nimi.

Úloha 1

Vypočítajte koncentráciu látkového množstva c_B , molalitu b_B a hmotnostnú koncentráciu ρ_B NaCl vo vodnom roztoku, ktorý vznikol rozpustením 20 g NaCl v 1 litri roztoku. Vzniknutý roztok vážil 1,018 kg. Aká je jeho hustota? Aké sú pri teplote 25 °C hmotnostný zlomok w_B a mólový zlomok x_B NaCl? ($M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{NaCl}) = 58,44 \text{ g mol}^{-1}$)

Úloha 2

Hustota jednomolálneho vodného roztoku NH_4Cl pri teplote 25 °C je $1,012644 \text{ g cm}^{-3}$. Vypočítajte hodnotu mólového zlomku, hmotnostného zlomku, koncentrácie látkového množstva a hmotnostnej koncentrácie NH_4Cl v uvedenom roztoku. Molárne hmotnosti majú hodnotu: $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,50 \text{ g mol}^{-1}$.

Úloha 3

Hustota vodného roztoku etanolu (zložka B), ktorý obsahuje 10 % hmotnostných etanolu pri teplote 20 °C je $0,98187 \text{ g cm}^{-3}$. Vypočítajte hodnotu mólového zlomku (x_B), molality (b_B), koncentrácie látkového množstva (c_B) a hmotnostnej koncentrácie (ρ_B) etanolu v uvedenom roztoku. Molárne hmotnosti majú hodnotu: $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$.

Úloha 4

Hustota jednomolálneho vodného roztoku CuSO_4 pri teplote 25 °C je $1,15059 \text{ g cm}^{-3}$. Koľko cm^3 čistej vody treba pridať k 1 kg uvedeného roztoku, keď molalita CuSO_4 vo výslednom roztoku má byť $0,6 \text{ mol kg}^{-1}$? Teplota pridávanej vody je 25 °C. Hustota čistej vody pri tejto teplote je $0,99707 \text{ g cm}^{-3}$. Molárne hmotnosti majú hodnotu: $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{CuSO}_4) = 159,61 \text{ g mol}^{-1}$.

Úloha 5

Závislosť hustoty vodného roztoku KOH od molality KOH (b_B vyjadrenej v mol kg^{-1}) pre 25 °C vyjadruje rovnica $\rho = (0,9970 + 0,0526 b_B + 0,0047 b_B^{3/2}) \text{ g cm}^{-3}$. Vypočítajte koncentráciu látkového množstva (c_B) a koncentráciu hmotnosti (ρ_B) KOH, koncentráciu látkového množstva (c_A) a koncentráciu hmotnosti (ρ_A) vody v roztoku, keď molalita KOH $b_B = 2,5 \text{ mol kg}^{-1}$. Molárne hmotnosti majú hodnotu: $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{KOH}) = 56,10 \text{ g mol}^{-1}$. Aký je mólový a hmotnostný zlomok KOH?

Úloha 6

Vzťah medzi koncentráciou látkového množstva (c_B) a molalitou b_B KCl vo vodnom roztoku pre 25 °C vyjadruje rovnica $c_B/b_B = (997,0 - 27,2 b_B)$ g dm⁻³. Vypočítajte molaritu a hmotnostnú koncentráciu (ρ_B) KCl v roztoku s molalitou $b_B = 1$ mol kg⁻¹. Aká je hustota tohto roztoku a hustota vody pri teplote 25 °C? Molárne hmotnosti majú hodnotu: $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02$ g mol⁻¹, $M(\text{KCl}) = 74,55$ g mol⁻¹.

Úloha 7

Závislosť objemu vodného roztoku NaBr od molality NaBr (b_B) pre 25 °C vyjadruje rovnica $V = (1002,9 + 23,189 b_B + 2,197 b_B^{3/2} - 0,178 b_B^2)$ ml, ak je v 1 kg H₂O rozpustených b_B mólov NaBr. Vypočítajte mólový a hmotnostný zlomok bromidu sodného, jeho koncentráciu látkového množstva ako aj hustotu roztoku s molalitou $b_B = 1$ mol kg⁻¹. Aká je hustota čistej vody pri teplote 25 °C a aká je jej hmotnostná koncentrácia v uvedenom roztoku? Molárne hmotnosti majú hodnotu: $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02$ g mol⁻¹, $M(\text{NaBr}) = 102,90$ g mol⁻¹.

Pri prepočte medzi rôznymi spôsobmi vyjadrenia zloženia môžete využiť aj niektorý z nasledujúcich vzťahov:

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} = \frac{n_B M_B}{V} = c_B M_B$$

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{n_B}{m/\rho} = \frac{n_B \rho}{m_A + m_B} = \frac{n_B \rho}{m_A + n_B M_B} = \frac{b_B \rho}{1 + b_B M_B}$$

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{n_B m_A}{V m_A} = b_B \rho_A \quad \text{t. j.} \quad \frac{c_B}{b_B} = \rho_A$$

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{m_A M_B} = \frac{w_B}{w_A M_B} \quad \text{resp.} \quad b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{n_B}{n_A M_A} = \frac{x_B}{x_A M_A}$$

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{n_A M_A}{n_B M_B} = \frac{w_A}{w_B} = \frac{x_A M_A}{x_B M_B}$$

$$w_B = \frac{b_B M_B}{1 + b_B M_B} \quad \text{resp.} \quad x_B = \frac{b_B M_A}{1 + b_B M_A}$$

$$x_B = \frac{c_B M_A}{\rho + c_B (M_A - M_B)}$$

Riešenie úloh**Úloha 1**

K výsledkom sa dá dostať viacerými postupmi. Napríklad:

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B}{M_B V} = \frac{20}{58,44 \cdot 1} = 0,3422 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{m_A M_B} = \frac{m_B}{(m - m_B)M_B} = \frac{20}{(1018 - 20) \cdot 58,44} = 3,429 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} = 0,3429 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} = \frac{20}{1} \left(= \frac{n_B M_B}{V} = c_B M_B = 0,3422 \cdot 58,44 \right) = 20 \text{ g dm}^{-3}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1,018}{1} = 1,018 \text{ kg dm}^{-3}$$

$$w_B = \frac{m_B}{m} = \frac{20}{1018} = 0,019646$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_B}{M_B}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} = \frac{\frac{20}{58,44}}{\frac{998}{18,02} + \frac{20}{58,44}} = 0,0061414$$

Úloha 2

(Možných postupov je viacero. Pozor na jednotky!)

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{b_B m_A}{\frac{m_A}{M_A} + b_B m_A} = \frac{b_B}{\frac{1}{M_A} + b_B} = \frac{1}{\frac{1}{18,02 \cdot 10^{-3}} + 1} = 0,0177$$

$$x_A = 1 - x_B = 0,9823$$

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{n_B M_B}{n_A M_A + n_B M_B} = \frac{x_B M_B}{x_A M_A + x_B M_B} = \frac{0,0177 \cdot 53,50}{0,9823 \cdot 18,02 + 0,0177 \cdot 53,50} = 0,05078$$

$$w_A = 1 - w_B = 0,94922$$

$$c_B = b_B \rho_A = b_B w_A \rho = 1 \cdot 0,94922 \cdot 1,012644 = 0,96122 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\rho_B = \rho - \rho_A = \rho - c_B / b_B = 1,012644 - 0,96122 / 1 = 0,051422 \text{ kg dm}^{-3}$$

Úloha 3

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_B}{M_B}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} = \frac{\frac{w_B}{M_B}}{\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B}} = \frac{\frac{0,10}{46,07}}{\frac{0,90}{18,02} + \frac{0,10}{46,07}} = 0,04165$$

Na výpočet molality máme teraz dve možnosti:

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{m_A M_B} = \frac{w_B}{w_A M_B} = \frac{0,10}{0,90 \cdot 0,04607} = 2,4118 \text{ mol kg}^{-1}$$

alebo

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{n_B}{n_A M_A} = \frac{x_B}{x_A M_A} = \frac{0,04165}{0,95835 \cdot 0,01802} = 2,4118 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{n_B m}{V m} = \frac{n_B \rho}{m_A + m_B} = \frac{n_B \rho}{m_A + n_B M_B} = \frac{b_B \rho}{1 + b_B M_B} =$$

$$= \frac{2,4118 \cdot 0,98187}{1 + 2,4118 \cdot 0,04607} = 2,131 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\rho_B = c_B M_B = 2,131 \cdot 46,07 = 98,1874 \text{ g dm}^{-3}$$

Úloha 4

Molalita vyjadruje látkové množstvo rozpustenej látky („počet mólov rozpustenej látky“) v 1 kg rozpúšťadla

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{m_A M_B}$$

V jednomolálnom roztoku CuSO_4 je 1 mól, t. j. 159,61 g CuSO_4 a 1000 g vody. Spolu je tam teda 1159,61 g roztoku. Z neho máme zobrať iba 1 kg. V 1 kg roztoku bude

$$1000 \cdot 159,61 / 1159,61 = 137,6411 \text{ g CuSO}_4 \text{ a zvyšok vody (862,3589 g = } \\ = 1000^2 / 1159,61)$$

Molalita CuSO_4 sa má znížiť na $0,6 \text{ mol kg}^{-1}$, pričom v roztoku musí zostať 137,6411 g CuSO_4 a teda vody musí byť

$$m_A = \frac{m_B}{b_B M_B} = \frac{137,6411}{0,6 \cdot 0,15961} = 1437,2648 \text{ g}$$

Do 1 kg pôvodného roztoku teda treba priliať $1437,2648 - 862,3589 = 574,9059 \text{ g}$ vody.

Jej objem bude $V = m / \rho = 574,9059 / 0,99707 = 576,59 \text{ ml}$

(Pri tomto postupe sme ani nepotrebovali poznať hustotu pôvodného roztoku CuSO_4 .)

Úloha 5

Hustota roztoku je

$$\begin{aligned}\rho &= 0,9970 + 0,0526 b_B + 0,0047 b_B^{3/2} = 0,9970 + 0,0526 \cdot 2,5 + 0,0047 \cdot (2,5)^{3/2} = \\ &= 1,14708 \text{ g cm}^{-3} = 1147,08 \text{ g dm}^{-3} = 1,14708 \text{ kg dm}^{-3}\end{aligned}$$

Koncentrácia látkového množstva KOH v roztoku je

$$\begin{aligned}c_B &= \frac{n_B}{V} = \frac{n_B m}{V m} = \frac{n_B \rho}{m_A + m_B} = \frac{n_B \rho}{m_A + n_B M_B} = \frac{b_B \rho}{1 + b_B M_B} = \\ &= \frac{2,5 \cdot 1,14708}{1 + 2,5 \cdot 0,0561} = 2,515 \text{ mol dm}^{-3}\end{aligned}$$

Hmotnostná koncentrácia KOH je

$$\rho_B = c_B M_B = 2,515 \cdot 56,10 = 141,0915 \text{ g dm}^{-3}$$

Hmotnostnú koncentráciu vody môžeme vypočítať zo vzťahu

$$\rho_A = \rho - \rho_B = 1147,08 - 141,0915 = 1005,9885 \text{ g dm}^{-3}$$

Koncentrácia látkového množstva vody v roztoku je

$$c_A = \frac{\rho_A}{M_A} = \frac{1005,9885}{18,02} = 55,826 \text{ mol dm}^{-3}$$

Mólový zlomok KOH vypočítame zo vzťahu

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{b_B m_A}{\frac{m_A}{M_A} + b_B m_A} = \frac{b_B}{\frac{1}{M_A} + b_B} = \frac{2,5}{\frac{1}{18,02 \cdot 10^{-3}} + 2,5} = 0,04311$$

$$x_A = 1 - x_B = 0,95689$$

Nakoniec vypočítame hmotnostný zlomok KOH:

$$\begin{aligned}w_B &= \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{n_B M_B}{n_A M_A + n_B M_B} = \frac{x_B M_B}{x_A M_A + x_B M_B} = \\ &= \frac{0,04311 \cdot 56,10}{0,95689 \cdot 18,02 + 0,04311 \cdot 56,10} = 0,123\end{aligned}$$

Hmotnostný zlomok vody môžeme dostať aj zo vzťahu:

$$w_A = \frac{\rho_A}{\rho} = \frac{c_B}{\rho b_B} = \frac{2,515}{1,14708 \cdot 2,5} = 0,877$$

Úloha 6

$$c_B/b_B = (997,0 - 27,2 b_B) = 997,0 - 27,2 \cdot 1 = 969,8 \text{ g dm}^{-3} = \rho_A$$

(hmotnostná koncentrácia vody)

Hustotu vody dostaneme z toho istého vzťahu pre nulovú molalitu KCl:

$$\rho_A^* = 997 \text{ g dm}^{-3}$$

Koncentrácia látkového množstva KCl pre jednotkovú molalitu je

$$c_B = 0,9698 \text{ mol dm}^{-3},$$

jeho hmotnostná koncentrácia je

$$\rho_B = c_B M_B = 0,9698 \cdot 74,55 = 72,2986 \text{ g dm}^{-3}.$$

Hustota roztoku je súčtom hmotnostných koncentrácií jeho zložiek

$$\rho = \rho_A + \rho_B = 969,8 + 72,3 = 1042,1 \text{ g dm}^{-3}$$

Úloha 7

Objem roztoku je

$$\begin{aligned} V &= (1002,9 + 23,189 b_B + 2,197 b_B^{3/2} - 0,178 b_B^2) \text{ ml} = \\ &= (1002,9 + 23,189 \cdot 1 + 2,197 \cdot 1^{3/2} - 0,178 \cdot 1^2) \text{ ml} = 1028,464 \text{ ml} \end{aligned}$$

Mólový zlomok NaBr vypočítame zo zadanej molality podľa vzťahu

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{b_B m_A}{\frac{m_A}{M_A} + b_B m_A} = \frac{b_B}{\frac{1}{M_A} + b_B} = \frac{1}{\frac{1}{18,02 \cdot 10^{-3}} + 1} = 0,0177$$

$$x_A = 1 - x_B = 0,9823$$

Hmotnostný zlomok NaBr je :

$$\begin{aligned} w_B &= \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{n_B M_B}{n_A M_A + n_B M_B} = \frac{x_B M_B}{x_A M_A + x_B M_B} = \\ &= \frac{0,0177 \cdot 102,90}{0,9823 \cdot 18,02 + 0,0177 \cdot 102,90} = 0,09233 \end{aligned}$$

Hmotnostná koncentrácia vody v roztoku je

$$\rho_A = \frac{m_A}{V} = \frac{1}{1,028464} = 0,9723 \text{ kg dm}^{-3}$$

Hmotnosť roztoku je $m = m_A + m_B = 1000 + 102,90 = 1102,90 \text{ g}$. Jeho hustota je

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1,10290}{1,028464} = 1,072376 \text{ kg dm}^{-3}$$

Objem 1 kg čistej vody je $V_A^* = 1002,9$ ml (zo vzťahu pre objem pre $b_B = 0$)

Hustota čistej vody teda je

$$\rho_A^* = \frac{m_A}{V_A^*} = \frac{1}{1,0029} = 0,99711 \text{ kg dm}^{-3}$$

Hmotnostnú koncentráciu NaBr dostaneme zo vzťahu

$$\rho_B = \rho - \rho_A = 1,072376 - 0,9723 = 0,100076 \text{ kg dm}^{-3} = 100,076 \text{ g dm}^{-3}$$

Koncentráciu látkového množstva NaBr môžeme vypočítať z hmotnostnej koncentrácie

$$c_B = \frac{\rho_B}{M_B} = \frac{100,076}{102,90} = 0,972556 \text{ mol dm}^{-3}$$

alebo aj inak, napr. :

$$\begin{aligned} c_B &= \frac{n_B}{V} = \frac{n_B m}{V m} = \frac{n_B \rho}{m_A + m_B} = \frac{n_B \rho}{m_A + n_B M_B} = \frac{b_B \rho}{1 + b_B M_B} = \\ &= \frac{1 \cdot 1,072376}{1 + 1 \cdot 0,10290} = 0,972324 \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

Veličiny a jednotky

Úloha 1

Stav sústavy tvorenej ideálnym plynom opisujeme stavovými veličinami: tlakom, teplotou, objemom. Číselná hodnota veličiny samozrejme závisí od zvolenej jednotky. Jednotkou tlaku v SI sústave je 1 pascal, čo je veľmi malý tlak, keďže $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$ je vlastne sila, ktorou pôsobí na podložku s rozmerom 1 m^2 teleso s hmotnosťou približne 100 g (t. j. napr. vrstva vody s hrúbkou 0,1 mm). Je teda zrejmé, že pascal je dosť nepraktická jednotka a tlak vyjadrený v pascaloch je väčšinou rádovo v stovkách kilopascalov. Preto sa ešte stále môžeme stretnúť s inými, oveľa lepšie predstaviteľnými jednotkami. Takými to sú napr. 1 atm (fyzikálna atmosféra), 1 bar, 1 torr (čo je tlak 1 mm ortuťového stĺpca za presne definovaných podmienok (tlaku a teploty)), 1 mm vodného stĺpca, 1 at (technická atmosféra, čo je tlak, ktorým pôsobí predmet s hmotnosťou 1 kg na 1 cm^2). Američania však ešte stále merajú hmotnosť na libry a dĺžku na palce, a preto ich jednotkou tlaku je aj 1 psi = 1 lb in^{-2} (libra na štvorcový palec). Vašou úlohou je vyjadriť všetky uvedené (u nás nepovolené) jednotky tlaku v pascaloch, a to nielen vyhľadáním v literatúre, ale (ak sa to dá) aj výpočtami, do ktorých zahrniete (pre teplotu $0 \text{ }^\circ\text{C}$) hustotu ortute $13,60 \text{ kg dm}^{-3}$, hustotu vody 1 kg dm^{-3} , tiažové zrýchlenie $9,81 \text{ m s}^{-2}$, 1 libra = 0,4535 kg, 1 palec = 2,54 cm. Pri akom tlaku žijú Američania (koľko psi je 101325 Pa)?

Úloha 2

Objemovú prácu ideálneho plynu môžeme vyjadriť ako súčin pV v ľubovoľných jednotkách tlaku a objemu. Zistite, aká veľká je práca 1 l atm (1 liter atmosféra)?

Úloha 3

Vypočítajte hodnoty molárnej plynovej konštanty ($R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) v starších jednotkách, napr. $1 \text{ atm mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $1 \text{ torr mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. (Pripomínam, že $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$)

Úloha 4

Fyzikálna chémia rozlišuje intenzitné a extenzitné veličiny. Extenzitné veličiny závisia od veľkosti sústavy (od množstva látky v sústave), intenzitné nezávisia. Extenzitnými veličinami sú napríklad objem, vnútorná energia, entalpia, látkové množstvo, hmotnosť, ... Intenzitnými veličinami sú tlak, teplota, viskozita, dipólový moment, všetky molárne a hmotnostné veličiny – ako aj väčšina veličín, ktorými bežne opisujeme zloženie viaczožkových sústav. Tejto téme sa budú venovať nasledujúce otázky a úlohy. V každej označte všetky správne odpovede.

1. Zloženie zmesí môžeme extenzívne vyjadriť pomocou
 - a) koncentrácie látkového množstva
 - b) molality
 - c) látkového množstva jednotlivých zložiek
 - d) počtu gramov jednotlivých zložiek
 - e) mólových pomerov
2. Medzi intenzívne veličiny opisujúce zloženie patria
 - a) molalita
 - b) koncentrácia látkového množstva
 - c) hmotnostné percento
 - d) mólový zlomok
3. Z rôznych vyjadrení zloženia, ktoré sú ďalej uvedené, označte tie, ktoré sú intenzívne a nezávislé od teploty:
 - a) molalita
 - b) koncentrácia látkového množstva
 - c) hmotnostná koncentrácia
 - d) objemové percento látky v kvapalnom roztoku
 - e) objemové percento látky v zriedenej plynnej zmesi
 - f) hmotnostný zlomok
 - g) mólový zlomok
 - h) mólový pomer
4. Mólový zlomok zložky B v dvojzložkovej zmesi sa dá vyjadriť vzťahom
$$x_B = b_B M_B / (1 + b_B M_B),$$
 v ktorom M_B je molárna hmotnosť rozpustenej látky (vyjadrená v základných jednotkách) a b_B označuje
 - a) hmotnostnú koncentráciu
 - b) koncentrácia látkového množstva
 - c) molalitu
 - d) hmotnostný zlomok
rozpustenej látky (zložky B)

5. V termodynamike dávame prednosť intenzitnému vyjadreniu zloženia systému, pretože
- nezávisí od teploty
 - nezávisí od veľkosti sústavy
 - vo vzťahoch pre výpočet termodynamických funkcií je nevyhnutné používať len intenzitné spôsoby vyjadrenia zloženia
 - je to medzinárodná dohoda
6. Molalita je praktickejším vyjadrením zloženia než koncentrácia látkového množstva (molarita), pretože
- je intenzitnou veličinou
 - nezávisí od oxidačného čísla látky, resp. iónu
 - nezávisí od teploty
 - je všeobecnejším vyjadrením zloženia, než koncentráciálátkového množstv
7. Mólový zlomok zložky B v dvojjložkovej zmesi sa dá vyjadriť vzťahom
- $$x_B = c_B M_A / [\rho + c_B (M_A - M_B)]$$
- v ktorom ρ je hustota zmesi (roztoku), M_A , M_B sú molárne hmotnosti rozpúšťadla a rozpustenej látky a c_B je
- koncentrácia látkového množstva
 - hmotnostná koncentrácia
 - molalita
 - mólový zlomok
 - objemový zlomok
rozpustenej látky (zložky B)

Riešenie úloh

Úloha 1

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa (presne)} \qquad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Tlak stĺpca kvapaliny je $p = h \rho g$, preto

$$1 \text{ Torr} = 1 \text{ mm Hg} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot 13600 \text{ kg m}^{-3} \cdot 9,81 \text{ m s}^{-2} = 133,3 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ mm H}_2\text{O} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot 1000 \text{ kg m}^{-3} \cdot 9,81 \text{ m s}^{-2} = 9,81 \text{ Pa}$$

Tlak telesa s určitou hmotnosťou je daný jeho tiažou a plochou, na ktorú pôsobí:

$$p = m g / S, \text{ preto}$$

$$1 \text{ at} = 1 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m s}^{-2} / (1 \text{ cm}^2) = 9,81 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ psi} = 1 \text{ lb in}^{-2} = 0,4535 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m s}^{-2} / (2,54 \text{ cm})^2 = 6895 \text{ Pa}$$

$$\text{Tlak } 101325 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} = 14,695 \text{ psi}$$

Úloha 2

$$\begin{aligned} 1 \text{ l atm} &= 1 \text{ dm}^3 \cdot 101\,325 \text{ Pa} = 101\,325 \cdot (10^{-1} \text{ m})^3 \text{ Pa} = 101\,325 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ Pa} = \\ &= 101,325 \text{ m}^3 \text{ N m}^{-2} = 101,325 \text{ N m} = 101,325 \text{ J} \end{aligned}$$

Úloha 3

$$\begin{aligned} R &= 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,3145 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \\ &= 8,3145 (101325)^{-1} \text{ atm } 10^3 \text{ dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08206 \text{ l atm } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,3145 \cdot (4,186)^{-1} \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,986 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Úloha 4

1. Zloženie zmesí môžeme extenzitne vyjadriť pomocou

c) látkového množstva jednotlivých zložiek

d) počtu gramov jednotlivých zložiek

2. Medzi intenzitné veličiny opisujúce zloženie patria

a) molalita

b) koncentrácia látkového množstva

c) hmotnostné percento

d) mólový zlomok

3. Z rôznych vyjadrení zloženia, ktoré sú ďalej uvedené, označte tie, ktoré sú intenzitné a nezávislé od teploty:

- a) molalita
- e) objemové percento látky v zriedenej plynnej zmesi
- f) hmotnostný zlomok
- g) mólový zlomok
- h) mólový pomer

4. Mólový zlomok zložky B v dvojzložkovej zmesi sa dá vyjadriť vzťahom

$$x_B = b_B M_B / (1 + b_B M_B), \quad \text{v ktorom } M_B \text{ je molárna hmotnosť rozpustenej látky (vyjadrená v základných jednotkách) a } b_B \text{ označuje}$$

c) molalitu rozpustenej látky (zložky B).

5. V termodynamike dávame prednosť intenzitnému vyjadreniu zloženia systému, pretože

b) nezávisí od veľkosti sústavy

6. Molalita je praktickejším vyjadrením zloženia než koncentrácia látkového množstva, pretože

c) nezávisí od teploty

7. Mólový zlomok zložky B v dvojzložkovej zmesi sa dá vyjadriť vzťahom

$$x_B = c_B M_A / [\rho + c_B (M_A - M_B)], \quad \text{v ktorom } \rho \text{ je hustota zmesi (roztoku), } M_A, M_B \text{ sú molárne hmotnosti rozpúšťadla a rozpustenej látky a } c_B \text{ je}$$

a) koncentrácia látkového množstva rozpustenej látky (zložky B).

Ideálny plyn

Úloha 1

Ak niečo považujeme za ideálne alebo dokonalé (niekoho za ideálneho), zvyčajne to v skutočnosti také nie je. Ideálne je to len v našej predstave. A niekto iný môže mať na dokonalosť úplne iné kritériá.

Ideálny plyn (v anglických textoch aj *perfect gas*) je na tom podobne – je to naša predstava, ktorej skutočné plyny zodpovedajú len za určitých podmienok. A tiež kritériá pre ideálny plyn sú iné v rámci termodynamiky a iné, ak sa na plyn pozeráme ako na sústavu obrovského množstva molekúl – ako sa naň dívajú fyzici v rámci kinetickej teórie stavby látok.

V našich úlohách sa uspokojíme s termodynamickým pohľadom na plyn – budeme sa naň pozerať len „zvonka“ a opisovať ho pomocou stavových fyzikálnych veličín – teploty, tlaku a objemu. A vystačíme si s definíciou, že ideálny plyn je taký plyn, ktorého správanie opisuje stavová rovnica ideálneho plynu: $pV = nRT$.

Takto napísaná rovnica obsahuje látkové množstvo, ktoré sa nedá merať, ale len vypočítať ako pomer hmotnosti a molárnej hmotnosti: $n = m/M$

Zo stavovej rovnice sa dá potom vypočítať hustota plynu. Keď si odvodíte vzťah pre výpočet hustoty, uvidíte, že za rovnakých podmienok (teploty a tlaku) je hustota priamo úmerná molárnej hmotnosti plynu. (Molárne hmotnosti plynov v študijnom kole nebudeme uvádzať, dajú sa nájsť v rôznych tabuľkách.)

Ideálny plyn je dokonale stlačiteľný (táto predstava viedla k definícii nulovej absolútnej teploty). Plyn zaberá vždy celý objem nádoby, v ktorej sa nachádza. Preto vo všetkých našich príkladoch budeme mať uzavretú sústavu – s konštantným látkovým množstvom plynu.

1. Vypočítajte hustotu ideálne sa správajúceho vodíka, ktorý je pri teplote 27 °C a tlaku 100 kPa. Aká bude hustota hélia za rovnakých podmienok?

Podľa kinetickej teórie častice ideálneho plynu sa navzájom „necítia“ – nepôsobia na seba žiadnymi silami. Je teda jedno, či sú to rovnaké alebo rôzne molekuly. Preto stavová rovnica opisuje aj správanie zmesí plynov. Zmes je viaczložková sústava, ktorej zloženie nám najlepšie opíšu mólové zlomky. Plyny v zmesi môžeme charakterizovať aj parciálnymi tlakmi. Parciálny tlak je tlak, pri ktorom by daný plyn bol, keby pri danej teplote sám zaberol objem celej sústavy. Keďže je definovaný v podmieňovacom spôsobe, parciálny tlak sa nedá merať, len vypočítať.

V stavovej rovnici v tvare $pV = mRT / \langle M \rangle$ pre zmes plynov je $\langle M \rangle$ stredná molárna hmotnosť.

2. Vypočítajte parciálny tlak dusíka v zmesi s CO_2 , ktorá obsahuje 50 % hmotnostných dusíka a je v nádobe pri tlaku 100 kPa. Aké je látkové množstvo tejto plynnej zmesi, ak je v nádobe s objemom 50 litrov pri teplote 50 °C? Aká je stredná molárna hmotnosť tejto plynnej zmesi?
3. V dvoch päťlitrových bankách máme vzduch (správajúci sa stavovo ideálne) pri tlaku 100 kPa a teplote 300 K. Banky sú prepojené tenkou rúrkou so zanedbateľným objemom. Prvú banku sme zohriali na 100 °C a druhú banku sme ochladili na 0 °C. Vypočítajte, na akej hodnote sa ustálil tlak v sústave týchto dvoch baniek a koľko vzduchu zostalo v prvej banke.
4. V jednej banke máme plyn A pri teplote T_A a tlaku p_A . V druhej banke máme plyn B pri teplote $T_B = 2 T_A$ a tlaku $p_B = \frac{1}{2} p_A$. Ak je hustota oboch plynov rovnaká, aký je vzťah ich molárnych hmotností?
 - a) $4 M_B = M_A$
 - b) $2 M_B = M_A$
 - c) $M_B = M_A$
 - d) $M_B = 2 M_A$
 - e) $M_B = 4 M_A$

Úloha 2

1. V nádobe s objemom 2,5 dm³ je 0,4 mol dusíka pri teplote 30 °C. Z tlakovej fľaše sme k nemu pripustili 0,1 mol kyslíka. Na akú teplotu sme museli nádobu ochladiť, aby v nej tlak nestúpil viac než o 20 %? Aká je hustota plynu v konečnom stave? [$M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}$; predpokladáme ideálne správanie plynu.]
2. V nádobe s objemom 2,5 dm³ je dusík pri teplote 0 °C a tlaku 100 kPa. V druhej nádobe s objemom 0,5 dm³ je vodík pri teplote 25 °C a tlaku 200 kPa. Vypočítajte zloženie výslednej zmesi plynov (v mólových a hmotnostných zlomkoch) po spojení baniek cez kohút. Aký tlak sa ustáli v bankách, ak výsledná teplota bude 25 °C? [$M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{H}_2) = 2,0 \text{ g mol}^{-1}$]

Úloha 3

V banke s objemom 2 dm³ je vzduch (správajúci sa ako ideálny plyn) pri teplote 25 °C a tlaku 100 kPa.

1. Vypočítajte hustotu vzduchu v banke, ak predpokladáte, že obsahuje 78 % (mol.) dusíka, 21 % (mol.) kyslíka a 1 % (mol.) argónu. [$M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Ar}) = 40 \text{ g mol}^{-1}$]
2. K banke so vzduchom sme cez kohút pripojili evakuovanú banku s objemom 1 dm³ a kohút sme otvorili. Aký tlak sa ustálil v bankách?

3. Následne sme druhú banku ochladili na $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na akú teplotu musíme zohriať prvú banku, aby bolo v oboch bankách rovnaké množstvo vzduchu? Aký tlak sa ustáli v bankách teraz?

Úloha 4

V dvoch bankách s rovnakým objemom máme vzduch (správajúci sa stavovo ideálne) pri tlaku 100 kPa a teplote 300 K . Banky sú prepojené kohútom. Prvú banku sme vložili do kúpeľa s horúcou vodou a druhú banku sme ochladili na $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Následne sme otvorili kohút medzi bankami. Zistite, na akú teplotu sa vyhriala prvá banka, ak sa tlak plynu v sústave týchto dvoch baniek ustálil na hodnote 110 kPa . V akom pomere látkových množstiev sa rozdelia plyny medzi druhú a prvú banku?

Úloha 5

Dve banky sú spojené rúrkou s kohútom v strede. V prvej banke s objemom 1 dm^3 je dusík pri tlaku 200 kPa . V druhej banke s objemom 3 dm^3 je kyslík pri tlaku 100 kPa . Otvorením kohúta sa plyny v bankách zmiešajú. Za predpokladu, že plyny sa správajú stavovo ideálne, vypočítajte celkový tlak zmesi, mólové zlomky a parciálne tlaky kyslíka a dusíka. Teplota plynov v oboch bankách bola rovnaká a ani po zmiešaní sa nezmenila.

Úloha 6

Dve banky s objemami 1 dm^3 a 3 dm^3 sú spojené tenkou hadičkou. Obidve banky obsahujú kyslík pri tlaku 101325 Pa a teplote $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prvú banku ochladíme na $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, druhú zohrejeme na $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aký tlak sa ustáli v bankách? Koľko kyslíka prešlo po zmene teplôt z druhej banky do prvej?

Úloha 7

Dve banky sú spojené tenkou rúrkou so zanedbateľným objemom. Prvá banka má objem 2 dm^3 , objem druhej banky je 3 dm^3 . V bankách je plyn pri tlaku 100 kPa a teplote 300 K . Jednu banku ponoríme do kúpeľa s teplotou $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, druhú do kúpeľa s teplotou $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Za predpokladu, že plyn sa správava stavovo ideálne, vypočítajte, na akej hodnote sa ustáli tlak v bankách. V ktorej z baniek bude viac plynu?

Úloha 8

V nádobe s objemom 1 m^3 je ideálne sa správajúca plynná zmes N_2 a NO . Vypočítajte hmotnosť NO , keď hmotnosť zmesi je $m = 7\text{ kg}$, teplota $T = 300\text{ K}$ a tlak $p = 0,6\text{ MPa}$. Molárne hmotnosti plynov majú hodnotu $M(\text{NO}) = 30\text{ g mol}^{-1}$ a $M(\text{N}_2) = 28\text{ g mol}^{-1}$.

Úloha 9

V banke s objemom 1 dm^3 je vzduch (správajúci sa ako ideálny plyn) pri teplote $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tlaku 100 kPa . Vypočítajte hustotu vzduchu v banke, ak predpokladáte, že obsahuje 78% (mol.) dusíka a 22% (mol.) kyslíka (ostatné zložky vzduchu zanedbáme; $M(\text{N}_2) = 28\text{ g mol}^{-1}$,

$M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}$). K banke so vzduchom sme cez kohút pripojili evakuovanú banku s objemom $0,5 \text{ dm}^3$ a kohút sme otvorili. Aký tlak sa ustálil v bankách? (Teplota sa nezmenila.)

Následne sme druhú banku ochladili na $-25 \text{ }^\circ\text{C}$. Na akú teplotu musíme zohriať prvú banku, aby bolo v oboch bankách rovnaké množstvo vzduchu? Aký tlak sa ustáli v bankách teraz?

Úloha 10

V nádobe s objemom 5 dm^3 je $0,8 \text{ mol}$ dusíka pri teplote $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Z tlakovej fľaše sme k nemu pripustili $0,2 \text{ mol}$ kyslíka. Na akú teplotu sme museli nádobu ochladiť, aby v nej tlak nestúpil viac než o 20% ? Aká je hustota plynu v konečnom stave? ($M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}$; predpokladáme ideálne správanie plynu.)

Úloha 11

V nádobe s objemom 5 dm^3 je dusík pri teplote $0 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 100 kPa . V druhej nádobe s objemom 1 dm^3 je vodík pri teplote $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 200 kPa . Vypočítajte zloženie výslednej zmesi plynov (v mólových a hmotnostných zlomkoch) po spojení baniek cez kohút. Aký tlak sa ustáli v bankách, ak výsledná teplota bude $25 \text{ }^\circ\text{C}$? ($M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{H}_2) = 2,0 \text{ g mol}^{-1}$)

Úloha 12

Do nádoby so zmesou dusíka a argónu sa z tlakovej fľaše pripustilo určité množstvo hélia. Molárna hmotnosť plynnej zmesi tým poklesla z 32 g mol^{-1} na 30 g mol^{-1} . Aké je zloženie výslednej zmesi plynov (správajúcej sa stavovo ideálne) v mólových zlomkoch? [$M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Ar}) = 40 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{He}) = 4,0 \text{ g mol}^{-1}$].

Úloha 13

Máme dve sklenené zábrusové dvojlitrové banky. Banky boli na vzduchu pri teplote $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a pri tlaku 100 kPa . Jednu banku sme vložili do mrazničky. Po jej vychladení na $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ sme obe banky uzavreli a navzájom sme ich prepojili cez trojcestný kohút. Aký tlak sa ustálil v sústave dvoch baniek, keď sa banky opäť zohriali na teplotu $25 \text{ }^\circ\text{C}$? Keď sme kohút otvorili aj do okolia, koľko vzduchu (aké látkové množstvo) z baniek vyfučalo? Predpokladáme, že vzduch sa správa ako ideálny plyn.

Úloha 14

Z tlakovej fľaše sme vypustili do gumeného balóna dusík. Balón sme po nafúknutí uzavreli manometrom, ktorý nameral tlak 150 kPa . Balón mal tvar gule s polomerom 10 cm . Teplota v miestnosti bola $22 \text{ }^\circ\text{C}$. Balón sme potom vložili do mrazničky, kde sa jeho teplota znížila na $-15 \text{ }^\circ\text{C}$. Tlak dusíka v balóne poklesol na 145 kPa . Aká je hmotnosť dusíka v balóne? Aký bol polomer guľatého balóna pri vybratí z chladničky? Predpokladáme, že dusík sa správa stavovo ideálne.

Úloha 15

Otvorený gumený balón (pri teplote 25 °C a tlaku 100 kPa) má objem 275 cm³ a je naplnený vzduchom. Vhodíme doň 1 g suchého ľadu (tuhý CO₂, $M = 44 \text{ g mol}^{-1}$) a zaviažeme ho nitkou. Aký bude objem balóna po odparení suchého ľadu, ak predpokladáme, že teplota poklesne o 2 °C a tlak v balóne bude o 10 % väčší než okolitý tlak? (Predpokladajte ideálne správanie sa plynov.)

Úloha 16

V dvoch bankách s objemom $V_1 = 0,75 \text{ dm}^3$ a $V_2 = 1,50 \text{ dm}^3$ (spojených hadičkou so zanedbateľným objemom) je pri teplote 24,5 °C vzduch správajúci sa ako stavovo ideálny plyn. Tlak v bankách je 110 kPa. Jednu banku sme ponorili do kúpeľa s teplotou 75 °C. Tlak v bankách sa zvýšil nad 120 kPa. Ktorá z baniek je ponorená v kúpeli? Aký by bol výsledný tlak v sústave, keby sme banky vymenili?

Úloha 17

Na stole v miestnosti pri teplote 25 °C a pri tlaku 100 kPa ležali dve sklenené zábrusové banky s rovnakým objemom. Jednu z baniek sme vložili do sušiarne vyhriatej na 250 °C. Po jej zohriatí sme obe banky uzavreli zátkou s kohútom a prepojili hadičkou zanedbateľného objemu. Aký tlak sa ustálil v sústave dvoch baniek, keď sa ich teplota opäť vyrovnala s teplotou miestnosti? O koľko percent vzduchu je v bankách menej, ako v nich bolo na začiatku (keď ležali otvorené na stole)? Predpokladáme, že vzduch sa správa ako ideálny plyn.

Úloha 18

1. Vypočítajte hustotu ideálne sa správajúcej kyslíkovo-vodíkovej zmesi s hmotnosťami $m(\text{H}_2) = 8 \text{ g}$ a $m(\text{O}_2) = 64 \text{ g}$ pri teplote 0 °C a tlaku 100 kPa.
2. V nádobe s objemom 4 m³ pri teplote 400 K a tlaku 400 kPa je ideálne sa správajúca plynná zmes O₂ a SO₂. Vypočítajte parciálny tlak kyslíka, keď viete, že hmotnosť SO₂ je 4 kg. Aký je mólový a hmotnostný zlomok kyslíka v zmesi?

Molárne hmotnosti majú hodnotu

$$M(\text{H}_2) = 2 \text{ g mol}^{-1}, M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}, M(\text{SO}_2) = 64 \text{ g mol}^{-1}.$$

Úloha 19

Do malej banky s objemom 100 ml sme naliali niekoľko mililitrov acetónu, vo vodnom kúpeli sme banku zohriali na 80 °C a po odparení acetónu sme ju pri atmosférickom tlaku 101325 Pa zazátkovali. Aká je hustota pár acetónu pri teplote 80 °C a tlaku 101325 Pa? Molárna hmotnosť acetónu je $M = 58,08 \text{ g mol}^{-1}$. (Predpokladáme stavovo ideálne správanie pár acetónu.) Na aký objem skondenzuje acetón po ochladení na 15 °C, keď jeho hustota pri tejto teplote je 796 kg m⁻³?

Riešenie úloh

Úloha 1

Hustotu plynu ρ vypočítame zo stavovej rovnice $\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$

1. Hustota vodíka bude

$$\rho_{\text{H}_2} = \frac{p M_{\text{H}_2}}{RT} = \frac{100 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8,3145 \cdot 300,15} = 0,080 \text{ kg m}^{-3}$$

Hustotu hélia môžeme vypočítať z toho istého vzťahu. Pri rovnakých podmienkach je hustota priamo úmerná molárnej hmotnosti plynu, takže na výpočet môžeme použiť aj tento vzťah (do ktorého môžeme molárne hmotnosti dosadzovať v gramoch na mól):

$$\rho_{\text{He}} = \rho_{\text{H}_2} \frac{M_{\text{He}}}{M_{\text{H}_2}} = 0,080 \frac{4}{2} = 0,16 \text{ kg m}^{-3}$$

2. Parciálny tlak zložky plynnej zmesi vypočítame zo vzťahu $p_i = x_i p$. Potrebujeme preto prepočítať hmotnostný zlomok N_2 na mólový zlomok:

$$x_{\text{N}_2} = \frac{\frac{w_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}}}{\frac{w_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} + \frac{w_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}}} = \frac{\frac{0,5}{28}}{\frac{0,5}{28} + \frac{0,5}{44}} = 0,611111$$

$$p_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} p = 0,611111 \cdot 100000 = 61111 \text{ Pa} = 61,111 \text{ kPa}$$

Látkové množstvo plynu v nádobe je

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \cdot 10^3 \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{8,3145 \cdot 323,15} = 1,86 \text{ mol}$$

Strednú molárnu hmotnosť dostaneme zo vzťahu

$$\langle M \rangle = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2} = 0,611111 \cdot 28 + 0,388889 \cdot 44 = 34,222 \text{ g mol}^{-1}$$

3. Sústava obsahovala n mólov vzduchu v dvoch rovnako veľkých bankách (s objemom V) pri rovnakej teplote T_0 a tlaku p_0 (t. j. v každej z baniek je polovica vzduchu). Následne sa jedna banka zohrialala na teplotu T_1 a druhá ochladila na teplotu T_2 . Časť vzduchu z prvej banky pritom prešla do druhej banky (látkové množstvá plynu m_1 a m_2 v 1., resp. 2. banke už potom nie sú rovnaké).

$$n = \frac{p_0 2V}{RT_0} = n_1 + n_2 = \frac{pV}{RT_1} + \frac{pV}{RT_2}$$

Dostali sme takto rovnicu na výpočet konečného tlaku

$$\frac{p_0 2}{T_0} = p \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$$

$$p = \frac{p_0 2}{T_0} / \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) = \frac{100000 \cdot 2}{300} / \left(\frac{1}{373,15} + \frac{1}{273,15} \right)$$

$$p = 105137,885 \text{ Pa} = 105,14 \text{ kPa}$$

Látkové množstvo vzduchu v prvej (horúcej) banke bude

$$n_1 = \frac{p V}{R T_1} = \frac{105137,885 \cdot 0,005}{8,3145 \cdot 373,15}$$

$$n_1 = 0,1694 \text{ mol}$$

4. Plyny A a B majú rovnakú hustotu:

$$\rho_A = \frac{p_A M_A}{R T_A} = \rho_B = \frac{p_B M_B}{R T_B}$$

$$M_B = \frac{p_A M_A}{T_A} \frac{T_B}{p_B} = \frac{p_A M_A}{T_A} \frac{2T_A}{(1/2)p_A} = 4 M_A$$

Správna odpoveď je e).

Úloha 2

1. Na výpočet konečného tlaku aj teploty využijeme stavovú rovnicu a vzťah medzi konečným a počiatočným tlakom $p = 1,20 p_0$; (indexom 0 označujeme počiatočné podmienky):

$$p = \frac{n R T}{V} = 1,20 p_0 = 1,20 \frac{n_0 R T_0}{V}$$

$$p = 1,2 \frac{n_0 R T_0}{V} = 1,2 \frac{0,4 \cdot 8,3145 \cdot 303,15}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 483943,8 \text{ Pa} = 483,944 \text{ kPa}$$

$$T = 1,2 \frac{n_0}{n} T_0 = 1,2 \cdot \frac{0,4}{0,5} \cdot 303,15 = 291,024 \text{ K} = 17,87 \text{ °C}$$

Hustotu plynu ρ vypočítame zo stavovej rovnice

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{p \langle M \rangle}{R T}$$

do ktorej dosadíme jeho strednú molárnu hmotnosť $\langle M \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= x(\text{N}_2) M(\text{N}_2) + x(\text{O}_2) M(\text{O}_2) = [n(\text{N}_2) M(\text{N}_2) + n(\text{O}_2) M(\text{O}_2)] / n = \\ &= [0,4 \cdot 28 + 0,1 \cdot 32] / 0,5 = 28,8 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\rho = \frac{p \langle M \rangle}{RT} = \frac{483943,8 \cdot 28,8 \cdot 10^{-3}}{8,3145 \cdot 291,024} = 5,76 \text{ kg m}^{-3}$$

2. Látkové množstvá dusíka a vodíka vypočítame zo stavovej rovnice

$$n_{\text{N}_2} = \frac{p_1 V_1}{R T_1} = \frac{100 \cdot 10^3 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}}{8,3145 \cdot 273,15} = 0,1101 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{p_2 V_2}{R T_2} = \frac{200 \cdot 10^3 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,04034 \text{ mol}$$

Mólové a hmotnostné zlomky:

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}} = \frac{0,1101}{0,1101 + 0,04034} = \frac{0,1101}{0,15044} = 0,732$$

$$x_{\text{H}_2} = 1 - x_{\text{N}_2} = 1 - 0,732 = 0,268$$

(teraz môžeme dosadiť látkové množstvá alebo mólové zlomky)

$$w_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{m_{\text{N}_2} + m_{\text{H}_2}} = \frac{n_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2}} = \frac{x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2}}$$

$$w_{\text{N}_2} = \frac{0,732 \cdot 28}{0,732 \cdot 28 + 0,268 \cdot 2} = 0,974$$

$$w_{\text{H}_2} = 1 - w_{\text{N}_2} = 1 - 0,974 = 0,026$$

Konečný tlak bude

$$p = \frac{(n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}) R T_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,15044 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{3 \cdot 10^{-3}} = 124312 \text{ Pa} = 124,3 \text{ kPa}$$

Úloha 3

V úlohe máme „trojzložkový“ vzduch (pozostávajúci z dusíka, kyslíka a argónu) postupne v troch stavoch, ktoré si označíme číselne 1 → 2 → 3; banky si označíme písmenami A a B.

1. Hustotu vzduchu v počiatočnom stave ρ_1 vypočítame z upravenej stavovej rovnice, do ktorej dosadíme strednú molárnu hmotnosť vzduchu $\langle M \rangle$

$$\langle M \rangle = m/n = \Sigma m_i / \Sigma n_i = \Sigma (n_i M_i) / \Sigma n_i = \Sigma x_i M_i$$

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= x(\text{N}_2)M(\text{N}_2) + x(\text{O}_2)M(\text{O}_2) + x(\text{Ar})M(\text{Ar}) = \\ &= 0,78 \cdot 28 + 0,21 \cdot 32 + 0,01 \cdot 40 = 28,96 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\rho_1 = \frac{p_1 \langle M \rangle}{R T_1} = \frac{100 \cdot 10^3 \cdot 28,96 \cdot 10^{-3}}{8,3145 \cdot 298,15} = 1,168 \text{ kg m}^{-3}$$

2. Na výpočet tlaku vzduchu v stave 2 po izotermickom zväčšení objemu využijeme Boylov zákon

$$p_2 = p_1 V_1 / V_2 = p_1 V_A / (V_A + V_B) = 100 \cdot 2 / (2 + 1) = 66,67 \text{ kPa}$$

3. V konečnom stave má byť v každej banke rovnaké množstvo vzduchu – v každej banke ho teda bude polovica $n_A = n_B = n/2$

Celkové množstvo vzduchu vypočítame z počiatočných podmienok:

$$n = \frac{p_1 V_1}{R T_1} = \frac{100 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,08068 \text{ mol}$$

Konečný tlak vypočítame z údajov pre banku B

$$p_3 = \frac{n R T_B}{2 V_B} = \frac{0,08068 \cdot 8,3145 \cdot 248,15}{2 \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = 83231,23 \text{ Pa} = 83,23 \text{ kPa}$$

a z údajov pre banku A vypočítame jej konečnú teplotu:

$$T_A = \frac{2 p_3 V_A}{n R} = \frac{2 \cdot 83231,23 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{0,08068 \cdot 8,3145} = 496,3 \text{ K} = 223,15 \text{ °C}$$

(Keďže prvá banka (A) je dvakrát väčšia ako druhá banka (B), aby v oboch bankách bolo rovnaké množstvo vzduchu, musí byť banka A pri dvojnásobnej teplote ako banka B:

$$n_A = \frac{p V_A}{R T_A} = \frac{p V_B}{R T_B} = n_B)$$

Úloha 4

Sústava obsahuje n mólov vzduchu v dvoch rovnako veľkých bankách (s objemom V) pri rovnakej teplote T_0 a tlaku p_0 (t. j. v každej z baniek je polovica vzduchu). Následne sa jedna banka zohriala na teplotu T_1 a druhá ochladila na teplotu T_2 . Časť vzduchu z prvej banky pritom prešla do druhej banky.

$$n = \frac{p_0 2 V}{R T_0} = n_1 + n_2 = \frac{p V}{R T_1} + \frac{p V}{R T_2}$$

Dostali sme takto rovnicu, z ktorej môžeme vypočítať teplotu T_1

$$\frac{p_0 2}{T_0} = p \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{p_0 2}{p T_0} - \frac{1}{T_2} = \frac{100000 \cdot 2}{110000 \cdot 300} - \frac{1}{273,15}$$

$$T_1 = 416,734 \text{ K} = 143,584 \text{ °C}$$

Z prvej rovnice vyplýva, že

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\frac{p V}{R T_2}}{\frac{p V}{R T_1}} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{416,734}{273,15} = 1,527$$

Úloha 5

Ide o uzavretú sústavu, v ktorej teda bude celkové množstvo ideálneho plynu konštantné. Toto látkové množstvo si vyjadríme raz z počiatočných a raz z konečných podmienok:

$$n_1 = \frac{p_1 V_1}{R T} \quad n_2 = \frac{p_2 V_2}{R T} \quad n = \frac{p(V_1 + V_2)}{R T}$$

$$n_1 + n_2 = \frac{p_1 V_1}{R T} + \frac{p_2 V_2}{R T} = n = \frac{p(V_1 + V_2)}{R T}$$

Jedinou neznámou v tejto rovnici je konečný tlak p . Jeho hodnota bude

$$p = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{1 \cdot 200 + 3 \cdot 100}{1 + 3} = 125 \text{ kPa}$$

Keďže teplotu T nepoznáme, nemôžeme priamo vypočítať n . Mólový zlomok však určiť môžeme:

$$x_{N_2} = \frac{n_1}{n} = \frac{p_1 V_1 / (R T)}{p(V_1 + V_2) / (R T)} = \frac{p_1 V_1}{p(V_1 + V_2)} = \frac{200 \cdot 1}{125 \cdot (1 + 3)} = 0,4$$

$$x_{O_2} = 1 - x_{N_2} = 0,6$$

Parciálne tlaky budú mať hodnotu

$$p_{N_2} = x_{N_2} p = 0,4 \cdot 125 = 50 \text{ kPa}$$

$$p_{O_2} = x_{O_2} p = 0,6 \cdot 125 = 75 \text{ kPa}$$

Úloha 6

Celkové množstvo ideálneho plynu v uzavretej sústave dvoch baniek si vyjadríme raz z počiatočných a raz z konečných podmienok, čo nám poskytne rovnicu na výpočet tlaku:

$$n = \frac{p_0(V_1 + V_2)}{R T_0} = n_1 + n_2 = \frac{p V_1}{R T_1} + \frac{p V_2}{R T_2}$$

$$\frac{p_0(V_1 + V_2)}{T_0} = p \left(\frac{V_1}{T_1} + \frac{V_2}{T_2} \right)$$

$$p = \frac{p_0(V_1 + V_2)}{T_0 \left(\frac{V_1}{T_1} + \frac{V_2}{T_2} \right)} = \frac{101325(1 + 3)}{298,15 \left(\frac{1}{283,15} + \frac{3}{363,15} \right)} = 115272,8 \text{ Pa}$$

Vypočítame látkové množstvá v druhej banke v počiatočnom i v konečnom stave

$$n_{O_2} = \frac{p_0 V_2}{RT_0} = \frac{101325 \cdot 0,003}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,12262 \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{p V_2}{RT_2} = \frac{115272,8 \cdot 0,003}{8,3145 \cdot 363,15} = 0,11453 \text{ mol}$$

Z druhej banky po jej zohriatí prešlo do prvej banky 8,09 mmol kyslíka.

Úloha 7

Máme uzavretú sústavu ideálneho plynu v dvoch bankách. Jeho látkové množstvo je

$$n = \frac{p_0(V_1 + V_2)}{RT_0} = n_1 + n_2 = \frac{pV_1}{RT_1} + \frac{pV_2}{RT_2}$$

Táto rovnica nám umožní vypočítať konečný tlak

$$\frac{p_0(V_1 + V_2)}{T_0} = p \left(\frac{V_1}{T_1} + \frac{V_2}{T_2} \right)$$

$$p = \frac{p_0(V_1 + V_2)}{T_0 \left(\frac{V_1}{T_1} + \frac{V_2}{T_2} \right)} = \frac{100000(2 + 3)}{300 \left(\frac{2}{273,15} + \frac{3}{373,15} \right)} = 108495,3 \text{ Pa}$$

Látkové množstvá plynov v bankách budú

$$n_1 = \frac{pV_1}{RT_1} = \frac{108495,3 \cdot 0,002}{8,3145 \cdot 273,15} = 0,095544 \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{pV_2}{RT_2} = \frac{108495,3 \cdot 0,003}{8,3145 \cdot 373,15} = 0,104909 \text{ mol}$$

Viac plynu (52,336 %) bude vo väčšej druhej banke.

Úloha 8

Vycházame z látkových množstiev. Celkové látkové množstvo vyjadríme cez tlak, teplotu a objem, látkové množstvá jednotlivých plynov vyjadríme cez ich hmotnosti a molárne hmotnosti:

$$n = n_{N_2} + n_{NO} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} + \frac{m_{NO}}{M_{NO}} = \frac{(m - m_{NO})}{M_{N_2}} + \frac{m_{NO}}{M_{NO}} = \frac{pV}{RT}$$

Dostali sme rovnicu, v ktorej jedinou neznámou je hmotnosť NO. Po úprave a dosadení bude výsledok $m_{NO} = 3,96 \text{ kg}$

Úloha 9

V úlohe máme „dvojzložkový“ vzduch postupne v troch stavoch, ktoré si označíme číselne $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$; banky si označíme písmenami A a B.

Hustotu vzduchu v počiatočnom stave ρ_1 vypočítame z upravenej stavovej rovnice, do ktorej ale musíme dosadiť strednú molárnu hmotnosť vzduchu $\langle M \rangle$:

$$\langle M \rangle = m/n = \Sigma n_i / \Sigma n_i = \Sigma (n_i M_i) / \Sigma n_i = \Sigma x_i M_i$$

$$\langle M \rangle = x(\text{N}_2)M(\text{N}_2) + x(\text{O}_2)M(\text{O}_2) = 0,78.28 + 0,22.32 = 28,88 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\rho_1 = \frac{p_1 \langle M \rangle}{R T_1} = \frac{100.10^3 \cdot 28,88.10^{-3}}{8,3145 \cdot 298,15} = 1,165 \text{ kg m}^{-3}$$

Na výpočet tlaku vzduchu v stave 2 po izotermickom zväčšení objemu využijeme Boylov zákon:

$$p_2 = p_1 V_1 / V_2 = p_1 V_A / (V_A + V_B) = 100 \cdot 1 / (1 + 0,5) = 66,667 \text{ kPa}$$

V konečnom stave má byť v každej banke rovnaké množstvo vzduchu – v každej banke ho teda bude polovica $n_A = n_B = n/2$

Celkové množstvo vzduchu vypočítame z počiatočných podmienok:

$$n = \frac{p_1 V_1}{R T_1} = \frac{100.10^3 \cdot 1.10^{-3}}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,04034 \text{ mol}$$

Konečný tlak vypočítame z údajov pre banku B

$$p_3 = \frac{n R T_B}{2 V_B} = \frac{0,04034 \cdot 8,3145 \cdot 248,15}{2 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}} = 83231,3 \text{ Pa} = 83,23 \text{ kPa}$$

a z údajov pre banku A vypočítame jej konečnú teplotu:

$$T_A = \frac{2 p_3 V_A}{n R} = \frac{2 \cdot 83231,3 \cdot 1.10^{-3}}{0,04034 \cdot 8,3145} = 496,3 \text{ K} = 223,15 \text{ }^\circ\text{C}$$

Úloha 10

Výsledný tlak ako aj teplotu vypočítame z upravenej stavovej rovnice

$$p = \frac{n R T}{V} = 1,2 p_0 = 1,2 \frac{n_0 R T_0}{V} \quad (\text{indexom 0 označujeme počiatočné podmienky})$$

$$p = 1,2 \frac{n_0 R T_0}{V} = 1,2 \frac{0,8 \cdot 8,3145 \cdot 293,15}{5.10^{-3}} = 467979,97 \text{ Pa} = 467,98 \text{ kPa}$$

$$T = 1,2 \frac{n_0}{n} T_0 = 1,2 \cdot \frac{0,8}{1} \cdot 293,15 = 281,424 \text{ K} = 8,27 \text{ }^\circ\text{C}$$

Hustotu plynu ρ vypočítame z upravenej stavovej rovnice, do ktorej dosadíme jeho strednú molárnu hmotnosť $\langle M \rangle$

$$\langle M \rangle = x(\text{N}_2)M(\text{N}_2) + x(\text{O}_2)M(\text{O}_2) = 0,8.28 + 0,2.32 = 28,8 \text{ g mol}^{-1}$$

(Mólové zlomky sa rovnajú látkovým množstvám, keďže v sústave je spolu 1 mól plynov.)

$$\rho = \frac{p\langle M \rangle}{RT} = \frac{467979,97.28,8.10^{-3}}{8,3145.281,424} = 5,76 \text{ kg m}^{-3}$$

Úloha 11

Látkové množstvá dusíka a vodíka vypočítame zo stavovej rovnice

$$n_{\text{N}_2} = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{100.10^3.5.10^{-3}}{8,3145.273,15} = 0,220 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{p_2 V_2}{RT_2} = \frac{200.10^3.1.10^{-3}}{8,3145.298,15} = 0,0808 \text{ mol}$$

Mólové a hmotnostné zlomky:

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}} = \frac{0,220}{0,220 + 0,0808} = \frac{0,220}{0,3008} = 0,7318$$

$$x_{\text{H}_2} = 1 - x_{\text{N}_2} = 1 - 0,7318 = 0,2682$$

$$w_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{m_{\text{N}_2} + m_{\text{H}_2}} = \frac{n_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2}} = \frac{x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2}}$$

$$w_{\text{N}_2} = \frac{0,220.28}{0,220.28 + 0,0808.2} = 0,9743 \quad w_{\text{H}_2} = 1 - w_{\text{N}_2} = 1 - 0,9743 = 0,0257$$

Konečný tlak bude

$$p = \frac{(n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2})RT}{V_1 + V_2} = \frac{0,3008.8,3145.298,15}{6.10^{-3}} = 124,29 \text{ kPa}$$

Úloha 12

Zloženie zmesi plynov vypočítame zo vzťahu pre strednú molárnu hmotnosť

$$\langle M \rangle = \sum x_i M_i$$

Najprv si vypočítame zloženie dvojzložkovej zmesi dusíka a argónu. Pomer ich látkových množstiev (a teda aj mólových zlomkov) zostane zachovaný aj vo výslednej zmesi.

$$\langle M \rangle = x_{N_2} M_{N_2} + x_{Ar} M_{Ar} = (1 - x_{Ar}) M_{N_2} + x_{Ar} M_{Ar} \quad \text{Odtiaľ}$$

$$x_{Ar} = \frac{\langle M \rangle - M_{N_2}}{M_{Ar} - M_{N_2}} = \frac{32 - 28}{40 - 28} = \frac{1}{3} \quad x_{N_2} = 1 - x_{Ar} = \frac{2}{3}$$

teda $x_{Ar} = 0,5 x_{N_2}$; tento pomer ostane zachovaný aj po pridaní hélia

$$\langle M \rangle = x_{N_2} M_{N_2} + x_{Ar} M_{Ar} + x_{He} M_{He}$$

$$\langle M \rangle = x_{N_2} M_{N_2} + 0,5 x_{N_2} M_{Ar} + (1 - x_{N_2} - 0,5 x_{N_2}) M_{He} \quad \text{Odtiaľ}$$

$$x_{N_2} = \frac{\langle M \rangle - M_{He}}{M_{N_2} + 0,5 M_{Ar} - 1,5 M_{He}} = \frac{30 - 4}{28 + 0,5 \cdot 40 - 1,5 \cdot 4} = 0,619$$

$$x_{Ar} = 0,5 \cdot x_{N_2} = 0,3095 \quad x_{He} = 1 - x_{N_2} - x_{Ar} = 1 - 0,6190 - 0,3095 = 0,0715$$

Úloha 13

Označíme si V objem jednej banky, p_0 atmosférický tlak, T_0 teplota vzduchu v miestnosti, T teplota vzduchu v mrazničke, p konečný tlak v bankách pri izbovej teplote.

V prvej banke, uzavretej pri izbovej teplote, je

$$m_1 = p_0 V / (R T_0) = 100 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-3} / (8,3145 \cdot 298,15) = 0,08067873 \text{ mol vzduchu,}$$

V druhej banke, uzavretej až po vychladení, je

$$m_2 = p_0 V / (R T) = 100 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-3} / (8,3145 \cdot 255,15) = 0,09427538 \text{ mol vzduchu.}$$

Po spojení baniek a zohriatí na 25 °C bude v bankách tlak

$$\begin{aligned} p &= (m_1 + m_2) R T_0 / 2 V = (0,08067873 + 0,09427538) \cdot 8,3145 \cdot 298,15 / 4 \cdot 10^{-3} = \\ &= 108426,4 \text{ Pa} = 108,4 \text{ kPa} \end{aligned}$$

Z baniek po otvorení vyfučí $\Delta n = (m_1 + m_2 - m_0)$ mólov vzduchu, pričom m_0 je látkové množstvo vzduchu v otvorených bankách:

$$m_0 = p_0 2 V / (R T_0) = 100 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 10^{-3} / (8,3145 \cdot 298,15) = 0,1613575 \text{ mol vzduchu} \\ (m_0 = 2 m_1).$$

$$\Delta n = m_1 + m_2 - m_0 = 0,08067873 + 0,09427538 - 0,1613575 = 0,0135965 \text{ mol vzduchu} \\ (\Delta n = m_2 - m_1).$$

Úloha 14

Hmotnosť dusíka v balóne vypočítame z údajov o nafúknutí balóna (stav 1).

Zo stavovej rovnice máme $n = m/M = pV/RT$; objem gule je $(4/3) \pi r^3$. Dostaneme

$$m = \frac{p_1 V_1 M}{R T_1} = \frac{p_1 4 \pi r^3 M}{3 R T_1} = \frac{150000 \cdot 4 \cdot \pi \cdot 0,1^3 \cdot 0,028}{3 \cdot 8,3145 \cdot 295,15} = 0,007169 \text{ kg} = 7,169 \text{ g}$$

Po vychladení (stav 2) objem tohto dusíka poklesol na $V_2 = m R T_2 / p_2 M = 4 \pi r_2^3 / 3$

Polomer balóna potom bude

$$r_2 = \left(\frac{3 m R T_2}{4 \pi M p_2} \right)^{1/3} = \left(\frac{3 \cdot 0,007169 \cdot 8,3145 \cdot 258,15}{4 \pi \cdot 0,028 \cdot 145000} \right)^{1/3} =$$

$$= (0,000904799)^{1/3} = 0,09672 \text{ m} = 9,672 \text{ cm}$$

Úloha 15

Na začiatku je v balóne

$$n_1 = p V_1 / RT = 100 \cdot 10^3 \cdot 275 \cdot 10^{-6} / (8,3145 \cdot 298,15) = 1,11 \cdot 10^{-2} \text{ mol vzduchu.}$$

Pridali sme k nemu $n_2 = m/M = 1/44 = 2,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2$. Spolu teda v balóne bude

$$n = n_1 + n_2 = 3,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol plynov. Balón sa pritom nafúkne na objem}$$

$$V_2 = n R T / p_2 = 3,38 \cdot 10^{-2} \cdot 8,3145 \cdot 296,15 / 110 \cdot 10^3 = 7,57 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 757 \text{ ml}$$

Úloha 16

Označíme si: p_0 počiatočný tlak v bankách, T_0 teplota v miestnosti, T teplota kúpeľa, p konečný tlak v bankách, V_1 = objem menšej banky, V_2 = objem väčšej banky.

V bankách je

$$n = \frac{p_0(V_1 + V_2)}{R T_0} = \frac{110000(0,75 + 1,50)}{8,3145 \cdot 297,65} = 0,1000 \text{ mol}$$

Toto množstvo plynu je súčtom látkových množstiev v prvej a druhej banke

$$n = n_1 + n_2 = \frac{p V_1}{R T_1} + \frac{p V_2}{R T_2} = \frac{p}{R} \left(\frac{V_1}{T_1} + \frac{V_2}{T_2} \right)$$

Z tejto rovnice si vyjadríme tlak:

$$p = \frac{n R}{\left(\frac{V_1}{T_1} + \frac{V_2}{T_2} \right)}$$

Ak je v kúpeľi ponorená menšia banka, bude $T_1 = T$ a $T_2 = T_0$ a tlak bude mať hodnotu

$$p = \frac{n R}{\left(\frac{V_1}{T} + \frac{V_2}{T_0}\right)} = \frac{0,1 \cdot 8,3145}{\left(\frac{0,75}{348,15} + \frac{1,50}{294,65}\right) \cdot 10^{-3}} = 114761 \text{ Pa}$$

$$p = 114,8 \text{ kPa}$$

Ak je v kúpeli ponorená väčšia banka, bude $T_2 = T$ a $T_1 = T_0$ a tlak bude mať hodnotu

$$p = \frac{n R}{\left(\frac{V_1}{T_0} + \frac{V_2}{T}\right)} = \frac{0,1 \cdot 8,3145}{\left(\frac{0,75}{294,65} + \frac{1,50}{348,15}\right) \cdot 10^{-3}} = 121311 \text{ Pa}$$

$$p = 121,3 \text{ kPa}$$

Porovnaním so zadaním vidíme, že v kúpeli bola ponorená väčšia banka. Ak by sme banky vymenili, tlak by sa ustálil na 114,8 kPa.

Úloha 17

Označíme si V objem jednej banky, p_0 atmosférický tlak, T_0 teplota vzduchu v miestnosti, T teplota vzduchu v sušiarňi, p konečný tlak v bankách pri izbovej teplote.

Po spojení baniek a ustálení teploty na 25 °C bude v bankách tlak

$$p = (m_1 + m_2) R T_0 / (2 V)$$

kde m_1 a m_2 sú látkové množstvá vzduchu v banke 1, resp. 2.

V prvej banke, uzavretej pri izbovej teplote je $m_1 = p_0 V / (R T_0)$

V druhej banke, uzavretej po zohriatí v sušiarňi je $m_2 = p_0 V / (R T)$

Po dosadení týchto vzťahov dostaneme:

$$\begin{aligned} p &= \frac{(n_1 + n_2) R T_0}{2 V} = \frac{\left(\frac{p_0 V}{R T_0} + \frac{p_0 V}{R T}\right) R T_0}{2 V} = \frac{p_0 \left(\frac{1}{T_0} + \frac{1}{T}\right) T_0}{2} = \frac{p_0 \left(1 + \frac{T_0}{T}\right)}{2} = \\ &= \frac{100 \cdot \left(1 + \frac{298,15}{523,15}\right)}{2} = 78,496 \text{ kPa} \end{aligned}$$

V otvorených bankách na stole bolo pôvodne n_0 vzduchu

$$n_0 = \frac{p_0 2 V}{R T_0}$$

nakoniec je v bankách vzduchu $(n_1 + n_2)$

V bankách teda ubudlo $[n_0 - (n_1 + n_2)] / n_0$ vzduchu.

Po dosadení a zjednodušení vzťahov dostaneme:

$$\frac{n_0 - (n_1 + n_2)}{n_0} = \frac{\frac{p_0 2V}{RT_0} - \frac{p_0 V}{RT_0} - \frac{p_0 V}{RT}}{\frac{p_0 2V}{RT_0}} = \frac{\frac{2}{T_0} - \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}}{\frac{2}{T_0}} = \frac{\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}}{\frac{2}{T_0}} = \frac{1 - \frac{T_0}{T}}{2} =$$

$$= (1 - 298,15 / 523,15) / 2 = 0,21504 = 21,5 \%$$

Úloha 18

1. Hustota plynnej kyslíkovo-vodíkovej zmesi je

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{(m_1 + m_2) p}{(n_1 + n_2) R T} = \frac{(m_1 + m_2) p}{\left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}\right) R T} = \frac{(8 + 64) \cdot 10^{-3} \cdot 10^5}{\left(\frac{8}{2} + \frac{64}{32}\right) \cdot 8,3145 \cdot 273,15} =$$

$$= 0,5284 \text{ kg m}^{-3}$$

2. V zmesi SO₂ a O₂ vypočítame najprv parciálny tlak SO₂ a potom požadované veličiny pre kyslík

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2} R T}{V} = \frac{m_{\text{SO}_2} R T}{M_{\text{SO}_2} V} = \frac{4 \cdot 10^3 \cdot 8,3145 \cdot 400}{64 \cdot 4} = 51,96 \text{ kPa}$$

$$p(\text{O}_2) = p - p(\text{SO}_2) = 400 - 51,96 = 348,03 \text{ kPa}$$

$$x(\text{O}_2) = p(\text{O}_2) / p = 348,03 / 400 = 0,87$$

$$w(\text{O}_2) = x(\text{O}_2) M(\text{O}_2) / [x(\text{O}_2) M(\text{O}_2) + x(\text{SO}_2) M(\text{SO}_2)] =$$

$$= 0,87 \cdot 32 / (0,87 \cdot 32 + 0,13 \cdot 64) = 0,77$$

Úloha 19

Zo stavovej rovnice $p V = n R T = m R T / M$ si odvodíme výpočet hustoty pár ideálneho plynu:

$$\rho = m/V = p M / (R T) = 101325 \cdot 58,08 \cdot 10^{-3} / (8,3145 \cdot 353,15) = 2,004 \text{ kg m}^{-3}$$

Na výpočet objemu acetónu po jeho skondenzovaní potrebujeme poznať jeho hmotnosť:

$$m = p V M / (R T) = 101325 \cdot 100 \cdot 10^{-6} \cdot 58,08 \cdot 10^{-3} / (8,3145 \cdot 353,15) =$$

$$= 2,004 \cdot 10^{-4} \text{ kg}$$

Objem kvapalného acetónu pri 15 °C potom bude

$$V = m / \rho = 2,004 \cdot 10^{-4} / 796 = 2,518 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 = 0,25 \text{ ml}$$

Ideálny plyn – testy

Úloha 1

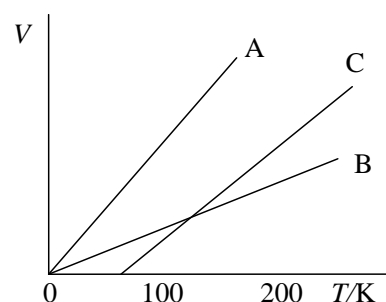
V každej otázke vyznačte všetky správne odpovede; keď je na zistenie správnej odpovede potrebný výpočet, uveďte ho.

1.1 Teplota ideálneho plynu sa zvýšila o 1°C . V konštantnom objeme pritom tlak plynu stúpol o (t. j. relatívne zvýšenie tlaku $\Delta p/p$ má hodnotu)

- a) $1/T$ b) $5/(3T)$ c) $3/(2T)$ d) žiadnu z udaných hodnôt

1.2 Na obrázku sú znázornené tri izobary. Označte správne tvrdenie

- a) Priamka C zodpovedá správaniu sa ideálneho plynu
 b) Priamka A vystihuje správanie sa ideálneho plynu
 c) Priamka B zodpovedá správaniu sa ideálneho plynu pri tlaku nižšom než priamka A
 d) Priamka B zodpovedá správaniu sa ideálneho plynu pri tlaku väčšom než priamka A



1.3 Správanie plynu, ktoré opisuje Boylov zákon, sa dá graficky znázorniť lineárnou závislosťou v súradniciach

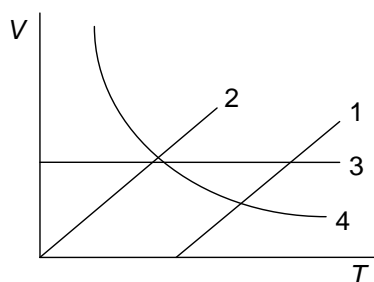
- a) $p - V$ b) $pV - p$ c) $pV - V$

1.4 Ak pre daný ideálny plyn $C_{Vm} = 5R/2$, potom C_{pm} bude mať hodnotu

- a) $C_{pm} = 3R/2$ b) $C_{pm} = 7R/2$ c) $C_{pm} = 5R/2$ d) $C_{pm} = 0$

1.5 Na obrázku je nakreslených niekoľko izobar. Ideálnemu plynu prislúcha izobara

- a) 1
 b) 2
 c) 3
 d) 4
 e) žiadna

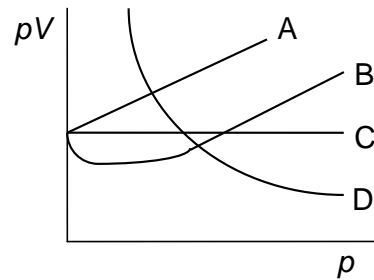


1.6 1 mól ideálneho plynu bol izotermicky vratne stlačený na desaťnásobok počiatočného tlaku. Ten istý pokus sa zopakoval z rovnakého počiatočného tlaku, teraz však bola kompresia vratná adiabatická.

- a) objemy plynov sú v oboch konečných stavoch rovnaké
 b) plyn má väčší objem po izotermickej kompresii
 c) plyn má väčší objem po adiabetickej kompresii

1.7 Na obrázku

- čiara A vystihuje správanie plynu, ktorý je stlačiteľnejší ako ideálny plyn
- čiara A vystihuje správanie ideálneho plynu
- čiara C vyjadruje Boylov zákon
- čiara D vyjadruje Boylov zákon
- plyn B je v určitom tlakovom rozmedzí stlačiteľnejší než ideálny plyn
- plyn B je v určitom tlakovom rozmedzí menej stlačiteľný než ideálny plyn



1.8 Plyn je možné skvapalniť

- len vtedy, ak je pod kritickou teplotou a pri tlaku väčšom ako kritickom
- vtedy, ak je pod kritickou teplotou a pri tlaku aspoň takom veľkom, ako je tlak jeho nasýtenej pary pri danej teplote
- aspoň čiastočne aj vtedy, ak je pod kritickou teplotou a pri tlaku nižšom ako je tlak jeho nasýtenej pary

1.9 Van der Waalova stavová rovnica je odvodená zo stavovej rovnice ideálneho plynu, do ktorej boli zahrnuté korekcie na

- odpudivé sily medzi molekulami plynu
- príťažlivé sily medzi molekulami plynu
- nestlačiteľnosť plynu na nulový objem
- vlastný objem molekúl
- ovplyvňovanie molekúl plynu stenami nádoby

Úloha 2

V nasledujúcom teste vyznačte všetky správne odpovede. Keď je na zistenie správnej odpovede potrebný výpočet, uveďte ho.

2.1 Hodnota konštanty v rovnici pre ideálny plyn $pV = \text{const}$

- nezávisí od teploty
- závisí od teploty
- závisí od teploty len pre reálny plyn

2.2 Číselná hodnota konštanty v rovnici $pV = \text{const}$ je rovnaká

- pre rovnaké hmotnosti ľubovoľného ideálneho plynu pri rovnakej teplote
- pre rovnaké látkové množstvá ľubovoľného ideálneho plynu pri ľubovoľnej teplote

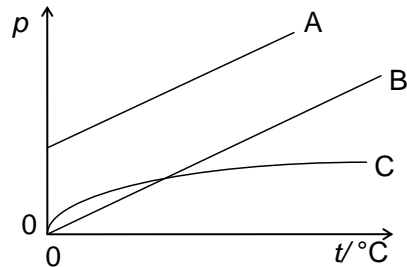
- c) pre rovnaké látkové množstvá ľubovoľného ideálneho plynu pri rovnakej teplote
- 2.3 Pri zvýšení teploty z 0 °C na 100 °C pri stálom tlaku stúpne objem ideálneho plynu
- a) na dvojnásobok
 - b) o polovicu
 - c) o 36,6 %
 - d) o 1/2,7315 pôvodného objemu
- 2.4 Dve rovnaké nádoby obsahujú pri rovnakej teplote dva ideálne sa chovajúce plyny A a B. Plyn A má polovičnú molárnu hmotnosť než plyn B. Hustota plynu A je dvojnásobná oproti hustote plynu B.
- a) obidva plyny sú pri rovnakom tlaku
 - b) plyn A je pri vyššom tlaku než plyn B
 - c) plyn B je pri vyššom tlaku než plyn A
 - d) $p_A = 4 p_B$
 - e) $p_A = 2 p_B$
- 2.5 Ideálny plyn je pri 0 °C v pevnej uzavretej nádobe. Aby sa tlak zdvojnásobil, je potrebné plyn zahriať
- a) na dvojnásobnú absolútnu teplotu
 - b) na 100 °C
 - c) o 273,15 °C
 - d) na 546,3 K
 - e) na 273,15 °C
- 2.6 V stavovej rovnici $p V = R T$ označuje V
- a) špecifický objem
 - b) molárny objem
 - c) objem nádoby
- 2.7 Stavová rovnica ideálneho plynu je pre reálne plyny medzným zákonom. Opisuje ich správanie tým lepšie, čím
- a) je tlak nižší
 - b) je teplota nižšia
 - c) je hustota nižšia

2.8 Pomer izobarickej a izochorickej tepelnej kapacity ideálneho plynu je známy ako Poissonova konštanta κ . Jej hodnota môže byť

- a) $\kappa \geq 0$ b) $\kappa \geq 1$ c) $\kappa > 1$ d) $\kappa < 0$ e) $\kappa < 1$

2.9 Na obrázku je znázornených niekoľko izochor plynov. Ideálny plyn je označený čiarou

- a) A
b) B
c) C
d) žiadnou



Úloha 3

Vyznačte správne odpovede. Keď je na zistenie správnej odpovede potrebný výpočet, uveďte ho.

3.1 V tlakovej nádobe s objemom 10 litrov je kyslík pri tlaku 10 MPa. Kyslíkom sa plnia kalorimetrické bomby s objemom 0,5 litra na tlak 2,5 MPa. Kyslík vydrží (pri konštantnej teplote) na

- a) 150 plnení b) 80 plnení c) 75 plnení d) 60 plnení

3.2 V ultravysokom vákuu 10^{-8} Pa obsahuje litrová nádoba pri 25 °C približne

- a) 10^3 molekúl b) 10^{10} molekúl c) nedá sa rozhodnúť – nevieme o aký plyn ide

3.3 Plynovú konštantu R je možné vyjadriť v jednotkách

- a) l atm K⁻¹ b) cal K⁻¹ mol⁻¹ c) J mol⁻¹
d) m³ Torr mol⁻¹ K⁻¹ e) erg mol⁻¹ f) J mol⁻¹ K⁻¹

Riešenie úloh**Úloha 1**

1.1 a) Teplota ideálneho plynu sa zväčšila o 1 °C. V konštantnom objeme pritom má relatívne zvýšenie tlaku $\Delta p/p$ hodnotu $1/T$ (pretože $\Delta p/p = \Delta T/T = 1/T$)

1.2 b, d

1.3 b, c

1.4 b) Ak pre ideálny plyn $C_{Vm} = 5R/2$, potom C_{pm} bude mať hodnotu
 $C_{pm} = C_{Vm} + R = 7R/2$

1.5 b)

1.6 c) plyn má väčší objem po adiabetickej kompresii, pretože pre izotermický dej je $V_2 = V_1 p_1/p_2 = 0,1 V_1$
 pre adiabatický dej $V_2 = V_1 (p_1/p_2)^{1/\kappa} = V_1 (0,1)^{1/\kappa}$ a $\kappa > 1$

1.7 c, e, f

1.8 b

1.9 a, b, c, d

Úloha 2

2.1 Hodnota konštanty v rovnici $p V = \text{const}$

b) závisí od teploty

2.2 Číselná hodnota konštanty v rovnici $p V = \text{const}$ je rovnaká

c) pre rovnaké látkové množstvá ľubovoľného ideálneho plynu pri rovnakej teplote

2.3 c) Pri konštantnom tlaku je $V/T = \text{const}$. Preto $V_2/T_2 = V_1/T_1$ resp.

$$V_2/V_1 = T_2/T_1 = 373,15/273,15 = 1,366$$

Objem teda stúpne o $\Delta V/V = 0,366$, t. j. o 36,6 %.

2.4 $V_A = V_B$; $T_A = T_B$; $M_A = (1/2) M_B$; $\rho_A = 2 \rho_B$

b) $p_A > p_B$

d) $p_A = 4 p_B$ pretože $p_A = n_A R T_A / V_A = m_A R T_A / (V_A M_A) = \rho_A R T_A / M_A =$
 $= 2 \rho_B R T_B / ((1/2) M_B) = 4 \rho_B R T_B / M_B = 4 p_B$

2.5 $T_1 = 0\text{ }^\circ\text{C} = 273,15\text{ K}$, $V = \text{const}$. Aby sa tlak zdvojnásobil, plyn sa musí zahriať

a) na dvojnásobnú absolútnu teplotu

c) o $273,15\text{ }^\circ\text{C}$

d) na $546,3\text{ K}$

e) na $273,15\text{ }^\circ\text{C}$

pretože $p_2/p_1 = T_2/T_1 = 2$; $T_2 = 2 T_1 = 546,3\text{ K} = 273,15\text{ }^\circ\text{C}$

2.6 V stavovej rovnici $pV = RT$ označuje V

b) molárny objem

2.7 Stavová rovnica ideálneho plynu pre reálne plyny vyhovuje tým lepšie, čím

a) je tlak nižší

c) je hustota nižšia

2.8 c)

2.9 a)

Úloha 3

3.1 V tlakovej nádobe s objemom 10 litrov je kyslík pri tlaku 10 MPa. Kyslíkom sa plnia kalorimetrické bomby s objemom 0,5 litra na tlak 2,5 MPa. Kyslík vydrží (pri konštantnej teplote) na

b) 80 plnení

$$k = \frac{n_{\text{celk}}}{n_1} = \frac{pV/RT}{p_1V_1/RT} = \frac{10 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 10^6}{0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot 10^6} = 80$$

3.2 V ultravysokom vákuu 10^{-8} Pa obsahuje litrová nádoba pri $25\text{ }^\circ\text{C}$ približne

b) 10^{10} molekúl

$$N = N_A n = N_A \frac{pV}{RT} = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1 \cdot 10^{-8} \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{8,3145 \cdot 298,15} = 2,43 \cdot 10^9$$

3.3 Plynovú konštantu R je možné vyjadriť v jednotkách: b) $\text{cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

d) $\text{m}^3 \text{ Torr mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

f) $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Reálny plyn

Úloha 1

Vypočítajte molárny objem a teplotu kyslíka ($M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}$), ktorý pri tlaku 100 kPa má hustotu $1,3 \text{ kg m}^{-3}$. Úlohu riešte za predpokladu, že správanie sa kyslíka opisuje

- stavová rovnica ideálneho plynu,
- van der Waalsova stavová rovnica, ktorej konštanty majú pre kyslík hodnotu $a = 0,137 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$, $b = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Úloha 2

Pri akom tlaku je 120 g kyslíka ($M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}$) pri teplote 323 K v nádobe s objemom 10 dm^3 ? Úlohu riešte za predpokladu, že správanie kyslíka opisuje

- stavová rovnica ideálneho plynu
- van der Waalsova stavová rovnica, ktorej konštanty majú pre kyslík hodnotu $a = 0,137 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$, $b = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Vypočítajte, aká je relatívna chyba tlaku vypočítaného podľa stavovej rovnice ideálneho plynu, keď tlak kyslíka vypočítaný podľa van der Waalsovej rovnice považujeme za správny.

Úloha 3

Vypočítajte tlak 0,5 g CO_2 v bombičke s objemom 10 cm^3 pri teplote $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Predpokladajte, že správanie sa CO_2 opisuje van der Waalsova stavová rovnica s konštantami $a = 0,3647 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$, $b = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. $M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g mol}^{-1}$.

Úloha 4

Pri akom tlaku je 32,0 g kyslíka ($M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$) v nádobe s objemom 25 dm^3 pri teplote $25 \text{ }^\circ\text{C}$? Predpokladajte najprv, že správanie sa kyslíka opisuje stavová rovnica ideálneho plynu a neskôr, že jeho správanie opisuje van der Waalsova stavová rovnica, ktorej konštanty pre kyslík majú hodnotu $a = 0,137 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$, $b = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Skúste vysvetliť rozdiel tlakov vypočítaných podľa van der Waalsovej stavovej rovnice a podľa stavovej rovnice ideálneho plynu. Vzhľadom na presnosť udaných veličín, bolo potrebné tlak upresňovať použitím van der Waalsovej stavovej rovnice?

Úloha 5

Vypočítajte konštanty van der Waalsovej stavovej rovnice pre chlór, ktorého kritické parametre sú $p_k = 7710,833 \text{ kPa}$, $T_k = 417,3 \text{ K}$ a $V_{mk} = 1,6866 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Úloha 6

Vypočítajte tlak 2 mol Cl_2 pri teplote $0 \text{ }^\circ\text{C}$ v nádobe s objemom 50 dm^3 . Správanie Cl_2 pri týchto podmienkach opisuje van der Waalsova stavová rovnica s konštantami $a = 0,6580 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 5,622 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Akú hodnotu tlaku by sme dostali, keby sme predpokladali ideálne správanie chlóru?

Riešenie úloh**Úloha 1**

Molárny objem vypočítame z hustoty a molárnej hmotnosti, keďže $\rho = \frac{m/n}{V/n} = \frac{M}{V_m}$

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{32 \text{ g mol}^{-1}}{1,3 \text{ kg m}^{-3}} = 24,6154 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

a) Teplota zo stavovej rovnice ideálneho plynu

$$T = \frac{p V_m}{R} = \frac{100000 \cdot 24,6154 \cdot 10^{-3}}{8,3145} = 296,054 \text{ K}$$

b) Teplota z van der Waalsovej stavovej rovnice

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = R T$$

$$T = \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) \frac{V_m - b}{R} = \left(100000 + \frac{0,137}{(24,6154 \cdot 10^{-3})^2}\right) \cdot \frac{24,6154 \cdot 10^{-3} - 3,17 \cdot 10^{-5}}{8,3145}$$

$$T = 296,341 \text{ K}$$

Úloha 2

Látkové množstvo kyslíka je $n = m / M = 120 / 32 = 3,75 \text{ mol}$

a) Tlak zo stavovej rovnice ideálneho plynu

$$p = \frac{n R T}{V} = \frac{3,75 \cdot 8,3145 \cdot 323}{10 \cdot 10^{-3}} = 1\,007\,093,8 \text{ Pa}$$

b) Tlak z van der Waalsovej stavovej rovnice

$$p = \frac{n R T}{V - n b} - \frac{a n^2}{V^2} = \frac{3,75 \cdot 8,3145 \cdot 323}{10 \cdot 10^{-3} - 3,75 \cdot 3,17 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,137 \cdot 3,75^2}{0,01^2}$$

$$p = 1\,019\,209,667 - 19\,265,625 = 999\,944,04 \text{ Pa}$$

Relatívna chyba výpočtu podľa stavovej rovnice ideálneho plynu je

$$\Delta p / p = (1007093,8 - 999\,944,04) / 999\,944,04 = 7,15 \cdot 10^{-3} = 0,7 \%$$

Úloha 3

Tlak CO₂ vypočítame dosadením zadaných údajov do van der Waalsovej stavovej rovnice

$$p = \frac{n R T}{V - n b} - \frac{a n^2}{V^2}$$

Látkové množstvo CO₂ je $n = m / M = 0,5 / 44 = 1,13636 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$$p = \frac{n R T}{V - n b} - \frac{a n^2}{V^2} = \frac{0,0113636 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{10 \cdot 10^{-6} - 0,0113636 \cdot 4,3 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,3647 \cdot 0,0113636^2}{(10 \cdot 10^{-6})^2}$$

$$= 2961730,2 - 470945,25 = 2490784,9 \text{ Pa} = 2,49 \text{ MPa}$$

Úloha 4

Látkové množstvo kyslíka je $n = m/M = 32/32 = 1 \text{ mol}$

Vypočítame tlak kyslíka najprv zo stavovej rovnice ideálneho plynu a potom aj z van der Waalsovej rovnice

$$p = \frac{n R T}{V} = \frac{1 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{0,025} = 99\,158,727 \text{ Pa}$$

$$p = \frac{n R T}{V - n b} - \frac{a n^2}{V^2} = \frac{1 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{0,025 - 1 \cdot 3,17 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,137 \cdot 1^2}{0,025^2}$$

$$= 99\,284,62 - 219,2 = 99\,065,42 \text{ Pa}$$

Rozdiel tlakov $\Delta p = 933 \text{ Pa}$, ($\Delta p/p = 9,4 \cdot 10^{-4}$).

Rozdiel je spôsobený tým, že van der Waalsova stavová rovnica zahŕňa aj korekcie na vlastný objem molekúl a príťažlivé sily medzi molekulami plynu. Objem, ktorý majú molekuly k dispozícii, je teda menší než je objem nádoby a tlak, ktorý „pocitujú“, je väčší než tlak, pri ktorom plyn je (ktorým plyn pôsobí na steny nádoby).

Keďže najmenej presne udanou veličinou je objem – na dve platné číslice – a vypočítané tlaky sa líšia na tretej, spresnenie vypočítaného tlaku je v oblasti chyby merania – t. j. van der Waalsovú rovnicu sme nepotrebovali použiť.

Úloha 5

Parametre van der Waalsovej stavovej rovnice súvisia s kritickými veličinami pre daný plyn

$$a = 3 p_k V_{mk}^2 = 3 \cdot 7710833 \cdot (1,6866 \cdot 10^{-4})^2 = 0,65803 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$$

$$b = V_{mk} / 3 = 1,6866 \cdot 10^{-4} / 3 = 5,622 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Úloha 6

Z van der Waalsovej stavovej rovnice

$$p = \frac{n R T}{V - n b} - \frac{a n^2}{V^2} = \frac{2 \cdot 8,3145 \cdot 273,15}{0,05 - 2 \cdot 5,622 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,658 \cdot 2^2}{0,05^2} = 91048,978 - 1052,8 =$$

$$= 89996,18 \text{ Pa}$$

Ak by sme správanie chlóru opísali stavovou rovnicou ideálneho plynu, jeho tlak by vyšiel

$$p = \frac{n R T}{V} = \frac{2 \cdot 8,3145 \cdot 273,15}{50 \cdot 10^{-3}} = 90844,2 \text{ Pa}$$

Termodynamika sústav ideálneho plynu

Úloha 1

Chemická termodynamika je časťou fyzikálnej chémie, ktorá sa zaoberá energetickými bilanciami fázových a reakčných premien a určením podmienok fázových a chemických rovnováh. Termodynamika je samozrejme aj súčasťou fyziky. Pri príprave na riešenie nasledujúcich úloh vám preto pomôžu aj príslušné kapitoly fyziky pre druhý ročník. Vo všetkých úlohách predpokladáme, že sa daná plynná zmes správa ako ideálny plyn.

Ideálny plyn je v rámci termodynamiky definovaný ako plyn, ktorého správanie opisuje stavová rovnica ideálneho plynu: $pV = nRT$. Tlak p , objem V a teplota T v tejto rovnici patria medzi stavové fyzikálne veličiny. Ide o veličiny, ktorých najvýznamnejšou vlastnosťou je, že ich zmena pri prechode sústavy zo stavu 1 do stavu 2 je daná rozdielom ich hodnôt v týchto dvoch stavoch a nezávisí od priebehu (dráhy) deja zo stavu 1 do stavu 2.

Látkové množstvo n a objem patria medzi extenzívne veličiny, tlak a teplota sú veličinami intenzívnymi. Extenzívne veličiny sú také, ktorých veľkosť je úmerná veľkosti sústavy. Takýmito veličinami sú napr. aj hmotnosť a dĺžka a tiež ďalšie termodynamické veličiny ako vnútorná energia, entalpia, entropia, ... Dĺžka dvoch pravítok je súčtom ich dĺžok, hmotnosť dvoch návažkov je súčtom ich hmotností. Keď zlejeme dve kvapaliny, výsledný objem bude (približne) súčtom objemov, výsledná teplota ale určite nebude súčtom teplôt kvapalín pred zmiešaním. Extenzívne veličiny môžeme označiť aj ako aditívne (súčtové). Ich výhodou je, že sa dajú priamo merať. Intenzívne veličiny (ktorých hodnota nezávisí od veľkosti sústavy) sa priamo merať nedajú – meriame ich vždy pomocou nejakých vhodných extenzívnych veličín, pričom si musíme zostrojiť vhodnú mierku (stupnicu).

1.1 Akými prístrojmi sa merajú teplota a tlak?

1.2 Akú fyzikálnu vlastnosť látok využívame pri meraní teploty?

1.3 Akú fyzikálnu veličinu využívame pri meraní tlaku? Hovorí sa, že optimálny krvný tlak je 120/80? V akých jednotkách sú tieto hodnoty?

Konštantou úmernosti v stavovej rovnici ideálneho plynu je *molárna plynová konštanta* R .

1.4 Molárna plynová konštanta súvisí s inou základnou fyzikálnou veličinou. Môžeme povedať, že molárna plynová konštanta predstavuje 1 mól konštánt (doplňte meno tohto rakúskeho fyzika, zakladateľa kinetickej teórie stavby látok). Matematicky sa dá tento vzťah vyjadriť $R = \dots \times k_B$ (doplňte konštantu úmernosti, uveďte jej názov, fyzikálny význam a hodnotu).

Termodynamika je založená na troch postulátoch, tzv. základných zákonoch. Prvým z nich je zákon zachovania energie, ktorého najčastejšia formulácia v termodynamike znie: *Vnútorná energia izolovanej sústavy je konštantná*. Pod vnútornou energiou chápeme súhrn

všetkých energií vnútri sústavy. Ide o extenzívnu stavovú veličinu, ktorej absolútnu hodnotu by mohlo byť zložité stanoviť – našťastie nás zaujíma vždy len jej zmena.

Postuláty (alebo axiómy) opisujú najvšeobecnejšie zákonitosti získané pozorovaním a zovšeobecnením. Nie je možné ich (matematicky) dokázať a väčšinou sa môžeme stretnúť s ich viacerými formuláciami. Keďže ich nie je možné dokázať, musíme sa zmieriť s tým, že sú platné dovtedy, kým sa nenájde sústava, v ktorej by už neplatili.

Inou formuláciou prvého zákona termodynamiky je, že nie je možné zostrojiť stroj, ktorý by bez dodávania energie konal prácu.

1.5 Ako sa zvykne nazývať tento stroj, ktorý sa ešte nikomu nepodarilo zostrojiť?

Čo označujeme v termodynamike ako sústavu? Sústavou je to – tá látka, tá časť priestoru, ktorá nás zaujíma, ktorú študujeme. Všetko ostatné označujeme ako okolie. Hranica medzi sústavou a okolím nemusí byť reálna (fyzická), môže byť „myslená“.

Termodynamické sústavy môžeme deliť z rôznych hľadísk. Z hľadiska interakcie sústavy a okolia ich delíme na otvorené, uzavreté, tepelne izolované a izolované. Otvorenou sústavou je napríklad otvorená nádoba s kvapalinou, ktorú môžeme zahriať alebo ochladiť, do ktorej môžeme pridať alebo z nej odobrať látku. Uzavretá sústava si s okolím môže vymieňať energiu, nie však látku. (Vo všetkých našich príkladoch budeme mať uzavretú sústavu – s konštantným látkovým množstvom plynu.)

Energia medzi sústavou a okolím sa môže vymieňať vo forme práce w alebo tepla q . Práca a teplo sú teda formami prenosu energie medzi sústavou a okolím (alebo medzi dvoma sústavami). Matematickým vyjadrením 1. zákona termodynamiky je vzťah

$$\Delta U = w + q$$

Dej prebiehajúci v tepelne izolovanej sústave nazývame adiadatický. Tepelne izolovaná sústava je uzavretá; s okolím si môže vymieňať energiu konaním práce (napr. rozpínaním sa). Tepelne izolovanou sústavou je termoska uzavretá pohyblivým piestom.

Posledným typom je izolovaná sústava, kedy medzi sústavou a okolím nedochádza k žiadnej výmene energie ani látky.

1.6 Ak sústava nevymieňa s okolím látku, môže ísť o sústavu

- a) izolovanú b) uzavretú c) otvorenú

musí ísť o sústavu

- d) uzavretú e) izolovanú

Práca a teplo nie sú teda formou energie, ale formou prenosu energie. Teplo sa môže prenášať len medzi sústavami s rôznou teplotou. (Preto je výhodné vyhýbať sa mätúcemu pojmu tepelná energia.)

Práca a teplo sú v termodynamike tzv. procesovými veličinami. Ich zmena v priebehu deja na rozdiel od stavových veličín závisí od dráhy (priebehu) prebiehajúceho deja. Napríklad na zohriatie daného množstva plynu z teploty T_1 na teplotu T_2 potrebujeme sústave dodať iné množstvo tepla, ak dej prebieha pri stálom tlaku než pri priebehu deja v konštantnom objeme.

Teplo potrebné na zohriatie sústavy o 1 K označujeme ako tepelnú kapacitu tejto sústavy. Keďže teplo je procesovou veličinou, procesovou veličinou je aj tepelná kapacita.

Veľkosť molárnej tepelnej kapacity plynov závisí od toho, či ide o jedno- alebo viacatómový plyn. V našich príkladoch budeme predpokladať, že tepelná kapacita nezávisí od teploty.

1.7 Molárna tepelná kapacita pri konštantnom objeme jednoatómového plynu má hodnotu $C_{V,m} = 3/2 R$. Aká je hodnota jeho molárnej tepelnej kapacity pri konštantnom tlaku?

Budeme sledovať, ako sa správa uzavretá sústava ideálneho plynu pri rôznych zmenách teploty, tlaku a objemu. Keď plyn, napríklad pri zohriatí, zväčšuje svoj objem, koná tak objemovú prácu. Keďže pri konaní práce sa znižuje vnútorná energia plynu, táto práca má zápornú hodnotu. Jej veľkosť závisí od priebehu deja.

Ak máme sústavu v nádobe s konštantným objemom, žiadna práca sa nekoná a dodané teplo zvyšuje vnútornú energiu plynu: $\Delta U = q = n C_{V,m} \Delta T$ ($V = \text{konšt.}$)

Ak plyn zväčšuje objem (expanduje) pri konštantnom tlaku, koná prácu $w = -p \Delta V$ a dodané teplo sa rovná zmene entalpie sústavy $\Delta H = q = n C_{p,m} \Delta T$ ($p = \text{konšt.}$)

Entalpia je definovaná vzťahom $H = U + pV$ a vymyslená bola preto, že tento súčet je tiež stavovou veličinou. Pri izochorických dejoch ($V = \text{konšt.}$) aj pri izobarických dejoch ($p = \text{konšt.}$) sa teda aj teplo stáva stavovou veličinou.

Vnútorná energia a entalpia ideálneho plynu (v uzavretej sústave) sú funkciou len teploty. Preto sa pri konštantnej teplote nemenia. Pre izotermický dej teda platí

$$\Delta H = \Delta U = 0 \quad (T = \text{const.})$$

Pri izotermickom deji plyn koná prácu vďaka dodanému teplu. Pri vratnom izotermickom deji (keď dráhu deja opisuje izoterma $pV = \text{const.}$) má práca pri zmene zo stavu 1 do stavu 2 hodnotu $w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$. Táto práca má pri expanzii plynu (t. j. keď plyn prácu koná) zápornú hodnotu ($w = -q$).

V zime sme vonku pri teplote $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ nafúkali balón na objem 5 litrov. Nafúkaný balón sme pripojili k manometru, na ktorom sme namerali tlak 156 kPa.

1.8 Aké množstvo vzduchu sme do balóna nafúkali?

Balón sme zobrali domov a nechali sme ho zohriať na izbovú teplotu $23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Keďže to bol len malý balón, už sa jeho objem nezväčšil, len v ňom stúpol tlak.

1.9 Aký tlak sa ustálil v balóne?

1.10 Aké teplo prijal balón po prenesení zvonka do izby? Ako sa pritom zmenili jeho vnútorná energia a entalpia? Pre vzduch počítajte s $C_{V,m} = 5/2 R$.

1.11 Nakoniec sme balón tepelne izolovali obalením do hrubej vrstvy vaty a pomaly (približne vratne) sme ho stlačili na 200 kPa. Akú prácu sme plynu dodali? O koľko sa zväčšili vnútorná energia a entalpia plynu?

Úloha 2

6 mólov ideálneho plynu sme zohriali z 300 na 400 K. Plyn pritom izobaricky expandoval pri tlaku 100 kPa. Akú prácu plyn vykonal? Ak izobarická molárna tepelná kapacita tohto plynu je $C_{p,m} = 5/2 R$, ako sa zmenila vnútorná energia plynu?

Úloha 3

Valec s konštantným objemom je rozdelený na tri časti S_1 , S_2 , S_3 . Časti S_1 a S_2 sú oddelené adiabatickým piestom, zatiaľ čo S_2 a S_3 sú oddelené diatermickým (tepelne vodivým) piestom. Piesty sa pohybujú pozdĺž stien valca bez trenia. Každá časť valca obsahuje 1 mol ideálneho dvojatómového plynu ($C_{V,m} = 5/2 R$). Počiatočný tlak vo všetkých troch častiach je 10^5 Pa a teplota 298 K. Plyn v časti S_1 je pomaly (vratne) zohrievaný, až kým teplota v časti S_3 dosiahne hodnotu 348 K. Vypočítajte konečnú teplotu, tlak a objem, ako aj zmenu vnútornej energie pre každú časť valca. Určte celkovú energiu dodanú plynu v časti S_1 . (Predpokladáme, že časti S_2 a S_3 sú od okolia tepelne izolované.)

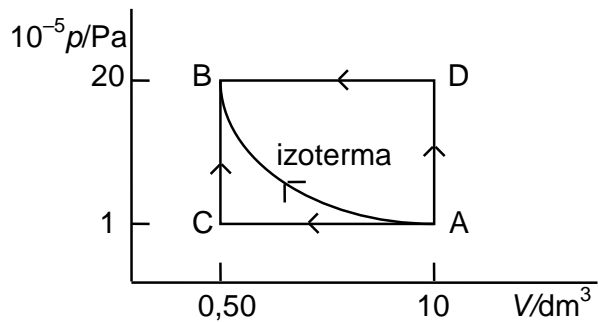
Úloha 4

Jeden mól ideálneho plynu izotermicky pri teplote 300 K expanduje z objemu $0,02\text{ m}^3$ na dvojnásobný objem a) vratne b) nevratne proti konštantnému konečnému tlaku. Vypočítajte energiu, ktorú sústava vo forme tepla prijme od okolia. Znázornite oba tieto deje na p - V diagrame.

Úloha 5

Za predpokladu ideálneho správania plynu pri zmene stavu po dráhe podľa obrázka, vypočítajte:

- látkové množstvo plynu v sústave
- prácu dodanú plynu pozdĺž dráh ACB a ADB
- prácu dodanú plynu pozdĺž izotermy AB
- q , ΔU a ΔH pre každú z troch dráh.

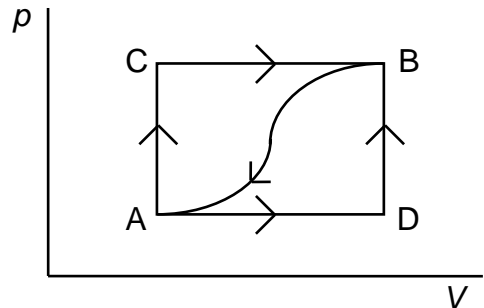


Predpokladajte $C_{V,m} = 5/2 R$ a teplotu v bodoch A a B 313 K.

Úloha 6

Ak sa sústava mení zo stavu A do stavu B po dráhe ACB podľa obrázka, sústave sa dodá 80 J tepla a sústava vykoná prácu 30 J.

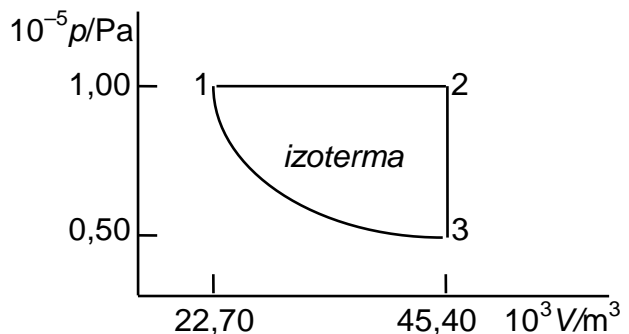
- Koľko tepla sa dodá sústave po dráhe ADB, ak vykonaná práca je 10 J?
- Ak sa sústava vracia zo stavu B do stavu A po krivke, práca dodaná sústave je 20 J. Sústava pritom prijme alebo uvoľní teplo? Aké veľké to teplo bude?
- Ak $U_D - U_A = +40$ J, nájdite teplo, absorbované pri dejoch AD a DB.



Úloha 7

Stav 1 mol jednoatómového ideálneho plynu ($C_{V,m} = 3/2 R$) meníme vratne podľa cyklu znázorneného na obrázku.

Vypočítajte teplotu v bodoch 1, 2 a 3. Vypočítajte q , w , ΔU a ΔH pre každý krok a pre celý cyklus.



Úloha 8

Vzorka 15 g stavovo ideálneho dusíka ($M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$) uzavretá v nádobe pri tlaku 220 kPa a teplote 200 K expandovala adiabaticky vratne na polovičný tlak. Vypočítajte objem, teplotu a zmenu vnútornej energie a entalpie dusíka po tejto expanzii. Jeho izochorická molárna tepelná kapacita je $C_{V,m} = 5/2 R$.

Nádobu s plynom sme následne preložili z termosky do termostatu, stlačili sme ju vratne na pôvodný objem a po vybratí z termostatu sme zvýšili teplotu a dostali sme sústavu do pôvodného stavu. Akú prácu vykonala sústava v priebehu uvedeného cyklu? Znázornite priebeh zmien v sústave na p - V diagrame.

Úloha 9

Ideálny plyn je uzavretý vo valci, rozdelenom adiabatickým piestom pohybujúcim sa bez trenia, na dve oddelenia A a B. Oddelenie B je ponorené v kúpeli termostatu, ktorý ho udržiava pri stálnej teplote. Na začiatku sú teplota a objem oboch oddelení rovnaké: $T_A = T_B = 300 \text{ K}$, $V_A = V_B = 2 \text{ L}$ a spolu sú vo valci 4 móly plynu, ktorého molárna izochorická tepelná kapacita je $20,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Oddelenie A začneme pomaly zohrievať, piest sa preto bude vratne pohybovať, kým sa konečný objem oddelenia B nezmenší na 1 liter. Vypočítajte prácu, teplo, zmenu vnútornej energie a zmenu entalpie pre plyn v oddelení A aj B.

Úloha 10

5 mólov ideálneho plynu ($C_{V,m} = 3/2 R$) expanduje adiabaticky vratne z objemu 10 dm^3 pri 350 K na objem 30 dm^3 . Vypočítajte konečnú teplotu, konečný tlak, objemovú prácu a zmenu entalpie.

Úloha 11

2,5 mólu ideálneho plynu pri 220 K a 200 kPa sa vratne adiabaticky komprimuje, až kým sa nedosiahne teplota 255 K . Ak vieme, že jeho izochorická molárna tepelná kapacita má hodnotu $C_{V,m} = 27,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, vypočítajte q , w , ΔU , ΔH , konečný tlak a objem.

Úloha 12

Ideálny plyn sme **vratne** izotermicky stlačili z pôvodného objemu o 1,70 litra na tlak 200 kPa a objem 2,20 litra. Aká veľká práca bola potrebná na stlačenie tohto plynu pri teplote 300 K ? Aké bolo jeho množstvo?

Plyn sme následne izochoricky ochladili, až sa jeho tlak znížil na pôvodnú hodnotu. Aká je molárna tepelná kapacita tohto plynu, ak sme mu ochladením odobrali 500 J energie?

Nakoniec sme plyn izobaricky zohriali na pôvodnú teplotu. Vypočítajte zmenu vnútornej energie, zmenu entalpie, prácu a teplo pri tomto zohriatí.

Znázornite uvedené deje na troch grafoch v súradniciach $p-T$, $V-T$ a $p-V$ a určte ΔU , ΔH , prácu a teplo po prebehnutí celého cyklu, ako aj v každej jeho časti.

Úloha 13

0,1 mol ideálneho plynu ($C_{V,m} = 3/2 R$) s teplotou 0 °C je v tepelne izolovanej nádobe s piestom s objemom 2 dm^3 . Piest sa pomaličky (t. j. predpokladáme, že vratne) stlačil až na objem $1,5 \text{ dm}^3$. Na akej hodnote sa ustálila teplota? Na pieste sme odstránili tepelnú izoláciu a pri konštantnej teplote sme ho pomaličky (vratne) zdvihli na pôvodný objem 2 dm^3 . Aký bol vtedy tlak? Nakoniec sme plyn v tomto objeme ochladili na 0 °C . Pre každý krok a pre celý cyklus vypočítajte hodnoty objemovej práce, tepla, zmeny vnútornej energie a zmeny entalpie. Priebeh deja čo najpresnejšie znázornite na $p-V$ diagrame (grafe závislosti tlaku od objemu).

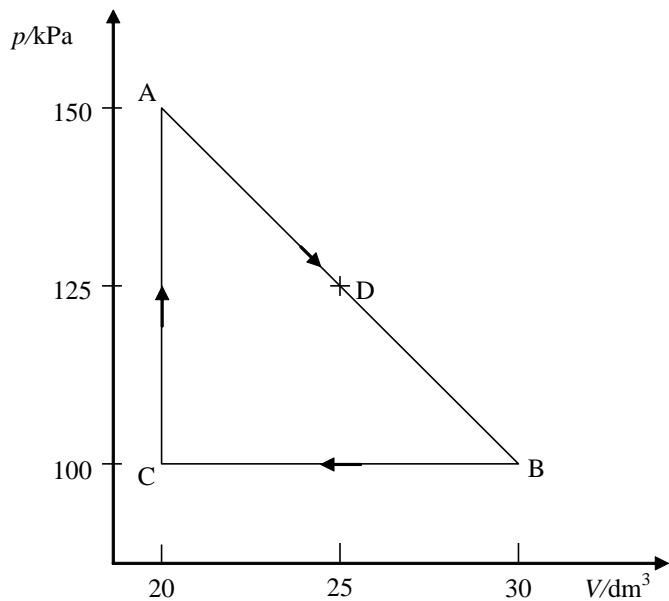
Úloha 14

0,1 mol ideálneho plynu ($C_{p,m} = 5/2 R$) s teplotou $57,75\text{ }^\circ\text{C}$ je v tepelne izolovanej nádobe s objemom $1,5\text{ dm}^3$. Nádoba je vybavená piestom a ohrievacou špirálou. Piest sa vratne (veľmi pomaličky) vytiahol na objem 2 dm^3 . Na akej hodnote sa ustálila teplota? V tomto objeme sa plyn sa elektricky odporovou špirálou zohrial na počiatočnú teplotu. Vypočítajte, aký bol vtedy tlak. Nakoniec sme z nádoby odstránili tepelnú izoláciu a pri konštantnej teplote sme plyn pomaličky (vratne) stlačili na pôvodný objem $1,5\text{ dm}^3$. Pre každý krok a pre celý cyklus vypočítajte hodnoty objemovej práce, tepla, zmeny vnútornej energie a zmeny entalpie. Pribeh deja čo najpresnejšie znázornite na p - V diagrame (grafe závislosti tlaku od objemu).

Ako by sa zmenila hodnota objemovej práce v rámci celého cyklu, ak by po adiabatckej expanzii nasledovala najprv izotermická kompresia a až nakoniec izochorické zohriatie?

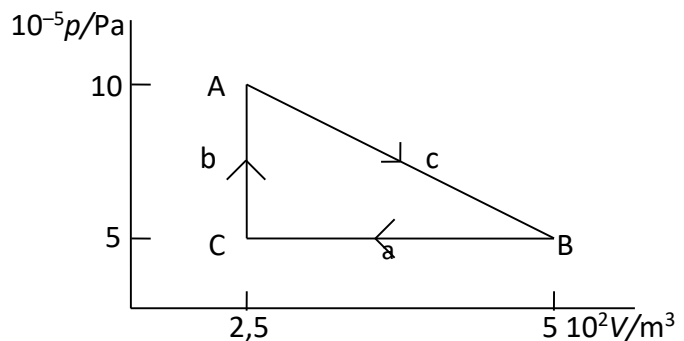
Úloha 15

Stav 1 mólu ideálneho plynu ($C_{p,m} = 7/2 R$) sa menil z bodu A cez bod B a C naspäť do bodu A po dráhe znázornenej na grafe. Pre každý krok ako aj pre celý cyklus vypočítajte hodnoty objemovej práce, tepla, zmeny vnútornej energie a zmeny entalpie. Práca plynu pri prechode z bodu A do B má hodnotu $w = -1250\text{ J}$. Aká je teplota v bode D? Kadiaľ by v grafe išla dráha pri vratnom izotermickom deji? Aká by vtedy bola hodnota objemovej práce?



Úloha 16

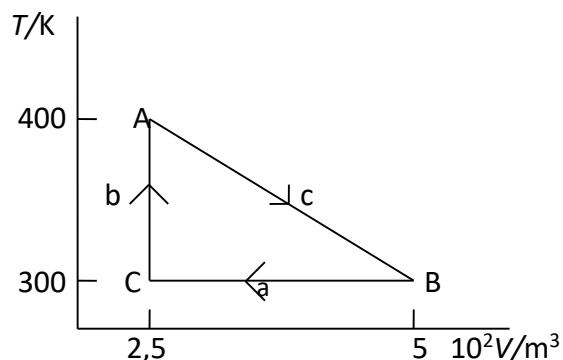
Stav piatich mólov ideálneho plynu ($C_{V,m} = 3/2 R$) meníme vratne podľa cyklu znázorneného na obrázku. Na základe údajov, uvedených na obrázku, vypočítajte pre každý dej i pre celý cyklus hodnoty w , q , ΔU a ΔH . Práca plynu pri expanzii zo stavu A do stavu B po priamke c má hodnotu $w_c = -18\,750\text{ J}$.



Akú hodnotu by práca mala, keby zmena prebiehala izotermicky? Vyznačte na obrázku izotermu prebiehajúcu bodom A.

Úloha 17

Stav piatich mólov ideálneho plynu ($C_{V,m} = 3/2 R$) meníme vratne podľa cyklu znázorneného na obrázku. Na základe údajov, uvedených na obrázku, vypočítajte pre každý dej i pre celý cyklus hodnoty w , q , ΔU a ΔH . Práca plynu pri expanzii zo stavu A do B po priamke c má hodnotu $w_c = -10\,250$ J.



Úloha 18

Ideálny plyn ($C_{p,m} = 5/2 R$) je uzavretý v nádobe s pohyblivým piestom s objemom 10 dm^3 pri teplote 300 K a pri tlaku 100 kPa . Pri tomto tlaku sme plyn zohriali na 400 K . Na akú hodnotu vzrástol objem plynu? V tomto objeme sme plyn ochladili na počiatočnú teplotu, pri ktorej sme ho v poslednom kroku vratne stlačili na počiatočný tlak. Znázorníte priebeh deja na grafoch závislosti tlaku od objemu a závislosti tlaku od teploty. Pre každý krok a pre celý cyklus vypočítajte hodnoty objemovej práce, tepla, zmeny vnútornej energie a zmeny entalpie.

Úloha 19

1 mól stavovo ideálneho dusíka (ktorého $C_{V,m} = 5/2 R$) v uzavretej pevnej nádobe s objemom 15 litrov sme zohriali z 25 °C na 75 °C .

1. Vypočítajte, ako sa zväčšila jeho vnútorná energia a entalpia.
2. Aké teplo sme dusíku dodali?
3. Na akú hodnotu sa zvýšil tlak dusíka?

Z nádoby sme pri 75 °C vypustili časť dusíka, aby sa tlak znížil na 150 kPa .

4. Koľko gramov dusíka sme z nádoby vypustili? $M(\text{N}_2) = 28\text{ g mol}^{-1}$.

Úloha 20

1 mól stavovo ideálneho dusíka (ktorého $C_{v,m} = 5/2 R$) sme v uzavretej kovovej nádobe zohriali z 25 °C na 75 °C . V nádobe sme piestom udržiavali tlak na konštantnej hodnote (ktorú udrží poistný ventil). Počiatočný objem nádoby bol 15 litrov.

1. Vypočítajte, ako sa zväčšila vnútorná energia a entalpia dusíka.
2. Aké teplo sme dusíku dodali?

Nádobu sme pri 75 °C stlačili späť na 15 litrov, pričom z nej cez poistný ventil vyfučala časť dusíka.

3. Na aký tlak je nastavený poistný ventil?
4. Koľko gramov dusíka sme z nádoby vypustili? $M(\text{N}_2) = 28\text{ g mol}^{-1}$.

Úloha 21

Do gumeného balóna (vážiaceho 36 g) sme pri teplote 25 °C z tlakovej fľaše (s ventilom nastaveným na 150 kPa) napustili práve toľko hélia, že balón prestal padať k zemi. ($M_{\text{He}} = 4,00 \text{ g mol}^{-1}$; predpokladajte, že hélium sa správa ako ideálny plyn, hrúbku steny balóna zanedbajte.) Hustota vzduchu pri 25 °C a tlaku 101325 Pa je $1,185 \text{ kg m}^{-3}$.

1. Koľko gramov hélia je v balóne?
2. Na aký objem sa balón nafúkol?

Balón sme potom zohriali na 60 °C. Polomer guľatého balóna sa pritom zväčšil o 0,5 cm.

3. Na akú hodnotu stúpol tlak v balóne?

Molárna tepelná kapacita hélia pri stálom objeme je $C_{V,m} = 3/2 R$.

4. O koľko sa zvýšila vnútorná energia a entalpia hélia?

Úloha 22

1 mól stavovo ideálneho dusíka (ktorého $C_{V,m} = 5/2 R$) sme v tepelne izolovanej nádobe stlačili z počiatočného objemu 15 litrov na polovičný objem. Počiatočná teplota bola 25 °C.

1. O koľko pascalov sa v nádobe zvýšil tlak, ak sme plyn stláčali tak pomaly, že môžeme predpokladať, že stlačenie prebehlo vratne?

Z nádoby sme potom odstránili tepelnú izoláciu a plyn sme nechali izotermicky expandovať na pôvodný objem.

2. Aký tlak sa ustálil v nádobe?
3. Ako sa zmenila vnútorná energia a entalpia dusíka oproti počiatočnému stavu?

Úloha 23

Vzorka 42 g stavovo ideálneho dusíka ($M = 28 \text{ g mol}^{-1}$, $C_{V,m} = 5/2 R$), uzavretá v nádobe pri tlaku 220 kPa a teplote 273 K expandovala adiabaticky vratne na polovičný tlak.

1. Vypočítajte objem, teplotu, prácu a zmenu vnútornej energie a entalpie dusíka po tejto expanzii.

Nádobu s plynom sme následne v danom objeme zohriali na počiatočnú teplotu.

2. Aké teplo sme jej pri tom dodali? O koľko sa zvýšila entalpia plynu?

Nakoniec sme nádobu s plynom vložili do termostatu a pomaly – vratne sme ju stlačili na počiatočný objem. Takto sme dostali sústavu do pôvodného stavu.

3. Aká je hodnota práce v priebehu uvedeného cyklu?

4. Znázornite priebeh deja na grafe p - V (grafe závislosti tlaku od objemu).

Úloha 24

2 móly ideálneho plynu pri teplote 300 K a tlaku 100 kPa sme vratne adiabaticky stlačili pričom sa teplota zvýšila na 355 K. Ak vieme, že izochorická molárna tepelná kapacita tohto plynu má hodnotu $C_{V,m} = 27,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, vypočítajte w , ΔU , ΔH , konečný tlak a konečný objem.

Úloha 25

1 mól ideálneho plynu ($C_{V,m} = \frac{3}{2} R$) je v tepelne izolovanej nádobe s objemom 25 dm^3 pri teplote $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Nádoba je vybavená piestom, ktorý sa pomaličky (t. j. predpokladáme, že vratne) stláča až na objem 20 dm^3 . Na akej hodnote sa ustáli teplota? Na pieste odstránime tepelnú izoláciu a pri konštantnej teplote ho pomaličky (vratne) zdvihneme na pôvodný objem 25 dm^3 . Aký bude potom tlak? Nakoniec plyn v tomto objeme ochladíme na $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Pre každý krok a pre celý cyklus vypočítajte hodnoty objemovej práce, tepla, zmeny vnútornej energie a zmeny entalpie. Priebeh deja čo najpresnejšie znázornite na p - V diagrame.

Riešenie úloh

Úloha 1

1.1 Teplota sa meria teplomermi (kvapalinovými, bimetalovými alebo odporovými (digitálnymi)). Tlak sa meria tlakomermi (barometer, manometer, ...) ktoré môžu byť tiež kvapalinové (U-trubice) alebo membránové.

1.2 Pri meraní teploty sa využíva teplotná rozťažnosť kvapalín (ortuťové alebo liehové teploměry), resp. tuhých látok (bimetalové teploměry).

1.3 Pri meraní tlaku využívame rozdiel hladín kvapaliny v U-trubici. Platí v nej

$$\Delta p = h \rho g$$

Ak je v tlakomeri voda, meriame v milimetroch vodného stĺpca.

Ak je v tlakomeri ortuť, meriame v milimetroch ortuťového stĺpca. 1 mm Hg pri normálnom tlaku a teplote 0 °C je jednotkou tlaku 1 Torr, pomenovanou podľa talianskeho fyzika E. Torricelliho. Tlak krvi sa dlhodobo meral ortuťovými tlakomermi, preto sa stále zvykne udávať v mm Hg, resp. v torroch.

1.4 Molárna plynová konštanta predstavuje 1 mól Boltzmannových konštánt. Matematicky sa dá tento vzťah vyjadriť $R = N_A \times k_B$

Avogadrova konštanta N_A predstavuje počet častíc v jednom móle, jej hodnota je $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

1.5 Stroj, ktorý by bez dodávania energie dokázal (donekonečna) konať prácu, sa zvykne nazývať *perpetuum mobile*.

1.6 Ak sústava nevymieňa s okolím látku, môže ísť o sústavu

a) izolovanú b) uzavretú

musí ísť o sústavu

d) uzavretú

1.7 Pre ideálny plyn je hodnota molárnej tepelnej kapacity pri konštantnom tlaku väčšia oproti molárnej tepelnej kapacite pri konštantnom objeme presne o $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Preto pre jednoatómový plyn je $C_{p,m} = 5/2 R$.

1.8 Na začiatku potrebujeme vypočítať, koľko plynu je uzavretého v balóne

$$n = \frac{p V}{R T} = \frac{156000 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{8,3145 \cdot 268,15} = 0,34985 \text{ mol}$$

1.9 Keď sme balón zobrali domov a nechali sme ho (bez zmeny objemu) zohriať na izbovú teplotu 23 °C, stúpil v ňom tlak na hodnotu

$$p = \frac{n R T}{V} = \frac{0,34985 \cdot 8,3145 \cdot 296,15}{0,005} = 172289,9 \text{ Pa}$$

1.10 Balón po prenesení zvonka do kuchyne prijal teplo rovné zmene vnútornej energie

$$q = \Delta U = n C_{V,m}(T_2 - T_1) = 0,34985 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,3145 \cdot (296,15 - 268,15) = 203,618 \text{ J}$$

Zmena entalpie bola o niečo väčšia

$$\Delta H = n C_{p,m}(T_2 - T_1) = 0,34985 \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,3145 \cdot (296,15 - 268,15) = 285,065 \text{ J}$$

1.11 Vratný adiabatický dej ideálneho plynu prebieha po dráhe, ktorú opisuje rovnica $p V^\kappa = \text{const}$. Poissonova konštanta κ je podielom izobarickej a izochorickej molárnej tepelnej kapacity a keďže $C_{p,m} = C_{V,m} + R = \frac{7}{2} R$, pre tento príklad má hodnotu

$$\kappa = C_{p,m} / C_{V,m} = \frac{7}{5} = 1,4$$

Z rovnice vratnej adiabaty potrebujeme vypočítať, na akú teplotu sa plyn zohrial vratným adiabatickým stlačením, preto v nej dosadíme objem zo stavovej rovnice. Dostaneme vzťah $p^{1-\kappa} T^\kappa = \text{konšt.}$ Odtiaľ

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} = 296,15 \cdot \left(\frac{172289,9}{200000,0} \right)^{\frac{-0,4}{1,4}} = 309,04 \text{ K}$$

Pre adiabatickú kompresiu dostaneme

$$w = \Delta U = n C_{V,m}(T_2 - T_1) = 0,34985 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,3145 \cdot (309,04 - 296,15) = 93,737 \text{ J}$$

$$\Delta H = n C_{p,m}(T_2 - T_1) = 0,34985 \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,3145 \cdot (309,04 - 296,15) = 131,232 \text{ J}$$

Úloha 2

Najprv si potrebujeme vypočítať počiatočný a konečný objem plynu:

$$V_1 = n R T_1 / p = 6 \cdot 8,3145 \cdot 300 / 10^5 = 0,14966 \text{ m}^3$$

$$V_2 = n R T_2 / p = 6 \cdot 8,3145 \cdot 400 / 10^5 = 0,19955 \text{ m}^3$$

Práca plynu pri izobarickej expanzii

$$w = -p \Delta V = -10^5 \cdot (0,19955 - 0,14966) = -4989 \text{ J}$$

Teplo, ktoré plyn prijal je

$$q (= \Delta H) = n C_{p,m} \Delta T = 6 \cdot 5 \cdot 8,3145 \cdot 100 / 2 = 12471,75 \text{ J}$$

Vnútrotná energia plynu sa teda zvýšila o $\Delta U = q + w = 12471,75 - 4989 = 7482,75 \text{ J}$

Úloha 3

Zo zadania vyplýva:

$$p_{01} = p_{02} = p_{03} = 10^5 \text{ Pa}, \quad T_{01} = T_{02} = T_{03} = 298 \text{ K}, \quad n_{01} = n_{02} = n_{03} = 1 \text{ mol}.$$

Objem každej časti bol teda tiež rovnaký:

$$V_{01} = V_{02} = V_{03} = n_{0i} R T_0 / p_0 = 1 \cdot 8,3145 \cdot 298 / 10^5 = 0,024777 \text{ m}^3$$

Po ustálení novej rovnováhy (pričom $n_1 = n_2 = n_3 = 1 \text{ mol}$) bude v častiach 2 a 3 rovnaká teplota $T_2 = T_3 = 348 \text{ K}$ a vo všetkých častiach bude rovnaký tlak:

$$p_1 = p_2 = p_3 = n R T_i / V_i$$

Časti S_2 a S_3 sú od okolia tepelne izolované. Časť S_1 sa zohrievaním zvonka rozpína a časti S_2 a S_3 sú adiabaticky stláčané, až kým nedôjde k tlakovej rovnováhe, pričom sa plyn v častiach S_2 a S_3 zohreje na teplotu 348 K . Konečný objem častí S_2 a S_3 dostaneme riešením vratnej adiabaty ideálneho plynu v tvare $T V^{\kappa-1} = \text{const}$, v ktorej κ je Poissonova konštanta, ktorá má pre náš plyn hodnotu ($C_{p,m} = C_{V,m} + R = 7/2 R$):

$$\kappa = C_{p,m}/C_{V,m} = (7R/2)/(5R/2) = 7/5 = 1,4$$

Teda $T V^{0,4} = T_0 V_0^{0,4}$ resp. $V^{0,4} = V_0^{0,4} T_0 / T$ odkiaľ

$$V = V_0 (T_0 / T)^{1/0,4} = 24,777 \cdot 10^{-3} \cdot (298 / 348)^{2,5} = 16,81 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = V_2 = V_3$$

Objem časti S_1 bude

$$V_1 = V - V_2 - V_3 = (3 \cdot 22,4777 - 2 \cdot 16,81) \cdot 10^{-3} = 40,708 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Tlak sa teda ustálil na hodnote $p = n R T_i / V_i$, napr.

$$p = n_2 R T_2 / V_2 = 1 \cdot 8,3145 \cdot 348 / 16,81 \cdot 10^{-3} = 172126,5 \text{ Pa}$$

a teplota v časti S_1 bude

$$T_1 = p V_1 / (n_1 R) = 172126,5 \cdot 40,708 \cdot 10^{-3} / (1 \cdot 8,3145) = 842,736 \text{ K}$$

Vnútoraná energia v časti S_1 sa zvýšila o

$$\Delta U_1 = n_1 C_{V,m} \Delta T_1 = 1 \cdot 5 R \cdot (842,736 - 298) / 2 = 11323,02 \text{ J}$$

v častiach S_2 a S_3 :

$$\Delta U_2 = \Delta U_3 = n_i C_{V,m} \Delta T_i = 1 \cdot 5 R \cdot (348 - 298) / 2 = 1039,31 \text{ J}$$

Celková zmena vnútornej energie, t. j. energia, ktorú sústava dostala od okolia cez steny časti S_1 je $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = 11323,02 + 2 \cdot 1039,31 = 13401,64 \text{ J}$

Úloha 4

Ide o izotermický dej v sústave tvorenej ideálnym plynom. Preto

$$\Delta U = q + w = 0 \quad \text{Práca bude mať hodnotu:}$$

a) pre vratnú expanziu:

$$w = -nRT \ln(V_2/V_1) = -1,83145 \cdot 300 \ln(0,04/0,02) = -1728,96 \text{ J}$$

b) pre nevratnú expanziu proti konštantnému konečnému tlaku treba najprv tento tlak vypočítať:

$$p_2 = nRT/V_2 = 1,83145 \cdot 300 / 0,04 = 62358,75 \text{ Pa}$$

Práca bude potom mať hodnotu

$$w = -p_2(V_2 - V_1) = -62358,75 \cdot (0,04 - 0,02) = -1247,18 \text{ J}$$

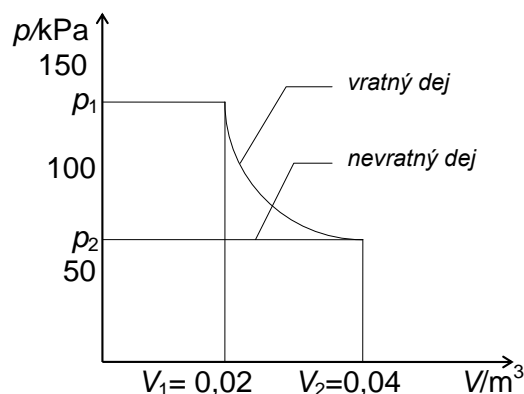
Sústava prijme od okolia teplo $q = -w$

a) $q = 1728,96 \text{ J}$

b) $q = 1247,18 \text{ J}$

Na zostrojenie grafu budeme potrebovať počiatočný tlak:

$$p_1 = nRT/V_1 = 1,83145 \cdot 300 / 0,02 = 124717,5 \text{ Pa}$$


Úloha 5

a) Látkové množstvo plynu v sústave (napr. zo stavu v bode B):

$$n = pV/(RT) = 20 \cdot 10^5 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} / (8,3145 \cdot 313) = 0,3843 \text{ mol}$$

b) Práca dodaná plynu pozdĺž dráh ACB a ADB

$$w_{ACB} = w_{AC} + w_{CB} = -p_C \Delta V + 0 = -1 \cdot 10^5 \cdot (0,5 - 10) \cdot 10^{-3} = 950 \text{ J} \cong 0,95 \text{ kJ}$$

$$w_{ADB} = w_{AD} + w_{DB} = 0 - p_B \Delta V = -20 \cdot 10^5 \cdot (0,5 - 10) \cdot 10^{-3} = 19000 \text{ J} \cong 19 \text{ kJ}$$

c) Práca dodaná plynu pozdĺž izotermy AB

$$w_{AB} = -nRT \ln(V_B/V_A) = -0,3843 \cdot 8,3145 \cdot 313 \cdot \ln(0,5/10) = 2995 \text{ J} \cong 3 \text{ kJ}$$

d) $q, \Delta U$ a ΔH pre každú z troch dráh:

Keďže $T_B = T_A$, $\Delta U = \Delta H = 0$ pre všetky tri cesty a teplo $q = -w$

$$q_{ACB} = -w_{ACB} = -0,95 \text{ kJ} \quad q_{ADB} = -w_{ADB} = -19 \text{ kJ} \quad q_{AB} = -w_{AB} = -3 \text{ kJ}$$

Úloha 6

V celom príklade vystačíme len s vyjadrením 1. zákona termodynamiky $\Delta U = w + q$.
 Zo zadania vieme, že $w_{ACB} = -30 \text{ J}$ a $q_{ACB} = 80 \text{ J}$.

Z toho vyplýva, že $\Delta U_{AB} = w + q = 50 \text{ J}$

a) $q_{ADB} = \Delta U_{AB} - w_{ADB} = 50 - (-10) = 60 \text{ J}$

b) $q_{BA} = \Delta U_{BA} - w_{BA} = -50 - 20 = -70 \text{ J}$
 (t. j. sústava teplo uvoľní)

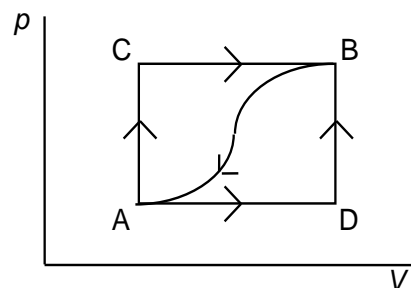
c) $\Delta U_{AD} = U_D - U_A = 40 \text{ J}$

$$w_{DB} = 0 \text{ (pretože } \Delta V_{DB} = 0) \text{ a } w_{AD} = w_{ADB} - w_{BD} = -10 \text{ J}$$

$$\Delta U_{DB} = \Delta U_{AB} - \Delta U_{AD} = 50 - 40 = 10 \text{ J. Potom}$$

$$q_{AD} = \Delta U_{AD} - w_{AD} = 40 - (-10) = 50 \text{ J}$$

$$q_{DB} = \Delta U_{DB} - w_{DB} = 10 - 0 = 10 \text{ J (= } q_{ADB} - q_{AB} = 60 - 50 = 10 \text{ J)}$$


Úloha 7

Najskôr si pomocou stavovej rovnice vypočítame teploty jednotlivých bodov:

$$T_i = p_i V_i / (n R)$$

$$T_1 = 1.10^5 \cdot 22,70 \cdot 10^{-3} / (1 \cdot 8,3145) = 273,017 \text{ K}$$

$$T_2 = 1.10^5 \cdot 45,40 \cdot 10^{-3} / (1 \cdot 8,3145) = 546,034 \text{ K}$$

$$T_3 = 0,5 \cdot 10^5 \cdot 45,40 \cdot 10^{-3} / (1 \cdot 8,3145) = 273,017 \text{ K}$$

Pre každý dej vypočítame najprv zmenu stavových veličín ΔU a ΔH , až potom počítame prácu a nakoniec teplo:

Prechod 1 \rightarrow 2 (izobarický dej)

$$\Delta U = n C_{V,m} \Delta T = 1 \cdot (3/2) R (546,034 - 273,017) = 3405 \text{ J}$$

$$\Delta H = n C_{p,m} \Delta T = 1 \cdot (5/2) R (546,034 - 273,017) = 5675 \text{ J}$$

$$w = -p \Delta V = -10^5 \cdot (45,40 - 22,7) \cdot 10^{-3} = -22,7 \cdot 10^2 = -2270 \text{ J}$$

$$q = \Delta U - w = 3405 - (-2270) = 5675 \text{ J (= } \Delta H)$$

Prechod 2 \rightarrow 3 (izochorický dej)

$$\Delta U = n C_{V,m} \Delta T = 1 \cdot (3/2) R (273,017 - 546,034) = -3405 \text{ J}$$

$$\Delta H = n C_{p,m} \Delta T = 1 \cdot (5/2) R (273,017 - 546,034) = -5675 \text{ J}$$

$$w = -p \Delta V = 0; \quad q = \Delta U - w = -3405 - 0 = -3405 \text{ J } (= \Delta U)$$

Prechod 3 → 1 (izotermický dej)

$$\Delta U = n C_{V,m} \Delta T = 0; \quad \Delta H = n C_{p,m} \Delta T = 0$$

$$w = -n R T \ln(V_2/V_1) = -1 \cdot 8,3145 \cdot 273,017 \cdot \ln(22,7 / 45,40) = 1573,4 \text{ J}$$

$$q = \Delta U - w = 0 - 1573,4 = -1573,4 \text{ J } (= -w)$$

Cyklus 1 → 2 → 3 → 1 :

$$\Delta U = 0, \quad \Delta H = 0, \quad w = -2270 + 1573,4 = -696,6 \text{ J}, \quad q = \Delta U - w = 696,6 \text{ J}$$

Úloha 8

Vratný adiabatický dej ideálneho plynu prebieha po dráhe, ktorú opisuje rovnica $pV^\kappa = \text{const}$. Poissonova konštanta κ je podielom izobarickej a izochorickej molárnej tepelnej kapacity a keďže $C_{p,m} = C_{V,m} + R = 7R/2$, pre tento príklad má hodnotu

$$\kappa = C_{p,m} / C_{V,m} = 7/5 = 1,4$$

Do rovnice adiabaty dosadíme počiatočný tlak a objem vypočítaný zo stavovej rovnice

$$V_1 = m R T_1 / (M p_1) = 15,8,3145 \cdot 200 / (28,220000) = 4,0492 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Po expanzii bol objem

$$V_2^\kappa = V_1^\kappa p_1 / p_2 = (0,0040492)^{1,4} \cdot 220 / 110 = 9,8402 \cdot 10^{-3} = V_2^{1,4}$$

$$V_2 = 6,6434 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \quad \text{a teplota}$$

$$T_2 = M p_2 V_2 / (m R) = 28,110 \cdot 10^3 \cdot 6,6434 \cdot 10^{-3} / (15,8,3145) = 164,064 \text{ K}$$

Zmena vnútornej energie mala hodnotu

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_2 - T_1) = (15/28) \cdot 5,8,3145 \cdot (164,064 - 200) / 2 = -400,17 \text{ J}$$

zmena entalpie

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = (15/28) \cdot 7,8,3145 \cdot (164,064 - 200) / 2 = -560,23 \text{ J}$$

Prácu v priebehu celého cyklického deja dostaneme ako súčet prác v jednotlivých častiach cyklu.

Pri prvej adiabetickej expanzii je práca rovná zmene vnútornej energie, t. j.

$$w = \Delta U = -400,17 \text{ J}$$

Druhým dejom cyklu bola vratná izotermická kompresia pri teplote 164,064 K na pôvodný objem 4,0492 dm³. Pri nej sa vnútorná energia plynu nezmenila. Prácu vypočítame zo vzťahu

$$w_T = -n R T \ln(V_1/V_2) = -(15/28) \cdot 8,3145 \cdot 164,064 \cdot \ln(4,0492/6,6434) = 361,809 \text{ J}$$

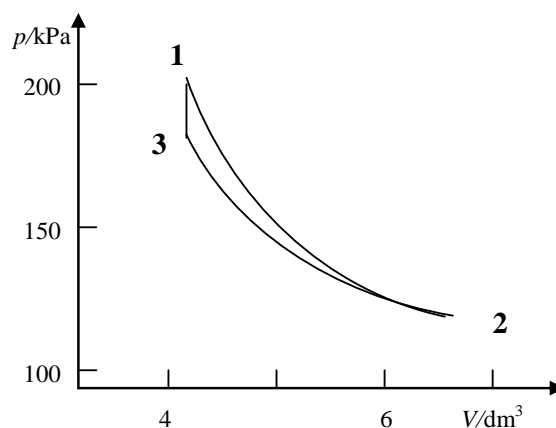
Tretím dejom bolo izochorické ohriatie na pôvodnú teplotu 200 K, čím sa zvýšil tlak na pôvodnú hodnotu 220 kPa. Pri tomto deji sa práca nekonala.

Práca vykonaná sústavou v priebehu cyklu teda je

$$w = 361,81 - 400,17 = -38,36 \text{ J}$$

Priebeh zmien v sústave ukazuje p - V diagram:

Na jeho zostrojenie sme ešte potrebovali vypočítať hodnotu tlaku v bode 3 (po izotermickej kompresii). Na výpočet môžeme použiť rovnicu izotermy alebo stavovú rovnicu pre bod 3.



$$p_3 = p_2 V_2 / V_3 = 110 \cdot 6,6434 / 4,0492 = 180,47 \text{ kPa} \quad \text{alebo}$$

$$p_3 = m R T_3 / (M V_3) = 15,8,3145 \cdot 164,064 / (28,4,0492 \cdot 10^{-3}) = 180,47 \text{ kPa}$$

Priebeh zmien je zhrnutý v tabuľke:

dej	ΔU / J	ΔH / J	w / J	q / J
(1→2) $q = 0$	-400,17	-560,23	-400,17	0
(2→3) $T = \text{const}$	0	0	361,81	-361,81
(3→1) $V = \text{const}$	400,17	560,23	0	400,17
cyklus	0	0	-38,36	38,36

Úloha 9

Budeme počítať najprv stavové veličiny a až po nich prácu a teplo. Na začiatku (a samozrejme aj na konci) musí byť tlak v oboch oddeleniach rovnaký $p_A = p_B$. Keďže na začiatku je $T_{A1} = T_{B1}$ a $V_{A1} = V_{B1}$, v oboch oddeleniach sú po 2 móly plynu.

Oddelenie B udržujeme pri konštantnej teplote. Vnútorňa energia a entalpia plynu v tomto oddelení sa nemenia (pretože pre ideálny plyn U aj H sú funkciou len teploty), t. j.

$$\Delta U_B = \Delta H_B = 0$$

Energia, dodaná plynu v oddelení B vo forme práce jeho stlačením je

$$w_B = - n R T_B \ln (V_{B2}/V_{B1}) = - 2 \cdot 8,3145 \cdot 300 \cdot \ln (1/2) = 3458 \text{ J}$$

Túto energiu odovzdal plyn vo forme tepla termostatu

$$q_B = - w_B = - 3458 \text{ J}$$

Pre výpočty pre plyn v oddelení A budeme potrebovať konečnú teplotu plynu v tomto oddelení. Keďže objem oddelenia B poklesol z dvoch na jeden liter, plyn v oddelení A bude nakoniec v objeme 3 litre. Konečný tlak v oboch oddeleniach bude:

$$p_A = p_B = n_B R T_B / V_B = 2 \cdot 8,3145 \cdot 300 / 0,001 = 4,9887 \text{ MPa}$$

a konečná teplota v oddelení A bude

$$T_A = p_A V_A / n_A R = 4,9887 \cdot 10^6 \cdot 3 \cdot 10^{-3} / (2 \cdot 8,3145) = 900 \text{ K}$$

Zmena vnútornej energie plynu v oddelení A bude

$$\Delta U_A = n_A C_{V,m} (T_{A2} - T_{A1}) = 2 \cdot 20,0 \cdot (900 - 300) = 24,0 \text{ kJ}$$

Zmena entalpie plynu v oddelení A je

$$\begin{aligned} \Delta H_A &= n_A C_{p,m} (T_{A2} - T_{A1}) = n_A (C_{V,m} + R) (T_{A2} - T_{A1}) = \\ &= 2 \cdot (20,0 + 8,3145) \cdot (900 - 300) = 33,97 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Keďže zohrievaním plynu v oddelení A tento plyn stláčal plyn v oddelení B, bude $w_A = - w_B = - 3458 \text{ J}$

Nakoniec vypočítame teplo, dodané plynu v oddelení A:

$$q = \Delta U_A - w_A = 24000 - (- 3458) = 27458 \text{ J}$$

Úloha 10

Konečnú teplotu vypočítame z rovnice vratnej adiabaty ideálneho plynu $pV^\kappa = \text{const}$ (Poissonova konštanta $\kappa = C_{p,m} / C_{V,m} = 5/3$), ktorú si, vzhľadom na zadanie príkladu, upravíme na tvar $T V^{\kappa-1} = \text{const}$, resp.

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1} \quad \text{odtiaľ} \quad T_2 = T_1 (V_1 / V_2)^{\kappa-1} = 168,26 \text{ K}$$

Tlak vypočítame zo stavovej rovnice

$$p = n R T / V = 5 \cdot 8,314 \cdot 168,26 / 0,030 = 233155 \text{ Pa}$$

Pre adiabatický dej ($q = 0$) je

$$\begin{aligned} w &= \Delta U = n C_{V,m} \Delta T = 5 \cdot 3 \cdot 8,314 \cdot (168,26 - 350) / 2 = - 11\,332 \text{ J} \\ &= (p_2 V_2 - p_1 V_1) / (\kappa - 1) \end{aligned}$$

$$\Delta H = n C_{p,m} \Delta T = 5 \cdot 5 \cdot 8,314 \cdot (168,26 - 350) / 2 = - 18\,887 \text{ J} \quad [= \Delta U + n R \Delta T]$$

Úloha 11

Ide o adiabatický dej, čiže o dej prebiehajúci v tepelne izolovanej sústave, t. j. $q = 0$ a $w = \Delta U$.

Zmena vnútornej energie

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_2 - T_1) = 2,5 \cdot 27,6 \cdot (255 - 220) = 2415 \text{ J}$$

Zmena entalpie

$$\begin{aligned} \Delta H &= n C_{p,m} (T_2 - T_1) = n (C_{V,m} + R) (T_2 - T_1) = 2,5 \cdot (27,6 + 8,3145) \cdot (255 - 220) = \\ &= 3142,5 \text{ J} \end{aligned}$$

Priebeh vratného adiabatického deja ideálneho plynu opisuje rovnica $pV^\kappa = \text{const}$. Poissonova konštanta κ má hodnotu

$$\kappa = C_{p,m} / C_{V,m} = (C_{V,m} + R) / C_{V,m} = (27,6 + 8,31) / 27,6 = 1,301$$

Rovnicu adiabaty si s ohľadom na zadanie upravíme na tvar $p^{1-\kappa} T^\kappa = \text{const}$, odkiaľ vypočítame konečný tlak

$$p_2 = p_1 (T_1 / T_2)^{\kappa/(1-\kappa)} = 200 \cdot (220/255)^{1,301/(-0,301)} = 378,584 \text{ kPa}$$

Konečný objem bude

$$V_2 = n R T_2 / p_2 = 2,5 \cdot 8,3145 \cdot 255 / (378584) = 0,0140 \text{ m}^3$$

Úloha 12

V sústave ideálneho plynu prebehol cyklický dej: Z bodu 1 izotermicky do bodu 2, z neho izochoricky do bodu 3 a z neho izobaricky späť do bodu 1. Keďže máme priebeh deja znázorniť aj graficky, budeme musieť poznať hodnotu stavových veličín p , V , T vo všetkých troch bodoch.

Tlak v bode 1 vypočítame z rovnice vratnej izotermy pre prvý dej ($pV = \text{const}$):

$$p_1 = p_2 V_2 / V_1 = 200 \cdot 2,2 / 3,9 = 112,82 \text{ kPa}$$

Práca ideálneho plynu pri izotermickom vratnom deji sa počíta zo vzťahu

$$w_1 = -n R T \ln(V_2 / V_1)$$

Z tohto vzťahu môžeme vypočítať prácu, až keď vypočítame látkové množstvo plynu a jeho počiatočný objem:

$$n = p_2 V_2 / R T_2 = 200000 \cdot 0,0022 / (8,31451 \cdot 300) = 0,17639 \text{ mol}$$

Pôvodný objem bol o 1,70 litra väčší ako konečný

$$V_1 = V_2 + 1,70 = 2,20 + 1,70 = 3,90 \text{ dm}^3$$

Potom

$$w_I = -n R T \ln(V_2/V_1) = -0,17639 \cdot 8,3145 \cdot 300 \cdot \ln(2,2/3,9) = 251,9 \text{ J}$$

Pri izochorickom deji z bodu 2 do bodu 3 sa práca nekoná, t. j. $w_{II} = 0$, preto dodané teplo zvyšuje vnútornú energiu plynu:

$$q_{II} = \Delta U_{II} = n C_{V,m} (T_3 - T_2)$$

Molárnu tepelnú kapacitu môžeme vypočítať, až keď budeme poznať teplotu T_3 po izochorickom ochladení. Pri izochorickom deji platí $p/T = \text{const}$, t. j. $T_3 = T_2 p_3/p_2$

Tlak $p_3 = p_1 = 112,82 \text{ kPa}$

$$T_3 = T_2 p_3/p_2 = 300 \cdot 112,82 / 200 = 169,23 \text{ K}$$

Teraz môžeme vypočítať izochorickú molárnu tepelnú kapacitu plynu:

$$\begin{aligned} C_{V,m} &= \Delta U_{II} / [n (T_3 - T_2)] = \\ &= -500 / [0,17639 \cdot (169,23 - 300)] = \\ &= 21,676 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

a tiež izobarickú molárnu tepelnú kapacitu:

$$\begin{aligned} C_{p,m} &= C_{V,m} + R = 21,676 + 8,315 = \\ &= 29,991 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Pri izobarickom ohriatí z bodu 3 do bodu 1 sa vykoná práca

$$\begin{aligned} w_{III} &= -p_3 (V_1 - V_3) = -112820 \cdot \\ &\cdot (3,9 - 2,2) \cdot 10^{-3} = -191,79 \text{ J} \end{aligned}$$

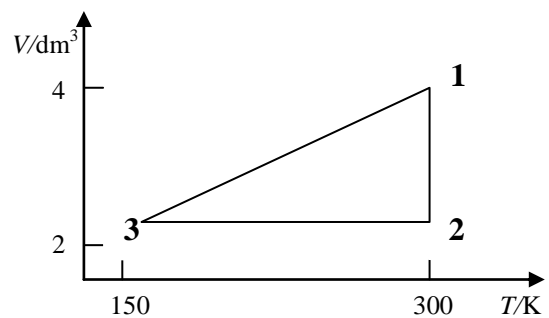
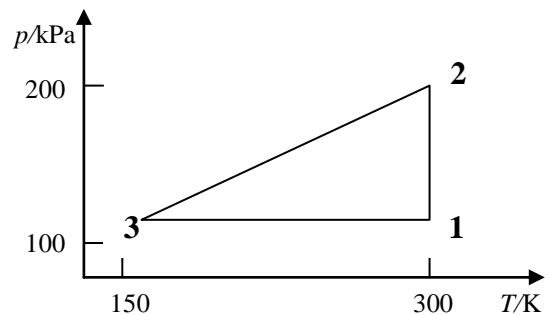
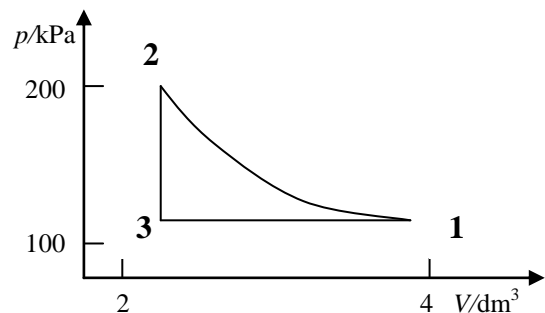
vnútorná energia plynu stúpne o

$$\begin{aligned} \Delta U_{III} &= n C_{V,m} (T_1 - T_3) = 0,17639 \cdot \\ &\cdot 21,676 \cdot (300 - 169,23) = 500,0 \text{ J} \end{aligned}$$

entalpia vzrastie o dodané teplo:

$$\begin{aligned} q_{III} &= \Delta H_{III} = n C_{p,m} (T_1 - T_3) = \\ &= 0,17639 \cdot 29,991 \cdot (300 - 169,23) = \\ &= 691,79 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{alebo } q_{III} &= \Delta U_{III} - w_{III} = \\ &= 500,00 + 191,79 = 691,79 \text{ J}) \end{aligned}$$



Grafické znázornenie stavu plynu

Po prebehnutí celého cyklu sa vnútorná energia ani entalpia nezmenia:

$$\Delta U_{\text{cykl.}} = 0, \Delta H_{\text{cykl.}} = 0, \text{ preto v druhom deji je } \Delta U_{\text{II}} = -\Delta U_{\text{II}}$$

keďže pre prvý izotermický dej je $\Delta U_{\text{I}} = \Delta H_{\text{I}} = 0$.

Práca bude súčtom hodnôt v jednotlivých častiach cyklu:

$$w_{\text{cykl.}} = w_{\text{I}} + w_{\text{II}} + w_{\text{III}} = 251,91 + 0 - 191,79 = 60,12 \text{ J}$$

Teploto bude mať rovnakú hodnotu ako práca, len s opačným znamienkom:

$$q_{\text{cykl.}} = -60,12 \text{ J } (= \Delta U_{\text{cykl.}} - w_{\text{cykl.}})$$

(pre kontrolu: $q_{\text{cykl.}} = q_{\text{I}} + q_{\text{II}} + q_{\text{III}} = -251,91 - 500 + 691,79 = -60,12 \text{ J}$)

Pre úplnosť uvádzame výsledky prehľadne v tabuľke:

dej	$\Delta U / \text{J}$	$\Delta H / \text{J}$	w / J	q / J
I (1→2) $T=\text{const}$	0	0	251,91	-251,91
II (2→3) $V=\text{const}$	-500	-691,79	0	-500
III (3→1) $p=\text{const}$	500	691,79	-191,79	691,79
cyklus	0	0	60,12	-60,12

Úloha 13

Počiatočný bod sústavy si označíme A; dej vedie cez bod B a C naspäť do A. Aby sme mohli zostrojiť požadovaný diagram, hneď si vypočítame počiatočný tlak:

$$p_{\text{A}} = \frac{nRT_{\text{A}}}{V_{\text{A}}} = \frac{0,1 \cdot 8,3145 \cdot 273,15}{2 \cdot 10^{-3}} = 113,555 \text{ kPa}$$

Prvým krokom je vratná adiabatická kompresia ideálneho plynu, pre ktorú platí

$$pV^{\kappa} = \text{const}$$

$$\text{Poissonova konštanta } \kappa = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{C_{v,m} + R}{C_{v,m}} = \frac{\frac{3}{2}R + R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3}$$

Tlak v bode B teda bude

$$p_{\text{B}} = p_{\text{A}} \left(\frac{V_{\text{A}}}{V_{\text{B}}} \right)^{\frac{5}{3}} = 113,555 \cdot \left(\frac{2}{1,5} \right)^{\frac{5}{3}} = 183,417 \text{ kPa}$$

Teplota v bode B bude

$$T_{\text{B}} = \frac{p_{\text{B}}V_{\text{B}}}{nR} = \frac{183,417 \cdot 10^3 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3}}{0,1 \cdot 8,3145} = 330,898 \text{ K}$$

Teraz môžeme vypočítať všetky vyžadované veličiny

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_B - T_A) = 0,1 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,3145 (330,898 - 273,15) = 72,022 \text{ J}$$

keďže $q = 0$, $w = \Delta U = 72,022 \text{ J}$

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_B - T_A) = 0,1 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,3145 (330,898 - 273,15) = 120,022 \text{ J}$$

Druhým krokom je izotermická expanzia ideálneho plynu z bodu B do bodu C pri teplote 330,898 K. Keďže vnútorná energia a entalpia ideálneho plynu závisia len od teploty, pre izotermickú expanziu platí

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

Prácu počítame zo vzťahu

$$w = -n R T \ln \frac{V_C}{V_B} = -0,1 \cdot 8,3145 \cdot 330,898 \cdot \ln \frac{2}{1,5} = -79,149 \text{ J}$$

teplo $q = -w = 79,149 \text{ J}$

Tlak v bode C je (kvôli zostrojeniu grafu)

$$p_C = \frac{n R T_C}{V_C} = \frac{0,1 \cdot 8,3145 \cdot 330,898}{2 \cdot 10^{-3}} = 137,563 \text{ kPa}$$

Tretím krokom je izochorické ochladenie plynu na počiatočnú teplotu 273,15 K. Pri tomto deji plyn prácu nekoná, $w = 0$

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_A - T_C) = 0,1 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,3145 \cdot (273,15 - 330,898) = -72,022 \text{ J}$$

keďže $w = 0$, $q = \Delta U = -72,022 \text{ J}$

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_A - T_C) = 0,1 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,3145 \cdot (273,15 - 330,898) = -120,022 \text{ J}$$

Keď sčítame hodnoty jednotlivých veličín pre celý cyklus, zistíme samozrejme, že $\Delta U = 0$ a $\Delta H = 0$ (čo sme museli dostať, pretože ide o stavové veličiny).

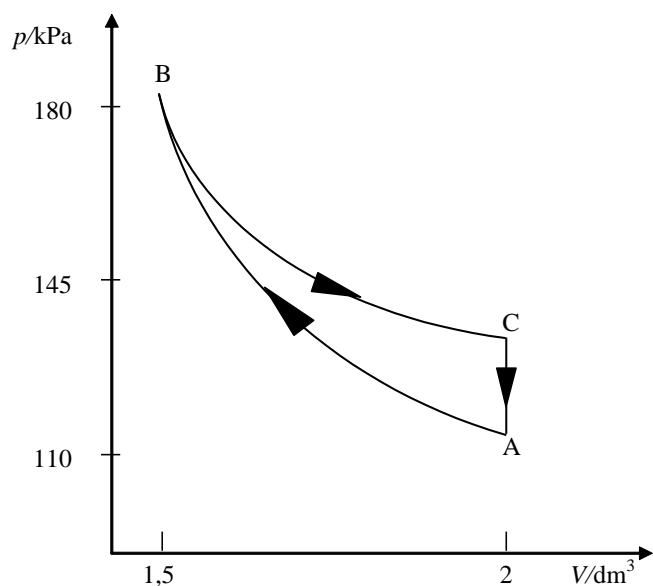
V priebehu cyklu plyn vykonal prácu

$$w = 72,022 - 79,149 = -7,127 \text{ J}$$

vd'aka dodanému teplu

$$q = 79,149 - 72,022 = 7,127 \text{ J}$$

Nakoniec zostrojíme p - V diagram zobrazujúci uvedený cyklus.



Graf závislosti tlaku od objemu pre úlohu 13.

Úloha 14

Počiatočný bod sústavy si označíme A; dej vedie cez bod B a C naspäť do A. Aby sme mohli zostrojiť požadovaný diagram, hneď si vypočítame počiatočný tlak

$$p_A = \frac{n R T_A}{V_A} = \frac{0,1 \cdot 8,3145 \cdot 330,9}{1,5 \cdot 10^{-3}} = 183,418 \text{ kPa}$$

Prvým krokom je vratná adiabatická expanzia ideálneho plynu, pre ktorú platí $pV^\kappa = \text{const}$

$$\text{Poissonova konštanta } \kappa = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{C_{p,m}}{C_{p,m} - R} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{5}{2}R - R} = \frac{5}{3}$$

$$p_B = p_A \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{\frac{5}{3}} = 183,418 \cdot \left(\frac{1,5}{2} \right)^{\frac{5}{3}} = 113,556 \text{ kPa}$$

Teplota v bode B bude

$$T_B = \frac{p_B V_B}{n R} = \frac{113,556 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{0,1 \cdot 8,3145} = 273,15 \text{ K}$$

Teraz môžeme vypočítať všetky vyžadované veličiny:

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_B - T_A) = 0,1 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,3145 \cdot (273,15 - 330,9) = -72,022 \text{ J}$$

keďže $q = 0$, $w = \Delta U = -72,022 \text{ J}$

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_B - T_A) = 0,1 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,3145 \cdot (273,15 - 330,9) = -120,022 \text{ J}$$

Druhým krokom je zohriatie plynu v konštantnom objeme na pôvodnú teplotu 330,9 K. Pri tomto deji plyn prácu nekoná, $w = 0$

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_C - T_B) = 0,1 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,3145 \cdot (330,9 - 273,15) = 72,022 \text{ J}$$

keďže $w = 0$, $q = \Delta U = 72,022 \text{ J}$

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_C - T_B) = 0,1 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,3145 \cdot (330,9 - 273,15) = 120,022 \text{ J}$$

Tlak v bode C je (kvôli zostrojeniu grafu)

$$p_C = \frac{n R T_C}{V_C} = \frac{0,1 \cdot 8,3145 \cdot 330,898}{2 \cdot 10^{-3}} = 137,563 \text{ kPa}$$

Tretím krokom je izotermická kompresia ideálneho plynu z bodu C do bodu A pri teplote 330,898 K. Platí pre ňu

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

Prácu počítame zo vzťahu

$$w = -nRT \ln \frac{V_A}{V_C} = -0,1 \cdot 8,3145 \cdot 330,9 \cdot \ln \frac{1,5}{2} = 79,149 \text{ J}$$

teplo $q = -w = -79,149 \text{ J}$

Keď sčítame hodnoty jednotlivých veličín pre celý cyklus, zistíme samozrejme, že

$$\Delta U = 0 \text{ a aj } \Delta H = 0 \text{ (čo sme museli dostať, pretože ide o stavové veličiny).}$$

V priebehu cyklu plyn nekonal prácu

$$w = -72,022 + 79,149 = 7,127 \text{ J,}$$

len uvoľnil teplo $q = 72,022 - 79,149 = -7,127 \text{ J}$

Ak by sa zmenilo poradie dejov a po adiabatickej expanzii by nasledovala izotermická kompresia pri 0°C , objemová práca by mala hodnotu

$$w = -nRT \ln \frac{V_{C'}}{V_B} = -0,1 \cdot 8,3145 \cdot 273,15 \cdot \ln \frac{1,5}{2} = 65,336 \text{ J}$$

teplo $q = -w = -65,336 \text{ J}$

Tretí krok – zohriatie v objeme $1,5 \text{ dm}^3$ – by sprevádzala rovnaká zmena vnútornej energie a entalpie ako v objeme 2 dm^3 (keďže ide o dej medzi tou istou dvojicou teplôt).

Ani v priebehu tohto cyklu by sa vnútorná energia a entalpia nemenili, plyn by však vykonal objemovú prácu

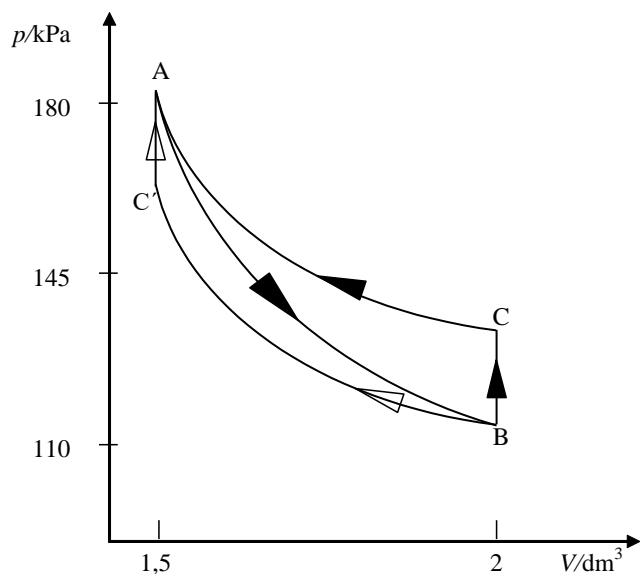
$$w = -72,022 + 65,336 = -6,686 \text{ J,}$$

vd'aka dodanému teplu

$$q = 72,022 - 65,336 = 6,686 \text{ J}$$

Tlak v bode C' je (kvôli zostrojeniu grafu):

$$p_{C'} = \frac{nRT_{C'}}{V_{C'}} = \frac{0,1 \cdot 8,3145 \cdot 273,15}{1,5 \cdot 10^{-3}} = 151,407 \text{ kPa}$$



Uvedené deje znázorníme na p - V diagrame

Úloha 15

Pre výpočty zmien vnútornej energie a entalpie budeme potrebovať hodnoty teplôt v bodoch A, B a C

$$T_A = \frac{p_A V_A}{n R} = \frac{150 \cdot 10^3 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{1,8,3145} = 360,815 \text{ K}$$

$$T_B = \frac{p_B V_B}{n R} = \frac{100 \cdot 10^3 \cdot 30 \cdot 10^{-3}}{1,8,3145} = 360,815 \text{ K}$$

$$T_C = \frac{p_C V_C}{n R} = \frac{100 \cdot 10^3 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{1,8,3145} = 240,543 \text{ K}$$

V prvom kroku bude $\Delta U = \Delta H = 0$ pretože $\Delta T = T_B - T_A = 0$

$$\text{Teplo } q = -w = 1250 \text{ J}$$

V druhom kroku sa plyn pri tlaku 100 kPa ochladil na 240,543 K (čím sa objem zmenil z 30 na 20 litrov).

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_C - T_B) = 1,5/2 \cdot 8,3145 \cdot (240,543 - 360,815) = -2500 \text{ J}$$

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_C - T_B) = 1,7/2 \cdot 8,3145 \cdot (240,543 - 360,815) = -3500 \text{ J}$$

$$q = \Delta H \quad (p = \text{konšt.})$$

$$w = -p (V_C - V_B) = -100 \cdot 10^3 \cdot (20 - 30) \cdot 10^{-3} = 1000 \text{ J} (= \Delta U - q)$$

V treťom kroku sa plyn v objeme 20 dm³ zohrial opäť na 360,815 K (čím stúpol tlak zo 100 kPa na 150 kPa). Plyn pritom nekonal žiadnu prácu, $w = 0$, pretože $\Delta V = 0$.

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_A - T_C) = 1,5/2 \cdot 8,3145 \cdot (360,815 - 240,543) = 2500 \text{ J}$$

$$q = \Delta U \quad (V = \text{konšt.})$$

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_A - T_C) = 1,7/2 \cdot 8,3145 \cdot (360,815 - 240,543) = 3500 \text{ J}$$

Keď spočítame príspevky v jednotlivých krokoch, zistíme samozrejme, že v priebehu cyklu

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

$$w = -1250 + 1000 + 0 = -250 \text{ J}$$

$$q = 1250 - 3500 + 2500 = 250 \text{ J}$$

Prvý krok nebol izotermickým dejom, keďže teplota sa v jeho priebehu menila (napr. v bode D je 375,85 K).

Priebeh vratnej izotermickej expanzie by znázorňovala hyperbola z bodu A do bodu B. Pri takomto priebehu by plyn vykonal prácu

$$w = -n R T \ln \frac{V_B}{V_A} = -1.8,3145 \cdot 360,815 \cdot \ln \frac{30}{20} = -1216,394 \text{ J}$$

Táto práca je menšia ako v zadaní uvedená hodnota -1250 J , pretože izoterma prebieha pod úsečkou AB. (Práca zodpovedá ploche pod krivkou na grafe $p(V)$.)

Úloha 16

Teploty jednotlivých stavov cyklu vypočítame zo stavovej rovnice ideálneho plynu $T_i = p_i V_i / (n R)$ Napr. $T_A = p_A V_A / (n R) = 10 \cdot 10^5 \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} / (5 \cdot 8,314) = 601,4 \text{ K}$

Rovnako vypočítame $T_B = 601,4 \text{ K}$ a $T_C = 300,7 \text{ K}$

Dej a) je izobarický ($p = \text{const}$), dej b) je izochorický ($V = \text{const}$). Dej c) nie je izotermický (aj keď $T_A = T_B$), pretože neprebíha po izoterme (tou by bola hyperbola $p V = \text{const}$), ale po priamke.

Požadované termodynamické veličiny vypočítame pre jednotlivé dráhy cyklu a potom pre celý cyklus.

Zmenu vnútornej energie a zmenu entalpie ideálneho plynu vypočítame podľa vzťahov:

$$\Delta U = n C_{Vm} \Delta T = (3/2) n R (T_2 - T_1); \quad \Delta H = n C_{pm} \Delta T = (5/2) n R (T_2 - T_1)$$

$$\begin{aligned} \text{a) } \Delta U &= (3/2) n R (T_C - T_B) = (3/2) \cdot 5 \cdot 8,314 \cdot (300,7 - 601,4) = -18\,750 \text{ J} \\ \Delta H &= (5/2) n R (T_C - T_B) = (5/2) \cdot 5 \cdot 8,314 \cdot (300,7 - 601,4) = -31\,250 \text{ J} \end{aligned}$$

Rovnako vypočítame zmenu vnútornej energie a entalpie pre dráhy b) a c):

$$\text{b) } \Delta U = 18\,750 \text{ J} \quad \Delta H = 31\,250 \text{ J}$$

$$\text{c) } \Delta U = 0, \quad \Delta H = 0 \quad (\text{pretože } T_A = T_B \text{ a dráha tejto zmeny nás nemusí zaujímať})$$

Prácu plynu w :

$$\text{a) } w = -p (V_C - V_B) = -5 \cdot 10^5 \cdot (2,5 - 5) \cdot 10^{-2} = 12\,500 \text{ J}$$

$$\text{b) } w = -p \Delta V = 0 \text{ pretože } V = \text{const, a teda } \Delta V = 0$$

$$\text{c) } w = -18\,750 \text{ J (zo zadania).}$$

Ak by zmena c) prebiehala izotermicky, práca by mala hodnotu

$$w = -n R T \ln(V_B/V_A) = -17\,328 \text{ J}$$

Teplu q vypočítame z 1. zákona termodynamiky: $q = \Delta U - w$

$$\text{a) } q = -18\,750 - 12\,500 = -31\,250 \text{ J (= } \Delta H)$$

$$\text{b) } q = 18\,750 - 0 = 18\,750 \text{ J (= } \Delta U)$$

$$\text{c) } q = 0 - (-18\,750) = 18\,750 \text{ J}$$

Pre celý cyklus (z bodu B cez C a A naspäť do B) dostaneme $\Delta X_{\text{cykl}} = \Delta X_a + \Delta X_b + \Delta X_c$

$$\Delta U_{\text{cykl}} = -18\,750 + 18\,750 + 0 = 0$$

$$\Delta H_{\text{cykl}} = -31250 + 31250 + 0 = 0$$

$$w_{\text{cykl}} = 12500 + 0 - 18750 = -6250 \text{ J}$$

$$q_{\text{cykl}} = -31250 + 18750 + 18750 = 6250 \text{ J}$$

Vidíme, že hodnoty stavových veličín sa po návrate do bodu B nezmenili.

Úloha 17

a) (izotermický vratný dej) $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $w = -nRT \ln(V_C/V_B) = 8644 \text{ J}$,
 $q = -8644 \text{ J}$,

b) (izochorický dej) $\Delta U = nC_{V,m} \Delta T = n(3/2)R(T_A - T_C) = 6235 \text{ J}$
 $\Delta H = nC_{p,m} \Delta T = n(5/2)R(T_A - T_C) = 10393 \text{ J}$, $w = 0$, $q = 6235 \text{ J} (= \Delta U)$

c) (priebeh deja sa dá opísať rovnicou priamky $T = 500 - 4000V$)
 $\Delta U = -6235 \text{ J}$, $\Delta H = -10393 \text{ J}$, $w = -10250 \text{ J}$, $q = \Delta U - w = 4015 \text{ J}$,

cyklus: $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $w = -1606,5 \text{ J}$, $q = \Delta U - w = 1606,5 \text{ J}$

Úloha 18

Označenie: Stav plynu sa bude meniť z bodu A cez B a C späť do A.

Z počiatočného stavu najprv vypočítame látkové množstvo plynu:

$$n = \frac{p_A V_A}{RT_A} = \frac{100 \cdot 10^3 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{8,3145 \cdot 300} = 0,4009 \text{ mol}$$

Vypočítať si môžeme aj chýbajúce body na zostrojenie grafov:

$$V_B = \frac{nRT_B}{p_B} = \frac{0,4009 \cdot 8,3145 \cdot 400}{100 \cdot 10^3} = 13,333 \text{ dm}^3$$

$$p_C = \frac{nRT_C}{V_C} = \frac{0,4009 \cdot 8,3145 \cdot 300}{13,333 \cdot 10^{-3}} = 75,000 \text{ kPa}$$

Prvým krokom je izobarická expanzia

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_B - T_A) = 0,4009 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,3145 \cdot (400 - 300) = 500 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_B - T_A) = 0,4009 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,3145 \cdot (400 - 300) = 833,32 \text{ J} = q$$

$$w = -p(V_B - V_A) = -100 \cdot 10^3 \cdot (13,333 - 10) \cdot 10^{-3} = -333,32 \text{ J}$$

($w = \Delta U - q = -nR(T_B - T_A)$)

Druhým krokom je izochorické ochladenie zo 400 K na 300 K.

Pri izochorickom deji sa objemová práca nekoná: $w = 0$

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_C - T_B) = 0,4009 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,3145 \cdot (300 - 400) = -500 \text{ J} = q$$

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_C - T_B) = 0,4009 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,3145 \cdot (300 - 400) = -833,32 \text{ J}$$

Tretím krokom je izotermická kompresia do počiatočného stavu. Keďže vnútorná energia a entalpia ideálneho plynu závisia len od teploty, musí byť

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

$$w = -n R T \ln \frac{V_A}{V_C} = -0,4009 \cdot 8,3145 \cdot 300 \cdot \ln \frac{10}{13,333} = 287,66 \text{ J} = -q$$

Po návrate do bodu A bude pre prejdenný cyklus $\Delta U = 0$ aj $\Delta H = 0$

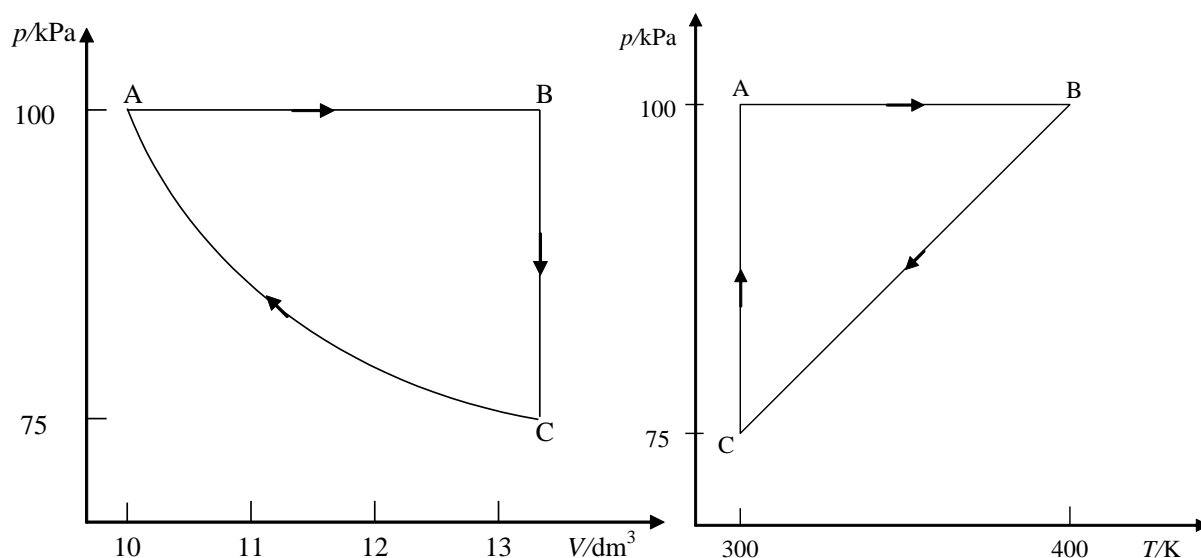
Na prácu, ktorú plyn v priebehu cyklu vykonal

$$w = -333,32 + 0 + 287,66 = -45,66 \text{ J}$$

mu bolo dodané teplo

$$q = 833,32 - 500 - 287,66 = 45,66 \text{ J}$$

Priebeh deja zobrazujú nasledovné diagramy



Úloha 19

1. Dusík sme zohrievali v nádobe s konštantným objemom. Jeho vnútorná energia a entalpia pritom vzrástli o hodnoty

$$\Delta U = n C_{V,m} \Delta T = 1 \cdot (\frac{5}{2}) \cdot 8,3145 \cdot 50 = 1039,31 \text{ J}$$

$$\Delta H = n C_{p,m} \Delta T = n (c_{V,m} + R) \Delta T = 1 \cdot (\frac{7}{2}) \cdot 8,3145 \cdot 50 = 1455,04 \text{ J}$$

2. Keďže zohrievanie prebehlo v konštantnom objeme (izochoricky), dodané teplo je rovné zmene vnútornej energie, t. j. $q = 1039,31 \text{ J}$.

3. Tlak v nádobe po zohriatí dusíka bude

$$p_2 = \frac{n R T_2}{V} = \frac{1,8,3145 \cdot 348,15}{0,015} = 192979,5 \text{ Pa} = 192,98 \text{ kPa}$$

4. Časť dusíka sa má vypustiť, aby sa tlak znížil na 150 kPa. V nádobe zostane

$$n_{\text{N}_2} = \frac{p V}{R T} = \frac{150000 \cdot 0,015}{8,3145 \cdot 348,15} = 0,77728 \text{ mol}$$

Pôvodne bol v nádobe 1 mól dusíka. Vypustili sme teda

$$\Delta n_{\text{N}_2} = 1 - 0,77728 = 0,22272 \text{ mol dusíka, čo je}$$

$$\Delta m_{\text{N}_2} = \Delta n_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} = 0,22272 \cdot 28,00 = 6,236 \text{ g}$$

Úloha 20

1. Dusík sme zohrievali pri konštantnom tlaku z 25 °C na 75 °C, t. j. o 50 °C. Jeho vnútorná energia a entalpia pritom vzrástli o hodnoty

$$\Delta U = n C_{V,m} \Delta T = 1 \cdot (5/2) \cdot 8,3145 \cdot 50 = 1039,31 \text{ J}$$

$$\Delta H = n C_{p,m} \Delta T = n (C_{V,m} + R) \Delta T = 1 \cdot (7/2) \cdot 8,3145 \cdot 50 = 1455,04 \text{ J}$$

2. Keďže zohrievanie prebehlo izobaricky, dodané teplo sa rovná zmene entalpie, t. j. $q = 1455,04 \text{ J}$.

3. Tlak, ktorý udržiava ventil v nádobe, vypočítame z počiatočných podmienok

$$p = \frac{n_1 R T_1}{V} = \frac{1,8,3145 \cdot 298,15}{0,015} = 165264,5 \text{ Pa}$$

4. pri tomto tlaku sa pri 75 °C do nádoby zmestí

$$n_{\text{N}_2} = \frac{p V}{R T_2} = \frac{165264,5 \cdot 0,015}{8,3145 \cdot 348,15} = 0,85638 \text{ mol}$$

Pôvodne bol v nádobe 1 mól dusíka. Vypustili sme teda

$$\Delta n_{\text{N}_2} = 1 - 0,85638 = 0,14362 \text{ mol dusíka, čo je}$$

$$\Delta m_{\text{N}_2} = \Delta n_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} = 0,14362 \cdot 28,00 = 4,021 \text{ g}$$

Úloha 21

1. Balón s héliom sa bude vznášať vo vzduchu, keď bude mať rovnakú hustotu ako vzduch (ρ_{vz}).

$$\rho_{\text{vz}} = \frac{m_{\text{He}} + m_{\text{bal}}}{V}$$

Objem balóna V sa bude rovnať objemu stavovo ideálneho hélia v balóne, teda

$$\rho_{\text{vz}} = \frac{m_{\text{He}} + m_{\text{bal}}}{\frac{m_{\text{He}} R T_1}{M_{\text{He}} p_1}}$$

Z tohto vzťahu si vyjadríme hmotnosť hélia

$$m_{\text{He}} = \frac{m_{\text{bal}} M_{\text{He}} p_1}{\rho_{\text{vz}} R T_1 - M_{\text{He}} p_1}$$

$$m_{\text{He}} = \frac{0,036 \cdot 4,00 \cdot 10^{-3} \cdot 150 \cdot 10^3}{1,185 \cdot 8,3145 \cdot 298,15 - 4,00 \cdot 10^{-3} \cdot 150 \cdot 10^3} = 0,009240 \text{ kg} = 9,24 \text{ g}$$

2. Teraz už vieme vypočítať, že balón sa nafúkol na objem

$$V_1 = \frac{m_{\text{He}} R T_1}{M_{\text{He}} p_1} = \frac{9,24 \cdot 10^{-3} \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{4,00 \cdot 10^{-3} \cdot 150 \cdot 10^3} = 0,03818 \text{ m}^3 = 38,18 \text{ dm}^3$$

3. Aby sme vedeli vypočítať tlak v balóne po zohriatí, potrebujeme vypočítať jeho objem. Najprv však musíme poznať polomer guľatého balóna pri 25 °C.

Objem gule je $V = (4/3) \pi r^3$. Odtiaľ

$$r_1 = \left(\frac{3 V_1}{4 \pi} \right)^{1/3} = \left(\frac{3 \cdot 0,03818}{4 \pi} \right)^{1/3} = 0,20889 \text{ m} = 20,889 \text{ cm}$$

Polomer guľatého balóna sa pri zohriatí zväčšil o 0,5 cm na hodnotu

$$r_2 = r_1 + 0,5 \text{ cm} = 20,889 + 0,5 = 21,389 \text{ cm} = 0,21389 \text{ m},$$

objem balóna teda bol

$$V = \frac{4}{3} \pi r_2^3 = \frac{4}{3} \pi \cdot 0,21389^3 = 0,040988 \text{ m}^3$$

Tlak v balóne bude

$$p_2 = \frac{m_{\text{He}} R T_2}{M_{\text{He}} V_2} = \frac{9,24 \cdot 10^{-3} \cdot 8,3145 \cdot 333,15}{4,00 \cdot 10^{-3} \cdot 0,040988} = 156110 \text{ Pa} = 156,11 \text{ kPa}$$

4. Zmenu vnútornej energie a entalpie hélia pri zohriatí z 25 °C na 60 °C vypočítame zo vzťahov

$$\Delta U = n C_{V,m} \Delta T = \frac{m}{M} c_{V,m} (T_2 - T_1) = \frac{9,24}{4,00} \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,3145 \cdot (333,15 - 298,15) = 1008,34 \text{ J}$$

$$\Delta H = n C_{p,m} \Delta T = \frac{m}{M} (c_{V,m} + R) (T_2 - T_1) = \frac{9,24}{4,00} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,3145 \cdot (333,15 - 298,15) = 1680,57 \text{ J}$$

Úloha 22

1. Stavovo ideálny dusík sme stláčali v tepelne izolovanej nádobe, čiže adiabaticky a predpokladali sme, že kompresia prebehla vratne. Prebiehala teda po dráhe $pV^\kappa = \text{const.}$ z počiatočného tlaku

$$p_1 = \frac{n_1 R T_1}{V_1} = \frac{1,8,3145 \cdot 298,15}{0,015} = 165264,5 \text{ Pa}$$

Poissonova konštanta κ má hodnotu

$$\kappa = \frac{c_{p,m}}{c_{V,m}} = \frac{c_{V,m} + R}{c_{V,m}} = \frac{(7/2)R}{(5/2)R} = \frac{7}{5} = 1,4$$

Zo vzťahu $p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa$ vypočítame tlak po stlačení

$$p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\kappa = 165264,5 \cdot \left(\frac{15}{7,5} \right)^{1,4} = 436135,63 \text{ Pa}$$

Tlak sa teda pri stlačení zvýšil o

$$\Delta p = p_2 - p_1 = 436135,6 - 165264,5 = 270871,1 \text{ Pa} = 270,87 \text{ kPa}$$

Teplota pri adiabetickej kompresii stúpila na hodnotu

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{n R} = \frac{436135,6 \cdot 0,0075}{1,8,3145} = 393,41 \text{ K} = 120,26^\circ \text{C}$$

2. Pri následnej izotermickej expanzii sa tlak znížil na hodnotu, ktorú dostaneme využitím Boylovho zákona: $p_3 V_3 = p_2 V_2$

$$p_3 = p_2 \left(\frac{V_2}{V_3} \right) = 436135,63 \cdot \frac{7,5}{15} = 218067,8 \text{ Pa} = 218,07 \text{ kPa}$$

$$[\text{alebo } p_3 = \frac{n R T_3}{V_3} = \frac{1,8,3145 \cdot 393,41}{0,015} = 218067,2 \text{ Pa} = 218,07 \text{ kPa}]$$

3. Pri izotermickej expanzii sa vnútorná energia ani entalpia nemenili. Zmenili sa len pri zohriatí plynu počas úvodnej adiabatickej kompresie z teploty 298,15 K (25 °C) na teplotu 393,41 K.

$$\Delta U = n c_{V,m} (T_2 - T_1) = 1 \cdot (5/2) \cdot 8,3145 \cdot (393,41 - 298,15) = 1980,10 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= n c_{p,m} \Delta T = n (c_{V,m} + R) (T_2 - T_1) = \\ &= 1 \cdot (7/2) \cdot 8,3145 \cdot (393,41 - 298,15) = 2772,14 \text{ J} \end{aligned}$$

Úloha 23

1. Vratný adiabatický dej ideálneho plynu prebieha po dráhe, ktorú opisuje rovnica $p V^\kappa = \text{const}$. Poissonova konštanta $\kappa = C_{p,m} / C_{V,m}$ a keďže

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = 5/2 R + R = 7/2 R, \quad \text{pre tento príklad má hodnotu}$$

$$\kappa = C_{p,m} / C_{V,m} = 7/5 = 1,4$$

Do rovnice adiabaty dosadíme počiatočný tlak a objem vypočítaný zo stavovej rovnice

$$V_1 = \frac{m R T_1}{M p_1} = \frac{42 \cdot 8,3145 \cdot 273}{28 \cdot 220000} = 0,0154763 \text{ m}^3$$

Po expanzii bol objem

$$V_2 = V_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\left(\frac{1}{\kappa} \right)} = 0,0154763 \cdot \left(\frac{220000}{110000} \right)^{\frac{1}{1,4}} = 0,02539 \text{ m}^3$$

a teplota

$$T_2 = \frac{M p_2 V_2}{m R} = \frac{28 \cdot 110000 \cdot 0,02539}{42 \cdot 8,3145} = 223,938 \text{ K} \cong 223,9 \text{ K}$$

Zmena vnútornej energie mala hodnotu

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_2 - T_1) = (42/28) \cdot 5 \cdot 8,3145 \cdot (223,938 - 273) / 2 = -1529,72 \text{ J}$$

zmena entalpie

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = (42/28) \cdot 7 \cdot 8,3145 \cdot (223,938 - 273) / 2 = -2141,61 \text{ J}$$

Pri adiabatickej expanzii je práca rovná zmene vnútornej energie

$$w = \Delta U = -1529,72 \text{ J}$$

2. Druhým dejom cyklu bolo izochorické zohriatie z teploty 223,938 K na počiatočnú teplotu 273,00 K. Čiže zmena teploty bola rovnako veľká ako pri adiabatickom deji, len s opačným znamienkom. Dodané teplo je rovné zvýšeniu vnútornej energie plynu

$$q = \Delta U = 1529,72 \text{ J} \text{ (keďže pri izochorickom deji sa práca nekoná).}$$

Entalpia vzrástla o $\Delta H = 2141,61 \text{ J}$.

3. Tretím dejom bolo izotermické stlačenie do späť do počiatočného stavu (z objemu V_2 naspäť na objem V_1). Prácu vypočítame zo vzťahu

$$w = -n R T \ln \frac{V_1}{V_2} = -\frac{42}{28} \cdot 8,3145 \cdot 273 \cdot \ln \frac{0,0154763}{0,02539} = 1685,525 \text{ J}$$

Prácu v priebehu celého cyklického deja dostaneme ako súčet prác v jednotlivých častiach cyklu: $w = -1529,72 + 1685,525 = 155,805 \text{ J}$

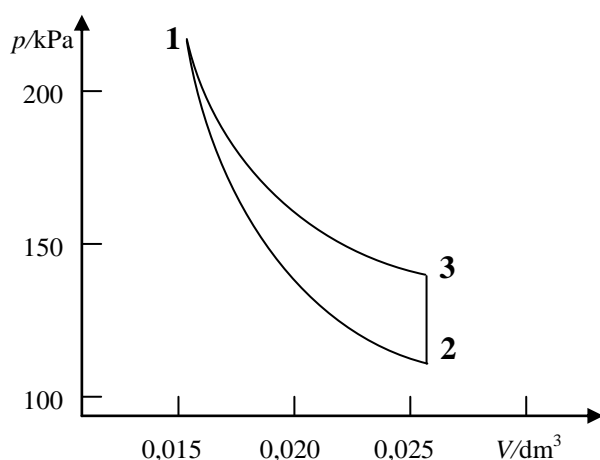
4. Priebeh zmien v sústave ukazuje p - V diagram

Na jeho zostrojenie sme ešte potrebovali vypočítať hodnotu tlaku v bode 3 (po izochorickom ohriatí). Na výpočet môžeme použiť rovnicu izotermy alebo stavovú rovnicu pre bod 3.

$$p_3 = p_1 \frac{V_1}{V_3} = 220 \cdot \frac{0,0154763}{0,02539} = 134,0995 \text{ kPa} \cong 134,10 \text{ kPa}$$

alebo

$$p_3 = \frac{m R T_1}{M V_3} = \frac{42 \cdot 8,3145 \cdot 273}{28 \cdot 0,02539} = 134099,557 \text{ Pa} \cong 134,10 \text{ kPa}$$



Priebeh zmien je zhrnutý v tabuľke:

dej	$\Delta U / \text{J}$	$\Delta H / \text{J}$	w / J	q / J
$(1 \rightarrow 2) \quad q = 0$	-1529,72	-2141,6	-1529,72	0
$(2 \rightarrow 3) \quad V = \text{const}$	1529,72	2141,6	0	1529,72
$(3 \rightarrow 1) \quad T = \text{const}$	0	0	1685,53	-1685,53
cyklus	0	0	155,81	-155,81

Úloha 24

Ide o adiabatický dej, čiže o dej, prebiehajúci v tepelne izolovanej sústave, t. j.

$$q = 0 \text{ a } w = \Delta U$$

Zmena vnútornej energie (dodaná prácou pri stlačení plynu)

$$\Delta U = w = n C_{V_m} (T_2 - T_1) = 2 \cdot 27,6 \cdot (355 - 300) = 3036 \text{ J}$$

Zmena entalpie:

$$\begin{aligned} \Delta H &= n C_{p_m} (T_2 - T_1) = n (C_{V_m} + R) (T_2 - T_1) = 2 \cdot (27,6 + 8,3145) \cdot (355 - 300) = \\ &= 3950,6 \text{ J} \end{aligned}$$

Priebeh vratného adiabatického deja ideálneho plynu opisuje rovnica $pV^\kappa = \text{const.}$ Poissonova konštanta κ má hodnotu

$$\kappa = C_{p_m} / C_{V_m} = (C_{V_m} + R) / C_{V_m} = (27,6 + 8,3145) / 27,6 = 1,301$$

Rovnicu adiabaty si, s ohľadom na zadanie upravíme na tvar

$$p^{1-\kappa} T^\kappa = \text{const.}, \text{ odkiaľ vypočítame konečný tlak}$$

$$p_2 = p_1 (T_1 / T_2)^{\kappa / (1-\kappa)} = 100 \cdot (300/355)^{1,301 / (-0,301)} = 207,008 \text{ kPa}$$

Konečný objem bude

$$V_2 = n R T_2 / p_2 = 2 \cdot 8,3145 \cdot 355 / (207008) = 0,0285 \text{ m}^3$$

Riešenie úlohy 25

Počiatkový bod sústavy si označíme A; dej vedie cez bod B a C naspäť do A. Aby sme mohli zostrojiť požadovaný diagram, hneď si vypočítame počiatkový tlak:

$$p_A = \frac{n R T_A}{V_A} = \frac{1 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{0,025} = 99158,73 \text{ Pa}$$

Prvým krokom je vratná adiabatická kompresia ideálneho plynu, pre ktorú platí

$p V^\kappa = \text{const.}$ Poissonova konštanta $\kappa = C_{p_m} / C_{V_m}$ a keďže $C_{p_m} = C_{V_m} + R = 5/2 R$, pre tento príklad má hodnotu $\kappa = C_{p_m} / C_{V_m} = 5/3$. Tlak v bode B teda bude

$$p_B = p_A \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^\kappa = 99158,73 \cdot \left(\frac{0,025}{0,020} \right)^{5/3} = 143829,39 \text{ Pa}$$

Teplota v bode B bude

$$T_B = \frac{p_B V_B}{n R} = \frac{143829,39 \cdot 0,020}{1 \cdot 8,3145} = 345,972 \text{ K}$$

Teraz môžeme vypočítať všetky veličiny pre prvú časť cyklu:

$$\Delta U = n C_{Vm} (T_B - T_A) = 1 \cdot 3 \cdot 8,3145 \cdot (345,972 - 298,15) / 2 = 596,424 \text{ J}$$

keďže $q = 0$, $w = \Delta U = 596,424 \text{ J}$

zmena entalpie

$$\Delta H = n C_{pm} (T_B - T_A) = 1 \cdot 5 \cdot 8,3145 \cdot (345,972 - 298,15) / 2 = 994,040 \text{ J}$$

Druhým krokom je izotermická expanzia ideálneho plynu z bodu B do bodu C pri teplote 345,972 K. Tlak v bode C je:

$$p_C = \frac{n R T_C}{V_C} = \frac{1 \cdot 8,3145 \cdot 345,972}{0,025} = 115063,37 \text{ Pa}$$

Keďže vnútorná energia a entalpia ideálneho plynu závisia len od teploty, pre izotermickú expanziu platí $\Delta U = \Delta H = 0$

Prácu počítame zo vzťahu

$$w = -n R T \ln \frac{V_C}{V_B} = -1 \cdot 8,3145 \cdot 345,972 \cdot \ln \frac{0,025}{0,020} = -641,891 \text{ J}$$

teplo $q = -w = 641,891 \text{ J}$

Tretím krokom je izochorické ochladenie plynu na počiatočnú teplotu 298,15 K. Pri tomto deji plyn prácu nekoná, $w = 0$

$$\Delta U = n C_{Vm} (T_A - T_C) = 1 \cdot 3 \cdot 8,3145 \cdot (298,15 - 345,972) / 2 = -596,424 \text{ J}$$

keďže $w = 0$, $q = \Delta U = -596,424 \text{ J}$

zmena entalpie

$$\Delta H = n C_{pm} (T_A - T_C) = 1 \cdot 5 \cdot 8,3145 \cdot (298,15 - 345,972) / 2 = -994,040 \text{ J}$$

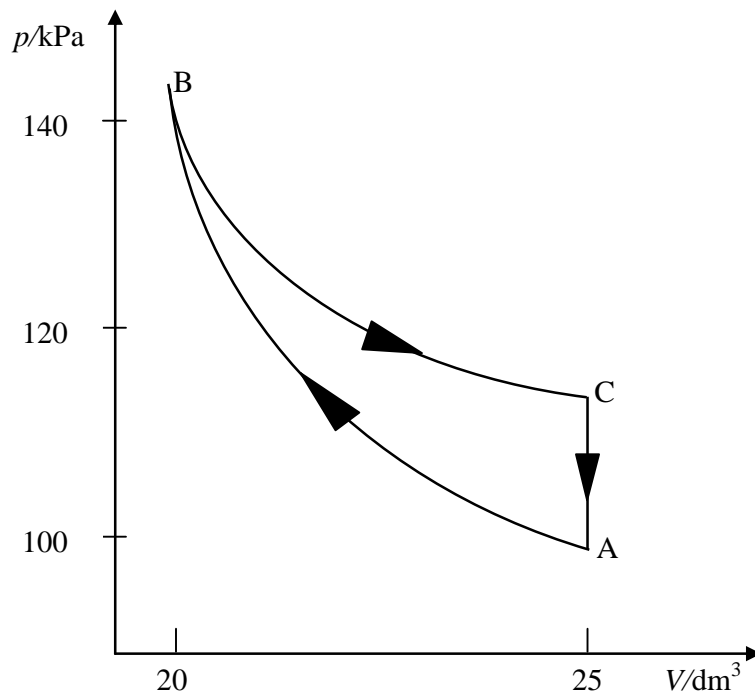
Keď sčítame hodnoty jednotlivých veličín pre celý cyklus, zistíme samozrejme, že

$$\Delta U = 0 \text{ a } \Delta H = 0 \text{ (čo sme museli dostať, pretože ide o stavové veličiny).}$$

V priebehu cyklu plyn vykonal prácu $w = 596,424 - 641,891 = -45,467 \text{ J}$

vd'aka dodanému teplu $q = 641,891 - 596,424 = 45,467 \text{ J}$

Nakoniec zostrojíme p - V diagram zobrazujúci uvedený cyklus



Graf závislosti tlaku od objemu pre úlohu 24.

Priebeh zmien je zhrnutý v tabuľke:

dej	$\Delta U / \text{J}$	$\Delta H / \text{J}$	w / J	q / J
(A→B) $q = 0$	596,424	994,040	596,424	0
(B→C) $T = \text{const}$	0	0	- 641,891	641,891
(C→A) $V = \text{const}$	- 596,424	- 994,040	0	- 596,424
cyklus	0	0	- 45,467	45,467

Termodynamika sústav ideálneho plynu – testy

Úloha 1

V nasledujúcom teste vyznačte za otázkami všetky správne odpovede. Pokiaľ treba odpoveď oprieť o nejaký výpočet, uveďte ho.

1. Termodynamické systémy môžu byť uzavreté, izolované a otvorené. Ak sústava nevymieňa s okolím látku, môže ísť o systém:
a) izolovaný b) uzavretý c) otvorený
musí ísť o systém
d) uzavretý e) izolovaný
2. Uzavretá sústava
a) nemôže s okolím vymieňať ani látku ani energiu
b) môže s okolím vymieňať len látku
c) môže s okolím vymieňať len energiu
3. Keď plyn prijme 200 J tepla a expanduje o 500 cm^3 proti konštantnému tlaku $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, jeho vnútorná energia sa zmení o
a) – 200 J
b) – 100 J
c) + 100 J
d) + 200 J
4. 1 mól ideálneho plynu prijal od okolia pri (konštantnej) teplote $25 \text{ }^\circ\text{C}$ teplo 1000 J. Jeho vnútorná energia
a) vzrástla o 1 kJ
b) nezmenila sa
c) nedá sa rozhodnúť – chýbajú ďalšie údaje
5. 1 mól ideálneho plynu bol izotermicky vratne stlačený na desaťnásobok počiatočného tlaku. Ten istý pokus sa zopakoval z rovnakého počiatočného tlaku, teraz však bola kompresia vratná adiabatická.
a) objemy plynov sú v oboch konečných stavoch rovnaké
b) plyn má väčší objem po izotermickej kompresii
c) plyn má väčší objem po adiabetickej kompresii

6. Ak plyn adiabaticky expanduje proti stálemu tlaku, potom
 - a) jeho vnútorná energia vždy klesne
 - b) jeho teplota vždy klesne
 - c) entropia sa nezmení
7. Pri izochorickom adiabatickom deji v homogénnej sústave vnútorná energia
 - a) rastie b) klesá c) nemení sa
8. V uzavretej sústave prebehol vratný dej. Práca, ktorú sústava vykonala, bola rovná ΔU . Dej bol
 - a) izobarický b) izochorický c) izotermický d) adiabatický
 - e) taký dej nie je možný

Úloha 2

Ozrejmíme si niektoré základné pojmy z chemickej termodynamiky. V nasledujúcom teste vyznačte za otázkami všetky správne odpovede. Pokiaľ treba odpoveď oprieť o nejaký výpočet, uveďte ho.

1. Termodynamika umožňuje zistiť pre určitý študovaný dej napríklad:
 - a) minimálne množstvo vykonanej práce
 - b) uskutočniteľnosť deja za zvolených podmienok
 - c) pravdepodobnú rýchlosť deja
 - d) maximálny výťažok chemickej reakcie
2. Jednotkou energie popri Joule v staršej literatúre mohli byť aj
 - a) literatmosféra b) volt-faraday c) wattsekunda
 - d) voltampér za sekundu e) kalória f) erg
3. Zmena vnútornej energie uzavretej sústavy sa rovná
 - a) súčtu prijatého tepla a práce dodanej sústave
 - b) súčtu prijatého tepla a práce vykonanej sústavou
 - c) rozdielu prijatého tepla a práce vykonanej sústavou
 - d) rozdielu prijatého tepla a práce dodanej sústave

4. Keď plyn prijme 200 J tepla a expanduje o 500 cm^3 proti konštantnému tlaku $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, jeho vnútorná energia sa zmení o
- a) – 300 J b) – 100 J c) + 100 J d) + 300 J
5. 1 mól ideálneho plynu prijal od okolia pri teplote $25 \text{ }^\circ\text{C}$ teplo 1000 J. Jeho vnútorná energia
- a) vzrástla o 1 kJ b) nezmenila sa c) nedá sa rozhodnúť – chýbajú ďalšie údaje
6. Tepelná kapacita látok
- a) nemôže byť záporná b) môže byť nulová i pri nenulovej teplote
- c) môže byť nekonečná d) môže byť záporná

Riešenie úloh

Úloha 1

1. Ak sústava nevymieňa s okolím látku, môže ísť o systém:

a) izolovaný

b) uzavretý

musí ísť o systém

d) uzavretý

2. Uzavretá sústava

c) môže s okolím vymieňať len energiu

3. Vnútoraná energia plynu sa zmení o

c) + 100 J

pretože $\Delta U = q + w = q - p \Delta V = 200 - 2 \cdot 10^5 \cdot 500 \cdot 10^{-6} = 200 - 100 = 100 \text{ J}$

4. 1 mól ideálneho plynu prijal od okolia pri teplote 25 °C teplo 1000 J.

b) Jeho vnútoraná energia sa nezmenila (pretože dej prebehol pri konštantnej teplote).

5. c) pretože pre izotermický dej je $V_2 = V_1 p_1/p_2 = 0,1 V_1$

pre adiabatický dej $V_2 = V_1 (p_1/p_2)^{1/\kappa} = V_1 (0,1)^{1/\kappa}$ a $\kappa > 1$

6. a), b)

7. Pri izochorickom adiabatickom deji v homogénnej sústave sa vnútoraná energia

c) nemení

8. V uzavretej sústave prebehol vratný dej a $w = \Delta U$. Dej bol

d) adiabatický

Úloha 2

1. Termodynamika umožňuje zistiť pre určitý študovaný dej napríklad:

a) minimálne množstvo vykonanej práce

b) uskutočniteľnosť deja za zvolených podmienok

d) maximálny výtťažok chemickej reakcie

2. Jednotkou energie popri Joule v staršej literatúre mohli byť aj

a) literatmosféra

b) volt-faraday

c) wattsekunda

e) kalória

f) erg

3. Zmena vnútornej energie uzavretej sústavy sa rovná
 - a) súčtu prijatého tepla a práce dodanej sústave
 - c) rozdielu prijatého tepla a práce vykonanej sústavou
4. Keď plyn prijme 200 J tepla a expanduje o 500 cm³ proti konštantnému tlaku 2.10⁵ Pa, jeho vnútorná energia sa zmení o c) + 100 J
5. 1 mól ideálneho plynu prijal od okolia pri teplote 25 °C teplo 1000 J. Jeho vnútorná energia b) sa nezmenila (pretože dej prebehol pri konštantnej teplote).
6. Tepelná kapacita látok a) nemôže byť záporná c) môže byť nekonečná

Kalorimetria a termochémia

Úloha 1

Vzorka 10 g benzénu sa pri teplote varu (80 °C) skondenzovala a ochladila. Ak sa uvoľnilo 5000 J tepla, aká je konečná teplota benzénu? Hmotnostná výparná entalpia benzénu $\Delta_{\text{vap}}h^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) = 393 \text{ J g}^{-1}$, hmotnostná tepelná kapacita kvapalného benzénu $c_p(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = 1,72 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Úloha 2

Spálením etánu vzniklo 20 dm³ oxidu uhličitého. Koľko litrov etánu sa spálilo? Oba plyny sa merali za rovnakých podmienok (tlak 100 kPa, teplota 25 °C) a predpokladáme, že sa správajú stavovo ideálne. Koľko tepla sa uvoľnilo, ak štandardná spaľovacia entalpia etánu má hodnotu $\Delta_c H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_6) = -1560 \text{ kJ mol}^{-1}$?

Úloha 3

Vzorka cukru D-ribózy ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, $M = 150,13 \text{ g mol}^{-1}$) s hmotnosťou 0,727 g sa v kalorimetri spálila v nadbytku kyslíka, pričom sa teplota zvýšila o 0,910 K. Pri druhom pokuse sa v tom istom kalorimetri spálilo 0,830 g kyseliny benzoovej ($M = 122,13 \text{ g mol}^{-1}$), ktorej spaľovacia entalpia je $-3227 \text{ kJ mol}^{-1}$, pričom teplota vzrástla o 1,930 K. Vypočítajte spaľovaciu entalpiu a tvornú entalpiu D-ribózy. Poznáme aj nasledujúce štandardné tvorné entalpie: $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Úloha 4

Ak sa v kalorimetrickej bombe spáli 2,25 mg antracénu ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{s})$, $M = 178,234 \text{ g mol}^{-1}$), teplota sa zvýši o 1,35 K. O akú hodnotu sa zvýši teplota, ak sa pri rovnakých podmienkach v tom istom kalorimetri spáli 135 mg fenolu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{s})$, $M = 94,12 \text{ g mol}^{-1}$)?

Poznáme štandardné spaľovacie entalpie: $\Delta_c H^\circ(\text{C}_{14}\text{H}_{10}, \text{s}) = -7067 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_c H^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}, \text{s}) = -3054 \text{ kJ mol}^{-1}$ a predpokladáme, že spaľovanie prebieha pri konštantnom tlaku.

Úloha 5

Ak sa v kalorimetrickej bombe s tepelnou kapacitou 437 J K^{-1} spálilo 0,2715 g fruktózy ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$, $M = 180,16 \text{ g mol}^{-1}$), teplota sa zvýšila o 9,69 K. Vypočítajte štandardnú spaľovaciu entalpiu a štandardnú tvornú entalpiu fruktózy. Poznáme tieto štandardné tvorné entalpie: $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Úloha 6

Pre 25 °C má štandardná tvorná (zlučovacia) entalpia kvapalnej vody hodnotu $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ a štandardná výparná entalpia vody je $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 44,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Aká je pre 25 °C hodnota štandardnej tvornej entalpie plynnej vody?

Úloha 7

Štandardná reakčná entalpia reakcie $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ má hodnotu $\Delta_r H^\circ = -571,68 \text{ kJ mol}^{-1}$. Koľko tepla sa uvoľní, keď sa s kyslíkom zlúči 1 g vodíka? Akú hodnotu majú pri 25 °C štandardná tvorná entalpia kvapalnej vody a štandardná spaľovacia entalpia vodíka?

Úloha 8

Vypočítajte $\Delta_f H^\circ_{298}$ pre reakciu $3 \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$, ak poznáte nasledujúce štandardné tvorné $\Delta_f H^\circ_{298}$, resp. spaľovacie $\Delta_c H^\circ_{298}$ entalpie:

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = -276,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H^\circ_{298}(\text{CH}_4, \text{g}) = -887,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Úloha 9

Štandardná spaľovacia entalpia plynného etylénu má pri teplote 25 °C hodnotu $-1411 \text{ kJ mol}^{-1}$. Pre túto teplotu vypočítajte hodnotu štandardnej tvornej entalpie plynného etylénu, ak viete, že pri 25 °C štandardná tvorná entalpia kvapalnej vody má hodnotu $-285,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ a štandardná tvorná entalpia plynného CO_2 má hodnotu $-393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Úloha 10

Pri 25 °C poznáme hodnotu štandardnej spaľovacej entalpie cyklopropánu $\Delta_c H^\circ((\text{CH}_2)_3) = -2091 \text{ kJ mol}^{-1}$ a štandardných tvorných entalpií $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$ a propénu $\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_6, \text{g}) = 20,42 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítajte tvornú entalpiu cyklopropánu a entalpiu izomerizácie cyklopropánu na propén.

Úloha 11

„Plynová kríza“ na začiatku roku 2009 nám ukázala, ako veľmi sme závislí od dodávok zemného plynu. Denná spotreba Slovenska sa počíta v desiatkach miliónov m^3 . Časť z tohto množstva predstavuje surovinu pre rôzne produkty, vrátane plastov. Najväčšie množstvo sa však spáli.

1. Skúsme si objem zemného plynu previesť na „chemické jednotky“. Aké látkové množstvo je 1 m^3 zemného plynu, ak ho považujeme za ideálny plyn pri teplote 25 °C a tlaku 100 kPa?

Teraz si zemný plyn zjednodušíme a budeme predpokladať, že ide o čistý metán.

2. Koľko energie sa uvoľní spálením 1 m^3 metánu (za uvedených podmienok), ak vieme, že štandardná molárna spaľovacia entalpia metánu má hodnotu $\Delta_c H^\circ = -890 \text{ kJ mol}^{-1}$?

3. Koľko gramov vody by sme týmto teplom zohriali z 25 °C na 100 °C, ak vieme, že hmotnostná (po starom špecifická alebo merná) tepelná kapacita vody má hodnotu 4,18 kJ kg⁻¹ K⁻¹? (Teplotnú závislosť tepelnej kapacity zanedbáme.)

Štandardná spaľovacia entalpia propánu má samozrejme vyššiu hodnotu $\Delta_c H^\circ = -2220 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4. Koľko mólov propánu by stačilo na zohriatie vypočítaného množstva vody?

5. Ak má skvapalnený propán (z úlohy 4) hustotu 493 kg m⁻³, aký je jeho objem?

6. Prečo sa metán na rozdiel od propánu a butánu nedá ponúkať v bombách v kvapalnom stave?

Štandardné spaľovacie entalpie uhlíka (grafitu) a vodíka majú hodnoty:

$$\Delta_c H^\circ(\text{C, grafit}) = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_c H^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

7. Akú hodnotu majú štandardné tvorné entalpie metánu a propánu?

Úloha 12

Niektoré domácnosti, ktoré ešte nemajú zavedený zemný plyn, využívajú „propán-butánové bomby“ – tlakové fľaše so skvapalnenou zmesou uhľovodíkov propánu a butánu.

1. Napíšte chemické rovnice opisujúce dokonalé spaľovanie propánu a butánu pri normálnom tlaku a teplote 25 °C (keď sú oba uhľovodíky plynné).

2. Vypočítajte pre 25 °C štandardné spaľovacie entalpie propánu a butánu pomocou hodnôt štandardných tvorných entalpií:

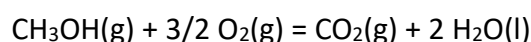
$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8, \text{g}) = -103,8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g}) = -125,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0$$

3. Koľko vzduchu sa spotrebuje na spálenie jedného mólu propánu a jedného mólu butánu pri teplote 25 °C a tlaku 101325 Pa? Vzduch považujte za stavovo ideálne sa správajúcu zmes 21 % kyslíka a 79 % dusíka (ide o objemové %).

Úloha 13

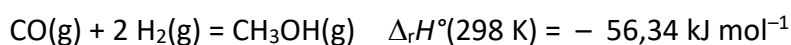
Vypočítajte štandardnú spaľovaciu entalpiu metanolu, t. j. štandardnú reakčnú entalpiu reakcie



pri teplote 25 °C, ak poznáte štandardné reakčné entalpie reakcií:

$$\text{C}(\text{grafit}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{C}(\text{grafit}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -110,51 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Aké teplo sa uvoľní pri izobarickom spálení 35 g metanolu pri teplote 298 K? Molárna hmotnosť metanolu je 32,043 g mol⁻¹.

Úloha 14

Poznáme nasledovné štandardné reakčné entalpie pri teplote 298 K (indexom „f“ označujeme tvornú, „c“ spaľovaciu, „vap“ výparnú entalpiu):

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \Delta_c H^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = -285,84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = +44,00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

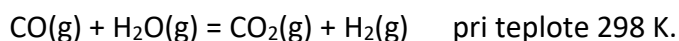
$$\Delta_c H^\circ(\text{C}, \text{grafit}) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H^\circ(\text{CO}, \text{g}) = -283,00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

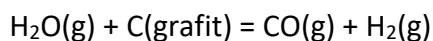
$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}, \text{g}) = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -890,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

1. Vypočítajte hodnotu štandardnej reakčnej entalpie reakcie

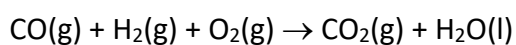


2. Vypočítajte štandardnú reakčnú entalpiu výroby „vodného plynu“ (zmesi oxidu uhoľnatého a vodíka) z uhlia, ktorú opíšeme rovnicou

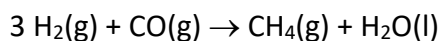


Vodný plyn sa využíva ako palivo.

3. Vypočítajte štandardnú spaľovaciu entalpiu vodného plynu, t. j. štandardnú entalpiu reakcie



Vodný plyn môže reagovať aj tak, že vznikne metán:



4. Vypočítajte štandardnú entalpiu pre túto reakciu.

Úloha 15

Aký je vzťah medzi štandardnou spaľovacou entalpiou plynného vodíka a štandardnou tvornou entalpiou kvapalnej vody (pre 25 °C)?

$$\text{a) } \Delta_c H^\circ_{298}(\text{H}_2, \text{g}) = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \quad \text{b) } \Delta_c H^\circ_{298}(\text{H}_2, \text{g}) = -\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

$$\text{c) } \Delta_c H^\circ_{298}(\text{H}_2, \text{g}) \neq \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

Riešenie úloh**Úloha 1**

Pri skondenzovaní a ochladení benzén uvoľnil teplo

$$q = m c_p \Delta T - m \Delta_{\text{vap}} h^\circ$$

$$- 5000 = 10 \cdot 1,72 \cdot (T_x - 80) - 10 \cdot 393$$

a skončil pri teplote $T_x = 17,79 \text{ }^\circ\text{C}$ ($= 290,94 \text{ K}$)

Úloha 2

Potrebuje poznať rovnicu chemickej reakcie spaľovania etánu



V reakcii z jedného mólu etánu vzniknú dva móly CO_2 . Za rovnakých podmienok (p , T) musí aj objem etánu byť polovičný, t. j. 10 dm^3 . Tento objem zodpovedá

$$n = pV/(RT) = 100 \cdot 10^3 \cdot 10 \cdot 10^{-3} / (8,3145 \cdot 298,15) = 0,403 \text{ mol C}_2\text{H}_6.$$

Spaľovacia entalpia je teplo uvoľnené spálením 1 mólu látky. Pri našej reakcii sa teda uvoľní teplo $q = n \Delta_r H^\circ_{298} = 0,403 \cdot (- 1560) = - 629,3 \text{ kJ}$

Úloha 3

Z údajov pre spaľovanie kyseliny benzoovej môžeme vypočítať tepelnú kapacitu daného kalorimetra:

$$Q = C \Delta T = - n \Delta_c H^\circ(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2) = - (m/M) \Delta_c H^\circ(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2), \text{ odtiaľ}$$

$$C = - \frac{m}{M} \frac{\Delta_c H^\circ}{\Delta T} = - \frac{0,830}{122,13} \cdot \frac{(- 3227)}{1,930} = 11,3631 \text{ kJ K}^{-1}$$

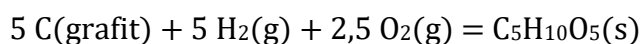
Záporné znamienko vo všetkých vzťahoch vyplýva z toho, že kalorimeter nepredstavuje danú sústavu – je už súčasťou okolia. Uvoľnené teplo pri spaľovaní látky (ktoré má zápornú hodnotu) zvyšuje teplotu v kalorimetri.

Taká istá rovnica nám umožní vypočítať štandardnú spaľovaciu entalpiu ribózy:

$$Q = C \Delta T = - n \Delta_c H^\circ(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5) = - (m/M) \Delta_c H^\circ(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)$$

$$\Delta_c H^\circ = - \frac{M}{m} C \Delta T = - \frac{150,13}{0,727} \cdot 11,3631 \cdot 0,910 = - 2135,36 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tvorbu ribózy opisuje rovnica



Keďže zadané tvorné entalpie CO₂ a vody sú súčasne spaľovacími entalpiami grafitu a vodíka, môžeme štandardnú tvornú entalpiu fruktózy vypočítať ako záporný stechiometrický súčet štandardných spaľovacích entalpií reakčných zložiek (kyslík samozrejme spaľovaciu entalpiu nemá)

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5) = -\sum \nu_i \Delta_c H_i^\circ = 5\Delta_c H^\circ(\text{C}) + 5\Delta_c H^\circ(\text{H}_2) - \Delta_c H^\circ(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5) = -5 \cdot 393,51 - 5 \cdot 285,83 + 2111,56 = -1261,33 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Úloha 4

Tepelnú kapacitu kalorimetra vypočítame z údajov pre spaľovanie antracénu (zmenu znamienka sme vysvetlili v predchádzajúcej úlohe)

$$Q = C \Delta T = -n \Delta_c H^\circ(\text{C}_{14}\text{H}_{10}) = - (m/M) \Delta_c H^\circ(\text{C}_{14}\text{H}_{10}), \text{ odtiaľ}$$

$$C = -\frac{m \Delta_c H^\circ}{M \Delta T} = -\frac{0,00225 \cdot (-7067 \cdot 10^3)}{178,234 \cdot 1,35} = 66,0835 \text{ J K}^{-1}$$

Ak sa v tom istom kalorimetri spáli fenol, teplota sa zvýši o

$$\Delta T = -n \Delta_c H^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})/C = -\frac{m \Delta_c H^\circ}{M C} = -\frac{0,135 \cdot (-3054 \cdot 10^3)}{94,12 \cdot 66,0835} = 66,287 \text{ K}$$

Úloha 5

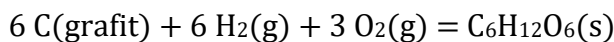
V kalorimetri sa uvoľnilo teplo

$$Q = C \Delta T = -n \Delta_c H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = - (m/M) \Delta_c H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

Odtiaľ dostaneme štandardnú spaľovaciu entalpiu fruktózy

$$\Delta_c H^\circ = -\frac{M}{m} C \Delta T = -\frac{180,16}{0,2715} \cdot 437,9,69 = -2809,919 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tvorbu fruktózy opisuje rovnica



Keďže zadané tvorné entalpie CO₂ a vody sú súčasne spaľovacími entalpiami grafitu a vodíka, môžeme štandardnú tvornú entalpiu fruktózy vypočítať ako záporný stechiometrický súčet štandardných spaľovacích entalpií reakčných zložiek (kyslík samozrejme spaľovaciu entalpiu nemá)

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -\sum \nu_i \Delta_c H_i^\circ = 6\Delta_c H^\circ(\text{C}) + 6\Delta_c H^\circ(\text{H}_2) - \Delta_c H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

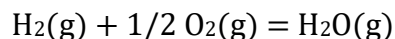
$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -6 \cdot 393,51 - 6 \cdot 285,83 + 2809,92 = -1266,12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Úloha 6

Poznáme štandardné reakčné entalpie dejov



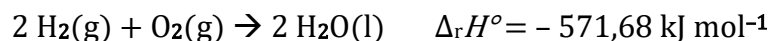
keď tieto dve rovnice sčítame, dostaneme



Preto $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -241,84 \text{ kJ mol}^{-1}$

Úloha 7

Máme reakciu opísanú termochemickou rovnicou



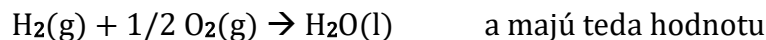
Látkové množstvo spaľovaného vodíka je

$$n = m/M = 1/2 = 0,5 \text{ mol H}_2.$$

V reakcii podľa uvedenej rovnice reagujú 2 móly vodíka, uvoľnené teplo teda bude

$$\Delta H = -571,68 / 4 = -142,92 \text{ kJ}$$

Štandardná tvorná entalpia vody a štandardná spaľovacia entalpia vodíka sú štandardnými entalpiami reakcie



$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_c H^\circ(\text{H}_2) = -571,68 / 2 = -285,84 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Úloha 8

Štandardnú reakčnú entalpiu uvedenej reakcie vypočítame pomocou zadaných štandardných tvorných, resp. spaľovacích entalpií reakčných zložiek: $\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_i^\circ$, resp. $\Delta_r H^\circ = -\sum \nu_i \Delta_c H_i^\circ$

Musíme si pritom uvedomiť, že

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \Delta_c H^\circ(\text{H}_2, \text{g}) \quad \text{a} \quad \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta_c H^\circ(\text{C}, \text{grafit})$$

Tvornú entalpiu metánu, t. j. reakčnú entalpiu reakcie $\text{C}(\text{grafit}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g})$ potom vypočítame ako záporný stechiometrický súčet spaľovacích entalpií uhlíka, vodíka a metánu

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= -\sum \nu_i \Delta_c H_i^\circ = \Delta_c H^\circ(\text{C}) + 2 \Delta_c H^\circ(\text{H}_2) - \Delta_c H^\circ(\text{CH}_4) = \\ &= 1 \cdot (-393,5) + 2 \cdot (-285,9) - 1 \cdot (-887,4) = -77,9 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

a reakčnú entalpiu danej reakcie $3 \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ dostaneme zo stechiometrického súčtu tvorných entalpií metánu, CO_2 a etanolu

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \sum \nu_i \Delta_f H_i^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = \\ &= 2 \cdot (-276,3) - 3 \cdot (-77,9) - 1 \cdot (-393,5) = 74,6 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Úloha 9

Štandardnú reakčnú entalpiu ľubovoľnej chemickej reakcie môžeme vypočítať ako záporný stechiometrický súčet štandardných spaľovacích entalpií látok zúčastňujúcich sa na danej reakcii: $\Delta_r H_{298}^\circ = - \sum \nu_i \Delta_c H_{298,i}^\circ$

Vzhľadom na zadanie úlohy si musíme uvedomiť, že

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta_c H_{298}^\circ(\text{C, grafit})$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) = \Delta_c H_{298}^\circ(\text{H}_2, \text{g})$$

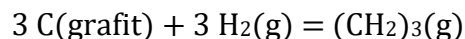
Tvorbu etylénu z prvkov opisuje rovnica $2 \text{C}(\text{grafit}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$

Jej reakčnú entalpiu dostaneme

$$\begin{aligned}\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) &= 2 \Delta_c H_{298}^\circ(\text{C, grafit}) + 2 \Delta_c H_{298}^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_c H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = \\ &= 2 \cdot (-393,51) + 2 \cdot (-285,84) - (-1411,0) = 52,3 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Úloha 10

Reakcia tvorby cyklopropánu z prvkov je



Keďže zadané tvorné entalpie CO_2 a vody sú súčasne spaľovacími entalpiami grafitu a vodíka, môžeme štandardnú tvornú entalpiu cyklopropánu vypočítať ako záporný stechiometrický súčet štandardných spaľovacích entalpií:

$$\Delta_f H^\circ((\text{CH}_2)_3) = - \sum \nu_i \Delta_c H_i^\circ = 3 \Delta_c H^\circ(\text{C}) + 3 \Delta_c H^\circ(\text{H}_2) - \Delta_c H^\circ((\text{CH}_2)_3)$$

$$\Delta_f H^\circ((\text{CH}_2)_3) = -3 \cdot 393,51 - 3 \cdot 285,83 + 2091 = 52,98 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Izomerizácia cyklopropánu na propén opisuje rovnica



Jej štandardnú reakčnú entalpiu dostaneme ako stechiometrický súčet štandardných tvorných entalpií:

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3) - \Delta_f H^\circ((\text{CH}_2)_3)$$

$$\Delta_r H^\circ = 20,42 - 52,98 = -32,56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Úloha 11

1. Látkové množstvo v 1 m³ ideálne sa správajúceho plynu pri teplote 25 °C a tlaku 100 kPa je

$$n = p V / (R T) = 100000 \cdot 1 / (8,3145 \cdot 298,15) = 40,339 \text{ mol}$$

2. Spálením 1 m³ metánu (za uvedených podmienok), sa uvoľní

$$q = n \Delta_c H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = 40,339 \text{ mol} \cdot (-890) \text{ kJ mol}^{-1} = -35901,71 \text{ kJ}$$

(Znamienko – hovorí len o tom, že sa energia (vo forme tepla) uvoľní.)

3. Týmto teplom $q = m_v c_{p,v} \Delta T$ by sme z 25 °C na 100 °C zohriali

$$m_v = q / (c_{p,v} \Delta T) = 35901,71 \text{ kJ} / (4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 75 \text{ K}) = 114,519 \text{ kg vody}$$

4. Na zohriatie vypočítaného množstva vody by stačilo

$$n = q / \Delta_c H^\circ = -35901,71 \text{ kJ} / (-2220) \text{ kJ mol}^{-1} = 16,172 \text{ mol propánu}$$

5. Toto množstvo kvapalného propánu má objem

$$V = m / \rho = n M / \rho = 16,172 \text{ mol} \cdot 44,04 \text{ g mol}^{-1} / 493 \text{ g dm}^{-3} = 1,445 \text{ dm}^3$$

6. Metán sa na rozdiel od propánu a butánu nedá ponúkať v bombách v kvapalnom stave, pretože jeho kritická teplota je oveľa nižšia (190,6 K).

7. Štandardné tvorné entalpie sú štandardné reakčné entalpie reakcie tvorby danej zlúčeniny z prvkov. Ide teda o reakcie



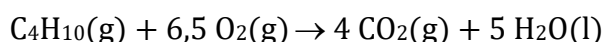
Keďže pre všetky látky v uvedených reakciách poznáme hodnoty štandardných spaľovacích entalpií, môžeme uvedené štandardné reakčné entalpie vypočítať ako záporné stechiometrické súčty štandardných spaľovacích entalpií

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) &= -\sum \nu \Delta_c H^\circ = -\Delta_c H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) + \Delta_c H^\circ(\text{C}, \text{grafit}) + 2 \Delta_c H^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = \\ &= 890 - 393,51 - 2 \cdot 285,83 = -75,17 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8, \text{g}) &= -\sum \nu \Delta_c H^\circ = -\Delta_c H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8, \text{g}) + 3 \Delta_c H^\circ(\text{C}, \text{grafit}) + 4 \Delta_c H^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = \\ &= 2220 - 3 \cdot 393,51 - 4 \cdot 285,83 = -103,85 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Úloha 12

1. $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$



2. Štandardnú spaľovaciu entalpiu vypočítame (ako štandardnú reakčnú entalpiu ľubovoľnej reakcie) ako stechiometrický súčet štandardných tvorných entalpií
- $$\Delta_c H^\circ = \sum \nu \Delta_f H^\circ$$

$$\Delta_c H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})) = 3(-393,5) + 4(-285,8) - (-103,8) = -2219,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})) = 4(-393,5) + 5(-285,8) - (-125,7) = -2877,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3. Ak sa vzduch správa ako ideálny plyn, objemové zlomky sa rovnajú mólovým zlomkom.

Jeden mól kyslíka je 21 % vzduchu, t. j. vzduchu je $1/0,21 = 4,762$ mol.

Na spálenie 1 mol propánu je treba 5 mol O_2 , a teda 23,81 mol vzduchu.

Na spálenie 1 mol butánu je treba 6,5 mol O_2 , a teda 30,953 mol vzduchu.

Keďže sa vzduch má správať ako ideálny plyn $V = n R T / p$, objemy vzduchu sú:

pre propán:

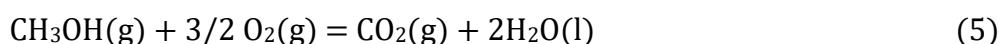
$$V = 23,81 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J (K mol)}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} / 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0,5826 \text{ m}^3$$

pre bután:

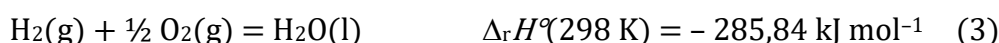
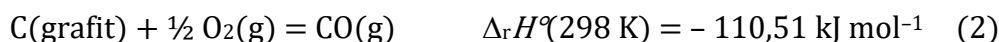
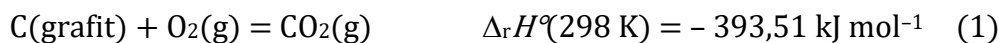
$$V = 30,953 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J (K mol)}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} / 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0,7575 \text{ m}^3$$

Úloha 13

S termodynamickými rovnicami môžeme narábať ako s algebrickými, t. j. stechiometrickú rovnicu spaľovania metanolu



vyjadríme ako kombináciu stechiometrických rovníc uvedených v zadaní



Dostaneme (5) = - (4) - (2) + (1) + 2 . (3)

$$\Delta_r H^\circ(5) = 56,34 + 110,51 - 393,51 + 2 \cdot (- 285,84) = - 798,34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Reakčná entalpia je entalpia vzťahnutá na jednotkový rozsah reakcie. Preto teplo uvoľnené pri izobarickom spálení 35 g metanolu pri teplote 298 K vypočítame podľa vzťahu

$$q = \xi \Delta_r H^\circ \quad \text{kde rozsah reakcie} \quad \xi = \frac{n_i - n_{0,i}}{\nu_i}$$

Pri spálení metanolu je konečné látkové množstvo $n_i = 0$.

Počiatkové látkové množstvo metanolu je

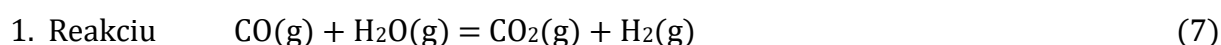
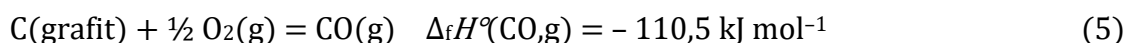
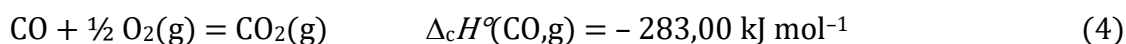
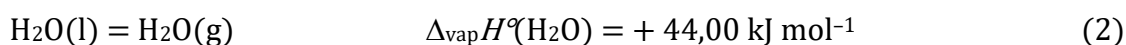
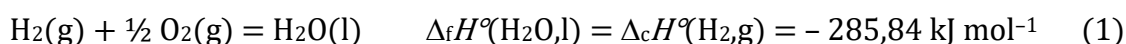
$$n_{0,i} = \frac{m}{M} = \frac{35}{32,043} = 1,0923 \text{ mol}$$

Pre metanol je $\nu_i = -1$ takže $\xi = n_{0,i}$ a

$$q = n_{0,i} \Delta_r H^\circ = 1,0923 \cdot (-798,34) = -872,01 \text{ kJ}$$

Úloha 14

S termodynamickými rovnicami môžeme narábať ako s algebrickými, t. j. študovanú stechiometrickú rovnicu vyjadríme ako kombináciu stechiometrických rovníc uvedených v zadaní. Poznáme reakčné entalpie nasledovných reakcií:



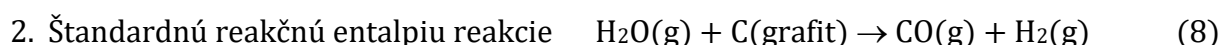
dostaneme kombináciou (7) = (4) - (1) - (2)

$$\Delta_r H^\circ(7) = -283,00 + 285,84 - 44,00 = -41,16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Rovnaký výsledok dostaneme cez stechiometrický súčet štandardných tvorných entalpií reakčných zložiek. Chýbajúcu štandardnú tvornú entalpiu plynnej vody vypočítame ako súčet štandardnej tvornej entalpie kvapalnej vody a výparnej entalpie vody:

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285,84 + 44,00 = -241,84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

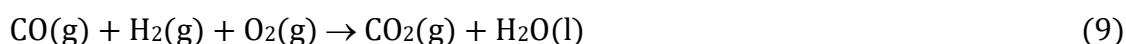
$$\Delta_r H^\circ(7) = 110,5 + 241,84 - 393,5 = -41,16 \text{ kJ mol}^{-1}$$



môžeme dostať pomocou štandardných tvorných entalpií

$$\Delta_r H^\circ(8) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -110,5 + 241,84 = 131,34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3. Štandardnú spaľovaciu entalpiu vodného plynu



dostaneme zo stechiometrického súčtu tvorných entalpií reakčných zložiek

$$\Delta_r H^\circ(9) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}, \text{g})$$

$$\Delta_r H^\circ = -393,5 - 285,84 + 110,5 \text{ kJ mol}^{-1} = -568,84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4. Štandardnú entalpiu pre reakciu $3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ vypočítame zo záporného stechiometrického súčtu spaľovacích entalpií reakčných zložiek

$$\Delta_r H^\circ = 3 \Delta_c H^\circ(\text{H}_2, \text{g}) + \Delta_c H^\circ(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_c H^\circ(\text{CH}_4, \text{g})$$

$$\Delta_r H^\circ = 3 \cdot (-285,84) - 283,0 + 890,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ = -249,82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

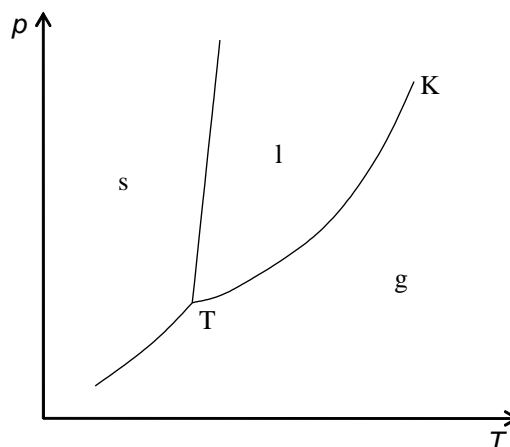
Úloha 15

Správna odpoveď je a) $\Delta_c H^\circ_{298}(\text{H}_2, \text{g}) = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$

Fázové rovnováhy v čistej látke

Úloha 1

Všeobecne hovoríme o fázovej rovnováhe, tu bude pojem fáza totožný s pojmom skupenský stav. Rovnováhu medzi tuhou látkou, kvapalinou a plynom si zobrazujeme „fázovým diagramom“ závislosti tlaku od teploty. Plocha tohto grafu je troma krivkami rozdelená na oblasť plynu (gaseus, g), kvapaliny (likvidus, l) a tuhej látky (solidus, s). Dané krivky predstavujú zloženie rovnovážnej sústavy dvoch stýkajúcich sa fáz. Všetky tri sa stretávajú v jednom bode, ktorý zobrazuje stav rovnováhy všetkých troch fáz (skupenstiev) a preto sa nazýva trojitý bod.



V ďalšom nás bude zaujímať len krivka, spájajúca trojitý bod s bodom K (ktorý nazývame kritický bod a nad ktorým už látka existuje len vo forme plynu). Táto krivka nám znázorňuje závislosť tlaku od teploty v rovnovážnej sústave kvapalina – para. Parou sa zvykne nazývať plyn pri teplotách nižších ako je teplota kritického bodu.

Rovnovážnu sústavu kvapalina – para si môžeme zrealizovať tak, že do nádoby nalejeme kvapalinu, z nádoby odsajeme vzduch a počkáme, kým sa časť kvapaliny odparí a v nádobe sa ustáli tlak. V rovnováhe je parná fáza nad hladinou nasýtená danou látkou, preto ju nazývame nasýtená para (v angličtine (a teda aj v Atkinsovej učebnici fyzikálnej chémie) sa používa len jedno slovo *vapour/para*). Uvedenú závislosť teda nazývame závislosť tlaku nasýtenej pary od teploty. Zdôrazňujem, že pre danú látku tlak jej nasýtenej pary závisí len od teploty.

1. V uzavretej dvojlitrovej nádobe, v ktorej je jedna čistá látka, sa ustálila rovnováha medzi kvapalinou a parou. Injekčnou striekačkou cez zátku sme

1. pridali
2. odobrali

200 ml danej kvapaliny.

Počkali sme na ustálenie novej rovnováhy, pričom teplota sa nezmenila. Tlak sa

- a) po pridaní zvýšil o 10 % b) po odobraní znížil o 10 % c) nezmenil
- d) po pridaní znížil o 10 % e) po odobraní zvýšil o 10 %

(Vyznačte odpovede, ktoré považujete za správne.)

2. Zdôvodnite výber svojej odpovede na úlohu 1.

Všeobecnou podmienkou pre ustálenie akejkoľvek rovnováhy je, že v rovnováhe má sústava minimálnu hodnotu príslušnej potenciálnej energie. Pri fázových rovnováhach je touto potenciálnou energiou „chemický potenciál“. Samozrejme kvapalina a para musia byť pri rovnakej teplote a tlaku. Z týchto podmienok bola odvodená Clausiova-Clapeyronova rovnica opisujúca závislosť tlaku nasýtenej pary nad kvapalinou od teploty. Pre dva body tejto závislosti platí ($\Delta_{\text{vap}}H$ je molárna výparná entalpia; predpokladáme o nej, že nezávisí od teploty)

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Vo fyzikálnych tabuľkách (na rozdiel od fyzikálno-chemických) môžete nájsť hodnotu hmotnostnej výparnej entalpie vody (s najväčšou pravdepodobnosťou pod starým názvom špecifické alebo merné výparné teplo) s hodnotou $2,253 \text{ kJ g}^{-1}$.

3. Aká je hodnota molárnej výparnej entalpie vody?
4. Ak má tlak nasýtenej pary vody pri teplote $100 \text{ }^\circ\text{C}$ hodnotu $101\,325 \text{ Pa}$, aká je jeho hodnota pri teplote $80 \text{ }^\circ\text{C}$?

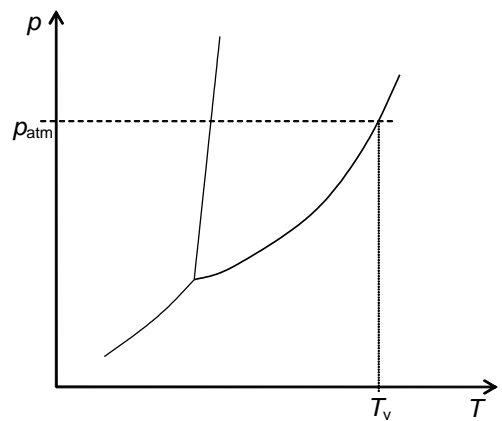
Teraz nádobu, v ktorej sme mali uzavretú kvapalinu s jej parami, otvoríme. Postavíme ju na varič a začneme zohrievať. Vidíme, ako sa kvapalina teplom premiešava (vďaka tomu, že teplejšia kvapalina je ľahšia a má aj menší index lomu). Po chvíľke môžeme vidieť na stene nádoby malé bublinky pary (nebudem vás urážať otázkou, ktorá by logicky mohla nasledovať: Čím sú tvorené bublinky, ak v nádobe zohrievame vodu?). Na hladinu kvapaliny pôsobí atmosférický tlak (a v celej kvapaline je tlak rovnaký – zvýšenie na dne o hydrostatický tlak je oproti atmosférickému tlaku zanedbateľné). Bublinky sú v rovnováhe s kvapalinou pri danej teplote a pri zohrievaní tlak v nich postupne narastá. Zrazu dosiahne tlak v bublinkách hodnotu okolitého atmosférického tlaku.

5. Čo sa vtedy stane?
6. Viete sformulovať odpoveď na otázku, kedy kvapalina v otvorenej nádobe začne vriieť?

Tlak v kvapaline závisí od tlaku nad kvapalinou a pod hladinou lineárne stúpa s hĺbkou daného miesta (keďže kvapaliny sú nestlačiteľné a majú teda všade rovnakú hustotu). Vzduch, ako všetky plyny, je však dobre stlačiteľný, a preto jeho tlak pri približovaní sa z vesmíru k Zemi stúpa exponenciálne. Vo vysokých horách je tlak vzduchu oveľa nižší ako na hladine mora. V horách preto voda vrie pri nižšej teplote ako v nížine pri tlaku okolo 101 kPa .

7. Zo vzťahu $p = p_0 e^{-\rho_0 g h / p_0}$ vypočítajte tlak vzduchu vo výške Lomnického štítu. Predpokladajte, že je krásne počasie a dolu v Tatranskej Lomnici je tlak je $p_0 = 101325$ Pa a hustota vzduchu je $\rho = 1,20$ kg m⁻³. (Nadmorskú výšku Tatranskej Lomnice a Lomnického štítu si zistíte. Predpokladám, že poznáte aj podmienky normálneho bodu varu vody.)
8. Pri akej teplote vrie voda na Lomnickom štíte?
9. Keď si dvaja pracovníci observatória (z ktorých jeden je doma v Tatranskej Lomnici a druhý v práci na Lomnickom štíte) začnú naraz variť vajíčko na tvrdo (t. j. obaja ho naraz vložia do vriacej vody), ktoré vajíčko bude hotové skôr – to čo sa varí v Tatranskej Lomnici alebo to, čo sa varí na Lomnickom štíte? Vysvetlite svoju voľbu.

Kvapalina teda vrie vtedy, keď tlak jej nasýtenej pary dosiahne hodnotu tlaku nad kvapalinou (čím sme prezradili odpoveď na šiestu otázku). Preto závislosť tlaku nasýtenej pary od teploty môžeme súčasne nazvať aj závislosťou teploty varu od vonkajšieho tlaku. Týmto tlakom je väčšinou atmosférický tlak – ale nemusí to tak byť – vonkajším tlakom môžeme ovplyvňovať teplotu varu.



10. Vypočítajte, aký tlak potrebujeme dosiahnuť v tlakovom hrnci, ak chceme, aby v ňom vrela voda pri teplote 120 °C.

Úloha 2

Výparná entalpia danej kvapaliny pri jej normálnej teplote varu 180 K (pri tlaku 101 325 Pa) je 14,4 kJ mol⁻¹. Molárne objemy kvapaliny a pary pri teplote varu sú 115 cm³ mol⁻¹ a 14,5 dm³ mol⁻¹.

- a) Stanovte podľa Clapeyronovej a podľa Clausiovej-Clapeyronovej rovnice hodnotu smernice závislosti tlaku nasýtenej pary od teploty (t. j. $\Delta p / \Delta T$) pri normálnom bode varu tejto kvapaliny. Aká je relatívna chyba stanovenia tejto smernice podľa Clausiovej-Clapeyronovej rovnice?
- b) Stanovte podľa Clapeyronovej a podľa Clausiovej-Clapeyronovej rovnice hodnotu teploty varu tejto kvapaliny pri tlaku 90 kPa. Aká je relatívna chyba stanovenia teploty podľa Clausiovej-Clapeyronovej rovnice?

Úloha 3

Entalpia topenia ortuti je $2,292 \text{ kJ mol}^{-1}$ a jej normálna teplota tuhnutia je $234,3 \text{ K}$. Molárny objem ortuti sa pri topení zmení o $+0,517 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Pri akej teplote bude ortuť tuhnúť na spodku stĺpca, vysokého $10,0 \text{ m}$? Počítajte s hustotou ortuti $13,6 \text{ g cm}^{-3}$.

Úloha 4

Závislosť tlaku nasýtenej pary nad tuhým amoniakom od teploty v intervale od 77 K po teplotu trojitého bodu vyjadruje rovnica

$$\ln \frac{p(s, g)}{\text{Pa}} = 27,93226 - \frac{3754,826}{T}$$

Závislosť tlaku nasýtenej pary nad kvapalným amoniakom od teploty v intervale od teploty trojitého bodu po teplotu 203 K vyjadruje rovnica

$$\ln \frac{p(l, g)}{\text{Pa}} = 24,29453 - \frac{3044,156}{T}$$

Vypočítajte teplotu a tlak trojitého bodu, ako aj entalpiu topenia amoniaku pri tejto teplote.

Úloha 5

V minulosti sa freón-12 (CF_2Cl_2) často používal ako dispergujúce činidlo v sprejoch, napr. v lakoch na vlasy. Jeho výparná entalpia pri normálnom bode varu $-29,2 \text{ °C}$ (pri tlaku $101\,325 \text{ Pa}$) je $20,25 \text{ kJ mol}^{-1}$. Zistite tlak, aký má plechovka spreja na vlasy s freónom-12 vydržať pri 40 °C , t. j. pri teplote, ktorú môže dosiahnuť vplyvom slnečného žiarenia. Predpokladáme, že hodnota výparnej entalpie je v danom teplotnom intervale konštantná.

Úloha 6

1. Kvapalina má pri teplote 75 °C tlak nasýtených pár 115 kPa . Je táto látka pri tejto teplote pri normálnom tlaku (t. j. $101\,325 \text{ Pa}$) kvapalná alebo plynná?
2. Na vrchole Mt. Everestu je atmosférický tlak asi $34,66 \text{ kPa}$. Aká je teplota varu etanolu pri tomto tlaku? Teplota varu etanolu pri tlaku $101,32 \text{ kPa}$ je $78,4 \text{ °C}$, molárna výparná entalpia etanolu má hodnotu $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 39,39 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Úloha 7

Vypočítajte teplotu topenia ľadu pri tlaku 40 MPa . Hustota ľadu pri teplote $273,15 \text{ K}$ a tlaku $101,325 \text{ kPa}$ je $\rho(s) = 0,917 \text{ g cm}^{-3}$ a hustota vody za tých istých podmienok je $\rho(l) = 0,9998 \text{ g cm}^{-3}$. Hmotnostná entalpia topenia $\Delta_{\text{top}}h = \Delta_{\text{top}}H/M = 333,5 \text{ J g}^{-1}$ (uvedené hustoty a entalpia topenia sa s tlakom nemenia).

Úloha 8

Tlak nasýtených pár kvapalnej ortute pri 100 °C má hodnotu 36,384 Pa. Pri 300 °C je jeho hodnota 32,904 kPa. Vypočítajte hodnotu molárnej výparnej entalpie ortute za predpokladu, že v tomto teplotnom intervale je konštantná.

Úloha 9

Vypočítajte molárnu výparnú entalpiu metánu, keď viete, že v intervale od 8 °C po 50 °C závislosť tlaku nasýtenej pary metánu od teploty vyjadruje rovnica (\log je dekadický logaritmus, t je teplota v °C): $\log(p/\text{mmHg}) = 7,8465 - 1465,2/(t + 230)$

Výpočet urobte (pomocou hodnôt pre 20 °C a 40 °C) pomocou Clausiovej-Clapeyronovej rovnice ako aj pomocou Clapeyronovej rovnice s použitím hodnôt hustoty nasýtenej pary metanolu 0,2722 g dm⁻³ a hustoty nasýtenej kvapalnej fázy 0,7825 g cm⁻³ (hodnoty pre 30 °C). Molárna hmotnosť metanolu je 32,04 g mol⁻¹.

Úloha 10

Prečo vychádzajú kuchárske knihy pre astronómov, horolezcov a vysokohorských turistov?

Kuchári pracujúci v horských rekreačných strediskách vo vyšších nadmorských výškach (alebo v astronomických observatóriách) musia zohľadňovať osobitné podmienky, v ktorých pripravujú jedlo svojim zákazníkom. Niektorí z nich svoje dlhoročné skúsenosti spísali do osobitných kuchárskych kníh opisujúcich špecifiká varenia v takýchto podmienkach. Možno si poviete, že dobrý kuchár je dobrý vždy a všade. Ale určite mu pomôže, ak si pri prechode do vysokohorského prostredia uvedomí aspoň toto: Vo vyšších polohách je potrebné pridať viac vody, pretože pri nižšom tlaku sa z jedál oveľa rýchlejšie odparuje. Cukrové sirupy alebo džemy sa rýchlejšie zahusťujú. Plyny, uvoľnené z práškov do pečiva majú v takýchto podmienkach väčší objem. Aj kysnuté cesto tu „rastie“ oveľa rýchlejšie. Skladované potraviny rýchlejšie vysychajú. Záujemcovia o podrobnejšie informácie ich nájdu na internete, ak si dajú vyhľadať „*boiling point altitude*“.

Podľa Clausiovej-Clapeyronovej rovnice vypočítajte teplotu varu vody vo výške 2 500 m nad morom, ak viete, že závislosť tlaku vzduchu od nadmorskej výšky opisuje „hypsometrický zákon“: $p = p_0 e^{-\rho_0 g h / p_0}$, ktorý sa pomocou stavovej rovnice ideálneho plynu dá prepísať aj do tvaru $p = p_0 e^{-Mgh/(RT)}$. Za M dosadte strednú molárnu hmotnosť vzduchu (považujte ho za trojzložkovú zmes dusíka (78 mol. %), kyslíka (21 mol. %) a argónu; ich molárne hmotnosti si nájdite v tabuľkách), za teplotu 0 °C, za normálny tlak p_0 101 325 Pa. Teplota varu vody pri tomto tlaku je 100 °C, hmotnostná výparná entalpia vody má hodnotu 2,253 kJ g⁻¹ (predpokladáme, že nezávisí od teploty). $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$.

(*Malý výlet do chemickej kinetiky:*) O koľko (v %) sa zmenší rýchlostná konštanta reakcie pri takomto znížení teploty, ak predpokladáme aktivačnú energiu danej reakcie 50 kJ mol⁻¹? (O toľko percent musíme predĺžiť dobu varenia pri nižšej teplote oproti vareniu v našich nížinných podmienkach.)

Úloha 11

V predchádzajúcej úlohe sme varili vo vyšších nadmorských výškach, t. j. pri nižších tlakoch a teda nižších teplotách, čo nám trvalo dlhšie. V školskom kole nemáme toľko času, preto budeme chcieť dobu varenia skrátiť. Iste viete, že sa to dá: slúžia nám nato tlakové hrnce.

Tlakové hrnce majú poistný ventil nastavený približne na dvojnásobný tlak oproti atmosférickému tlaku. Vypočítajte teda, aká je teplota varu vody pri tlaku 202 650 Pa, ak viete, že čistá voda vriete pri tlaku 101 325 Pa pri teplote 100 °C. Molárna výparná entalpia vody má hodnotu 40,60 kJ mol⁻¹.

Koľkokrát sa zvýši rýchlostná konštanta reakcie pri takomto zvýšení teploty, ak predpokladáme aktivačnú energiu danej reakcie 50 kJ mol⁻¹? (Približne toľkokrát môžeme skrátiť dobu varenia v tlakovom hrnci oproti vareniu v otvorenej nádobe.)

Úloha 12

V predchádzajúcich dvoch úlohách sme sa pohybovali v kuchyni, teraz sa presunieme do laboratória. Kvapaliny v chemickom laboratóriu varíme najmä pri destilácii, t. j. keď potrebujeme od seba oddeliť viaceré látky na základe ich rozdielnej teploty varu. Pripomínam ale, že destiláciou nikdy nedostaneme čisté látky, len obohatíme destilát o prchavejšie zložky.

Pri čistení produktov organickej syntézy destiláciou sa často stretávame s problémom, že tieto látky sú tepelne nestále a rozkladajú sa skôr, než dosiahnu teplotu varu pri normálnom atmosférickom tlaku. Pomôcť sa tu dá viacerými spôsobmi, najjednoduchším je destiláciu uskutočniť pri zníženom tlaku.

Potrebujeme predestilovať zlúčeninu s molárnou výparnou entalpiou 29,65 kJ mol⁻¹, ktorá by pri tlaku 101 325 Pa vrela pri teplote 300 °C. Zistite, ako treba znížiť tlak, ak vieme, že ju nemôžeme vyhriať na viac ako 80 °C.

Pomocou olejovej a difúznej vývevy sa pri tzv. molekulovej destilácii dajú dosiahnuť tlaky rádovo v desiatkach pascalov. Vypočítajte, aká bude teplota varu uvedenej látky pri tlaku 100 Pa.

Úloha 13

Vo veľmi vysokých horách sa nám môže stať, že by sme v otvorenej nádobe niektoré potraviny neuvarili vôbec, napríklad suchú fazuľu. Preto si tam budeme musieť vziať tlakový hrniec.

Vypočítajte teplotu varu vody vo výške 6 500 m nad morom, ak na výpočet tlaku vzduchu v tejto nadmorskej výške použijete „hypsometrický zákon“: $p = p_0 e^{-\rho_0 gh/p_0}$, v ktorom $\rho_0 = 1,293 \text{ kg m}^{-3}$ je hustota vzduchu pri normálnom tlaku $p_0 = 101 325 \text{ Pa}$ (pri 0 °C). Teplota

varu vody pri tomto tlaku je $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, hmotnostná výparná entalpia vody má hodnotu $2,253\text{ kJ g}^{-1}$ (predpokladáme, že nezávisí od teploty). $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02\text{ g mol}^{-1}$.

Ako sa v takomto vysokohorskom prostredí zvýši teplota varu vody v tlakovom hrnci s poistným ventilom, nastaveným na pretlak 1 atm ($= 101\,325\text{ Pa}$)?

Úloha 14

Do destilačnej banky s objemom 2 litre sme vložili kocky ľadu s hmotnosťou 100 g ($M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02\text{ g mol}^{-1}$). Banku sme uzavreli zábrusovou zátkou s trojcestným kohútom pripojeným na vývevu a na manometer. Otvorili sme kohút smerom k výveve a odsali sme všetok vzduch. Kohút sme znovu uzavreli. Banku sme nechali stáť na stole dostatočne dlho nato, aby sa teplota v nej vyrovnala s teplotou laboratória ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Predpokladáme, že poznáte tlak a teplotu normálneho bodu varu vody.

1. Na akej hodnote sa ustálil tlak v banke pri $25\text{ }^{\circ}\text{C}$? Pre tento výpočet ešte ponúkame údaje o štandardných tvorných entalpiách kvapalnej a plynnej vody pri $25\text{ }^{\circ}\text{C}$: $\Delta_f H^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,83\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241,82\text{ kJ mol}^{-1}$ (Predpokladajte, že hodnoty uvedených entalpií nezávisia od teploty.) Banku sme následne vyhriali na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Predpokladajte, že vodná para sa správa ako ideálny plyn.
2. Na akej hodnote sa ustálil tlak v banke pri $100\text{ }^{\circ}\text{C}$?
3. Koľko gramov kvapalnej vody zostalo v banke pri teplote $100\text{ }^{\circ}\text{C}$?

Úloha 15

Do tlakového hrnca vybaveného teplomerom sme naliali 2 litre vody. Hrnec sme postavili na sporák, zapálili sme plyn a počkali sme, kým voda začne vriieť a ustáli sa teplota. Aký tlak v hrnci udrží ventil, ak sa teplota ustálila na $120,4\text{ }^{\circ}\text{C}$? Vo vedľajšom otvorenom hrnci voda vrela pri $100,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tlak na barometri na stene ukazoval $101,325\text{ kPa}$. Molárna výparná entalpia vody má hodnotu $\Delta_{\text{vap}} H(\text{H}_2\text{O}) = 44,016\text{ kJ mol}^{-1}$.

Úloha 16

Do ocelevej nádoby s objemom 1 liter sme vhodili kocky suchého ľadu s hmotnosťou $2,50\text{ g}$ ($M(\text{CO}_2) = 44,01\text{ g mol}^{-1}$). Nádobu sme evakovali a počkali sme, kým sa v nej ustáli rovnováha pri $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pritom sa všetok CO_2 odparil. Nádobu sme následne vyhriali na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri tejto teplote predpokladáme, že sa CO_2 správa ako ideálny plyn.

1. Na akej hodnote sa ustálil tlak v nádobe pri teplote $100\text{ }^{\circ}\text{C}$? Molárna tepelná kapacita CO_2 pri stálom tlaku má hodnotu $c_{pm} = 37,11\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ (a predpokladáme, že nezávisí od teploty).
2. Aké teplo sme dodali CO_2 pri zohriatí z 0 na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$?
3. Ako sa zvýšila jeho vnútorná energia a entalpia?

Úloha 17

Tlak nasýtenej pary octanu etylového má pri teplote 41,4 °C hodnotu 26,66 kPa a pri teplote 85,6 °C hodnotu 145,63 kPa. Vypočítajte tlak nasýtenej pary octanu etylového pri teplote 75,0 °C. Je octan etylový v otvorenej nádobe ešte kvapalný, t. j. je normálna teplota varu octanu etylového (pri tlaku 101,325 kPa) vyššia alebo nižšia ako 75,0 °C?

Úloha 18

Výparná entalpia acetónu pri jeho normálnej teplote varu 56,1 °C (t. j. teplote varu pri tlaku 101325 Pa) má hodnotu 509,1 kJ kg⁻¹. Aká bude teplota varu acetónu, ak tlak znížime na 60 kPa? (Predpokladáme, že hodnota výparnej entalpie sa nezmenila.) Molárna hmotnosť acetónu je 58,08 g mol⁻¹.

Úloha 19

Ľad sa vložil do nádoby s objemom 1 m³. Nádoba sa evakovala a vytemperovala na teplotu 263,15 K. Zistilo sa, že z ľadu sa odparilo 0,1188 mol. Ak sa teplota zvýšila na 271,15 K, celkové odparené množstvo ľadu sa zvýšilo na 0,2295 mol. Podľa Clausiovej-Clapeyronovej rovnice vypočítajte entalpiu sublimácie ľadu. Objem ľadu považujte za zanedbateľný voči objemu nádoby.

Úloha 20

1. Tlak nasýtenej pary benzénu pri teplote 60,6 °C je 53,329 kPa. Normálna teplota varu benzénu (pri tlaku 101325 Pa) je 80,1 °C. Aká je hodnota molárnej výparnej entalpie benzénu? (Predpokladáme, že táto hodnota nezávisí od teploty.)
2. Do nádoby s objemom 10 litrov sme naliali 10,00 g benzénu. Banku sme uzavreli zátkou s trojcestným kohútom; cez jeden vývod sme vývevou odtiahli vzduch a kohút sme prepli na tlakomer. Na akej hodnote sa v banke ustálil tlak pri teplote 300 K?
3. Pri tejto teplote sme z banky veľmi pomaly odsávali benzén. V banke sa udržiaval stále rovnaký tlak. Koľko gramov benzénu sme odsali, keď sa tlak začal znižovať? (Predpokladáme, že pary benzénu sa správajú ako ideálny plyn. Molárna hmotnosť benzénu je 78,11 g mol⁻¹.)

Úloha 21

1. Potrebujeme predestilovať zlúčeninu s molárnou výparnou entalpiou 32,65 kJ mol⁻¹, ktorá má normálnu teplotu varu (pri tlaku 101 325 Pa) 200 °C. Ako musíme znížiť tlak, ak vieme, že ju nemôžeme vyhriať na viac ako 80 °C?
2. Pomocou difúznej vývevy sa dajú dosiahnuť tlaky rádovo v kilopascaloch. Vypočítajte, aká bude teplota varu uvedenej látky pri tlaku 1 kPa.

3. Na sporáku v miestnosti s teplotou 25 °C pri tlaku 100 kPa stáli dve kadičky, naplnené kvapalinami A, resp. B. Obe kadičky sme vyhriali na teplotu 88 °C. V ktorej z nádob zostala kvapalina? Pri teplote 88 °C je tlak nasýtenej pary látky A 127,65 kPa a látky B 50,59 kPa.

Úloha 22

1. Na stole v miestnosti pri teplote 25 °C sú dve uzavreté nádoby obsahujúce po 100 ml kvapalného etanolu. Vzduch nad kvapalným etanolom sme z nádob odtiahli vývevou a počkali sme na ustálenie rovnováhy. Objemy nádob sú 1 liter a 3 litre. V oboch nádobách sme zmerali tlak. Bol v niektorej nádobe vyšší tlak? Ak myslíte, že bol, uveďte v ktorej.
2. V laboratóriu v dvoch otvorených nádobách na varičoch vrú voda resp. etanol. Čo sa dá povedať o tlakoch ich nasýtených pár v okamihu varu?
- Tlak nasýtenej pary nad nádobou s vodou je vyšší.
 - Tlak nasýtenej pary nad nádobou s etanolom je vyšší.
 - Oba tlaky sú rovnaké.
- Vysvetlite svoju odpoveď.
3. 100 ml vody pri 25 °C a 100 ml etanolu pri 25 °C sme zohrievali rovnakou rýchlosťou za rovnakých podmienok. Po troch minútach bola teplota etanolu 50 °C. Teplota vody dosiahla 50 °C o dve minúty neskôr. Ktorá kvapalina prijala pri zohriatí na 50 °C viac tepla?
- Voda.
 - Etanol.
 - Obe prijali rovnaké množstvo tepla.
 - Z poskytnutých údajov sa to nedá rozhodnúť.
4. Aký máte dôvod pre svoju odpoveď na otázku 3?
- Voda má vyššiu teplotu varu ako etanol.
 - Vode trvá dlhšie, kým zmení svoju teplotu, než etanolu.
 - Obe látky zvýšili svoju teplotu o 25 °C.
 - Lieh má nižšiu hustotu a tlak nasýtených pár.
 - Lieh má vyššiu hmotnostnú tepelnú kapacitu a preto sa zohrieva rýchlejšie.
5. Tlak nasýtenej pary vody ($M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$) pri teplote 100 °C je 101325 Pa, výparná entalpia vody je 2,253 kJ g⁻¹. Podľa Clausiovej-Clapeyronovej rovnice vypočítajte
- tlak nasýtenej pary vody pri teplote 60 °C,
 - teplotu varu vody pri tlaku 60 kPa.

Riešenie úloh**Úloha 1**

1. Tlak v uzavretej nádobe po pridaní, resp. odobraní časti kvapaliny sa nezmení – správna odpoveď je c).
2. Tlak po pridaní i po odobratí časti látky sa ustáli na rovnakej hodnote ako bol predtým, pretože hodnota tlaku nasýtenej pary pre danú látku závisí len od teploty.
3. Pri výpočte molárnej výparnej entalpie musíme hmotnostnú výparnú entalpiu vynásobiť hmotnosťou 1 mólu:

$$\Delta_{\text{vap}}H = M\Delta_{\text{vap}}h = 18,02 \text{ g mol}^{-1} \cdot 2,253 \text{ kJ g}^{-1} = 40,599 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4. Tlak nasýtenej pary vody pri teplote 80 °C vypočítame z Clausiovej-Clapeyronovej rovnice

$$\ln p_2 = \ln p_1 - \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln p_2 = \ln 101325 - \frac{40599}{8,3145} \left(\frac{1}{353,15} - \frac{1}{373,15} \right) = 10,785$$

$$p_2 = 48291,266 \text{ Pa}$$

5. Ak tlak vodnej pary v bublinkách dosiahne hodnotu okolitého atmosférického tlaku, už ich nič v kvapaline nedrží a všetky sa naraz pohnú ku hladine. Kvapalina sa vtedy odparuje nielen z povrchu, ale z celého objemu. Toto nazývame var kvapaliny.
6. Kvapalina v otvorenej nádobe začne vriieť vtedy, keď sa tlak jej nasýtenej pary vyrovná tlaku vzduchu nad kvapalinou – atmosférickému tlaku.
7. Podľa mapy je Tatranská Lomnica vo výške približne 850 m. n. m., Lomnický štít má 2634 m. n. m. Predpokladáme, že pri krásnom počasí je v Tatranskej Lomnici tlak 101325 Pa. Na Lomnickom štíte teda bude tlak približne

$$p = p_0 e^{-\rho_0 g h / p_0} = 101325 \cdot e^{-1,20 \cdot 9,81 \cdot 1784 / 101325} = 82357,29 \text{ Pa} \cong 82,36 \text{ kPa}$$

8. Pri tomto tlaku vypočítame teplotu varu vody na Lomnickom štíte z Clausiovej-Clapeyronovej rovnice

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}H} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{373,15} - \frac{8,3145}{40599} \ln \frac{82357,29}{101325} = 0,0027223$$

$$T_2 = 367,33 \text{ K} = 94,18 \text{ °C}$$

9. Keďže na Lomnickom štíte je vajíčko vo vriacej vode pri teplote 94,18 °C, variť sa musí dlhšie ako keby bolo pri teplote 100 °C.
10. V tlakovom hrnci bude vriť voda pri teplote 120 °C, ak sa v ňom tlak zvýši takmer na dvojnásobok

$$\ln p_2 = \ln p_1 - \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln p_2 = \ln 101325 - \frac{40599}{8,3145} \left(\frac{1}{393,15} - \frac{1}{373,15} \right) = 12,19177$$

$$p_2 = 197160,117 \text{ Pa}$$

Úloha 2

- a) Clapeyronova a Clausiova-Clapeyronova rovnica

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T\Delta V} \quad \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{TV_g} = \frac{p\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$$

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T\Delta V} = \frac{14400}{180 \cdot (14,5 - 0,115) \cdot 10^{-3}} = 5561,35 \text{ Pa K}^{-1}$$

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{p\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} = \frac{101325 \cdot 14400}{8,31451 \cdot 180^2} = 5416,23 \text{ Pa K}^{-1}$$

Relatívna chyba stanovenia smernice podľa Clausiovej-Clapeyronovej rovnice je

$$(5561,35 - 5416,23) / 5561,35 = 2,6093 \%$$

- b) pre tento výpočet použijeme Clapeyronovu a Clausiovu-Clapeyronovu rovnicu v integrovanom tvare. Z Clapeyronovej rovnice

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (p_2 - p_1) \frac{\Delta_{\text{vap}}V}{\Delta_{\text{vap}}H}$$

dostaneme

$$\ln T_2 = \ln T_1 + (p_2 - p_1) \frac{\Delta_{\text{vap}}V}{\Delta_{\text{vap}}H} = \ln 180 + (90000 - 101325) \frac{(14500 - 115) \cdot 10^{-6}}{14400}$$

$$\ln T_2 = 5,1929569 - 0,0113132 = 5,1816437 \quad \text{a} \quad T_2 = 177,975 \text{ K}$$

Použitím Clausiovej-Clapeyronovej rovnice $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ dostaneme

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}H} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_2} &= \frac{1}{180} - \frac{8,3145}{14400} \ln \frac{90000}{101325} = (5,555556 + 0,068435) \cdot 10^{-3} = \\ &= 5,623991 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

$$T_2 = 177,8097 \text{ K}$$

Relatívna chyba stanovenia teploty podľa Clausiovej-Clapeyronovej rovnice je

$$(177,975 - 177,8097) / 177,975 = 0,00093 = 0,093 \%$$

Úloha 3

Na spodku ortuťového stĺpca s výškou 10 m bude tlak

$$p = h \rho g = 10 \cdot 13600 \cdot 9,80665 = 1\,333\,704,4 \text{ Pa}$$

Vypočítať teda máme (pomocou Clapeyronovej rovnice) teplotu tuhnutia zodpovedajúcu tomuto tlaku

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{\Delta_{\text{fus}} V} (\ln T_2 - \ln T_1)$$

$$\ln T_2 = \ln T_1 + (p_2 - p_1) \frac{\Delta_{\text{fus}} V}{\Delta_{\text{fus}} H}$$

$$\ln T_2 = \ln 234,3 + (1333704,4 - 101325) \frac{0,517 \cdot 10^{-6}}{2292}$$

$$\ln T_2 = 5,4566023 + 2,77984 \cdot 10^{-4} = 5,4568803$$

$$T_2 = 234,36 \text{ K}$$

Úloha 4

Krivky závislosti tlakov nasýtených pár nad tuhú a kvapalnou látkou sa spájajú v trojitom bode. Tu sa teda $p(l) = p(g)$, odkiaľ môžeme vypočítať teplotu trojitého bodu

$$27,93226 - \frac{3754,826}{T} = 24,29453 - \frac{3044,156}{T}$$

$$3,63773 = \frac{710,67}{T} \quad T = 195,361 \text{ K}$$

Tlak vypočítame po dosadení do jednej z rovníc pre závislosť tlaku nasýtených pár od teploty

$$\ln p = 27,93226 - \frac{3754,826}{T} = 27,93226 - \frac{3754,826}{195,361} = 8,7165516$$

$$\ln p = 24,29453 - \frac{3044,156}{T} = 24,29453 - \frac{3044,156}{195,361} = 8,7123207$$

Odkiaľ $p = 6103,0968$ Pa resp. $p = 6077,3298$ Pa, t. j. tlak trojitého bodu amoniaku je približne 6,09 kPa.

Entalpiu topenia amoniaku vypočítame ako rozdiel entalpie sublimácie a výparnej entalpie amoniaku, ktoré môžeme vypočítať zo závislosti tlakov nasýtených pár nad tuhým a nad kvapalným amoniakom. Je to preto, že topenie amoniaku dostaneme ako rozdiel sublimácie a vyparovania



Sublimačnú a výparnú entalpiu vypočítame z rovníc závislosti tlakov nasýtených pár od teploty. Ak si uvedomíme, že Clausiova-Clapeyronova rovnica v integrovanej forme má tvar priamky

$$\ln p = J - \Delta_{\text{trs}}H/RT \quad y = a + bx \quad \text{so smernicou}$$

$$b = -\Delta_{\text{trs}}H/R, \quad \text{entalpie môžeme vypočítať zo smernice daných závislostí}$$

$$\Delta_{\text{trs}}H = -bR$$

K tomuto výsledku sa dostaneme aj pri postupe výpočtu entalpií sublimácie, resp. vyparovania z diferenciálneho tvaru Clausiovej-Clapeyronovej rovnice

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{RT^2}, \quad \text{odkiaľ}$$

$$\Delta_{\text{trs}}H = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = RT^2 \left(-b/T^2 \right) = -bR$$

$$\Delta_{\text{sub}}H = -bR = 3754,826 \cdot 8,3145 = 31220,74 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = -bR = 3044,156 \cdot 8,3145 = 25310,67 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{fus}}H = \Delta_{\text{sub}}H - \Delta_{\text{vap}}H = 5910,0745 \text{ J mol}^{-1}$$

Úloha 5

Máme vypočítať tlak nasýtených pár freónu-12 pri teplote 40 °C, pričom poznáme tento tlak pri teplote – 29,2 °C. Vychádzame z Clausiovej-Clapeyronovej rovnice

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln p_2 = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln p_1$$

$$\ln p_2 = \frac{20250}{8,3145} \left(\frac{1}{243,95} - \frac{1}{313,15} \right) + \ln 101325$$

$$\ln p_2 = 2,206181 + 11,526088 = 13,732269$$

$$p_2 = 920129,22 \text{ Pa}$$

Úloha 6

1. Ak má kvapalina pri teplote 75 °C tlak nasýtených pár 115 kPa, táto látka je pri tejto teplote pri normálnom tlaku (t. j. 101325 Pa) plynná, (jej normálna teplota varu je pod 75 °C).
2. Poznáme teplotu varu pri tlaku 101,32 kPa (78,4 °C = 351,55 K) a molárnu výparnú entalpiu $\Delta_{vap}H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 39,39 \text{ kJ mol}^{-1}$. Teplotu varu etanolu pri tlaku 34,66 kPa vypočítame použitím Clausiovej-Clapeyronovej rovnice

$$\ln(p_2/p_1) = (\Delta_{vap}H^\circ/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$1/T_2 = 1/T_1 - R \ln(p_2/p_1) / \Delta_{vap}H^\circ =$$

$$= 1/351,55 - 8,314 \cdot \ln(34,66/101,32) / 39390 = 0,0030709 \text{ K}^{-1}$$

$$T_2 = 325,63 \text{ K} = 52,48 \text{ °C}$$

Úloha 7

Rovnováhu kvapalina – tuhá látka jednozložkovej sústavy riešime pomocou Clapeyronovej rovnice

$$p_2 - p_1 = (\ln T_2 - \ln T_1) \Delta_{fus}H / \Delta_{fus}V = (\ln T_2 - \ln T_1) \Delta_{fus}h M / (\Delta_{fus}V M)$$

Z nej máme vypočítať teplotu topenia ľadu pri tlaku 40 MPa, pričom vieme, že pri tlaku 101,325 kPa sa ľad topí pri teplote 273,15 K

$$\begin{aligned}\ln T_2 &= \ln T_1 + \frac{v(l) - v(s)}{\Delta_{\text{fus}} h} (p_2 - p_1) = \ln T_1 + \frac{\frac{1}{\rho(l)} - \frac{1}{\rho(s)}}{\Delta_{\text{fus}} h} (p_2 - p_1) = \\ &= \ln 273,15 + \frac{\frac{1}{999,8} - \frac{1}{917}}{333,5 \cdot 10^3} \cdot (40 - 0,101325) \cdot 10^6 = \\ &= 5,61002 - 1,0804 \cdot 10^{-2} = 5,5992\end{aligned}$$

$$T = 270,215 \text{ K} = -2,935 \text{ }^\circ\text{C}$$

Úloha 8

Rovnováhu kvapalina – para jednozložkovej sústavy riešime pomocou Clausiovej–Clapeyronovej rovnice

$$\ln p_2 - \ln p_1 = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Pri dosadzovaní musíme dať pozor na jednotky – tlaky dosadzovať v Pascaloch a teplotu v Kelvinoch. Výparná entalpia ortute má hodnotu

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{vap}} H &= -R \ln \frac{p_2}{p_1} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^{-1} = \\ &= -8,3145 \cdot \frac{\ln \frac{32904}{36,384}}{\frac{1}{573,15} - \frac{1}{373,15}} = 60524 \cong 60,5 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Úloha 9

Dosadením do empirickej rovnice si vypočítame tlaky nasýtených pár metánu pre 20 a 40 °C $\log(p/\text{mmHg}) = 7,8465 - 1465,2/(t + 230)$

$$\text{pre } 20 \text{ }^\circ\text{C} \quad \log(p/\text{mmHg}) = 1,9857 \quad p_1 = 96,760920 \text{ mm Hg}$$

$$\text{pre } 40 \text{ }^\circ\text{C} \quad \log(p/\text{mmHg}) = 2,41983 \quad p_2 = 262,92587 \text{ mm Hg}$$

Hodnoty tlaku a teploty prepočítame na základné jednotky

$$p_1 = 12900,166 \text{ Pa}, T_1 = 293,15 \text{ K}$$

$$p_2 = 35053,277 \text{ Pa}, T_2 = 313,15 \text{ K}$$

a) Výpočet pomocou Clausiovej-Clapeyronovej rovnice

$$\ln p_2 - \ln p_1 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta_{\text{vap}} H = \frac{R \ln \frac{p_2}{p_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,3145 \cdot \ln \frac{35053,277}{12900,166}}{\frac{1}{293,15} - \frac{1}{313,15}} = 38149,408 \text{ J mol}^{-1}$$

b) Výpočet pomocou Clapeyronovej rovnice

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{\Delta_{\text{vap}} V} (\ln T_2 - \ln T_1)$$

$$\Delta_{\text{vap}} H = \frac{\Delta_{\text{vap}} V (p_2 - p_1)}{\ln T_2 - \ln T_1} = \frac{M (v(\text{g}) - v(\text{l})) (p_2 - p_1)}{\ln T_2 - \ln T_1} =$$

$$= \frac{M \left(\frac{1}{\rho(\text{g})} - \frac{1}{\rho(\text{l})} \right) (p_2 - p_1)}{\ln T_2 - \ln T_1} =$$

$$= \frac{32,04 \cdot 10^{-3} \left(\frac{1}{0,2722} - \frac{1}{782,5} \right) (35053,277 - 12900,166)}{\ln 313,15 - \ln 293,15} =$$

$$= 39496,442 \approx 39,50 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Vo výpočte je zmena molárneho objemu pri vyparovaní vyjadrená cez hustoty oboch fáz

$$\Delta_{\text{vap}} V = M \Delta_{\text{vap}} v = M [v(\text{g}) - v(\text{l})] = M [1/\rho(\text{g}) - 1/\rho(\text{l})]$$

Úloha 10

Atmosférický tlak v nadmorskej výške 2 500 m vypočítame dosadením do vzťahu

$$p = p_0 e^{-Mgh/(RT)}$$

Strednú molárnu hmotnosť vzduchu vypočítame z jeho zloženia:

$$M = x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3 = 0,78 \cdot 28,01 + 0,21 \cdot 32,00 + 0,01 \cdot 39,95 =$$

$$= 28,967 \text{ g mol}^{-1} = 0,028967 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$p = p_0 e^{-Mgh/(RT)} = 101325 e^{-0,028967 \cdot 9,81 \cdot 2500 / (8,3145 \cdot 273,15)} = 74 108,3 \text{ Pa}$$

Pri výpočte budeme vychádzať z integrovaného tvaru Clausiovej-Clapeyronovej rovnice

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ktorú si upravíme na výpočet teploty varu v horách

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}H} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{373,15} - \frac{8,3145}{2253,18,02} \ln \frac{74108,3}{101325} = 2,7439 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$T_2 = 364,44 \text{ K} = 91,29 \text{ }^\circ\text{C}$$

(Molárnu výparnú entalpiu sme dosadili pomocou zadanej hmotnostnej výparnej entalpie $\Delta_{\text{vap}}h$ a molárnej hmotnosti vody: $\Delta_{\text{vap}}H = \Delta_{\text{vap}}h M$)

Teplotnú závislosť rýchlostnej konštanty opisuje Arrheniova rovnica, na výpočet rýchlostnej konštanty ju použijeme v tvare

$$\ln k = \ln A - E_a / (RT)$$

Odčítaním pre dve teploty dostaneme

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{50000}{8,3145} \left(\frac{1}{373,15} - \frac{1}{364,44} \right) = -3,8516 \cdot 10^{-1}$$

odtiaľ $k_2 = 0,68034 k_1$

Keďže rýchlostná rovnica pre reakciu 1. poriadku sa dá napísať v tvare $k t = -\ln(1 - \alpha_A)$, resp. pre reakciu 2. poriadku $k t = \alpha_A / [c_{0A}(1 - \alpha_A)]$, pre oba typy reakcií pre určitý stupeň premeny α_A (a pre konštantnú počiatočnú koncentráciu c_{0A}) je súčin $k t$ konštantný.

Preto $k_2/k_1 = t_1/t_2 (= 0,68034)$.

Aby bolo jedlo rovnako uvarené, doba varenia sa teda predĺži

$$t_2 = t_1 / 0,68034 = 1,46985 t_1 \approx 1,47 t_1 \quad \text{takmer o polovicu.}$$

Úloha 11

Pri výpočte budeme vychádzať z integrovaného tvaru Clausiovej-Clapeyronovej rovnice:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ktorú si upravíme na výpočet teploty varu v tlakovom hrnci

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}H} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{373,15} - \frac{8,3145}{40600} \ln \frac{202650}{101325} = 2,5379 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$T_2 = 394,02 \text{ K} = 120,87 \text{ }^\circ\text{C}$$

Teplotnú závislosť rýchlostnej konštanty opisuje Arrheniova rovnica, na výpočet rýchlostnej konštanty ju použijeme v tvare

$$\ln k = \ln A - E_a / (RT)$$

Odčítaním pre dve teploty dostaneme

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{50000}{8,3145} \left(\frac{1}{373,15} - \frac{1}{394,02} \right) = 0,85360$$

odtiaľ $k_2 = 2,348 k_1$

a teda $t_2 = t_1 / 2,348 = 0,4259 t_1$

t. j. doba varenia sa môže skrátiť na 42,6 % pôvodnej.

Úloha 12

Pri výpočte tlaku budeme vychádzať z integrovaného tvaru Clausiovej-Clapeyronovej rovnice

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln p_2 = \ln p_1 + \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln 101325 + \frac{29650}{8,3145} \left(\frac{1}{573,15} - \frac{1}{353,15} \right)$$

$$\ln p_2 = 7,6501 \quad p_2 = 2100,83 \text{ Pa}$$

Ak by sme látku destilovali v molekulovej odparke pri tlaku 100 Pa, destilovala by už pri teplote

$$\frac{1}{T_3} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}} H} \ln \frac{p_3}{p_1} = \frac{1}{573,15} - \frac{8,3145}{29650} \ln \frac{100}{101325} = 3,6855 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$T_3 = 271,33 \text{ K} = -1,82 \text{ °C}$$

Úloha 13

Atmosférický tlak v nadmorskej výške 6 500 m vypočítame dosadením do vzťahu

$$p = p_0 e^{-\rho_0 g h / p_0}$$

$$p = 101325 e^{-1,293,9,81.6500/101325} = 44908,777 \text{ Pa}$$

Pri výpočte budeme vychádzať z integrovaného tvaru Clausiovej-Clapeyronovej rovnice

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ktorú si upravíme na výpočet teploty varu v horách

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}hM} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{373,15} - \frac{8,3145}{2253,18,02} \ln \frac{44908,777}{101325} = 2,8465 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$T_2 = 351,305 \text{ K} = 78,155 \text{ }^\circ\text{C}$$

Ak v horách použijeme tlakový hrniec, tlak v ňom dosiahne hodnotu

$$p_3 = 101325 + 44908,777 = 146233,777 \text{ Pa}$$

$$\frac{1}{T_3} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}hM} \ln \frac{p_3}{p_1} = \frac{1}{373,15} - \frac{8,3145}{2253,18,02} \ln \frac{146233,777}{101325} = 2,6047 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

alebo

$$\frac{1}{T_3} = \frac{1}{T_2} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}hM} \ln \frac{p_3}{p_2} = \frac{1}{351,305} - \frac{8,3145}{2253,18,02} \ln \frac{146233,777}{44908,777} = 2,6047 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

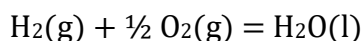
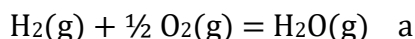
$$T_3 = 383,91 \text{ K} = 110,76 \text{ }^\circ\text{C}$$

Úloha 14

1. V banke sa ustáli rovnováha medzi kvapalnou vodou a vodnou parou. Tlak v banke sa teda bude rovnať tlaku nasýtenej pary vody pri 25 °C. Tento tlak vypočítame pomocou Clausiovej-Clapeyronovej rovnice

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Výparnú entalpiu vody dostaneme ako rozdiel štandardných tvorných entalpií plynnej a kvapalnej vody – pretože rovnica $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ je rozdielom rovníc reakcií



$$\Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

$$\Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O}) = -241,82 \text{ kJ mol}^{-1} - (-285,83 \text{ kJ mol}^{-1}) = 44,01 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln p_2 = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \ln p_1$$

$$\ln p_2 = -\frac{44010}{8,3145} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{373,15} \right) + \ln 101325$$

$$\ln p_2 = -3,568274 + 11,526088 = 7,957814$$

$$p_2 = 2857,8193 \text{ Pa} \approx 2,858 \text{ kPa}$$

2. Pri teplote 100 °C sa v banke ustáli rovnováha medzi kvapalinou a parou pri tlaku 101 325 Pa.

3. Látkové množstvo vody v banke je

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{100}{18,02} = 5,55 \text{ mol}$$

z toho je v plynnej fáze (objem banky je zmenšený o objem kvapalnej vody, ktorý odhadneme na 0,1 l, čo zodpovedá vloženým 100 g vody, takže $V = 1,9 \text{ l}$)

$$n_{\text{H}_2\text{O,g}} = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 0,0019}{8,3145 \cdot 373,15} = 0,06205 \text{ mol}$$

V kvapalnej fáze zostane

$$n_{\text{H}_2\text{O,l}} = n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2\text{O,g}} = 5,55 \text{ mol} - 0,062 \text{ mol} = 5,488 \text{ mol}, \text{ čo je}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O,l}} = n_{\text{H}_2\text{O,l}} M_{\text{H}_2\text{O}} = 5,488 \text{ mol} \cdot 18,02 \text{ g mol}^{-1} = 98,89 \text{ g}$$

(Ak sa počíta s objemom pary rovným celému objemu banky (2 litre), vyjde 0,0653 mol pary a 98,83 g kvapalnej vody.)

Úloha 15

V tlakovom hrnci sa ustáli rovnováha medzi kvapalnou vodou a vodnou parou. Rovnovážny tlak, t. j. tlak nasýtenej pary vody pri teplote 120,4 °C vypočítame z Clausiovej-Clapeyronovej rovnice

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln p_2 = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \ln p_1$$

$$\ln p_2 = -\frac{44016}{8,3145} \left(\frac{1}{393,55} - \frac{1}{373,15} \right) + \ln 101325$$

$$\ln p_2 = 0,735396 + 11,526088 = 12,261484$$

$$p_2 = 211395 \text{ Pa} \approx 211,4 \text{ kPa}$$

Úloha 16

1. Tlak CO₂ v nádobe pri 100 °C vypočítame zo stavovej rovnice

$$p = \frac{mRT}{MV} = \frac{2,5 \cdot 8,3145 \cdot 373,15}{44,01 \cdot 0,001} = 176241,5 \text{ Pa}$$

2. CO₂ sa zahrieval v oceleovej nádobe, t. j. v konštantnom objeme. Pre izochorický dej je dodané teplo rovné zmene vnútornej energie

$$q = \Delta U = n C_{Vm} \Delta T = \frac{m}{M} (C_{pm} - R)(T_2 - T_1)$$

$$q = \frac{2,5}{44,01} (37,11 - 8,3145)(373,15 - 273,15) = 163,57 \text{ J}$$

3. $\Delta U = 163,57 \text{ J}$

$$\Delta H = n C_{pm} \Delta T = \frac{m}{M} C_{pm} (T_2 - T_1) = \frac{2,5}{44,01} 37,11 (373,15 - 273,15)$$

$$\Delta H = 210,80 \text{ J}$$

Úloha 17

Zo zadania poznáme dva body na krivke závislosti tlaku nasýtenej pary od teploty. Máme vypočítať hodnotu tlaku nasýtenej pary pri tretej teplote. Vychádzame z Clausiovej-Clapeyronovej rovnice

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

z ktorej najprv vypočítame molárnu výparnú entalpiu octanu etylového

$$\Delta_{\text{vap}}H = -R \ln \frac{p_2}{p_1} \left/ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right. = -8,3145 \cdot \ln \frac{145,63}{26,66} \left/ \left(\frac{1}{358,75} - \frac{1}{314,55} \right) \right.$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = 36042 \text{ J mol}^{-1}$$

Následne použijeme jeden zo známych bodov a vypočítame tlak nasýtenej pary pri teplote 75,0 °C

$$\ln p_2 = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \ln p_1$$

$$\ln p_2 = -\frac{36042}{8,3145} \left(\frac{1}{348,15} - \frac{1}{358,75} \right) + \ln 145630$$

$$\ln p_2 = -0,367892 + 11,888824 = 11,520932$$

$$p_2 = 100803,9 \text{ Pa} = 100,8 \text{ kPa}$$

Tlak nasýtenej pary octanu etylového je pri 75 °C tesne pod hodnotou 101,325 kPa. Je teda ešte kvapalný, ale už veľmi blízko svojej teploty varu. Normálna teplota varu octanu etylového je vyššia ako 75,0 °C.

Úloha 18

Z Clausiovej-Clapeyronovej rovnice

$$\ln p_2 - \ln p_1 = (\Delta_{\text{vap}}H^\circ/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2) \quad \text{máme vypočítať teplotu } T_2$$

$$1/T_2 = 1/T_1 - R \ln(p_2/p_1) / \Delta_{\text{vap}}H^\circ =$$

$$= 1/329,25 - 8,3145 \ln(60000/101325) / (509,1 \cdot 10^3 \cdot 58,08 \cdot 10^{-3}) =$$

$$= 3,0381 \cdot 10^{-3} + 1,4734 \cdot 10^{-4} = 3,1845 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad \text{odtiaľ}$$

$$T_1 = 314,02 \text{ K} = 40,87 \text{ °C}$$

Úloha 19

Pre určenie sublimačnej entalpie je nutné najskôr vypočítať rovnovážny tlak vodných pár nad povrchom ľadu pre dve rôzne teploty. Tieto tlaky sa určia zo stavovej rovnice ideálneho plynu

$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V}$$

Pri teplote plynu 263,15 K sa v nádobe nachádza v parách 0,118 8 mol vody, takže tlak jej nasýtených pár je

$$p_1 = \frac{n_1RT_1}{V} = \frac{0,1188 \cdot 8,314 \cdot 263,15}{1} = 259,9 \text{ Pa}$$

pri 271,15 K to je 0,2295 mol pár, takže tento tlak sa rovná

$$p_2 = \frac{n_2RT_2}{V} = \frac{0,2295 \cdot 8,314 \cdot 263,15}{1} = 502,1 \text{ Pa}$$

Teraz už môžeme pristúpiť k výpočtu sublimačnej entalpie z Clausiovej-Clapeyronovej rovnice

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta_{\text{sub}} H = \frac{R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{502,1}{259,9}}{\frac{1}{263,15} - \frac{1}{271,15}} = 48\,830 \text{ J mol}^{-1} = 48,83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Sublimačná entalpia ľadu má hodnotu 48,83 kJ mol⁻¹.

Úloha 20

- Na výpočet molárnej výparnej entalpie benzénu použijeme Clausius-Clapeyronovu rovnicu, v ktorej poznáme dve dvojice hodnôt tlaku nasýtenej pary a teploty.

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta_{\text{vap}} H = -R \ln \frac{p_2}{p_1} / \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta_{\text{vap}} H = \frac{-8,3145 \ln \frac{101325}{53329}}{\left(\frac{1}{353,25} - \frac{1}{333,75} \right)} = 32265,654 \text{ J mol}^{-1}$$

Výparná entalpia benzénu má hodnotu 32,266 kJ mol⁻¹

- Z Clausius-Clapeyronovej rovnice vypočítame tlak nasýtenej pary benzénu pri teplote 300 K

$$\ln p_2 = \ln 101325 - \frac{32265,654}{8,3145} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{353,25} \right) = 9,57615$$

$$p_2 = 14416,83 \text{ Pa}$$

- Do 10 litrovej banky sa pri teplote 300 K a pri tlaku 14416,83 Pa zmestí

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{14416,83 \cdot 0,010}{8,3145 \cdot 300} = 0,057798 \text{ mol ideálne sa správajúceho benzénu}$$

Ďalší benzén bol v banke v kvapalnej fáze. Pri odsávaní sa tlak jeho vyparovaním udržiaval na hodnote 14,4 kPa. Odsali sme

$$\Delta n = n_0 - n = \frac{m}{M} - n = \frac{10,00}{78,11} - 0,057798 = 0,0702266 \text{ mol}$$

$$\Delta m = \Delta n M = 0,0702266 \cdot 78,11 = 5,4854 \text{ g benzénu}$$

Úloha 21

1. Máme vypočítať tlak, pri ktorom daná látka vrie už pri 80 °C (ak jej teplota varu pri tlaku 101 325 Pa je 200 °C):

$$\ln p_2 = \ln p_1 - \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln p_2 = \ln 101325 - \frac{32650}{8,3145} \left(\frac{1}{353,15} - \frac{1}{473,15} \right) = 8,70595$$

$$p_2 = 6038,7435 \text{ Pa} \cong 6,039 \text{ kPa}$$

2. Teplota varu uvedenej látky pri tlaku 1 kPa je

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}H} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{473,15} - \frac{8,3145}{32650} \ln \frac{1000}{101325} = 0,0032896$$

$$T_2 = 303,99 \text{ K} = 30,84 \text{ °C}$$

3. Na sporáku v miestnosti s teplotou 25 °C stáli dve kadičky, naplnené kvapalinami A, resp. B, ktorých tlaky nasýtených pár pri teplote 88 °C sú 127,65 kPa, resp. 50,59 kPa. Keď sme kvapaliny zohrievali, postupne sa zvyšoval tlak ich nasýtených pár. V okamihu, keď dosiahol hodnotu atmosférického tlaku v miestnosti (100 kPa), kvapalina začala vrieť – a z kadičky sa po chvíli celá odparila. Potom mohla teplota prázdnej kadičky stúpať ďalej na 88 °C. Toto sa stalo v kadičke, kde bola kvapalina A.

Kvapalina B má pri teplote 88 °C ešte nižší tlak nasýtenej pary ako 100 kPa a preto ešte nevrie (len sa odparuje z povrchu).

Úloha 22

1. Na stole v miestnosti pri teplote 25 °C sú dve uzavreté nádoby s etanolom.

V oboch nádobách je rovnaký tlak, pretože tlak nasýtenej pary závisí len od teploty.

2. V laboratóriu v dvoch otvorených nádobách vrú voda resp. etanol. Čo sa dá povedať o tlakoch ich nasýtených pár v okamihu varu?

c) Oba tlaky sú rovnaké.

Pri teplote varu je tlak nasýtenej pary látky rovný atmosférickému tlaku. Obe kvapaliny vrú, takže tlaky ich nasýtených pár sú rovnaké.

3. 100 ml vody pri 25 °C a 100 ml etanolu pri 25 °C sme zohrievali rovnakou rýchlosťou za rovnakých podmienok. Po troch minútach bola teplota etanolu 50 °C. Teplota vody

o dve minúty neskôr bola 50 °C. Ktorá kvapalina prijała pri zohriatí na 50 °C viac tepla?

a) Voda

4. Aký máte dôvod pre svoju odpoveď na otázku 2.3?

b) Vode trvá dlhšie, kým zmení svoju teplotu, než etanolu.

(Aj niektoré iné výroky sú čiastočne alebo úplne pravdivé, nezdôvodňujú však predchádzajúcu odpoveď).

5. Pri výpočte využijeme Clausius-Clapeyronovu rovnicu:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Molárna výparná entalpia vody má hodnotu

$$\Delta_{\text{vap}}H = M\Delta_{\text{vap}}h = 18,02 \text{ g mol}^{-1} \cdot 2,253 \text{ kJ g}^{-1} = 40,599 \text{ kJ mol}^{-1}$$

a) Tlak nasýtenej pary vody pri teplote 60 °C je

$$\ln p_2 = \ln p_1 - \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln p_2 = \ln 101325 - \frac{40599}{8,3145} \left(\frac{1}{333,15} - \frac{1}{373,15} \right) = 9,954945$$

$$p_2 = 21056,08 \text{ Pa}$$

b) Teplota varu vody pri tlaku 60 kPa je

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}H} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{373,15} - \frac{8,3145}{40599} \ln \frac{60000}{101325} = 0,0027872$$

$$T_2 = 358,783 \text{ K} = 85,633 \text{ °C}$$

Fázové rovnováhy v roztoku

Úloha 1

V uzavretej sústave obsahujúcej kvapalnú a parnú fázu sa po určitej dobe ustáli rovnováha. Paru, ktorá je v rovnováhe s kvapalinou, nazývame nasýtená para. (Závislosť jej tlaku od teploty opisuje Clausiova-Clapeyronova rovnica.) Keď kvapalinu zohrievame v otvorenej nádobe, kvapalina začne vriieť pri tej teplote, keď sa tlak jej nasýtenej pary vyrovná okolitému tlaku.

Keď zohrievame dve kvapaliny, skôr (t. j. pri nižšej teplote) začne vriieť tá, ktorá má pri rovnakej teplote tlak nasýtenej pary vyšší. Keď varíme roztok dvoch kvapalín, parná fáza bude bohatšia na takúto prchavejšiu zložku.

Pri štúdiu rovnováhy v dvojfázových dvojzložkových sústavách využívame Raoultov zákon.

Zistite, aké bude (v hmotnostných zlomkoch) zloženie nasýtenej pary nad kvapalným roztokom etanolu a metanolu, ktorý je pri 20 °C a obsahuje 40,0 % (mól.) prchavejšieho alkoholu. Roztok etanolu (A) a metanolu (B) môžeme považovať za ideálny a parnú fázu za ideálny plyn. Tlaky nasýtenej pary čistých látok pri 20 °C majú hodnoty $p_A^* = 5,866$ kPa, $p_B^* = 12,97$ kPa, ich molárne hmotnosti majú hodnoty $M_A = 46,07$ g mol⁻¹, $M_B = 32,04$ g mol⁻¹.

Úloha 2

1. Metylbenzén (toluén) a 1,2-dimetylbenzén (o-xylén) vytvárajú ideálny roztok. Vypočítajte koncentráciu látkového množstva, hmotnostnú koncentráciu, hmotnostný a mólový zlomok toluénu v roztoku, ktorý vznikol pri 20 °C zmiešaním 100 ml toluénu (s hustotou 867 kg m⁻³) so 100 ml o-xylénu (s hustotou 881,2 kg m⁻³). [$M_T = 92,14$ g mol⁻¹, $M_X = 106,17$ g mol⁻¹]
2. Uvedený roztok sme dali do jednolitrovej banky, odsali sme z nej vzduch, zohriali sme ju na 60 °C a počkali sme, kým sa ustáli rovnováha pri tlaku 12,000 kPa. Vypočítajte zloženie roztoku aj pary nad týmto roztokom toluénu a o-xylénu. Pri 60 °C je tlak nasýtených pár toluénu 18,598 kPa a o-xylénu 6,986 kPa.
3. Vypočítajte, koľko percent z celkového látkového množstva toluénu je v parnej fáze.

Úloha 3

Tlak nasýtenej pary benzénu pri teplote 60,6 °C je 53,329 kPa. V prítomnosti 19 g neprchavej organickej látky v 500 g benzénu jeho tlak nasýtených pár klesol na 51,462 kPa. Vypočítajte molárnu hmotnosť tejto látky (molárna hmotnosť benzénu je 78,11 g mol⁻¹).

Úloha 4

Roztok dvoch kvapalín pri teplote 300 K obsahuje 50 g látky A ($M_A = 42,15$ g mol⁻¹) a 36 g látky B ($M_B = 67,05$ g mol⁻¹). Parciálny tlak zložky A pri uvedenej teplote má hodnotu

$p_A = 18,45$ kPa pri celkovom tlaku $p = 40,09$ kPa. Aké sú tlaky nasýtených pár čistých zložiek pri uvedenej teplote?

Úloha 5

Benzén a toluén tvoria takmer ideálne roztoky. Tlaky nasýtenej pary čistého benzénu a čistého toluénu pri 20 °C sú 9,8657 kPa a 2,933 kPa. Kvapalina vrie, ak sa zníži vonkajší tlak pod hodnotu tlaku nasýtenej pary. Vypočítajte tlak, pri ktorom pri 20 °C začína var roztoku, obsahujúceho 1 mól benzénu a 1 mól toluénu. Aké bude zloženie parnej fázy v mólových i hmotnostných zlomkoch oboch zložiek? ($M_B = 78,11$ g mol⁻¹, $M_T = 92,14$ g mol⁻¹)

Úloha 6

Pri teplote 90 °C je tlak nasýtenej pary toluénu 53,329 kPa a 1,2-dimetylbenzénu 19,998 kPa. Koľko gramov 1,2-dimetylbenzénu (o-xylénu) musíme pridať k 100 g toluénu, aby sme dostali roztok, ktorý vrie pri 90 °C pri tlaku 50,662 kPa? Aké je zloženie vznikajúcej pary? Zloženie pary uveďte v hmotnostných zlomkoch oboch zložiek. Molárne hmotnosti toluénu a o-xylénu sú $M_T = 92,14$ g mol⁻¹, $M_X = 106,17$ g mol⁻¹.

Úloha 7

Tlak nasýtenej pary čistého etanolu (A) pri teplote 20 °C je 5,866 kPa a čistého metanolu (B) 12,97 kPa. Vypočítajte v hmotnostných zlomkoch zloženie nasýtenej parnej fázy nad kvapalným roztokom etanolu a metanolu, ktorý je pri teplote 20 °C a obsahuje 50 % mólových etanolu. (Kvapalný roztok považujte za ideálny a parnú fázu za stavovoideálnu; $M_{EtOH} = 46,07$ g mol⁻¹, $M_{MeOH} = 32,04$ g mol⁻¹.)

Úloha 8

Pri teplote 300 K bol parciálny tlak rozpustenej látky nad roztokom $p_B = 166,1$ kPa, ak mal jej mólový zlomok hodnotu $x_B = 0,02$. Aký je parciálny tlak tejto látky nad roztokom s molalitou $b_B = 0,25$ mol kg⁻¹? Molárna hmotnosť rozpúšťadla je 74,1 g mol⁻¹.

Úloha 9

Pri teplote 60 °C je tlak nasýtených pár toluénu 18,598 kPa a o-xylénu 6,986 kPa. Vypočítajte celkový tlak pár a zloženie parnej fázy nad roztokom, ktorý obsahuje 70 hmotnostných percent prchavejšej zložky pri teplote 60 °C. ($M_{tol} = 92,0$ g mol⁻¹, $M_{xyl} = 106$ g mol⁻¹)

Úloha 10

Sústava chloroform (A) – acetón (B) obsahuje 45 % mólových chloroformu. Pri teplote 32,5 °C a tlaku 34,10 kPa je dvojfázová. Vypočítajte, koľko percent z celkového látkového množstva chloroformu, prítomného v uvažovanej sústave je v kvapalnej fáze. Predpokladajte, že parná fáza sa správa stavovo ideálne a kvapalnú fázu považujte za ideálny roztok. Tlaky nasýtených pár čistých zložiek pri teplote 35,2 °C majú hodnoty $p_A^* = 30,162$ kPa, $p_B^* = 37,929$ kPa.

Úloha 11

Tlak nasýtenej pary čistého etanolu (A) pri teplote 20 °C je 5,866 kPa a čistého metanolu (B) je 12,9 kPa. Vypočítajte zloženie (v hmotnostných zlomkoch) nasýtenej parnej fázy nad roztokom etanolu a metanolu, ktorý je pri teplote 20 °C a obsahuje 55 % mólových etanolu. Predpokladajte, že parná fáza sa správa stavovo ideálne a kvapalnú fázu považujte za ideálny roztok. Molárne hmotnosti majú hodnoty $M_A = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$, $M_B = 32,04 \text{ g mol}^{-1}$.

Úloha 12

Sústava benzén (A) – toluén (B) obsahuje 50 % mólových benzénu ($X_A = 0,50$) a pri teplote 96 °C a tlaku 101,325 kPa je dvojfázová. Koľko percent z celkového látkového množstva benzénu, prítomného v sústave je v kvapalnej fáze? Hodnota mólového zlomku benzénu v kvapalnej fáze je $x_A = 0,3765$, parciálny tlak benzénu má hodnotu $p_A = 60,428 \text{ kPa}$. Predpokladajte stavovo ideálne správanie parnej fázy. Ak sa aj kvapalná fáza správa ako ideálny roztok, aké sú hodnoty tlakov nasýtených pár čistých zložiek pri 96 °C? Znázornite izotermický fázový diagram sústavy benzén – toluén pri 96 °C.

Úloha 13

Pri teplote 25 °C je tlak nasýtenej pary čistej vody 3,167 kPa. Aký je tlak nasýtenej pary vody nad vodným roztokom glycerínu, ktorý je pri 25 °C a obsahuje 10,0 % hmotnostných glycerínu? $M_A = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$, $M_B = 92,09 \text{ g mol}^{-1}$.

Úloha 14

Tlak nasýtenej pary čistého benzénu pri teplote 100 °C je $p_A^* = 179,2 \text{ kPa}$ a čistého toluénu $p_B^* = 74,17 \text{ kPa}$. Ktorá z týchto látok je pri teplote 100 °C pri tlaku 101,325 kPa kvapalná?

Sústava, obsahujúca benzén a toluén, vrie pri teplote 100 °C pri tlaku 101,325 kPa. Zistite zloženie kvapalnej i parnej fázy tejto sústavy. Predpokladajte, že kvapalná fáza je ideálny roztok a parnú fázu považujte za ideálny plyn.

Úloha 15

Pri teplote 60 °C je tlak nasýtenej pary toluénu 18,598 kPa a o-xylénu 6,986 kPa. Vypočítajte celkový tlak pár a zloženie parnej fázy (v mólových zlomkoch) nad kvapalnou zmesou toluénu a o-xylénu, ktorá obsahuje 65 % hmotn. prchavejšej zložky. $M(\text{toluén}) = 92,14 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{xylén}) = 106,17 \text{ g mol}^{-1}$.

Úloha 16

Roztok dvoch kvapalín pri teplote 300 K obsahuje 55 g látky A ($M_A = 42,15 \text{ g mol}^{-1}$) a 40 g látky B ($M_B = 67,05 \text{ g mol}^{-1}$). Parciálny tlak zložky A pri uvedenej teplote má hodnotu $p_A = 18,45 \text{ kPa}$ pri celkovom tlaku $p = 40,09 \text{ kPa}$. Aké sú tlaky nasýtených pár čistých zložiek pri uvedenej teplote? Aké sú mólové zlomky oboch zložiek v roztoku?

Riešenie úloh**Úloha 1**

Tlak pary nad roztokom je súčtom parciálnych tlakov etanolu a metanolu. Parciálne tlaky vypočítame z tlakov nasýtenej pary čistých látok pomocou Raoltovho zákona:

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

Prchavejšou zložkou je metanol, teda v roztoku je $x_B = 0,40$ a

$$p = p_A + p_B = p_A^*x_A + p_B^*x_B = 5,866 \cdot 0,60 + 12,97 \cdot 0,40 = 8,7076 \text{ kPa}$$

V parnej fáze bude mólový zlomok metanolu

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^*x_B}{p} = \frac{12,97 \cdot 0,40}{8,7076} = 0,5958$$

a $y_A = 0,4042$

Podľa zadania treba vypočítať hmotnostný zlomok metanolu v parnej fáze

$$\begin{aligned} w_B &= \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{n_B M_B}{n_A M_A + n_B M_B} = \frac{y_B M_B}{y_A M_A + y_B M_B} = \\ &= \frac{0,5958 \cdot 32,04}{0,4042 \cdot 46,07 + 0,5958 \cdot 32,04} = 0,506 \end{aligned}$$

hmotnostný zlomok etanolu bude teda $w_A = 1 - w_B = 0,494$

Úloha 2

1. Hmotnosti toluénu a o-xylénu sú

$$m_T = V_T \rho_T = 0,100 \cdot 10^{-3} \cdot 867 = 0,0867 \text{ kg} = 86,7 \text{ g}$$

$$m_X = V_X \rho_X = 0,100 \cdot 10^{-3} \cdot 881,2 = 0,08812 \text{ kg} = 88,12 \text{ g}$$

Ich látkové množstvá sú

$$n_T = m_T / M_T = 86,7 / 92,14 = 0,941 \text{ mol}$$

$$n_X = m_X / M_X = 88,12 / 106,17 = 0,830 \text{ mol}$$

Toluén so xylénom vytvárajú ideálny roztok, takže jeho objem bude 200 cm^3 .

Koncentrácia látkového množstva toluénu je

$$c_T = \frac{n_T}{V} = \frac{0,941}{0,200} = 4,705 \text{ mol dm}^{-3}$$

Hmotnostná koncentrácia toluénu je

$$\rho_T = c_T M_T = 4,705 \cdot 92,14 = 433,519 \text{ g dm}^{-3}$$

Hmotnostný zlomok toluénu je

$$w_T = \frac{m_T}{m_T + m_X} = \frac{86,7}{86,7 + 88,12} = 0,496$$

Mólový zlomok toluénu je

$$x_T = \frac{n_T}{n_T + n_X} = \frac{0,941}{0,941 + 0,830} = 0,531$$

2. Mólový zlomok toluénu v sústave je $X_T = 0,531$. Z roztoku, ktorý mal na začiatku toto zloženie sa však odparilo viac toluénu ako xylénu, takže mólový zlomok toluénu v kvapaline bude menší a v parnej fáze bude väčší ako táto hodnota.

Tlak pár nad roztokom toluénu a o-xylénu pri 60 °C sa dá vyjadriť pomocou zloženia kvapaliny

$$p = p_T + p_X = p_T^* x_T + p_X^* x_X = p_T^* x_T + p_X^* (1 - x_T) = (p_T^* - p_X^*) x_T + p_X^*$$

Z tohto vzťahu vypočítame mólový zlomok toluénu v kvapaline

$$x_T = \frac{p - p_X^*}{p_T^* - p_X^*} = \frac{12,000 - 6,986}{18,598 - 6,986} = 0,4318$$

Zloženie parnej fázy je

$$y_T = \frac{p_T}{p} = \frac{p_T^* x_T}{p} = \frac{18,598 \cdot 0,4318}{12,000} = 0,6692$$

Pri tlaku 12 kPa (ktorý sme v sústave nastavili) sa mólový zlomok toluénu v kvapaline rovná 0,4318 a v pare 0,6692.

3. Máme vypočítať podiel toluénu v parnej fáze z celkového látkového množstva toluénu. „Pákové pravidlo“ nám umožní vypočítať podiel látkového množstva parnej fázy a celkového látkového množstva sústavy, t. j. $n(g)/n$. Čitateľa i menovateľa musíme ešte vynásobiť príslušným mólovým zlomkom toluénu

$$\frac{n_T(g)}{n_T} = \frac{n(g) y_T}{n X_T} = \frac{X_T - x_T y_T}{y_T - x_T X_T} = \frac{0,531 - 0,4318 \cdot 0,669}{0,669 - 0,4318 \cdot 0,531} = 0,527$$

V parnej fáze je 52,7 % zo všetkého toluénu.

Úloha 3

Vychádzame z Raoultovho zákona. Benzén je tu rozpúšťadlom, t. j. zložkou A

$$p_A = p_A^* x_A$$

Mólový zlomok benzénu v roztoku bude

$$x_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{51,462}{53,329} = 0,965$$

Molárnu hmotnosť rozpustenej látky vypočítame napr. úpravou vzťahu pre mólový zlomok

$$x_A = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} \quad \text{alebo napr. z podielu}$$

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{n_A M_A}{n_B M_B} = \frac{x_A M_A}{x_B M_B} \quad \text{odkiaľ}$$

$$M_B = M_A \frac{x_A m_B}{x_B m_A} = 78,11 \cdot \frac{0,965 \cdot 19}{0,035 \cdot 500} = 81,837 \text{ g mol}^{-1}$$

Úloha 4

Tlaky nasýtených pár čistých zložiek vypočítame pomocou Raoultovho zákona. Najprv potrebujeme vypočítať mólové zlomky zložiek zmesi

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} = \frac{\frac{50}{42,15}}{\frac{50}{42,15} + \frac{36}{67,05}} = 0,6884$$

$$x_B = 1 - x_A = 1 - 0,6884 = 0,3116$$

Parciálny tlak zložky B je $p_B = p - p_A = 40,09 - 18,45 = 21,64 \text{ kPa}$

Tlaky nasýtených pár čistých zložiek sú

$$p_A^* = \frac{p_A}{x_A} = \frac{18,45}{0,6884} = 26,801 \text{ kPa}$$

$$p_B^* = \frac{p_B}{x_B} = \frac{21,64}{0,3116} = 69,448 \text{ kPa}$$

Úloha 5

Zloženie roztoku, v ktorom je po jednom móle každej zložky, je $x_B = x_T = 0,5$.

Tlak pár nad roztokom je daný súčtom parciálnych tlakov oboch zložiek, za ktoré si dosadíme ich hodnoty dané Raoultovým zákonom

$$p = p_B + p_T = p_B^* x_B + p_T^* x_T = 9865,7 \cdot 0,5 + 2933 \cdot 0,5 = 6399,35 \text{ Pa}$$

zloženie parnej fázy je

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p} = \frac{9865,7 \cdot 0,5}{6399,35} = 0,771$$

$$y_T = 1 - y_B = 0,229$$

Nakoniec vypočítame hmotnostné zlomky zložiek v parnej fáze

$$w_B = \frac{m_B}{m_B + m_T} = \frac{n_B M_B}{n_B M_B + n_T M_T} = \frac{y_B M_B}{y_B M_B + y_T M_T}$$

$$w_B = \frac{0,771 \cdot 78,11}{0,771 \cdot 78,11 + 0,229 \cdot 92,14} = 0,741$$

$$w_T = 1 - w_B = 0,259$$

Úloha 6

Tlak pár nad roztokom toluénu a o-xylénu je daný súčtom parciálnych tlakov oboch zložiek, za ktoré si dosadíme ich hodnoty dané Raoultovým zákonom. To nám umožní vyjadriť a vypočítať mólový zlomok napr. toluénu v roztoku

$$p = p_T + p_X = p_T^* x_T + p_X^* x_X = p_T^* x_T + p_X^* (1 - x_T) = (p_T^* - p_X^*) x_T + p_X^*$$

$$x_T = \frac{p - p_X^*}{p_T^* - p_X^*} = \frac{50,662 - 19,998}{53,329 - 19,998} = 0,920$$

$$x_X = 1 - x_T = 0,080$$

Aby sme vypočítali hmotnosť xylénu v zmesi, musíme si mólový zlomok prepočítať na hmotnostný

$$w_X(l) = \frac{x_X M_X}{x_X M_X + x_T M_T} = \frac{0,080 \cdot 106,17}{0,080 \cdot 106,17 + 0,920 \cdot 92,14} = 0,091072$$

$$w_T(l) = 1 - w_X(l) = 0,908928$$

Hmotnosť zložky v zmesi je $m_i = w_i m$;

hmotnosť roztoku teda je $m = m_T / w_T = 100 / 0,908928 = 110,02 \text{ g}$

a o-xylénu je v tomto roztoku $m_X = w_X m = 0,091072 \cdot 110,02 = 10,02 \text{ g}$

(alebo $m_X = m - m_T = 110,02 - 100 = 10,02 \text{ g}$)

Zloženie parnej fázy je

$$y_T = \frac{p_T}{p} = \frac{p_T^* x_T}{p} = \frac{53,329 \cdot 0,920}{50,662} = 0,9684$$

$$y_X = 0,0316$$

Tieto mólové zlomky ešte máme prepočítať na hmotnostné

$$w_T(g) = \frac{y_T M_T}{y_T M_T + y_X M_X} = \frac{0,9684 \cdot 92,14}{0,9684 \cdot 92,14 + 0,0316 \cdot 106,17} = 0,9638$$

$$w_X(g) = 0,0362$$

Úloha 7

Mólový zlomok etanolu v parnej fáze y_A dostaneme spojením Daltonovho a Raoultovho zákona

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p_A^* x_A + p_B^* x_B} = \frac{5,866 \cdot 0,5}{5,866 \cdot 0,5 + 12,97 \cdot 0,5} = 0,3114$$

$$\text{Mólový zlomok metanolu } y_B = 1 - y_A = 1 - 0,3114 = 0,6886$$

Tento výsledok teraz prepočítame na hmotnostné zlomky

$$w_B = \frac{y_B M_B}{y_A M_A + y_B M_B} = \frac{0,6886 \cdot 32,04}{0,3114 \cdot 46,07 + 0,6886 \cdot 32,04} = 0,6060$$

$$w_A = 1 - w_B = 1 - 0,6060 = 0,3940$$

Úloha 8

Využijeme Raoultov zákon (rovnako môžeme pre rozpustenú látku, ak by to bol plyn, použiť aj Henryho zákon – vzťahy by boli rovnaké, len namiesto p_B^* by bolo H_B)

Molalitu si vyjadríme pomocou mólových zlomkov a parciálneho tlaku p_B

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{n_B}{n_A M_A} = \frac{x_B}{x_A M_A} = \frac{x_B}{(1 - x_B) M_A} = \frac{p_B / p_B^*}{(1 - p_B / p_B^*) M_A}$$

Do tohto vzťahu popri údajoch zo zadania dosadíme tlak nasýtených pár rozpustenej látky vypočítaný z pôvodných podmienok

$$p_B^* = p_B / x_B = 166,1 / 0,02 = 8305 \text{ kPa}$$

Jedinou neznámou potom ostane parciálny tlak rozpustenej látky pri molalite $b_B = 0,25 \text{ mol kg}^{-1}$. Po úpravách dostaneme

$$p_B = \frac{p_B^*}{1 + 1/b_B M_A} = \frac{8305}{1 + 1/(0,25 \cdot 74,1 \cdot 10^{-3})} = 151,05 \text{ kPa}$$

Úloha 9

Prchavejšou zložkou je zložka, ktorá má pri danej teplote vyšší tlak nasýtených pár, t. j. v našom prípade je to toluén.

V prvom rade si potrebujeme prepočítať hmotnostný zlomok w_A na mólový zlomok x_A

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} = \frac{\frac{w_A}{M_A}}{\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B}} = \frac{\frac{0,70}{92,0}}{\frac{0,70}{92,0} + \frac{0,30}{106}} = 0,7289$$

Celkový tlak dostaneme ako súčet parciálnych tlakov, ktoré vypočítame s použitím Raoultovho zákona

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B = 18,598 \cdot 0,7289 + 6,986 \cdot 0,2711 = 15,4498 \text{ kPa}$$

a mólový zlomok toluénu v parách dostaneme z podielu parciálneho a celkového tlaku

$$y_A = p_A/p = p_A^* x_A/p = 18,598 \cdot 0,7289/15,4498 = 0,8774$$

$$y_B = 1 - y_A = 0,1226$$

Úloha 10

Máme stanoviť podiel chloroformu v kvapalnej fáze $n_A(l)$ z celkového látkového množstva chloroformu n_A . Zloženie sústavy budeme vyjadrovať tromi druhmi mólových zlomkov: X_i v celej sústave, x_i v kvapalnej fáze a y_i v plynnej fáze.

Takto $\frac{n_{A(l)}}{n_A} = \frac{n(l) x_A}{n X_A}$. Podiel $\frac{n(l)}{n}$ dostaneme aplikáciou pákového pravidla

$$\frac{n(l)}{n} = \frac{X_A - y_A}{x_A - y_A}$$

Do tohto vzťahu potrebujeme dosadiť mólové zlomky chloroformu v plynnej a v kvapalnej fáze. x_A vypočítame zo vzťahu pre celkový tlak s použitím Raoultovho zákona

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B = (p_A^* - p_B^*) x_A + p_B^* \quad \text{Odtiaľ}$$

$$x_A = \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{34,10 - 37,929}{30,162 - 37,929} = 0,493$$

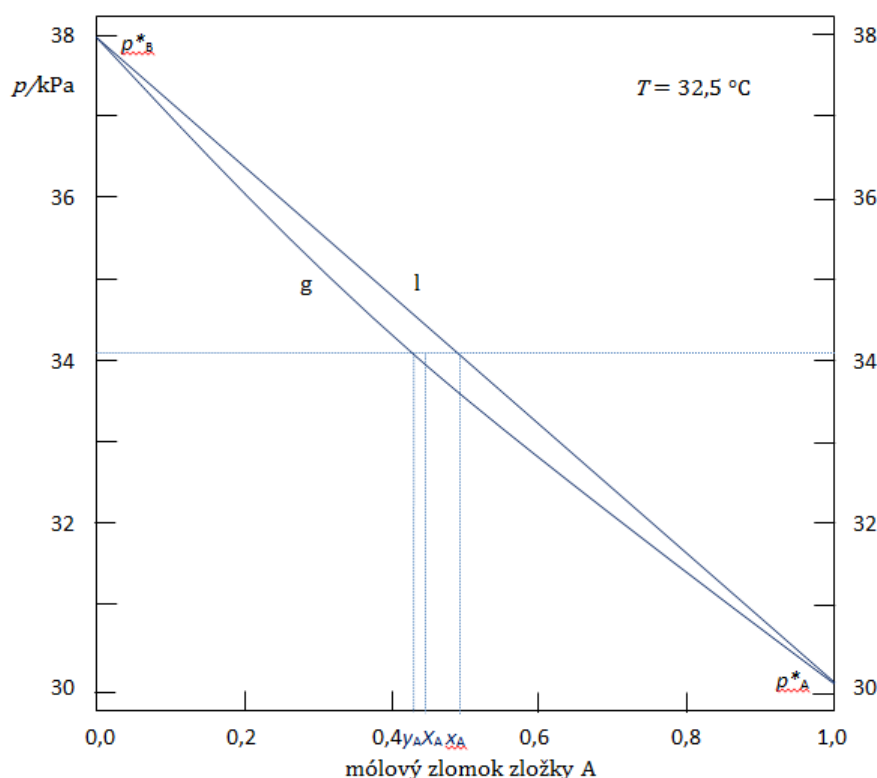
y_A dostaneme zo vzťahu

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{30,162 \cdot 0,493}{34,100} = 0,436$$

Potom

$$\frac{n_{A(l)}}{n_A} = \frac{n(l) x_A}{n X_A} = \frac{X_A - y_A}{x_A - y_A} \cdot \frac{x_A}{X_A} = \frac{0,45 - 0,436}{0,493 - 0,436} \cdot \frac{0,493}{0,45} = 0,269$$

V kvapalnej fáze bude 26,9 % z celkového množstva chloroformu prítomného v sústave.



Úloha 11

Zloženie parnej fázy nad roztokom etanolu a metanolu vypočítame najprv v mólových zlomkoch

$$y_A = p_A / p; \quad \text{celkový tlak vypočítame zo súčtu parciálnych tlakov (} x_B = 1 - x_A \text{)}$$

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B = 5,866 \cdot 0,55 + 12,9 \cdot 0,45 = 9,0313 \text{ kPa}$$

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{5,866 \cdot 0,55}{9,0313} = 0,35723$$

Hmotnostný zlomok etanolu bude

$$\begin{aligned} w_A &= \frac{m_A}{m_A + m_B} = \frac{n_A M_A}{n_A M_A + n_B M_B} = \frac{y_A M_A}{y_A M_A + y_B M_B} = \\ &= \frac{0,35723 \cdot 46,07}{0,35723 \cdot 46,07 + 0,64277 \cdot 32,04} = 0,444 \end{aligned}$$

$$w_B = 1 - w_A = 0,556$$

Úloha 12

Máme vypočítať podiel $n_A(l)/n_A$ pomocou pákového pravidla, do ktorého dosadíme mólové zlomky X_A , x_A a y_A . y_A vypočítame z podielu parciálneho a celkového tlaku

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{60,428}{101,325} = 0,5964$$

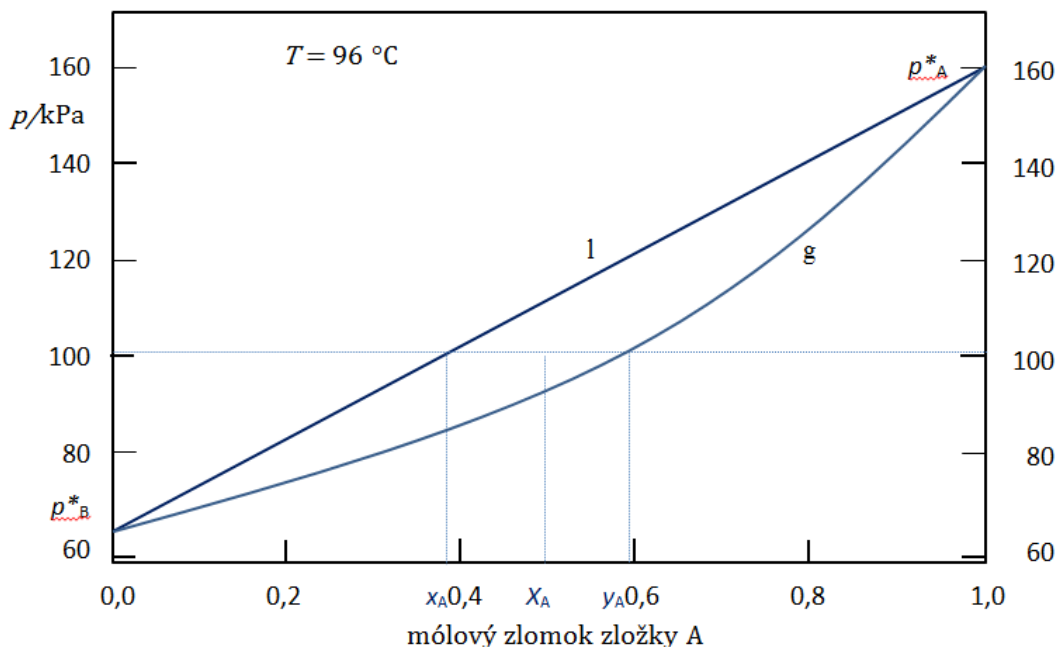
$$\frac{n_A(l)}{n_A} = \frac{n(l) x_A}{n X_A} = \frac{y_A - X_A x_A}{y_A - x_A X_A} = \frac{0,5964 - 0,50 \cdot 0,3765}{0,5964 - 0,3765 \cdot 0,50} = 0,32998 \cong 0,33$$

Tlaky nasýtených pár čistých zložiek vypočítame pomocou Raoultovho zákona

$$p_A^* = \frac{p_A}{x_A} = \frac{60,428}{0,3765} = 160,499 \text{ kPa}$$

$$p_B^* = \frac{p_B}{x_B} = \frac{p - p_A}{1 - x_A} = \frac{101,325 - 60,428}{1 - 0,3765} = 65,593 \text{ kPa}$$

Izotermický fázový diagram sústavy benzén - toluén pri 96 °C sa dá z poskytnutých údajov znázorniť takto



Úloha 13

(Parciálny) tlak nasýtenej pary vody nad roztokom glycerínu vo vode vypočítame zo známeho tlaku nasýtenej pary čistej vody pomocou Raoultovho zákona: $p_A = p_A^* x_A$.

Potrebuje preto vypočítať mólóv zlozok vody zo známeho hmotnostného zlozku glycerínu ($w_B = 0,100$, teda $w_A = 0,900$)

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} = \frac{\frac{w_A}{M_A}}{\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B}} = \frac{0,900}{\frac{0,900}{18,02} + \frac{0,100}{92,09}} = 0,9787$$

Parciálny tlak vody nad roztokom glycerínu teda bude

$$p_A = p_A^* x_A = 3,167 \cdot 0,9787 = 3,0996 \cong 3,10 \text{ kPa}$$

Úloha 14

Pri teplote 100 °C je kvapalný toluén, pretože tlak jeho nasýtenej pary má pri tejto teplote nižšiu hodnotu ako je okolitý tlak.

Roztok benzénu a toluénu vriete pri teplote 100 °C pri tlaku 101,325 kPa, pretože tlak nasýtených pár benzénu a toluénu nad týmto roztokom pri tejto teplote dosiahol hodnotu okolitého tlaku.

Tlak nasýtených pár benzénu a toluénu je súčtom ich parciálnych tlakov, ktoré dostaneme z tlakov nasýtenej pary čistých látok pomocou Raoultovho zákona

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

Z tejto rovnice vypočítame zloženie kvapalnej fázy (roztoku). Aby v rovnici bola len jedna neznáma, dosadíme si $x_B = 1 - x_A$

Dostaneme tak

$$p = p_A^*x_A + p_B^*x_B = p_A^*x_A + p_B^*(1 - x_A) = (p_A^* - p_B^*)x_A + p_B^* \quad \text{odkiaľ}$$

$$x_A = \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{101,325 - 74,17}{179,2 - 74,17} = 0,2585$$

Mólový zlomok benzénu v parnej fáze bude

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^*x_A}{p} = \frac{179,2 \cdot 0,2585}{101,325} = 0,4572$$

Úloha 15

Tlak pár a zloženie parnej fázy nad roztokom toluénu a o-xylénu môžeme vypočítať použitím Raoultovho zákona

$$p = p_T + p_X = p_T^*x_T + p_X^*x_X$$

Keďže v zadaní sú uvedené hmotnostné zlomky zložiek roztoku, musíme ich najprv prepočítať na mólové zlomky.

Prchavejšou zložkou je toluén (má vyšší tlak nasýtených pár), t. j. $w_T = 0,65$

$$x_T = \frac{\frac{w_T}{M_T}}{\frac{w_T}{M_T} + \frac{w_X}{M_X}} = \frac{\frac{0,65}{92,14}}{\frac{0,65}{92,14} + \frac{0,35}{106,17}} = 0,6815$$

$$p = p_T + p_X = p_T^*x_T + p_X^*x_X = 18,598 \cdot 0,6815 + 6,986 \cdot 0,3185 = 14,8996 \text{ kPa}$$

mólový zlomok toluénu v parnej fáze je

$$y_T = \frac{p_T}{p} = \frac{p_T^*x_T}{p} = \frac{18,598 \cdot 0,6815}{14,8996} = 0,8507$$

mólový zlomok benzénu je $y_B = 1 - y_T = 0,1493$

Úloha 16

Tlaky nasýtených pár čistých zložiek vypočítame pomocou Raoultovho zákona. Najprv potrebujeme vypočítať mólové zlomky zložiek zmesi

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} = \frac{\frac{55}{42,15}}{\frac{55}{42,15} + \frac{40}{67,05}} = 0,68625$$

$$x_B = 1 - x_A = 1 - 0,6884 = 0,31375$$

Parciálny tlak zložky B je $p_B = p - p_A = 40,09 - 18,45 = 21,64$ kPa

Tlaky nasýtených pár čistých zložiek sú:

$$p^*_A = p_A / x_A = 18,45 / 0,68625 = 26,885 \text{ kPa}$$

$$p^*_B = p_B / x_B = 21,64 / 0,31375 = 68,972 \text{ kPa}$$

Fázové rovnováhy – testy

Úloha 1

Za každou otázkou zakrúžkujte všetky správne odpovede.

1. Prchavejšou je tá zložka dvojzložkovej sústavy, ktorá pri danej teplote
 - a) má menší tlak nasýtenej pary
 - b) má väčší tlak nasýtenej pary
 - c) je v roztoku v nadbytku
 - d) má menšiu hustotu
2. Ak pri zohrievaní roztoku dvoch kvapalín v otvorenej nádobe súčet parciálnych tlakov nasýtených pár zložiek zmesi dosiahne hodnotu okolitého tlaku, kvapalina
 - a) sa začne odparovať z celého objemu
 - b) začne tuhnúť (kryštalizovať), pričom najprv z roztoku vypadáva zložka s vyššou teplotou tuhnutia
 - c) začne vriieť
 - d) sa bude zohrievať ďalej
3. Pre ideálne roztoky pri stálej teplote je tlak nasýtených pár rozpúšťadla (zložky A)
 - a) úmerný mólovému zlomku rozpúšťadla v roztoku
 - b) nepriamo úmerný mólovému zlomku rozpustenej látky
 - c) rovný $p^*_A x_B$
 - d) rovný $p^*_A x_A$

V týchto vzťahoch p^*_A značí tlak nasýtených pár čistého rozpúšťadla, x_A a x_B sú mólové zlomky rozpúšťadla, resp. rozpustenej látky.
4. Relatívne zníženie tlaku nasýtených pár rozpúšťadla nad ideálnym roztokom určitého zloženia
 - a) je konštantné a nezávisí od teploty
 - b) je priamo úmerné teplote
 - c) s rastúcou teplotou exponenciálne vzrastá
 - d) sa rovná mólovému zlomku rozpustenej látky x_B

5. Pri destilácii s vodnou parou ide o destiláciu kvapaliny nemiešateľnej s vodou. Cez túto kvapalinu sa preháňa vodná para a táto dvojfázová kvapalná zmes pri normálnom tlaku vrie pri teplote, ktorá je
- a) vyššia ako teplota varu danej kvapaliny
 - b) nižšia ako teplota varu danej kvapaliny
 - c) vyššia ako teplota varu vody
 - d) nižšia ako teplota varu vody
6. Keď pri atmosférickom tlaku varíme (a destilujeme) roztok dvoch kvapalín, v parách odchádza viac prchavejšej zložky. Teplota varu roztoku sa v priebehu destilácie
- a) zvyšuje
 - b) znižuje
 - c) nemení
7. Ešte niečo z chémie bežného života: Keď sa v pálenici varia vykvasené slivky, konečným produktom destilácie je 54 %-ná slivovica. Pre priebeh destilácie platí, že
- a) na začiatku obsahuje destilát najmä vodu
 - b) na začiatku obsahuje destilát najmä etanol
 - c) na konci už destiluje najmä etanol
 - d) na konci už destiluje najmä voda
 - e) v celom priebehu má destilát rovnaké zloženie
- a vždy platí, že
- f) alkohol škodí zdraviu (myslíme tým konzumáciu alkoholu)
 - g) alkohol prijímaný v malých dávkach neškodí v akomkoľvek množstve

Riešenie úloh

1. Prchavejšou je tá zložka dvojzložkovej sústavy, ktorá pri danej teplote
 - b) má väčší tlak nasýtenej pary
2. Ak pri zahrievaní roztoku dvoch kvapalín v otvorenej nádobe súčet parciálnych tlakov nasýtených pár zložiek zmesi dosiahne hodnotu okolitého tlaku, kvapalina
 - a) sa začne odparovať z celého objemu
 - c) začne vriieť
3. Pre ideálne roztoky pri stálej teplote je tlak nasýtených pár rozpúšťadla
 - a) úmerný mólovému zlomku rozpúšťadla v roztoku
 - d) rovný $p_A^* x_A$
4. Relatívne zníženie tlaku nasýtených pár rozpúšťadla nad ideálnym roztokom určitého zloženia
 - a) je konštantné a nezávisí od teploty
 - d) sa rovná mólovému zlomku rozpustenej látky x_B
5. Pri destilácii s vodnou parou ide o destiláciu kvapaliny nemiešateľnej s vodou. Cez túto kvapalinu sa preháňa vodná para a táto dvojfázová kvapalná zmes pri normálnom tlaku vrie pri teplote, ktorá je
 - b) nižšia ako teplota varu danej kvapaliny
 - d) nižšia ako teplota varu vody
6. Keď pri atmosférickom tlaku varíme (a destilujeme) roztok dvoch kvapalín, v parách odchádza viac prchavejšej zložky. Teplota varu roztoku sa v priebehu destilácie
 - a) zvyšuje
7. Keď sa v pálenici varia vykvasené slivky, konečným produktom destilácie je 54%-ná slivovica. Pre priebeh destilácie platí, že
 - b) na začiatku obsahuje destilát najmä etanol
 - d) na konci už destiluje najmä vodaa vždy platí, že
 - f) alkohol škodí zdraviu

Fázové rovnováhy – nemiešateľné kvapaliny, rozdeľovací koeficient

Úloha 1

Zmes vody a benzénu pri tlaku 101,325 kPa vrie pri teplote 69,2 °C. Tlak nasýtenej pary vody ($M = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$) pri teplote 69,2 °C je 30,1 kPa. Zistite spotrebu vodnej pary na predestilovanie 15 g benzénu ($M = 78,11 \text{ g mol}^{-1}$). Voda a benzén sú kvapaliny navzájom nerozpustné.

Úloha 2

Neznáma zlúčenina, ktorá sa nemieša s vodou, destiluje s vodnou parou pri 98 °C pri tlaku 98,3 kPa. Tlak nasýtenej vodnej pary pri tejto teplote je 94,3 kPa. Obsah vody v destiláte bol 75 % hmotnostných. Vypočítajte molárnu hmotnosť tejto zlúčeniny ($M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$).

Úloha 3

Zmes vody a benzénu pri tlaku 101,325 kPa vrie pri teplote 69,2 °C. Tlak nasýtenej pary vody pri teplote 69,2 °C je 30,1 kPa. Koľko benzénu sa predestiluje s 15 g vody? Predpokladáme, že voda a benzén sú kvapaliny navzájom nerozpustné. V predestilovanom benzéne sa rozpustili 3,00 g neprchavej organickej látky, čo pri 20 °C spôsobilo pokles jeho tlaku nasýtenej pary z 9,954 kPa na 9,867 kPa. Aká je molárna hmotnosť zlúčeniny rozpustenej v benzéne? ($M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{\text{C}_6\text{H}_6} = 78,11 \text{ g mol}^{-1}$)

Úloha 4

Zmes nemiešateľných kvapalín voda – *o*-xylén vrie pri tlaku 100 kPa pri 92,1 °C a pri tlaku 50 kPa pri teplote 75,0 °C. Tlak nasýtenej vodnej pary pri prvej teplote je 75,9 kPa, pri druhej teplote 38,5 kPa. Vypočítajte zloženie destilátu v hmotnostných percentách v oboch prípadoch a zistite, aký vplyv malo zníženie tlaku o 50 % ($M_{\text{xyI}} = 106,16 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{\text{V}} = 18,016 \text{ g mol}^{-1}$).

Úloha 5

Zmes vody a brómbenzénu pri tlaku 101,325 kPa vrie pri teplote 95,2 °C. Voda a brómbenzén sú kvapaliny navzájom nerozpustné. Tlak nasýtenej pary vody pri 95,2 °C je 85,14 kPa. Molárna hmotnosť vody je $18,016 \text{ g mol}^{-1}$, molárna hmotnosť brómbenzénu je $157,02 \text{ g mol}^{-1}$. Zistite spotrebu vodnej pary na predestilovanie 30 g brómbenzénu pri tlaku 101,325 kPa.

Úloha 6

Pri destilácii dvoch navzájom nerozpustných kvapalín A a B sa zistilo, že ich zmes vrie pri tlaku 101,325 kPa pri teplote 60 °C a 100 g destilátu obsahuje 43 g látky A. Molárna hmotnosť látky A je $M(A) = 82,0 \text{ g mol}^{-1}$ a tlak jej nasýtenej pary pri 60 °C má hodnotu $p^*_A = 48,50 \text{ kPa}$. Za predpokladu, že parná fáza je stavovo ideálna, vypočítajte molárnu hmotnosť látky B.

Úloha 7

Dvojfázová kvapalná zmes látky L a vody pri tlaku 101,32 kPa vrie pri 98,2 °C. Pri 25 °C 100 cm³ destilátu uvedenej zmesi obsahuje 28,6 cm³ látky L. Hustota látky L je pri 25 °C 1,83 krát väčšia ako hustota vody pri tejto teplote. Tlak nasýtenej pary vody pri 98,2 °C je 94,98 kPa a jej molárna hmotnosť je 18,016 g mol⁻¹. Parná fáza je stavovo ideálna. Vypočítajte molárnu hmotnosť látky L.

Úloha 8

V 3 dm³ vodného roztoku pri teplote 25 °C je 0,003 g jódu. Z uvedeného roztoku izotermicky pri 25 °C extrahujeme jód sírouhlíkom. Zistite, koľko percent jódu zostane vo vodnom roztoku, keď extrahujeme a) jedenkrát a použijeme 100 ml sírouhlíka, b) postupne piatimi dávkami sírouhlíka s objemom po 20 ml. Hodnota rozdeľovacieho koeficienta jódu pri 25 °C je $K = c(I)/c(II) = 0,00169$, kde $c(I)$ je koncentrácia látkového množstva jódu vo vodnej vrstve a $c(II)$ v sírouhlíkovej vrstve. (Roztoky považujte za nekonečne zriedené.)

Riešenie úloh**Úloha 1**

V sústave tvorenej dvoma nemiešateľnými kvapalinami sú obe kvapalné fázy tvorené čistými kvapalinami. Parciálne tlaky ich pár sa preto rovnajú tlakom nasýtených pár čistých zložiek. Pomer parciálnych tlakov – a odtiaľ aj pomer látkových množstiev i hmotností predestilovaných látok – je preto konštantný

$$\frac{p_V}{p_B} = \frac{p_V^*}{p_B^*} = \frac{y_V}{y_B} = \frac{n_V}{n_B} = \frac{m_V M_B}{m_B M_V}$$

Z tohto vzťahu vypočítame hmotnosť vody potrebnej na predestilovanie 15 g benzénu

$$m_V = m_B \frac{p_V^* M_V}{p_B^* M_B}$$

ak najprv vypočítame tlak nasýtených pár benzénu

$$p_B^* = p - p_V^* = 101,325 - 30,100 = 71,225 \text{ kPa}$$

$$m_V = m_B \frac{p_V^* M_V}{p_B^* M_B} = 15 \cdot \frac{30,100 \cdot 18,02}{71,225 \cdot 78,11} = 1,462 \text{ g}$$

(Vody je oveľa menej ako benzénu, pretože benzén je podstatne prchavejší.)

Úloha 2

V zmesi dvoch nemiešateľných kvapalín je celkový tlak p súčtom tlakov nasýtených pár čistých zložiek. Tlak nasýtených pár danej zlúčeniny pri uvedenej teplote preto je

$$p_X^* = p - p_V^* = 98,3 - 94,3 = 4,0 \text{ kPa}$$

Zloženie parnej fázy, t. j. zloženie destilátu bude dané pomerom tlakov nasýtených pár oboch zložiek

$$\frac{p_V^*}{p_X^*} = \frac{p_V}{p_X} = \frac{y_V}{y_X} = \frac{n_V}{n_X} = \frac{m_V M_X}{m_X M_V} = \frac{w_V M_X}{w_X M_V}$$

(v tomto vzťahu je p_i parciálny tlak i -tej zložky, p_i^* je tlak jej nasýtenej pary, y_i jej mólový zlomok, n_i látkové množstvo, m_i hmotnosť, M_i molárna hmotnosť a w_i hmotnostný zlomok)

Molárna hmotnosť danej látky teda je

$$M_X = M_V \frac{p_V^* w_X}{p_X^* w_V} = 18,02 \cdot \frac{94,3 \cdot 0,25}{4 \cdot 0,75} = 141,607 \text{ g mol}^{-1}$$

Úloha 3

Voda a benzén sú navzájom nemiešateľné kvapaliny, preto vytvoria sústavu dvoch čistých kvapalných fáz. Tlak pár nad týmito dvoma kvapalinami je rovný súčtu tlakov pár nad čistými kvapalinami. Tlak nasýtených pár benzénu pri danej teplote teda bude

$$p_B^* = p - p_V^* = 101,325 - 30,1 = 71,225 \text{ kPa}$$

Parciálne tlaky v parnej fáze sa teda rovnajú tlakom nasýtených pár čistých zložiek. Ich pomer sa rovná pomeru mólových zlomkov v parnej fáze a teda aj pomeru látkových množstiev benzénu a vody. Z neho sa dá vypočítať hmotnosť benzénu predestilovaného s 15 g vody

$$\frac{p_B^*}{p_V^*} = \frac{y_B}{y_V} = \frac{n_B}{n_V} = \frac{m_B M_V}{m_V M_B} \quad \text{odkiaľ}$$

$$m_B = m_V \frac{p_B^* M_B}{p_V^* M_V} = 15 \cdot \frac{71,225 \cdot 78,11}{30,1 \cdot 18,02} = 153,854 \text{ g}$$

V tomto benzéne sa rozpustila neznáma zlúčenina, čo spôsobilo pokles tlaku nasýtených pár benzénu nad roztokom. Mólový zlomok benzénu vypočítame z Raoultovho zákona

$$x_B = \frac{p_B}{p_B^*} = \frac{9,867}{9,954} = 0,99126$$

mólový zlomok rozpustenej látky bude $x_A = 1 - 0,99126 = 0,00874$

Molárnu hmotnosť rozpustenej látky zo známych návažkov, mólových zlomkov a molárnej hmotnosti rozpúšťadla sa dá vypočítať napr. z vyjadrenia mólového zlomku alebo ešte rýchlejšie z pomeru hmotností oboch zložiek

$$\frac{m_B}{m_A} = \frac{n_B}{n_A} \frac{M_B}{M_A} = \frac{x_B}{x_A} \frac{M_B}{M_A} \quad \text{Odtiaľ}$$

$$M_A = \frac{m_A}{m_B} \frac{x_B}{x_A} M_B = \frac{3}{153,854} \cdot \frac{0,99126}{0,00874} \cdot 78,11 = 172,24 \text{ g mol}^{-1}$$

Úloha 4

Pri nemiešateľných kvapalinách je celkový tlak súčtom tlakov nasýtených pár oboch zložiek. Tlaky nasýtených pár o-xylénu pri uvedených teplotách preto budú

$$p_x^* = p - p_V^* = 100 - 75,9 = 24,1 \text{ kPa}$$

$$p_x^* = p - p_V^* = 50 - 38,5 = 11,5 \text{ kPa}$$

Zloženie parnej fázy, t. j. zloženie destilátu bude dané pomerom tlakov nasýtených pár oboch zložiek

$$\frac{p_X}{p_V} = \frac{p_X^*}{p_V^*} = \frac{y_X}{y_V} = \frac{n_X}{n_V} = \frac{m_X}{m_V} \frac{M_V}{M_X} = \frac{w_X}{w_V} \frac{M_V}{M_X}$$

(v tomto vzťahu je p_i parciálny tlak i -tej zložky, p_i^* je tlak jej nasýtených pár, y_i jej mólový zlomok, n_i látkové množstvo, m_i hmotnosť, M_i molárna hmotnosť a w_i hmotnostný zlomok)

Pomer hmotnostných zlomkov oboch zložiek bude

$$\frac{w_X}{w_V} = \frac{p_X^*}{p_V^*} \frac{M_X}{M_V}$$

Tento pomer si vypočítame pre obe zadané teploty

Pre 92,1 °C (tlak 100 kPa)

$$\frac{w_X}{w_V} = \frac{p_X^*}{p_V^*} \frac{M_X}{M_V} = \frac{24,1}{75,9} \cdot \frac{106,16}{18,016} = 1,871$$

Pre 75 °C (tlak 50 kPa):

$$\frac{w_X}{w_V} = \frac{p_X^*}{p_V^*} \frac{M_X}{M_V} = \frac{11,5}{38,5} \cdot \frac{106,16}{18,016} = 1,760$$

Hmotnostné zlomky dostaneme úpravou vzťahu

$$\frac{w_X}{w_V} = \frac{p_X^*}{p_V^*} \frac{M_X}{M_V} = X = \frac{w_X}{1 - w_X}$$

odkiaľ $w_X = \frac{X}{X + 1}$

pre uvedené teploty a tlaky to bude

$$w_X = \frac{X}{X + 1} = \frac{1,871}{2,871} = 0,652; \quad w_V = 0,348$$

$$w_X = \frac{X}{X + 1} = \frac{1,760}{2,760} = 0,638; \quad w_V = 0,362$$

Pri nižšom tlaku bude destilát obsahovať viac vody (prchavejšej zložky).

Úloha 5

Zmes vody a brómbenzénu, ktoré sa spolu nemiešajú, vrie vtedy, keď sa súčet ich tlakov nasýtených pár vyrovná s okolitým (atmosférickým) tlakom. Toto nám umožní vypočítať tlak nasýtených pár brómbenzénu pri teplote varu zmesi 95,2 °C

$$p^*_B = p - p^*_V = 101325 - 85140 = 16185 \text{ Pa}$$

Parciálne tlaky zložiek v parnej fáze sa rovnajú tlakom nasýtených pár týchto zložiek (pretože obe tieto zložky sú vo svojej kvapalnej fáze čisté látky). Pomer mólových zlomkov v pare je preto rovný pomeru tlakov nasýtených pár (a v celom priebehu destilácie je konštantný). Pomer mólových zlomkov si ešte vyjadríme cez návažky:

$$y_B / y_V = p^*_B / p^*_V = n_B / n_V = (m_B / M_B) / (m_V / M_V)$$

Spotreba vodnej pary na predestilovanie 30 g brómbenzénu teda je

$$m_V = (p^*_V / p^*_B) (M_V / M_B) m_B = (85140 / 16185) \cdot (18,016 / 157,02) \cdot 30 = 18,107 \text{ g}$$

Úloha 6

Pri destilácii dvoch navzájom nerozpustných kvapalín vrú vedľa seba dve čisté kvapaliny. Parciálne tlaky zložiek v parnej fáze sa preto rovnajú tlakom nasýtených pár týchto zložiek. Zmes vri vtedy, keď sa súčet tlakov nasýtených pár oboch zložiek vyrovná s okolitým (atmosférickým) tlakom p . Tlak nasýtených pár látky B pri teplote varu 60 °C teda je

$$p^*_B = p - p^*_A = 101,325 - 48,500 = 52,825 \text{ kPa}$$

Pomer mólových zlomkov v pare sa rovná pomeru tlakov nasýtených pár. Pomer mólových zlomkov si ešte vyjadríme cez návažky

$$y_B / y_A = p^*_B / p^*_A = n_B / n_A = (m_B / M_B) / (m_A / M_A)$$

Molárna hmotnosť látky B je

$$M_B = (p^*_A / p^*_B) (m_B / m_A) M_A = (48,50 / 52,825) \cdot (57 / 43) \cdot 82,0 = 99,80 \text{ g mol}^{-1}$$

Úloha 7

Tlak nasýtenej pary látky L pri teplote 98,2 °C je

$$p^*_L = p - p^*_V = 101,32 - 94,98 = 6,34 \text{ kPa}$$

Pomer mólových zlomkov v parnej fáze (a po schladení v destiláte) sa rovná pomeru tlakov nasýtených pár. Pomer mólových zlomkov si ešte vyjadríme cez návažky, hustoty a objemy

$$\begin{aligned} y_L / y_V &= p^*_L / p^*_V = n_L / n_V = (m_L / M_L) / (m_V / M_V) = \\ &= (V_L \rho_L / M_L) / (V_V \rho_V / M_V) \end{aligned}$$

Molárna hmotnosť látky L je $M_L = (p^*_V / p^*_L) (\rho_L / \rho_V) (V_L / V_V) M_V$

$$M_L = (94,98 / 6,34) \cdot 1,83 \cdot 28,6 / (100 - 28,6) \cdot 18,016 = 197,84 \text{ g mol}^{-1}$$

Úloha 8

Rozdeľovací koeficient opisuje rovnováhu v dvojfázovej trojzložkovej sústave, v ktorej sa rozpustená látka delí medzi vodu (fáza I) a druhé nepolárne rozpúšťadlo (fáza II), ktorým je v tomto prípade sírouhlík

$$K = \frac{c_I}{c_{II}} = \frac{\rho_I}{\rho_{II}} = \frac{m_I V_{II}}{m_{II} V_I} = \frac{m_I V_{II}}{(m - m_I) V_I}$$

a) Po ustálení rovnováhy vo vodnej fáze zostane

$$m_I = m \frac{KV_I}{KV_I + V_2} = 3 \frac{0,00169 \cdot 3000}{0,00169 \cdot 3000 + 100} = 0,04825 \text{ mg}$$

Vyextrahuje sa $m_{II}/m = (m - m_I)/m = (3 - 0,04825)/3 = 0,9839 = 98,39 \%$

b) Pri extrakcii viacerými dávkami sírouhlíka sa k vodnej fáze pridá vždy nová dávka sírouhlíka.

Vo vodnej fáze po k-tej extrakcii ostane

$$m_I = m \left(\frac{KV_I}{KV_I + V_{II,k}} \right)^k = 3 \left(\frac{0,00169 \cdot 3000}{0,00169 \cdot 3000 + 20} \right)^5 = 0,00101482 \text{ mg}$$

Vyextrahuje sa $m_{II}/m = (m - m_I)/m = (3 - 0,00101482)/3 = 0,99966 = 99,966 \%$

Koligatívne vlastnosti

Úloha 1

Ako tzv. „koligatívne vlastnosti“ roztokov sa nazývajú také ich vlastnosti, ktorých veľkosť závisí len od počtu častíc rozpustenej látky a nie od jej chemickej povahy. Ide o dvojzložkové dvojfázové sústavy, pričom predpokladáme, že dvojzložkovou je len kvapalná fáza a do parnej, resp. tuhej fázy sa dostáva len rozpúšťadlo. Rozpustená látka teda musí byť „neprchavá“, t. j. musí mať teplotu varu výrazne vyššiu ako rozpúšťadlo. Koligatívnymi vlastnosťami sú relatívne zníženie tlaku nasýtenej pary rozpúšťadla nad roztokom, zvýšenie teploty varu rozpúšťadla v roztoku, zníženie teploty tuhnutia rozpúšťadla v roztoku a osmotický tlak. Koligatívne vlastnosti nie sú dôležité len pre pracovníkov výskumných laboratórií (kde sa využívali v minulosti viac ako v súčasnosti), stretávame sa s nimi aj v bežnom živote. Teplotu tuhnutia vody znižujeme doma pri príprave zmrzliny, vonku v zime solením ciest. Osolená polievka nám vrie pri vyššej teplote ako čistá voda. S osmózou sa nevedomky stretávame v nemocniciach pri infúziách alebo keď si kupujeme „izotonický“ nápoj.

- 1.1** Vypočítajte tlaky nasýtených pár vody nad 10 %-nými (hmotn.) roztokmi sacharózy ($M = 342 \text{ g mol}^{-1}$) a glukózy ($M = 180 \text{ g mol}^{-1}$) pri $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Voda ($M = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$) má pri $100 \text{ }^\circ\text{C}$ tlak nasýtených pár $101\,325 \text{ Pa}$. Ak tieto roztoky budeme ďalej zohrievať, ktorý začne vrieť skôr? Vypočítajte teploty varu oboch roztokov (pri tlaku $101\,325 \text{ Pa}$). Molárna výparná entalpia vody pri $100 \text{ }^\circ\text{C}$ je $40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 1.2** Vypočítajte hodnotu ebulioskopickkej konštanty benzénu, keď poznáte hodnotu jeho hmotnostnej výparnej entalpie $\Delta_{\text{vap}}h = 394,55 \text{ J g}^{-1}$ a viete, že čistý benzén vrie pri teplote $80,16 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 1.3** Vodný roztok NaCl izotonický s krvnou plazmou má koncentráciu $0,155 \text{ mol dm}^{-3}$. Aký je jeho osmotický tlak pri telesnej teplote $37 \text{ }^\circ\text{C}$? (Roztok pokladajte za nekonečne zriedený.)
- 1.4** Vzorka $1,00 \text{ g}$ kyseliny benzoovej sa rozpustila v 100 g benzénu. Namerané zníženie teploty tuhnutia benzénu bolo $0,212 \text{ K}$. Kryoskopická konštanta benzénu má hodnotu $K_K = 5,12 \text{ K kg mol}^{-1}$. Aká je zdanlivá molárna hmotnosť kyseliny benzoovej? Zdôvodnite, prečo sa líši od skutočnej hodnoty $M = 122 \text{ g mol}^{-1}$?

Úloha 2

Voda má pri $100 \text{ }^\circ\text{C}$ tlak nasýtených pár $101\,325 \text{ Pa}$. Aký bude pri tejto teplote tlak nasýtených pár vody nad presne $10,0 \text{ } \%$ -ným (hmotn.) roztokom sacharózy ($M = 342 \text{ g mol}^{-1}$)? Pri akej teplote začne tento roztok vrieť? Výparná entalpia vody má hodnotu $40,60 \text{ kJ mol}^{-1}$, ostatné potrebné údaje pre vodu by ste si mali pamätať.

Úloha 3

- 3.1** 15 g fruktózy ($M = 180,16 \text{ g mol}^{-1}$) rozpustených v 600 g etanolu zvýšilo jeho teplotu varu o $0,1428 \text{ }^\circ\text{C}$. 7,5 g inej organickej látky zvýšilo teplotu varu rovnakého množstva etanolu o $0,0428 \text{ }^\circ\text{C}$. Aká je molárna hmotnosť tejto látky? Predpokladajte, že oba roztoky môžeme považovať za nekonečne zriedené.
- 3.2** Vodný roztok salmiaku (NH_4Cl , $M = 53,50 \text{ g mol}^{-1}$) s molalitou $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ tuhne pri $-0,0358 \text{ }^\circ\text{C}$. Aký je jeho stupeň disociácie? Kryoskopická konštanta vody má hodnotu $K_K(\text{H}_2\text{O}) = 1,862 \text{ K kg mol}^{-1}$. Predpokladajte, že roztok môžeme považovať za nekonečne zriedený.
- 3.3** Aká musí byť molalita rozpustenej látky, aby zvýšenie teploty varu vody bolo 1 K ? Ebulioskopická konštanta vody má hodnotu $K_E(\text{H}_2\text{O}) = 0,512 \text{ K kg mol}^{-1}$. Predpokladajte, že roztok môžeme považovať za nekonečne zriedený.

Úloha 4

- 4.1** Aké je zvýšenie teploty varu rozpúšťadla v jednomolálnom roztoku neprchavej látky? (Predpokladajte, že roztok môžeme považovať za nekonečne zriedený.)
- 4.2** V niektorej literatúre sa okrem molálnej kryoskopickej a ebulioskopickej konštanty K udávajú aj mólovo-zlomkové konštanty K_x ($\Delta T = K b_B = K_x x_B$). Ukážte, že pre nekonečne zriedené roztoky môžeme použiť vzťah $K = K_x M_A$.
- 4.3** Vzorka 1 g kyseliny octovej bola rozpustená v 100 g benzénu. Namerané zníženie teploty tuhnutia benzénu bolo $0,45 \text{ K}$. Kryoskopická konštanta benzénu má hodnotu $K_K = 5,12 \text{ K kg mol}^{-1}$. Aká je zdanlivá molárna hmotnosť kyseliny octovej? Zdôvodnite, prečo sa líši od skutočnej hodnoty $M = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$?

Úloha 5

Osmotický tlak roztoku polyvinylchloridu (PVC) v cyklohexanóne s koncentráciou 1 g dm^{-3} bol pri teplote $25 \text{ }^\circ\text{C}$ vykompenzovaný $2,8 \text{ mm}$ stĺpcom tohto roztoku s hustotou 980 g dm^{-3} . Aká je molárna hmotnosť PVC? Aké bude zníženie teploty tuhnutia tohto roztoku? Kryoskopická konštanta cyklohexanónu je $K_k = 10 \text{ K kg mol}^{-1}$. (Roztok PVC považujeme za nekonečne zriedený.)

Úloha 6

Vypočítajte kryoskopickú a ebulioskopickú konštantu chloridu uhličitého. Poznáme jeho teplotu tuhnutia $250,3 \text{ K}$, teplotu varu $349,9 \text{ K}$, molárnu entalpiu topenia a molárnu výparnú entalpiu: $\Delta_{\text{fus}}H = 2,47 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{vap}}H = 30,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ a molárnu hmotnosť $M = 153,81 \text{ g mol}^{-1}$. Rozpustením 10 g zlúčeniny v 750 g CCl_4 sa jeho teplota tuhnutia znížila o $1,05 \text{ K}$. Vypočítajte molárnu hmotnosť tejto zlúčeniny. (Roztok považujte za nekonečne zriedený.)

Úloha 7

Vypočítajte teplotu tuhnutia 250 g vody, osladenej 7,5 g glukózy. Kryoskopická konštanta vody má hodnotu $K_k = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$, teplota tuhnutia čistej vody je $0 \text{ }^\circ\text{C}$, molárna hmotnosť glukózy je 180 g mol^{-1} . (Roztok glukózy považujte za nekonečne zriedený.)

Úloha 8

Teplota varu polievky sa zvýši aj po jej osolení. Zistite, o koľko sa zvýši teplota varu vody, ak sa do 1,00 kg vody pridá 10,0 g NaCl ($M_{\text{NaCl}} = 58,45 \text{ g mol}^{-1}$). Ebullioskopická konštanta vody má hodnotu $0,512 \text{ K kg mol}^{-1}$. Vypočítajte hodnotu výparnej entalpie vody.

Úloha 9

Voda ($M_A = 18 \text{ g mol}^{-1}$) má pri $100 \text{ }^\circ\text{C}$ tlak nasýtených pár $101\,325 \text{ Pa}$. Vypočítajte, aký je pri tejto teplote tlak nasýtených pár vody nad 10 %-ným (hmotn.) roztokom sacharózy ($M_B = 342 \text{ g mol}^{-1}$).

Úloha 10

10.1 Prídavok 3,2 g síry do 1000 g sírouhlika ($K_e = 2,50 \text{ K kg mol}^{-1}$) mal za následok zvýšenie teploty varu o $\Delta T = 0,031 \text{ K}$. Určte molárnu hmotnosť rozpustenej síry.

10.2 Osmotický tlak vodného roztoku neprchavej látky pri $26 \text{ }^\circ\text{C}$ je $6,127 \text{ MPa}$. Hustota vody pri $26 \text{ }^\circ\text{C}$ je $996,78 \text{ kg m}^{-3}$ a jej molárna hmotnosť je $18,016 \text{ g mol}^{-1}$. Výparná entalpia vody pri $100 \text{ }^\circ\text{C}$ je $40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$. Predpokladajte, že tento roztok sa správa ako ideálny a vypočítajte jeho teplotu varu pri $101,325 \text{ kPa}$.

Úloha 11

Pri tlaku $101\,325 \text{ Pa}$ vrie čistý toluén pri teplote $110,63 \text{ }^\circ\text{C}$. 3 %-ný (hmotn.) roztok neprchavej látky v toluéne vrie pri tom istom tlaku pri teplote $111,75 \text{ }^\circ\text{C}$. Tlak nasýtenej pary toluénu nad týmto roztokom pri $110,63 \text{ }^\circ\text{C}$ je $98,21 \text{ kPa}$. Vypočítajte

11.1 molárnu hmotnosť rozpustenej látky;

11.2 molárnu výparnú entalpiu toluénu za predpokladu, že jej hodnota nezávisí od teploty;

11.3 ebullioskopickú konštantu toluénu.

Molárna hmotnosť toluénu je $92,13 \text{ g mol}^{-1}$. Roztok neprchavej látky považujte za nekonečne zriedený.

Úloha 12

12.1 Ako náplň chladiča automobilového motora sa použil vodný roztok, ktorý obsahoval 10 hmot. % etylénglykolu. Odhadnite teplotu, pri ktorej sa z tejto zmesi začne vylučovať ľad. Molárna hmotnosť etylénglykolu je $62,07 \text{ g mol}^{-1}$, kryoskopická konštanta vody $1,862 \text{ K kg mol}^{-1}$.

12.2 10 g fruktózy ($M = 180,16 \text{ g mol}^{-1}$) rozpustených v 400 g etanolu zvýšilo jeho teplotu varu o $0,143 \text{ }^\circ\text{C}$. 5,0 g inej organickej látky zvýšilo teplotu varu rovnakého množstva etanolu o $0,214 \text{ }^\circ\text{C}$. Aká je molárna hmotnosť tejto látky? Predpokladajte, že oba roztoky môžeme považovať za nekonečne zriedené.

Riešenie úloh

Úloha 1

Parciálny tlak pary vody nad roztokom vypočítame z Raoultovho zákona

$$1.1 \quad p_A = p_A^* x_A = p_A^* (m_A/M_A) / (m_A/M_A + m_B/M_B) = p_A^* (w_A/M_A) / (w_A/M_A + w_B/M_B)$$

Pre roztok sacharózy bude

$$p_A = 101325 \cdot (0,9/18,02) / (0,9/18,02 + 0,1/342) = 101325 \cdot 0,9942 = 100735,9 \text{ Pa}$$

Pre roztok glukózy bude

$$p_A = 101325 \cdot (0,9/18,02) / (0,9/18,02 + 0,1/180) = 101325 \cdot 0,9890 = 100210,3 \text{ Pa}$$

Skôr začne vriť roztok, ktorý má vyšší tlak nasýtenej pary, teda roztok sacharózy. Dá sa to zdôvodniť aj tak, že mólový zlomok sacharózy je menší oproti mólovému zlomku glukózy a preto zvýšenie teploty varu roztoku sacharózy bude menšie

$$\Delta T_e = (R T_e^2 / \Delta_{\text{vap}} H_A) x_{\text{sach}} = (8,3145 \cdot 373,15^2 / 40660) \cdot (1 - 0,9942) = 0,165 \text{ K}$$

$$\Delta T_e = (R T_e^2 / \Delta_{\text{vap}} H_A) x_{\text{gluk}} = (8,3145 \cdot 373,15^2 / 40660) \cdot (1 - 0,98899) = 0,313 \text{ K}$$

Teploty varu roztokov budú

$$T_{\text{sach}} = T_e + \Delta T_e = 373,15 + 0,165 = 373,315 \text{ K}$$

$$T_{\text{gluk}} = T_e + \Delta T_e = 373,15 + 0,313 = 373,463 \text{ K}$$

$$1.2 \quad K_e = R T_e^2 M_A / \Delta_{\text{vap}} H_A = R T_e^2 / \Delta_{\text{vap}} h_A = 8,314 \cdot 353,31^2 / (394,55 \cdot 10^3) = 2,63 \text{ K kg mol}^{-1}$$

1.3 NaCl je v roztoku úplne disociovaný, preto je koncentrácia rozpustených častíc dvojnásobná oproti „formálnej“ koncentrácii NaCl (vo vzťahu pre osmotický tlak je $i = 2$)

$$\Pi = i c R T = 2 \cdot 0,155 \cdot 10^3 \cdot 8,3145 \cdot 310,15 = 799410,07 \text{ Pa}$$

$$1.4 \quad \Delta T_K = K_K b_B = K_K m_B / m_A = K_K m_B / (M_B m_A) \quad \text{Odtiaľ vypočítame } M_B$$

$$M_B = K_K m_B / (\Delta T_K m_A) =$$

$$= 5,12 \cdot 1 / (0,212 \cdot 100) = 0,2415 \text{ kg mol}^{-1} = 241,5 \text{ g mol}^{-1}$$

Vidíme, že nameraná hodnota je takmer dvojnásobkom molárnej hmotnosti kyseliny benzoovej. V nepolárnom rozpúšťadle vplyvom vodíkovej väzby cez karboxylovú skupinu COOH je takmer všetka kyselina benzoová dimerizovaná – t. j. v roztoku je približne polovičný počet častíc s dvojnásobnou molárnou hmotnosťou.

Úloha 2

Vzťah tlaku nasýtených pár rozpúšťadla p_A nad roztokom a tlaku nasýtených pár nad čistým rozpúšťadlom p_A^* opisuje Raoultov zákon $p_A = p_A^* x_A$. Potrebujeme preto vypočítať mólový zlomok rozpúšťadla.

Keďže poznáme molárne hmotnosti a hmotnostné zlomky zložiek roztoku, mólový zlomok rozpúšťadla (vody) dostaneme zo vzťahu

$$x_A = \frac{\frac{w_A}{M_A}}{\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B}} = \frac{\frac{0,9}{18,02}}{\frac{0,9}{18,02} + \frac{0,1}{342}} = 0,99418$$

$$x_B = 1 - x_A = 0,00582$$

Tlak nasýtených pár vody nad týmto roztokom teda bude

$$p_A = p_A^* x_A = 101325 \cdot 0,99418 = 100735,25 \text{ Pa}$$

Pre zvýšenie teploty varu ΔT_e môžeme použiť jeden z približných vzťahov:

$\Delta T_e = - (RT_e^2 / \Delta_{\text{vap}}H_A) \ln x_A \approx (RT_e^2 / \Delta_{\text{vap}}H_A) x_B \approx (RT_e^2 M_A / \Delta_{\text{vap}}H_A) b_B = K_e b_B$
(platných pre nekonečne zriedené roztoky)

Najpresnejší bude výpočet z prvého vzťahu

$$\Delta T_e = - (RT_e^2 / \Delta_{\text{vap}}H_A) \ln x_A = - (8,3145 \cdot 373,15^2 / 40600) \cdot \ln 0,99418 = 0,16644 \text{ K}$$

Roztok sacharózy teda začne vriieť približne pri teplote 100,17 °C.

Úloha 3

3.1 $\Delta T_E = K_E b_B = K_E m_B / (m_A + m_B)$. Máme roztoky dvoch látok v etanole, ktoré sú „spojené“ ebulioskopickou konštantou etanolu

$$K_E = (\Delta T_E M_B m_A / m_B)_{\text{frukt}} = (\Delta T_E M_B m_A / m_B)_{\text{nezn}}$$

$$\text{Odtiaľ } M_{B,\text{nezn}} = (\Delta T_E M_B m_A / m_B)_{\text{frukt}} \cdot (m_B / \Delta T_E m_A)_{\text{nezn}} =$$

$$= \frac{0,1428 \cdot 180,16 \cdot 600}{15} \cdot \frac{7,5}{0,0428 \cdot 600} = 300,55 \text{ g mol}^{-1}$$

3.2 Vodný roztok s molalitou $b_B = 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ by mal mať zníženie teploty tuhnutia

$$\Delta T_K = K_K b_B = 0,01 \cdot 1,862 = 0,01862 \text{ K.}$$

Roztok salmiaku tuhne však až pri teplote $-0,0358 \text{ °C}$. Molalita rozpustených častíc teda je

$$b_B' = \Delta T_K / K_K = 0,0358 / 1,862 = 0,01922 \text{ mol kg}^{-1}$$

Celkové látkové množstvo častíc salmiaku v 1 kg vody je $b_B' = b_B + \alpha b_B$

($b_B - \alpha b_B$ je látkové množstvo nedisociovaných molekúl, αb_B je katiónov a αb_B je aniónov), odtiaľ disociačný stupeň $\alpha = 0,922$

$$3.3 \quad \Delta T_K = K_K b_B. \quad \text{Odtiaľ} \quad b_B = \Delta T_K / K_K = 1 / 0,512 = 1,95 \text{ mol kg}^{-1}$$

Úloha 4

$$4.1 \quad \Delta T_E = K_E b_B \quad \text{Pre jednomolálny roztok } (b_B = 1) \text{ sa teda } \Delta T_E = K_E$$

$$4.2 \quad \Delta T = K_x x_B = K_x n_2 / (n_A + n_B) \cong K_x n_B / n_A = K_x n_B M_A / m_A = K_x M_A b_B = K b_B$$

$$4.3 \quad \Delta T_K = K_K b_B = K_K n_B / m_A = K_K m_B / (M_B m_A) \quad \text{Odtiaľ vypočítame } M_B$$

$$M_B = K_K m_B / (\Delta T_K m_A) = 5,12,1 / (0,45 \cdot 100) = 0,11377 \text{ kg mol}^{-1} = 113,77 \text{ g mol}^{-1}$$

Vidíme, že nameraná hodnota je takmer dvojnásobkom molárnej hmotnosti kyseliny octovej. V nepolárnom rozpúšťadle vplyvom vodíkovej väzby cez karboxylovú skupinu COOH je takmer všetka kyselina octová dimerizovaná, t.j. v roztoku je približne polovičný počet častíc s dvojnásobnou molárnou hmotnosťou.

Úloha 5

Osmotický tlak vypočítame z Van't Hoffovej rovnice $\Pi = c_B R T$, do ktorej dosadíme hmotnostnú koncentráciu ρ_2 : $c_B = \rho_B / M_B$

Osmotický tlak je vykompenzovaný hydrostatickým tlakom tohto roztoku s výškou h

$$p = h \rho g$$

Spojením týchto dvoch vzťahov dostaneme rovnicu

$$h \rho g = c_B R T = \rho_B R T / M_B, \quad \text{z ktorej vypočítame molárnu hmotnosť PVC}$$

$$M_B = \rho_B R T / (h \rho g) = 1 \cdot 8,3145 \cdot 298,15 / (2,8 \cdot 10^{-3} \cdot 980 \cdot 9,806) = 92,1287 \text{ kg mol}^{-1}$$

Zníženie teploty tuhnutia tohto roztoku dostaneme zo vzťahu $\Delta T_k = K_k b_B$, v ktorom K_k je kryoskopická konštanta rozpúšťadla a b_B je molalita rozpusteného PVC. Túto vypočítame z údajov pre zloženie roztoku PVC pri 25 °C, napr. takto

$$b_B = c_B / \rho_A = \rho_B / [(\rho - \rho_B) M_B] = 1 / [(980 - 1) 92,1287] = 0,000011 \text{ mol kg}^{-1}$$

Zníženie teploty tuhnutia teda bude

$$\Delta T_k = K_k b_B = 10,000011 = 0,00011 \text{ K} = 0,11 \text{ mK}$$

Úloha 6

$$K_k = R T_k^2 M_A / \Delta_{\text{fus}} H_A = 8,3145 \cdot 250,3^2 \cdot 153,81 \cdot 10^{-3} / 2,47 \cdot 10^3 = 32,44 \text{ K kg mol}^{-1}$$

$$K_e = R T_e^2 M_A / \Delta_{\text{vap}} H_A = 8,3145 \cdot 349,9^2 \cdot 153,81 \cdot 10^{-3} / 30,0 \cdot 10^3 = 5,22 \text{ K kg mol}^{-1}$$

$$\Delta T_k = K_k b_B = K_k n_B / m_A = K_k m_B / (m_A M_B) \quad \text{odtiaľ}$$

$$M_B = K_k m_B / (m_A \Delta T_k) = 32,44 \cdot 10 / (750 \cdot 1,05) = 0,41194 \text{ kg mol}^{-1}$$

Úloha 7

Zníženie teploty tuhnutia vody v roztoku glukózy $\Delta T_k = T_k - T$ je

$$\Delta T_k = K_k b_B = K_k n_B / m_A = K_k m_B / (m_A M_B) = 1,86 \cdot 7,5 / (250 \cdot 0,180) = 0,31 \text{ K}$$

Teplota tuhnutia teda bude $T = T_k - \Delta T_k = -0,31 \text{ }^\circ\text{C}$

Úloha 8

Zvýšenie teploty varu $\Delta T_e = K_e b_B$

Molalita soli je

$$b_{\text{NaCl}} = n_B / m_A = m_B / (m_A M_B) = 10,00 / (1,000 \cdot 58,45) = 0,171 \text{ mol kg}^{-1}$$

Keďže NaCl je úplne disociovaný, molalita rozpustených častíc bude dvojnásobná $b_B = 0,342 \text{ mol kg}^{-1}$ a zvýšenie teploty varu bude

$$\Delta T_e = K_e b_B = 0,512 \cdot 0,342 = 0,175 \text{ K}$$

Ebulioskopická konštanta je vlastnosťou rozpúšťadla

$$K_e = RT_e^2 M_A / \Delta_{\text{vap}} H_A$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_A = RT_e^2 M_A / K_e = 8,3145 \cdot 373,15^2 \cdot 0,01802 / 0,512 = 40\,746 \text{ J mol}^{-1}$$

Úloha 9

Tlak nasýtených pár vody nad 10 %-ným (hmotn.) roztokom sacharózy vypočítame z Raoultovho zákona, do ktorého dosadíme mólový zlomok vody zo zadaného hmotnostného zlomku sacharózy a molárnych hmotností zložiek

$$p_A = p_A^* x_A = p_A^* \frac{\frac{w_A}{M_A}}{\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B}} = 101325 \cdot \frac{\frac{0,9}{18}}{\frac{0,9}{18} + \frac{0,1}{342}} = 100\,735,9 \text{ Pa}$$

Úloha 10

10.1 $\Delta T_e = K_e b_B = K_e n_B / m_A = K_e m_B / (m_A M_B)$

$$M_B = K_e m_B / (m_A \Delta T_e) = 2,50 \cdot 3,2 / (1000 \cdot 0,031) = 0,25806 \text{ kg mol}^{-1} = 258,06 \text{ g mol}^{-1}$$

(Molekuly síry obsahujú 8 atómov.)

10.2 Prepojíme si vzťah pre osmotický tlak $\Pi = (RT / V_A^*) x_B = (RT \rho_A^* / M_A) x_B$

so vzťahom pre zvýšenie teploty varu $\Delta T_e = (RT_e^2 / \Delta_{\text{vap}} H_A) x_B$

a dostaneme $\Delta T_e = (RT_e^2 / \Delta_{\text{vap}} H_A) \Pi M_A / (RT \rho_A^*)$

$$\begin{aligned}\Delta T_e &= T_e^2 \Pi M_A / (T \rho_A^* \Delta_{\text{vap}} H_A) = \\ &= 373,15^2 \cdot 6,127 \cdot 10^6 \cdot 18,016 \cdot 10^{-3} / (299,15 \cdot 996,78 \cdot 40660) = 1,2677 \text{ K} \\ T &= T_e + \Delta T_e = 373,15 + 1,268 = 374,418 \text{ K} = 101,27 \text{ }^\circ\text{C}\end{aligned}$$

Úloha 11

Aby sme mohli vypočítať to, čo sa požaduje v prvej a druhej časti úlohy, musíme najprv zistiť mólový zlomok rozpustenej látky, resp. rozpúšťadla. Zistíme ich zo vzťahu pre Raoultov zákon pre teplotu 110,63 °C

$$x_A = p_A / p_A^* = 98,21 / 101,325 = 0,96926 \quad x_B = 1 - x_A = 0,03074$$

Zo známeho hmotnostného aj mólového zlomku a molárnej hmotnosti jednej zložky môžeme vypočítať molárnu hmotnosť druhej zložky rozličnými postupmi. Najrýchlejšie je to asi takto: Napíšeme si pomer hmotností zložiek a trochu sa s ním „pohráme“

$$11.1 \quad m_A / m_B = n_A M_A / (n_B M_B) = w_A / w_B = x_A M_A / (x_B M_B) \quad \text{Dostaneme}$$

$$M_B = w_B x_A / (w_A x_B) M_A = 0,03 \cdot 0,96926 / (0,97 \cdot 0,03074) \cdot 92,13 = 89,84 \text{ g mol}^{-1}$$

$$11.2 \quad \text{Zo vzťahu } \Delta T_e = (R T_e^2 / \Delta_{\text{vap}} H_A) x_B \text{ môžeme vypočítať } \Delta_{\text{vap}} H_A$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{vap}} H_A &= R T_e^2 x_B / \Delta T_e = 8,3145 \cdot 383,78^2 \cdot 0,03074 / 1,12 = \\ &= 33611,40 \text{ J mol}^{-1} = 33,6 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$11.3 \quad K_e = R T_e^2 M_A / \Delta_{\text{vap}} H_A = 8,3145 \cdot 383,78^2 \cdot 92,13 \cdot 10^{-3} / 33611,40 = \\ = 3,3567 \text{ K kg mol}^{-1}$$

Úloha 12

$$12.1 \quad \Delta T_k = K_k b_B = K_k n_B / m_A = K_k m_B / (m_A M_B) = K_k w_B / (w_A M_B)$$

$$\Delta T_k = 1,862 \cdot 0,1 / (0,9 \cdot 62,07 \cdot 10^{-3}) = 3,333 \text{ K}$$

$$T = -3,33^\circ\text{C}$$

12.2 Pre zvýšenie teploty varu platí $\Delta T_e = K_e b_B = K_e m_B / (m_A M_B)$. Máme roztoky dvoch látok v etanole, ktoré sú „spojené“ ebulioskopickou konštantou etanolu K_e

$$K_e = (\Delta T_e M_B m_A / m_B)_{\text{frukt}} = (\Delta T_e M_B m_A / m_B)_{\text{nezn}} \quad \text{Odtiaľ}$$

$$M_{B,\text{nezn}} = (\Delta T_e M_B m_A / m_B)_{\text{frukt}} \cdot [m_B / (\Delta T_e m_A)]_{\text{nezn}}$$

$$\begin{aligned}M_{B,\text{nezn}} &= (\Delta T_e / m_B)_{\text{frukt}} (m_B / \Delta T_e)_{\text{nezn}} M_{B,\text{frukt}} = \\ &= (0,143 / 10) \cdot (5 / 0,214) \cdot 180,16 = 60,19 \text{ g mol}^{-1}\end{aligned}$$

Koligatívne vlastnosti – testy

V každej otázke vyznačte všetky správne odpovede; keď je na zistenie správnej odpovede potrebný výpočet, uveďte ho.

Úloha 1

1. Relatívne zníženie tlaku nasýtených pár rozpúšťadla nad ideálnym roztokom neprchavej látky určitého zloženia je
 - a) konštantné a nezávislé od teploty
 - b) je priamo úmerné teplote
 - c) s rastúcou teplotou exponenciálne vzrastá
2. Pre zriedené roztoky neprchavých látok pri stálej teplote je tlak nasýtenej pary rozpúšťadla
 - a) úmerný mólovému zlomku rozpúšťadla v roztoku
 - b) nepriamo úmerný mólovému zlomku rozpustenej látky
 - c) rovný $p^*_A x_B$
 - d) rovný $p^*_A x_A$

V týchto vzťahoch p^*_A značí tlak nasýtenej pary čistého rozpúšťadla, x_A a x_B sú mólové zlomky rozpúšťadla, resp. rozpustenej látky.

3. Voda ($M = 18 \text{ g mol}^{-1}$) má pri $100 \text{ }^\circ\text{C}$ tlak nasýtených pár $101\,325 \text{ Pa}$ ($=760 \text{ Torr}$). Pri tejto teplote je nad 10%-ným (hmotn.) roztokom sacharózy ($M = 342 \text{ g mol}^{-1}$) tlak nasýtených pár vody
 - a) polovičný
 - b) viac než 600 Torr
 - c) menej než 750 Torr
 - d) viac než 750 Torr
 - e) rovnaký, pretože sacharóza je neprchavá
4. Teplota, pri ktorej je tlak nasýtenej pary rozpúšťadla nad roztokom neprchavej látky rovnaký ako atmosférický tlak, je vždy
 - a) nižšia
 - b) rovnaká
 - c) vyššiav porovnaní s obdobnou teplotou pre čisté rozpúšťadlo.

5. Zvýšenie teploty varu rozpúšťadla v zriedenom roztoku neprchavej látky je
- úmerné zníženiu tlaku nasýtenej pary rozpúšťadla
 - úmerné relatívnemu zníženiu tlaku nasýtenej pary rozpúšťadla
 - rovné relatívnemu zníženiu tlaku nasýtenej pary rozpúšťadla
 - úmerné mólovému zlomku rozpustenej látky
 - úmerné molalite rozpustenej látky

6. Ebulioskopickú konštantu K_e rozpúšťadla vyjadruje vzťah

- $K_e = RT_e^2 / \Delta_{\text{vap}}h_A$
- $K_e = \Delta T_e / b_B$
- $K_e = RT_e^2 M_A / \Delta_{\text{vap}}H_A$
- $K_e = \Delta T_e m_A M_B / m_B$

V týchto vzťahoch b_B je molalita rozpustenej látky, m_A a m_B sú hmotnosti a M_A a M_B sú molárne hmotnosti rozpúšťadla a rozpustenej látky, $\Delta_{\text{vap}}H_A$ je molárna a $\Delta_{\text{vap}}h_A$ je hmotnostná výparná entalpia rozpúšťadla, T_e je teplota varu čistého rozpúšťadla a ΔT_e je jeho zvýšenie teploty varu.

7. Pri stanovení teplôt varu (za normálnych podmienok) vodných roztokov sacharózy ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), AlCl_3 ($c = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$), KNO_3 ($c = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$) a kyseliny benzoovej ($c = 0,21 \text{ mol dm}^{-3}$) bude mať najvyššiu teplotu varu roztok

- a) sacharózy b) AlCl_3 c) KNO_3 d) kyseliny benzoovej

najnižšiu teplotu varu bude mať roztok

- e) sacharózy f) AlCl_3 g) KNO_3 h) kyseliny benzoovej

Svoj výber zdôvodnite.

8. Jediné poveternostné podmienky, za ktorých sa dá v zime ospravedlniť posýpanie chodníkov soľou, predstavuje mrznúci dážď. Teplo, potrebné na roztopenie ľadu

- odoberá zmes okoliu, čím sa (i s okolím) ochladzuje
- je vykompenzované rozpúšťacím teplom soli
- sa uvoľní pri reakcii soli s vodou na hydráty – táto reakcia je exotermická

9. Osmotický tlak je

- a) tlak, ktorým pôsobia molekuly rozpustenej látky na steny nádoby s roztokom
- b) dodatkový tlak, ktorým sa musí pôsobiť na roztok, aby sa zabránilo prenikaniu rozpúšťadla do roztoku semipermeabilnou membránou
- c) súčet atmosférického tlaku a vnútorného tlaku rozpúšťadla v roztoku
- d) fyzikálna vlastnosť každého roztoku
- e) veličina, o ktorej má zmysel uvažovať len v prípade osmózy, t. j. prenikania rozpúšťadla do roztoku polopriepustnou membránou

10. S rastúcou teplotou osmotický tlak

- a) klesá
- b) stúpa
- c) sa v medziach chýb merania nemení

Úloha 2

1. Koligatívne vlastnosti roztokov neelektrolytov sú vlastnosti, ktoré závisia

- a) len od rozpúšťadla a nie od koncentrácie rozpustenej látky
- b) len od koncentrácie látkového množstva rozpustenej látky a nie od jej chemickej povahy
- c) len od počtu častíc v objemovej jednotke roztoku
- d) len od počtu atómov v molekule rozpustenej látky

2. Zníženie tlaku nasýtených pár rozpúšťadla nad roztokom neprchavej látky v porovnaní s tlakom nasýtených pár rozpúšťadla nad roztokom je

- a) konštantné
- b) úmerné koncentrácii rozpúšťadla
- c) úmerné koncentrácii rozpustenej látky
- d) nezávislé od teploty

3. Pre zriedené roztoky neprchavej látky platí pri stálej teplote s dobrým priblížením vzťah:

- a) $(p_A^* - p_A)/(p_A^* x_B) = 1$
- b) $(p_A^* - p_A)/x_B = 1$
- c) $(p_A^* - p_A)/x_B = \text{konšt}$
- d) $p_A^* - p_A = x_B$

V týchto vzťahoch p_A^* a p_A značia tlak nasýtených pár rozpúšťadla nad čistým rozpúšťadlom, resp. nad jeho roztokom a x_B je mólový zlomok rozpustenej látky.

4. Z týchto látok

1. sacharóza
2. NaCl
3. kyselina benzoová
4. mydlo (stearan sodný)

pri danej teplote je tlak nasýtených pár vody nad roztokom s koncentráciou $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ najnižší pre roztok

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 2 a 4

najvyšší tlak nasýtených pár vody je nad roztokom

- f) 4 g) 1 h) 2

5. Zvýšenie teploty varu rozpúšťadla v zriedenom roztoku neprchavej látky môžeme vyjadriť vzťahom

- a) $\Delta T_e = K_x x_B$
- b) $\Delta T_e = K_e b_B$
- c) $\Delta T_e = k m_B M_A / (m_A M_B)$
- d) $\Delta T_e = (R T^2 / \Delta_{\text{vap}} H_A) x_B$

V týchto vzťahoch K_e , K_x a k sú konštanty, x_B je mólový zlomok rozpustenej látky, b_B je jej molalita, m_A a m_B sú hmotnosti a M_A a M_B sú molárne hmotnosti rozpúšťadla a rozpustenej látky, $\Delta_{\text{vap}} H_A$ je molárna výparná entalpia rozpúšťadla.

6. Pri ebullioskopickom stanovení molárnej hmotnosti kyseliny benzoovej v acetónovom roztoku bola nájdená očakávaná hodnota $M = 122 \text{ g mol}^{-1}$. Pri obdobnom stanovení v benzénovom roztoku vychádza molárna hmotnosť $M = 242 \text{ g mol}^{-1}$. Tento výsledok je spôsobený:

- a) dimerizáciou kyseliny benzoovej v plynnej fáze
- b) disociáciou kyseliny benzoovej v plynnej fáze
- c) dimerizáciou kyseliny benzoovej v kvapalnej fáze
- d) disociáciou kyseliny benzoovej v kvapalnej fáze

7. Zníženie teploty tuhnutia rozpúšťadla v zriedenom roztoku neprchavej látky je úmerné

- a) koncentrácii látkového množstva rozpustenej látky
- b) molalite rozpustenej látky
- c) mólovému zlomku rozpustenej látky

- d) mólovému zlomku rozpúšťadla
 - e) entalpii topenia rozpúšťadla
 - f) entalpii topenia rozpustenej látky
8. Vodný roztok NaCl, izotonický s krvnou plazmou, má koncentráciu $0,155 \text{ mol dm}^{-3}$. Osmotický tlak krvi je približne (pri telesnej teplote $37 \text{ }^\circ\text{C}$)
- a) 8 Torr
 - b) 800 Torr ($\approx 1,05 \cdot 10^5 \text{ Pa}$)
 - c) 1 atm ($\approx 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$)
 - d) 8 atm
 - e) 80 atm
9. Éter a chloroform sú navzájom miešateľné, vo vode sa čiastočne rozpúšťa len éter a nie chloroform. Ak opatrne pripravíme trojfázovú sústavu éter-voda-chloroform, dôjde k tomuto deju:
- a) éter sa bude nasycovať vodou
 - b) voda sa bude nasycovať éterom
 - c) éter bude difundovať do chloroformovej fázy
 - d) chloroform bude difundovať do vodnej fázy
 - e) vodná vrstva pôsobí na sústavu chloroform – éter ako semipermeabilná membrána
- Osmotický tlak môžeme prisúdiť vrstve
- f) hornej (éterovej)
 - g) strednej (vodnej)
 - h) spodnej (chloroformovej)
10. Vo van't Hoffovej rovnici $\Pi V = n R T$ značí symbol V :
- a) molárny objem rozpúšťadla
 - b) parciálny molárny objem rozpúšťadla
 - c) objem roztoku

Riešenie úloh**Úloha 1**

Správne odpovede sú:

1. Relatívne zníženie tlaku nasýtených pár rozpúšťadla nad ideálnym roztokom neprchavej látky určitého zloženia je

a) konštantné a nezávislé od teploty ($\Delta p^*_A / p^*_A = x_B$)

2. Pre zriedené roztoky neprchavých látok pri stálej teplote je tlak nasýtenej pary rozpúšťadla

a) úmerný mólovému zlomku rozpúšťadla v roztoku

d) rovný $p^*_A x_A$ ($p_A = p^*_A x_A$)

3. Voda má pri 100 °C tlak nasýtených pár 101 325 Pa (= 760 Torr). Pri tejto teplote je nad 10 %-ným (hmotn.) roztokom sacharózy tlak nasýtených pár vody

b) viac než 600 Torr

d) viac než 750 Torr

$$p_A = p^*_A x_A = p^*_A (m_A/M_A) / (m_A/M_A + m_B/M_B) =$$

$$= p^*_A \cdot (w_A/18)/(w_A/18 + w_B/342) = 101325 \cdot (0,9/18) / (0,9/18 + 0,1/342) =$$

$$= 101325 \cdot 0,9942 = 100 735,9 \text{ Pa} \approx 755,6 \text{ Torr} > 750 \text{ Torr} (> 600 \text{ Torr})$$

4. Teplota, pri ktorej je tlak nasýtenej pary rozpúšťadla nad roztokom neprchavej látky rovnaký ako atmosférický tlak je vždy

c) vyššia

v porovnaní s obdobnou teplotou pre čisté rozpúšťadlo.

5. Zvýšenie teploty varu rozpúšťadla v zriedenom roztoku neprchavej látky je

b) úmerné relatívnemu zníženiu tlaku nasýtenej pary rozpúšťadla

d) úmerné mólovému zlomku rozpustenej látky

e) úmerné molalite rozpustenej látky

6. Ebulioskopickú konštantu K_e rozpúšťadla vyjadruje vzťah:

a) $K_e = R T_e^2 / \Delta_{\text{vap}} h_A$

b) $K_e = \Delta T_e / b_B$

c) $K_e = R T_e^2 M_A / \Delta_{\text{vap}} H_A$

d) $K_e = \Delta T_e m_A M_B / m_B$

7. Pri stanovení teplôt varu vodných roztokov sacharózy ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), AlCl_3 ($c = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$), KNO_3 ($c = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$) a kyseliny benzoovej ($c = 0,21 \text{ mol dm}^{-3}$) bude mať najvyššiu teplotu varu roztok
- d) kyseliny benzoovej
najnižšiu teplotu varu bude mať roztok
- g) KNO_3
pretože zvýšenie teploty varu je úmerné počtu rozpustených častíc. Týchto je najviac v roztoku kyseliny benzoovej (viac než $0,21 \text{ mol dm}^{-3}$) a najmenej v roztoku KNO_3 ($0,08 \text{ mol dm}^{-3}$). (Pre AlCl_3 je to $0,12 \text{ mol dm}^{-3}$ a pre sacharózu $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$.)
8. Pri posypaní soľou teplo potrebné na roztopenie snehu
- a) odoberá zmes okoliu, čím sa (i s okolím) ochladzuje
9. Osmotický tlak je
- b) dodatkový tlak, ktorým sa musí pôsobiť na roztok, aby sa zabránilo prenikaniu rozpúšťadla do roztoku semipermeabilnou membránou
- e) veličina, o ktorej má zmysel uvažovať len v prípade osmózy, t. j. prenikania rozpúšťadla do roztoku polopriepustnou membránou
10. S rastúcou teplotou osmotický tlak
- b) stúpa

Úloha 2

Správne odpovede:

1. Koligatívne vlastnosti roztokov neelektrolytov sú vlastnosti, ktoré závisia
- b) len od koncentrácie látkového množstva rozpustenej látky a nie od jej chemickej povahy
- c) len od počtu častíc v objemovej jednotke roztoku
2. Zníženie tlaku nasýtených pár rozpúšťadla nad roztokom neprchavej látky v porovnaní s tlakom nasýtených pár rozpúšťadla nad roztokom je
- c) úmerné koncentrácii rozpustenej látky
3. Pre zriedené roztoky neprchavej látky platí pri stálej teplote s dobrým priblížením vzťah
- a) $(p_A^* - p_A) / (p_A^* x_B) = 1$
- c) $(p_A^* - p_A) / x_B = \text{konšt}$

4. Z týchto látok:

1. sacharóza 2. NaCl 3. kyselina benzoová 4. mydlo (stearan sodný)

pri danej teplote je tlak nasýtených pár vody nad roztokom s koncentráciou $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ najnižší pre roztok

e) 2 a 4

najvyšší tlak nasýtených pár vody je nad roztokom

g) 1

Z daných látok budú vo vode úplne disociované NaCl a stearan sodný, kyselina benzoová je disociovaná čiastočne a len sacharóza bude nedisociovaná, teda koncentrácia jej častíc bude najmenšia.

5. Zvýšenie teploty varu rozpúšťadla v zriedenom roztoku neprchavej látky môžeme vyjadriť vzťahom

a) $\Delta T_e = K_x \cdot x_B$

b) $\Delta T_e = K_e \cdot b_B$

c) $\Delta T_e = k \cdot m_B \cdot M_A / (m_A \cdot M_B)$

d) $\Delta T_e = (R \cdot T^2 / \Delta_{\text{vap}} H_A) \cdot x_B$

6. Pri ebullioskopickom stanovení molárnej hmotnosti kyseliny benzoovej v benzénovom roztoku vychádza molárna hmotnosť $M = 242 \text{ g mol}^{-1}$. Tento výsledok je spôsobený

c) dimerizáciou kyseliny benzoovej v kvapalnej fáze

7. Zníženie teploty tuhnutia rozpúšťadla v zriedenom roztoku neprchavej látky je úmerné

a) koncentrácii látkového množstva rozpustenej látky

b) molalite rozpustenej látky

c) mólovému zlomku rozpustenej látky

8. Vodný roztok NaCl, izotonický s krvnou plazmou, má koncentráciu $0,155 \text{ mol dm}^{-3}$. Osmotický tlak krvi je približne (pri telesnej teplote $37 \text{ }^\circ\text{C}$)

d) 8 atm

Koncentrácia častíc v roztoku NaCl je $2c = 2 \cdot 0,155 = 0,31 \text{ mol dm}^{-3}$

Osmotický tlak

$$\Pi = c R T = 0,31 \cdot 10^3 \cdot 8,3145 \cdot 310,15 = 799\,411 \text{ Pa} = 7,88 \text{ atm} \approx 8 \text{ atm}$$

9. Éter a chloroform sú navzájom miešateľné, vo vode sa čiastočne rozpúšťa len éter a nie chloroform. Ak opatrne pripravíme trojfázovú sústavu éter-voda-chloroform, dôjde k tomuto deju

a) éter sa bude nasycovať vodou

b) voda sa bude nasycovať éterom

c) éter bude difundovať do chloroformovej fázy

e) vodná vrstva pôsobí na sústavu chloroform – éter ako semipermeabilná membrána

Osmotický tlak môžeme prisúdiť vrstve

h) spodnej (chloroformovej)

10. Vo van't Hoffovej rovnici $\Pi V = n R T$ značí symbol V

c) objem roztoku

Chemická rovnováha

Úloha 1

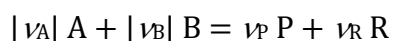
Každý dej postupne smeruje do rovnováhy. V rovnovážnom stave má sústava maximálnu hodnotu entropie, čomu zodpovedá (pri konštantnom tlaku a teplote) minimum Gibbsovej energie. Rovnovážny stav v chemických sústavách opisujú rovnovážne konštanty. Hodnota rovnovážnej konštanty vždy závisí od teploty a tiež od voľby štandardného stavu. Štandardný stav je „vynálezom“ vedcov, príroda o štandardných stavoch nevie nič. O štandardných stavoch sa zatiaľ stredoškólači neučia, preto tu uvedieme malý úvod. Najdôležitejšie je zapamätať si dve veci:

1. Štandardný stav predstavuje vždy čistá látka pri teplote sústavy.
2. Keď je látka v štandardnom stave, má jednotkovú aktivitu. (Preto sa v rovnovážnych konštantách nikdy nevyskytujú tuhé látky.)

Aktivita ideálne sa správajúceho plynu je definovaná ako podiel jeho tlaku a štandardného tlaku: $a_i = p_i/p^\circ$. Dôležitá je preto voľba štandardného tlaku. Kedysi sa za štandardný tlak volila jedna fyzikálna atmosféra (a hodnota aktivity sa rovnala tlaku v atmosférach). Neskôr sa prešlo na jednotky SI sústavy a za štandardný tlak sa volil tlak 101 325 Pa. Hodnota aktivity sa teda nezmenila, keďže 1 atm = 101 325 Pa. V posledných rokoch sa kvôli zjednodušeniu výpočtu zvykne voliť za štandardný tlak 100 000 Pa (= 1 bar; bar ale na Slovensku nie je povolená jednotka). Tým sa poloha štandardného stavu ale o máličko posunula.

Druhý spôsob voľby štandardného stavu pre plyny je za štandardný tlak si zvolíť tlak sústavy. Pri tomto spôsobe dostaneme aktivitu $a_i = p_i/p^\circ = p_i/p = x_i$ rovnú mólovému zlomku (a príslušnú rovnovážnu konštantu potom označujeme K_x). Pri tejto voľbe štandardného tlaku sa jeho hodnota (teda aj hodnota všetkých štandardných veličín) pri zmene tlaku v sústave mení. Pre štandardný stav s konštantnou hodnotou štandardného tlaku dostaneme rovnovážnu konštantu (pre ideálne plynné sústavy) vyjadrenú prostrdníctvom tlakov, preto sa zvykne označovať K_p .

Ďalšou dôležitou vlastnosťou rovnovážnych konštant je, že sú to stechiometrické veličiny, t. j. ich hodnota závisí od tvaru rovnice, ktorou opisujeme chemickú reakciu. Najjednoduchšie sa chemická rovnica zapisuje v tvare $\sum \nu_i A_i = 0$, resp.



Stechiometrické koeficienty reaktantov majú zápornú hodnotu a produktov kladnú. (Stechiometrickými sú aj všetky reakčné veličiny, ktoré sú vzťahnuté na jednotkový rozsah reakcie, keďže rozsah reakcie je daný vzťahom $\xi = \Delta n_i / \nu_i$)

S použitím takto definovaných stechiometrických koeficientov sa rovnovážna konštantá dá vyjadriť veľmi jednoduchým vzťahom $K = \prod a_i^{\nu_i}$, kde Π znamená súčin.

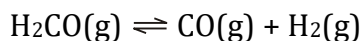
Keďže rovnovážna konštanta je definovaná cez aktivity, je to bezrozmerná veličina. Takouto musí ostať, aj keď sa aktivity vyjadria cez tlaky (alebo látkové množstvá). Keďže stechiometrické koeficienty reaktantov sú záporné, reaktanty (umocnené na absolútne hodnoty stechiometrických koeficientov) sú v rovnovážnej konštante vždy v menovateli a produkty v čitateli. Rozmer čitateľa a menovateľa rovnovážnej konštanty musí byť vždy rovnaký.

1. Reakčná sústava vo východiskovom stave obsahovala 1,00 mol látky A, 2,00 mol B a 1,00 mol D. V dôsledku priebehu reakcie $2 A(g) + B(g) \rightleftharpoons 3 C(g) + 2 D(g)$ po dosiahnutí rovnováhy pri 25 °C a tlaku 100 kPa sústava obsahuje 0,90 mol látky C. Vypočítajte rozsah reakcie, mólové zlomky všetkých látok v rovnovážnej sústave, stupne premeny látok A a B a hodnotu rovnovážnych konštánt K_x a K_p (pre štandardný tlak 100 kPa). Ktorým smerom sa posunie rovnováha pri zvýšení tlaku?

2. Pre reakcie v plynnej fáze sa rovnovážna konštanta K_x používa len málokedy, pretože takto vyjadrená konštanta

- sa z experimentálnych údajov ťažko zisťuje,
- platí len pre zmesi ideálnych plynov,
- závisí od tlaku,
- aj pri konštantnej teplote a stálom tlaku je len približná.

3. Vypočítajte percentuálnu zmenu rovnovážnej konštanty K_x reakcie



ak sa celkový tlak pri stálej teplote zvýši zo 100 kPa na 200 kPa.

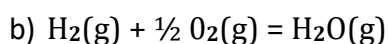
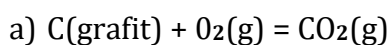
4. V plynnej sústave prebehla exotermická reakcia, v ktorej je súčet stechiometrických koeficientov kladný ($\sum \nu_i > 0$). Ak v sústave zvýšime tlak a zvýšime teplotu, rovnováha sa posunie

- doľava
- doprava
- doľava alebo doprava, pretože zvýšenie teploty a zvýšenie tlaku majú protichodné účinky

Úloha 2

Na ktorú stranu sa posúva rovnováha spaľovacích reakcií pri zvyšovaní teploty?

Na ktorú stranu sa posúva rovnováha reakcií



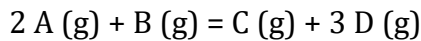
pri zvyšovaní tlaku v uzavretej sústave?

Úloha 3

Pre reakciu $A(g) + 2 B(g) = C(g) + D(g)$, prebiehajúcu v stavovo ideálnej plynnej fáze, vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty K_x . Na začiatku boli v sústave 2 móly látky A a 3 móly látky B. Po ustálení rovnováhy bol v sústave 1 mól produktu C. Aký je rovnovážny rozsah reakcie a stupeň premeny látky B? Reakcia prebiehala pri teplote 300 K v uzavretej nádobe s objemom 20 litrov. Aký bol v sústave počiatočný tlak a na akej hodnote sa ustálil tlak po dosiahnutí rovnováhy? Aká je hodnota rovnovážnej konštanty K_p , ak si zvolíme za štandardný tlak $p^\circ = 101\,325\text{ Pa}$? Ak by sme v sústave zvýšili tlak, na akú stranu by sa posunula rovnováha? Ak má rovnovážna konštantka pri teplote 250 K hodnotu $K_p = 1$, ide o endotermickú alebo o exotermickú reakciu?

Úloha 4

V nádobe s objemom 0,2 m³ pri teplote 620 K prebieha reakcia



Vo východiskovom stave sústava obsahovala len zložky A a B v množstvách $n_{0A} = 8\text{ mol}$, $n_{0B} = 5\text{ mol}$. V rovnováhe sústava obsahovala 9 mol látky D. Za predpokladu, že všetky zložky v sústave sa správajú stavovo ideálne, vypočítajte

- stupeň premeny látky A, rozsah reakcie a celkový tlak v sústave po dosiahnutí rovnováhy;
- hodnoty rovnovážnych konštánt $K_p(620\text{ K}, p^\circ = 101325\text{ Pa})$, $K_x(620\text{ K}, p^\circ = p)$ a $K_c(620\text{ K}, c^\circ = 1\text{ mol dm}^{-3})$;
- hodnotu štandardnej reakčnej entalpie za predpokladu, že v intervale teplôt 500 – 650 K sa jej hodnota prakticky nemení a $K_p(550\text{ K}, p^\circ = 101325\text{ Pa}) = 31,34$;
- hodnotu štandardnej reakčnej Gibbsovej energie a štandardnej reakčnej entropie pre teplotu 620 K.

Úloha 5

V sústave prebieha reakcia podľa rovnice $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + 2 D(g)$. Ak sa zmiešali 2,00 mol A, 1,00 mol B a 3,00 mol D, po dosiahnutí rovnováhy pri 25 °C reakčná zmes obsahovala 0,79 mol látky C pri celkovom tlaku 100 kPa. Vypočítajte rovnovážny rozsah reakcie, stupne premeny oboch reaktantov (A a B), mólové zlomky všetkých zložiek rovnovážnej zmesi a rovnovážne konštanty K_x a K_p (pre štandardný tlak 100 kPa).

Úloha 6

- Rovnovážna konštantka izomerizácie borneolu ($C_{10}H_{17}OH$) na izoborneol v plynnej fáze pri 503 K je 0,106. Zmes pozostávajúca z 7,50 g borneolu a 14,0 g izoborneolu v nádobe s objemom 5,0 dm³ sa zahriala na teplotu 503 K. Vypočítajte mólové zlomky oboch látok po dosiahnutí rovnováhy.

2. Molekulový bróm je pri 1600 K a tlaku 100 kPa v rovnováhe $\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Br}(\text{g})$ disociovaný na 24 %. Vypočítajte rovnovážnu konštantu K_p (pre štandardný tlak $p^\circ = 100 \text{ kPa}$).
3. V reakčnej sústave sa pri teplote 1050 K a tlaku 50 kPa ustálila rovnováha $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = 2 \text{CO}(\text{g})$, pričom rovnovážny parciálny tlak CO bol 45,84 kPa. Vypočítajte hodnoty rovnovážnych konštánt $K_p(T = 1050 \text{ K}, p^\circ = 100 \text{ kPa})$ a $K_x(T = 1050 \text{ K}, p^\circ = p = 50 \text{ kPa})$.

Úloha 7

Reakčná sústava vo východiskovom stave obsahovala 3 móly látky A a 2 móly látky B. V dôsledku priebehu reakcie $3 \text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) = 2 \text{C}(\text{g})$ obsahuje sústava v konečnom stave 1,5 mol látky B. Vypočítajte rozsah reakcie, látkové množstvá všetkých látok v konečnom stave (za rovnováhy), stupne premeny látok A a B a hodnotu rovnovážnej konštanty K_x . Ktorým smerom sa posunie rovnováha pri zvýšení tlaku?

Úloha 8

Pri 25 °C a tlaku 101325 Pa sa stupeň disociácie $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ na $\text{SO}_2(\text{g})$ a $\text{Cl}_2(\text{g})$ rovná 0,2. Vypočítajte hodnotu rovnovážnych konštánt $K_p(25^\circ\text{C}, p^\circ = 101325 \text{ Pa})$ a $K_c(25^\circ\text{C}, c^\circ = 1 \text{ mol m}^{-3})$. Aký bude stupeň disociácie sulfurylchloridu, ak vzrastie tlak pri danej teplote na dvojnásobok? Predpokladajte ideálne správanie plynnej zmesi.

Úloha 9

Rovnovážna konštantá reakcie $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ má pri teplote 250 °C hodnotu $K_p(523 \text{ K}, p^\circ = 101325 \text{ Pa}) = 1,78$. Pri akom tlaku je rovnovážna sústava, ak rovnovážny stupeň premeny PCl_5 má hodnotu 0,30? Aké je zloženie rovnovážnej zmesi (v mólových zlomkoch)? Vypočítajte aj hodnotu rovnovážnej konštanty $K_x(523 \text{ K}, p^\circ = p)$. Aká bude hodnota stupňa premeny PCl_5 pri tlaku 1 MPa?

Úloha 10

Jód pri vyšších teplotách disociuje podľa rovnice $\text{I}_2(\text{g}) = 2 \text{I}(\text{g})$. Do reakčnej nádoby s objemom 0,500 dm³ sme vložili 0,7736 g jódu ($M(\text{I}_2) = 253,81 \text{ g mol}^{-1}$). Nádobu sme evakovali a zohriali na 1000 °C. Rovnováha sa ustálila pri tlaku 78,6 kPa. Za predpokladu, že sa plyny správajú stavovo ideálne, vypočítajte hodnotu rovnovážnych konštánt $K_p(1000^\circ\text{C}, p^\circ = 101325 \text{ Pa})$, $K_c(1000^\circ\text{C}, c^\circ = 1 \text{ mol m}^{-3})$ a $K_x(1000^\circ\text{C}, p^\circ = p)$. Ktorá z týchto rovnovážnych konštánt zmení svoju hodnotu pri zmene tlaku? Aká je hodnota štandardnej reakčnej Gibbsovej energie $\Delta_r G^\circ(1000^\circ\text{C}, p^\circ = 101325 \text{ Pa})$ tejto reakcie?

Úloha 11

Rozklad chloridu fosforečného na chlorid fosforitý a chlór opisuje rovnica $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Reakcia prebieha v uzavretej nádobe s konštantným objemom pri teplote 500 K. Rovnovážna konštantá K_p má pri tejto teplote hodnotu 0,83 (pre

štandardný stav s $p^\circ = 101,325 \text{ kPa}$). Počiatočný tlak chloridu fosforečného v nádobe bol $101,325 \text{ kPa}$. Vypočítajte tlak v nádobe po ustálení rovnováhy za predpokladu ideálneho správania všetkých zložiek.

Úloha 12

Reakcia $A_2(g) + B_2(g) = 2 AB(g)$ má pri teplote T_1 rovnovážnu konštantu $K_1 = 1$; pri vyššej teplote T_2 je $K_2 = 4$. Koľkokrát sa zvýši stupeň premeny reaktantov pri zvýšení teploty z T_1 na T_2 ? (Východisková sústava obsahovala len reaktanty v stechiometrickom pomere.)

Úloha 13

Reakciou acetylénu s benzénom vzniká styrén: $C_2H_2(g) + C_6H_6(g) = C_6H_5-CH=CH_2(g)$

Rovnovážna konštanta tejto reakcie v ideálnej plynnej fáze pri teplote 1040 K má hodnotu $K_p = 4,457$ pre štandardný stav s $p^\circ = 101,325 \text{ kPa}$. Vypočítajte zloženie rovnovážnej zmesi pri tlaku $101,325 \text{ kPa}$.

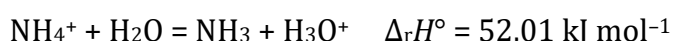
- pri ekvimolárnom nástreku východiskových látok
- pri 100 %-nom nadbytku acetylénu

Úloha 14

Rovnovážna konštanta $K_c(c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3})$ pre reakciu $N_2O_4(g) = 2 NO_2(g)$ má pri 373 K hodnotu $0,36$. Akým smerom bude táto reakcia prebiehať, ak bude vo východiskovej zmesi v nádobe s objemom $4,0 \text{ dm}^3$ $0,20 \text{ mol } N_2O_4(g)$ a $0,20 \text{ mol } NO_2(g)$?

Úloha 15

V zriedenom vodnom roztoku hydrolyzuje amónny kation podľa rovnice



pričom pre $25 \text{ }^\circ\text{C}$ má jeho hydrolytická konštanta hodnotu $K_{BH^+} = 5,68 \cdot 10^{-10}$. Bez počítania uvažte, či je amoniak pri vyššej teplote silnejšou alebo slabšou zásadou. Vypočítajte pre $25 \text{ }^\circ\text{C}$ hodnoty $\Delta_r G^\circ$, a $\Delta_r S^\circ$ uvedenej reakcie.

Úloha 16

Dehydrogenácia metanolu na formaldehyd prebieha v plynnej fáze podľa rovnice

$$CH_3OH(g) = HCHO(g) + H_2(g)$$

Pri tlaku 100 kPa a teplote 750 K rovnovážna zmes obsahovala $42,8 \text{ mol. \%}$ formaldehydu. Vypočítajte rovnovážnu konštantu reakcie (pre štandardný tlak 100 kPa) za predpokladu ideálneho správania. Na začiatku bol v sústave čistý metanol. Čo sa stane, ak v rovnovážnej sústave znížime tlak na 80 kPa – ako sa zmení mólový zlomok formaldehydu po novom ustálení rovnováhy? (Výsledok najprv odhadnite a potom aj vypočítajte.)

Úloha 17

Rovnaké látkové množstvá plynov H_2 a I_2 sa zmiešali v prázdnej banke s objemom $4,00 \text{ dm}^3$. Banka bola so svojím obsahom udržiavaná 4 dni pri konštantnej teplote 527 °C . Merania, realizované tretí a rovnako štvrtý deň ukázali, že sústava obsahovala $0,060 \text{ mol}$ plynného H_2 , $0,060 \text{ mol}$ plynného I_2 a $0,240 \text{ mol}$ plynného HI .

1. Vypočítajte, aká bola koncentrácia I_2 na začiatku pokusu.

Na piaty deň sa pridalo ďalších $0,020 \text{ mol}$ plynného I_2 do banky opísanej na konci štvrtého dňa. Banka s obsahom bola udržiavaná pri konštantnej teplote 527 °C ďalších šesť dní. (Teda od začiatku experimentu prešlo celkom 10 dní.)

2. Vypočítajte koncentráciu jódu a vodíka v banke na konci desiateho dňa.

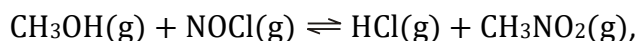
Úloha 18

Pri 25 °C a tlaku 100 kPa sa rovnovážny stupeň disociácie $SO_2Cl_2(g)$ na $SO_2(g)$ a $Cl_2(g)$ rovná $0,2$. Vypočítajte hodnotu rovnovážnych konštánt $K_p(25 \text{ °C}, p^\circ = 100 \text{ kPa})$ a $K_x(25 \text{ °C}, p^\circ = p)$. (Predpokladajte konštantný objem sústavy a ideálne správanie plynnej zmesi.) Aký bol počiatočný tlak SO_2Cl_2 ? (Sústava na začiatku obsahovala čistý SO_2Cl_2 .)

Aký bude rovnovážny stupeň disociácie sulfurylchloridu, ak sa jeho počiatočný tlak pri danej teplote zdvojnásobí? Na akej hodnote sa ustáli tlak za rovnováhy? Ktorá z uvedených rovnovážnych konštánt sa zmení a akú bude mať hodnotu? Vypočítajte aj zloženie (t. j. mólové zlomky zložiek) tejto rovnovážnej sústavy.

Úloha 19

1. Vypočítajte percentuálnu zmenu rovnovážnej konštanty K_x reakcie



ak sa celkový tlak pri stálej teplote zväčší zo 100 kPa na 200 kPa .

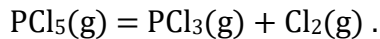
2. Rovnovážna konštanta reakcie $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 NO(g)$ pri 2300 K je $1,69 \cdot 10^{-3}$. Zmes obsahujúca $5,0 \text{ g}$ dusíka a $2,0 \text{ g}$ kyslíka sa v nádobe s objemom $1,0 \text{ dm}^3$ zohriala na 2300 K . Vypočítajte mólový zlomok NO po dosiahnutí rovnováhy. Predpokladáme, že molárne hmotnosti látok poznáte.

Úloha 20

Pri reakcii $H_2(g) + I_2(g) = 2 HI(g)$ vznikla rovnovážna sústava zložená z 32% HI , 64% H_2 a 4% I_2 (objemové %). Vypočítajte hodnoty rovnovážnych konštánt K_x , K_p , K_c . Aké bolo zloženie východiskovej zmesi, obsahujúcej len H_2 a I_2 ? (Predpokladáme ideálne správanie plynov.)

Úloha 21

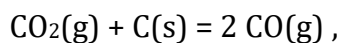
Chlorid fosforečný disociuje pri zvýšenej teplote na chlorid fosforitý a chlór:



Pri teplote 247 °C je rovnovážna konštanta tejto reakcie $K_p = 2$. Aké je zloženie rovnovážnej sústavy (v mólových zlomkoch) pri disociácii čistého PCl_5 , ktorého počiatočný tlak bol $p_0 = p^\circ = 101,325 \text{ kPa}$? Na akej hodnote sa ustáli tlak v rovnovážnej zmesi? Reakcia prebieha pri teplote 247 °C v nádobe s konštantným objemom. Predpokladáme ideálne správanie plynov. Vypočítajte aj hodnotu rovnovážnej konštanty K_x .

Úloha 22

V reakčnej sústave sa pri teplote 1050 K a tlaku 50 kPa ustálila rovnováha



pričom rovnovážny parciálny tlak CO bol 45,84 kPa. Vypočítajte hodnoty rovnovážnych konštánt $K_p(T = 1050 \text{ K}, p^\circ = 101\,325 \text{ Pa})$ a $K_x(T = 1050 \text{ K}, p^\circ = p = 50 \text{ kPa})$.

Úloha 23

Oxid uhoľnatý je veľmi nebezpečný jedovatý plyn, vznikajúci pri nedokonalom spaľovaní uhlia. Dá sa ale ďalej spáliť na CO_2 .

- Vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty K_p reakcie $\text{CO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ pri teplote 1000 °C pre štandardný tlak 101325 Pa. Štandardná reakčná Gibbsova energia tejto reakcie pri 1000 °C má hodnotu $\Delta_r G^\circ = -164\,067 \text{ J mol}^{-1}$.
- Ktorým smerom bude prebiehať táto reakcia v zmesi obsahujúcej (v mólových percentách) 1 % CO, 1 % vzduchu a 98 % CO_2 pri teplote 1000 °C a pri tlaku sústavy rovnajúcom sa štandardnému tlaku? Predpokladajte, že vzduch obsahuje 20 % kyslíka.
- Zmení sa hodnota rovnovážnej konštanty K_p , ak sa 100-násobne zníži celkový tlak? Bude sa potom ešte z uvedenej zmesi odstraňovať CO?
- Ako sa zmení rovnovážna konštanta spaľovania CO, ak sa zníži teplota reakcie?

Úloha 24

Pre sústavu $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ má rovnovážna konštanta pre teplotu 990 °C hodnotu $K_c = 1,6$.

- Vypočítajte látkové množstvo každej zložky v rovnovážnej zmesi, ktorá sa vytvorila po vložení 1,00 mol vodíka a 1,00 mol CO_2 do evakuovaného 5 litrového reaktora pri 990 °C.
- Vypočítajte látkové množstvo každej zložky po ustanovení druhej rovnováhy, ak sa do rovnovážnej zmesi pridal ďalší 1,00 mol vodíka.
- Akým smerom bude prebiehať uvedená reakcia, ak východisková zmes obsahuje 1,00 mol vodíka, 1,00 mol CO_2 , 5,00 mol CO a 2,50 mol H_2O ?

Úloha 25

Pre reakciu $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$, prebiehajúcu v stavovo ideálnej plynnej fáze, v tabuľkách termodynamických veličín môžeme nájsť nasledujúce údaje:

Látka	$\Delta_f H^\circ_{298} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ_{298} / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46,1	-16,45

- Vypočítajte hodnoty štandardných reakčných veličín $\Delta_r H^\circ$ a $\Delta_r G^\circ$ pre uvedenú reakciu pre 25 °C a štandardný tlak 101 325 Pa. Ide o endotermickú alebo o exotermickú reakciu? Ktorým smerom bude prebiehať táto reakcia (na ktorú stranu je posunutá rovnováha) za štandardných podmienok pri teplote 25 °C?
- Vypočítajte rovnovážnu konštantu K_p tejto reakcie pre 25 °C. Pri vyššej teplote bude hodnota rovnovážnej konštanty vyššia alebo nižšia? Ktorý doteraz vypočítaný údaj nám to napovedá?
- Určte smer priebehu reakcie (výpočtom reakčného kvocientu alebo reakčnej Gibbsovej energie) pri 25 °C v okamihu, keď reakčná zmes pri tlaku 1 MPa obsahovala 2 mol. % N_2 , 6 mol. % H_2 a 92 mol. % NH_3 .
- Akým smerom posunie chemickú rovnováhu zvýšenie tlaku na 2 MPa?

Úloha 26

Reakčná sústava vo východiskovom stave obsahovala 6 mólov látky A a 4 móly látky B. V dôsledku priebehu reakcie $3 \text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) = 2 \text{C}(\text{g})$ v konečnom stave sústava obsahuje 3 móly látky A. Vypočítajte rozsah reakcie, látkové množstvá všetkých látok v konečnom stave (za rovnováhy), stupne premeny látok A a B a hodnotu rovnovážnej konštanty K_x . Ktorým smerom sa posunie rovnováha pri zvýšení tlaku?

Úloha 27

Pri danej teplote T_0 a pri tlaku 293,8 kPa 48 % východiskového množstva SO_3 disociovalo podľa rovnice $2 \text{SO}_3(\text{g}) = 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, keď východisková sústava obsahovala 1 mól SO_3 a 0,25 mólov inertného plynu. Vypočítajte hodnotu rovnovážnych konštant $K_x(T_0, p^\circ = p = 293,8 \text{ kPa})$ a $K_p(T_0, p^\circ = 101,325 \text{ kPa})$ tejto reakcie. Pri akom tlaku pri teplote T_0 a uvedenom východiskovom zložení sústavy disociuje 60 % východiskového SO_3 ? Všetky zložky v sústave sú stavovo ideálne.

Úloha 28

Pomocou veličín uvedených v tabuľke vypočítajte pre reakciu



- hodnoty štandardných reakčných veličín $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ pre 25 °C a štandardný tlak 101325 Pa.

b) rovnovážnu konštantu K_p pre 25 °C. Ktorým smerom posunie rovnovážne zloženie zvýšenie tlaku? Skúste to matematicky dokázať.

Látka	$\Delta_f H^\circ_{298}/$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_f G^\circ_{298}/$ kJ mol ⁻¹	$S^\circ_{298}/$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
O ₃ (g)	142,7	163,2	238,930
OH(g)	39,0	34,23	183,745
O ₂ (g)	0	0	205,138
H(g)	218,0	203,25	114,713

c) Ktorým smerom bude prebiehať reakcia pri teplote 25 °C v okamihu, keď zloženie sústavy

bude dané nasledujúcimi hodnotami mólových zlomkov: $x(\text{O}_3) = 0,50$; $x(\text{OH}) = 0,05$; $x(\text{O}_2) = 0,40$; $x(\text{H}) = 0,05$ pri celkovom tlaku totožnom so štandardným tlakom ($p = p^\circ = 101325 \text{ Pa}$)?

Úloha 29

Tvorbu diméru oxidu dusičitého N_2O_4 opisuje rovnica: $\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$. Pomocou hodnôt štandardných tvorných entalpií, štandardných tvorných Gibbsových energií a štandardných entropií látok, zúčastňujúcich sa na tejto reakcii vypočítajte hodnoty štandardných reakčných veličín $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ a $\Delta_r S^\circ$ a hodnotu rovnovážnej konštanty K_p pre 25 °C a štandardný tlak 101325 Pa.

Látka	$\Delta_f H^\circ_{298}/$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_f G^\circ_{298}/$ kJ mol ⁻¹	$S^\circ_{298}/$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
N ₂ O ₄ (g)	9,06	97,79	304,29
O ₂ (g)	0	0	205,14
N ₂ (g)	0	0	191,61

Uvedte ako ovplyvní zloženie rovnovážnej sústavy zvýšenie teploty a tlaku.

Úloha 30

Keď sa tuhý NH_4HS vyparuje do vákua $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$, rovnovážny disociačný tlak pri 25,2 °C je 66,8 kPa. Východisková sústava pri uvedenej teplote okrem tuhého NH_4HS obsahuje aj amoniak pri tlaku 30,0 kPa. Vypočítajte parciálne tlaky H_2S a NH_3 po dosiahnutí rovnováhy pri 25,2 °C. Všetky plynné zložky považujte za stavovo ideálne.

Úloha 31 (na zopakovanie)

Ak má reakčná entalpia chemickej reakcie kladnú hodnotu, bude hodnota rovnovážnej konštanty so stúpajúcou teplotou stúpať, alebo klesať? Ide o endotermickú alebo o exotermickú reakciu? Aká je hodnota Gibbsovej energie chemickej sústavy za rovnováhy?

Ak je $\Delta_r G > 0$, ktorým smerom prebieha reakcia v danom okamihu?

Ak je $\Delta_r G < 0$, hodnota rovnovážnej konštanty je väčšia alebo menšia ako 1?

Aké hodnoty môžu nadobúdať stupeň premeny a rozsah reakcie?

Ak je $\sum \nu_i < 0$, ktorým smerom posunie rovnováhu zvýšenie tlaku?

Riešenie úloh**Úloha 1**

1. Máme reakciu $2 \text{ A(g)} + \text{ B(g)} \rightleftharpoons 3 \text{ C(g)} + 2 \text{ D(g)}$

Rozsah reakcie je definovaný vzťahom $\xi = \Delta n_i / \nu_i$, t. j. zmena látkového množstva reakčnej zložky, vydelená jej stechiometrickým koeficientom. V našom prípade ho vieme vypočítať z údaju o látke C, ktorej v priebehu reakcie pribudlo 0,9 mólu

$$\xi = \Delta n_C / \nu_C = 0,9 / 3 = 0,3 \text{ mol}$$

Rovnovážne látkové množstvá všetkých zložiek môžeme vypočítať zo vzťahu

$$n_i = n_{0,i} + \Delta n_i = n_{0,i} + \nu_i \xi$$

$$n_A = n_{0,A} - 2 \xi = 1 - 0,6 = 0,4 \text{ mol}$$

$$n_B = n_{0,B} - 1 \xi = 2 - 0,3 = 1,7 \text{ mol}$$

$$n_C = n_{0,C} + 3 \xi = 0 + 0,9 = 0,9 \text{ mol}$$

$$n_D = n_{0,D} + 2 \xi = 1 + 0,6 = 1,6 \text{ mol}$$

$$n = \sum n_i = \sum n_{0,i} + \sum \nu_i \xi = 4,6 \text{ mol}$$

Teraz vieme vypočítať mólové zlomky všetkých zložiek v rovnovážnej zmesi

$$x_i = n_i / n.$$

Dostaneme

$$x_A = 0,087; \quad x_B = 0,370; \quad x_C = 0,196 \quad x_D = 0,348$$

Stupeň premeny reaktanta udáva, koľko (aký podiel) z jeho východiskového množstva zreagovalo: $\alpha_i = -\Delta n_i / n_{0,i}$

$$\alpha_A = -\Delta n_A / n_{0,A} = 0,6 / 1 = 0,60 = 60 \%$$

$$\alpha_B = -\Delta n_B / n_{0,B} = 0,3 / 2 = 0,15 = 15 \%$$

Rovnovážne konštanty môžeme vypočítať z rovnovážnych látkových množstiev, alebo aj z mólových zlomkov.

Keďže tlak v rovnovážnej sústave (100 kPa) sa rovná štandardnému tlaku, budú mať rovnovážne konštanty K_x a K_p rovnaké hodnoty

$$K_x = K_p = \frac{x_C^3 x_D^2}{x_A^2 x_B} = \frac{0,196^3 \cdot 0,348^2}{0,087^2 \cdot 0,370} = 0,326$$

Keďže v reakčnej sústave je viac molekúl produktov ako reaktantov ($\sum \nu_i = 2 > 0$), zvýšenie tlaku posunie zloženie rovnovážnej sústavy v prospech tvorby reaktantov A a B, t. j. doľava (lebo tento priebeh kompenzuje zvyšovanie tlaku).

2. Pre reakcie v plynenej fáze sa rovnovážna konštanta K_x používa len málokedy, pretože takto vyjadrená konštanta

c) závisí od tlaku.

3. Rovnovážna konštanta reakcie $A = B + C$ $K_x = x_B x_C / x_A$ závisí od tlaku sústavy. V jej vyjadrení si mólové zlomky nahradíme parciálnymi tlakmi a (celkovým) tlakom sústavy. V tomto vyjadrení potom musíme nájsť rovnovážnu konštantu K_p , pretože táto už od tlaku nezávisí

$$K_x = \frac{x_B x_C}{x_A} = \frac{p_B p_C}{p_A p} = \frac{p_B p_C}{p_A p^\circ} \frac{p^\circ}{p} = K_p \frac{p^\circ}{p}$$

Ak sa celkový tlak zdvojnásobí, hodnota rovnovážnej konštanty K_x sa zmenší na polovicu, t. j. aj o polovicu, čiže o 50 %

$$K_{x2} = K_p \frac{p^\circ}{p_2} = K_p \frac{p^\circ}{2p_1} = \frac{1}{2} K_{x1}$$

4. V sústave prebehla exotermická reakcia, v ktorej je súčet stechiometrických koeficientov kladný ($\sum \nu_i > 0$). Ak v sústave zvýšime tlak aj teplotu, rovnováha sa posunie

a) doľava

Úloha 2

Spaľovacie reakcie sú všetky exotermické. Ich rovnovážne konštanty (ktoré majú veľmi vysokú hodnotu) sa preto pri zvyšovaní teploty znižujú.

Na rovnováhu spaľovania uhlíka tlak nevlýva, rovnováha reakcie spaľovania vodíka sa pri zvyšovaní tlaku posúva doprava (v smere zmenšenia počtu molekúl).

Úloha 3

Rovnovážny rozsah reakcie $\xi = \Delta n_i / \nu_i = \Delta n_C / \nu_C = 1 \text{ mol}$

Stupeň premeny zložky B je $\alpha_B = -\Delta n_B / n_{0B} = -\nu_B \xi / n_{0B} = 2.1/3 = 2/3$

Rovnovážne látkové množstvá všetkých zložiek rovnovážnej zmesi vypočítame podľa vzťahu $n_i = n_{0i} + \Delta n_i = n_{0i} + \nu_i \xi$

Po dosadení zistíme, že rovnovážna zmes obsahuje 1 mol z každej látky a $\sum n_i = 4 \text{ mol}$.

Rovnovážnu konštantu vypočítame dosadením do jej vzorca

$$K_x(T, p) = \prod x_i^{\nu_i} = \left(\sum n_i \right)^{-\sum \nu_i} \prod n_i^{\nu_i}, \text{ ktorý má pre danú rovnicu reakcie tvar}$$

$$K_x(T, p) = \frac{n_C n_D n}{n_A n_B^2} = \frac{1.1.4}{1.1^2} = 4$$

Tlaky vypočítame zo stavovej rovnice ideálneho plynu

$$p_0 = n_0 RT/V = 5.8,314.300/0,02 = 623587 \text{ Pa}$$

$$p = nRT/V = 4.8,314.300/0,02 = 498870 \text{ Pa}$$

Rovnovážna konštanta K_p bude mať hodnotu

$$K_p = (p/p^\circ)^{\sum \nu_i} K_x = p^\circ K_x / p = 101325.4/498870 = 0,81244$$

Zvýšenie tlaku posúva rovnovážne zloženie doprava, pretože $\sum \nu_i = -1$.

Keďže so znížením teploty (z 300 na 250 K) sa zvyšuje hodnota rovnovážnej konštanty K_p (z 0,81 na 1), ide o exotermickú reakciu.

Úloha 4

- a) Rovnovážny rozsah reakcie $\xi = \Delta n_i / \nu_i = \Delta n_D / \nu_D = 9/3 = 3 \text{ mol}$
 Stupeň premeny zložky A je $\alpha_A = -\Delta n_A / n_{0A} = -\nu_A \xi / n_{0A} = 2.3/8 = 3/4 = 0,75$

Rovnovážne látkové množstvá všetkých zložiek rovnovážnej zmesi vypočítame podľa vzťahu $n_i = n_{0i} + \Delta n_i = n_{0i} + \nu_i \xi$

$$n_A = n_{0A} + \nu_A \xi = 8 - 2.3 = 2 \text{ mol}$$

$$n_B = n_{0B} + \nu_B \xi = 5 - 1.3 = 2 \text{ mol}$$

$$n_C = n_{0C} + \nu_C \xi = 0 + 1.3 = 3 \text{ mol}$$

$$n_D = n_{0D} + \nu_D \xi = 0 + 3.3 = 9 \text{ mol} \quad n = \sum n_i = 16 \text{ mol}$$

Celkový tlak v sústave za rovnováhy bude

$$p = nRT/V = 16 \cdot 8,314 \cdot 620 / 0,2 = 412\,374 \text{ Pa}$$

- b) Rovnovážne konštanty vypočítame z uvedených vzťahov, ktoré sa po dosadení stechiometrických koeficientov zjednodušia na

$$K_x(T, p) = \frac{n_C n_D^3}{n_A^2 n_B n} = \frac{3.9^3}{2^2 \cdot 2 \cdot 16} = 17,086$$

$$K_p(T) = \frac{p_C p_D^3}{p_A^2 p_B p^\circ} = \frac{p x_C x_D^3}{x_A^2 x_B p^\circ} = \frac{p}{p^\circ} K_x = \frac{412374}{101325} \cdot 17,086 = 69,537$$

K_c môžeme vypočítať buď prepočítaním z K_p alebo K_x alebo vypočítaním molárnych koncentrácií $c_i = n_i/V$ a ich dosadením do vzťahu pre K_c

$$c_A = 2/200 = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$$

podobne dostaneme $c_B = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_C = 0,015 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_D = 0,045 \text{ mol dm}^{-3}$

$$K_c(T) = \frac{c_C c_D^3}{c_A^2 c_B c^0} = \frac{0,015 \cdot 0,45^3}{0,01^2 \cdot 0,01 \cdot 1} = 1,367$$

c) Hodnotu štandardnej reakčnej entalpie dostaneme dosadením do rovnice reakčnej izobary. Jej úpravou dostaneme vzťah

$$\Delta_r H^\circ = \frac{R \ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,314 \ln \frac{31,34}{69,54}}{\frac{1}{620} - \frac{1}{550}} = 32,280 \text{ kJ mol}^{-1}$$

d) Hodnotu štandardnej reakčnej Gibbsovej energie dostaneme z rovnice reakčnej izotermy

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p = -8,314 \cdot 620 \cdot \ln 69,537 = -21,865 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Hodnotu štandardnej reakčnej entropie dostaneme nakoniec z rovnice

$$\Delta_r S^\circ = (\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ)/T = (32280 + 21865)/620 = 87,33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Úloha 5

V sústave prebieha reakcia podľa rovnice $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + 2 D(g)$.

Rozsah reakcie $\xi = \Delta n_i / \nu_i$ vieme vypočítať z údaju o látke C, ktorej v priebehu reakcie pribudlo 0,79 mólu

$$\xi = \Delta n_C / \nu_C = 0,79/1 = 0,79 \text{ mol}$$

Rovnovážne látkové množstvá všetkých zložiek môžeme vypočítať zo vzťahu

$$n_i = n_{0,i} + \Delta n_i = n_{0,i} + \nu_i \xi$$

$$n_A = n_{0,A} - 1 \xi = 2 - 0,79 = 1,21 \text{ mol}$$

$$n_B = n_{0,B} - 1 \xi = 1 - 0,79 = 0,21 \text{ mol}$$

$$n_C = n_{0,C} + 1 \xi = 0 + 0,79 = 0,79 \text{ mol}$$

$$n_D = n_{0,D} + 2 \xi = 3 + 1,58 = 4,58 \text{ mol}$$

$$n = \sum n_i = \sum n_{0,i} + \sum \nu_i \xi = 6,79 \text{ mol}$$

Teraz vieme vypočítať mólové zlomky všetkých zložiek v rovnovážnej zmesi $x_i = n_i/n$.

Dostaneme

$$x_A = 0,178; \quad x_B = 0,0309; \quad x_C = 0,116 \quad x_D = 0,675$$

Stupeň premeny reaktanta udáva, koľko (aký podiel) z jeho východiskového množstva zreagovalo $\alpha_i = -\Delta n_i / n_{0,i}$

$$\alpha_A = -\Delta n_A / n_{0,i} = 0,79 / 2 = 0,395 = 39,5 \%$$

$$\alpha_B = -\Delta n_B / n_{0,i} = 0,79 / 1 = 0,79 = 79 \%$$

Rovnovážne konštanty môžeme vypočítať z rovnovážnych látkových množstiev, alebo aj z mólových zlomkov.

Keďže tlak v rovnovážnej sústave (100 kPa) sa rovná štandardnému tlaku, budú mať rovnovážne konštanty K_x a K_p rovnaké hodnoty.

$$x_A = 0,178; \quad x_B = 0,0309; \quad x_C = 0,116 \quad x_D = 0,675$$

$$K_x = K_p = \frac{x_C x_D^2}{x_A x_B} = \frac{0,116 \cdot 0,675^2}{0,178 \cdot 0,0309} = 9,609$$

Úloha 6

1. Pri izomerizácii, t. j. reakcii $A = B$ majú mólové a hmotnostné zlomky rovnakú hodnotu. Rovnovážna konštantu bude mať tvar

$$K = p_B / p_A = x_B / x_A = x_B / (1 - x_B), \text{ ktorý umožňuje priamo vypočítať } x_B:$$

$$0,106 = x_B / (1 - x_B)$$

$$0,106 - 0,106 x_B = x_B \quad \text{odkiaľ}$$

$$0,106 = 1,106 x_B \quad \text{a} \quad x_B = 0,106 / 1,106$$

$$x_B = 0,09584 \quad \text{a} \quad x_A = 0,90416$$

[ďalšie údaje v zadaní sú nepotrebné, ale dá sa to vypočítať aj z nich; v ďalšom je ξ rozsah reakcie a ξ' je jeho analógia vyjadrená v gramoch]

$$K = x_B / x_A = n_B / n_A = (m_{0,B} + \xi) / (m_{0,A} - \xi) = (m_{0,B} + \xi') / (m_{0,A} - \xi')$$

$$0,106 = (14 + \xi') / (7,5 - \xi')$$

$$0,106 \cdot (7,5 - \xi') = (14 + \xi')$$

$$0,106 \cdot 7,5 - 0,106 \xi' = 14 + \xi'$$

$$1,106 \xi' = 0,106 \cdot 7,5 - 14 = -13,205$$

$$\xi' = -11,93942 \text{ g}$$

$$x_B = n_B = m_B / (m_A + m_B) = (14 - 11,93942) / (7,5 + 14) = 0,09584$$

$$x_A = 0,90416$$

2. Reakciu disociácie molekulového brómu si napíšeme v tvare $A = 2 B$

Vzhľadom nato, že máme vypočítať rovnovážnu konštantu K_p , vyjadríme si stupeň premeny molekulového brómu cez parciálne tlaky

$$\alpha_A = -\Delta p_A / p_{0,A} = (p_{0,A} - p_A) / p_{0,A}$$

Rovnovážna konštantka má tvar

$$K_p = \frac{p_B^2}{p_A p^\circ},$$

takže si potrebujeme vyjadriť parciálne tlaky

$$p_A = p_{0,A} - \Delta p_A = p_{0,A} (1 - \alpha_A) \quad (= 0,76 p_{0,A})$$

$$p_B = p_{0,B} + \Delta p_B = p_{0,B} - 2 \Delta p_A = 0 + 2 \alpha_A p_{0,A} = 2 \alpha_A p_{0,A} \quad (= 0,48 p_{0,A})$$

(keďže platí $\Delta p_B / 2 = -\Delta p_A$)

Parciálne tlaky dosadíme do rovnovážnej konštanty

$$K_p = \frac{p_B^2}{p_A p^\circ} = \frac{4\alpha_A^2 p_{0,A}^2}{(1 - \alpha_A) p_{0,A} p^\circ} = \frac{4\alpha_A^2 p_{0,A}}{(1 - \alpha_A) p^\circ}$$

Vo vzťahu pre rovnovážnu konštantu nepoznáme hodnotu $p_{0,A}$. Môžeme si ju však vyjadriť pomocou známeho celkového tlaku

$$p = p_A + p_B = p_{0,A} (1 - \alpha_A) + 2 \alpha_A p_{0,A} = p_{0,A} (1 + \alpha_A) \quad (= 1,24 p_{0,A})$$

$$p_{0,A} = p / (1 + \alpha_A)$$

$$K_p = \frac{4\alpha_A^2 p_{0,A}}{(1 - \alpha_A) p^\circ} = \frac{4\alpha_A^2 p}{(1 - \alpha_A)(1 + \alpha_A) p^\circ}$$

a po dosadení (a vykrátení p a p° , ktoré majú rovnakú hodnotu 100 kPa)

$$K_p = \frac{4\alpha_A^2 p}{(1 - \alpha_A)(1 + \alpha_A) p^\circ} = \frac{4,0,24^2}{0,76 \cdot 1,24} = 0,2445$$

Niektorí riešitelia by mohli zvoliť aj iný postup výpočtu – cez mólové zlomky a látkové množstvá. V rovnovážnej konštante nahradíme preto parciálne tlaky mólovými zlomkami ($p_i = x_i p$)

$$K_p = \frac{p_B^2}{p_A p^\circ} = \frac{x_B^2 p}{x_A p^\circ} \quad (\text{tlaky môžeme ďalej vynechať, keďže } p = p^\circ)$$

a mólové zlomky si vyjadríme z látkových množstiev a stupňa premeny

$$n_A = n_{0,A} - \Delta n_A = n_{0,A} (1 - \alpha_A)$$

$$n_B = n_{0,B} + \Delta n_B = n_{0,B} - 2 \Delta n_A = 0 + 2 \alpha_A n_{0,A} = 2 \alpha_A n_{0,A}$$

$$n = n_A + n_B = n_{0,A} (1 + \alpha_A)$$

$$x_A = n_A / n = (1 - \alpha_A) / (1 + \alpha_A) \quad x_B = 2 \alpha_A / (1 + \alpha_A)$$

$$K_p = \frac{x_B^2}{x_A} = \frac{4\alpha_A^2(1 + \alpha_A)}{(1 + \alpha_A)^2(1 - \alpha_A)} = \frac{4\alpha_A^2}{(1 + \alpha_A)(1 - \alpha_A)} = \frac{4\alpha_A^2}{1 - \alpha_A^2}$$

$$K_p = \frac{4\alpha_A^2}{1 - \alpha_A^2} = \frac{4 \cdot 0,24^2}{1 - 0,24^2} = 0,2445$$

3. Rovnovážna konštanta reakcie $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = 2 \text{CO}(\text{g})$ má tvar

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} p^\circ}$$

V reakčnej sústave sú dve plynné zložky, takže rovnovážny parciálny tlak CO_2 je

$$p(\text{CO}_2) = p - p(\text{CO}) = 50 - 45,84 = 4,16 \text{ kPa}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} p^\circ} = \frac{45,84^2}{4,16 \cdot 100} = 5,051$$

$$K_x = \frac{x_{\text{CO}}^2}{x_{\text{CO}_2}} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} p} = \frac{p^\circ}{p} K_p = \frac{100}{50} \cdot 5,051 = 10,102$$

Úloha 7

V sústave prebieha chemická reakcia opísaná rovnicou $3 \text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) = 2 \text{C}(\text{g})$

Rozsah reakcie, definovaný vzťahom $\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$, vypočítame z údajov pre zložku B

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{n_B - n_{0B}}{\nu_B} = \frac{1,5 - 2}{-1} = 0,5 \text{ mol}$$

Stupeň premeny udáva, koľko z danej zložky zreagovalo

$$\alpha_i = \frac{-\Delta n_i}{n_{0i}} = \frac{n_{0i} - n_i}{n_{0i}}$$

Látkové množstvá zložiek za rovnováhy dostaneme zo vzťahu

$$n_i = n_{0i} + \Delta n_i = n_{0i} + \nu_i \xi$$

$$n_A = n_{0A} - 3 \xi = 3 - 3 \cdot 0,5 = 1,5 \text{ mol}$$

$$n_B = n_{0B} - 1 \xi = 2 - 0,5 = 1,5 \text{ mol}$$

$$n_C = n_{0C} + 2 \xi = 0 + 2 \cdot 0,5 = 1,0 \text{ mol}$$

$$n = \sum n_i = 4,0 \text{ mol}$$

Stupne premeny reaktantov A a B budú mať hodnotu

$$\alpha_A = \frac{n_{0A} - n_A}{n_{0A}} = \frac{3 - 1,5}{3} = 0,5 \quad \alpha_B = \frac{n_{0B} - n_B}{n_{0B}} = \frac{2 - 1,5}{2} = 0,25$$

Rovnovážna konštanta K_x bude mať hodnotu

$$K_x = \prod x_i^{\nu_i} = n^{-\sum \nu_i} \prod n_i^{\nu_i};$$

pre uvedenú reakciu je $\sum \nu_i = -2$ a

$$K_x = \frac{n^2 n_C^2}{n_A^3 n_B} = \frac{4^2 \cdot 1^2}{1,5^3 \cdot 1,5} = 3,1605$$

Zvýšenie tlaku posunie rovnováhu doprava (pretože $\sum \nu_i = -2 < 0$)

Úloha 8

Pre reakciu $A = B + C$ má rovnovážna konštanta tvar: $K_p = p_B p_C / (p_A p^\circ)$

Ak je stupeň premeny $\alpha_A = (p_{0A} - p_A) / p_{0A} = 0,2$, rovnovážne tlaky budú

mať hodnoty: $p_A = p_{0A} (1 - \alpha_A) = 0,8 p_{0A}$, $p_B = p_C = \alpha_A p_{0A} = 0,2 p_{0A}$ a

$$K_p = p_B p_C / (p_A p^\circ) = 0,2 p_{0A} \cdot 0,2 p_{0A} / (0,8 p_{0A} p^\circ) = 0,05 p_{0A} / p^\circ$$

Počiatočný tlak sulfurylchloridu p_{0A} vypočítame z hodnoty celkového tlaku

za rovnováhy: $p = p_A + p_B + p_C = p_{0A} (1 + \alpha_A) = 1,2 p_{0A} = 101325 \text{ Pa} (= p^\circ)$

Odtiaľto $p_{0A} = p^\circ / 1,2$ a rovnovážna konštanta K_p bude

$$K_p = 0,05 p_{0A} / p^\circ = 0,05 p^\circ / (1,2 p^\circ) = 0,0417$$

Rovnovážnu konštantu K_c dostaneme, ak si za koncentrácie zo stavovej rovnice ideálneho plynu dosadíme tlaky: $c_i = p_i / (RT)$.

$$\begin{aligned} K_c &= c_B c_C / (c_A c^\circ) = p_B p_C / (p_A c^\circ RT) = K_p p^\circ / (c^\circ RT) = \\ &= 0,0417 \cdot 101325 / (1,8,3145 \cdot 298,15) = 1,7044 \end{aligned}$$

Pre tlak 202650 Pa máme teraz vypočítať rovnovážny stupeň premeny.

Do vzťahu pre rovnovážnu konštantu dosadíme rovnovážne tlaky reakčných zložiek vyjadrené pomocou α_A a p_{0A} z celkového tlaku p

$$p_{0A} = p/(1 + \alpha_A)$$

Po dosadení dostaneme rovnovážnu konštantu v tvare

$$K_p = p_B p_C / (p_A p^\circ) = p_{0A} \alpha_A^2 / [(1 - \alpha_A) p^\circ] = p \alpha_A^2 / [(1 - \alpha_A^2) p^\circ]$$

Dosadíme K_p a $p = 2 p^\circ$ a riešením rovnice $0,0417 = 2 \alpha_A^2 / (1 - \alpha_A^2)$

dostaneme $\alpha_A = 0,143$

Úloha 9

Pre reakciu $A = B + C$ má rovnovážna konštantu tvar $K_p = p_B p_C / (p_A p^\circ)$

Parciálne tlaky si vyjadríme cez stupeň premeny $\alpha_A = (p_{0A} - p_A) / p_{0A}$

$$p_A = p_{0A} (1 - \alpha_A), \quad p_B = p_C = \alpha_A p_{0A} \quad \text{a počiatočný tlak cez celkový tlak}$$

$$p = p_A + p_B + p_C = p_{0A} (1 + \alpha_A), \quad \text{odkiaľ} \quad p_{0A} = p / (1 + \alpha_A)$$

Rovnovážnu konštantu K_p potom dostaneme v tvare

$$K_p = p_B p_C / (p_A p^\circ) = p_{0A} \alpha_A^2 / [(1 - \alpha_A) p^\circ] = p \alpha_A^2 / [(1 - \alpha_A^2) p^\circ]$$

Z tohto vzťahu vypočítame celkový tlak rovnovážnej zmesi p

$$p = [p^\circ K_p (1 - \alpha_A^2)] / \alpha_A^2 = 10^5 \cdot 1,78 \cdot (1 - 0,3^2) / 0,3^2 = 1,800 \text{ MPa}$$

Zloženie rovnovážnej zmesi, dané mólovými zlomkami, si tiež vyjadríme cez stupeň premeny

$$x_A = p_A / p = p_{0A} (1 - \alpha_A) / p_{0A} (1 + \alpha_A) = (1 - \alpha_A) / (1 + \alpha_A) = 0,7 / 1,3 = 0,53846$$

$$x_B = x_C = \alpha_A p_{0A} / [p_{0A} (1 + \alpha_A)] = \alpha_A / (1 + \alpha_A) = 0,23077$$

Rovnovážnu konštantu K_x potom môžeme vypočítať

z mólových zlomkov $K_x = x_B x_C / x_A = 0,23077^2 / 0,53846 = 0,09890$ alebo

zo stupňa premeny $K_x = x_B x_C / x_A = \alpha_A^2 / (1 - \alpha_A^2) = 0,3^2 / (1 - 0,3^2) = 0,0989$

alebo prepočtom z K_p $K_x = (p^\circ / p)^{\sum \nu_i} K_p = (p^\circ / p) K_p = 0,09890$

Stupeň premeny pri zmenenom celkovom tlaku na 1 MPa vypočítame z hodnoty rovnovážnej konštanty K_p , pretože táto nezávisí od tlaku

$$K_p = p \alpha_A^2 / [(1 - \alpha_A^2) p^\circ] = 1 \cdot 10^6 \cdot \alpha_A^2 / [(1 - \alpha_A^2) \cdot 1 \cdot 10^5] = 1,78$$

Z tejto rovnice dostaneme $\alpha_A = 0,389$

Úloha 10

Máme chemickú reakciu $A(g) = 2 B(g)$ Počiatočné látkové množstvo

$$n_{0A} = m_A / M_A = 0,7736 / 253,89 = 3,0480 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Po ustálení rovnováhy bude v sústave

$$n = pV / (RT) = 78,6 \cdot 10^3 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} / (8,3145 \cdot 1273,15) = 3,7125 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Na výpočet rovnovážnych konštánt potrebujeme poznať zloženie rovnovážnej zmesi:

$$n_A = n_{0A} - \xi; \quad n_B = 2 \xi; \quad n = \sum n_i = n_{0A} + \xi$$

Rozsah reakcie ξ dostaneme z poslednej rovnice

$$\xi = n - n_{0A} = (3,7125 - 3,0480) \cdot 10^{-3} = 6,6463 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_A = 3,0480 \cdot 10^{-3} - 6,6463 \cdot 10^{-4} = 2,3833 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_B = 2 \cdot 6,6463 \cdot 10^{-4} = 1,3293 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Rovnovážne konštanty pre uvedenú rovnicu pri daných podmienkach po dosadení hodnôt príslušných veličín majú potom hodnoty

$$K_p(T, p^\circ = 101325 \text{ Pa}) = p_B^2 / (p_A p^\circ) = n_B^2 / (n_A n) \cdot p / p^\circ = 0,15491$$

$$K_c(T, c^\circ = 1 \text{ mol m}^{-3}) = c_B^2 / (c_A c^\circ) = n_B^2 / (V n_A c^\circ) = 1,4828$$

$$K_x(T, p^\circ = p) = x_B^2 / x_A = n_B^2 / (n_A n) = 0,19969$$

Z týchto troch rovnovážnych konštánt od tlaku závisí len K_x

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ(1000 \text{ }^\circ\text{C}, p^\circ = 101325 \text{ Pa}) &= -RT \ln K_p = -8,3145 \cdot 1273,15 \cdot \ln 0,155 = \\ &= 19,741 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Úloha 11

Máme reakciu $A = B + C$ Jej rovnovážna konštantá bude rovná

$$K_p = (p^\circ)^{-\sum \nu_i} \prod p_i^{\nu_i} = \frac{p_B p_C}{p_A p^\circ}$$

Najvýhodnejšie bude vyjadriť si všetky tlaky cez stupeň premeny reaktantu A

$$\alpha_A = \frac{-\Delta n_A}{n_{0A}} = \frac{-\Delta p_A}{p_{0A}} = \frac{p_{0A} - p_A}{p_{0A}}$$

Dostaneme odtiaľ (na začiatku je v sústave len zložka A, takže $p_{0A} = p_0$ a $p_{0B} = p_{0C} = 0$):

$$p_A = p_0 (1 - \alpha_A) \quad \text{a} \quad p_B = p_C (= \Delta p_B = -\Delta p_A) = p_0 \alpha_A$$

Tlak sa v rovnovážnej sústave ustáli na

$$p = p_A + p_B + p_C = p_0 (1 + \alpha_A)$$

Po dosadení parciálnych tlakov (a zo zadania $p_0 = p^\circ$) dostaneme K_p ako funkciu stupňa premeny zložky A, ktorý odtiaľ vypočítame z riešenia kvadratickej rovnice (platí len riešenie pre $0 < \alpha_A < 1$).

$$K_p = \frac{p_B p_C}{p_A p^\circ} = \frac{(\alpha_A p_0)^2}{p_0 (1 - \alpha_A) p^\circ} = \frac{\alpha_A^2 p_0}{(1 - \alpha_A) p^\circ} = \frac{\alpha_A^2}{(1 - \alpha_A)}$$

$$\alpha_A^2 + K_p \alpha_A - K_p = 0$$

$$\alpha_A^2 + 0,83 \alpha_A - 0,83 = 0$$

$$\alpha_A = 0,58611$$

Tlak v rovnovážnej sústave teda bude

$$p = p_0 (1 + \alpha_A) = 101325 \cdot (1 + 0,58611) = 160713 \text{ Pa} = 160,7 \text{ kPa}$$

Úloha 12

Rovnovážnu konštantu, ktorá má pre reakciu $A_2(g) + B_2(g) = 2 AB(g)$ tvar

$$K = p_{AB}^2 / (p_A p_B), \text{ si vyjadríme pomocou stupňa premeny reaktantov.}$$

Ak boli do sústavy vložené v stechiometrickom pomere ($p_{0A} = p_{0B} = p_0/2$), budú stupne premeny oboch reaktantov rovnaké

$$\alpha_i = (p_{0i} - p_i) / p_{0i} = \alpha \quad \text{a rovnovážne parciálne tlaky reakčných zložiek budú}$$

$$p_A = p_B = p_0 (1 - \alpha) / 2$$

Tlak produktu AB si tiež vyjadríme pomocou stupňa premeny α

$$\Delta p_{AB} = p_{AB} = 2 \alpha p_{0A} = \alpha p_0 \quad (\text{pretože } \Delta p_{AB} = -2 \Delta p_A \text{ a } p_{0AB} = 0)$$

$$\text{Dostaneme tak } K = 4 \alpha^2 / (1 - \alpha)^2$$

$$\text{Pri nižšej teplote } T_1 \text{ je } K_1 = 4 \alpha_1^2 / (1 - \alpha_1)^2 = 1 \quad \text{odtiaľ } \alpha_1 = 1/3$$

$$\text{Pri vyššej teplote } T_2 \text{ je } K_2 = 4 \alpha_2^2 / (1 - \alpha_2)^2 = 4 \quad \text{odtiaľ } \alpha_2 = 1/2$$

$$\text{Pomer } \alpha_2 / \alpha_1 = (1/2) / (1/3) = 3/2 = 1,5$$

Úloha 13

Reakciu acetylénu s benzénom na styren opisuje rovnica $A + B = S$

Jej rovnovážna konštantu bude

$$K_p = (p^\circ)^{-\sum \nu_i} \prod p_i^{\nu_i} = \frac{p_S p^\circ}{p_A p_B}$$

Parciálne tlaky (a neskôr aj zloženie rovnovážnej sústavy) si vyjadríme cez stupeň premeny zložky A

$$\alpha_A = \frac{-\Delta n_A}{n_{0A}} = \frac{-\Delta p_A}{p_{0A}} = \frac{p_{0A} - p_A}{p_{0A}}$$

a) Dostaneme odtiaľ (na začiatku sú v sústave len reaktanty v pomere 1:1)

$$p_{0A} = p_{0B} = p_0 / 2 \quad \alpha_A = \alpha_B$$

$$p_A = p_{0A} (1 - \alpha_A) = p_0 (1 - \alpha_A) / 2 = p_B \quad \text{a}$$

$$p_S = \Delta p_S = -\Delta p_A = p_{0A} \alpha_A = p_0 \alpha_A / 2$$

Po dosadení parciálnych tlakov dostaneme K_p ako funkciu stupňa premeny zložky A a p_0 ,

$$K_p = \frac{p_S p^\circ}{p_A p_B} = \frac{(\alpha_A p_0 / 2) p^\circ}{(p_0 (1 - \alpha_A) / 2)^2} = \frac{2 \alpha_A p^\circ}{(1 - \alpha_A)^2 p_0}$$

Keďže nepoznáme počiatkový tlak, ale tlak sústavy v rovnováhe, vyjadríme si p_0 z celkového tlaku

$$p = p_A + p_B + p_S = 2 p_0 (1 - \alpha_A) / 2 + p_0 \alpha_A / 2 = p_0 (1 - \alpha_A / 2)$$

$$p_0 = p / (1 - \alpha_A / 2) = 2 p / (2 - \alpha_A)$$

Dostaneme tak rovnovážnu konštantu ako funkciu stupňa premeny zložky A (podľa zadania $p = p^\circ$), ktorý odtiaľ vypočítame z riešenia kvadratickej rovnice (platí len riešenie pre $0 < \alpha_A < 1$)

$$K_p = \frac{2 \alpha_A p^\circ (2 - \alpha_A)}{(1 - \alpha_A)^2 2 p} = \frac{\alpha_A (2 - \alpha_A)}{(1 - \alpha_A)^2}$$

$$(K_p + 1) \alpha_A^2 - 2 (K_p + 1) \alpha_A + K_p = 0$$

$$5,457 \alpha_A^2 - 10,914 \alpha_A + 4,457 = 0$$

$$\alpha_A = 0,571922$$

Zloženie rovnovážnej zmesi si vyjadríme mólovými zlomkami

$$x_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_0 (1 - \alpha_A) / 2}{p_0 (1 - \alpha_A / 2)} = \frac{(1 - \alpha_A)}{(2 - \alpha_A)} = \frac{1 - 0,571922}{2 - 0,571922} = 0,2998 = x_B$$

$$x_S = \frac{p_S}{p} = \frac{p_0 \alpha_A / 2}{p_0 (1 - \alpha_A / 2)} = \frac{\alpha_A}{(2 - \alpha_A)} = \frac{0,571922}{2 - 0,571922} = 0,4004$$

$$(\text{alebo } x_S = 1 - x_A - x_B)$$

b) Vo východiskovej zmesi je dvojnásobné množstvo acetylénu, teda $p_{0A} = 2 p_{0B}$

Parciálne tlaky aj zloženie rovnovážnej zmesi bude teraz výhodnejšie vyjadriť cez stupeň premeny benzénu α_B

$$p_B = p_{0B} (1 - \alpha_B)$$

$$p_A = p_{0A} (1 - \alpha_A) = 2 p_{0B} (1 - \alpha_B / 2) = p_{0B} (2 - \alpha_B) \quad \text{pretože}$$

$$\alpha_A = \frac{-\Delta p_A}{p_{0A}} = \frac{-\Delta p_B}{2 p_{0B}} = \alpha_B / 2$$

$$p_S = \Delta p_S = -\Delta p_B = p_{0B} \alpha_B$$

Po dosadení parciálnych tlakov dostaneme K_p ako funkciu stupňa premeny zložky B a p_{0B}

$$K_p = \frac{p_S p^\circ}{p_A p_B} = \frac{\alpha_B p_{0B} p^\circ}{p_{0B} (1 - \alpha_B) p_{0B} (2 - \alpha_B)} = \frac{\alpha_B p^\circ}{p_{0B} (1 - \alpha_B) (2 - \alpha_B)}$$

Keďže nepoznáme počiatočný tlak benzénu, ale tlak sústavy v rovnováhe, vyjadríme si p_{0B} z celkového tlaku

$$p = p_A + p_B + p_S = p_{0B} (1 - \alpha_B + 2 - \alpha_B + \alpha_B) = p_{0B} (3 - \alpha_B)$$

$$p_{0B} = p / (3 - \alpha_B)$$

Dostaneme tak rovnovážnu konštantu ako funkciu stupňa premeny zložky B (podľa zadania $p = p^\circ$), ktorý odtiaľ vypočítame z riešenia kvadratickej rovnice (platí len riešenie pre $0 < \alpha_A < 1$)

$$K_p = \frac{\alpha_B (3 - \alpha_B) p^\circ}{(1 - \alpha_B) (2 - \alpha_B) p} = \frac{\alpha_B (3 - \alpha_B)}{(1 - \alpha_B) (2 - \alpha_B)} = \frac{3\alpha_B - \alpha_B^2}{2 - 3\alpha_B + \alpha_B^2}$$

$$(K_p + 1) \alpha_B^2 - 3 (K_p + 1) \alpha_B + 2 K_p = 0$$

$$5,457 \alpha_B^2 - 16,371 \alpha_B + 8,914 = 0$$

$$\alpha_B = 0,7148$$

Zloženie rovnovážnej zmesi si vyjadríme mólovými zlomkami

$$x_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_{0B} (1 - \alpha_B)}{p_{0B} (3 - \alpha_B)} = \frac{(1 - \alpha_B)}{(3 - \alpha_B)} = \frac{1 - 0,7148}{3 - 0,7148} = 0,1248$$

$$x_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_{0B}(2 - \alpha_B)}{p_{0B}(3 - \alpha_B)} = \frac{(2 - \alpha_B)}{(3 - \alpha_B)} = \frac{2 - 0,7148}{3 - 0,7148} = 0,5624$$

$$x_S = \frac{p_S}{p} = \frac{p_{0B}\alpha_B}{p_{0B}(3 - \alpha_B)} = \frac{\alpha_B}{(3 - \alpha_B)} = \frac{0,7148}{3 - 0,7148} = 0,3128$$

(alebo $x_S = 1 - x_A - x_B$)

Úloha 14

Smer priebehu chemickej reakcie opísanej rovnicou

$|v_A| A + |v_B| B = \nu_P P + \nu_R R$ určuje hodnota reakčnej Gibbsovej energie

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R T \ln \Pi a_i^{\nu_i}$$

$\Pi a_i^{\nu_i} = Q$ je tzv. reakčný kvocient – je to stechiometrický súčin aktivít reakčných zložiek v danom okamihu priebehu chemickej reakcie, s daným zložením reakčnej sústavy (čiže to nie je rovnovážna konštanta!).

Chemická reakcia prebieha v smere poklesu Gibbsovej energie sústavy a zastavuje sa – dosiahne rovnováhu vtedy, keď je Gibbsova energia sústavy minimálna. Reakčná Gibbsova energia je zmenou Gibbsovej energie v priebehu reakcie (vzťahnutou na jednotkový rozsah reakcie). Teda, ak Gibbsova energia klesá, $\Delta_r G < 0$, v minime $\Delta_r G = 0$ a ak stúpa, $\Delta_r G > 0$. V rovnováhe je $\Delta_r G = 0$ a z poslednej rovnice dostávame: $\Delta_r G^\circ = -RT \ln (\Pi a_i^{\nu_i})_{\text{rovn.}} = -RT \ln K$

Tento vzťah sa nazýva rovnicou reakčnej izotermy.

$(\Pi a_i^{\nu_i})_{\text{rovn.}}$ tu už predstavuje rovnovážnu konštantu K .

Teda $\Delta_r G = -RT \ln K + RT \ln Q = -RT \ln (K/Q)$,

z čoho vyplýva, že reakcia prebieha v smere zľava doprava, pokiaľ je $Q < K$

Pre štandardný stav s $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ bude (pre danú reakciu je $\Sigma \nu_i = 1$)

$$\Pi a_i^{\nu_i} = (c^\circ)^{-\Sigma \nu_i} \Pi c_i^{\nu_i} = \frac{c_{\text{NO}_2}^2}{c^\circ c_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

koncentrácie oboch reakčných zložiek majú hodnotu

$$c_i = n_i / V = 0,2 / 4 = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$$

po dosadení dostaneme

$$Q = c(\text{NO}_2)^2 / (c^\circ c(\text{N}_2\text{O}_4)) = 0,05^2 / (1 \cdot 0,05) = 0,05$$

Teda $Q < K_c = 0,36$, reakcia v danom okamihu prebieha zľava doprava.

Úloha 15

Amoniak bude pri vyššej teplote slabšou zásadou (viac bude hydrolyzovať, lebo $\Delta_r H^\circ$ pre hydrolyzu je kladné) a teda bude menej disociovať

$$\Delta_r G^\circ = -R T \ln K = -8,3145 \cdot 298,15 \cdot \ln 5,68 \cdot 10^{-10} = 52774,5 \text{ J mol}^{-1}$$

Zo vzťahu $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ dostaneme

$$\Delta_r S^\circ = (\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ) / T = (52010 - 52774,5) / 298,15 = -2,564 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Úloha 16

Rovnovážna konštanta reakcie $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = \text{HCHO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

$$K_p = p(\text{HCHO}) p(\text{H}_2) / [p(\text{CH}_3\text{OH}) p^\circ] = [x(\text{HCHO}) x(\text{H}_2) / x(\text{CH}_3\text{OH})] p / p^\circ$$

$$K_p = [0,428 \cdot 0,428 / 0,144] \cdot 100 / 100 = 1,272$$

Mólový zlomok formaldehydu bude po znížení tlaku väčší, pretože rovnováha sa posunie doprava. Rovnovážna konštanta sa pritom nezmení (keďže nezávisí od tlaku, ale len od teploty). Mólový zlomok metanolu dosadíme pomocou mólového zlomku formaldehydu a vodíka (ktoré sú rovnaké a označíme si ich x).

$$K = [x x / (1 - 2x)] p / p^\circ = [x^2 / (1 - 2x)] 80 / 100 = 1,272$$

$$[x^2 / (1 - 2x)] = 12,72 / 8 = 1,59$$

$$x^2 = 1,59 - 3,18x$$

$$x^2 + 3,18x - 1,59 = 0$$

$$x = 0,4393$$

Úloha 17

V banke prebiehala reakcia $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2 \text{HI}(\text{g})$

1. 0,24 mol HI vzniklo z 0,12 mol I_2 .

Na začiatku pokusu teda bolo v banke $0,12 + 0,06 = 0,18 \text{ mol I}_2$

(a rovnaké množstvo vodíka). Východisková koncentrácia jódu teda bola

$$c = n / V = 0,18 / 4 = 0,045 \text{ mol dm}^{-3}$$

2. Rovnovážnu konštantu vyjadruje vzťah

$$K = c^2(\text{HI}) / [c(\text{H}_2) c(\text{I}_2)] = n^2(\text{HI}) / [n(\text{H}_2) n(\text{I}_2)]$$

Pre uvedené rovnovážne zloženie má rovnovážna konštanta hodnotu

$$K = n^2(\text{HI}) / [n(\text{H}_2) n(\text{I}_2)] = 0,24^2 / 0,06^2 = 16$$

Po pridaní ďalšieho jódu sa rovnovážne zloženie zmení, rovnovážna konštanta sa ale nezmení. Vyjadríme si ju cez „počiatočné látkové množstvá“ a zmenu látkového množstva x (ktorá je rovná rozsahu reakcie)

$$K = n^2(\text{HI})/[n(\text{H}_2) n(\text{I}_2)] = (n_{0,\text{HI}} + 2x)^2 / [(n_{0,\text{H}_2} - x) (n_{0,\text{I}_2} - x)]$$

$$K = (2x)^2 / [(0,18 - x) \cdot (0,20 - x)] = 16 = 4x^2 / [0,036 - 0,38x + x^2]$$

Tento vzťah si upravíme, aby sme dostali kvadratickú rovnicu

$$4 / x^2 = 1 / [0,036 - 0,38x + x^2]$$

$$[0,036 - 0,38x + x^2] = x^2 / 4$$

$$0,036 - 0,38x + x^2 - x^2 / 4 = 0,036 - 0,38x + 0,75x^2 = 0$$

$$0,75x^2 - 0,38x + 0,036 = 0$$

$$x_{1,2} = [0,38 \pm (0,38^2 - 4 \cdot 0,75 \cdot 0,036)]^{1/2} / (2 \cdot 0,75) = [0,38 \pm 0,19078] / 1,5$$

Dostaneme dve riešenia $x_1 = 0,38052$ mol a $x_2 = 0,12614$ mol,

z ktorých prvé nie je reálne, pretože je príliš veľké.

Na konci desiateho dňa teda bolo množstvo jódu

$$m_{\text{I}_2} = 0,20 - x = 0,20 - 0,12614 = 0,07386 \text{ mol}$$

a jeho koncentrácia je

$$c_{\text{I}_2} = 0,07386 / 4 = 0,018465 \text{ mol dm}^{-3}$$

Vodíka je v sústave o 0,02 mol menej, koncentrácia H_2 je

$$c_{\text{H}_2} = 0,05386 / 4 = 0,013465 \text{ mol dm}^{-3}$$

Úloha 18

Pre reakciu $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ t. j. $\text{A} = \text{B} + \text{C}$ má rovnovážna konštanta tvar

$$K_p = p_{\text{B}} p_{\text{C}} / (p_{\text{A}} p^\circ)$$

Vzhľadom na zadanie si ju vyjadríme pomocou stupňa premeny α_{A} a celkového tlaku p .

Parciálne tlaky si vyjadríme cez stupeň premeny $\alpha_{\text{A}} = (p_{0\text{A}} - p_{\text{A}}) / p_{0\text{A}}$

$$p_{\text{A}} = p_{0\text{A}} (1 - \alpha_{\text{A}}), \quad p_{\text{B}} = p_{\text{C}} = \alpha_{\text{A}} p_{0\text{A}} \quad (\text{keďže } p_{0\text{B}} = p_{0\text{C}} = 0)$$

a počiatočný tlak cez celkový tlak

$$p = p_{\text{A}} + p_{\text{B}} + p_{\text{C}} = p_{0\text{A}} (1 + \alpha_{\text{A}}), \quad \text{odkiaľ } p_{0\text{A}} = p / (1 + \alpha_{\text{A}})$$

Rovnovážnu konštantu K_p potom dostaneme v tvare

$$K_p = p_B p_C / (p_A p^\circ) = p_{0A} \alpha_A^2 / [(1 - \alpha_A) p^\circ] = p \alpha_A^2 / [(1 - \alpha_A^2) p^\circ]$$

$$= 100 \cdot 0,2^2 / [(1 - 0,2^2) 100] = 0,041667$$

Rovnovážna konštanta K_x je

$$K_x = x_B x_C / x_A = p_B p_C / (p_A p) = (p^\circ / p) K_p$$

keďže $p = p^\circ = 100$ kPa, bude $K_x = K_p = 0,041667$

Počiatočný tlak SO_2Cl_2 bol

$$p_{0A} = p / (1 + \alpha_A) = 100 / 1,2 = 83,333 \text{ kPa}$$

Ak bol počiatočný tlak dvojnásobný, t. j. $p_{0A} = 2 \cdot 83,333 = 166,667$ kPa, zmení sa rovnovážny stupeň premeny (vopred je zrejmé, že poklesne). Zmení sa aj hodnota rovnovážnej konštanty K_x (ktorej hodnota závisí od tlaku a pre túto reakciu sa pri vyššom tlaku tiež zmenší). Stupeň premeny preto budeme počítat' z rovnovážnej konštanty K_p .

$$K_p = p_{0A} \alpha_A^2 / [(1 - \alpha_A) p^\circ] = 166,667 \alpha_A^2 / [(1 - \alpha_A) 100] = 0,041667$$

Úpravou dostaneme kvadratickú rovnicu

$$\alpha_A^2 + (K_p p^\circ / p_{0A}) \alpha_A - K_p p^\circ / p_0 = 0, \text{ po dosadení}$$

$$\alpha_A^2 + 0,025 \alpha_A - 0,025 = 0, \text{ ktorej riešením je } \alpha_A = 0,1461$$

Tlak v reakčnej sústave sa ustáli na hodnote

$$p = p_{0A} (1 + \alpha_A) = 166,667 \cdot 1,1461 = 191,01667 \text{ Pa}$$

a hodnota rovnovážnej konštanty K_x bude

$$K_x = x_B x_C / x_A = p_B p_C / (p_A p) = (p^\circ / p) K_p = (100 / 191,01667) \cdot 0,0416667 = 0,02181$$

Mólové zlomky zložiek rovnovážnej sústavy si tiež vyjadríme cez stupeň premeny

$$x_A = p_A / p = p_{0A} (1 - \alpha_A) / p_{0A} (1 + \alpha_A) = (1 - \alpha_A) / (1 + \alpha_A) =$$

$$= (1 - 0,1461) / (1 + 0,1461) = 0,74504$$

$$x_B = p_B / p = x_C = \alpha_A p_{0A} / [p_{0A} (1 + \alpha_A)] = \alpha_A / (1 + \alpha_A) = 0,1461 / 1,1461 = 0,12747$$

Pre kontrolu si môžeme rovnovážnu konštantu K_x vypočítat' z mólových zlomkov

$$K_x = x_B x_C / x_A = 0,12747^2 / 0,74504 = 0,02181$$

alebo zo stupňa premeny:

$$K_x = x_B x_C / x_A = \alpha_A^2 / (1 - \alpha_A^2) = 0,1461^2 / (1 - 0,1461^2) = 0,02181$$

Úloha 19

1. Pre takúto reakciu ($A + B = P + R$, pre ktorú $\sum \nu_i = 0$) rovnovážna konštanta nezávisí od tlaku

$$K_p = \frac{p_P p_R}{p_A p_B} = \frac{x_P x_R}{x_A x_B} = K_x \quad \text{Takže odpoveď je 0 \%}$$

2. Máme reakciu $A + B = 2 P$, (pre ktorú $\sum \nu_i = 0$)

Rovnovážna konštanta má tvar

$$K_p = \frac{p_P^2}{p_A p_B} = \frac{x_P^2}{x_A x_B} = K_x$$

Najvýhodnejšie bude vyjadriť si rovnovážnu konštantu cez rovnovážne látkové množstvá. Tie si vyjadríme pomocou počiatkových množstiev a rozsahu reakcie

$$n_i = n_{0,i} + \nu_i \xi$$

$$K = \frac{n_P^2}{n_A n_B} = \frac{(n_{0,P} + 2\xi)^2}{(n_{0,A} - \xi)(n_{0,B} - \xi)}$$

Po dosadení údajov zo zadania dostaneme rovnicu s jednou neznámou

$$1,69 \cdot 10^{-3} = \frac{(0 + 2\xi)^2}{(5/28 - \xi)(2/32 - \xi)}$$

$$1,69 \cdot 10^{-3} \cdot [(5/28 - \xi)(2/32 - \xi)] = 4 \xi^2$$

$$4 \xi^2 / 1,69 \cdot 10^{-3} = (5/28 - \xi)(2/32 - \xi) = 10/(28 \cdot 32) - (5/28 + 2/32) \xi + \xi^2$$

$$\xi^2 (4 / 1,69 \cdot 10^{-3} - 1) + (5/28 + 2/32) \xi - 10/(28 \cdot 32) = 0$$

$$2365,8639 \xi^2 + 0,24107 \xi - 0,01116 = 0, \text{ ktorej riešením je}$$

$$\xi = 0,0021215 \text{ mol}$$

Druhé riešenie kvadratickej rovnice ($-0,0022234$ mol) nemá fyzikálny význam, pretože keď sú vo východiskovej sústave len reaktanty, rozsah reakcie nemôže byť záporný.

Mólový zlomok NO (v našom označení látky P) bude

$$x_P = \frac{n_P}{n_A + n_B + n_P} = \frac{(n_{0,P} + 2\xi)}{(n_{0,A} - \xi) + (n_{0,B} - \xi) + (n_{0,P} + 2\xi)}$$

$$x_P = \frac{2\xi}{n_{0,A} + n_{0,B}} = \frac{2 \cdot 0,0021215}{5/28 + 2/32} = 0,0176$$

Úloha 20

Pre reakciu $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2 \text{HI}(\text{g})$ máme iba jednu hodnotu rovnovážnej konštanty (keďže $\sum \nu_i = 0$, $K_p = K_c = K_x$). Vypočítame ju zo zadaného zloženia rovnovážnej sústavy

$$K = x_{\text{HI}}^2 / (x_{\text{H}_2} x_{\text{I}_2}) = 0,32^2 / (0,64 \cdot 0,04) = 4$$

Zloženie východiskovej zmesi môžeme vypočítať napríklad využitím rozsahu reakcie $\xi = \Delta n_i / \nu_i$. Na začiatku boli v sústave prítomné iba reaktanty vodík a jód. Preto

$$\Delta n_{\text{HI}} = n_{\text{HI}} = x_{\text{HI}} n = 0,32 n \quad \text{a zo vzťahu pre rozsah reakcie}$$

$$\Delta n_{\text{HI}} / \nu_{\text{HI}} = \Delta n_{\text{H}_2} / \nu_{\text{H}_2} = \Delta n_{\text{I}_2} / \nu_{\text{I}_2} \quad \text{dostaneme}$$

$$\Delta n_{\text{HI}} / 2 = - \Delta n_{\text{H}_2} = - \Delta n_{\text{I}_2} = 0,32 n / 2 = 0,16 n$$

čo nám umožní vypočítať mólové zlomky vodíka a jódu vo východiskovej zmesi ($\Delta n_i = n_i - n_{0,i}$)

$$\Delta n_{\text{H}_2} = -0,16 n = n_{\text{H}_2} - n_{0,\text{H}_2}; \quad \text{t. j.}$$

$$n_{0,\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} + 0,16 n = 0,64 n + 0,16 n = 0,80 n \quad \text{a podobne}$$

$$n_{0,\text{I}_2} = n_{\text{I}_2} + 0,16 n = 0,04 n + 0,16 n = 0,20 n$$

Mólové zlomky budú $x_{0,i} = n_{0,i} / n$, preto

$$x_{0,\text{H}_2} = 0,80; \quad x_{0,\text{I}_2} = 0,20$$

Úloha 21

Disociáciu chloridu fosforečného opisuje rovnica $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, ktorú si zapíšeme v tvare $A = B + C$.

Rovnovážnu konštantu $K_p = p_B p_C / (p_A p^\circ)$ si vyjadríme pomocou stupňa premeny reaktanta A $\alpha_A = - \Delta p_A / p_{0A}$. Dostaneme

$$p_A = p_{0A} (1 - \alpha_A) \quad p_B = p_C = p_{0A} \alpha_A$$

Celkový tlak v rovnovážnej zmesi bude $p = \sum p_i = p_{0A} (1 + \alpha_A)$

$$K_p = p_{0A} \alpha_A^2 / ((1 - \alpha_A) p^\circ); \quad \text{pričom podľa zadania } p_{0A} = p_0 = p^\circ.$$

Zo vzťahu $K_p = \alpha_A^2 / (1 - \alpha_A) = 2$ dostaneme riešením

kvadratickej rovnice rovnovážny stupeň premeny $\alpha_A = 0,732$.

Zloženie rovnovážnej sústavy v mólových zlomkoch bude $x_i = p_i / p$

$$x_A = p_A / p = (1 - \alpha_A) / (1 + \alpha_A) = (1 - 0,732) / (1 + 0,732) = 0,1547$$

$$x_B = p_B / p = \alpha_A / (1 + \alpha_A) = x_C = 0,732 / (1 + 0,732) = 0,42265$$

Tlak v sústave $p = p_0 (1 + \alpha_A) = 101\,325.1,732 = 175\,494,9$ Pa

Rovnovážna konštanta $K_x = x_B x_C / x_A = 0,42265^2 / 0,1547 = 1,15473$

alebo $K_x = (p^\circ / p) K_p = (101325 / 175494,9) \cdot 2 = 1,15473$

Úloha 22

Rovnovážna konštanta reakcie $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = 2 \text{CO}(\text{g})$ má tvar

$$K_p = p^2(\text{CO}) / [p(\text{CO}_2)p^\circ].$$

V reakčnej sústave sú dve plynné zložky, takže rovnovážny parciálny tlak CO_2 je

$$p(\text{CO}_2) = p - p(\text{CO}) = 50 - 45,84 = 4,16 \text{ kPa}$$

$$K_p = p^2(\text{CO}) / (p(\text{CO}_2)p^\circ) = 45,84^2 / (4,16 \cdot 101,325) = 4,985$$

$$\begin{aligned} K_x &= x^2(\text{CO}) / x(\text{CO}_2) = p^2(\text{CO}) / (p(\text{CO}_2)p) = (p^\circ / p) K_p = \\ &= (101,325 / 50) \cdot 4,985 = 10,102 \end{aligned}$$

Úloha 23

a) Hodnotu rovnovážnej konštanty K_p reakcie $\text{CO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ pre 1000°C vypočítame pomocou rovnice

$$\Delta_r G^\circ = -R T \ln K_p, \quad \text{odkiaľ}$$

$$\ln K_p = -\Delta_r G^\circ / (R T) = 164067 / (8,3145 \cdot 1273,15) = 15,499$$

$$K_p(1273 \text{ K}) = 5,3847 \cdot 10^6$$

b) Smer priebehu chemickej reakcie určuje hodnota $\Delta_r G$. Vypočítame ju zo vzťahu

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R T \ln (\prod a_i^{\nu_i}) = -R T (\ln K_p - \ln (\prod a_i^{\nu_i}))$$

Po dosadení stechiometrických koeficientov

$$\Delta_r G = -R T (\ln K_p - \ln [(p^\circ)^{1/2} p(\text{CO}_2) / (p(\text{CO}) p(\text{O}_2)^{1/2})])$$

Keď za parciálne tlaky dosadíme $p_i = x_i p$, dostaneme

$$\Delta_r G = -R T (\ln K_p - \ln [(p^\circ)^{1/2} x(\text{CO}_2) / (x(\text{CO}) x(\text{O}_2)^{1/2} (p)^{1/2})])$$

Keď sa celkový tlak sa rovná štandardnému tlaku, $p^\circ = p$

$$\Delta_r G = -R T (\ln K_p - \ln [x(\text{CO}_2) / (x(\text{CO}) x(\text{O}_2)^{1/2})])$$

Mólové zlomky majú hodnoty: $x_{\text{CO}} = 0,01$, $x_{\text{O}_2} = 0,002$, $x_{\text{CO}_2} = 0,98$ (pretože zmes obsahuje 1 % vzduchu, v ktorom je 20 % kyslíka)

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= -8,3145 \cdot 1273,15 [15,499 - \ln(0,98 / (0,01 \cdot 0,002^{1/2}))] = \\ &= -8,3145 \cdot 1273,15 \cdot [15,499 - 7,69227] = -82638,95 \text{ J mol}\end{aligned}$$

$\Delta_r G < 0$, teda reakcia v zmesi s daným zložením prebieha doprava – v smere tvorby CO_2 (reakčný kvocient $Q = 7,692 < K$).

- c) Hodnota rovnovážnej konštanty K_p závisí len od teploty, zmena celkového tlaku na hodnotu K_p nemá vplyv. Hodnota $\Delta_r G$ sa síce zmení

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= -RT(\ln K_p - \ln [(p^\ominus)^{1/2} x(\text{CO}_2) / (x(\text{CO}) x(\text{O}_2)^{1/2} (p)^{1/2})]) = \\ &= -8,3145 \cdot 1273,15 \cdot (15,499 - \ln [x(\text{CO}_2) / (x(\text{CO}) x(\text{O}_2)^{1/2})] - \ln [(p^\ominus)^{1/2} / (p)^{1/2}]) = \\ &= -8,3145 \cdot 1273,15 \cdot [15,499 - 7,69227 - \frac{1}{2} \ln[101325/1013,25]] = \\ &= -8,3145 \cdot 1273,15 \cdot [15,499 - 7,69227 - 2,302585] = \\ &= -8,3145 \cdot 1273,15 \cdot 5,504145 = -58\,264,7 \text{ J mol}^{-1}\end{aligned}$$

ale reakcia aj pri stonásobne zníženom tlaku pobeží pri danom zložení ešte doprava – t. j. aj v takejto zmesi sa ešte dospelúva CO .

- d) Ide o exotermickú reakciu, poklesom teploty sa preto jej rovnovážna konštantka zväčší.

Úloha 24

- a) Reakciu $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ si zjednodušene zapíšeme v tvare $\text{A} + \text{B} = \text{P} + \text{R}$ (Ide o reakciu, v ktorej $\sum \nu_i = 0$.) Do jej rovnovážnej konštanty

$$K_c = \frac{c_P c_R}{c_A c_B} = \frac{n_P n_R}{n_A n_B} = 1,6$$

si dosadíme rovnovážne látkové množstvá reaktantov

$$n_i = n_{0i} + \Delta n_i = n_{0i} + \nu_i \xi$$

$$n_A = n_{0A} - \xi = 1 - \xi$$

$$n_B = n_{0B} - \xi = 1 - \xi$$

$$n_P = n_{0P} + \xi = 0 + \xi$$

$$n_R = n_{0R} + \xi = 0 + \xi$$

a dostaneme rovnovážnu konštantu ako funkciu rozsahu reakcie

$$K_c = \frac{\xi \cdot \xi}{(1 - \xi)(1 - \xi)} = 1,6 = \frac{\xi^2}{1 - 2\xi + \xi^2}$$

Po úprave vypočítame rovnovážny rozsah reakcie riešením kvadratickej rovnice

$$0,6 \xi^2 - 3,2 \xi + 1,6 = 0$$

$\xi = 0,5585$ mol (druhý výsledok $\xi = 4,775$ mol je nereálny, pretože rozsah reakcie nemôže väčší ako 1, ak na začiatku boli v sústave len reaktanty v množstve 1 mol).

V rovnovážnej zmesi teda bude

$$n_A = n_{0A} - \xi = 1 - 0,5585 = 0,4415 \text{ mol} \quad n_B = n_{0B} - \xi = 1 - 0,5585 = 0,4415 \text{ mol}$$

$$n_P = n_{0P} + \xi = 0 + 0,5585 = 0,5585 \text{ mol} \quad n_R = n_{0R} + \xi = 0 + 0,5585 = 0,5585 \text{ mol}$$

b) Po pridaní ďalšieho 1 mol vodíka budú rovnovážne látkové množstvá nasledovné

$$n_A = n_{0A} - \xi = 1 - \xi$$

$$n_B = n_{0B} - \xi = 2 - \xi$$

$$n_P = n_{0P} + \xi = 0 + \xi$$

$$n_R = n_{0R} + \xi = 0 + \xi$$

Rovnovážna konštanta teda bude

$$K_c = \frac{\xi \cdot \xi}{(1 - \xi)(2 - \xi)} = 1,6 = \frac{\xi^2}{2 - 3\xi + \xi^2}$$

Po úprave dostaneme rozsah reakcie riešením kvadratickej rovnice

$$0,6 \xi^2 - 4,8 \xi + 3,2 = 0$$

$$\xi = 0,7340 \text{ mol}, (\xi \neq 7,2660 \text{ mol z dôvodu uvedeného vyššie})$$

V tejto rovnovážnej zmesi teda bude

$$n_A = n_{0A} - \xi = 1 - 0,734 = 0,266 \text{ mol}; \quad n_B = n_{0B} - \xi = 2 - 0,734 = 1,266 \text{ mol}$$

$$n_P = n_{0P} + \xi = 0 + 0,734 = 0,734 \text{ mol}; \quad n_R = n_{0R} + \xi = 0 + 0,734 = 0,734 \text{ mol}$$

Vidíme, že pridanie reaktanta posunulo rovnováhu doprava (v rovnovážnej sústave je viac produktov a menej CO_2 ako v zadaní a))

c) Smer priebehu chemickej reakcie určuje hodnota reakčnej Gibbsovej energie

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R T \ln (\prod a_i^{\nu_i}) = \Delta_r G^\circ + R T \ln Q = R T (-\ln K + \ln Q) = R T \ln (Q/K)$$

resp. hodnota tzv. reakčného kvocientu Q , ktorý je jej súčasťou. Chemická reakcia (pri konštantnej teplote a tlaku) prebieha samovoľne (podľa rovnice v smere zľava doprava) v smere poklesu Gibbsovej energie, teda pokiaľ je $\Delta_r G < 0$. Toto platí, kým je stechiometrický súčin aktivít $Q < K$.

Pri uvedených látkových množstvách zložiek bude mať reakčný kvocient

$$Q = \frac{n_P n_R}{n_A n_B} = \frac{5 \cdot 2,5}{1 \cdot 1} = 12,5 > 1,6$$

väčšiu hodnotu ako rovnovážna konštanta, preto v danej sústave bude reakcia prebiehať v smere sprava doľava.

Úloha 25

a) Pre reakciu $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$ dostaneme

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_i^\circ = 2 \cdot (-46,1) = -92,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G_i^\circ = 2 \cdot (-16,45) = -32,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ide o exotermickú reakciu s rovnovážnym zložením posunutým v prospech produktu - amoniaku.

b) $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$, odtiaľ máme

$$\ln K_p = -\Delta_r G^\circ / (RT) = 32900 / (8,3145 \cdot 298,15) = 13,27165$$

$K_p = 5,805 \cdot 10^5$. Keďže ide o exotermickú reakciu ($\Delta_r H^\circ < 0$), zvýšenie teploty bude posúvať rovnováhu v smere sprava doľava, t. j. v smere rozkladu amoniaku. Rovnovážna konštanta preto bude mať pri vyššej teplote menšiu hodnotu.

c) Smer priebehu reakcie určuje hodnota $\Delta_r G$ (resp. jej znamienko). Pre jeho výpočet stačí vedieť, aký je pomer Q/K . Pre túto reakciu je

$$Q = \frac{a_{\text{NH}_3^2}}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3} = \frac{(p^\circ)^2 p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = \frac{(p^\circ)^2 x_{\text{NH}_3}^2}{(p)^2 x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3} = \left(\frac{101325}{1000000} \right)^2 \frac{0,92^2}{0,02 \cdot 0,06^3} = 2011,5236 < K$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln (\prod a_i^{\nu_i}) = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = RT (-\ln K_p + \ln Q) = RT \ln (Q/K) = \\ &= 8,3145 \cdot 298,15 \cdot \ln (2011,5236/580500) = -14,043,35 \text{ kJ mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

Reakcia aj pri tomto zložení reakčnej zmesi prebieha ešte doprava.

d) Keďže v reakcii je menšie látkové množstvo produktov než reaktantov ($\sum \nu_i < 0$), zvýšenie tlaku posúva rovnovážne zloženie doprava - v prospech tvorby amoniaku.

Úloha 26

Rozsah reakcie vypočítame z údajov o reaktante A

$$\xi = \Delta n_A / \nu_A = (n_A - n_{0A}) / \nu_A = (3 - 6) / (-3) = 1 \text{ mol}$$

Ostatné látky dopočítame z rovnice $n_i = n_{0i} + \Delta n_i = n_{0i} + \nu_i \xi$

$$n_B = n_{0B} - \xi = 4 - 1 = 3 \text{ mol} \quad n_C = n_{0C} + 2 \xi = 2 \text{ mol} \quad n = \sum n_i = 8 \text{ mol}$$

Stupeň premeny

$$\alpha_A = -\Delta n_A/n_{0A} = 3/6 = 0,5 \quad \alpha_B = -\Delta n_B/n_{0B} = -\nu_B \xi/n_{0B} = 1 \cdot 1/4 = 0,25$$

Rovnovážna konštanta

$$K_x = \frac{n^2 n_C^2}{n_A^3 n_B} = \frac{8^2 2^2}{3^3 3} = 3,16$$

Keďže v reakcii je menšie látkové množstvo produktov než reaktantov ($\Sigma \nu_i < 0$), zvýšenie tlaku posúva rovnovážne zloženie doprava – v prospech tvorby produktu C.

Úloha 27

Pre reakciu $2A = 2B + C$ v rovnováhe bol stupeň premeny zložky A $\alpha_A = 0,48$

Rovnovážne látkové množstvá produktov vypočítame pomocou vzťahu pre rozsah reakcie

$$\xi = \Delta n_A/\nu_A = -\alpha_A \cdot n_{0A}/\nu_A = \Delta n_B/\nu_B = \Delta n_C/\nu_C = -0,48 \cdot 1/(-2) = n_B/2 = n_C/1 = 0,24 \text{ mol} \quad (\text{pretože } n_{0B} = n_{0C} = 0)$$

Teda $n_A = n_{0A} - 2\xi = 1 - 0,48 = 0,52 \text{ mol}$,

$$n_B = n_{0B} + 2\xi = 0,48 \text{ mol},$$

$$n_C = n_{0C} + \xi = 0,24 \text{ mol}$$

Do celkového látkového množstva treba započítať aj 0,25 mol inertného plynu

$$n = \Sigma n_i = 1,49 \text{ mol}$$

Rovnovážna konštanta

$$K_x = \frac{n_B^2 n_C}{n_A^2 n} = \frac{0,48^2 \cdot 0,24}{0,52^2 \cdot 1,49} = 0,13725$$

Pri prepočte na rovnovážnu konštantu K_p vyjdeme z všeobecného tvaru rovnovážnej konštanty a upravíme ju tak, aby sme v nej našli rovnovážnu konštantu K_x

$$K_p = (p^o)^{-\Sigma \nu_i} \prod p_i^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^o}\right)^{\Sigma \nu_i} \prod \left(\frac{p_i}{p}\right)^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^o}\right)^{\Sigma \nu_i} \prod (x_i)^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^o}\right)^{\Sigma \nu_i} K_x$$

$$K_p = \left(\frac{p}{p^o}\right)^1 K_x = \frac{293,8}{101,325} 0,13725 = 0,397957$$

Máme ešte vypočítať tlak, pri ktorom bude stupeň premeny $\alpha_A = 0,60$. Vopred vieme povedať, že zvýšenie stupňa premeny dosiahneme znížením tlaku v rovnovážnej sústave. Pri výpočte musíme použiť rovnovážnu konštantu K_p , pretože jej hodnota nezávisí od tlaku (na rozdiel od K_x).

$$K_p = (p^o)^{-\Sigma \nu_i} \prod p_i^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^o}\right)^{\Sigma \nu_i} \prod (x_i)^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^o}\right)^{\Sigma \nu_i} \prod \left(\frac{n_i}{n}\right)^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^o n}\right)^{\Sigma \nu_i} \prod (n_i)^{\nu_i}$$

Pre reakciu $2 A = 2 B + C$ dostaneme

$$K_p = \frac{p n_B^2 n_C}{p^3 n_A^2}$$

Rovnovážne látkové množstvá produktov vypočítame rovnako ako vyššie

$$\xi = \Delta n_A / \nu_A = -\alpha_A \cdot n_{0A} / \nu_A = \Delta n_B / \nu_B = \Delta n_C / \nu_C = -0,60 \cdot 1 / (-2) = n_B / 2 = n_C / 1 = 0,30 \text{ mol (pretože } n_{0B} = n_{0C} = 0)$$

$$n_A = n_{0A} - 2 \xi = 1 - 0,60 = 0,40 \text{ mol, } n_B = 2 \xi = 0,60 \text{ mol, } n_C = \xi = 0,30 \text{ mol}$$

$$n_{\text{inert}} = 0,25 \text{ mol } n = \sum n_i = 1,55 \text{ mol}$$

Z rovnovážnej konštanty teraz vypočítame tlak

$$p = \frac{K_p p^3 n_A^2}{n_B^2 n_C} = \frac{0,397957 \cdot 101325 \cdot 0,4^2 \cdot 1,55}{0,6^2 \cdot 0,3} = 92593,5 \text{ Pa}$$

Úloha 28

Pre zložky reakcie $O_3(g) + OH(g) = 2 O_2(g) + H(g)$ (prebiehajúcej v stavovo ideálnej plynnej fáze) poznáme nasledujúce hodnoty:

Látka	$\Delta_f H_{298}^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G_{298}^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_{298}^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$O_3(g)$	142,7	163,2	238,930
$OH(g)$	39,0	34,23	183,745
$O_2(g)$	0	0	205,138
$H(g)$	218,0	203,25	114,713

a) Z nich vypočítame požadované reakčné veličiny

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_i^\circ = 218,0 - 142,7 - 39,0 = 36,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G_i^\circ = 203,25 - 163,2 - 34,23 = 5,82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum \nu_i S_i^\circ = 114,713 + 2 \cdot 205,138 - 238,93 - 183,745 = 102,314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ, \text{ odkiaľ môžeme alternatívne vypočítať } \Delta_r S^\circ:$$

$$\Delta_r S^\circ = (\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ) / T = (36300 - 5820) / 298 = 102,282 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

b) Rovnovážnu konštantu K_p vypočítame z hodnoty štandardnej reakčnej Gibbsovej energie

$$\Delta_r G^\circ = -R T \ln K_p, \quad \text{odkiaľ}$$

$$\ln K_p = -\Delta_r G^\circ / (R T) = -5820 / (8,3145 \cdot 298,15) = -2,347751$$

$$K_p(1273 \text{ K}) = 0,095584$$

Zvýšenie tlaku posunie rovnovážne zloženie smerom doľava. Ukázať sa to dá pomocou rovnovážnej konštanty

$$K_p = (p^o)^{-\sum \nu_i} \prod p_i^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^o}\right)^{\sum \nu_i} \prod \left(\frac{p_i}{p}\right)^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^o}\right)^{\sum \nu_i} \prod (x_i)^{\nu_i}$$

Pre reakciu $A + B = 2 P + R$ $\sum \nu_i = 1$ a dostaneme

$$K_p = \frac{p x_P^2 x_R}{p^o x_A x_B}$$

K_p sa pri zmene tlaku nemení a teda keď sa tlak zväčší, musia sa zmenšiť mólové zlomky produktov a zväčšiť mólové zlomky reaktantov.

c) Smer samovoľného priebehu reakcie zistíme z hodnoty reakčného kvocientu (alebo z hodnoty reakčnej Gibbsovej energie)

$$Q = \frac{p x_P^2 x_R}{p^o x_A x_B} = \frac{101325 \cdot 0,4^2 \cdot 0,05}{101325 \cdot 0,5 \cdot 0,05} = 0,320 > 0,0956 = K_p$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + R T \ln (\prod a_i^{\nu_i}) = \Delta_r G^o + R T \ln Q = R T (-\ln K_p + \ln Q) = R T \ln (Q/K) = 8,3145 \cdot 298,15 \cdot \ln (0,32/0,095584) = 2995,376 \text{ J mol}^{-1} > 0$$

V sústave s týmto zložením prebieha reakcia v smere sprava doľava.

Úloha 29

Štandardné reakčné veličiny pre reakciu $N_2(g) + 2 O_2(g) = N_2O_4(g)$ pre teplotu 25 °C vypočítame ako stechiometrický súčet príslušných štandardných tvorných (resp. molárnych) veličín

$$\Delta_r H^o_{298} = \sum \nu_i \Delta_f H^o_i = \Delta_f H^o(N_2O_4, g) = 9,06 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^o_{298} = \sum \nu_i \Delta_f G^o_i = \Delta_f G^o(N_2O_4, g) = 97,79 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^o_{298} = \sum \nu_i S^o_i = (-1) \cdot 191,61 + (-2) \cdot 205,14 + 1 \cdot 304,29 = -297,60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{alebo } \Delta_r S^o = (\Delta_r H^o - \Delta_r G^o) / T = (9060 - 97790) / 298,15 = -297,60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Hodnotu K_p vypočítame pomocou rovnice reakčnej izotermy $\Delta_r G^o = -R T \ln K_p$, odkiaľ

$$\ln K_p = -\Delta_r G^o / (R T) = -97790 / (8,3145 \cdot 298,15) = -39,4479$$

$$K_p(298 \text{ K}) = 7,379 \cdot 10^{-18}$$

Keďže ide o endotermickú reakciu, v ktorej je menší počet mólov produktov ako reaktantov ($\sum \nu_i < 0$), zvýšenie teploty aj zvýšenie tlaku posunú rovnovážne zloženie smerom doprava.

Úloha 30

Keď sa tuhý NH_4HS vyparuje do vákua $\text{NH}_4\text{HS(s)} = \text{NH}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{S(g)}$ pri $25,2\text{ }^\circ\text{C}$ rovnovážny disociačný tlak $p_{\text{dis}} = 66,8\text{ kPa}$ je súčtom rovnovážnych parciálnych tlakov H_2S a NH_3 , ktorých hodnoty sú rovnaké. Ak východisková sústava pri uvedenej teplote okrem tuhého NH_4HS obsahuje aj amoniak pri tlaku $30,0\text{ kPa}$, potom v každom okamihu bude $p(\text{NH}_3) = p(\text{H}_2\text{S}) + 30\text{ kPa}$.

Tuhý NH_4HS predstavuje čistú tuhú látku pri teplote sústavy a pri štandardnom tlaku. Ide teda o látku v štandardnom stave. Jeho aktivita sa preto rovná 1.

Rovnicu si zjednodušíme na $\text{NS(s)} = \text{N(g)} + \text{S(g)}$ Jej rovnovážna konštanta má tvar

$$K_p = \frac{a_{\text{N}} a_{\text{S}}}{a_{\text{NS}}} = \frac{p_{\text{N}} p_{\text{S}}}{(p^\circ)^2}$$

Dosadíme si do nej obe zadania a z rovnice, ktorú takto dostaneme vypočítame p_{N} .

$$\frac{(p_{\text{dis}}/2)^2}{(p^\circ)^2} = \frac{p_{\text{N}} (p_{\text{N}} + 30)}{(p^\circ)^2}$$

$$(p_{\text{dis}})^2 / 4 = (p_{\text{N}})^2 + 30 p_{\text{N}}$$

$$(p_{\text{N}})^2 + 30 p_{\text{N}} - (p_{\text{dis}})^2 / 4 = 0$$

$$p_{\text{N}} = 21,61\text{ kPa} \quad p_{\text{S}} = 51,61\text{ kPa}$$

Úloha 31

Ak má reakčná entalpia chemickej reakcie kladnú hodnotu, hodnota rovnovážnej konštanty so stúpajúcou teplotou bude stúpať. Ide o endotermickú reakciu. Gibbsova energia chemickej sústavy za rovnováhy má minimálnu hodnotu.

Ak je $\Delta_r G > 0$ reakcia prebieha v danom okamihu v smere sprava doľava.

Ak je $\Delta_r G^\circ < 0$ hodnota rovnovážnej konštanty je väčšia ako 1.

Stupeň premeny reaktanta môže mať hodnotu medzi 0 a 1. Rozsah reakcie môže nadobúdať ľubovoľné hodnoty.

Ak je $\sum \nu < 0$ zvýšenie tlaku posunie rovnováhu doprava.

Chemická rovnováha – testy

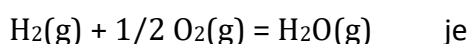
Úloha 1

- Pre sústavu, v ktorej sa ustanovila chemická rovnováha, platí
 - reakčné rýchlosti všetkých čiastkových reakcií sú konštantné
 - rýchlosti priamej a spätnej reakcie sú nulové
 - rýchlosti priamej a spätnej reakcie sú rovnaké
 - rýchlosti všetkých čiastkových reakcií sú nulové
- Číselná hodnota rovnovážnej konštanty reakcie $\text{C}(\text{grafit}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ je
 - polovica
 - druhá odmocnina
 - rovnakáv porovnaní s číselnou hodnotou rovnovážnej konštanty reakcie
$$2 \text{C}(\text{grafit}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{CO}(\text{g})$$
- Rovnovážna konštantá K_x závisí od tlaku
 - vždy
 - len pre reakcie, v ktorých $\sum \nu_i \neq 0$
- Určitá chemická reakcia prebieha za uvažovaných podmienok s vysokým stupňom premeny. Takémuto prípadu zodpovedá z uvedených hodnôt najlepšie hodnota rovnovážnej konštanty
 - 0,1
 - 0
 - 10
 - 10^{-4}
- Uvažujeme reakciu $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2 \text{HI}(\text{g})$ pri určitej teplote; východiskové zložky boli zmiešané v stechiometrickom pomere. Ak zdvojnásobíme množstvo vodíka vo východiskovej zmesi pri rovnakom tlaku, nezmení sa
 - rovnovážny stupeň premeny jódu
 - rovnovážna konštantá
 - rovnovážny stupeň premeny vodíka

6. Rovnovážna konštanta reakcie $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2 \text{HI}(\text{g})$ za predpokladu ideálneho správania plynných zložiek nezávisí
- od tlaku
 - od teploty
 - od koncentrácie inertného (t. j. nereagujúceho) plynu
 - od nadbytku jednej z reagujúcich zložiek
7. Syntéza amoniaku je exotermická reakcia. Amoniak sa priemyselne vyrába v katalytických reaktoroch pri vysokých tlakoch a zvýšených teplotách. Z termodynamického hľadiska sú pre túto syntézu optimálne takéto podmienky:
- vysoká teplota, nízky tlak
 - vysoká teplota, vysoký tlak
 - nízka teplota, nízky tlak
 - nízka teplota, vysoký tlak
8. Hodnota rovnovážnej konštanty chemickej reakcie
- je vždy kladná
 - vždy závisí od teploty
 - je vždy väčšia ako 1
 - vždy závisí od voľby štandardného stavu
 - vždy závisí od tlaku

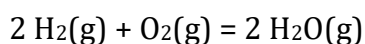
Úloha 2

1. Numerická hodnota rovnovážnej konštanty reakcie



- polovica
- druhá odmocnina
- rovnaká

v porovnaní s numerickou hodnotou rovnovážnej konštanty reakcie



2. Pri teplote 4300 K pre vznik plynnej vody z prvkov je $\Delta_r G^\circ = 0$. Pri tejto teplote teda
- reakcia $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ nemôže prebiehať
 - rovnovážna konštanta reakcie je záporná
 - rovnovážna konštanta reakcie je nulová
 - rovnovážna konštanta reakcie sa rovná jednej
3. Le Chatelierov-Braunov princíp pohyblivej rovnováhy platí
- len pre chemické rovnováhy
 - pre akékoľvek termodynamické rovnováhy
 - aj v iných oblastiach fyziky
4. Rovnovážne konštanty K_p , K_x , K_c majú rovnakú hodnotu
- nikdy
 - ak v rovnici reakcie je $\sum \nu_i = 0$
 - ak v rovnici reakcie je $\sum \nu_i = 1$
 - vždy
5. Označte správne tvrdenie o vplyve vonkajších podmienok na polohu rovnováhy „Zvýšenie teploty pri stálom tlaku posunie reakciu v smere, v ktorom je reakcia pri stálej teplote a tlaku
- exotermická.“
 - endotermická.“
- „Zvýšenie tlaku pri stálej teplote posunie reakciu v smere, v ktorom objem sústavy
- klesá.“
 - stúpa.“
6. Pri exotermických reakciách spôsobuje zvýšenie teploty zníženie rovnovážnych výťažkov. V chemickej výrobe sa však i takéto reakcie vedú niekedy pri zvýšenej teplote. Dôvody pre to sú v oblasti
- ekonomiky
 - termodynamiky
 - chemickej kinetiky
 - nedostatočnej znalosti fyzikálnej chémie

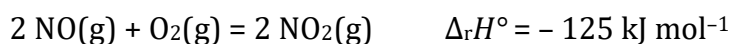
7. V tabuľke sú pre istú reakciu uvedené znamienka $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$. Označte prípad(y), keď reakcia nemôže v danom smere (\rightarrow) prebiehať.

	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r S^\circ$
a	–	+
b	–	–
c	+	+
d	+	–

8. Rovnovážna konštanta $K_c(c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3})$ reakcie $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$ má pri teplote 373 K hodnotu 0,36. Zistite smer priebehu reakcie k rovnováhe, ak bolo na začiatku v reakčnej zmesi 0,20 mol $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ a 0,20 mol $\text{NO}_2(\text{g})$ v nádobe s objemom 4,0 dm³.

Úloha 3

1. Pri izbovej teplote sa v uzavretej sústave ustálila rovnováha



Pre túto reakciu

- zvýšením teploty sa rovnováha posunie doprava
 - odstránením časti NO sa posunie rovnováha doprava
 - pridaním vhodného katalyzátora sa posunie rovnováha doprava
 - zmenšením objemu reaktora sa posunie rovnováha doprava
2. Reakcia $4 \text{A}(\text{s}) + \text{BC}(\text{g}) = \text{A}_4\text{B}(\text{s}) + \text{C}(\text{g})$ má $K_p = 2$. Ak izotermicky zvýšime tlak na dvojnásobok, výťažok reakcie
- stúpne štyrikrát
 - stúpne dvakrát
 - nezmení sa
 - klesne na polovicu
 - klesne na štvrtinu

3. V endotermickej reakcii, v ktorej je súčet stechiometrických koeficientov záporný ($\sum \nu_i < 0$), zvýšime súčasne teplotu i tlak. Rovnováha sa posunie
- doľava
 - doprava
 - doľava alebo doprava, pretože zvýšenie teploty a tlaku má protichodné účinky

4. Reakcia $A_2(g) + B_2(g) = 2 AB(g)$ má pri teplote T_1 rovnovážnu konštantu $K_1 = 1$; pri vyššej teplote T_2 je $K_2 = 4$. Ide teda o reakciu

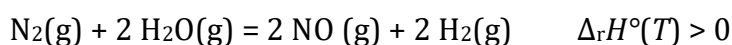
- endotermickú
- exotermickú

Uvedené hodnoty rovnovážnej konštanty od tlaku

- závisia
- nezávisia

Zvýšením teploty z T_1 na T_2 sa stupeň premeny reaktantov

- zvýši 16-krát
 - zvýši 4-krát
 - zvýši 2-krát
 - zvýši 1,5-krát
5. Ak sa napustí po $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol plynného vodíka a jódu do banky s objemom 1 liter pri 448°C obsahujúcej $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol jodovodíka, bude v banke po ustálení rovnováhy viac jodovodíka? Rovnovážna konštantu tvorby jodovodíka má pri tejto teplote hodnotu $K = 50,53$.
6. Pri vyšších teplotách sa uštaluje nasledujúca rovnováha



Ako bude rovnovážna koncentrácia NO ovplyvnená nasledujúcimi zmenami?

- vzrast koncentrácie dusíka
- pokles koncentrácie vodíka
- stlačenie reakčnej zmesi
- zmenšenie objemu reakčnej nádoby
- zníženie teploty
- prídavok katalyzátora (Odpovedzte: vzrastie – poklesne – nezmení sa.)

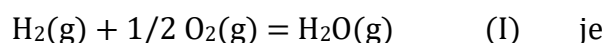
Riešenie úloh

Úloha 1

1. Pre sústavu, v ktorej sa ustanovila chemická rovnováha, platí
 - c) rýchlosti priamej a spätnej reakcie sú rovnaké
2. Číselná hodnota rovnovážnej konštanty reakcie
$$\text{C}(\text{grafit}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$$
 je
 - b) druhá odmocnina z číselnej hodnoty rovnovážnej konštanty reakcie
$$2 \text{C}(\text{grafit}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{CO}(\text{g})$$
3. Rovnovážna konštanta K_x závisí od tlaku
 - b) len pre reakcie, v ktorých $\sum \nu_i \neq 0$
4. Vysokému stupňu premeny zodpovedá z uvedených hodnôt najlepšie hodnota rovnovážnej konštanty
 - c) 10
5. Ak v reakčnej sústave, v ktorej prebieha reakcia $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2 \text{HI}(\text{g})$ zdvojnásobíme množstvo vodíka vo východiskovej zmesi pri rovnakom tlaku a teplote, nezmení sa
 - b) rovnovážna konštanta
6. Rovnovážna konštanta reakcie $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2 \text{HI}(\text{g})$ za predpokladu ideálneho správania plynov nezávisí
 - a) od tlaku
 - c) od koncentrácie inertného plynupretože $\sum \nu_i = 0$ (súčet stechiometrických koeficientov je nulový)
 - d) od nadbytku jednej z reagujúcich zložiek
7. Z termodynamického hľadiska sú pre syntézu amoniaku optimálne:
 - d) nízka teplota, vysoký tlakpretože pre exotermickú reakciu pre $T_2 > T_1$ je $K_2 < K_1$ a pretože $\sum \nu_i < 0$
8. Hodnota rovnovážnej konštanty chemickej reakcie
 - a) je vždy kladná
 - b) vždy závisí od teploty
 - d) vždy závisí od voľby štandardného stavu

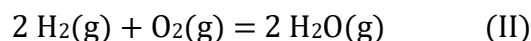
Úloha 2

1. Číselná hodnota rovnovážnej konštanty reakcie



b) druhá odmocnina

v porovnaní s hodnotou rovnovážnej konštanty reakcie



pretože $\nu(\text{I}) = 1/2 \nu(\text{II})$

2. Pri teplote 4300 K pre vznik plynnej vody z prvkov je $\Delta_r G^\circ = 0$. Pri tejto teplote teda

d) rovnovážna konštanta reakcie sa rovná jednej

pretože $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p = 0 \rightarrow K_p = 1$

3. Le Chatelierov-Braunov princíp pohyblivej rovnováhy platí

b) pre akékoľvek termodynamické rovnováhy

c) aj v iných oblastiach fyziky

4. Rovnovážne konštanty K_p , K_x , K_c majú rovnakú hodnotu

b) ak v rovnici reakcie je $\sum \nu = 0$

5. Zvýšenie teploty pri stálom tlaku posunie reakciu v smere, v ktorom je reakcia pri stálej teplote a tlaku

b) endotermická

pretože $K_2 > K_1$ pre $T_2 > T_1$ len ak $\Delta_r H^\circ > 0$,

Zvýšenie tlaku pri stálej teplote posunie reakciu v smere, v ktorom objem sústavy

c) klesá

pretože v tomto smere sa znižuje tlak v sústave, čím sa kompenzuje zvýšenie vonkajšieho tlaku.

6. Pri exotermických reakciách spôsobuje zvýšenie teploty zníženie rovnovážnych výťažkov. V chemickej výrobe sa však i takéto reakcie vedú niekedy pri zvýšenej teplote. Dôvody pre to sú v oblasti

c) chemickej kinetiky

pretože s rastúcou teplotou sa zvyšuje rýchlosť chemickej reakcie

7. V tabuľke sú pre istú reakciu uvedené znamienka $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$. Označte prípad(y), keď reakcia nemôže v danom smere (\rightarrow) prebiehať.

	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r S^\circ$
d	+	-

V tomto prípade bude zaručene $\Delta_r G^\circ = (\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ) > 0$ a teda $K < 1$.

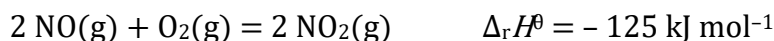
8. Reakčný kvocient vyjadruje vzťah $Q = c^2(\text{NO}_2) / [c(\text{N}_2\text{O}_4) c^\circ]$

$$Q = c^2(\text{NO}_2) / [c(\text{N}_2\text{O}_4) c^\circ] = (0,2/4)^2 / 0,2/4 = 0,2/4 = 0,05 < K = 0,36$$

Keďže má reakčný kvocient menšiu hodnotu ako rovnovážna konštanta, reakcia beží v sústave v smere zľava doprava.

Úloha 3

1. Pri izbovej teplote sa v uzavretej sústave ustálila rovnováha



Pre túto reakciu

d) zmenšením objemu reaktoru sa rovnováha posunie doprava.

pretože v rovnici $\sum \nu_i < 0$

2. Reakcia $4 \text{A}(\text{s}) + \text{BC}(\text{g}) = \text{A}_4\text{B}(\text{s}) + \text{C}(\text{g})$ má $K_p = 2$. Ak izotermicky zvýšime tlak na dvojnásobok, výt'azok reakcie

c) sa nezmení

pretože v rovnici pre plynné zložky $\sum \nu_i = 0$.

3. V endotermickej reakcii, v ktorej je $\sum \nu_i < 0$, zvýšime súčasne teplotu i tlak. Rovnováha sa posunie

b) doprava

pretože obe zmeny posúvajú rovnovážne zloženie v smere k produktom.

4. Reakcia $\text{A}_2(\text{g}) + \text{B}_2(\text{g}) = 2 \text{AB}(\text{g})$ má pri teplote T_1 rovnovážnu konštantu $K_1 = 1$; pri vyššej teplote T_2 je $K_2 = 4$. Ide teda o reakciu

a) endotermickú

pretože pre $T_2 > T_1$ je $K_2 > K_1$

Uvedené hodnoty rovnovážnej konštanty od tlaku

d) nezávisia

pretože v rovnici $\sum \nu_i = 0$

Zvýšením teploty z T_1 na T_2 sa stupeň premeny reaktantov

h) zvýši 1,5-krát

Rovnovážnu konštantu, ktorá má tvar $K = p_{\text{AB}}^2 / (p_{\text{A}} p_{\text{B}})$, si vyjadríme pomocou stupňa premeny reaktantov.

Ak boli do sústavy vložené v stechiometrickom pomere ($p_{0A} = p_{0B} = p_0/2$), budú stupne premeny oboch reaktantov rovnaké $\alpha_i = (p_{0i} - p_i)/p_{0i} = \alpha$

a rovnovážne parciálne tlaky reakčných zložiek budú $p_A = p_B = p_0 (1 - \alpha)/2$.

Tlak produktu AB si tiež vyjadríme pomocou stupňa premeny α

$$\Delta p_{AB} = p_{AB} = 2 \alpha p_{0A} = \alpha p_0 \quad (\text{pretože } \Delta p_{AB} = -2 \Delta p_A \text{ a } p_{0AB} = 0)$$

$$\text{Dostaneme tak } K = 4\alpha^2 / (1 - \alpha)^2$$

Pri nižšej teplote T_1 je $K_1 = 4\alpha_1^2 / (1 - \alpha_1)^2 = 1$ odtiaľ $\alpha_1 = 1/3$

Pri vyššej teplote T_2 je $K_2 = 4\alpha_2^2 / (1 - \alpha_2)^2 = 4$ odtiaľ $\alpha_2 = 1/2$

$$\text{Pomer } \alpha_2 / \alpha_1 = (1/2) / (1/3) = 3/2 = 1,5$$

5. Uvedenú reakciu opisuje rovnica $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2 \text{HI}(\text{g})$

Reakčný kvocient vyjadruje vzťah $Q = c^2(\text{HI}) / [c(\text{H}_2) c(\text{I}_2)]$

Ak má reakčný kvocient menšiu hodnotu ako rovnovážna konštanta, reakcia beží v sústave v smere zľava doprava

$$Q = c^2(\text{HI}) / [c(\text{H}_2) c(\text{I}_2)] = (2,0 \cdot 10^{-2})^2 / (1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}) = 4 < K$$

t. j. v banke po ustálení rovnováhy bude viac jodovodíka ako na začiatku.

6. Pre reakciu $\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2 \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta_r H^\circ(T) > 0$

Rovnovážna koncentrácia NO

- pri vzraste koncentrácie dusíka bude rásť
- pri poklese koncentrácie vodíka bude rásť
- pri stlačení reakčnej zmesi bude klesať
- pri zmenšení objemu reakčnej nádoby bude klesať
- pri znížení teploty bude klesať
- Prídavok katalyzátora rovnovážnu koncentráciu NO neovplyvní

Chemická rovnováha v roztokoch elektrolytov

Stanovenie prevodových čísel

Úloha 1

Pre stanovenie prevodových čísel bol použitý roztok dusičnanu strieborného obsahujúci 0,0074 g AgNO_3 na gram vody a strieborné elektródy. Po vykonaní pokusu obsahovalo 25 g anódového roztoku 0,2553 g AgNO_3 . V sériovo zapojenom coulometri na striebro sa v priebehu pokusu vylúčilo 0,0785 g striebra. Vypočítajte prevodové čísla strieborného a dusičnanového iónu. Molárne hmotnosti majú hodnoty: $M(\text{Ag}) = 107,87 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{AgNO}_3) = 169,87 \text{ g mol}^{-1}$.

Úloha 2

V Hittorfovom prístroji sa uskutočnila elektrolýza roztoku LiCl . Po prejdení náboja 5000 C poklesla celková hmotnosť LiCl v anódovom priestore o 0,6720 g. Vypočítajte prevodové čísla lítneho a chloridového iónu. ($F = 96\,485,3 \text{ C mol}^{-1}$, $M(\text{LiCl}) = 42,39 \text{ g mol}^{-1}$)

Úloha 3

Pri meraní prevodových čísel iónov chloridu lítneho vo vodnom roztoku sa použili strieborné elektródy. V coulometri na meď (obsahujúcom roztok CuSO_4) sa vylúčilo 0,1722 g medi. Pred elektrolýzou bolo zloženie roztoku také, že v 1 grame vody bolo rozpustených 7,618 mg LiCl . Po elektrolýze sa zistilo, že hmotnosť anódového roztoku je 128,135 g a v jednom grame vody tohto roztoku bolo rozpustených 7,114 mg LiCl . Hmotnosť katódového roztoku po elektrolýze bola 123,440 g a jeden gram vody tohto roztoku obsahoval 8,141 mg LiCl . Určte prevodové čísla iónov LiCl v tomto roztoku ako priemer výsledkov vypočítaných na základe údajov nameraných v katódovom i v anódovom roztoku. Molárne hmotnosti majú hodnoty: $M(\text{Cu}) = 63,54 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{LiCl}) = 42,39 \text{ g mol}^{-1}$.

Veľmi zriedené roztoky silných elektrolytov

Nasledujúce úlohy sa zaoberajú zriedenými vodnými roztokmi silných (t. j. úplne disociovaných či ionizovaných) elektrolytov. Koncentrácie ich iónov sú také nízke, že v danom roztoku už nemôžeme zanedbať ióny (H_3O^+ a OH^-), ktoré sú tam prítomné vďaka disociácii samotnej vody. Najjednoduchší postup pri týchto výpočtoch vychádza z tzv. *princípu elektroneutrality*, ktorý tvrdí, že roztok musí byť neutrálny, t. j. množstvo kladného a záporného náboja musí byť rovnaké. Matematicky sa to dá najjednoduchšie vyjadriť sumou $\sum c_i z_i = 0$ (c_i je koncentrácia iónu s nábojom z_i).

Úloha 4

Vypočítajte pre teplotu 25 °C pH vodného roztoku HCl s koncentráciou $c_{\text{HCl}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$. Iónový súčin vody má pri teplote 25 °C hodnotu $1 \cdot 10^{-14}$.

Úloha 5

Vypočítajte pH roztoku NaOH s koncentráciou $c_{\text{NaOH}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ pri 25 °C. Iónový súčin vody má pri tejto teplote hodnotu $K_v = 1 \cdot 10^{-14}$.

Úloha 6

Viete, prečo plačeme pri krájaní cibule? Pri krájaní cibule sa z jej buniek uvoľňuje oxid sírový (SO_3). Slzy vytvárajú v oku tenký povlak znižujúci trenie očného viečka. Oči nám začnú slziť, pretože SO_3 sa v slzách rozpúšťa a vytvára kyselinu sírovú, ktorá okamžite disociuje a štiepi.

Vypočítajte pre 25 °C pH vodného roztoku kyseliny sírovej, ktorej koncentrácia je $5 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$. Iónový súčin vody má pre teplotu 25 °C hodnotu $1 \cdot 10^{-14}$.

Úloha 7

1 liter roztoku kyseliny chlorovodíkovej s $\text{pH} = 6,5$ sme pri teplote 25 °C zriedili vodou na objem 10 litrov. Vypočítajte koncentráciu HCl vo výslednom roztoku a jeho pH. Iónový súčin vody má pri tejto teplote hodnotu $K_v = 1 \cdot 10^{-14}$.

Úloha 8

Vypočítajte pH roztoku, ktorý vznikol pri teplote 25 °C zriedením 1 litra vodného roztoku NaOH s $\text{pH} = 8$ vodou na konečný objem 10 litrov. Aká je koncentrácia NaOH vo výslednom roztoku? Iónový súčin vody má pre teplotu 25 °C hodnotu $1 \cdot 10^{-14}$.

Úloha 9

Vypočítajte pH roztoku, ktorý vznikol zmiešaním 150 cm^3 vodného roztoku HCl s koncentráciou $c = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ s 50 cm^3 vodného roztoku NaOH s koncentráciou $c = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ pri teplote 25 °C. Iónový súčin vody má pri tejto teplote hodnotu $1 \cdot 10^{-14}$.

Iónový súčin vody**Úloha 10**

Iónový súčin vody vyjadrený pomocou molality pri 25 °C má hodnotu $K_v(b^\circ) = 1,008 \cdot 10^{-14}$. Vypočítajte stupeň disociácie vody pri 25 °C

- v čistej vode ($M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$),
- vo vodnom roztoku KCl s molalitou $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$,
- vo vodnom roztoku HCl s molalitou $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$.

Aktivitné koeficienty počítajte podľa vzťahu $\log \gamma_{\pm} = -0,5108 \cdot |z_+ z_-| \sqrt{I_b} / (1 + \sqrt{I_b})$

Úloha 11

Molálny iónový súčin vody $K_v = b_{\text{H}^+} b_{\text{OH}^-}$ pri teplote 25 °C má hodnotu $K_v = 1,008 \cdot 10^{-14}$. Vypočítajte stupeň disociácie vody pri 25 °C

a) v čistej vode,

b) v roztoku HCl, ktorej molalita je $b_{\text{HCl}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$. (Aktivité koeficienty iónov považujte za rovné jednej; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$.)

Málo rozpustné soli elektrolytov (súčin rozpustnosti)

Úloha 12

Rozpustnosť AgCl pri teplote 25 °C je $1,37 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

a) Vypočítajte hodnotu konštanty (súčinu) rozpustnosti AgCl pri tejto teplote.

b) Aká bude rozpustnosť AgCl v roztoku KCl s koncentráciou $c(\text{KCl}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$?

Úloha 13

Rozpustnosť As_2S_3 v čistej vode pri teplote 25 °C je $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Vypočítajte konštantu rozpustnosti As_2S_3 .

Úloha 14

Konštantu rozpustnosti Ag_3PO_4 pri teplote 25 °C má hodnotu $K_s = 1,8 \cdot 10^{-18}$. Vypočítajte rozpustnosť Ag_3PO_4 .

Úloha 15

Vypočítajte rozpustnosť jodičnanu meďnatého $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ pri 25 °C

a) v čistej vode

b) vo vodnom roztoku HCl, ktorej molalita $b(\text{HCl}) = 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$.

Súčin rozpustnosti $K_s(\text{Cu}(\text{IO}_3)_2, b^\circ) = 7,2522 \cdot 10^{-8}$.

Aktivité koeficienty počítajte podľa vzťahu $\log \gamma_{\pm} = -0,5108 \cdot |z_+ z_-| \sqrt{I_b} / (1 + \sqrt{I_b})$.

Úloha 16

Konštantu rozpustnosti BaSO_4 pri teplote 25 °C má hodnotu $K_s = 9,16 \cdot 10^{-11}$. Vypočítajte rozpustnosť síranu bárnateho

a) v čistej vode,

b) v roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ s koncentráciou $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$.

Úloha 17

Súčin rozpustnosti síranu bárnateho pri teplote 25 °C je $K_s = 9,16 \cdot 10^{-11}$. Vypočítajte rozpustnosť BaSO_4 a) v čistej vode b) vo vodnom roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ s koncentráciou $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Aktivité koeficienty počítajte podľa vzťahu

$\lg f_{\pm} = -0,5115 \cdot |z_+ z_-| \sqrt{I_c} / (1 + \sqrt{I_c})$.

Riešenie úloh**Úloha 1**

Prevodové čísla udávajú podiel náboja preneseného v roztoku daným druhom iónov (napr. $t_+ = Q_+/Q$)

Celkové množstvo náboja, ktoré prešlo obvodom, určíme podľa množstva striebra vylúčeného v coulometri

$$n = m/M = 0,0785 / 107,87 = 7,27728 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Na jeho vylúčenie (z roztoku jednomocných iónov) bolo treba n mólov elektrónov, t. j. elektrický náboj nF (F je Faradayova konštanta).

Prevodové číslo vypočítame z úbytku, resp. prírastku látkového množstva elektrolytu v katódovom alebo v anódovom priestore Hittorfovho prístroja – prepočítaného na množstvo náboja – vydelením množstvom prešlého náboja. Prevodové číslo je bezrozmerné, čitateľ a menovateľ vo výpočte nemusia byť v Coulomboch, ale len v rovnakých jednotkách (napr. v látkových množstvách elektrónov).

V Hittorfovom prístroji po elektrolýze v 25 g roztoku bolo 0,2553 g AgNO_3 . Pred elektrolýzou roztok obsahoval 0,0074 g AgNO_3 na gram vody. Vody v roztoku bolo

$$25 - 0,2553 = 24,7447 \text{ g}$$

Dusičnanu strieborného bolo teda $24,4774 \cdot 0,0074 = 0,18311 \text{ g}$

a v anódovom roztoku v priebehu elektrolýzy pribudlo

$$\Delta n_{\text{an}} = \Delta m/M = (0,2553 - 0,18311)/169,87 = 4,24967 \cdot 10^{-4} \text{ mol AgNO}_3$$

Tento prírastok súvisí s rýchlosťou prichádzajúcich aniónov (strieborné ióny v anódovom roztoku pribúdajú rozpúšťaním anódy); z podielu vypočítame teda prevodové číslo aniónov NO_3^-

$$t_- = 4,24967 \cdot 10^{-4} / 7,27728 \cdot 10^{-4} = 0,584$$

Prevodové číslo Ag^+ bude $t_+ = 1 - t_- = 0,416$

Úloha 2

Prevodové číslo lítneho katiónu vypočítame z úbytku látkového množstva elektrolytu v anódovom priestore Hittorfovho prístroja – prepočítaného na množstvo náboja a jeho vydelením množstvom prešlého náboja. Úbytok látkového množstva LiCl v anódovom priestore bol

$$n = m/M = 0,6720/42,39 = 1,58527 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$t_+ = \Delta n_{\text{an}} z F / Q = 1,58527 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 96485,3 / 5000 = 0,306$$

$$t_- = 1 - t_+ = 0,694$$

Úloha 3

V priebehu merania obvodom prešiel náboj, ktorý vypočítame z látkového množstva medi vylúčenej v coulometri: $Q = n_{\text{Cu}} z F = z F m_{\text{Cu}} / M_{\text{Cu}}$.

$$Q = 2 \cdot F \cdot 0,1722 / 63,54 = (5,4139 \cdot 10^{-3} F) \text{ C}$$

Po elektrolýze bolo v jednom grame vody anódového roztoku (t. j. v 1,007114 g roztoku) rozpustených 7,114 mg LiCl. V 128,135 g anódového roztoku teda bolo

$$128,135 \cdot 0,007114 / 1,007114 = 0,90511 \text{ g LiCl.}$$

Podobne, keďže hmotnosť katódového roztoku po elektrolýze bola 123,440 g a jeden gram vody tohto roztoku obsahoval 8,141 mg LiCl, v tomto roztoku bolo

$$123,440 \cdot 0,008141 / 1,008141 = 0,99681 \text{ g LiCl.}$$

Oba roztoky obsahovali po elektrolýze rovnaké množstvo vody ako pred ňou:

V anódovom roztoku to bolo $128,135 - 0,90511 = 127,230 \text{ g}$ vody,

v katódovom roztoku $123,44 - 0,99681 = 122,443 \text{ g}$ vody.

Pred elektrolýzou bolo v 1 grame vody rozpustených 7,618 mg LiCl.

V anódovom roztoku teda bolo $127,230 \cdot 0,007618 = 0,96923 \text{ g LiCl}$

V katódovom roztoku bolo $122,443 \cdot 0,007618 = 0,93277 \text{ g LiCl.}$

V anódovom roztoku teda ubudlo

$$0,96923 - 0,90511 = 0,06412 \text{ g LiCl, čo je } 0,06412 / 42,39 = 1,5128 \text{ mmol.}$$

V katódovom roztoku podľa výsledkov merania pribudlo

$$0,99681 - 0,93277 = 0,06404 \text{ g LiCl, čo je } 0,06404 / 42,39 = 1,5106 \text{ mmol.}$$

Keďže tieto zmeny látkových množstiev súvisia s rýchlosťou pohybu katiónov, z nameraných údajov vypočítané prevodové číslo bude patriť katiónu.

Z údajov o anódovom roztoku to bude

$$t_+ = \Delta n_{\text{an}} z F / (\Delta n_{\text{Cu}} \cdot z F) = 1,5128 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot F / (5,4139 \cdot 10^{-3} F) = 0,27940$$

a z údajov o katódovom roztoku

$$t_+ = \Delta n_{\text{kat}} z F / \Delta n_{\text{Cu}} \cdot z F = 1,5106 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot F / (5,4139 \cdot 10^{-3} F) = 0,27902$$

priemernou hodnotou je $t_+ = 0,2792$ a potom $t_- = 1 - t_+ = 0,7208$

Úloha 4

Hodnotu pH roztoku HCl s koncentráciou $c_{\text{Cl}^-} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ vypočítame s využitím princípu elektroneutrality, $\sum c_i z_i = 0$. V tomto roztoku sú prítomné 3 typy iónov: H_3O^+ , (ktoré si ďalej budeme písať len ako H^+), Cl^- a OH^- . Dostaneme tak vzťah

$$c_{\text{H}^+} - c_{\text{Cl}^-} - c_{\text{OH}^-} = 0$$

Aby sme vo výslednom vzťahu mali len jednu neznámu, koncentráciu iónov OH^- dosadíme z iónového súčinu vody. Dostaneme rovnicu, ktorá nám umožní vypočítať koncentráciu iónov H^+

$$c_{\text{H}^+} - c_{\text{Cl}^-} - K_v / c_{\text{H}^+} = 0$$

$$(c_{\text{H}^+})^2 - c_{\text{Cl}^-} c_{\text{H}^+} - K_v = 0$$

$$(c_{\text{H}^+})^2 - 3 \cdot 10^{-8} c_{\text{H}^+} - 1 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$c_{\text{H}^+} = 1,1612 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} = 6,935$$

Úloha 5

Roztok NaOH je úplne disociovaný, takže z neho bude v roztoku $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ iónov OH^- . Ďalšie OH^- ióny pochádzajú z disociácie vody a ich koncentráciu nemôžeme zanedbať, pretože potom by nám vyšlo, že roztok NaOH je kyslý.

V roztoku musí byť zachovaný princíp elektroneutrality, ktorý sa dá vyjadriť napríklad vzťahom $\sum c_i z_i = 0$;

$$\text{pre daný roztok } c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-} = 0$$

Pre výpočet pH potrebujeme z tejto rovnice vypočítať c_{H^+} , pričom si koncentráciu iónov OH^- vyjadríme zo vzťahu pre iónový súčin vody $K_v = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}$

$$c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} - K_v / c_{\text{H}^+} = 0$$

Tento vzťah si upravíme do kvadratickej rovnice $c_{\text{H}^+}^2 + c_{\text{Na}^+} c_{\text{H}^+} - K_v = 0$

$$\text{Po dosadení dostaneme } c_{\text{H}^+}^2 + 2 \cdot 10^{-8} c_{\text{H}^+} - 1 \cdot 10^{-14} = 0$$

Jej riešením je $c_{\text{H}^+} = 9,05 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} = 7,043$$

Úloha 6

Hodnotu pH roztoku H_2SO_4 s koncentráciou $c_{\text{H}^+} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ vypočítame s využitím *princípu elektroneutrality*, $\sum c_i z_i = 0$. V tomto roztoku sú prítomné 3 typy iónov: H_3O^+ , (ktoré si ďalej budeme písať len ako H^+), SO_4^{2-} a OH^- . Dostaneme tak vzťah

$$c_{\text{H}^+} - 2 c_{\text{SO}_4^{2-}} - c_{\text{OH}^-} = 0$$

Aby sme vo výslednom vzťahu mali len jednu neznámu, koncentráciu iónov OH^- dosadíme z iónového súčinu vody. Dostaneme rovnicu, ktorá nám umožní vypočítať koncentráciu iónov H^+

$$c_{\text{H}^+} - 2 c_{\text{SO}_4^{2-}} - K_v / c_{\text{H}^+} = 0$$

$$(c_{\text{H}^+})^2 - 2 c_{\text{SO}_4^{2-}} c_{\text{H}^+} - K_v = 0$$

$$(c_{\text{H}^+})^2 - 1 \cdot 10^{-8} c_{\text{H}^+} - 1 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$c_{\text{H}^+} = 1,0512 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} = 6,978$$

Úloha 7

Z hodnoty pH vypočítame koncentráciu c_{H^+}

$$c_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-6,5} = 3,1623 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Koncentrácia HCl sa rovná koncentrácii chloridových iónov, ktorú zistíme zo vzťahu pre elektroneutralitu roztoku $\sum c_i z_i = 0$;

pre daný roztok $c_{\text{H}^+} - c_{\text{Cl}^-} - c_{\text{OH}^-} = 0$

$$c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-} = c_{\text{H}^+} - K_v / c_{\text{H}^+} =$$

$$= 3,1623 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-14} / 3,1623 \cdot 10^{-7} = 2,846 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

1 liter tohto roztoku (obsahujúci $2,846 \cdot 10^{-7} \text{ mol HCl}$) sa zriedil vodou na 10 litrov, takže koncentrácia HCl (a teda Cl^- iónov) vo výslednom roztoku bude

$$2,846 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

Teraz musíme ešte vypočítať jeho hodnotu pH

$$c_{\text{H}^+} - c_{\text{Cl}^-} - c_{\text{OH}^-} = c_{\text{H}^+} - c_{\text{Cl}^-} - K_v / c_{\text{H}^+} = 0$$

$$c^2_{\text{H}^+} - c_{\text{Cl}^-} c_{\text{H}^+} - K_v = c^2_{\text{H}^+} - 2,846 \cdot 10^{-8} c_{\text{H}^+} - 1 \cdot 10^{-14} = 0$$

Riešením tejto kvadratickej rovnice je $c_{\text{H}^+} = 1,1524 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} = 6,938$$

Úloha 8

Roztok NaOH s $\text{pH} = 8$ má koncentráciu $c_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$

V roztoku musí platiť *princíp elektroneutrality*, ktorý sa dá vyjadriť napr. vzťahom $\sum c_i z_i = 0$. V tomto roztoku sú prítomné 3 typy iónov: Na^+ , H_3O^+ (ktoré si ďalej budeme písať len ako H^+) a OH^- . Dostaneme tak vzťah

$$c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-} = 0$$

Aby sme vo výslednom vzťahu mali len jednu neznámu, koncentráciu OH^- dosadíme z iónového súčinu vody. Dostaneme rovnicu, ktorá nám umožní vypočítať koncentráciu Na^+ , t. j. aj NaOH

$$c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} - K_v / c_{\text{H}^+} = 0$$

$$c_{\text{Na}^+} = K_v / c_{\text{H}^+} - c_{\text{H}^+} = 1 \cdot 10^{-14} / 1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-8} = 9,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Po zriedení bude $9,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol NaOH}$ v 10 litroch roztoku, takže v ňom bude

$$c_{\text{Na}^+} = 9,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

Rovnicu vyjadrujúcu *princíp elektroneutrality* teraz využijeme na výpočet hodnoty pH výsledného roztoku:

$$c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} - K_v / c_{\text{H}^+} = 0$$

$$(c_{\text{H}^+})^2 + 9,9 \cdot 10^{-8} c_{\text{H}^+} - 1 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$c_{\text{H}^+} = 6,2081 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} = 7,207$$

Úloha 9

Výsledný roztok bude mať objem 200 cm^3 a bude v ňom

$$c_{\text{Cl}^-} = 2 \cdot 10^{-8} \cdot (150/200) = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{\text{Na}^+} = 5 \cdot 10^{-8} \cdot (50/200) = 1,25 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

V tomto roztoku sú prítomné 4 typy iónov: Na^+ , Cl^- , H_3O^+ , (ktoré si ďalej budeme písať len ako H^+) a OH^- . Pomocou *princípu elektroneutrality*, vyjadreného vzťahom $\sum c_i z_i = 0$ dostaneme

$$c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} - c_{\text{Cl}^-} - c_{\text{OH}^-} = 0$$

Pre výpočet hodnoty pH musíme zistiť koncentráciu vodíkových iónov. Aby sme vo výslednom vzťahu mali len jednu neznámu, koncentráciu OH^- dosadíme z iónového súčinu vody. Dostaneme rovnicu

$$c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} - c_{\text{Cl}^-} - K_v / c_{\text{H}^+} = 0$$

z ktorej vypočítame c_{H^+} a následne aj pH (o ktorom by sme už vopred mali vedieť, že bude menej ako 7).

$$1,25 \cdot 10^{-8} - 1,5 \cdot 10^{-8} + c_{\text{H}^+} - K_{\text{v}} / c_{\text{H}^+} = 0$$

$$- 2,5 \cdot 10^{-9} + c_{\text{H}^+} - K_{\text{v}} / c_{\text{H}^+} = 0$$

$$(c_{\text{H}^+})^2 - 2,5 \cdot 10^{-9} c_{\text{H}^+} - 1 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$c_{\text{H}^+} = 1,0125 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} = -\log 1,0125 \cdot 10^{-7} = 6,99457$$

Úloha 10

Stupeň disociácie vody α je definovaný ako podiel koncentrácií alebo molalít disociovaných iónov (H_3O^+ alebo OH^-) a vody. Pre náš príklad

$\alpha = b(\text{H}_3\text{O}^+) / b(\text{H}_2\text{O})$. „Molalita vody“ – t. j. počet mólov vody v 1 kilograme je vlastne prevrátenou hodnotou jej molárnej hmotnosti (v základných jednotkách).

Stupeň disociácie bude teda $\alpha = b(\text{H}_3\text{O}^+) M(\text{H}_2\text{O})$ alebo $\alpha = b(\text{OH}^-) M(\text{H}_2\text{O})$.

Molalitu iónov vody budeme počítat' z iónového súčinu vody

$$K_{\text{v}} = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = b_{\text{H}^+} b_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-} = b_{\text{H}^+} b_{\text{OH}^-} b \gamma_{\pm}^2$$

a) v čistej vode je $b_{\text{H}^+} = b_{\text{OH}^-} = (K_{\text{v}})^{1/2} = (1,008 \cdot 10^{-14})^{1/2} = 1,0039 \cdot 10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$

Stupeň disociácie potom bude

$$\alpha = b(\text{H}_3\text{O}^+) M(\text{H}_2\text{O}) = 1,0039 \cdot 10^{-7} \cdot 18,02 \cdot 10^{-3} = 1,8087 \cdot 10^{-9}$$

V tomto výpočte sme predpokladali, že aktivitné koeficienty sa rovnajú 1, čo je pre molality iónov $\approx 10^{-7}$ oprávnené (pri výpočte by vyšlo $\gamma_{\pm} = 0,9996$).

b) vo vodnom roztoku KCl s molalitou $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ sa oproti čistej vode zmenila iónová sila roztoku a teda sa menia aj aktivitné koeficienty. K iónovej sile budú prispievať prakticky len ióny KCl, bude teda mať hodnotu (pre K^+ a Cl^- $\nu_+ = z_+^2 = \nu_- = z_-^2 = 1$)

$$I_b = 0,5 \sum (b_i z_i^2) = 0,5 b (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) = b_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$$

Stredný aktivitný koeficient iónov H_3O^+ a OH^- vypočítame z Debyeovho-Hückelovho vzťahu

$$\log \gamma_{\pm} = -0,5108 \cdot |z_+ z_-| \sqrt{I_b} / (1 + \sqrt{I_b}) = -0,5108 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 0,1 / 1,1 = -0,046436,$$

odkiaľ $\gamma_{\pm} = 0,89859$

Molalita H_3O^+ iónov bude teda

$$b_{\text{H}^+} = b_{\text{OH}^-} = (K_v)^{1/2} / \gamma_{\pm} = 1,0039 \cdot 10^{-7} / 0,89859 = 1,1172 \cdot 10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$$

a disociačný stupeň sa zväčší na hodnotu

$$\alpha = b(\text{H}_3\text{O}^+) M(\text{H}_2\text{O}) = 1,1172 \cdot 10^{-7} \cdot 18,02 \cdot 10^{-3} = 2,0133 \cdot 10^{-9}$$

c) vo vodnom roztoku HCl s molalitou $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ sa jednak oproti čistej vode zmení stredný aktivitný koeficient – na hodnotu rovnakú ako v prítomnosti KCl (keďže molality KCl a HCl sú rovnaké), súčasne sa však potlačí disociácia vody, pretože

$$b_{\text{H}^+} = b_{\text{Cl}^-} = 0,01 \text{ mol kg}^{-1} \quad \text{a}$$

$$b_{\text{OH}^-} = K_v / (b_{\text{H}^+} \gamma_{\pm}^2) = 1,008 \cdot 10^{-14} / (0,01 \cdot 0,89859^2) = 1,2483 \cdot 10^{-12} \text{ mol kg}^{-1}$$

Disociačný stupeň teraz vypočítame z molality iónov OH^- (ktoré vznikli len z disociácie vody):

$$\alpha = b(\text{OH}^-) M(\text{H}_2\text{O}) = 1,2483 \cdot 10^{-12} \cdot 18,02 \cdot 10^{-3} = 2,2495 \cdot 10^{-14}$$

Prídavok HCl teda potlačil disociáciu vody.

Presnejší výpočet vychádzajúci z princípu elektroneutrality roztoku

$b_{\text{H}^+} = b_{\text{Cl}^-} + b_{\text{OH}^-}$ by viedol (cez riešenie kvadratickej rovnice) k rovnakému výsledku (keďže 10^{-12} oproti 10^{-2} ozaj možno zanedbať).

Úloha 11

a) Disociačný stupeň (stupeň ionizácie) udáva, koľko z danej látky disociovalo na ióny: $\alpha_i = b_i / b_0$; pre vodu $i = \text{H}^+, \text{OH}^-$.

$$\text{Iónový súčin vody} \quad K_v = b_{\text{H}^+} b_{\text{OH}^-} = \alpha_i^2 b_0^2$$

$$\text{V čistej vode je } b(\text{H}^+) = b(\text{OH}^-) = K_v^{1/2} = (1,008 \cdot 10^{-14})^{1/2} = 1,004 \cdot 10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$$

b_0 „molalita vody“ tu predstavuje počet mólov vody v 1 kg vody

$$b_0 = n_0 = m_0 / M_0 = 1000 / 18,02 = 55,506 \text{ mol kg}^{-1}$$

Stupeň disociácie bude $\alpha = b(\text{H}^+) / b_0 = b(\text{H}_3\text{O}^+) M(\text{H}_2\text{O})$.

$$\alpha = b(\text{H}^+) M(\text{H}_2\text{O}) = 1,004 \cdot 10^{-7} \cdot 18,02 \cdot 10^{-3} = 1,809 \cdot 10^{-9}$$

b) Po pridaní HCl bude disociácia vody potlačená, stupeň disociácie vody bude určený molalitou hydroxidových iónov.

ióny H^+ pochádzajú najmä z HCl. $b(\text{HCl}) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$, môžeme predpokladať, že

$$b(\text{H}^+) = b(\text{Cl}^-) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$$

Molalita hydroxidových iónov bude približne

$$b(\text{OH}^-) = K_v / b(\text{H}^+) = 1,008 \cdot 10^{-14} / 2 \cdot 10^{-5} = 5,04 \cdot 10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$$

Presný výpočet berie do úvahy, že časť vodíkových iónov pochádza z vody a využíva princíp elektroneutrality roztoku, ktorý sa dá vyjadriť napríklad vzťahom $\sum b_i z_i = 0$. Disociačný stupeň bude mať potom hodnotu pre daný roztok

$$b_{\text{H}^+} - b_{\text{OH}^-} - b_{\text{Cl}^-} = 0 \quad \text{Odtiaľto}$$

$$b_{\text{OH}^-} = b_{\text{H}^+} - b_{\text{Cl}^-} = K_v / b_{\text{OH}^-} - b_{\text{Cl}^-}$$

Tento vzťah si môžeme upraviť do tvaru kvadratickej rovnice

$$b_{\text{OH}^-}^2 + b_{\text{Cl}^-} b_{\text{OH}^-} - K_v = 0$$

Po dosadení dostaneme rovnicu

$$b_{\text{OH}^-}^2 + 2 \cdot 10^{-5} b_{\text{OH}^-} - 1,008 \cdot 10^{-14} = 0$$

Jej riešením je $b_{\text{OH}^-} = 5,04 \cdot 10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$ (čiže zjednodušený výpočet bol oprávnený).

Disociačný stupeň vody vo vodnom roztoku HCl teda bude

$$\alpha = \frac{b_{\text{OH}^-}}{b_0} = \frac{5,04 \cdot 10^{-10}}{55,506} = 9,08 \cdot 10^{-12}$$

Úloha 12

Konštanta rozpustnosti $K_s = \prod a_i^{\nu_i} = \prod c_i^{\nu_i}$

a) Koncentrácia iónov Ag^+ a Cl^- v čistej vode je rovnaká a rovná sa rozpustnosti AgCl.

$$K_s = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{AgCl}}^2 = (1,37 \cdot 10^{-5})^2 = 1,8769 \cdot 10^{-10}$$

b) V roztoku KCl bude rozpustnosť AgCl daná koncentráciou strieborných iónov (pričom časť iónov Cl^- bude pochádzať z roztoku KCl a časť z AgCl).

$$K_s = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Ag}^+} (c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{KCl}}) \approx c_{\text{Ag}^+} \cdot 2 \cdot 10^{-4} = 1,8769 \cdot 10^{-10} \quad \text{Odtiaľto}$$

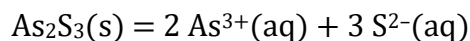
$$c_{\text{Ag}^+} = 1,8769 \cdot 10^{-10} / 2 \cdot 10^{-4} = 9,384 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Ak by sme nezanedbali c_{Ag^+} oproti c_{KCl} , počítali by sme z kvadratickej rovnice

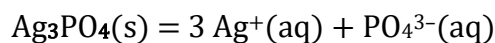
$$c_{\text{Ag}^+} (c_{\text{Ag}^+} + 2 \cdot 10^{-4}) = 1,8769 \cdot 10^{-10}$$

$$c_{\text{Ag}^+}^2 + 2 \cdot 10^{-4} c_{\text{Ag}^+} - 1,8769 \cdot 10^{-10} = 0$$

Jej riešením vyjde $c_{\text{Ag}^+} = 9,341 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ (t. j. aj zjednodušený výpočet viedol k uspokojivému výsledku)

Úloha 13

$$K_S(\text{As}_2\text{S}_3) = c_{\text{As}^{3+}}^2 \cdot c_{\text{S}^{2-}}^3 = (2c)^2 (3c)^3 = 108c^5 = 108 \cdot (6 \cdot 10^{-5})^5 = 8,398 \cdot 10^{-20}$$

Úloha 14

$$K_S(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = c_{\text{Ag}^+}^3 \cdot c_{\text{PO}_4^{3-}} = (3c)^3 (c)^1 = 27c^4 = 1,8 \cdot 10^{-18}$$

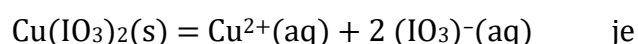
$$c = (6,6666 \cdot 10^{-20})^{1/4} = 1,6068 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Úloha 15

Súčin rozpustnosti pre soľ A_xB_y disociujúcu podľa rovnice $\text{A}_x\text{B}_y = \nu_+ \text{A}^{z+} + \nu_- \text{B}^{z-}$ je definovaný ako stechiometrický súčin aktivít

$$K_s = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-} \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} = b^{\nu} \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \gamma_{\pm}^{\nu}$$

Pre jodičnan meďnatý $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$, ktorého disociáciu opisuje rovnica



$$K_s = b^3 \cdot 1^1 \cdot 2^2 \cdot \gamma_{\pm}^3 = 4 b^3 \gamma_{\pm}^3$$

a) Jeho rozpustnosť v čistej vode bude $b = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4\gamma_{\pm}^3}} = (K_s/4)^{1/3} / \gamma_{\pm}$

Za predpokladu jednotkového aktivitného koeficienta dostaneme

$$b = (K_s/4)^{1/3} = (7,2522 \cdot 10^{-8}/4)^{1/3} = 2,627 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$$

Pre roztok s touto molalitou sa už nebude stredný aktivitný koeficient rovnať 1.

Musíme ho teda vypočítať za pomoci Debyeovho-Hückelovho vzťahu

$\log \gamma_{\pm} = -0,5108 |z_+ z_-| \sqrt{I_b} / (1 + \sqrt{I_b})$, do ktorého musíme dosadiť iónovú silu roztoku

$$I_b = 0,5 \Sigma (b_i z_i^2) = 0,5 (b_+ z_+^2 + b_- z_-^2) = 0,5 b (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2). \text{ Pre } \text{Cu}(\text{IO}_3)_2$$

bude iónová sila $I_b = 0,5 b (1 \cdot 2^2 + 2 \cdot 1^2) = 3 b = 7,8811 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$

Potom $\log \gamma_{\pm} = -0,5108 |2 \cdot (-1)| \sqrt{I_b} / (1 + \sqrt{I_b}) = -0,083298$ a $\gamma_{\pm} = 0,82547$

Molalita $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ teda bude

$$b = (K_s/4)^{1/3} / \gamma_{\pm} = (7,2522 \cdot 10^{-8}/4)^{1/3} / 0,82547 = 2,627 \cdot 10^{-3} / 0,82547 = 3,1824 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$$

Keďže sa hodnota molality dost' zväčšila, bolo by potrebné tento výpočet ešte raz zopakovať (ale pretože $b \cong 10^{-3}$, výsledok sa už podstatne nezmení

$$I_b = 9,547 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}, \quad \log \gamma_{\pm} = -0,090935, \quad \gamma_{\pm} = 0,81108 \quad \text{a}$$

$$b = 3,2388 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$$

b) Vo vodnom roztoku HCl s molalitou $b(\text{HCl}) = 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ sa zmení iónová sila roztoku, a teda aktivný koeficient iónov jodičnanu med'natého. K iónovej sile budú prispievať oba rozpustené elektrolyty

$I_b = I(\text{HCl}) + I(\text{Cu}(\text{IO}_3)_2) = b(\text{HCl}) + 3b(\text{Cu}(\text{IO}_3)_2)$, pričom v prvom kroku môžeme za molalitu jodičnanu (ktorú nepoznáme) dosadiť jej hodnotu vypočítanú pre čistú vodu (najmä keď tušíme, že rozpustnosť sa pridaním inertného elektrolytu zväčšuje)

$$I_b = 1 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 3,2388 \cdot 10^{-3} = 10,716 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,5108 |2 \cdot (-1)| \sqrt{I_b} / (1 + \sqrt{I_b}) = -0,095836 \quad \text{a} \quad \gamma_{\pm} = 0,80198$$

Potom $b = (K_S/4)^{1/3} / \gamma_{\pm} = 2,627 \cdot 10^{-3} / 0,80198 = 3,2756 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$

Túto hodnotu môžeme považovať za dostatočne presnú (znovu vypočítaná hodnota iónovej sily sa už zmení len o 1 %).

Úloha 16

Disociáciu BaSO_4 opisuje rovnica $\text{BaSO}_4(\text{s}) = \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + (\text{SO}_4)^{2-}(\text{aq})$

a) v čistej vode $K_S(\text{BaSO}_4) = c_{\text{Ba}^{2+}} c_{\text{SO}_4^{2-}} = c^2$

$$c = (K_S)^{1/2} = 9,57 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

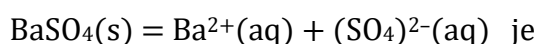
b) V prítomnosti síranu amónneho sa rozpustnosť BaSO_4 (daná rozpustnosťou bárnatých iónov) zníži, pretože sa zvýšila koncentrácia síranových iónov $c_{\text{SO}_4^{2-}} = c_{\text{BaSO}_4} + c_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$. V tomto súčte môžeme príspevok síranu bárnateho zanedbať (ušetríme si tak výpočet z kvadratickej rovnice, z ktorej aj tak vyjde rovnaký výsledok)

$$K_S(\text{BaSO}_4) = c_{\text{Ba}^{2+}} c_{\text{SO}_4^{2-}} = c_{\text{Ba}^{2+}} \cdot 0,001 = 9,16 \cdot 10^{-11}$$

$$c_{\text{Ba}^{2+}} = 9,16 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

Úloha 17

Súčin rozpustnosti pre BaSO_4 , ktorého disociáciu opisuje rovnica



$$K_S = a_+^{v_+} a_-^{v_-} = c_+^{v_+} c_-^{v_-} f_+^{v_+} f_-^{v_-} = c^{v_+ v_-} f_{\pm}^{v_+ v_-} = c^2 \cdot 1^1 \cdot 1^1 f_{\pm}^2 = c^2 f_{\pm}^2$$

(pretože stechiometrické koeficienty iónov Ba^{2+} a SO_4^{2-} sú $v_+ = v_- = 1$)

a) Jeho rozpustnosť v čistej vode bude $c = \sqrt{K_s} / f_{\pm}$

Za predpokladu jednotkového aktivitného koeficienta dostaneme

$$c = \sqrt{K_s} = 9,571 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

Tento predbežný výsledok musíme teraz spresniť výpočtom stredného aktivitného koeficienta pomocou Debyeovho-Hückelovho vzťahu

$\log f_{\pm} = -0,5115 |z_+ z_-| \sqrt{I_c} / (1 + \sqrt{I_c})$, do ktorého musíme dosadiť iónovú silu roztoku

$$I_c = 0,5 \sum (c_i z_i^2) = 0,5(c_+ z_+^2 + c_- z_-^2) = 0,5 c (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2)$$

Pre BaSO_4 bude iónová sila

$$I_c = 0,5 c (1 \cdot 2^2 + 1 \cdot 2^2) = 4 c = 3,828 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \quad \text{Potom}$$

$$\lg f_{\pm} = -0,5115 |2 \cdot (-2)| \sqrt{I_c} / (1 + \sqrt{I_c}) = -0,01258 \quad \text{a} \quad f_{\pm} = 0,971$$

Koncentrácia BaSO_4 teda bude

$$c = \sqrt{K_s} / f_{\pm} = 9,571 \cdot 10^{-6} / 0,971 = 9,852 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

Keďže sa hodnota koncentrácie podstatne nezväčšila a $c \cong 10^{-5}$, ďalšie spresňovanie výsledku už nie je potrebné.

b) Vo vodnom roztoku síranu amónneho $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ s koncentráciou $c = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ sa zmení iónová sila roztoku a teda aktivitný koeficient iónov síranu bárnateho. K iónovej sile budú síce teoreticky prispievať oba rozpustené elektrolyty

$$I = I((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) + I(\text{BaSO}_4) = 3 c((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) + 4 c(\text{BaSO}_4)$$

síran bárnatý však do tohto súčtu bude prispievať len veľmi málo (ak si uvedomíme, že rozpustnosť BaSO_4 sa pridaním síranu ešte zmenší). Preto $I_c \cong 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$

$$\lg f_{\pm} = -0,5115 |2 \cdot (-2)| \sqrt{I_c} / (1 + \sqrt{I_c}) = -0,30206 \quad \text{a} \quad f_{\pm} = 0,4988$$

Keďže síranové ióny v roztoku pochádzajú z oboch síranov, rozpustnosť BaSO_4 bude daná koncentráciou bárnatých iónov. Súčin rozpustnosti

$$K_s = c_+^{v+} c_-^{v-} f_+^{v+} f_-^{v-} = c(\text{Ba}^{2+}) c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot f_{\pm}^2$$

Síranové ióny síce pochádzajú z oboch síranov, ale v súčte môžeme ich koncentráciu z BaSO_4 oproti $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ z $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zanedbať. Potom

$$c(\text{Ba}^{2+}) = K_s / [c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot f_{\pm}^2] = \frac{9,16 \cdot 10^{-11}}{0,01 \cdot 0,2488} = 36,82 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

Elektrolýza

Úloha 1

Elektrolýza je veľmi užitočný dej. Využíva sa pri pokovovaní, výrobe hliníka a získava sa ňou veľmi čistá meď. Rovnaký dej prebieha aj v prístroji na meranie množstva prejdeného náboja, v tzv. coulometri na meď. Prístroj tvoria dve medené elektródy ponorené do vodného roztoku modrej skalice (s prídavkom etanolu na zlepšenie vylučovania sa medi). Za dve hodiny prebiehajúcej elektrolýzy sa na katóde vylúčilo 0,358 g medi z roztoku síranu meďnatého ($M_{\text{Cu}} = 63,54 \text{ g mol}^{-1}$).

1. Aký náboj prešiel týmto roztokom?
2. Aký prúd prechádzal roztokom?
3. Zmenila sa koncentrácia roztoku modrej skalice?

Pre získavanie elektrolytickej medi sa navrhol elektrolyzér pracujúci s prúdom 1560 A s účinnosťou 85 %. (V roztoku je tiež síran meďnatý.)

4. Vypočítajte výkon elektrolyzéra (v kg kovu za hodinu).

Úloha 2

Valček s polomerom 10 mm a výškou 5 cm je potrebné pokryť vrstvičkou chrómu s hrúbkou 40 μm . Ako dlho bude trvať elektrolytické pochrómovanie prúdom 0,45 A (s prúdovým výťažkom 88 %) v elektrolyzéri naplnenom vodným roztokom síranu chromitého? Hustota chrómu je 7,1 g cm^{-3} , $M_{\text{Cr}} = 52,00 \text{ g mol}^{-1}$. Koľko mólov síranu chromitého ubudne pri elektrolýze z roztoku?

Úloha 3

Roztok chloridu sodného sa 4,5 hodiny elektrolyzoval prúdom 10,0 A.

1. Napíšte rovnice reakcií, ktoré prebiehajú na elektródach.
2. Koľko gramov hydroxidu sodného ($M = 40,00 \text{ g mol}^{-1}$), koľko litrov vodíka a koľko litrov chlóru (merané pri teplote 25 °C a tlaku 100 kPa) sa dá získať pri elektrolýze?

(Rátajte so 100 %-nou účinnosťou elektrolýzy a plyny považujte za stavovo ideálne.)

Úloha 4

Pri elektrolýze roztoku chloridu zlatitého sa množstvo náboja meralo v sériovo zapojenom coulometri na traskavý plyn. Pri tlaku 100 kPa a teplote 25 °C sa vylúčilo 45 ml traskavého plynu (zmesi vodíka a kyslíka v pomere 2 : 1; predpokladáme, že táto zmes sa správa stavovo ideálne). Vypočítajte hmotnosť vylúčeného zlata ($M_{\text{Au}} = 196,97 \text{ g mol}^{-1}$). Tlak nasýtenej vodnej pary má pri uvedenej teplote hodnotu 2,98 kPa.

Úloha 5

1. V starších učebniciach sa vyskytuje pojem "elektrochemický ekvivalent". Je to hmotnosť látky, ktorá sa premení prechodom elektrického náboja 1 C. Vypočítajte elektrochemický ekvivalent striebra ($M_{\text{Ag}} = 107,87 \text{ g mol}^{-1}$).
2. Študent navrhol pokus na stanovenie veľkosti náboja elektrónu. Vodný roztok bol elektrolyzovaný 6,244 h prúdom 0,04292 A. Vytvorilo sa 1,269 g I_2 . Aká bola experimentálne stanovená hodnota e ? ($M(\text{I}_2) = 253,81 \text{ g mol}^{-1}$)

Riešenie úloh

Úloha 1

1. Náboj potrebný na vylúčenie medi bol

$$Q = n z F = \frac{m}{M} z F = \frac{0,358}{63,54} \cdot 2 \cdot 96485,3 = 1087,244 \text{ C}$$

2. Náboj prešiel obvodom za 2 hodiny. $Q = I t$, čiže obvodom prechádzal prúd

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{1087,244}{2 \cdot 3600} = 0,151 \text{ A}$$

3. Koncentrácia roztoku CuSO_4 sa nemení, pretože na anóde sa rozpúšťa presne toľko medi, koľko sa na katóde vylučuje.

4. Výkon elektrolyzéry vyrábajúceho čistú meď vypočítame pomocou vzťahu

$$Q = \frac{m}{M} z F = I t, \text{ do ktorého ešte treba zahrnúť účinnosť}$$

$$\frac{m}{t} = \eta \frac{I M}{z F} = 0,85 \cdot \frac{1560 \cdot 63,54}{2 \cdot 96485,3} = 0,436616 \text{ g/s} = 1,5718 \text{ kg/h}$$

Úloha 2

Povrch valčeka je

$$S = 2 (\pi r^2) + 2 \pi r h = 2 \pi r (r + h) = 2 \pi 1,0 (1,0 + 5) = 37,699 \text{ cm}^2$$

Objem vylúčeného chrómu je

$$V = S h = 37,699 \text{ cm}^2 \cdot 40 \mu\text{m} = 1507,96 \text{ cm}^2 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 0,150796 \text{ cm}^3$$

a jeho hmotnosť

$$m = V \rho = 0,150796 \text{ cm}^3 \cdot 7,1 \text{ g cm}^{-3} = 1,07065 \text{ g}$$

Zo vzťahu pre Faradayove zákony $\frac{m}{M} z F = \eta Q = \eta I t$

vypočítame čas potrebný na vylúčenie danej vrstvičky chrómu

$$t = \frac{m z F}{M \eta I} = \frac{1,07065 \cdot 3 \cdot 96485}{52 \cdot 0,88 \cdot 0,45} = 15049,8 \text{ s} = 4,1805 \text{ h} = 4 \text{ h } 10 \text{ min } 50 \text{ s}$$

Chróm sa vylučuje zo síranu chromitého $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, preto

$$n_{\text{Cr}} = 2 n(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3)$$

$$n_{\text{Cr}} = m / M = 1,07065 / 52 = 0,02059 \text{ mol}$$

$$n(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = n_{\text{Cr}} / 2 = 0,02059 / 2 = 0,010295 \text{ mol} = 10,295 \text{ mmol}$$

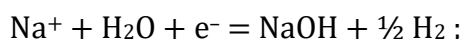
Úloha 3

1. Pri elektrolýze roztoku chloridu sodného sa na katóde redukujú sodné katióny na sodík, ktorý ale okamžite reaguje s vodou.

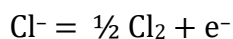
Takže dej sa dá zapísať dvoma rovnicami



alebo priamo jednou výslednou rovnicou



Na anóde sa oxidujú chloridové anióny na chlór



2. Množstvo vylúčených produktov pri elektrolýze vypočítame zo vzťahu

$$Q = n z F = I t. \text{ Dostaneme}$$

$$n = \frac{I t}{z F} = \frac{10 \cdot 4,5 \cdot 3600}{1 \cdot 96485} = 1,679 \text{ mol}$$

Hmotnosť NaOH bude

$$m = n M_{\text{NaOH}} = 1,679 \cdot 40,00 = 67,16 \text{ g}$$

Množstvo vylúčených plynov bude rovnaké – a bude polovičné oproti množstvu vytvoreného NaOH. Ich objem vypočítame zo stavovej rovnice

$$V_{\text{H}_2} = V_{\text{Cl}_2} = \frac{nRT}{2p} = \frac{1,679 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{2 \cdot 100000} = 0,020811 \text{ m}^3 = 20,811 \text{ dm}^3$$

Úloha 4

Množstvo prejdeného náboja vypočítame z objemu vylúčeného traskavého plynu v coulometri.

Na katóde sa redukuje H^+ na vodík: $4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2(\text{g})$,

na anóde sa oxidujú ióny OH^- : $4 \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Pri prechode 4 elektrónov sa vytvoria 3 molekuly traskavého plynu (dve molekuly vodíka a jedna molekula kyslíka).

Podľa zadania sa vylúčilo 45 ml plynu pri teplote 25 °C a tlaku 100 kPa. Z tohto tlaku 2,98 kPa pripadalo na vodnú paru (nad vodou v coulometri), t. j. parciálny tlak traskavého plynu je len

$$p = 100 - 2,98 = 97,02 \text{ kPa}$$

Jeho látkové množstvo je

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{97,02 \cdot 10^3 \cdot 45 \cdot 10^{-6}}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,0017611763 \text{ mol} = 1,76118 \text{ mmol}$$

Na vylúčenie 3 molekúl traskavého plynu treba náboj 4 e, množstvo náboja teda je

$$n_Q = (4/3) \cdot 1,76118 = 2,34824 \text{ mmol elektrónov}$$

Na vylúčenie zlata z roztoku zlatitých iónov treba 3 elektróny, množstvo vylúčeného zlata teda je

$$n_{\text{Au}} = n_Q / 3 = 2,348235 / 3 = 0,782747 \text{ mmol}$$

jeho hmotnosť je

$$m_{\text{Au}} = n_{\text{Au}} M_{\text{Au}} = 7,82747 \cdot 10^{-4} \cdot 196,97 = 0,1541776 \text{ g} = 154,18 \text{ mg}$$

Úloha 5

1. Elektrochemický ekvivalent striebra vypočítame zo vzťahu $Q = (m/M) z F$

$$m = Q M / (z F) = 1.107,87 / (1.96485,3) = 1,118 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 1,118 \text{ mg Ag}$$

2. Z Faradayovho zákona $Q = I t = n z F = (m/M) z N_A e$ dostaneme

$$e = I t M / (z m N_A) = 0,04292 \cdot 6,244 \cdot 3600 \cdot 253,81 / (2 \cdot 1,269 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}) = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Elektrochémia – galvanické články

Úloha 1

Význam galvanických článkov pre náš každodenný život si väčšinou neuvedomujeme, pritom ich používame neustále a často sú limitujúcim faktorom pre zariadenia, v ktorých sú zdrojom elektrickej energie.

Galvanické články sú zariadenia na premenu energie chemickej reakcie na elektrickú. V galvanickom článku vytvoríme reakčnú sústavu, ktorej reaktantom ale nedovolíme priamo spolu reagovať. Jeden reaktant sa v jednom priestore oxiduje, čím uvoľňuje do vonkajšieho obvodu elektróny. Druhý reaktant (v kontakte s prvým, ale oddelený od neho, aby spolu nemohli priamo zreagovať) sa redukuje, čím vytvára kladný pól vzniknutého galvanického článku. Zo zápornej elektródy do kladnej elektródy prechádzajú elektróny vonkajším obvodom – čo využívame, ak im do cesty postavíme nejaký spotrebič.

Najnázornejšiu sústavu na predstavenie fungovania galvanických článkov predstavuje sústava $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(\text{aq})||\text{Cu}^{2+}(\text{aq})|\text{Cu(s)}$ tvoriaca *Daniellov článok*.

V uvedenej schéme galvanického článku každá zvislá čiara predstavuje fázové rozhranie (a dve čiary solný mostík, ktorý umožňuje kontakt oboch elektródových roztokov bez možnosti prechodu iónov cez toto fázové rozhranie).

1. Čo sa stane ak

1. do roztoku síranu meďnatého hodíme zinkový pliešok?
2. do roztoku síranu zinočnatého hodíme medený pliešok?

Odpovedať na túto otázku ste sa (dúfam) naučili, keď ste sa učili o ušľachtilých a neušľachtilých kovoch a predstavili ste si tzv. elektrochemický rad napätia. (V prvom prípade prebehne reakcia $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$ v druhom prípade sa nestane samozrejme nič.)

Keďže uvedená reakcia má rovnováhu posunutú úplne napravo (jej rovnovážna konštanta pri 25 °C má hodnotu $1,52 \cdot 10^{37}$), v Daniellovom článku sa zinok začne oxidovať a meďnaté ióny redukovať elektrónmi, ktoré na medenú elektródu putujú vodičmi zo zinkovej elektródy. Elektrická práca, ktorú koná galvanický článok, spočíva v prenášaní elektrického náboja. Veľkosť tejto práce sa rovná hodnote Gibbsovej energie.

Medzi reakčnou Gibbsovou energiou a napätím, ktoré poskytuje galvanický článok, je vzťah $\Delta_r G = -z F E$. V tomto vzťahu z predstavuje počet vymieňaných elektrónov v danej redoxnej rovnici a F je Faradayova konštanta, ktorá predstavuje jeden mól elementárneho elektrického náboja (náboj jedného mólu elektrónov) $F = 96\,485,3 \text{ C mol}^{-1}$.

Napätie, ktoré je schopný poskytnúť galvanický článok (*štandardné elektromotorické napätie*) súvisí s rovnovážnou konštantou reakcie, ktorá v ňom prebieha, vzťahom

$$E^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K$$

2. Aké je štandardné elektromotorické napätie Daniellovho článku pri teplote 25 °C?
3. Elektromotorické napätie Daniellovho článku je za určitých podmienok (teplota, koncentrácia) rovné 1 V. Aká je vtedy hodnota reakčnej Gibbsovej energie reakcie prebiehajúcej v tomto článku?

Napätie galvanického článku je dané ako rozdiel potenciálov jeho elektród (pravej a ľavej v schéme článku). Jeho hodnotu pre reakciu prebiehajúcu v článku určuje rovnica

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

v ktorej Q je *reakčný kvocient* (ktorý sme si zaviedli v kapitole o chemickej rovnováhe). Pre reakciu prebiehajúcu v Daniellovom článku má táto rovnica tvar

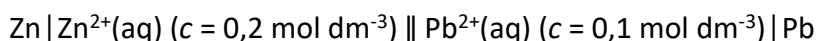
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

Aktivity a_i iónov v tomto vzťahu môžeme pre zriedené roztoky nahradiť molalitami alebo koncentraciami látkového množstva. (Aktivity tuhých elektród sa v tomto vzťahu nepíšu, lebo sú rovné 1 (ide o čistú tuhú látku).)

4. Ak v Daniellovom galvanickom článku znížime koncentrácie síranu zinočnatého i meďnatého na polovicu, elektromotorické napätie článku
- a) vzrastie dvakrát d) vzrastie o hodnotu $(RT/2F) \ln 2$
 b) klesne dvakrát e) klesne o hodnotu $(RT/2F) \ln 2$
 c) nezmení sa f) žiadne z uvedených tvrdení nie je správne
- Svoju odpoveď podporte výpočtom.

Úloha 2

Vypočítajte elektromotorické napätie galvanického článku pri 25 °C



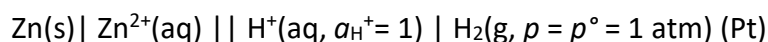
Štandardné elektródové potenciály majú hodnotu

$$E^{\circ}_{(Pb^{2+}/Pb)} = -0,126 \text{ V}, \quad E^{\circ}_{(Zn^{2+}/Zn)} = -0,763 \text{ V}$$

Napište rovnicu chemickej reakcie prebiehajúcej v tomto článku a vypočítajte hodnotu jej rovnovážnej konštanty pre 25 °C.

Úloha 3

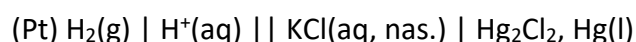
Určte koncentráciu zinočnatých iónov ($c_{\text{Zn}^{2+}}$), ak článok



dáva pri teplote 20 °C elektromotorické napätie 0,818 V. $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,760 \text{ V}$. (Aktivný koeficient zinočnatých iónov považujte za jednotkový – t. j. aktivitu môžete nahradiť koncentráciou.)

Úloha 4

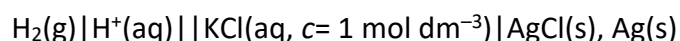
Máme galvanický článok zložený z vodíkovej a nasýtenej kalomelovej elektródy



Tlak vodíka, ktorým sa nasycuje priestor vodíkovej elektródy, je 101,325 kPa. Pri teplote 25 °C sa potenciál nasýtenej kalomelovej elektródy rovná 0,2415 V. Do priestoru vodíkovej elektródy sme vložili roztok zložený z 10 g vody a 0,2 g fenolu $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Napätie článku sa ustálilo na hodnote 0,5485 V. Vypočítajte hodnotu pH roztoku fenolu. Fenol je vo vode slabou kyselinou alebo slabou zásadou? Koľko percent z fenolu v roztoku je disociovaných? Aktivitné koeficienty iónov považujte za rovné 1. Molárna hmotnosť fenolu má hodnotu 94,112 g mol⁻¹. Nakoniec vypočítajte disociačnú konštantu fenolu. Za štandardný tlak zvolte tlak vodíka.

Úloha 5

Elektromotorické napätie galvanického článku



pri teplote 25 °C a tlaku vodíka 101325 Pa (rovnajúcom sa štandardnému tlaku) je 0,6050 V. Roztok vodíkovej elektródy bol pripravený rozpustením 0,1 mólu NH_4Cl v 5 dm³ vody. Vypočítajte hodnotu pH roztoku chloridu amónneho a stupeň hydrolyzy amóniového iónu v tomto roztoku. Elektródový potenciál kalomelovej elektródy pri teplote 25 °C a $c_{\text{KCl}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ má hodnotu 0,2802 V. Aktivitné koeficienty všetkých iónov tohto roztoku pokladajte za jednotkové.

Úloha 6

Elektromotorické napätie galvanického článku $\text{H}_2(\text{g}) | \text{KOH}(\text{aq}) || \text{KCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}, \text{Ag}$ je 1,05034 V pri teplote 25 °C. Molality KOH aj KCl sú 0,01 mol kg⁻¹, tlak vodíka nasycujúceho priestor vodíkovej elektródy je 101325 Pa (a súčasne sa rovná štandardnému tlaku). Štandardný elektródový potenciál argenchloridovej elektródy pri danej teplote je 0,2224 V. Vypočítajte hodnotu iónového súčinu vody pri teplote 25 °C. Ióny vzniknuté disociáciou vody zanedbajte. Napíšte rovnicu reakcie prebiehajúcej v tomto galvanickom článku a vypočítajte hodnotu jej rovnovážnej konštanty pri 25 °C. Akú hodnotu má štandardný potenciál ľavej elektródy $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^\circ$?

Úloha 7

Vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty reakcie prebiehajúcej v galvanickom článku (Pt) $\text{Cl}_2(\text{g})$ | $\text{HCl}(\text{aq})$ | $\text{H}_2(\text{g})$ (Pt) pri 25 °C, keď pri tejto teplote štandardný elektródový potenciál plynovej chlórovej elektródy je $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,358 \text{ V}$. Napíšte rovnicu tejto reakcie. Nebolo by výhodnejšie napísať schému daného článku v opačnom poradí elektród? (Zdôvodnite či áno alebo nie a prečo.)

Úloha 8

Kyslíkovo-vodíkový palivový článok (Pt) $\text{H}_2(\text{g})$ | $\text{NaOH}(\text{aq})$ | $\text{O}_2(\text{g})$ (Pt) má pri 25 °C štandardné elektromotorické napätie $E^\circ = 1,229 \text{ V}$.

Ktorá elektróda je kladným a ktorá záporným pólom článku?

Napíšte rovnice reakcií prebiehajúcich na kyslíkovej a vodíkovej elektróde a celkovú reakciu v galvanickom článku.

Napíšte rovnice pre potenciály oboch elektród tohto článku a zvažte, či jeho napätie závisí od koncentrácie NaOH (resp. od hodnoty pH) a keď áno, tak ako.

Vypočítajte štandardnú reakčnú Gibbsovu energiu a rovnovážnu konštantu reakcie prebiehajúcej v tomto článku.

Takéto články slúžia ako zdroj energie (a vody) pri kozmických letoch. Vypočítajte, aká je najmenšia hmotnosť kyslíka a vodíka potrebných na získanie 1 kWh elektrickej energie za štandardných podmienok (teplota 25 °C, tlak 101,325 kPa; $M(\text{H}_2) = 2 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}$).

Úloha 9

Chemická reakcia $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ prebiehajúca v zásaditom prostredí má pre 25 °C rovnovážnu konštantu $2,272 \cdot 10^{33}$. Aké štandardné elektromotorické napätie by mal galvanický článok, v ktorom by prebiehala táto reakcia? Napíšte rovnice reakcií prebiehajúcich na katóde a na anóde tohto článku. Za 45 s činnosti tohto článku sa vytvorilo 0,136 g MnO_2 ($M = 86,94 \text{ g mol}^{-1}$). Aká je priemerná hodnota prúdu produkovaného týmto článkom?

Úloha 10

Štandardná reakčná Gibbsova energia reakcie $2 \text{Al}(\text{s}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) = 2 \text{AlCl}_3(\text{s})$ má pri určitej teplote a tlaku hodnotu $-1160 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ak by sa nám podarilo uskutočniť túto reakciu vo vratnom elektrochemickom článku, aké by bolo pri rovnakej teplote a tlaku jeho štandardné elektromotorické napätie? Navrhnite schému tohto článku a napíšte rovnice elektródových reakcií.

Úloha 11

Napíšte rovnicu reakcie, prebiehajúcej v galvanickom článku

$\text{Hg(l)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{HCl(aq)} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Ag(s)}$. Odvodte vzťah pre výpočet elektromotorického napätia tohto článku a ukážte, že namerané $E = E^\circ$. Aká je hodnota rovnovážnej konštanty reakcie prebiehajúcej v tomto článku pri teplote 298 K, ak $E = 39 \text{ mV}$?

Úloha 12

Vypočítajte potenciál elektródy, ktorú tvorí strieborný pliešok ponorený do vodného roztoku AgNO_3 s koncentráciou $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Druhú striebornú elektródu tvorí strieborný pliešok pokrytý vrstvičkou AgBr a ponorený do roztoku KBr . Vypočítajte potenciál takejto elektródy, ak koncentrácia KBr je $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Napíšte rovnicu chemickej reakcie prebiehajúcej v galvanickom článku zloženom z uvedených dvoch elektród a vypočítajte hodnotu jej rovnovážnej konštanty. Uveďte aj schému tohto článku. Vypočítajte súčin rozpustnosti AgBr . Poznáme hodnoty štandardných elektródových potenciálov $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,7996 \text{ V}$ a $E^\circ(\text{AgBr}/\text{Br}^-) = 0,07133 \text{ V}$. Všetky údaje sú pre 25°C . (Aktivné koeficienty iónov považujte za jednotkové.)

Úloha 13

Aká je hodnota potenciálu vodíkovej elektródy $(\text{Pt})\text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^+(\text{aq})$ v destilovanej vode pri 25°C pri tlaku vodíka rovnajúcom sa štandardnému tlaku? Plynný vodík sa správa stavovo ideálne, iónový súčin vody pre 25°C má hodnotu $K_v = 1,008 \cdot 10^{-14}$.

Úloha 14

Napíšte rovnicu chemickej reakcie prebiehajúcej v galvanickom článku $\text{H}_2(\text{g}) \mid \text{HCl(aq)} \mid \text{AgCl(s)}, \text{Ag(s)}$. Vypočítajte elektromotorické napätie tohto článku pri teplote 25°C a tlaku vodíka 101325 Pa . Molalita HCl $b_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$, štandardný potenciál argentschloridovej elektródy $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) = 0,2224 \text{ V}$. Plynný vodík považujte za stavovo ideálny, aktivné koeficienty počítajte podľa Debyeovej-Hückelovej rovnice

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{0,5108 z_+ z_- \sqrt{I_b}}{1 + \sqrt{I_b}}$$

Vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty reakcie prebiehajúcej v tomto článku, pre 25°C . Ak viete, že $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,7991 \text{ V}$, vypočítajte súčin rozpustnosti AgCl pri 25°C .

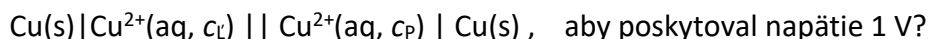
Úloha 15

Napíšte rovnicu chemickej reakcie prebiehajúcej v galvanickom článku $\text{Hg(l)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{HCl(aq)} (a_{\pm} = 0,05) \mid \text{Cl}_2(\text{g})$ a vypočítajte hodnotu jej rovnovážnej konštanty pre teplotu 25°C . Vypočítajte elektromotorické napätie tohto článku pri teplote 25°C a tlaku chlóru $p_{\text{Cl}_2} = 202650 \text{ Pa}$. Štandardné elektromotorické napätie článku $E^\circ = 1,090 \text{ V}$. Plynný chlór považujte za stavovo ideálny.

Úloha 16

Medzi galvanické články patria aj tzv. koncentračné články. Ide o galvanický článok, zložený z dvoch rovnakých elektród, ktoré sa líšia len koncentráciou. Môže ísť o koncentráciu samotnej tuhej elektródy (v prípade amalgámových elektród) alebo o koncentráciu elektrolytu.

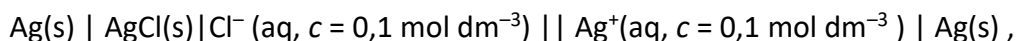
1. Aké je štandardné napätie koncentračného galvanického článku?
2. Aký by musel byť pomer koncentrácií síranu meďnatého v galvanickom článku



3. Aké je napätie takéhoto článku, ktorého pravý roztok má pri 25 °C koncentráciu CuSO_4 $1,3 \text{ mol dm}^{-3}$ a ľavý roztok má koncentráciu $0,0001 \text{ mol dm}^{-3}$?

Úloha 17

Koncentračný článok môžeme zostrojiť aj kombináciou argentochloridovej a striebornej elektródy:



Aké bude napätie tohto článku pri teplote 25 °C? Konštanta (súčin) rozpustnosti AgCl má hodnotu $1,78 \cdot 10^{-10}$.

Úloha 18

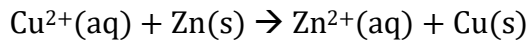
Vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty reakcie, prebiehajúcej v galvanickom článku $(\text{Pt}) \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{g}) (\text{Pt})$ pri 25 °C, keď pri tejto teplote štandardný elektródový potenciál chlórovej elektródy je $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,358 \text{ V}$. Napíšte rovnicu tejto reakcie.

Riešenie úloh**Úloha 1**

1. Čo sa stane, ak

1. do roztoku síranu meďnatého hodíme zinkový pliešok?
2. do roztoku síranu zinočnatého hodíme medený pliešok?

V prvom prípade prebehne reakcia



v druhom prípade sa nestane samozrejme nič.

2. Štandardné elektromotorické napätie Daniellovho článku pri teplote 25 °C vypočítame z hodnoty rovnovážnej konštanty reakcie, ktorá v ňom prebieha

$$E^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K = \frac{8,3145 \cdot 298,15}{2 \cdot 96485,3} \ln 1,52 \cdot 10^{37} = 1,100 \text{ V}$$

3. Ak Daniellov článok poskytuje napätie 1 V, reakčná Gibbsova energia reakcie má hodnotu

$$\Delta_r G = -zFE = -2 \cdot 96485 \cdot 1 = -192970 \text{ J mol}^{-1} \approx -193 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4. Ak v Daniellovom galvanickom článku znížime aktivity (koncentrácie) síranu zinočnatého i meďnatého na polovicu, elektromotorické napätie článku sa nezmení. Správna odpoveď je teda c).

Napätie je dané vzťahom

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

v ktorom sa na polovicu zmení čitateľ i menovateľ v zlomku v logaritme. Napätie sa teda nezmení.

Úloha 2

Elektromotorické napätie dostaneme ako rozdiel potenciálov pravej a ľavej elektródy v článku $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq})(c = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}) \parallel \text{Pb}^{2+}(\text{aq})(c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}) \mid \text{Pb}$

$$\begin{aligned} E &= E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = E^{\circ}_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} - E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} + (RT/2F) \ln c_{\text{Pb}^{2+}} - \\ &\quad - (RT/2F) \ln c_{\text{Zn}^{2+}} = E^{\circ}_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} - E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} + (RT/2F) \ln (c_{\text{Pb}^{2+}}/c_{\text{Zn}^{2+}}) = \\ &= -0,126 - (-0,763) + 8,3145 \cdot 298,15 / (2 \cdot 96485,3) \ln (0,1/0,2) = 0,628 \text{ V} \end{aligned}$$

Na katóde prebieha redukcia $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$.

Na anóde prebieha elektródová reakcia $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$ (ale v smere oxidácie!).

V článku teda prebieha reakcia: $\text{Zn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Pb}$

Rovnovážnu konštantu vypočítame použitím dvoch vzťahov pre štandardnú Gibbsovu energiu

$$\Delta_r G^\circ = -zFE^\circ = -RT \ln K. \quad \text{Odtiaľ}$$

$$\begin{aligned} \ln K &= zFE^\circ / (RT) = 2 \cdot 96485 \cdot [-0,126 - (-0,763)] / (8,3145 \cdot 298,15) = \\ &= 49,586 \quad \text{a} \quad K = 3,427 \cdot 10^{21} \end{aligned}$$

Úloha 3

V galvanickom článku $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) | \text{H}^+(\text{aq}, a_{\text{H}^+} = 1) || \text{H}_2(\text{g}, p = p^\circ = 1 \text{ atm}) (\text{Pt})$ je pravou elektródou štandardná vodíková elektróda, ktorej potenciál sa rovná nule. Elektromotorické napätie článku preto bude

$$\begin{aligned} E &= E(\text{H}^+/\text{H}_2) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \\ &= -E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - (RT/2F) \ln c_{\text{Zn}^{2+}} \end{aligned}$$

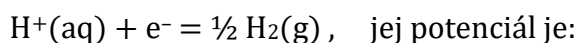
Odtiaľ dostaneme

$$\begin{aligned} \ln c_{\text{Zn}^{2+}} &= [-E - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})] (2F/RT) = \\ &= (-0,818 + 0,760) \cdot 2 \cdot 96485,3 / (8,3145 \cdot 298,15) = -4,5919 \\ c_{\text{Zn}^{2+}} &= 0,01 \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

Úloha 4

Elektromotorické napätie článku vyjadríme ako rozdiel potenciálov pravej a ľavej – nasýtenej kalomelovej a vodíkovej elektródy $E = E(\text{SKE}) - E(\text{H}^+/\text{H}_2)$

Keďže na vodíkovej elektróde prebieha reakcia



$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{a(\text{H}_2)^{1/2}}$$

Potenciál štandardnej vodíkovej elektródy pri 25 °C je referenčnou hodnotou pre elektródové potenciály, teda $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$. Aktivitu plynného vodíka vyjadríme ako podiel jeho tlaku a štandardného tlaku; pre naše zadanie je $p^\circ = 101,325 \text{ kPa} = p$, a teda $a(\text{H}_2) = 1$.

Ak vezmeme do úvahy definíciu pH ($\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$) a prepočet logaritmov

$$\ln y = \ln 10 \cdot \log y, \quad \text{dostaneme}$$

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = \frac{RT}{F} \ln 10 \log a(\text{H}^+) = -\frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}$$

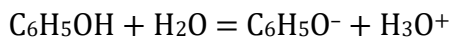
Elektromotorické napätie daného článku teda bude:

$$E = E(\text{SKE}) - E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,2415 + \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH} = 0,5485 \text{ V}$$

Z tejto rovnice vyjadríme pH

$$\text{pH} = \frac{F}{RT \ln 10} (E - E(\text{SKE})) = \frac{96485 \cdot (0,5485 - 0,2415)}{8,3145 \cdot 298,15 \cdot \ln 10} = 5,1893 \cong 5,19$$

Z hodnoty pH vyplýva, že fenol vo vode je slabou kyselinou a s vodou reaguje podľa rovnice



Máme ešte vypočítať koľko % fenolu disociovalo, t. j. stupeň disociácie α v percentách, ktorý je pre disociáciu kyseliny HA definovaný vzťahom $\alpha = n_{\text{A}^-} / n_0$, kde n_{A^-} je látkové množstvo disociovaných molekúl, n_0 je pôvodné látkové množstvo molekúl. Vzhľadom na zadané hmotnosti fenolu a vody vypočítame stupeň disociácie ako podiel molalít $\alpha = b_{\text{A}^-} / b_0$ (b_0 je pôvodná molalita bez uvažovania disociácie, tzv. formálna molalita). Molalita je definovaná ako množstvo látky rozpustenej v 1 kg rozpúšťadla; vypočítame ju teda ako podiel látkového množstva fenolu (2) a hmotnosti vody (1) v roztoku

$$b_0 = \frac{n_2}{g_1} = \frac{m_2}{M_2 m_1} = \frac{0,2}{94,112 \cdot 0,010} = 2,125 \cdot 10^{-1} \text{ mol kg}^{-1}$$

Ak zanedbáme ióny z disociácie vody a vezmeme do úvahy, že podľa zadania sú aktivitné koeficienty rovné jednej, potom

$$b_{\text{A}^-} = b_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,19} = 6,457 \cdot 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$$

Stupeň disociácie fenolu teda je

$$\alpha = \frac{b_{\text{A}^-}}{b_0} = \frac{6,457 \cdot 10^{-6}}{2,125 \cdot 10^{-1}} = 3,038 \cdot 10^{-5}$$

Disociačnú konštantu vypočítame zo vzťahu

$$\begin{aligned} K_{\text{HA}} &= \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \cong \frac{b_{\text{H}^+} b_{\text{A}^-}}{b_{\text{HA}}} \cong b_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cong b_0 \alpha^2 = \\ &= 2,125 \cdot 10^{-1} \cdot (3,038 \cdot 10^{-5})^2 = 1,9617 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

($\text{p}K_{\text{HA}} = 9,707$)

Úloha 5

Elektromotorické napätie článku $\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+(\text{aq})||\text{KCl}(\text{aq}, c=1 \text{ mol dm}^{-3})|\text{AgCl}(\text{s}), \text{Ag}(\text{s})$ pri teplote 25°C vyjadruje vzťah $E = E(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) - E(\text{H}^+/\text{H}_2)$

Keďže na vodíkovej elektróde prebieha reakcia $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$, jej potenciál je

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{a(\text{H}_2)^{1/2}}$$

$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$; aktivitu plynného vodíka vyjadríme ako podiel jeho tlaku a štandardného tlaku; pre naše zadanie si zvolíme $p^\circ = 101,325 \text{ kPa} = p$, a teda $a(\text{H}_2) = 1$. Napätie článku potom bude

$$E = E(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+)$$

Máme vypočítať $\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$, vyjadríme si preto

$$\ln a(\text{H}^+) = \frac{F}{RT} (E(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) - E) = \frac{96485}{8,3145 \cdot 298,15} (0,2802 - 0,6050) = -12,6417$$

Odtiaľ dostaneme $a(\text{H}^+) = 3,2343 \cdot 10^{-6}$ a $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = 5,490$

Koncentrácia iónov H^+ sa podľa zadania rovná ich aktivite

$$c(\text{H}^+) = 3,2343 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

Hydrolyzu amóniového iónu opisuje rovnica $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

Keďže $c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, môžeme zanedbať ióny H_3O^+ z disociácie vody.

$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) / V = 0,1/5 = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, stupeň hydrolyzy NH_4Cl teda bude

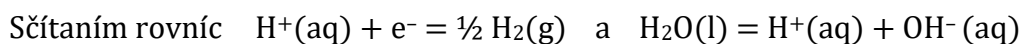
$$\beta = \frac{c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = \frac{3,2343 \cdot 10^{-6}}{0,02} = 1,617 \cdot 10^{-4}$$

Úloha 6

Pravou elektródou je argentschloridová elektróda, na ktorej prebieha reakcia

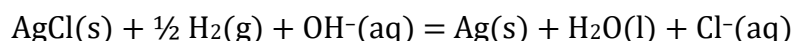


Ľavou elektródou je vodíková elektróda v zásaditom vodnom roztoku. Jej elektródovú reakciu dostaneme analogicky



dostaneme $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \text{OH}^-(\text{aq})$.

Na pravej elektróde predpokladáme redukciu a na ľavej oxidáciu, reakciu prebiehajúcu v článku teda opisuje rovnica



Napätie článku je dané ako rozdiel potenciálov pravej a ľavej elektródy

$$\begin{aligned} E &= E(\text{AgCl/Cl}^-) - E(\text{H}_2\text{O/OH}^-) = \\ &= E^\circ(\text{AgCl/Cl}^-) - (RT/F) \ln a_{\text{Cl}^-} - E^\circ(\text{H}_2\text{O/OH}^-) + (RT/F) \ln (a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}_2}^{1/2}) \end{aligned}$$

(Aktivity tuhého AgCl a kvapalnej vody sú jednotkové.)

Vodíková elektróda v zásaditom roztoku je vlastne elektródou 2. druhu (namiesto „málo rozpustnej soli“ je v nej „málo disociovaná voda“) a jej štandardný elektródový potenciál sa dá vyjadriť vzťahom

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O/OH}^-) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + (RT/F) \ln K_v = (RT/F) \ln K_v$$

Aktivita plynného vodíka sa rovná jednej, pretože vodík je privádzaný pri štandardnom tlaku 101325 Pa.

Molality roztokov KOH a KCl sú rovnaké, príslušné členy sa preto odčítajú a napätie článku sa bude rovnať

$$E = E^\circ(\text{AgCl/Cl}^-) - (RT/F) \ln K_v \quad \text{Odtiaľto dostaneme}$$

$$\ln K_v = \frac{F}{RT} (E^\circ(\text{AgCl/Cl}^-) - E) = \frac{96485}{8,3145 \cdot 298,15} (0,2224 - 1,05034) = -32,22461$$

$$K_v = 1,0116 \cdot 10^{-14}$$

Rovnovážnu konštantu reakcie prebiehajúcej v tomto článku dostaneme zo vzťahu

$$\Delta_r G^\circ = -z F E^\circ = -R T \ln K$$

Štandardné napätie článku sa bude rovnať rozdielu štandardných elektródových potenciálov

$$E^\circ = E^\circ(\text{AgCl/Cl}^-) - E^\circ(\text{H}_2\text{O/OH}^-) = E^\circ(\text{AgCl/Cl}^-) - (RT/F) \ln K_v = E^\circ = 1,05034 \text{ V}$$

$$\ln K = \frac{z F}{R T} E^\circ = \frac{1 \cdot 96485}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot 1,05034 = 40,881$$

$$K = 5,68 \cdot 10^{17}$$

[Táto rovnovážna konštantá zodpovedá uvedenej stechiometrickej rovnici, pre rovnicu $2 \text{AgCl(s)} + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) = 2 \text{Ag(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$ (pre ktorú $z = 2$) má rovnovážna konštantá hodnotu $K = (5,68 \cdot 10^{17})^2 = 3,239 \cdot 10^{34}$]

Nakoniec máme vypočítať štandardný potenciál ľavej elektródy $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^{\circ}$. Už vyššie sme si ukázali, že

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^{\circ} = R T \ln K_v = 8,3145 \cdot 298,15 \cdot \ln 1,0116 \cdot 10^{-14} = -0,82793 \text{ V.}$$

(Pripomíname, že pre tento galvanický článok nám vyšlo $E = E^{\circ}$. Vyplýva to z toho, že molality roztokov KOH a KCl sú rovnaké.)

Úloha 7

V galvanickom článku (Pt) $\text{Cl}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{H}_2(\text{g})$ (Pt) pri 25 °C

prebieha chemická reakcia $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = 1/2 \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g})$

Dostaneme ju ako rozdiel elektródových reakcií pravej a ľavej elektródy, t. j. predpokladáme, že na pravej elektróde prebieha redukcia a na ľavej oxidácia. Rovnovážnu konštantu tejto reakcie môžeme vypočítať zo vzťahu: $z F E^{\circ} = R T \ln K$, do ktorého dosadíme

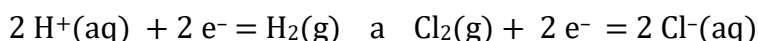
$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = -1,358 \text{ V a dostaneme}$$

$$\ln K = z F E^{\circ} / (R T) = 1 \cdot 96485,3 \cdot (-1,358) / (8,3145 \cdot 298,15) = -52,855$$

$$K = 1,11 \cdot 10^{-23}$$

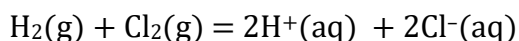
Ak použijeme rovnicu reakcie v tvare

$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ je $z = 2$ pretože táto rovnica vznikla odčítaním rovníc elektródových reakcií



dostaneme potom $K = 1,23 \cdot 10^{-46}$.

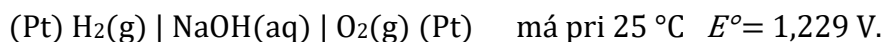
Z výsledkov vyplýva, že uvedená reakcia prebieha v skutočnosti v opačnom smere – v smere redukcie chlóru a oxidácie vodíka (a teda rozpúšťania plynov)



Takúto reakciu by teda bolo vhodnejšie umiestniť do galvanického článku s chlórovou elektródou na pravej a vodíkovej na ľavej strane. Keďže je dohodnuté, že $E = E_P - E_L$, takýto článok by mal $E^{\circ} > 0$ a rovnovážna konštanta v ňom prebiehajúcej reakcie, opísanej poslednou rovnicou, by mala hodnotu $K = (1,23 \cdot 10^{-46})^{-1} = 8,12 \cdot 10^{45}$.

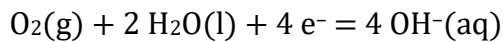
Úloha 8

Kyslíkovo-vodíkový palivový článok znázornený schémou

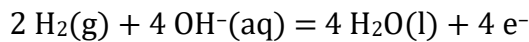


Keďže napätie galvanického článku je dané ako rozdiel potenciálov pravej a ľavej elektródy, je zrejmé, že kladnou je kyslíková elektróda.

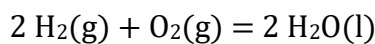
Na kladnej elektróde – katóde – prebieha vždy redukcia, tentoraz redukcia kyslíka



Na zápornej elektróde – anóde – sa redukuje vodík v alkalickom prostredí (rovniciu napíšeme tak, aby sa v nej uvoľňovali 4 elektróny)



Rovnicu reakcie prebiehajúcej v tomto článku dostaneme ako súčet polreakcií na elektródach



Vzťahy pre potenciály vyplývajú z rovníc elektródových (pol)reakcií

$$E(\text{O}_2/\text{OH}^-) = E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a(\text{O}_2)}{a^4(\text{OH}^-)}$$

$$E(\text{H}_2/\text{OH}^-) = E^\circ(\text{H}_2/\text{OH}^-) + \frac{RT}{4F} \ln(a^2(\text{H}_2)a^4(\text{OH}^-))$$

Aktivitu vody považujeme za jednotkovú, preto ju vo vzťahoch neuvádzame. Vzťah pre napätie tohto článku môžeme dostať z rozdielu potenciálov

$$E = E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) - E^\circ(\text{H}_2/\text{OH}^-) + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a^2(\text{H}_2)a(\text{O}_2)a^4(\text{OH}^-)}{a^4(\text{OH}^-)}$$

alebo z výslednej rovnice redoxnej reakcie prebiehajúcej v článku

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln a^2(\text{H}_2)a(\text{O}_2)$$

Oboma spôsobmi sme samozrejme dostali rovnaký vzťah.

Vyplyva z neho, že napätie tohto článku nezávisí od aktivity (a teda ani od koncentrácie) NaOH.

Štandardnú reakčnú Gibbsovu energiu a rovnovážnu konštantu reakcie prebiehajúcej v tomto článku dostaneme zo vzťahu

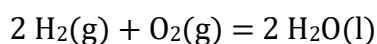
$$\Delta_r G^\circ = -z F E^\circ = -R T \ln K$$

$$\Delta_r G^\circ = -z F E^\circ = -4 \cdot 96485,3 \cdot 1,229 = -474321,73 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\ln K = z F E^\circ / (R T) = 4 \cdot 96485,3 \cdot 1,229 / (8,3145 \cdot 298,15) = 191,3384$$

$$K = 1,2508 \cdot 10^{83}$$

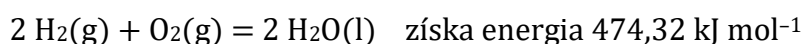
Hodnoty $\Delta_r G^\circ = -474,32 \text{ kJ mol}^{-1}$, $K = 1,25 \cdot 10^{83}$ platia pre reakciu opísanú rovnicou



Pre reakciu $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ by sme dostali (pre $z = 2$)

$$\Delta_r G^\circ = -237,16 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad K = 3,54 \cdot 10^{41}$$

Za štandardných podmienok sa pri prebehnutí reakcie v rozsahu 1 mol podľa rovnice



Na získanie energie $1 \text{ kWh} = 1000 \cdot 3600 = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$ je potrebné, aby reakcia prebehla v rozsahu

$$3,6 \cdot 10^6 / 474,32 \cdot 10^3 = 7,5898 \text{ mol}$$

Potrebné hmotnosti kyslíka a vodíka pritom budú $m_i = n_i M_i = |v_i| \xi M_i$

$$m(\text{H}_2) = 2 \cdot 7,5898 \cdot 2 = 30,36 \text{ g} \quad m(\text{O}_2) = 1 \cdot 7,5898 \cdot 32 = 242,87 \text{ g}$$

Úloha 9

$$\Delta_r G^\circ = -z F E^\circ = -R T \ln K. \quad \text{Odtiaľ}$$

$$E^\circ = R T \ln K / (z F) = 8,3145 \cdot 298,15 \cdot \ln(2,272 \cdot 10^{33}) / (2 \cdot 96485,3) = 0,9867 \text{ V}$$

Výsledná reakcia prebiehajúca v galvanickom článku je súčtom reakcií prebiehajúcich na katóde a na anóde. Pri tvorbe rovníc týchto elektródových reakcií si musíme uvedomiť, že reakcia prebieha v zásaditom prostredí.

Na katóde prebieha redukcia peroxidu vodíka $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{ e}^- = 2 \text{ OH}^-$

Na anóde prebieha oxidácia mangánu $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2 \text{ OH}^- = \text{MnO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^-$

$$Q = I t = n z F = m z F / M \quad \text{Odtiaľ}$$

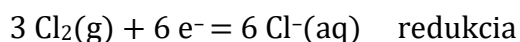
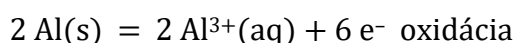
$$I = m z F / (M t) = 0,136 \cdot 2 \cdot 96485,3 / (86,94 \cdot 45) = 6,7 \text{ A}$$

Úloha 10

Medzi štandardnou reakčnou Gibbsovou energiou a štandardným elektromotorickým napätím platí vzťah $\Delta_r G^\circ = -z F E^\circ$

$$\text{odtiaľ} \quad E^\circ = -\Delta_r G^\circ / (z F) = 1160 \cdot 10^3 / (6 \cdot 96485,3) = 2,00 \text{ V}$$

Redoxnú reakciu $2 \text{ Al}(\text{s}) + 3 \text{ Cl}_2(\text{g}) = 2 \text{ AlCl}_3(\text{s})$; $\Delta_r G^\circ = -1160 \text{ kJ mol}^{-1}$ si rozdelíme na dve polreakcie



Galvanický článok, v ktorom by prebiehala takáto reakcia, by mohol pozostávať z hliníkového pliešku ponoreného v roztoku hlinitých iónov a z chlórovej elektródy – t. j. platinovej elektródy nasýtenej chlórrom a ponorenej do roztoku chloridových iónov (napr. zried. HCl)



Úloha 11

Na elektródach galvanického článku $\text{Hg(l)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{HCl(aq)} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Ag(s)}$ prebiehajú polreakcie

na ľavej elektróde prebieha oxidácia $\text{Hg(l)} + \text{Cl}^{-}(\text{aq}) = \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{e}^{-}$

na pravej elektróde prebieha redukcia $\text{AgCl(s)} + \text{e}^{-} = \text{Ag(s)} + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$

Ich súčtom dostaneme výslednú rovnicu $\text{Hg(l)} + \text{AgCl(s)} = \text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$

Elektromotorické napätie článku sa rovná rozdielu elektródových potenciálov pravej a ľavej elektródy – v tomto prípade argentschloridovej a kalomelovej elektródy.

Vo vzťahoch pre tieto potenciály sa nevyskytujú tuhé reakčné zložky, keďže ide o čisté tuhé látky, ktorých aktivity sú jednotkové. Aktivita chloridových iónov sa rovná ich koncentrácii.

$$E_{\text{AgCl/Cl}^{-}} = E_{\text{AgCl/Cl}^{-}}^{\circ} - \frac{R T}{z F} \ln c_{\text{Cl}^{-}}$$

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}}^{\circ} - \frac{R T}{z F} \ln c_{\text{Cl}^{-}}$$

$$E = E_{\text{AgCl/Cl}^{-}} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}} = E_{\text{AgCl/Cl}^{-}}^{\circ} - \frac{R T}{z F} \ln c_{\text{Cl}^{-}} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}}^{\circ} + \frac{R T}{z F} \ln c_{\text{Cl}^{-}}$$

Štandardné elektromotorické napätie sa rovná rozdielu štandardných elektródových potenciálov. Druhé dva členy sa odčítajú, pretože obe elektródy majú spoločný roztok HCl. Dostaneme tak $E = E^{\circ}$. (V priebehu reakcie sa koncentrácia roztoku HCl nemení.)

Hodnotu rovnovážnej konštanty reakcie prebiehajúcej v tomto článku a opísanej uvedenou rovnicou vypočítame zo vzťahu $R T \ln K = z F E^{\circ}$ ($= -\Delta_r G^{\circ}$) pre teplotu 298 K

$$\ln K = \frac{z F}{R T} E^{\circ} = \frac{1.96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot 0,039 = 1,51794$$

$$K = e^{1,51794} = 4,56282$$

Pre reakciu opísanú rovnicou $2 \text{Hg(l)} + 2 \text{AgCl(s)} = 2 \text{Ag(s)} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ je $z = 2$ a rovnovážna konštanta má hodnotu

$$K = e^{2 \cdot 1,51794} = (4,56282)^2 = 20,8193$$

Úloha 12

Strieborný pliešok, ponorený do roztoku strieborných iónov vytvára elektródu, ktorej schéma je $\text{Ag(s)} \mid \text{Ag}^+(\text{aq})$.

Rovnica elektródovej polreakcie je $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag(s)}$. Z nej vyplývajúci elektródový potenciál

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Ag}^+} = 0,7991 + \frac{8,3145 \cdot 298,15}{96485,3} \ln 0,01 = 0,6808 \text{ V}$$

Strieborný pliešok pokrytý vrstvičkou AgBr a ponorený do roztoku KBr predstavuje argentobromidovú elektródu $\text{Ag(s)} \mid \text{AgBr(s)} \mid \text{Br}^-(\text{aq})$. Rovnica polreakcie prebiehajúcej na tejto elektróde je $\text{AgBr(s)} + \text{e}^- = \text{Ag(s)} + \text{Br}^-(\text{aq})$; jej elektródový potenciál preto je

$$E_{\text{AgBr}/\text{Br}^-} = E_{\text{AgBr}/\text{Br}^-}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln c_{\text{Br}^-} = 0,07133 - \frac{8,3145 \cdot 298,15}{96485,3} \ln 0,01 = 0,1896 \text{ V}$$

Elektromotorické napätie galvanického článku sa rovná rozdielu elektródových potenciálov jeho elektród. Pre jednoznačné stanovenie jeho hodnoty sa dohodlo, že elektromotorické napätie je rozdielom elektródových potenciálov pravej a ľavej elektródy v schéme článku: $E = E_{\text{p}} - E_{\text{l}}$.

Ak dáme v schéme napravo striebornú a naľavo argentobromidovú elektródu dostaneme článok $\text{Ag(s)} \mid \text{AgBr(s)} \mid \text{Br}^-(\text{aq}) \parallel \text{Ag}^+(\text{aq}) \mid \text{Ag(s)}$.

Elektromotorické napätie článku je kladné, ak na pravej elektróde prebieha redukcia a na ľavej prebieha oxidácia. Rovnicu reakcie prebiehajúcej v galvanickom článku dostaneme ako rozdiel elektródových reakcií na pravej a ľavej elektróde

$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) = \text{AgBr(s)}$. Hodnotu rovnovážnej konštanty tejto reakcie pre teplotu 25 °C dostaneme zo vzťahu $RT \ln K = zFE^{\circ} (= -\Delta_r G^{\circ})$, v ktorom

$$E^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{AgBr}/\text{Br}^-}^{\circ} = 0,7996 - 0,07133 = 0,72827 \text{ V}$$

$$\ln K = \frac{zF}{RT} E^{\circ} = \frac{1 \cdot 96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} 0,72827 = 28,3454$$

$$K = e^{28,3454} = 2,043 \cdot 10^{12}$$

Ak by sme si napravo umiestnili argentobromidovú elektródu, štandardné napätie článku $\text{Ag(s)} \mid \text{Ag}^+(\text{aq}) \parallel \text{Br}^-(\text{aq}) \mid \text{AgBr(s)} \mid \text{Ag(s)}$ by malo hodnotu $E^{\circ} = -0,72827 \text{ V}$. Rovnica reakcie prebiehajúcej v tomto článku je $\text{AgBr(s)} = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$

Rovnovážna konštantá tejto reakcie má hodnotu $K = e^{-28,3454} = 4,895 \cdot 10^{-13}$

Keď sa pozrieme na túto rovnicu, vidíme, že je to rovnica disociácie málorozpustného AgBr, jej rovnovážna konštantá je teda vlastne súčin rozpustnosti AgBr.

(Tento výsledok je v súlade s rovnicou pre elektródový potenciál elektródy 2. druhu

$$E_{\text{AgBr}/\text{Br}^-}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_s (\text{AgBr}).)$$

Úloha 13

Vodíkovú elektródu tvorí platina sýtená vodíkom a ponorená do roztoku iónov H^+ , najčastejšie do vodného roztoku HCl . Jej schéma teda je $(\text{Pt}) \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq})$. Prebieha na nej elektródová reakcia $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$. Štandardná vodíková elektróda predstavuje referenčnú sústavu pre elektródové (redoxné) potenciály: $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$.

Pre potenciál vodíkovej elektródy z jej elektródovej reakcie vyplýva

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

Aktivita plynného vodíka sa rovná podielu jeho parciálneho tlaku a štandardného tlaku. Pre našu elektródu, na ktorú je privádzaný vodík pri štandardnom tlaku, je teda $a_{\text{H}_2} = 1$. Aktivita vodíkových iónov v roztoku sa rovná ich koncentrácii, ktorá má v čistej vode hodnotu

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{K_v} = \sqrt{1,008 \cdot 10^{-14}} = 1,004 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Potenciál vodíkovej elektródy v čistej vode teda má hodnotu

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln \sqrt{K_v} = \frac{8,3145 \cdot 298,15}{96385,3} \ln 1,004 \cdot 10^{-7} = -0,414 \text{ V}$$

Úloha 14

Rovnicu reakcie prebiehajúcej v galvanickom článku dostaneme ako súčet rovníc reakcií prebiehajúcich na kladnej elektróde (katóde), na ktorej prebieha redukcia a na zápornej elektróde (anóde), na ktorej prebieha oxidácia. Elektromotorické napätie galvanického článku vypočítame ako rozdiel potenciálov pravej a ľavej elektródy v schéme článku $\text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}), \text{Ag}(\text{s})$.

Argentochloridová elektróda je vlastne strieborná elektróda, na ktorej prebieha reakcia $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s})$, pričom rozpusteného striebra v prítomnosti nadbytku chloridových iónov je minimálne množstvo, ktoré „povoľuje“ súčin rozpustnosti AgCl . Rozpustený AgCl je úplne disociovaný $\text{AgCl}(\text{s}) = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$. Súčtom posledných dvoch rovníc dostaneme rovnicu reakcie prebiehajúcej na katóde $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$.

Na anóde prebieha oxidácia $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$

Súčtom rovníc elektródových reakcií dostaneme rovnicu reakcie, prebiehajúcej v galvanickom článku: $\text{AgCl}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) = \text{Ag}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{aq})$

Na pravej strane v schéme článku je argentschloridová elektróda, t.j. strieborná elektróda pokrytá málo rozpustným AgCl. Jej potenciál vypočítame zo vzťahu (v ktorom $a_{\text{AgCl}} = 1$ a $a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = K_s$)

$$E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{R T}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{R T}{F} \ln K_s - \frac{R T}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

V tomto vzťahu dva konštantné členy spojíme $E_{\text{Ag}^+}^{\circ} + \frac{R T}{F} \ln K_s = E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^{\circ}$

$$E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Na ľavej strane je vodíková elektróda s plynným vodíkom, ktorého aktivita sa rovná jednej, ak za štandardný tlak zvolíme hodnotu 101325 Pa. (Potom $a_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2}/p^{\circ} = 1$). Jej potenciál má potom hodnotu

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{R T}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2}^{1/2}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{R T}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

Pričom $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$, pretože štandardná vodíková elektróda je referenčnou elektródou.

Elektromotorické napätie článku E teda bude

$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{R T}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln a_{\pm}^2$$

Za strednú aktivitu iónov H^+ a Cl^- dosadíme $a_{\pm} = b_{\pm} \gamma_{\pm}$.

Stredná molalita iónov HCl $b_{\pm} = b_{\text{HCl}}$.

Stredný aktivný koeficient vypočítame pomocou Debyeovho-Hückelovho zákona, ktorý pre náš prípad ($z_{\pm} = |z| = 1$, $I_b = b = 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$) vyzerá nasledovne

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{0,5108 \sqrt{b}}{1 + \sqrt{b}} = -\frac{0,5108 \sqrt{0,01}}{1 + \sqrt{0,01}} = -0,0464363 \quad \gamma_{\pm} = 0,89859$$

Hodnota elektromotorického napätia teda je

$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{2 R T}{F} \ln b \gamma_{\pm} = 0,2224 - \frac{2 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{96485,3} \ln 0,01 \cdot 0,89859$$

$$E = 0,2224 + 0,24212 = 0,46452 \text{ V}$$

Rovnovážnu konštantu reakcie vypočítame spojením dvoch vzťahov pre štandardnú reakčnú Gibbsovu energiu: $-\Delta_r G^{\circ} = R T \ln K = z F E^{\circ}$

$$\ln K = \frac{z F}{R T} E^{\circ} = \frac{1 \cdot 96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot 0,2224 = 8,65667 \quad K = 5748,38$$

(V našom článku $E^{\circ} = E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^{\circ}$.)

Vyššie sme si odvodili $E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_s$, odtiaľ

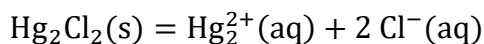
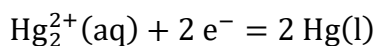
$$\ln K_s = \frac{F}{RT} (E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ}) = \frac{96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot (0,2224 - 0,7991) = -22,4474$$

$$K_s = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

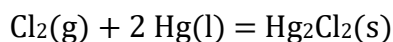
Úloha 15

Napravo je chlóróvá elektróda, jej elektródová reakcia je $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$ (1)

Naľavo je kalomelová elektróda, jej elektródovú reakciu si odvodíme: Ide o ortuťovú elektródu, pričom musíme zobrať do úvahy disociáciu málo rozpustného chloridu ortuťného – kalomelu Hg_2Cl_2



Rovnicu reakcie prebiehajúcej v galvanickom článku dostaneme odčítaním rovníc (1) a (2) (pretože na ľavej elektróde prebieha oxidácia).



Rovnovážnu konštantu tejto reakcie dostaneme spojením rovníc pre štandardnú reakčnú Gibbsovu energiu: $-\Delta_r G^{\circ} = RT \ln K = z F E^{\circ}$

$$\ln K = \frac{z F}{RT} E^{\circ} = \frac{2 \cdot 96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot 1,090 = 84,854 \quad K = 7,107 \cdot 10^{36}$$

Elektromotorické napätie článku dostaneme ako rozdiel potenciálov pravej a ľavej elektródy

$$E = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Členy s aktivitou chloridových iónov sa odčítajú; rozdiel štandardných elektródových potenciálov je (zadané) štandardné elektromotorické napätie. Aktivita chlóru je daná podielom jeho parciálneho tlaku a štandardného tlaku

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^{\circ}} = 1,090 + \frac{8,3145 \cdot 298,15}{2 \cdot 96485,3} \ln \frac{202650}{101325}$$

Úloha 16

1. Štandardné napätie galvanického článku je rovné rozdielu jeho štandardných elektródových potenciálov. Štandardné napätie koncentračného galvanického článku

$E^\circ = 0$ (Obe elektródy sú rovnaké, majú teda rovnakú hodnotu štandardného elektródového potenciálu.)

2. Napätie článku dostaneme ako rozdiel potenciálov pravej a ľavej elektródy. Z tohto vzťahu potom dostaneme pomer koncentrácií med'natých iónov, potrebný na dosiahnutie napätia 1 V:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln c_P - \frac{RT}{2F} \ln c_L = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_P}{c_L}$$

$$\ln \frac{c_P}{c_L} = \frac{2FE}{RT} = \frac{2 \cdot 96485,3 \cdot 1}{8,3145 \cdot 298,15} = 77,843113$$

$$\frac{c_P}{c_L} = 6,41 \cdot 10^{33}$$

3. Napätie koncentračného článku s uvedenými koncentraciami roztokov je

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_P}{c_L} = \frac{8,3145 \cdot 298,15}{2 \cdot 96485,3} \cdot \ln \frac{1,3}{0,0001} = 0,1217 \text{ V}$$

Úloha 17

Napätie koncentračného článku tvoreného striebornou a argentochloridovou elektródou

$\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Cl}^- (\text{aq}, c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}) \parallel \text{Ag}^+ (\text{aq}, c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}) \mid \text{Ag(s)}$ bude

$$E = E_P - E_L = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Ag}^+(\text{P})} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Ag}^+(\text{L})} =$$

$$= \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Ag}^+(\text{P})} - \frac{RT}{F} \ln (K_s / c_{\text{Cl}^-(\text{L})}) = \frac{RT}{F} \ln (c_{\text{Ag}^+(\text{L})} c_{\text{Cl}^-(\text{P})} / K_s) =$$

$$= \frac{8,3145 \cdot 298,15}{96485,3} \ln \left(\frac{0,1 \cdot 0,1}{1,78 \cdot 10^{-10}} \right) = 0,45846 \text{ V}$$

Úloha 18

V galvanickom článku $(\text{Pt}) \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{HCl}(\text{aq}) \mid \text{Cl}_2(\text{g}) (\text{Pt})$ pri 25 °C,

prebieha chemická reakcia $1/2 \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

Dostaneme ju ako rozdiel elektródových reakcií pravej a ľavej elektródy, t. j. predpokladáme, že na pravej elektróde prebieha redukcia a na ľavej oxidácia.

Rovnovážnu konštantu tejto reakcie môžeme vypočítať zo vzťahu:

$$K = e^{\frac{zFE^{\circ}}{RT}}$$

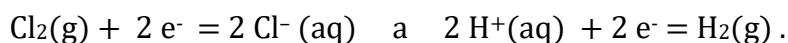
do ktorého dosadíme hodnotu štandardného elektromotorického napätia

$$E^{\circ} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} = 1,358 \text{ V}$$

a dostaneme

$$K = e^{\frac{zFE^{\circ}}{RT}} = e^{\frac{1.96485,3 \cdot 1,358}{8,3145 \cdot 298,15}} = e^{52,8555} = 9,0124 \cdot 10^{22}$$

Ak použijeme rovnicu reakcie v tvare $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$, je $z = 2$, pretože táto rovnica vznikla odčítaním rovníc elektródových reakcií



Dostaneme potom $K = 8,122 \cdot 10^{45}$

Elektrochémia – testy

Ak si v nasledujúcich úlohách máte vybrať z ponuky odpovedí, vyznačte všetky správne odpovede. Keď je na zistenie správnej odpovede potrebné odvodenie alebo výpočet, uveďte ho.

Úloha 1

1. Aký je fyzikálny význam Faradayovej konštanty (čoho je hodnotou, v akých jednotkách sa uvádza)?
2. Aká reakcia prebieha pri elektrolýze na katóde: oxidácia alebo redukcia?
3. Vypočítajte dobu potrebnú na vylúčenie všetkého striebra zo 100 cm³ roztoku dusičnanu strieborného s koncentráciou 0,2 mol dm⁻³ prúdom 0,2 A, ak účinnosť elektrolýzy je 90 %.
4. Na čo sa používajú galvanické články? Máte nejaké aj doma?
5. V galvanickom článku redukcia prebieha na elektróde:
a) katóda b) anóda,
ktorá je c) kladná d) záporná
6. Elektromotorické napätie galvanického článku je vždy
a) priamo úmerné b) nepriamo úmerné
zmene
c) reakčnej Gibbsovej energie d) štandardnej reakčnej Gibbsovej energie
reakcie prebiehajúcej v článku.
7. Elektromotorické napätie článku $\text{Zn(s)}|\text{ZnSO}_4(\text{aq})||\text{CuSO}_4(\text{aq})|\text{Cu(s)}$ je za určitých podmienok (teplota, koncentrácia) rovné 1 V. Reakčná Gibbsova energia reakcie $\text{Zn(s)} + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$ bude mať pri týchto podmienkach hodnotu (v kJ mol⁻¹) približne
a) – 96,5 b) – 48,3 c) – 193 d) – 24,1
e) žiadna z uvedených alternatív nie je správna

Úloha 2

1. Z hodnôt náboja elektrónu a Faradayovej konštanty je možné vypočítať
a) náboj iónov b) rýchlosť svetla
c) Avogadrovu konštantu d) Planckovu konštantu
e) žiadna z uvedených alternatív nie je správna

2. Pri elektrolýze vody prúdom 1 A prejde elektrolytom náboj zodpovedajúci 1 F (Faradayova konštanta) približne za
- a) 1 s b) 96 500 s c) 1 h
d) 26,8 h e) 96 500 h
3. Ak pri elektrolýze vody prejde elektrolyzéróm náboj 1 F (t. j. 96 485 C), vyvinie sa približne
- a) 11,2 dm³ b) 16,8 dm³ c) 22,4 dm³
d) 33,6 dm³ e) 44,8 dm³
- traskavého plynu (zmes vodíka a kyslíka 2:1) za normálnych podmienok ($T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 101325\text{ Pa}$).
4. Sústava, v ktorej prebieha premena chemickej energie na energiu elektrickú, sa označuje ako
- a) elektrochemický článok b) elektrolytický článok c) galvanický článok
5. V galvanickom článku, ktorý sa dá znázorniť schémou
 $\text{Cd(s)} | \text{CdSO}_4(\text{aq}) || \text{CuSO}_4(\text{aq}) | \text{Cu(s)}$, prebieha chemická reakcia
- a) $\text{Cd(s)} + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{CdSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$ c) $\text{Cd(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$
b) $\text{Cu(s)} + \text{CdSO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{Cd(s)}$ d) $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cd(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$
6. Ak v galvanickom článku $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(\text{aq}) || \text{CuSO}_4(\text{aq}) | \text{Cu}$ pri 25 °C zdvojnásobíme aktivity (koncentrácie) síranu zinočnatého i meďnatého, elektromotorické napätie článku
- a) vzrastie dvakrát d) vzrastie o hodnotu $(RT/2F) \ln 2$
b) klesne dvakrát e) klesne o hodnotu $(RT/2F) \ln 2$
c) nezmení sa f) žiadne z uvedených tvrdení nie je správne
7. Ak pri 25 °C v galvanickom článku
 $(\text{Pt}) \text{H}_2(\text{g}, p = 101,32\text{ kPa}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$ zvýšime strednú aktivitu (koncentráciu) kyseliny chlorovodíkovej desaťnásobne, jeho elektromotorické napätie
- a) vzrastie desaťkrát e) vzrastie o 118,2 mV
b) klesne desaťkrát f) klesne o 118,2 mV
c) vzrastie o 59,1 mV g) nezmení sa
d) klesne o 59,1 mV h) uvedené údaje nepostačujú na výpočet

8. Ak označíme štandardný redoxný potenciál na ľavej strane galvanického článku ako E°_L a na pravej strane ako E°_P , potom štandardné elektromotorické napätie článku E° je dané výrazom

a) $E^{\circ} = E^{\circ}_P + E^{\circ}_L$

c) $E^{\circ} = E^{\circ}_L - E^{\circ}_P$

b) $E^{\circ} = E^{\circ}_P - E^{\circ}_L$

d) $E^{\circ} = (E^{\circ}_P + E^{\circ}_L) / 2$

9. Potenciál elektródy

a) je veličina, ktorej absolútnu hodnotu sa nedá experimentálne určiť.

b) sa dá experimentálne stanoviť len relatívne vzhľadom na zvolenú potenciálovú nulu.

c) sa rovná elektromotorickému napätiu článku, ktorého pravou elektródou je uvažovaná elektróda a ľavou je štandardná vodíková elektróda.

d) je kladný, ak je táto elektróda kladná voči štandardnej vodíkovej elektróde.

Úloha 3

1. Pri výpočte štandardného elektromotorického napätia galvanického článku nám vyšla záporná hodnota. Znamená to, že

a) článok je pokazený

b) v schéme článku je kladná elektróda napísaná na ľavej strane

c) rovnovážna konštanta chemickej reakcie prebiehajúcej v tomto článku je väčšia ako jedna

d) na pravej elektróde v schéme článku prebieha v skutočnosti oxidácia

2. Anóda je elektróda

a) na ktorej vždy prebieha oxidácia

b) ktorá je v galvanickom článku elektródou kladnou

c) na ktorej vždy prebieha redukcia

d) ktorá je pri elektrolýze elektródou kladnou

3. Elektromotorické napätie galvanického článku $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnCl}_2(\text{aq}) \mid \text{AgCl}(\text{aq}) \mid \text{Ag(s)}$ sa dá vyjadriť rovnicou

a) $E = E^{\circ} - (RT/2F) \ln [a(\text{ZnCl}_2)/a(\text{AgCl})^2]$

b) $E = E^{\circ} + (RT/2F) \ln [a(\text{AgCl})^2/a(\text{ZnCl}_2)]$

c) $E = E^{\circ} + (RT/F) \ln [a(\text{AgCl})/a(\text{ZnCl}_2)^{1/2}]$

4. Štandardné elektromotorické napätie galvanického článku sa rovná
- elektromotorickému napätiu článku, v ktorom sú aktivity všetkých súčastí rovné jednej
 - výrazu $-\Delta_r G^\circ / (z F)$
 - elektromotorickému napätiu článku, v ktorom aktivity všetkých súčastí majú hodnotu zodpovedajúcu rovnováhe chemickej reakcie, ktorá prebieha v článku
 - výrazu $R T / (z F) \ln K$, kde K je rovnovážna konštanta reakcie, ktorá prebieha v článku
 - rozdielu štandardných potenciálov elektród, z ktorých sa článok skladá
5. Ortuťné ióny v roztoku čiastočne disproporcionujú na ióny ortuťnaté a kovovú ortuť podľa rovnice $\text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$ Ak pri 25 °C $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} | \text{Hg}) = 0,799 \text{ V}$ a $E^\circ(\text{Hg}^{2+} | \text{Hg}) = 0,854 \text{ V}$, rovnovážna konštanta disproporcionačnej reakcie má hodnotu
- $1,38 \cdot 10^{-2}$
 - 0,118
 - 8,48
 - 71,9
6. Ak sú aktivity všetkých súčastí, ktoré tvoria galvanický článok jednotkové, elektromotorické napätie takéhoto článku sa rovná
- jednej
 - nule
 - štandardnému elektromotorickému napätiu článku
 - výrazu $RT / (zF) \ln K$, kde K je rovnovážna konštanta reakcie, ktorá prebieha v článku
7. Ak ponoríme platínový drôtik do roztoku obsahujúceho chlorid železnatý a chlorid železitý v molárnom pomere 10 : 1 a zoxidujeme tento roztok tak, že sa uvedený pomer oboch solí zmení na 1 : 10, potom pôvodný potenciál platínového drôtika pri 25 °C
- vzrastie o 0,059 V
 - vzrastie o 0,118 V
 - klesne o 0,059 V
 - klesne o 0,118 V
 - nezmení sa

Úloha 4

1. Ak nám prestala svietiť baterka, pretože sa v nej vybila batéria, znamená to, že
- chemická reakcia, ktorá prebiehala v batérii, dobehla do rovnováhy
 - batéria obsahuje už len reakčné produkty reakcie, ktorá v nej prebiehala
 - štandardné elektromotorické napätie batérie je nulové
 - elektromotorické napätie batérie dosiahlo nulu

2. Ak máme batériu, ktorá sa dá dobíjať (napr. batéria v mobilnom telefóne), môžeme ju používať oveľa dlhšie. Pripojíme ju k vonkajšiemu zdroju napätia (napr. cez adaptér do zásuvky s napätím 220 V) a tým dosiahneme, že
- batéria prijíma zo siete elektróny a tak sa nabíja na pôvodné napätie
 - v batérii prebieha redoxná reakcia v opačnom smere ako pri jej vybíjaní
 - v batérii prebieha dej, ktorý nazývame elektrolýza
3. V batérii prebieha redoxná chemická reakcia. Ak je táto reakcia exotermická, batéria poskytuje vyššie napätie pri teplote
- vyššej
 - nižšej
 - napätie nezávisí od teploty
4. Pri meraní pH roztoku pri 20 °C sa zostavil článok
- $$(\text{Pt}) \text{H}_2 (\text{g}, p = p^\circ = 1 \text{ atm}) \mid \text{H}^+(\text{aq}) \parallel \text{KCl} (\text{aq}, c = 1 \text{ mol dm}^{-3}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg}(\text{l})$$
- ktorého elektromotorické napätie malo hodnotu 0,571 V. Určte hodnotu pH roztoku vodíkovej elektródy, ak pri 20 °C potenciál „jednomolárnej“ kalomelovej elektródy $E_{\text{kal}} = 0,278 \text{ V}$.
5. Pri výpočte štandardného elektromotorického napätia galvanického článku nám vyšla záporná hodnota. Znamená to, že
- chemická reakcia v článku má rovnováhu posunutú na stranu reaktantov (\leftarrow)
 - rovnovážna konštanta chemickej reakcie prebiehajúcej v tomto článku je záporná
 - rovnovážna konštanta chemickej reakcie prebiehajúcej v tomto článku je menšia ako jedna
 - chemická reakcia prebiehajúca v danom článku je exotermická
6. Katóda je elektróda
- na ktorej vždy prebieha oxidácia
 - ktorá je v galvanickom článku elektródou kladnou
 - na ktorej vždy prebieha redukcia
 - ktorá je pri elektrolýze elektródou zápornou

7. Označte správne tvrdenia

- Elektródový potenciál E_i sa rovná elektromotorickému napätiu článku, v schéme ktorého je na pravej strane daná elektróda a na ľavej strane je štandardná vodíková elektróda.
- Ak je potenciál E_i kladný, v článku podľa a) prebieha na danej elektróde redukcia.
- Časťou rovnice redoxnej reakcie prebiehajúcej v článku podľa a) je oxidácia vodíka na H^+ .

8. Vypočítajte potenciál vodíkovej elektródy pri teplote $25\text{ }^\circ\text{C}$ vo vodnom roztoku, ktorého $\text{pH} = 7$, keď tlak vodíka, privádzaného na elektródu, je $202\ 650\ \text{Pa}$ ($p^\circ = 101\ 325\ \text{Pa}$).

Úloha 5

V súčasnosti si takmer nevieme predstaviť svoj život bez mobilného telefónu, bez mp3 prehrávača v uchu a mnohí aj bez notebooku. Všetky tieto prístroje fungujú vďaka tomu, že ich súčasťou sú akumulátory – dobíjateľné batérie. S batériami sa vo fyzikálnej chémii stretáme pod pojmom galvanické články a sú definované ako zariadenia umožňujúce premenu chemickej energie na elektrickú. V každej batérii prebieha redoxná chemická reakcia. Ešte vhodnejší je pôvodný názov – oxidačno-redukčná reakcia – pretože skutočne v článkoch prebieha inde oxidácia a inde redukcia.

Ak zoberieme dve nádoby, do jednej dáme roztok síranu meďnatého a medený pliešok, do druhej roztok síranu zinočnatého a zinkový pliešok a spojíme ich – najjednoduchšie prúžkom mokrého filtračného papiera (ideálne soľným mostíkom) – dostaneme dávno známy Daniellov galvanický článok.

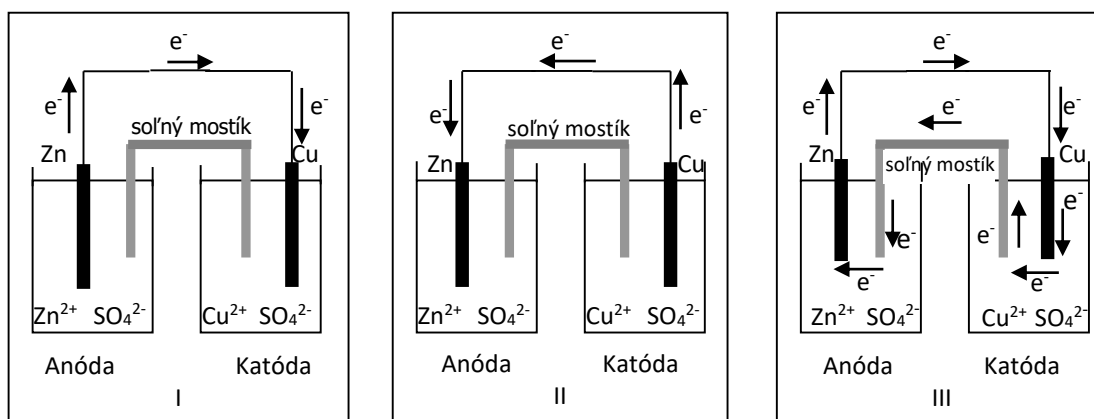
Čo sa stane, ak

- vhodíme kúsok zinku do roztoku síranu meďnatého?
- vhodíme kúsok medi do roztoku síranu zinočnatého?

V tabuľkách štandardných elektródových potenciálov môžeme pre $25\text{ }^\circ\text{C}$ nájsť tieto hodnoty: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\ \text{V}$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\ \text{V}$.

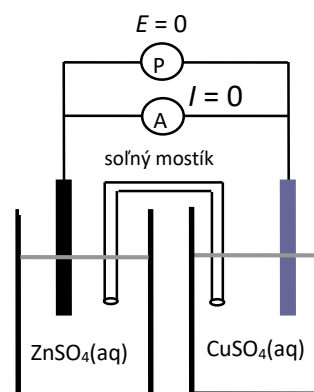
- Napíšte rovnice reakcií prebiehajúcich v sústave podľa 1., resp. 2. a vypočítajte hodnoty ich rovnovážnych konštánt pre $25\text{ }^\circ\text{C}$.

4. Ktoré z obrázkov správne reprezentujú smer pohybu elektrónov počas prechodu prúdu v Daniellovom článku?



- a) len I b) len III c) I a II d) I a III e) žiaden

5. Daniellov článok už neposkytuje žiadne napätie – reakcia, ktorá v ňom prebieha, dosiahla rovnováhu. Ktorá z nasledovných rovníc znázorňuje vzťah medzi koncentraciou iónov Zn^{2+} a Cu^{2+} v článku na tomto obrázku?



- A) $c(Zn^{2+}) = c(Cu^{2+})$
 B) $c(Zn^{2+}) = c(Cu^{2+}) (E^\circ z F / R T)$
 C) $c(Cu^{2+}) = (Zn^{2+}) (E^\circ z F / R T)$
 D) $\ln c(Zn^{2+}) = \ln c(Cu^{2+}) + (E^\circ z F / R T)$
 E) $\ln c(Cu^{2+}) = \ln c(Zn^{2+}) + (E^\circ z F / R T)$

Zvolenú odpoveď zdôvodnite odvođením príslušného vzťahu.

Úloha 6

1. Ktoré z nasledovných výrokov je/sú pravdivý/é pre galvanické články?

- I. Počas prechodu prúdu sa elektróny pohybujú z elektródy s nižším potenciálom na elektródu s vyšším potenciálom.
 II. Katóda je nabitá záporne, zatiaľ čo anóda je nabitá kladne, pretože elektróny sa pohybujú z anódy na katódu cez vonkajší obvod.
 III. Katóda je nabitá záporne, pretože prijíma elektróny, zatiaľ čo anóda je nabitá kladne, pretože stráca elektróny počas prechodu prúdu.

- a) len I b) I a II c) I a III d) II a III e) I, II, a III

2. Poznáme hodnoty štandardných elektródových potenciálov

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,771 \text{ V} \quad \text{a} \quad E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,440 \text{ V}.$$

Vypočítajte hodnotu $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$. Všetky údaje sú pre 25 °C.

3. V článku na obrázku je katódou elektróda

I. naľavo

II. napravo

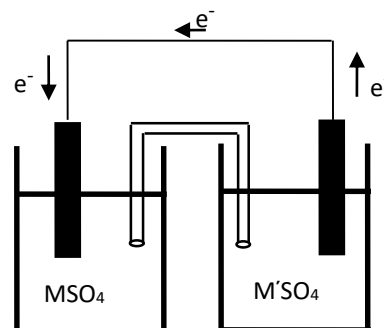
Zvolil som si príslušnú možnosť, pretože v galvanickom článku

a) elektróny vstupujú do elektrolytu na katóde, pohybujú sa elektrolytom a objavujú sa na anóde

b) katóda je pozitívne nabitá a priťahuje elektróny

c) elektróda napravo je vždy katóda

d) elektróny sa pohybujú od anódy ku katóde cez vonkajší obvod



4. Katódou v galvanickom článku na obrázku je

I. olovená elektróda

II. cínová elektróda

5. Zvolil som si príslušnú možnosť, pretože v galvanickom článku

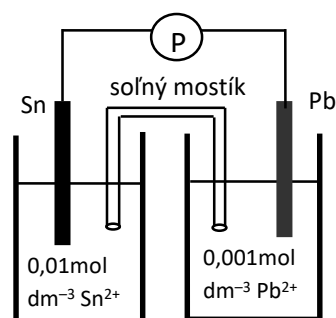
a) elektróda napravo je vždy katóda

b) štandardný redukčný potenciál olovenej elektródy je menej negatívny než cínovej elektródy

c) elektróda naľavo je vždy katóda

d) elektródový potenciál cínovej elektródy je pozitívnejší než olovenej elektródy

Ak ste zvolili odpoveď d), dokážte jej pravdivosť výpočtom.



$$E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$$

Riešenie úloh

Úloha 1

- Faradayova konštanta predstavuje náboj, potrebný na vylúčenie 1 mólu látky z roztoku jej „jednomocných“ iónov; je to teda náboj jedného mólu elektrónov $F = 96\,485,309 \text{ C mol}^{-1}$ (jeden mól elementárneho elektrického náboja).
- Na katóde prebieha vždy redukcia.
- $Q = It = n z F$ $n = c V = 0,2 \cdot 0,1 = 0,02 \text{ mol}$
 $Q = n z F = 0,02 \cdot 1 \cdot 96\,485,3 = 1929,7 \text{ C}$
 $t_{\text{skut}} = t_{\text{teor}} / \eta = (Q/I) / \eta = 1929,7 / (0,2 \cdot 0,9) = 10720,6 \text{ s} = 178,677 \text{ min} = 2,9779 \text{ h}$
- Galvanické články sú zariadenia premieňajúce energiu chemickej reakcie na energiu elektrickú, t. j. batérie a akumulátory sú galvanické články známe z bežného života.
- V galvanickom článku redukcia prebieha
 - na katóde,
 - ktorá je v ňom
 - kladnou elektródou (pretože jej reakcia prebiehajúca v článku odoberá elektróny).
- Správne odpovede: a), c), pretože platí $\Delta_r G = - z F E$ t. j. aj $E = \Delta_r G / (- z F)$
- Správna odpoveď je c), pretože

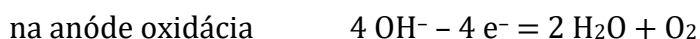
$$\Delta_r G = - z F E = - 2 \cdot 96\,485,3 \cdot 1 = 192970,6 \cong 193 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Úloha 2

- Správne odpovede sú 1. c 2. b, d 3. b 4. a, c 5. a, c 6. c 7. f 8. b
 9. a, b, c, d

Zdôvodnenie:

- Pri elektrolýze vody na elektródach prebiehajú reakcie



(čo spolu dáva rovnicu $2 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ H}_2 + \text{O}_2$)

Pri prechode 4 elektrónov sa teda vylúčia tri molekuly plynnej zmesi.

Pri prechode náboja $Q = 1 F = 96\,485,3 \text{ C mol}^{-1}$ sa vylúči

$$n = 3 Q / (z F) = 3F / (4F) = 0,75 \text{ mol} \quad \text{traskavého plynu. Za uvedených podmienok bude jeho objem} \quad V = n R T / p = 0,75 \cdot 8,314 \cdot 273,15 / 101325 = 16,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 16,8 \text{ dm}^3 (= 0,75 \cdot 22,4 \text{ dm}^3)$$

6. Elektromotorické napätie článku $\text{Zn(s)} | \text{ZnSO}_4(\text{aq}) || \text{CuSO}_4(\text{aq}) | \text{Cu(s)}$ sa po zdvojnásobení aktivít (koncentrácií) oboch síranov nezmení (hodnota podielu aktivít iónov zostane rovnaká)

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + (R T/2F) \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - (R T/2F) \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = \\ &= E^\circ + (R T/2F) \ln (a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Zn}^{2+}}) \end{aligned}$$

7. Elektromotorické napätie článku

$\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, p=101,32 \text{ kPa}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}), \text{Ag}$ má hodnotu:

$$E = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) - (R T/F) \ln a_{\text{H}^+\text{Cl}^-} = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) - (2 R T/F) \ln a_{\text{HCl}}$$

Ak sa aktivita (koncentrácia) HCl zvýši desaťnásobne, napätie poklesne o 0,1182 V

$$\begin{aligned} E' &= E^\circ(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) - (2 R T/F) \ln (10 a_{\text{HCl}}) = \\ &= E^\circ(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) - (2 R T/F) \ln a_{\text{HCl}} - (2 R T/F) \ln 10 = E - 0,1182 \text{ V} \end{aligned}$$

Úloha 3

- Pri výpočte štandardného elektromotorického napätia galvanického článku nám vyšla záporná hodnota. Znamená to, že
 - v schéme článku je kladná elektróda napísaná na ľavej strane
 - na pravej elektróde v schéme článku prebieha v skutočnosti oxidácia

- Anóda je elektródou,

- na ktorej vždy prebieha oxidácia
- ktorá je pri elektrolýze elektródou kladnou

- Elektromotorické napätie galvanického článku $\text{Zn(s)} | \text{ZnCl}_2(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{aq}) | \text{Ag(s)}$ sa dá vyjadriť rovnicou:

- $E = E^\circ - (RT/2F) \ln [a(\text{ZnCl}_2)/a(\text{AgCl})^2]$
- $E = E^\circ + (RT/2F) \ln [a(\text{AgCl})^2/a(\text{ZnCl}_2)]$
- $E = E^\circ + (RT/F) \ln [a(\text{AgCl})/a(\text{ZnCl}_2)^{1/2}]$

t. j. všetky odpovede sú správne.

Odvodenie: Elektromotorické napätie galvanického článku sa rovná rozdielu elektródových potenciálov pravej a ľavej elektródy v schéme článku (rozdiel štandardných potenciálov si hneď označíme ako štandardné elektromotorické napätie).

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + (R T/F) \ln a(\text{Ag}^+) - (R T/2F) \ln a(\text{Zn}^{2+}) = \\ &= E^\circ + (R T/F) \ln a(\text{AgCl}) - (R T/2F) \ln a(\text{ZnCl}_2) = \\ &= E^\circ + (R T/F) \ln [a(\text{AgCl})/a(\text{ZnCl}_2)^{1/2}] = \\ &= E^\circ + (R T/2F) \ln [a(\text{AgCl})^2/a(\text{ZnCl}_2)] = \end{aligned}$$

$$= E^{\circ} - (RT/2F) \ln [a(\text{ZnCl}_2)/a(\text{AgCl})^2]$$

4. Štandardné elektromotorické napätie galvanického článku sa rovná
- elektromotorickému napätiu článku, v ktorom sú aktivity všetkých súčastí rovné jednej
 - výrazu $-\Delta_r G^{\circ}/(zF)$
 - výrazu $RT/(zF) \ln K$
 - rozdielu štandardných potenciálov elektród, z ktorých sa článok skladá
5. Rovnovážna konštanta disproporcionačnej reakcie $\text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$ má pri 25 °C hodnotu
- $1,38 \cdot 10^{-2}$

odvodenie: Uvedená reakcia sa dá napísať ako rozdiel dvoch elektródových reakcií
 $\text{Hg}_2^{2+} + 2 e^- = 2 \text{Hg}$ a $\text{Hg}^{2+} + 2 e^- = \text{Hg}$

Mohla by preto prebiehať v galvanickom článku

$\text{Hg}(\text{l}) | \text{Hg}^{2+}(\text{aq}) || \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) | \text{Hg}(\text{l})$, ktorého štandardné elektromotorické napätie je

$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}) - E^{\circ}(\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}) = 0,799 - 0,854 = -0,055 \text{ V}$$

Rovnovážnu konštantu vypočítame potom zo vzťahu

$$-\Delta_r G^{\circ} = z F E^{\circ} = R T \ln K, \text{ odkiaľ}$$

$$\ln K = z F E^{\circ} / (R T) = 2 \cdot 95485 \cdot (-0,055) / (8,3145 \cdot 298,15) = -4,281 \text{ a}$$

$$K = 1,382 \cdot 10^{-2}$$

6. Ak sú aktivity všetkých súčastí, ktoré tvoria galvanický článok jednotkové, elektromotorické napätie takéhoto článku sa rovná
- štandardnému elektromotorickému napätiu článku
 - výrazu $RT/(zF) \ln K$
7. Potenciál redoxnej železito-železnatej elektródy po zmene pomeru $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Fe}^{3+})$ z 10 na 0,1 pri 25 °C
- vzrastie o 0,118 V

odvodenie:

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + (RT/F) \ln [c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})]$$

$$E_1(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + (RT/F) \ln 0,1$$

$$E_2(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + (RT/F) \ln 10 =$$

$$= E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + (RT/F) \ln 10 + (RT/F) \ln 0,1 - (RT/F) \ln 0,1 =$$

$$\begin{aligned}
 &= E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + (RT/F) \ln 0,1 + (RT/F) \ln (10/0,1) = \\
 &= E_1(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + (RT/F) \ln 100 = E_1(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,1183 \text{ V}
 \end{aligned}$$

Úloha 4

- Ak nám prestala svietiť baterka, pretože sa v nej vybila batéria, znamená to, že
 - chemická reakcia, ktorá prebiehala v batérii, dobehla do rovnováhy
 - elektromotorické napätie batérie dosiahlo nulu
- Ak máme batériu, ktorá sa dá dobíjať, pripojíme ju k vonkajšiemu zdroju napätia a tým dosiahneme, že
 - v batérii prebieha redoxná reakcia v opačnom smere ako pri jej vybíjaní
 - v batérii prebieha dej, ktorý nazývame elektrolýza
- V batérii prebieha redoxná chemická reakcia. Ak je táto reakcia exotermická, batéria poskytuje vyššie napätie pri teplote
 - nižšej
 pretože pre $\Delta_r H^\circ < 0$ pre $T_2 < T_1$ je $K_2 > K_1$ a teda $E_2 > E_1$

- Pri 20 °C elektromotorické napätie článku



je rozdielom potenciálov pravej a ľavej elektródy

$$E = E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E(\text{H}^+/\text{H}_2)$$

Potenciál vodíkovej elektródy (na ktorej prebieha reakcia $\text{H}^+ + \text{e}^- = 1/2 \text{ H}_2$) má tvar

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + R T/F \ln a(\text{H}^+)/a(\text{H}_2)^{1/2} = R T/F \ln a(\text{H}^+)$$

(pretože $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ a $a(\text{H}_2) = p(\text{H}_2)/p^\circ = 1$). Teda

$$E = E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - (RT/F) \ln 10 \cdot \log a(\text{H}^+) =$$

$$= 0,278 + (R T \ln 10/F) \text{ pH} = 0,571 \text{ V} \quad \text{a}$$

$$\text{pH} = (0,571 - 0,278) \cdot 96485,3 / (8,3145 \cdot 293,15 \cdot \ln 10) = 5,037$$

- Pri výpočte štandardného elektromotorického napätia galvanického článku nám vyšla záporná hodnota. Znamená to, že
 - chemická reakcia v článku má rovnováhu posunutú na stranu reaktantov (\leftarrow)
 - rovnovážna konštanta chemickej reakcie prebiehajúcej v tomto článku je menšia ako jedna

6. Katóda je elektróda

- b) ktorá je v galvanickom článku elektródou kladnou
- c) na ktorej vždy prebieha redukcia
- d) ktorá je pri elektrolyze elektródou zápornou

7. Správne sú všetky tri tvrdenia

- a) Elektródový potenciál E_i sa rovná elektromotorickému napätiu článku, v schéme ktorého je na pravej strane daná elektróda a na ľavej strane je štandardná vodíková elektróda.
- b) Ak je potenciál E_i kladný, v článku podľa a) prebieha na danej elektróde redukcia.
- c) Časťou rovnice redoxnej reakcie prebiehajúcej v článku podľa a) je oxidácia vodíka na H^+ .

8. Na vodíkovej elektróde prebieha reakcia $H^+ + e^- = 1/2 H_2$, preto jej potenciál má tvar ($E^\circ(H^+/H_2) = 0$)

$$\begin{aligned} E(H^+/H_2) &= E^\circ(H^+/H_2) + (RT/F) \ln a(H^+)/a(H_2)^{1/2} = \\ &= (RT/F) \ln a(H^+)/ (p(H_2)/p^\circ)^{1/2} = \\ &= (RT/F) \ln [1.10^{-7}/(202650/101325)^{1/2}] = \\ &= (8,3145 \cdot 298,15/96485,3) \cdot \ln [1.10^{-7}/2^{1/2}] = -0,4230 \text{ V} \end{aligned}$$

Úloha 5

1. Ak vhodíme kúsok zinku do roztoku síranu meďnatého, zinok sa rozpustí a vyzráža sa hubovitá meď.
2. Ak vhodíme kúsok medi do roztoku síranu zinočnatého, nestane sa nič, pretože meď je ušľachtilejší kov ako zinok.
3. Zo spojenia dvoch vzťahov pre štandardnú reakčnú Gibbsovú energiu

$$\Delta_r G^\circ = -z F E^\circ = -R T \ln K \quad \text{dostaneme vzťah pre výpočet rovnovážnej konštanty}$$

$$\ln K = z F / (R T) E^\circ$$

$$\text{Reakciu v prvej sústave opisuje rovnica:} \quad Cu^{2+}(aq) + Zn(s) = Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$$

$$\ln K = z F / (R T) E^\circ = z F [E^\circ(Cu^{2+}/Cu) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn)] / (R T) =$$

$$= 2 \cdot 96485,3 \cdot (0,34 + 0,76) / (8,3145 \cdot 298,15) = 85,627432$$

$$K = 1,54 \cdot 10^{37}$$

$$\text{Reakciu v druhej sústave opisuje rovnica} \quad Cu(s) + Zn^{2+}(aq) = Cu^{2+}(aq) + Zn(s)$$

$$\ln K = z F / (R T) E^\circ = z F [E^\circ(Zn^{2+}/Zn) - E^\circ(Cu^{2+}/Cu)] / (R T) =$$

$$= 2 \cdot 96485,3 \cdot (-0,76 - 0,34) / (8,3145 \cdot 298,15) = -85,627432$$

$$K = (1,54 \cdot 10^{37})^{-1} = 6,49 \cdot 10^{-38}$$

Hodnoty rovnovážnych konštant zdôvodňujú odpovede na otázky 1. a 2.

4. Z ponúkaných odpovedí môžeme hneď vylúčiť možnosť III, pretože táto možnosť predpokladá pohyb elektrónov v roztoku. Možnosť II predpokladá, že medená elektróda by bola záporným pólom článku. Keďže štandardný elektródový potenciál medenej elektródy je oveľa väčší ako zinkovej, bude medená elektróda kladnou (bez ohľadu na koncentráciu iónov v roztoku, keďže ten rozdiel je veľmi veľký) a elektróny budú do nej z vonkajšieho obvodu vchádzať. Správna odpoveď je teda a). Smer pohybu elektrónov počas prechodu prúdu v galvanickom článku správne znázorňuje len obrázok I.

5. V Daniellovom článku prebieha reakcia $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$

Jeho napätie vyjadruje vzťah $E = E^\circ - R T / (z F) \ln [c(\text{Zn}^{2+}) / c(\text{Cu}^{2+})]$

a po dosiahnutí rovnováhy je $E = 0$

Zo vzťahu $E^\circ - R T / (z F) \ln [c(\text{Zn}^{2+}) / c(\text{Cu}^{2+})] = 0$ dostaneme

$$\ln [c(\text{Zn}^{2+}) / c(\text{Cu}^{2+})] = \ln c(\text{Zn}^{2+}) - \ln c(\text{Cu}^{2+}) = E^\circ z F / (R T)$$

a teda správny je vzťah

$$\text{D) } \ln c(\text{Zn}^{2+}) = \ln c(\text{Cu}^{2+}) + E^\circ z F / (R T)$$

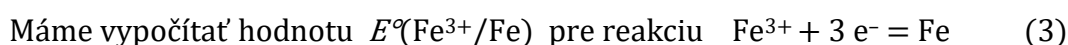
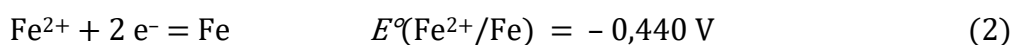
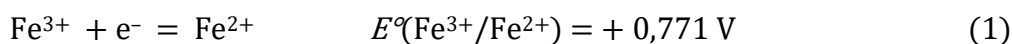
Úloha 6

1. a) len I. Správne je len tvrdenie

I. Počas prechodu prúdu sa elektróny pohybujú z elektródy s nižším potenciálom na elektródu s vyšším potenciálom.

Tvrdenia II. a III. nie sú správne (aj keď časť výroku II., že elektróny sa pohybujú z anódy na katódu cez vonkajší obvod je pravdivá), pretože katóda je elektródou, na ktorej prebieha redukcia a v galvanickom článku je elektróda, na ktorej prebieha redukcia, kladná (pretože jej katióny zobrali elektróny).

2. Elektródový potenciál nie je stechiometrickou veličinou, na rozdiel od reakčnej Gibbsovej energie. Poznáme štandardné elektródové potenciály prislúchajúce reakciám



Rovnicu tejto reakcie dostaneme ako súčet rovníc prvých dvoch reakcií.

Preto $\Delta_r G^\circ(3) = \Delta_r G^\circ(1) + \Delta_r G^\circ(2)$

Do tohto vzťahu dosadíme vzťah $\Delta_r G^\circ = -zFE^\circ$

$$z_3 FE^\circ_3 = z_1 FE^\circ_1 + z_2 FE^\circ_2 \quad \text{a dostaneme}$$

$$E^\circ_3 = (z_1 E^\circ_1 + z_2 E^\circ_2) / z_3 = [0,771 + 2 \cdot (-0,440)] / 3$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0,036 \text{ V}$$

3. V článku na obrázku je katódou elektróda

I. naľavo

Zvolil som si príslušnú možnosť, pretože v galvanickom článku

d) elektróny sa pohybujú od anódy ku katóde cez vonkajší obvod.

Ostatné odpovede nie sú správne, resp. nezdôvodňujú správnu odpoveď. Elektróny nevstupujú do elektrolytu a nepohybujú sa v ňom.

4. Katódou v galvanickom článku na obrázku je

II. cínová elektróda

5. Zvolil som si príslušnú možnosť, pretože v galvanickom článku

d) elektródový potenciál cínovej elektródy je pozitívnejší než olovenej elektródy.

Odpoveď d) je jedinou správnu odpoveďou z ponúkaných, z čoho sa dá usúdiť, že správna odpoveď na otázku 1. je II. O napätí galvanického článku nerozhoduje rozdiel štandardných elektródových potenciálov, ale rozdiel elektródových potenciálov, ktorý v článku s daným zložením roztokov bude kladný

$$E = E(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) =$$

$$= E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + RT/(2F) \ln c_{\text{Sn}^{2+}} - RT/(2F) \ln c_{\text{Pb}^{2+}} =$$

$$= E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + RT/(2F) \ln (c_{\text{Sn}^{2+}}/c_{\text{Pb}^{2+}}) =$$

$$= -0,14 - (-0,13) + 8,3145 \cdot 298,15 / (2 \cdot 96485,3) \cdot \ln (0,01/0,001) =$$

$$= -0,01 + 0,0296 = 0,0196 \text{ V}$$

Chemická kinetika, reakcie prvého poriadku

Úloha 1

Chemická kinetika sa zaoberá štúdiom priebehu chemických reakcií. Chemickú reakciu môžeme všeobecne opísať rovnicou $|v_A| A + |v_B| B \rightarrow v_P P + v_R R$

Stechiometrické koeficienty reaktantov v tejto rovnici sú záporné a produktov kladné. Rýchlosť reakcie najčastejšie vyjadrujeme pomocou rýchlosti zmeny koncentrácie niektorej reakčnej zložky. Závislosť rýchlosti od koncentrácie reaktantov sa dá všeobecne opísať vzťahom

$$r = -\Delta c_A / \Delta t = k_{cA} c_A^a c_B^b$$

V tomto vzťahu exponenty a , b sú poriadky reakcie vzhľadom na zložku A resp. B (niekedy sa označujú ako parciálne poriadky; ich súčet $n = a + b$ je celkovým poriadkom (v niektorých učebniciach *rádom*) reakcie). Ak sú všetky reakčné zložky plynné a ich správanie je ideálne (dá sa opísať stavovou rovnicou ideálneho plynu), môžeme rýchlosť reakcie sledovať aj cez zmenu tlaku v sústave. Rýchlostnú rovnicu si potom vyjadríme pomocou parciálnych tlakov

$$r = -\Delta p_A / \Delta t = k_{pA} p_A^a p_B^b.$$

Parciálny tlak zložky plynnej zmesi je definovaný ako tlak, pri ktorom by daná zložka bola, keby (pri tej istej teplote) sama zaberala objem celej sústavy. Ako vidíme, parciálny tlak je veličina definovaná podmieňovacím spôsobom. Je preto nemerateľný. Merať sa dá len (celkový) tlak sústavy. Z definície rozsahu reakcie sa dá pre plynné sústavy odvodiť vzťah $\frac{\Delta p}{\sum v_i} = \frac{\Delta p_i}{v_i}$ (ak $\sum v_i \neq 0$). V tomto vzťahu Δ predstavuje zmenu, t. j. rozdiel konečnej a počiatočnej hodnoty príslušnej veličiny.

1. V reaktore s objemom $0,1 \text{ m}^3$ prebieha pri teplote 300 K chemická reakcia $A \rightarrow P + 2 R$. Všetky reakčné zložky sú plynné a správajú sa stavovo ideálne. Východisková sústava obsahovala len reaktant A pri tlaku 150 kPa . Koľko percent látky A zreagovalo (t. j. aký bol stupeň premeny látky A) v okamihu, keď tlak v reaktore stúpol na 300 kPa ? Na akej hodnote sa ustálil tlak po rozložení všetkého reaktantu? Aké je výsledné látkové množstvo produktu R?

Ak priebeh reakcie môžeme opísať rovnicou $-\Delta p_A / \Delta t = k p_A$, ide o reakciu prvého poriadku. Z tejto rovnice dostaneme vzťah pre závislosť parciálneho tlaku zložky A od času $p_A = p_{0,A} e^{-kt}$. Výhodnejšie sa ale počíta s logaritmickým tvarom tejto rovnice $\ln(p_A / p_{0,A}) = -kt$.

2. Sledovaním priebehu reakcie z úlohy 1. sa zistilo, že ide o reakciu prvého poriadku. Vypočítajte jej rýchlostnú konštantu, ak sa po 120 minútach tlak zvýšil na 200 kPa. Koľko % látky A vtedy zreagovalo? Aký je polčas tejto reakcie?

[Polčas reakcie (nazývaný aj *doba polovičnej premeny reakcie*) je čas, keď parciálny tlak (koncentrácia) reaktantu poklesne na polovicu svojej počiatočnej hodnoty (a stupeň premeny reaktantu dosiahne hodnotu 0,5).]

Úloha 2

V uzavretej reakčnej nádobe pri konštantnej teplote (t. j. izotermicko-izochoricky) prebieha chemická reakcia $2 A(g) + B(g) \rightarrow P(g) + R(g)$. Počiatočný tlak v sústave v prítomnosti dvoch dielov látky A a jedného dielu látky B bol 1,2 MPa. Aké sú parciálne tlaky jednotlivých zložiek reakčnej zmesi v čase, keď celkový tlak poklesol na 0,9 MPa? Aký bude tlak v reakčnej nádobe po úplnom prebehnutí reakcie?

Úloha 3

V homogénnej plynnej sústave v konštantnom objeme prebieha pri konštantnej teplote reakcia $A(g) + 2 B(g) \rightarrow P(g) + R(g)$. Parciálne tlaky reaktantov vo východiskovej sústave boli $p_{0A} = 50$ kPa, $p_{0B} = 100$ kPa. Po 100 minútach priebehu reakcie tlak v sústave poklesol na 137,5 kPa. Vypočítajte parciálne tlaky všetkých zložiek sústavy v stej minúte. Vypočítajte tiež celkový tlak v sústave v polčase tejto reakcie a po prebehnutí reakcie.

Úloha 4

V uzavretej nádobe s konštantným objemom pri zvýšenej teplote prebieha reakcia $4 PH_3(g) \rightarrow P_4(g) + 6 H_2(g)$. Počiatočný tlak v nádobe, v prítomnosti čistého PH_3 , bol 760 Torr.

- a) Po určitej dobe priebehu reakcie pri konštantnej teplote tlak stúpol na 1000 Torr. Určte zloženie reakčnej zmesi v mólových zlomkoch.
- b) Vypočítajte rýchlostnú konštantu tejto reakcie, ak sa zistilo, že ide o reakciu prvého poriadku a ak tlak stúpol zo 760 Torr na 1000 Torr za 20 minút.

Úloha 5

1. Vek archeologických nálezov sa stanovuje z obsahu uhlíka ^{14}C , ktorého polčas rozpadu je 5730 rokov. Za predpokladu počiatočnej aktivity (v čase vyrobenia) $A_0 = 12,6 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ vypočítajte aktivitu kusu látky po 2000 rokoch od jej vyrobenia. Ak známe Turínske plátno má aktivitu ^{14}C $11,5 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$, vypočítajte vek tohto plátna.
2. Vypočítajte, aký zlomok atómov 3H ostane vo vzorke po 100 rokoch? Polčas rozpadu trícia je 12,26 rokov. Ak pôvodný počet atómov trícia bol $1,50 \cdot 10^{18}$, koľko ich zostalo?

Úloha 6

Aký musí byť polčas rozpadu rádioaktívneho nuklidu, aby sa z neho počas troch hodín laboratórnej práce nerozpadlo viac než 0,1 % ?

Úloha 7

Vek vzoriek vody alebo vodných roztokov sa dá zistiť stanovením obsahu rádioaktívneho trícia, ktorý vzniká v prírode pôsobením kozmického žiarenia. Vypočítajte vek vzorky vody, ktorá má oproti vzorke čerstvej vody desaťkrát menšiu rádioaktivitu. Predpokladajte, že tam, kde bola vzorka vody uložená, nepreniklo kozmické žiarenie. Polčas rozpadu trícia je 12,5 rokov.

Úloha 8

1. Rýchlostná konštanta prvého poriadku dimerizácie látky A v reakcii $2 A \rightarrow P$ je $k = 2,75 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pri 25 °C. Aký je polčas premeny (doba polpremeny) látky A? Aký bude celkový tlak po 10 hodinách od začiatku reakcie, keď jeho východisková hodnota v sústave, obsahujúcej len látku A, je 132,1 kPa,?
2. Plynný sulfurylchlorid SO_2Cl_2 ($M = 135 \text{ g mol}^{-1}$) sa rozkladá na oxid siričitý a chlór. Ide o reakciu prvého poriadku. V nádobe sa po 125 minútach pri teplote 300 K rozpadlo 40 % sulfurylchloridu. Vypočítajte polčas rozpadu SO_2Cl_2 .

Úloha 9

Pri 25 °C má rýchlostná konštanta prvého poriadku rozkladu N_2O_5 reakciou $2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ hodnotu $k = 3,38 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Aký je polčas rozkladu N_2O_5 ? Aký tlak bude v tomto čase v sústave, ak počiatočný tlak v sústave v prítomnosti len oxidu dusičného bol 60 kPa? Aký bude tlak 10 hodín po začiatku reakcie? Aký tlak bude v sústave po rozložení všetkého N_2O_5 ?

Úloha 10

Rýchlostná konštanta prvého poriadku rozkladu N_2O_5 v reakcii



Aký je polčas reakcie rozkladu N_2O_5 ? Aký bude celkový tlak po 10 min priebehu reakcie, keď jeho východisková hodnota (v prítomnosti len N_2O_5) bola 500 Torr?

Úloha 11

V homogénnej plynnej sústave izotermicko-izochoricky prebieha reakcia 1. poriadku $A \rightarrow B + C$. Hodnota jej rýchlostnej konštanty je $0,010 \text{ min}^{-1}$. Po skončení reakcie bol tlak 100,0 kPa. Vypočítajte počiatočný tlak v sústave (v prítomnosti čistej látky A) a tlak a zloženie sústavy (parciálne tlaky i mólové zlomky všetkých zložiek) v čase 100 min.

Úloha 12

Rýchlostná konštanta prvého poriadku rozkladu látky A v reakcii $2 A \rightarrow P$ je $k = 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Aký je polčas reakcie látky A? Aký bude celkový tlak po 1 h od začiatku reakcie, keď jeho východisková hodnota je 32,1 kPa (keď bola v reakčnej sústave prítomná len látka A)?

Úloha 13

Pri tepelnom rozklade oxidu dusičného pri teplote $45 \text{ }^\circ\text{C}$ klesol behom desiatich minút parciálny tlak N_2O_5 z pôvodných 400 Torr na 300 Torr. Ak tento rozklad prebieha ako reakcia prvého poriadku, na akú hodnotu poklesne parciálny tlak N_2O_5 po ďalších desiatich minútach?

Úloha 14

Rozklad oxidu dusičného v roztoku chloridu uhličitého pri $45 \text{ }^\circ\text{C}$ prebieha ako reakcia prvého poriadku s polčasom 15 minút. Za akú dobu poklesne za daných podmienok koncentrácia N_2O_5 z pôvodnej hodnoty 2 mol dm^{-3} na hodnotu $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$?

Úloha 15

Reakcia $3A(g) \rightarrow 3B(g) + C(g)$ je reakciou 1. poriadku. Reakčná sústava na začiatku obsahovala len látku A pri teplote 301 K a tlaku 100 kPa v nádobe s objemom 20 dm^3 . Aký bude tlak v sústave po rozložení 0,6 mólu reaktantu? Aký je v tomto okamihu rozsah reakcie a stupeň premeny látky A? Ak 0,6 mólu látky A zreagovalo za 60 minút, aká je hodnota rýchlostnej konštanty tejto reakcie? Všetky plyny sa správajú stavovo ideálne. Reakcia prebiehala pri konštantnej teplote.

Úloha 16

Reakcia $3 A(g) \rightarrow 3 B(g) + C(g)$ je reakciou 1. poriadku. Reakčná sústava na začiatku obsahovala len látku A pri teplote 301 K a tlaku 100 kPa. Po 60 minútach izotermicko-izochorického priebehu reakcie stúpol tlak v sústave na 125 kPa. Aká je hodnota rýchlostnej konštanty tejto reakcie? Všetky plyny sa správajú stavovo ideálne.

Úloha 17

Beckmannov prešmyk cyklohexanónoxímu na ϵ -kapolaktám prebieha v 30 %-nom óleu pri teplote $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ako reakcia 1. poriadku s rýchlostnou konštantou $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Koľko percent cyklohexanónoxímu sa prešmykne za dve hodiny?

Úloha 18

Pri $310 \text{ }^\circ\text{C}$ sa plynný AsH_3 v uzavretej nádobe konštantného objemu rozkladá za vzniku tuhého arzenu a plynného vodíka $\text{AsH}_3(g) \rightarrow \text{As}(s) + \frac{3}{2} \text{H}_2(g)$ Počiatočný tlak v nádobe, v prítomnosti čistého AsH_3 , bol 760 Torr. Po šiestich hodinách priebehu reakcie pri $310 \text{ }^\circ\text{C}$ tlak stúpol na 840 Torr. Vypočítajte hodnotu rýchlostnej konštanty tejto reakcie, ktorá

je reakciou prvého poriadku. Aké je zloženie reakčnej zmesi po šiestich hodinách? Objem nádoby je 20 litrov, predpokladajte ideálne správanie plynnej fázy a stanovte látkové množstvá všetkých zložiek. (1 Torr = 133,32 Pa)

Úloha 19

1. Pri tepelnom rozklade oxidu dusičného pri teplote 45 °C klesol behom desiatich minút parciálny tlak N_2O_5 z pôvodných 55 kPa na 40 kPa. Ak tento rozklad prebieha ako reakcia prvého poriadku, na akú hodnotu poklesne parciálny tlak N_2O_5 po ďalších desiatich minútach?
2. Polčas reakcie prvého poriadku ($A \rightarrow$ produkty) bol presne jeden deň. Ako dlho (koľko dní) trvalo, kým sa z reakčnej zmesi odstránila predposledná stotina východiskového množstva reaktantu?

Úloha 20

V homogénnej plynnej sústave v stálom objeme prebieha pri stálej teplote rozklad látky A, $A(\text{g}) \rightarrow P(\text{g}) + 2 R(\text{g})$, ako reakcia 1. poriadku. Počiatočný tlak vo východiskovej sústave, ktorá obsahovala len látku A, bol $p_0 = p_{0A} = 100$ kPa. Po 100 minútach priebehu reakcie tlak v sústave stúpol na 150 kPa. Vypočítajte parciálne tlaky všetkých zložiek sústavy v tej minúte. Vypočítajte rýchlostnú konštantu a polčas tejto reakcie. Aký bude tlak v sústave v polčase reakcie? Aký bude tlak v sústave po úplnom rozložení látky A?

Úloha 21

V homogénnej plynnej sústave v konštantnom objeme prebieha pri stálej teplote disociácia látky A_2 , $A_2(\text{g}) \rightarrow 2 A(\text{g})$, ako reakcia 1. poriadku. Počiatočný tlak vo východiskovej sústave bol $p_0 = p_{0A_2} = 100$ kPa. Po 100 minútach priebehu reakcie tlak v sústave stúpol na 125 kPa. Vypočítajte stupeň disociácie látky A_2 v tej minúte. Vypočítajte rýchlostnú konštantu a polčas tejto reakcie. Aký bude tlak v sústave v polčase tejto reakcie? Aký bude tlak v sústave po 200 minútach a po úplnom rozložení látky A?

Úloha 22

V homogénnej plynnej sústave v konštantnom objeme prebieha pri konštantnej teplote reakcia $A(\text{g}) + 2 B(\text{g}) \rightarrow P(\text{g})$. Parciálne tlaky reaktantov vo východiskovej sústave boli $p_{0A} = 50$ kPa, $p_{0B} = 150$ kPa. Po 125 minútach priebehu reakcie tlak v sústave poklesol na 125 kPa. Vypočítajte parciálne tlaky všetkých zložiek sústavy a stupne premeny reaktantov v 125. minúte. Vypočítajte tiež celkový tlak v sústave po úplnom zreagovaní látky A.

Úloha 23

7 %-ný vodný roztok sacharózy má pri teplote 25 °C hustotu 1,025 g cm⁻³.

1. Aká je koncentrácia látkového množstva a molalita sacharózy v tomto roztoku?
2. V roztoku s touto koncentráciou sacharózy prebieha jej hydrolýza (katalyzovaná kyselinou chlorovodíkovou) ako reakcia 1. poriadku. Aká je rýchlostná konštanta tejto reakcie, ak sa koncentrácia sacharózy za 15 min zmenšila na 0,10 mol dm⁻³? Koľko sacharózy zostalo v roztoku po jednej hodine priebehu reakcie? ($M_{\text{sach}} = 342,03 \text{ g mol}^{-1}$)

Úloha 24

0,1 %-ný roztok fenolftaleínu je jedným z najpoužívanejších acidobázických indikátorov. V kyslom prostredí je bezfarebný, v zásaditom sa rýchlo mení na známu ružovú farbu. V alkalickom prostredí ďalej reaguje s iónmi OH⁻ a pomaly sa odfarbí. Ide o elementárnu bimolekulovú reakciu, ktorá by teda mala byť reakciou druhého poriadku. Ak do roztoku NaOH s koncentráciou 0,1 mol dm⁻³ pustíme jednu kvapku roztoku fenolftaleínu, meraním absorpcie zistíme, že koncentrácia fenolftaleínu exponenciálne klesá. Ide teda o reakciu prvého poriadku.

1. Zdôvodnite, prečo rýchlosť tejto reakcie závisí len od koncentrácie fenolftaleínu a nie od koncentrácie hydroxidu?

Pri teplote 20 °C sa fenolftaleín v uvedenom roztoku NaOH rozkladá s rýchlostnou konštantou 0,11552 min⁻¹.

2. Za akú dobu poklesla absorbanca (t. j. koncentrácia) fenolftaleínu na polovicu?
3. Koľko % fenolftaleínu zostalo v roztoku po 18 minútach priebehu reakcie?

Úloha 25

V laboratóriu sme pri teplote 25 °C v odmernej banke s objemom 50 ml rozpustili 10 g sacharózy vo vode. Pripravený roztok sacharózy sme pridali k 50 ml roztoku HCl s koncentráciou 1 mol dm⁻³. Sacharóza reaguje s vodou na glukózu a fruktózu. (Túto reakciu poznáme ako „inverziu sacharózy“.)

1. Aká je počiatočná koncentrácia látkového množstva reaktantov – sacharózy a vody – v reakčnej zmesi? (Koncentráciu vody stačí vypočítať len približne.)
($M_{\text{sach}} = 342,03 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{\text{voda}} = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$)
2. Načo sa do reakčnej zmesi pridáva HCl? Prečo rýchlosť reakcie závisí len od koncentrácie sacharózy (t. j. prečo je to reakcia prvého poriadku)?
3. Rýchlostná konštanta tejto reakcie má hodnotu $k = 0,004269 \text{ min}^{-1}$. Na akú hodnotu poklesne koncentrácia sacharózy po hodine priebehu reakcie?

Úloha 26

Vo vodnom roztoku prebieha pri teplote 20 °C rozklad látky A ako reakcia 1. poriadku. Počiatočná koncentrácia látky A poklesla na polovicu za 15 minút.

1. Koľko % látky A zreagovalo po jednej hodine priebehu reakcie?
2. Ako dlho sa z reakčnej zmesi odstraňovala predposledná desatina východiskového množstva reaktanta?
3. Ako dlho sa z reakčnej zmesi odstraňovala predposledná stotina východiskového množstva reaktanta?

Úloha 27

Ak pri reakcii 0. poriadku zreaguje za 1 sekundu 0,10 mol reaktanta, koľko ho zreaguje za 10 s?

Úloha 28

V homogénnej plynnej fáze izotermicko-izochoricky prebieha reakcia 1. poriadku $A \rightarrow B + C$. Sústava pôvodne obsahovala iba látku A pri tlaku 200 kPa. Vypočítajte hodnotu rýchlostnej konštanty reakcie, ak tlak v 20. minúte stúpol na 240 kPa.

Úloha 29

Látka A sa rozkladá na produkty reakciou 1. poriadku. Za 10 minút zreagovalo 10 % látky A. Za koľko minút jej zreaguje polovica? Ako sa nazýva tento čas? Za akú dobu zreagujú tri štvrtiny reaktantu?

Úloha 30

Hydrolyza etylesteru kyseliny octovej (*octanu etylového*) vo vodnom roztoku je reakciou prvého poriadku (katalyzovaná H_3O^+ iónmi). Napíšte rovnicu tejto reakcie. Je to bimolekulová reakcia. Vysvetlite, prečo nie je reakciou druhého poriadku. Za akých podmienok by hydrolyza octanu etylového bola reakciou druhého poriadku? Počiatočná koncentrácia esteru bola $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Vypočítajte rýchlostnú konštantu tejto reakcie, keď viete, že po 30 minútach priebehu reakcie pri 25 °C 100 ml roztoku obsahovalo 10^{-4} mólu kyseliny octovej.

Riešenie úloh**Úloha 1**

1. V reakčnej sústave prebieha (v stálom objeme a pri konštantnej teplote) chemická reakcia $A(g) \rightarrow P(g) + 2 R(g)$. Východisková sústava obsahovala len reaktant A pri tlaku $p_{0,A} = p_0 = 150$ kPa.

Našou úlohou je vypočítať stupeň premeny reaktanta, konečný tlak a konečné látkové množstvo produktu R, pričom zatiaľ nevieme nič o kinetike danej reakcie (poriadku reakcie). Na výpočet využijeme vzťah $\frac{\Delta p}{\sum \nu_i} = \frac{\Delta p_i}{\nu_i}$ (ktorý platí, ak $\sum \nu_i \neq 0$). Pre našu

reakciu

$$\frac{p - p_0}{2} = \frac{p_A - p_0}{-1} \quad (1)$$

odkiaľ dostaneme

$$2 p_A - 2 p_0 = p_0 - p \quad \text{a teda}$$

$$p_A = (3 p_0 - p)/2 = (3 \cdot 150 - 300)/2 = 75 \text{ kPa}$$

Stupeň premeny látky A vtedy bol

$$\alpha_A = (p_{0,A} - p_A) / p_{0,A} = (150 - 75)/150 = 0,5 = 50 \%$$

Po rozložení všetkého reaktanta bude $p_A = 0$ a z rovnice (1) dostaneme

$$p = 3 p_0 = 450 \text{ kPa}$$

Výsledné látkové množstvo produktu R dostaneme z jeho konečného tlaku

$p_R = 2/3 p = 300$ kPa a zo známych hodnôt objemu a teploty pomocou stavovej rovnice ideálneho plynu

$$n_R = \frac{p_R V}{R T} = \frac{300000 \cdot 0,1}{8,3145 \cdot 300} = 12,027 \text{ mol}$$

2. Teraz už zo zadania vieme, že ide o reakciu 1. poriadku. Budeme počítat' pomocou rovnice $\ln(p_A/p_{0,A}) = -k t$

Pri riešení úlohy 1 sme si odvodili, že pre túto reakčnú sústavu

$$p_A = (3 p_0 - p)/2. \quad \text{Odtiaľto teraz dostaneme (pre } p = 200 \text{ kPa)}$$

$$p_A = (3 p_0 - p)/2 = (3 \cdot 150 - 200) / 2 = 125 \text{ kPa}$$

Rýchlostná konštanta tejto reakcie pri 300 K teda má hodnotu

$$k = -\frac{\ln \frac{p_A}{p_{0,A}}}{t} = -\frac{\ln \frac{125}{150}}{120} = 1,5193 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

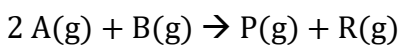
Stupeň premeny látky A vtedy bol

$$\alpha_A = (p_{0,A} - p_A) / p_{0,A} = (150 - 125) / 150 = 0,1667 = 16,67 \%$$

Nakoniec máme vypočítať polčas tejto reakcie, t. j. čas, v ktorom je $p_A = p_{0,A} / 2$. Z kinetickej rovnice po dosadení p_A dostaneme

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = \ln 2 / 1,5193 \cdot 10^{-3} = 456,23 \text{ min}$$

Úloha 2



Počiatkový tlak v sústave $p_0 = p_{0A} + p_{0B} = 3 p_{0B} = 1,2 \text{ MPa}$ Odtiaľ

$$p_{0B} = 0,4 \text{ MPa}, p_{0A} = 2 p_{0B} = 0,8 \text{ MPa}$$

Celkový tlak $p = p_A + p_B + p_P + p_R = p_{0A} - 2x + p_{0B} - x + x + x = p_0 - x$

(x je úbytok tlaku reaktanta B)

Ak $p = 0,9 \text{ MPa}$, $x = p_0 - p = 0,3 \text{ MPa}$ a parciálne tlaky zložiek reakčnej zmesi budú

$$p_A = p_{0A} - 2x = 0,2 \text{ MPa} \quad p_B = p_{0B} - x = 0,1 \text{ MPa}$$

$$p_P = p_R = x = 0,3 \text{ MPa}$$

Po prebehnutí reakcie sa tlak zníži na $p_\infty = p_0 - x_\infty = 0,8 \text{ MPa}$ (pretože $x_\infty = 0,4 \text{ MPa}$)

Úloha 3

Na riešenie tejto úlohy využijeme opäť vzťah vyplývajúci z definície rozsahu reakcie, ktorý sa pre reakcie v plynných sústavách dá prepísať do tvaru

$$\Delta p_i / \nu_i = \Delta p / \Sigma \nu_i \quad (\nu_i \text{ je stechiometrický koeficient } i\text{-tej zložky reakcie)}$$

Z tohto vzťahu a z rovnice chemickej reakcie vyplýva, že

$$\Delta p_A / (-1) = \Delta p_B / (-2) = \Delta p_P / (1) = \Delta p_R / (1) = \Delta p / (-1) = (p - p_0) / (-1)$$

Počiatkový tlak bol

$$p_0 = \Sigma p_{0i} = p_{0A} + p_{0B} = 50 + 100 = 150 \text{ kPa}, \text{ z čoho vyplýva}$$

$$-\Delta p_A = -\Delta p_B / 2 = \Delta p_P = \Delta p_R = -\Delta p = p_0 - p = 150 - 137,5 = 12,5 \text{ kPa}$$

Parciálne tlaky jednotlivých zložiek v tej minúte boli

$$p_A = p_{0A} + \Delta p_A = 50 - 12,5 = 37,5 \text{ kPa}$$

$$p_B = p_{0B} + \Delta p_B = 100 - 25 = 75,0 \text{ kPa}$$

$$p_P = p_{0P} + \Delta p_P = 0 + 12,5 = 12,5 \text{ kPa}$$

$$p_R = p_{0R} + \Delta p_R = 0 + 12,5 = 12,5 \text{ kPa}$$

V polčase reakcie zreagovala polovica látky A aj B, parciálne tlaky jednotlivých zložiek boli

$$p_A = p_{0A} + \Delta p_A = 50 - 25 = 25 \text{ kPa}$$

$$p_B = p_{0B} + \Delta p_B = 100 - 50 = 50 \text{ kPa}$$

$$p_P = p_{0P} + \Delta p_P = 0 + 25 = 25 \text{ kPa}$$

$$p_R = p_{0R} + \Delta p_R = 0 + 25 = 25 \text{ kPa}$$

Tlak v sústave vtedy bol

$$p = p_A + p_B + p_P + p_R = 25 + 50 + 25 + 25 = 125 \text{ kPa}$$

Po prebehnutí reakcie do konca je $\Delta p_A = -50 \text{ kPa}$

$$-\Delta p_A = -\Delta p_B/2 = \Delta p_P = \Delta p_R = 50 \text{ kPa} = p_P = p_R = -\Delta p = 50 \text{ kPa}$$

$$p_A = p_{0A} + \Delta p_A = 50 - 50 = 0 \text{ kPa}$$

$$p_B = p_{0B} + \Delta p_B = 100 - 100 = 0 \text{ kPa}$$

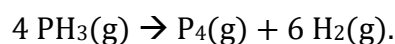
$$p_P = p_{0P} + \Delta p_P = 0 + 50 = 50 \text{ kPa}$$

$$p_R = p_{0R} + \Delta p_R = 0 + 50 = 50 \text{ kPa}$$

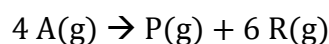
$$\text{Celkový tlak po prebehnutí reakcie bol } p = p_0 + \Delta p = \Sigma p_i = 100 \text{ kPa}$$

Úloha 4

Máme chemickú reakciu prebiehajúcu izotermicko-izochoricky v plynnej fáze



Uvedenú reakciu si zapíšeme zjednodušene takto



a) Vzťah medzi celkovým tlakom v sústave a parciálnymi tlakmi jednotlivých plynných zložiek udáva rovnica

$$(p - p_0) / (\Sigma \nu_i) = (p_i - p_{0i}) / \nu_i, \text{ ktorá platí pre všetky zložky sústavy}$$

$$(p - p_0) / (\Sigma \nu_i) = (p_A - p_{0A}) / \nu_A = (p_P - p_{0P}) / \nu_P = (p_R - p_{0R}) / \nu_R$$

$$\text{Pre naše zadanie je } \nu_A = -4, \nu_P = 1, \nu_R = 6, \Sigma \nu_i = 3, p_0 = p_{0A}, p_{0P} = p_{0R} = 0$$

$$\text{a teda } (p - p_0) / 3 = (p_A - p_0) / (-4) = p_P = p_R / 6$$

Z tejto sústavy rovníc môžeme vypočítať parciálne tlaky všetkých reakčných zložiek

$$p_A = (7p_0 - 4p) / 3 = (7 \cdot 760 - 4 \cdot 1000) / 3 = 440 \text{ Torr}$$

$$p_P = (p - p_0) / 3 = (1000 - 760) / 3 = 80 \text{ Torr}$$

$$p_R = 6(p - p_0)/3 = 2 \cdot (1000 - 760) = 480 \text{ Torr}$$

(pre kontrolu $\Sigma p_i = p = 1000 \text{ Torr}$)

Ich mólové zlomky budú $x_i = p_i/p$, t. j.

$$x_A = p_A/p = 440/1000 = 0,44$$

$$x_P = p_P/p = 80/1000 = 0,08$$

$$x_R = p_R/p = 480/1000 = 0,48$$

b) Vychádzame z rýchlostnej rovnice reakcie 1. poriadku v integrovanej forme

$$\ln(p_{0A}/p_A) = kt$$

Do tejto rýchlostnej rovnice musíme dosadiť parciálny tlak p_A . Na jeho výpočet využijeme vzťah

$$\Delta p/(\Sigma \nu_i) = \Delta p_i/\nu_i \quad \text{t. j.} \quad (p - p_0)/(\Sigma \nu_i) = (p_i - p_{0i})/\nu_i$$

Pre rovnicu $4 \text{ A(g)} \rightarrow \text{P(g)} + 6 \text{ R(g)}$ je $(\Sigma \nu_i) = 3$ a preto

$$(p - p_0)/(3) = (p_A - p_{0A})/(-4), \quad \text{pričom} \quad p_{0A} = p_0$$

Odtiaľto dostaneme (čo sme už vypočítali aj v riešení zadanie a)).

$$p_A = (7p_0 - 4p)/3 = (7 \cdot 760 - 4 \cdot 1000)/3 = 440 \text{ Torr}$$

Z rýchlostnej rovnice teraz vypočítame rýchlostnú konštantu

$$k = (1/t) \ln(p_{0A}/p_A) = 1/20 \cdot \ln(760/440) = 0,02733 \text{ min}^{-1}$$

Úloha 5

1. Rádioaktívny rozpad je z hľadiska chemickej kinetiky reakciou 1. poriadku, pričom namiesto koncentrácie máme počet častíc alebo ich aktivitu (počet rozpadov za minútu na gram vzorky). Rýchlostná konštantu sa zvykne nazývať rozpadová konštantu. Medzi rýchlostnou konštantou a dobou polovičného rozpadu (polčasom rozpadu) platí vzťah

$$t_{1/2} = \ln 2 / k. \quad \text{Odtiaľto dostaneme}$$

$$k = (\ln 2) / t_{1/2} = (\ln 2) / 5730 = 1,2096 \cdot 10^{-4} \text{ rok}^{-1}$$

Aktivita po 2000 rokoch poklesne na

$$A = A_0 e^{-kt} = 12,6 \cdot e^{-0,000121 \cdot 2000} = 9,89234 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

Pre vek Turínskeho plátna potom vychádza (z logaritmického tvaru rýchlostnej rovnice) $\ln(A_0/A) = kt$

$$t = \ln(A_0/A) / k = \ln(12,6/11,5) / 1,21 \cdot 10^{-4} = 755 \text{ rokov}$$

2. Z udaného polčasu si vypočítame rýchlostnú konštantu

$$k = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 12,26 = 0,05654 \text{ rok}^{-1}$$

Zlomok molekúl trícia, ktorý zostane po 100 rokoch

$$N/N_0 = e^{-kt} = e^{-0,05654 \cdot 100} = 3,50 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Pre známe } N_0 = 1,50 \cdot 10^{18} \quad N = 1,50 \cdot 10^{18} \cdot 3,50 \cdot 10^{-3} = 5,26 \cdot 10^{15}$$

Úloha 6

Polčas rozpadu $t_{1/2} = \ln 2 / k$, kde rýchlostná konštantka

$$k = - (1/t) \ln (N/N_0)$$

Ak sa môže rozpadnúť 0,1 %, potom zostáva 99,9 % atómov, t. j. $N/N_0 = 0,999$

$$k = - (1/3) \ln 0,999 = 3,335 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$$

Potom $t_{1/2} = (\ln 2) / k = (\ln 2) / 3,335 \cdot 10^{-4} = 2078,4 \text{ h}$

Úloha 7

Rádioaktívny rozpad je reakciou prvého poriadku. Tak ako klesá s časom koncentrácia látky, $c = c_{0A} e^{-kt}$, klesá aj jej aktivita

$$A = A_0 e^{-kt}$$

Rádioaktívny rozpad necharakterizujeme jeho rýchlostnou konštantou, ale polčasom rozpadu, pre ktorý sa dá ľahko odvodiť, že $t_{1/2} = \ln 2 / k$.

Vek rádioaktívnej vzorky dostaneme z logaritmického tvaru rýchlostnej rovnice

$$\ln \frac{A}{A_0} = -kt = -\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t, \quad \text{odkiaľ}$$

$$t = -t_{1/2} \frac{\ln(A/A_0)}{\ln 2} = -12,5 \cdot \frac{\ln 0,1}{\ln 2} = 41,524 \text{ rokov}$$

Úloha 8

1. Vyjdeme z kinetickej rovnice reakcie 1. poriadku v „tlakovom vyjadrení“

$$\ln \frac{p_A}{p_{0,A}} = -k t$$

Ak si za $p_A/p_{0,A}$ dosadíme 0,5, dostaneme vzťah pre polčas reakcie

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{2,75 \cdot 10^{-5}} = 25205,352 \text{ s} = 420,089 \text{ min} = 7,0015 \text{ h}$$

Odlogaritmovaním kinetickej rovnice dostaneme

$$p_A = p_{0,A} e^{-kt} = 132,1 e^{-0,0000275 \cdot 10 \cdot 3600} = 132,1 \cdot 0,371577 = 49,085 \text{ kPa}$$

Vypočítať máme celkový tlak v sústave v tomto okamihu.

Zo vzťahu $\frac{\Delta p}{\sum \nu_i} = \frac{\Delta p_i}{\nu_i}$ pre našu reakciu dostaneme $\frac{p - p_0}{-1} = \frac{p_A - p_0}{-2}$

odkiaľ máme $p = (p_A + p_0)/2 = (49,085 + 132,1)/2 = 90,5925 \text{ kPa}$

2. Reakciu $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ si zjednodušene zapíšeme v tvare $A \rightarrow P + R$

Opäť vyjdeme z kinetickej rovnice $\ln \frac{p_A}{p_{0,A}} = -k t$

Zo zadania poznáme, koľko SO_2Cl_2 sa rozložilo, t. j. jeho stupeň premeny

$$\alpha_A = \frac{p_{0,A} - p_A}{p_{0,A}}. \text{ Z tohto vzťahu vyplýva, že } \frac{p_A}{p_{0,A}} = 1 - \alpha_A$$

Rýchlostnú rovnicu máme teraz v tvare

$$\ln(1 - \alpha_A) = -k t, \text{ z ktorého môžeme vypočítať rýchlostnú konštantu}$$

$$k = -\frac{\ln(1 - \alpha_A)}{t} = -\frac{\ln(1 - 0,4)}{60,125} = 6,81 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Teraz z rýchlostnej konštanty vypočítame polčas rozpadu

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{6,81 \cdot 10^{-5}} = 10176,9 \text{ s} = 169,6 \text{ min}$$

Úloha 9

Pri 25 °C sledujeme priebeh reakcie prvého poriadku – rozkladu N_2O_5 reakciou



Vyjdeme z kinetickej rovnice reakcie 1. poriadku

$$\ln(p_A/p_{0,A}) = -k t, \quad \text{zo vzťahu pre polčas reakcie}$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad \text{a z rovnice}$$

$$\frac{\Delta p}{\sum \nu_i} = \frac{\Delta p_i}{\nu_i}, \text{ ktorá má pre našu sústavu tvar } \frac{p - p_0}{3} = \frac{p_A - p_0}{-2}$$

Polčas rozkladu N_2O_5 bude

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = \ln 2 / 3,38 \cdot 10^{-5} = 20507,313 \text{ s} = 341,17886 \text{ min} = 5,6965 \text{ h}$$

V tomto čase bude $p_A = p_{0,A}/2 = 30 \text{ kPa}$ a tlak v sústave bude

$$p = (5 p_0 - 3 p_A)/2 = (5 \cdot 60 - 3 \cdot 30)/2 = 105 \text{ kPa}$$

Pre výpočet tlaku v sústave po desiatich hodinách potrebujeme poznať parciálny tlak reaktantu v tomto čase. Vypočítame ho z kinetickej rovnice v odlogaritmovanom tvare

$$p_A = p_{0,A} e^{-kt} = 60 \cdot e^{-0,0000338 \cdot 10 \cdot 3600} = 60 \cdot 0,296176 = 17,7706 \text{ kPa}$$

Takže po desiatich hodinách bude v reakčnej sústave tlak

$$p = (5 p_0 - 3 p_A)/2 = (5 \cdot 60 - 3 \cdot 17,7706)/2 = 123,344 \text{ kPa}$$

Keď sa všetok reaktant rozloží ($p_A = 0$), tlak v sústave stúpne na

$$p = (5 p_0 - 3 p_A)/2 = (5 \cdot 60)/2 = 150 \text{ kPa}$$

Úloha 10

Pre zjednodušenie zápisu si rovnicu reakcie prepíšeme do tvaru $2 A \rightarrow 4 P + R$

Vychádzame z rýchlostnej rovnice reakcie 1. poriadku v integrovanej forme

$$\ln p_A = \ln p_{0A} - k t \quad \text{alebo} \quad \ln (p_{0A}/p_A) = k t$$

V polčase reakcie $t_{1/2}$ je $p_A = p_{0A}/2$

Dosadením do rýchlostnej rovnice dostaneme

$$\ln (p_{0A}/(p_{0A}/2)) = \ln 2 = k t_{1/2} \quad \text{Odtiaľ}$$

$$t_{1/2} = (\ln 2) / k = (\ln 2) / 3,38 \cdot 10^{-5} = 20507,313 \text{ s} = 5,6965 \text{ h}$$

Z rýchlostnej rovnice môžeme vypočítať parciálny tlak látky A v danom čase (10 min = 600 s)

$$\ln p_A = \ln p_{0A} - k t = \ln 500 - 3,38 \cdot 10^{-5} \cdot 600 = 6,2146 - 0,0203 = 6,1943$$

$$p_A = 489,962 \text{ Torr} (= 65,322 \text{ kPa})$$

Celkový tlak v sústave ale stúpa, pretože v reakcii je viac produktov ako reaktantov ($\sum \nu_i > 0$). Vypočítame ho zo vzťahu

$$(p - p_0) / (\sum \nu_i) = (p_A - p_{0A}) / \nu_A$$

Pre danú rovnicu

$$(p - p_0) / 3 = (p_A - p_{0A}) / (-2), \quad \text{pričom} \quad p_{0A} = p_0$$

Úpravou tejto rovnice dostaneme

$$p = (5p_{0A} - 3p_A)/2 = (5 \cdot 500 - 3 \cdot 489,962)/2 = 515,057 \text{ Torr} (= 68,667 \text{ kPa})$$

Úloha 11

Keďže sa jedna molekula látky A rozkladá na dve molekuly produktov B a C, konečný tlak musí byť dvojnásobkom počiatočného tlaku

$$p_0 = p_{0A} = p_\infty/2 = 50 \text{ kPa}$$

Rýchlostná rovnica reakcie 1. poriadku má tvar $\ln(p_{0A}/p_A) = k_{pA} t$

Z tohto vzťahu vypočítame tlak zložky A v stej minúte

$$\ln p_A = \ln p_{0A} - k_{pA} t = \ln 50 - 0,010 \cdot 100 = 2,9120$$

$$p_A = 18,394 \text{ kPa}$$

Celkový tlak v sústave bude $p = p_A + p_B + p_C = p_{0A} - x + x + x = p_{0A} + x$

x je úbytok tlaku zložky A $x = p_{0A} - p_A = 50 - 18,394 = 31,606 \text{ kPa}$

Celkový tlak teda je $p = p_{0A} + x = 50 + 31,606 = 81,606 \text{ kPa}$

Parciálne tlaky produktov $p_B = p_C = x = 31,606 \text{ kPa}$

Mólové zlomky $x_i = p_i/p$

$$x_A = 0,2254 \quad x_B = 0,3873 \quad x_C = 0,3873$$

Úloha 12

Vychádzame z rýchlostnej rovnice reakcie 1. poriadku v integrovanej forme:

$$\ln p_A = \ln p_{0A} - k t \text{ alebo } \ln(p_{0A}/p_A) = k t$$

Polčas reakcie $t_{1/2}$ je čas, keď koncentrácia reaktanta (resp. jeho parciálny tlak) poklesne na polovicu počiatočnej hodnoty $p_A = p_{0A}/2$

Dosadením do rýchlostnej rovnice dostaneme $\ln(p_{0A}/(p_{0A}/2)) = \ln 2 = k t_{1/2}$ Odtiaľ

$$t_{1/2} = (\ln 2)/k = (\ln 2)/2,78 \cdot 10^{-4} = 2493,335 \text{ s} = 41,555 \text{ min}$$

Z rýchlostnej rovnice môžeme vypočítať parciálny tlak látky A v danom čase (1 h = 3600 s)

$$\ln p_A = \ln p_{0A} - k t = \ln 32,1 - 2,78 \cdot 10^{-4} \cdot 3600 = 3,4688 - 1,0008 = 2,468$$

$$p_A = 11,7995 = 11,8 \text{ kPa}$$

Celkový tlak v sústave síce tiež klesá, ale pomalšie, než klesá p_A . Môžeme ho vypočítať napr. z úvahy, že látka P pribúda polovičnou rýchlosťou oproti úbytku A. Celkový tlak preto bude $p = p_{0A} - x + x/2$, pričom x je úbytok tlaku reaktanta A

$$x = p_{0A} - p_A = 32,1 - 11,8 = 20,3 \text{ kPa}$$

Potom $p = p_{0A} - x/2 = 32,1 - 20,3/2 = 21,95 \text{ kPa}$

Celkový tlak sa dá vypočítať aj s využitím definície rozsahu reakcie, ktorý je daný nielen vzťahom $\xi = \Delta n_i / \nu_i$, ale aj $\xi = \Delta(\Sigma n_i) / (\Sigma \nu_i)$, (pokial' $\Sigma \nu_i \neq 0$). ν_i je stechiometrický koeficient látky i v rovnici reakcie (pre reaktanty je záporný, pre produkty kladný). Úpravou tohto vzťahu (dosadením za látkové množstvo zo stavovej rovnice) dostaneme

$$\Delta p / (\Sigma \nu_i) = \Delta p_i / \nu_i \quad \text{t. j.} \quad (p - p_0) / (\Sigma \nu_i) = (p_i - p_{0i}) / \nu_i$$

Pre danú rovnicu

$$(p - p_0) / (-1) = (p_A - p_{0A}) / (-2), \quad \text{pričom} \quad p_{0A} = p_0$$

Z tejto rovnice dostaneme

$$p = (p_A + p_0) / 2 = (32,1 + 11,8) / 2 = 21,95 \text{ kPa}$$

Odporúčam naučiť sa tento postup výpočtu parciálnych tlakov zložiek reakčnej sústavy.

Úloha 13

Rýchlostná rovnica reakcie 1. poriadku v integrovanej forme má tvar

$$\ln(p_{0A}/p_A) = k t$$

Ak si ju napíšeme pre dva rovnako dlhé časové úseky, dostaneme

$$k t = \ln(p_{0A1}/p_{A1}) = \ln(p_{0A2}/p_{A2}) \quad \text{Odtiaľ}$$

$$p_{A2} = p_{0A2} p_{A1} / p_{0A1} = 300 \cdot 300 / 400 = 225 \text{ Torr}$$

Úloha 14

Použijeme rýchlostnú rovnicu reakcie 1. poriadku: $\ln(c_{0A}/c_A) = k t$.

Po dosadení $c_A = c_{0A} / 2$ dostaneme rýchlostnú rovnicu pre polčas reakcie

$$\ln(2) = k t_{1/2}$$

Rýchlostnú konštantu odtiaľto dosadíme do rýchlostnej rovnice a z nej vypočítame požadovaný čas

$$\ln(c_{0A}/c_A) = t \ln(2) / t_{1/2}$$

$$t = t_{1/2} \ln(c_{0A}/c_A) / \ln 2 = 15 \cdot \ln(2/0,25) / \ln 2 = 15 \cdot \ln 8 / \ln 2 = 15 \cdot 3 = 45 \text{ min}$$

Úloha 15

Zo zadania vyplýva $\Delta n_A = -0,6 \text{ mol}$, $p_{0A} = p_0$

Rozsah reakcie po 60 minútach $\xi = \Delta n_A / \nu_A = (-0,6) / (-3) = 0,2 \text{ mol}$

Počiatkové množstvo reaktanta $n_{0A} = p_{0A} V / (R T) = 0,8 \text{ mol}$

Stupeň premeny zložky A je $\alpha_A = -\Delta n_A / n_{0A} = 0,6 / 0,8 = 0,75$

Na výpočet tlaku potrebujeme poznať celkové látkové množstvo plynov v reakčnej zmesi.

Látkové množstvá jednotlivých zložiek zmesi vypočítame podľa vzťahu

$$n_i = n_{0i} + \Delta n_i = n_{0i} + \nu_i \xi$$

$$n_A = n_{0A} + \nu_A \xi = 0,8 - 3 \cdot 0,2 = 0,2 \text{ mol}$$

$$n_B = n_{0B} + \nu_B \xi = 0 + 3 \cdot 0,2 = 0,6 \text{ mol}$$

$$n_C = n_{0C} + \nu_C \xi = 0 + 1 \cdot 0,2 = 0,2 \text{ mol}$$

$$n = \sum n_i = 1 \text{ mol}$$

Celkový tlak v danom okamihu teda bude

$$p = n R T / V = 1 \cdot 8,314 \cdot 301 / 0,02 = 125 \text{ kPa}$$

Rýchlostná rovnica reakcie 1. poriadku má tvar (vo vyjadrení cez parciálne tlaky)

$$\ln(p_{0A}/p_A) = k t$$

Keďže parciálne tlaky sú priamo úmerné látkovým množstvám, môžeme si rýchlostnú rovnicu napísať aj v tvare $\ln(n_{0A}/n_A) = k t$ a odtiaľ vypočítať rýchlostnú konštantu k

$$k = (1/t) \ln(n_{0A}/n_A) = (1/60) \ln(0,8/0,2) = 2,31 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

(Ak by sme do rýchlostnej rovnice chceli dosadzovať parciálne tlaky,

$$p_A = x_A p = (n_A/n) p = (0,2/1) \cdot 125 = 25 \text{ kPa})$$

Úloha 16

(Ide o tú istú reakciu, ako v **Úlohe 15**, takže aj výsledok by mal byť rovnaký.)

Rýchlostná rovnica reakcie 1. poriadku má tvar (vo vyjadrení cez parciálne tlaky)

$$\ln(p_{0A}/p_A) = k t$$

Priebeh reakcie sledujeme prostredníctvom merania tlaku v sústave (ktorý musí rásť, pretože $\sum \nu_i = 1 > 0$). Do rýchlostnej rovnice však musíme dosadiť parciálny tlak reaktanta p_A v čase, keď sa celkový tlak z p_0 zmenil na p . Využijeme na to vzťah

$$\Delta p_A / \nu_A = \Delta p / (\sum \nu_i), \quad \text{ktorý pre uvedenú rovnicu nadobudne tvar}$$

$$(p_A - p_{0A}) / (-3) = (p - p_0) / 1, \quad \text{pričom podľa zadania } p_{0A} = p_0$$

Parciálny tlak p_A

$$p_A = p_0 - 3(p - p_0) = 4 p_0 - 3 p = 400 - 375 = 25 \text{ kPa}$$

dosadíme do rýchlostnej rovnice a vypočítame rýchlostnú konštantu k

$$k = (1/t) \ln (p_{0A}/p_A) = (1/60) \ln (100/25) = 2,31 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Úloha 17

Ide o reakciu 1. poriadku, jej rýchlostná rovnica v integrovanej forme má tvar

$$c_A = c_{0A} e^{-kt}$$

Máme vypočítať, koľko percent cyklohexanónoxímu sa prešmykne za dve hodiny, t. j. máme vypočítať jeho stupeň premeny

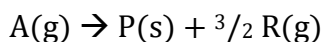
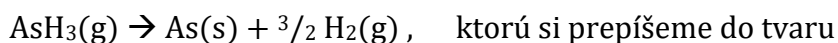
$$\alpha_A = (c_{0A} - c_A) / c_{0A} = 1 - c_A / c_{0A} = 1 - e^{-kt}$$

$$\alpha_A = 1 - e^{-kt} = 1 - e^{-1,1 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 3600} = 1 - 0,5643955 = 0,4356044$$

$$\alpha_A = 43,56 \%$$

Úloha 18

V sústave izotermicko-izochoricky prebieha chemická reakcia



Pri výpočte vychádzame z rýchlostnej rovnice reakcie 1. poriadku v integrovanom tvare

$$\ln (p_{0A} / p_A) = k t$$

V tejto rovnici vystupuje parciálny tlak látky A v danom čase a my poznáme len celkový tlak v sústave (celkový tlak v sústave stúpa, pretože v reakcii je viac plynných produktov ako reaktantov ($\sum \nu_i > 0$)).

Vzťah medzi celkovým tlakom v sústave a parciálnymi tlakmi jednotlivých plynných zložiek nám udáva rovnica

$$(p - p_0) / (\sum \nu_i) = (p_A - p_{0A}) / \nu_A$$

Pre uvedenú reakciu je $\sum \nu_i = 1/2$, pretože tuhý arzén neprispieva k celkovému tlaku v sústave.

$$(p - p_0) / (1/2) = (p_A - p_{0A}) / (-1), \quad \text{pričom} \quad p_{0A} = p_0$$

Parciálny tlak arzenovodíka po šiestich hodinách bude

$$p_A = 3 p_0 - 2 p = 3 \cdot 760 - 2 \cdot 840 = 600 \text{ Torr}$$

Tento tlak dosadíme do rýchlostnej rovnice a vypočítame rýchlostnú konštantu reakcie:

$$k = (1/t) \ln (p_{0A} / p_A) = (1/6) \ln (760/600) = 3,940 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$$

V nádobe (pri teplote $T = 310 + 273,15 = 583,15$ K) bolo na začiatku

$$n_{0A} = p_{0A} V / (RT) = 760 \cdot 133,32 \cdot 0,020 / (8,3145 \cdot 583,15) = 0,418 \text{ mol AsH}_3$$

po šiestich hodinách tam zostalo

$$n_A = p_A V / (RT) = 600 \cdot 133,32 \cdot 0,020 / (8,3145 \cdot 583,15) = 0,330 \text{ mol AsH}_3$$

Z jedného AsH_3 vzniká 1 As a $3/2$ H_2

Vzniklo teda $0,418 - 0,330 = 0,088$ mol As a

$$(3/2) \cdot 0,088 = 0,132 \text{ mol H}_2$$

[Pre kontrolu: V reakčnej zmesi bolo $n = n_A + n_R = 0,330 + 0,132 = 0,462$ mol plynu, čo vychádza aj zo stavovej rovnice: $n = pV / (RT) = 840 \cdot 133,32 \cdot 0,020 / (8,3145 \cdot 583,15)$]

Úloha 19

1. Rýchlostná rovnica reakcie 1. poriadku v integrovanej forme má tvar

$\ln(p_{0A}/p_A) = kt$. Ak si ju napíšeme pre dva rovnako dlhé časové úseky, dostaneme

$$kt = \ln(p_{0A1}/p_{A1}) = \ln(p_{0A2}/p_{A2}), \text{ pričom platí } p_{A1} = p_{0A2}$$

Odtiaľ

$$p_{A2} = p_{0A2} p_{A1} / p_{0A1} = 40 \cdot 40 / 55 = 29,09 \text{ kPa}$$

2. Vyjdeme z kinetickej rovnice reakcie 1. poriadku $\ln(c_A/c_{0,A}) = -kt$.

Vzhľadom na zadanie si do nej dosadíme polčas reakcie (aj s jeho hodnotou 1 deň)

$$\ln(c_A/c_{0,A}) = -t(\ln 2 / t_{1/2}) = -t \ln 2$$

Hľadáme čas, za ktorý zreagovala predposledná stotina východiskového množstva reaktanta, teda čas, od ktorého bol pomer $c_A/c_{0,A} = 0,02$ po čas, keď bol $c_A/c_{0,A} = 0,01$.

$$\ln 0,02 = -t_1 \ln 2 \quad (\text{odkiaľ } t_1 = 5,6438562 \text{ dní})$$

$$\ln 0,01 = -t_2 \ln 2 \quad (\text{odkiaľ } t_2 = 6,6438562 \text{ dní})$$

Odčítaním týchto dvoch rovníc zistíme, že predposledná stotina reaktanta

zreaguje za $t_2 - t_1 = 1$ deň (t.j. presne za polčas reakcie, t.j. za čas, za ktorý zreagovala celá prvá polovica pôvodného množstva reaktanta).

Úloha 20

V reakcii sa 1 molekula látky A rozkladá na 3 molekuly, takže tlak v sústave v priebehu reakcie stúpa. Celkový tlak je v každom okamihu rovný súčtu parciálnych tlakov

$$p = p_A + p_P + p_R$$

Zo stechiometrickej rovnice reakcie vyplýva, že

$$\Delta p_A / (-1) = \Delta p_P / (1) = \Delta p_R / (2) = \Delta p / (2)$$

Tento vzťah sa dá všeobecne vyjadriť vzťahom $\Delta p_i / \nu_i = \Delta p / \sum \nu_i$

(ν_i je stechiometrický koeficient i -tej zložky reakcie).

V stej minúte tlak v sústave stúpol o $\Delta p = p - p_0 = 150 - 100 = 50$ kPa

Parciálne tlaky jednotlivých zložiek sa teda zmenili o $\Delta p_i = \Delta p \nu_i / \sum \nu_i$ na hodnoty

$$p_A = p_{0A} + \Delta p_A = 100 - 25 = 75 \text{ kPa}$$

$$p_P = p_{0P} + \Delta p_P = 0 + 25 = 25 \text{ kPa}$$

$$p_R = p_{0R} + \Delta p_R = 0 + 50 = 50 \text{ kPa}$$

Ide o reakciu 1. poriadku; jej priebeh opisuje rovnica

$$\ln(p_A/p_{0A}) = -k t \quad \text{Odtiaľto vypočítame rýchlostnú konštantu}$$

$$k = -\ln(p_A/p_{0A}) / t = -\ln(75/100) / 100 = 2,877 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Polčas reakcie je čas, keď zreagovala polovica reaktanta, t. j. zostalo $p_A = p_{0A}/2$.

Po dosadení do rýchlostnej rovnice $t_{1/2} = -\ln[(p_{0A}/2)/p_{0A}] / k = \ln 2 / k$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = \ln 2 / 2,877 \cdot 10^{-3} = 240,942 \text{ min}$$

V polčase reakcie bude

$$p_A = 50 \text{ kPa}, \quad p_P = 50 \text{ kPa} \quad \text{a} \quad p_R = 100 \text{ kPa}, \quad \text{t. j.} \quad p = 200 \text{ kPa}$$

Po prebehnutí reakcie – rozložení všetkého A bude

$$p_A = 0 \text{ kPa}, \quad p_P = 100 \text{ kPa} \quad \text{a} \quad p_R = 200 \text{ kPa}, \quad \text{t. j.} \quad p = 300 \text{ kPa}$$

(Na výpočty parciálnych tlakov sa použili uvedené vzťahy

$$\Delta p_i / \nu_i = \Delta p / \sum \nu_i \quad \text{a} \quad p_i = p_{0i} + \Delta p_i)$$

Úloha 21

Na riešenie tejto úlohy využijeme vzťah, vyplývajúci z definície rozsahu reakcie, ktorý sa pre reakcie v plynných sústavách dá prepísať do tvaru

$$\Delta p_i / \nu_i = \Delta p / \sum \nu_i \quad (\nu_i \text{ je stechiometrický koeficient } i\text{-tej zložky reakcie})$$

Z rovnice reakcie vyplýva, že

$$\Delta p_{A_2}/(-1) = \Delta p_A/(2) = \Delta p/(1) = p - p_0 = 125 - 100 = 25 \text{ kPa.}$$

Stupeň disociácie, t. j. stupeň premeny A_2 vyjadruje, koľko z látky A_2 zreagovalo.

Dostaneme ho ako $\alpha_{A_2} = (p_{0A_2} - p_{A_2})/p_{0A_2}$ pričom

$$p_{A_2} = p_{0A_2} + \Delta p_{A_2} = 100 - 25 = 75 \text{ kPa}$$

$$\alpha_{A_2} = (p_{0A_2} - p_{A_2})/p_{0A_2} = (100 - 75)/100 = 0,25$$

Ide o reakciu 1. poriadku; jej priebeh opisuje rovnica

$$\ln(p_{A_2}/p_{0A_2}) = -kt; \text{ odtiaľto vypočítame rýchlostnú konštantu}$$

$$k = -\ln(p_{A_2}/p_{0A_2})/t = -\ln(75/100)/100 = 2,877 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Polčas reakcie je čas, keď zreagovala polovica reaktanta, t. j. zostalo $p_{A_2} = p_{0A_2}/2$

Po dosadení do rýchlostnej rovnice

$$t_{1/2} = -\ln[(p_{0A_2}/2)/p_{0A_2}]/k = \ln 2/k$$

$$t_{1/2} = \ln 2/k = \ln 2/2,877 \cdot 10^{-3} = 240,942 \text{ min}$$

V polčase reakcie bude

$$p_{A_2} = 50 \text{ kPa}, p_A = 100 \text{ kPa}, \text{ t. j. } p = 150 \text{ kPa}$$

Tlak po 200 minútach vypočítame z rýchlostnej rovnice

$$\ln(p_{A_2}/p_{0A_2}) = -kt, \text{ po odlogaritmovaní dostaneme:}$$

$$p_{A_2} = p_{0A_2} e^{-kt} = 100 \cdot e^{-0,002877 \cdot 200} = 56,25 \text{ kPa}$$

Tlak v sústave vtedy bude

$$p = p_0 + \Delta p = p_{0A_2} - \Delta p_{A_2} = p_{0A_2} - p_{A_2} + p_{0A_2} = 2 p_{0A_2} - p_{A_2} = 200 - 56,25 = 143,75 \text{ kPa}$$

Po prebehnutí reakcie - rozložení všetkého A_2 bude

$$p_{A_2} = 0 \text{ kPa}, p_A = 200 \text{ kPa} \text{ t. j. } p = 200 \text{ kPa}$$

Úloha 22

Na riešenie tejto úlohy využijeme vzťah vyplývajúci z definície rozsahu reakcie, ktorý sa pre reakcie v plynných sústavách dá prepísať do tvaru

$$\Delta p_i/\nu_i = \Delta p/\Sigma \nu_i \quad (\nu_i \text{ je stechiometrický koeficient } i\text{-tej zložky reakcie)}$$

Z rovnice reakcie vyplýva, že

$$\Delta p_A/(-1) = \Delta p_B/(-2) = \Delta p_P/(1) = \Delta p/(-2) = (p - p_0)/(-2)$$

V 125. minúte to bude

$$-\Delta p_A = -\Delta p_B/2 = \Delta p_P = -\Delta p/2 = (p_0 - p)/2 = (200 - 125)/2 = 37,5 \text{ kPa}$$

(počiatočný tlak $p_0 = p_{0A} + p_{0B} = 50 + 150 = 200 \text{ kPa}$)

Parciálne tlaky reakčných zložiek v 125. minúte boli

$$p_A = p_{0A} + \Delta p_A = 50 - 37,5 = 12,5 \text{ kPa}$$

$$p_B = p_{0B} + \Delta p_B = 150 - 75 = 75,0 \text{ kPa}$$

$$p_P = p_{0P} + \Delta p_P = 0 + 37,5 = 37,5 \text{ kPa}$$

[kontrola: $p = p_A + p_B + p_P = 12,5 + 75 + 37,5 = 125 \text{ kPa}$]

Stupeň disociácie, t. j. stupeň premeny látky A vyjadruje, koľko z látky A zreagovalo. Dostaneme ho ako

$$\alpha_A = (p_{0A} - p_A) / p_{0A} = (50 - 12,5) / 50 = 0,75$$

Analogicky vypočítame stupeň premeny zložky B

$$\alpha_B = (p_{0B} - p_B) / p_{0B} = (150 - 75) / 150 = 0,50$$

Po prebehnutí reakcie do konca je $\Delta p_A = -50 \text{ kPa}$

$$-\Delta p_A = -\Delta p_B/2 = \Delta p_P = -\Delta p/2 = 50 \text{ kPa}$$

$$p_A = p_{0A} + \Delta p_A = 50 - 50 = 0 \text{ kPa}$$

$$p_B = p_{0B} + \Delta p_B = 150 - 100 = 50 \text{ kPa}$$

$$p_P = p_{0P} + \Delta p_P = 0 + 50 = 50 \text{ kPa}$$

Celkový tlak po prebehnutí reakcie bol

$$p = p_0 + \Delta p = \Sigma p_i = 100 \text{ kPa}$$

Úloha 23

1. Poznáme hustotu a hmotnostný zlomok vodného roztoku sacharózy a z nich vypočítame koncentráciu látkového množstva a molalitu sacharózy

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B/M_B}{m/\rho} = \frac{w_B \rho}{M_B} = \frac{0,07 \cdot 1025}{342,03} = 0,210 \text{ mol dm}^{-3} = c_{0B} \text{ v časti 2}$$

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B/M_B}{m_A} = \frac{w_B}{w_A M_B} = \frac{0,07}{0,93 \cdot 0,34203} = 0,220 \text{ mol kg}^{-1}$$

2. Priebeh reakcie 1. poriadku opisuje rýchlostná rovnica v tvare $\ln \frac{c_{0B}}{c_B} = k t$

Z nej vypočítame hodnotu rýchlostnej konštanty

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{0B}}{c_B} = \frac{1}{15} \ln \frac{0,210}{0,10} = 0,049462 \text{ min}^{-1} = 8,24 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 2,96775 \text{ h}^{-1}$$

Po jednej hodine priebehu reakcie poklesne koncentrácia sacharózy na

$$c_B = c_{0B} e^{-kt} = 0,210 e^{-2,967749 \cdot 1} = 0,01080 \text{ mol dm}^{-3}$$

Úloha 24

1. Reakcia fenolftaleínu s iónmi OH⁻ je síce elementárnou bimolekulovou reakciou, ale v priebehu reakcie roztoku NaOH s koncentráciou 0,1 mol dm⁻³ s kvapkou 0,1 %-ného roztoku fenolftaleínu sa koncentrácia OH⁻ prakticky nemení, keďže NaOH je v obrovskom nadbytku. Rýchlosť reakcie preto závisí len od klesajúcej koncentrácie ružovej formy fenolftaleínu.

Pri výpočte budeme teda vychádzať z rýchlostnej rovnice reakcie prvého poriadku

$$\ln \frac{c_{0A}}{c_A} = k t$$

2. Koncentrácia reaktanta poklesne na polovicu za čas, ktorý sa bežne nazýva „polčas reakcie“ (v niektorých učebniciach sa označuje ako „doba polpremeny reakcie“). Dosadením do rýchlostnej rovnice dostaneme jeho hodnotu

$$\ln \frac{c_{0A}}{c_A} = \ln \frac{c_{0A}}{c_{0A}/2} = \ln 2 = k t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0,11552} = 6,000 \text{ min}$$

3. Koľko percent fenolftaleínu zostalo po 18 minútach, vypočítame zo vzťahu

$$\frac{c_A}{c_{0A}} = e^{-kt} = e^{-0,11552 \cdot 18} = 0,125 = \frac{1}{8} = \frac{1}{2^3} = 12,5 \%$$

(18 minút sú tri polčasy reakcie.)

Úloha 25

1. Vodu si označíme ako zložku A a sacharózu ako zložku B. Najprv vypočítame koncentráciu látkového množstva sacharózy

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B/M_B}{V} = \frac{10/342,03}{0,1} = 0,292 \text{ mol dm}^{-3}$$

V 100 cm³ roztoku je 10 g sacharózy (a 0,05 mólu = 1,77 g HCl), takže vody je tam približne 90 g (hustota roztoku je len mierne nad 1 g cm⁻³)

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{m_A/M_A}{V} = \frac{90/18,02}{0,1} = 49,94 \text{ mol dm}^{-3} \approx 50 \text{ mol dm}^{-3}$$

2. Táto reakcia je príkladom na homogénnu acidobázickú katalýzu – katalyzátorom sú tu ióny H^+ . Rýchlosť reakcie nezávisí od koncentrácie vody, pretože voda je v reakčnej zmesi oproti sacharóze vo veľkom nadbytku, takže jej koncentrácia (c_A) sa v podstate nemení a rýchlostnú rovnicu si môžeme upraviť na tvar

$$r = k_{CB} c_A = k_1 c_B,$$

čiže na rýchlostnú rovnicu reakcie 1. poriadku s efektívnou (experimentálnou) rýchlostnou konštantou k_1 .

3. Na výpočet koncentrácie sacharózy po hodine priebehu reakcie použijeme rýchlostnú rovnicu reakcie 1. poriadku v integrovanom tvare

$$c_B = c_{0B} e^{-k t} = 0,292 e^{-0,004269 \cdot 60} = 0,2260 \text{ mol dm}^{-3}$$

Úloha 26

1. Polčas reakcie je 15 minút. Najrýchlejší výpočet môže byť takýto: Hodina reakcie = $4 \times 15 \text{ min} = 4$ polčasy. V roztoku zostalo $1/2^4$ reaktanta, t. j. zreagovalo ho $1 - 1/2^4 = 0,9375 = 93,75 \%$.

Celý výpočet môže vyzerat' aj takto: Do kinetickej rovnice reakcie 1. poriadku vložíme hodnotu polčasu reakcie $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

$$\ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -k t = -k 4 t_{1/2} = -4 k \frac{\ln 2}{k} = -4 \ln 2 = -2,7725887$$

$$\frac{c_A}{c_{0A}} = e^{-2,7725887} = 0,0625$$

Zreagovalo teda $1 - 0,0625 = 0,9375 = 93,75 \%$

2. Vyjdeme z kinetickej rovnice, v ktorej si rýchlostnú konštantu vyjadríme cez polčas reakcie (aby sme nemuseli počítat' hodnotu rýchlostnej konštanty)

$$\ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -k t = -\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t$$

V tejto rovnici sa čas t meria od začiatku priebehu reakcie. My hľadáme čas, za ktorý zreagovala predposledná desatina východiskového množstva reaktanta, teda dobu od času, keď bol pomer $c_A/c_{0A} = 0,2$ po čas, keď bol $c_A/c_{0A} = 0,1$

$$\ln 0,2 = -\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t_1$$

$$\ln 0,1 = -\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t_2$$

Odčítaním týchto dvoch rovníc zistíme, že predposledná desatina látkového množstva reaktanta zreaguje za

$$t_2 - t_1 = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} (\ln 0,2 - \ln 0,1) = t_{1/2} \frac{\ln \frac{0,2}{0,1}}{\ln 2} = t_{1/2}$$

polčas reakcie, t. j. za čas, za ktorý zreagovala celá prvá polovica pôvodného množstva reaktanta.

3. Pri výpočte času, za ktorý zreaguje predposledná stotina reaktanta, by sme analogicky dospeli k vzťahu

$$t_2 - t_1 = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} (\ln 0,02 - \ln 0,01) = t_{1/2} \frac{\ln \frac{0,02}{0,01}}{\ln 2} = t_{1/2}$$

Vidíme, že za polčas reakcie zreaguje predposledná polovica, tretina, desatina, stotina, milióntina atď. pôvodného množstva reaktanta. (Dá sa to povedať aj takto: Za polčas reakcie zreaguje prvá polovica, druhá tretina, tretia štvrtina, deviata desatina, 99. stotina, 999 999. milióntina atď. pôvodného množstva reaktanta.)

Úloha 27

Pre reakciu nultého poriadku je rýchlosť reakcie konštantná – nezávisí od koncentrácie reaktantov $r = -\Delta c/\Delta t = k c^0 = k$

Úbytok koncentrácie reaktanta je priamo úmerný času priebehu reakcie $-\Delta c = k \Delta t$ a koncentrácia reaktantov teda klesá priamo úmerne s časom $c = c_0 - k t$

Ak za 1 s zreaguje 0,10 mol reaktanta, za 10 s zreaguje teda desaťkrát viac, teda 1 mol.

Úloha 28

Do rýchlostnej rovnice reakcie 1. poriadku $\ln \frac{p_A}{p_{0A}} = -k t$

dosadíme parciálny tlak p_A pomocou vzťahu $\frac{\Delta p_A}{v_A} = \frac{\Delta p}{\sum v_i}$, v ktorom $p_{0A} = p_0$

$$\frac{p_A - p_{0A}}{-1} = \frac{p - p_0}{1}$$

Dostaneme tak

$$p_A = 2 p_0 - p = 2 \cdot 200 - 240 = 160 \text{ kPa}$$

a môžeme vypočítať hodnotu rýchlostnej konštanty

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{p_A}{p_{0A}} = -\frac{1}{20} \ln \frac{160}{200} = 0,011157 \text{ min}^{-1}$$

Úloha 29

Rýchlostná rovnica reakcie 1. poriadku má tvar

$$\ln \frac{p_A}{p_{0A}} = \ln(1 - \alpha_A) = -k t$$

Rýchlostnú konštantu si vyjadríme pre oba zadané stupne premeny

$$-k = \frac{1}{t} \ln(1 - \alpha_A) = \frac{1}{10} \ln(1 - 0,1) = \frac{1}{t_{1/2}} \ln(1 - 0,5)$$

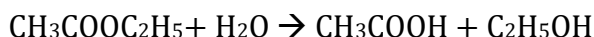
Z tejto rovnice vypočítame čas, za ktorý zreaguje polovica reaktanta, t. j. polčas reakcie

$$t_{1/2} = 10 \cdot \frac{\ln 0,5}{\ln 0,9} = 65,788 \text{ min}$$

Tri štvrtiny reaktanta zreagujú za dvojnásobok polčasu reakcie, t. j. za 131,576 min.

Úloha 30

Hydrolyzu octanu etylového opisuje rovnica



Ide o reakciu prvého poriadku, pretože jej rýchlosť závisí len od koncentrácie esteru (t. j. jednej reakčnej zložky). Koncentrácia vody sa jej spotrebovaním v tejto reakcii prakticky nemení. Reakcia by mohla prebiehať ako reakcia druhého poriadku vtedy, ak by koncentrácia vody bola na úrovni koncentrácie esteru.

Počiatočná koncentrácia esteru bola $c_{0A} = 0,010 \text{ mol dm}^{-3}$.

Koncentrácia kyseliny octovej po 30 minútach priebehu reakcie bola

$$c_{\text{HAc}} = n/V = 0,0001/0,1 = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$$

Koncentrácia esteru teda poklesla na $c_A = 0,010 - 0,001 = 0,009 \text{ mol dm}^{-3}$.

Z rýchlostnej rovnice pre reakciu prvého poriadku

$$\ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -k t$$

môžeme teraz vypočítať rýchlostnú konštantu:

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -\frac{1}{30} \ln \frac{0,009}{0,010} = 3,512 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Chemická kinetika – testy

Úloha 1

V každej otázke vyznačte všetky správne odpovede; keď je na zistenie správnej odpovede potrebný výpočet, uveďte ho.

1. Rýchlostná konštanta chemickej reakcie
 - a) je konštanta úmernosti v rýchlostnej rovnici.
 - b) nezávisí od koncentrácie reagujúcich látok.
 - c) nezávisí od teploty.
2. Rozmer rýchlostnej konštanty
 - a) je rovnaký pre všetky chemické reakcie.
 - b) závisí od poriadku reakcie.
 - c) závisí od definície reakčnej rýchlosti.
3. Pre danú chemickú reakciu závisí číselná hodnota rýchlostnej konštanty
 - a) od jednotiek koncentračného vyjadrenia v rýchlostnej rovnici.
 - b) od teploty.
 - c) od jednotky času použitej pri vyjadrení reakčnej rýchlosti.
4. Reakčná rýchlosť pre reakciu prvého poriadku
 - a) klesá lineárne s časom.
 - b) rastie lineárne s koncentráciou východiskovej zložky.
 - c) sa s časom nemení.
 - d) nezávisí od koncentrácie východiskovej zložky.
5. Rozklad oxidu dusičného v roztoku chloridu uhličitého pri 45 °C prebieha ako reakcia prvého poriadku s polčasom 15 min. Pri týchto podmienkach klesne koncentrácia N_2O_5 z pôvodnej hodnoty 2 mol dm^{-3} na hodnotu $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ behom
 - a) 30 min
 - b) 45 min
 - c) 60 min
6. Izotopy kyslíka s atómovou hmotnosťou menšou než 16 vyžarujú β -žiarenie. Ak predpokladáme, že máme ekvimolárnu zmes ^{14}O a ^{15}O , vypočítajte pomer nuklidov po 1 hodine. Polčasy rozpadov majú hodnoty $t_{1/2} = 71,0 \text{ s}$ pre ^{14}O a $t_{1/2} = 124 \text{ s}$ pre ^{15}O .
7. Ak sa rýchlosť reakcie s časom nemení (je konštantná), ide o reakciu
 - a) nultého poriadku.

- b) prvého poriadku.
- c) druhého poriadku.

Úloha 2

V každej otázke vyznačte všetky správne odpovede; keď je na zistenie správnej odpovede potrebný výpočet, uveďte ho.

1. Závislosť reakčnej rýchlosti od koncentrácie reagujúcich zložiek sa dá vyjadriť
 - a) zo stechiometrie danej chemickej reakcie.
 - b) len na základe experimentu.
 - c) z teórie chemickej kinetiky.
2. Plynný sulfurylchlorid sa rozkladá zahrievaním v zatavenej ampulke podľa rovnice $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$. Ak bola ampulka na začiatku naplnená čistým sulfurylchloridom a ak tlak stúpol za jednu hodinu zo 400 mm Hg na 500 mm Hg, potom za uvedenú dobu v ampulke zostáva nerozloženého sulfurylchloridu:
 - a) 5 %
 - b) 50 %
 - c) 75 %
3. Poriadok reakcie
 - a) je rovný súčtu stechiometrických koeficientov v chemickej rovnici.
 - b) vyjadruje reakčný mechanizmus.
 - c) je totožný s molekularitou u elementárnych reakcií.
 - d) je rovný súčtu exponentov koncentračných členov v rýchlostnej rovnici.
4. Poriadok reakcie môže nadobúdať
 - a) len celočíselné hodnoty.
 - b) ľubovoľné kladné hodnoty okrem nuly.
 - c) ľubovoľné kladné hodnoty včítane nuly.
5. Poriadok chemickej reakcie
 - a) vyplýva z reakčného mechanizmu.
 - b) sa musí stanovovať experimentálne.
 - c) môže mať aj neceločíselné hodnoty.
 - d) môže byť aj nulový.
 - e) pri zložitom mechanizme jeho hodnotu najviac ovplyvňuje najpomalší reakčný krok.

6. Ak spolu reagujú dve látky, ide o bimolekulovú reakciu. Ak ide o elementárnu reakciu, bude to reakcia 2. poriadku. Dá sa nejako zmeniť poriadok tejto reakcie (napr. urobiť z nej reakciu prvého poriadku)?

Úloha 3

Pozorne si prečítajte nasledujúce tvrdenia:

1. Koncentrácia východiskovej látky klesá s časom exponenciálne.
2. Koncentrácia východiskovej látky klesá s časom lineárne ($c_A = c_{0A} - k t$).
3. Prevrátená hodnota koncentrácie s časom lineárne rastie ($1/c_A = 1/c_{0A} + k t$).
4. Rýchlosť reakcie sa s časom nemení.
5. Rýchlosť reakcie je úmerná koncentrácii východiskovej látky.
6. Rýchlosť reakcie nezávisí od koncentrácie východiskovej látky.
7. Rýchlostná konštanta má rozmer [koncentrácia . čas⁻¹].
8. Rýchlostná konštanta má rozmer [čas⁻¹].
9. Rýchlostná konštanta má rozmer [koncentrácia⁻¹ . čas⁻¹].
10. Polčas reakcie má hodnotu $t_{1/2} = 1 / (k c_{0A})$.
11. Polčas reakcie má hodnotu $t_{1/2} = c_{0A} / (2 k)$.
12. Polčas reakcie má hodnotu $t_{1/2} = (\ln 2) / k$.
13. Za dva polčasy zreaguje celý reaktant (východisková látka).
14. Za dva polčasy zreagujú tri štvrtiny reaktanta (východiskovej látky).

Pre reakciu 0. poriadku platia tvrdenia:

Pre reakciu 1. poriadku platia tvrdenia:

Pre reakciu 2. poriadku platia tvrdenia:

Riešenie úloh

Úloha 1

Správne odpovede sú:

- Rýchlostná konštanta chemickej reakcie
 - je konštanta úmernosti v rýchlostnej rovnici.
 - nezávisí od koncentrácie reagujúcich látok.
- Rozmer rýchlostnej konštanty
 - závisí od poriadku reakcie.
 - závisí od definície reakčnej rýchlosti.
- Pre danú chemickú reakciu závisí číselná hodnota rýchlostnej konštanty
 - od jednotiek koncentračného vyjadrenia v rýchlostnej rovnici.
 - od teploty.
 - od jednotky času použitej pri vyjadrení reakčnej rýchlosti.
- Reakčná rýchlosť pre reakciu prvého poriadku
 - rastie lineárne s koncentráciou východiskovej zložky ($r = k c_A$).
- Koncentrácia N_2O_5 klesne z 2 mol dm^{-3} na hodnotu $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ behom
 - 45 min

Zdôvodnenie: Za polčas reakcie poklesne koncentrácia reaktanta na polovicu, za dva polčasy na polovicu z polovice, t. j. na jednu štvrtinu. Na jednu osminu teda poklesne za tri polčasy: $3 \cdot 15 = 45 \text{ min}$. Výpočtom z rýchlostnej rovnice 1. poriadku $k t = \ln(c_0/c)$ s využitím vzťahu $t_{1/2} = (\ln 2)/k$

$$t = \ln(c_0/c)/k = t_{1/2} \ln(c_0/c) / (\ln 2) = 15 \cdot \ln(2/0,25) / (\ln 2) = 45 \text{ min}$$

- Počet atómov nerozpadnutých v čase t je $N = N_0 e^{-kt}$

Rozpadové konštanty vypočítame z uvedených polčasov rozpadu $k = (\ln 2) / t_{1/2}$

$$k_{14} = (\ln 2) / 71 = 9,76 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad k_{15} = (\ln 2) / 124 = 5,59 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Podiel nuklidov ^{14}O a ^{15}O bude

$$N(^{14}\text{O})/N(^{15}\text{O}) = e^{-k(14)t} / e^{-k(15)t} = e^{-0,00976 \cdot 3600} / e^{-0,00559 \cdot 3600} = 3,02 \cdot 10^{-7}$$

- Ak je rýchlosť reakcie konštantná, ide o reakciu

- nultého poriadku ($r = k c^0 = k$)

Úloha 2

Správne odpovede:

1. Závislosť reakčnej rýchlosti od koncentrácie reagujúcich zložiek sa dá vyjadriť

b) len na základe experimentu.

2. V ampulke zostáva

c) 75 % nerozloženého sulfurylchloridu.

Reakciu $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ si znázorníme ako $A = B + C$. Celkový tlak v sústave je daný súčtom parciálnych tlakov $p = p_A + p_B + p_C$. V čase, keď tlak zložky A poklesol z p_{0A} o hodnotu x , $p_A = p_{0A} - x$, parciálne tlaky p_B a p_C sa rovnajú x . Celkový tlak potom bude

$$p = p_A + p_B + p_C = p_{0A} - x + x + x = p_{0A} + x.$$

Odtiaľ $x = p - p_{0A} = 500 - 400 = 100 \text{ mm Hg}$.

Parciálny tlak nerozloženého sulfurylchloridu je teda $p_A = 300 \text{ mm Hg}$.

Nerozloženého teda ostalo $300/400 = 0,75 = 75 \%$ sulfurylchloridu.

3. Poriadok reakcie

c) je totožný s molekularitou u elementárnych reakcií.

d) je rovný súčtu exponentov koncentračných členov v rýchlostnej rovnici.

4. Poriadok reakcie môže nadobúdať

c) ľubovoľné kladné hodnoty vrátane nuly.

5. Poriadok chemickej reakcie

b) sa musí stanovovať experimentálne.

c) môže mať aj neceločíselné hodnoty.

d) môže byť aj nulový.

e) pri zložitom mechanizme jeho hodnotu najviac ovplyvňuje najpomalší reakčný krok.

6. Zmeniť (zmenšiť) poriadok chemickej reakcie sa dá nadbytkom jedného z reaktantov.

Jeho koncentrácia sa potom v priebehu reakcie nemení a poriadok reakcie sa tým zníži o 1.

Úloha 3

Pre reakciu 0. poriadku platia tvrdenia:2..... 4..... 6..... 7..... 11..... 13.....

Pre reakciu 1. poriadku platia tvrdenia:1..... 5..... 8..... 12..... 14.....

Pre reakciu 2. poriadku platia tvrdenia:3..... 9..... 10.....

Stanovenie poriadku reakcie, reakcie druhého poriadku

Úloha 1

Rýchlostná konštanta dimerizácie etylénu má pri teplote 623 K hodnotu $560 \text{ MPa}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Aký je poriadok tejto reakcie? Aký bude tlak v sústave po 1,2 min, ak počiatočný tlak v prítomnosti čistého etylénu bol 1 MPa? Akú hodnotu má vtedy rýchlosť zmeny tlaku etylénu? Aký tlak bude v sústave po prebehnutí reakcie?

Úloha 2

Pri štúdiu reakcie typu $A + 2 B \rightarrow P + R$ boli získané tieto hodnoty počiatočných rýchlostí v (zadaných v $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$) v závislosti od počiatočných koncentrácií východiskových látok c_{0A} a c_{0B} (zadaných v mol dm^{-3})

c_{0A}	c_{0B}	r
0,2	0,2	0,50
0,2	0,4	1,00
0,1	0,4	0,25

Aké sú poriadky reakcie a a b v rýchlostnej rovnici $r = k (c_A)^a (c_B)^b$?

Úloha 3

Je všeobecne známe, že acidobázický indikátor fenolftaleín je v kyslom prostredí bezfarebný a v zásaditých roztokoch pri $pH > 9$ ružovočervený. Tento prechod je rýchly a preto sa využíva pri titráciách. V alkalických roztokoch nad $pH = 11$ dochádza k pomalému odfarbovaniu ružovej zásaditej formy reakciou $f^{2-} + OH^- \rightarrow fOH^{3-}$. Ide o elementárnu bimolekulovú reakciu. Jej priebeh sa dá sledovať spektrometrom (pri 550 nm) alebo kolorimetrom (s použitím zeleného filtra). Reakcia prebieha tak, že do vodného roztoku NaOH sa pridá niekoľko kvapiek indikátora (približne jednopercentného roztoku fenolftaleínu) a sleduje sa absorbanca (ktorá je podľa Beerovho zákona priamo úmerná koncentrácii fenolftaleínu). Keďže koncentrácia fenolftaleínu je oveľa menšia ako koncentrácia NaOH, koncentrácia NaOH v priebehu reakcie zostáva stálou a rýchlosť reakcie závisí len od koncentrácie fenolftaleínu – čiže pri jednotlivých meraniach sledujeme reakciu prvého poriadku. Závislosť rýchlosti reakcie od koncentrácie NaOH zistíme, keď budeme sledovať priebeh reakcie s rôznymi koncentráciami NaOH. (Keďže reagujú spolu dva anióny, musíme zásobný roztok NaOH riediť roztokom NaCl rovnakej koncentrácie.) Pri 25 °C sa zistili nasledujúce údaje

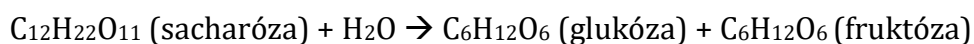
$C_{\text{NaOH}}/\text{mol dm}^{-3}$	A	0,190	0,098
0,3	t/min	0	2
$C_{\text{NaOH}}/\text{mol dm}^{-3}$	A	0,146	0,117
0,1	t/min	0	2

Rýchlosť tejto reakcie sa teda dá vyjadriť vzťahom $r = k c_{\text{OH}}^a c_{\text{f}} = k_1 c_{\text{f}}$

Vypočítajte hodnoty rýchlostných konštánt k_1 reakcií 1. poriadku. Ukážte, že ide o reakciu 2. poriadku (t. j., že poriadok reakcie a voči NaOH je tiež rovný jednej) a vypočítajte rýchlostnú konštantu k reakcie 2. poriadku.

Úloha 4

V laboratóriu pri teplote 25 °C sme v 50 ml odmernej banke rozpustili 10 g sacharózy ($M = 342,03 \text{ g mol}^{-1}$) vo vode. Pridali sme 50 cm³ roztoku HCl s koncentráciou 1 mol dm⁻³. Polarimetricky sme sledovali priebeh „inverzie sacharózy“ – rozkladu sacharózy na glukózu a fruktózu. Svoj názov táto reakcia získala z toho dôvodu, že sa pri nej pôvodne „pravotočivý“ roztok sacharózy zmení na „ľavotočivý“ roztok zmesi glukózy a fruktózy. Je to reakcia prvého poriadku (katalyzovaná iónmi H⁺), napriek tomu, že ide o bimolekulovú reakciu



1. Aká je počiatočná koncentrácia látkového množstva reaktantov – sacharózy a vody? (Koncentráciu vody stačí vypočítať len približne.)
2. Prečo rýchlosť reakcie závisí len od koncentrácie sacharózy (t. j. prečo je to reakcia prvého poriadku)?

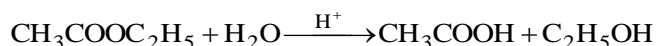
Počiatočný uhol otočenia roviny polarizovaného svetla v polarimetrickej rúrke s dĺžkou 20 cm mal hodnotu $\alpha_0 = 13,15^\circ$ a po 40 minútach klesol na $\alpha_t = 10,45^\circ$. Po prebehnutí reakcie do konca (čo sme dosiahli zahrievaním časti reakčnej zmesi tri štvrté hodiny na 70 °C) bol uhol otočenia $\alpha_\infty = -4,05^\circ$. Uhol otočenia roviny polarizovaného svetla je priamo úmerný koncentrácii opticky aktívnych látok, preto si v rýchlostnej rovnici môžeme za pomer koncentrácií sacharózy dosadiť

$$\frac{c_{0A}}{c_A} = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

3. Aká je hodnota rýchlostnej konštanty inverzie sacharózy pri 25 °C?

Úloha 5

Hydrolyza vodného roztoku etylesteru kyseliny octovej je ďalšou reakciou bežne študovanou na laboratórnych cvičeniach z fyzikálnej chémie. Tento ester v kyslom prostredí hydrolyzuje za vzniku kyseliny octovej a etanolu:



Pretože voda v reakčnej zmesi je vo veľkom nadbytku, rýchlosť tejto reakcie pri danej teplote závisí len od koncentrácie esteru a ide teda o reakciu 1. poriadku. Keďže v priebehu reakcie vzrastá celková kyslosť reakčnej zmesi, priebeh hydrolyzy „octanu etylového“ sa dá

sledovať titráciu odmerným roztokom hydroxidu sodného. Pre riešenie kinetickej rovnice sa využíva vzťah

$$\frac{c_{0A}}{c_A} = \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$$

kde V_0 je objem odmerného roztoku NaOH potrebný na stitrovanie iónov H^+ v čase $t = 0$, V_t je objem roztoku NaOH zodpovedajúci titrácii v čase t a V_∞ je objem roztoku NaOH zodpovedajúci času $t = \infty$ (po úplnom prebehnutí reakcie).

Do Erlenmayerovej banky s objemom 250 cm^3 sa odmerným valcom dáva 200 cm^3 roztoku HCl s koncentráciou 1 mol dm^{-3} . Banka sa ponorí do termostatu nastaveného na zvolenú teplotu. Po vytemperovaní obsahu sa do banky pridá 10 cm^3 etylesteru kyseliny octovej (z fľašky, na ktorej je uvedená jeho molárna hmotnosť $M = 88,11 \text{ g mol}^{-1}$, hmotnosť 901 g a objem 1000 ml), zmes sa krátko pretrepe a ihneď suchou pipetou odoberá 5 cm^3 vzorky do vychladenej vody v titračnej banke (a Erlenmayerova banka sa vráti späť do termostatu). Vopred je potrebné mať pripravenú titračnú banku s 50 cm^3 destilovanej vody vychladenej na teplotu 0 až $5 \text{ }^\circ\text{C}$.

1. Prečo sa vzorka na titráciu takto upravuje (vlieva do vychladenej vody)?

Takto upravená vzorka sa titruje odmerným roztokom NaOH s koncentráciou $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ na fenolftaleín do slaboružového sfarbenia.

2. Koľko mg NaOH treba navážiť pri príprave 500 cm^3 tohto roztoku? ($M_{\text{NaOH}} = 40,00 \text{ g mol}^{-1}$)

3. Vypočítajte, akú odhadujete počiatočnú spotrebu roztoku NaOH V_0 .

4. Vypočítajte, aká by mala byť spotreba roztoku NaOH V_∞ po prebehnutí reakcie.

Po 45 minútach priebehu reakcie pri teplote $27 \text{ }^\circ\text{C}$ sa zistila spotreba roztoku NaOH $V_t = 28,50 \text{ cm}^3$.

5. Pomocou vypočítaných a nameraných hodnôt objemov roztoku NaOH (V_0 , V_t , V_∞) vypočítajte hodnotu rýchlostnej konštanty hydrolýzy etylesteru kyseliny octovej pri teplote $27 \text{ }^\circ\text{C}$.

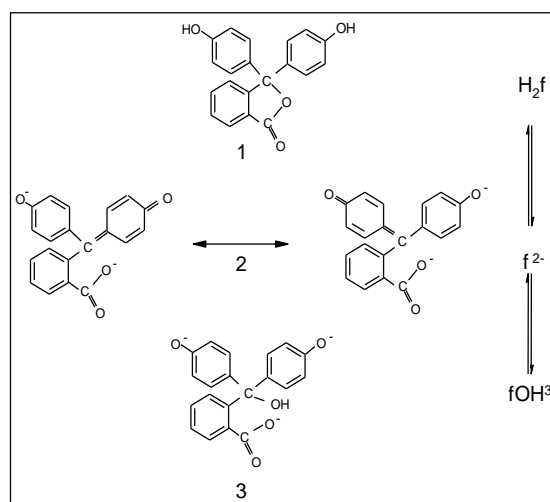
Úloha 6

Fenolftaleín je jedným z najbežnejších acidobázických indikátorov. Netvorí však len jednoduchý acidobázický pár $\text{HIn} - \text{In}^-$. Štruktúra jednotlivých foriem fenolftaleínu je znázornená na obrázku.

Fenolftaleín je bezfarebný pri $\text{pH} < 8$. Táto bezfarebná forma má štruktúru (1), zjednodušene H_2f . Keď hodnota pH stúpa od 8 ku 10, oba fenolické protóny sa odštiepia

približne rovnako ľahko a laktónový kruh sa roztvorí, čím dostávame známu ružovočervenú formu (2), f^{2-} .

Pri ešte vyššej hodnote pH ružová farba pomaly zaniká za vzniku štruktúry (3), fOH^{3-} . Všetky farebné zmeny sú obojsmerné. Premena H_2f na f^{2-} je extrémne rýchla a je úplne skončená pri $pH = 11$, zatiaľ čo premena f^{2-} na fOH^{3-} pri vyššom pH je dostatočne pomalá na to, aby sa jej rýchlosť dala ľahko merať. Keďže forma f^{2-} je intenzívne sfarbená, zmenu f^{2-} na fOH^{3-} sa dá sledovať meraním zmien absorpcie alkalického roztoku fenolftaleínu.



Reakciu fenolftaleínu v alkalickom roztoku opisuje rovnica $f^{2-} + OH^- \rightarrow fOH^{3-}$. Ide o elementárnu bimolekulovú reakciu druhého poriadku.

1. Napíšte vzťah pre rýchlosť zmeny koncentrácie f^{2-} (s rýchlostnou konštantou k).

V práci sa používa silne alkalický roztok, obsahujúci len stopy fenolftaleínu, takže koncentrácia OH^- prevažuje koncentráciu f^{2-} minimálne 10^4 -násobne. V priebehu každého pokusu zostáva teda koncentrácia OH^- iónov v podstate konštantná a rýchlostnú rovnicu môžeme prepísať do tvaru $r = k_1 c_{f^{2-}}$.

2. Aký je vzťah medzi rýchlostnými konštantami k a k_1 ?

3. Napíšte vzťah pre časovú závislosť koncentrácie f^{2-} .

Absorbanciu roztoku ako funkciu času mériame na spektrometri pri vlnovej dĺžke maxima absorpcie fenolftaleínu (552 nm) alebo v kolorimetri s použitím zelenej „ledky“ (LED = light emitting diode = dióda emitujúca svetlo), prípadne v starších prístrojoch s použitím zeleného filtra.

4. Zdôvodnite použitie zelenej ledky.

Absorbancia roztoku fenolftaleínu je priamo úmerná jeho koncentrácii: $A = \varepsilon c l$. (Tento vzťah je časťou známeho Lambertovho-Beerovho zákona; molárny absorpčný koeficient ε a hrúbka vrstvy l sú v ňom konštantné.)

5. Napíšte rýchlostnú rovnicu reakcie 1. poriadku (v integrovanom tvare) vyjadrenú pomocou absorbancií reakčného roztoku.

Pri meraní s roztokom NaOH s koncentráciou $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ pri teplote $22 \text{ }^\circ\text{C}$ poklesla absorbancia za 3 minúty z počiatočnej hodnoty 1,25 na 0,79.

6. Určte hodnoty rýchlostných konštant k_1 a k pre teplotu $22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Úloha 7

Peroxodisíranový ión je jeden z najsilnejších známych oxidantov, aj keď oxidačná reakcia prebieha relatívne pomaly. Peroxodisíranové ióny dokážu oxidovať všetky halogenidy, okrem fluoridov, na halogény. Počiatočná rýchlosť tvorby jódu (r_0) podľa rovnice



bola stanovená ako funkcia počiatočných koncentrácií (c_0) reaktantov pri 25 °C:

$c_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c_0(\text{I}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	$r_0 / 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
0,0001	0,010	1,1
0,0002	0,010	2,2
0,0002	0,005	1,1

1. Napíšte rýchlostnú rovnicu pre uvedenú reakciu.
2. Napíšte celkový poriadok reakcie a parciálne poriadky uvedenej reakcie.
3. Dokážte, že rýchlostná konštanta tejto reakcie má hodnotu $0,011 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Aktivačná energia uvedenej reakcie má hodnotu 42 kJ mol^{-1} .

4. Pri akej teplote bude hodnota rýchlostnej konštanty dvojnásobná?

Jód vytvorený reakciou (1) rýchlo reaguje s tiosíranovými iónmi ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) za tvorby jodidových iónov



5. Napíšte rýchlostnú rovnicu pre reakciu (1) za predpokladu, že v sústave je nadbytok tiosíranových iónov v porovnaní s peroxodisíranovými iónmi a s jodidovými iónmi v roztoku.

Úloha 8

Organická látka sa rozkladá v roztoku tak, že za jednu hodinu poklesne jej koncentrácia z hodnoty $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ na $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$. Vypočítajte rýchlostnú konštantu tohto rozkladu

- a) ak ide o reakciu 1. poriadku
- b) ak ide o reakciu 2. poriadku

Úloha 9

Rýchlostná konštanta zmydelnenia etylesteru kyseliny octovej (A) hydroxidom sodným (B) pre teplotu 10 °C má hodnotu $2,38 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Vypočítajte, za aký čas sa rozloží polovica východiskového množstva esteru, ak koncentrácie reaktantov vo východiskovej zmesi boli

- a) $c_{0A} = c_{0B} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$
b) $c_{0A} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{0B} = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$

Predpokladajte, že roztoky, v ktorých prebieha zmydelnenie, sa správajú ako nekonečne zriedené.

Úloha 10

Sledoval sa priebeh izotermicko-izochorickej reakcie $A + B \rightarrow P$. Rýchlostná konštanta tejto reakcie 2. poriadku má pri danej teplote hodnotu $k_c = 20 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Zistite čas zodpovedajúci zreagovaniu polovice východiskového množstva látky A, ak koncentrácie reaktantov na začiatku reakcie mali hodnoty:

- a) $c_{0A} = c_{0B} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$
b) $2 c_{0A} = c_{0B} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$

Predpokladajte, že roztoky, v ktorých prebieha táto reakcia sa správajú ako nekonečne zriedené.

Úloha 11

Pri experimentálnom stanovení priebehu izotermicko-izochorického zmydelnenia etylesteru kyseliny octovej (A) hydroxidom sodným (B) pri počiatocnej koncentrácii každého z reaktantov $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ zreagovalo 25 % esteru za 14 minút.

- a) Zistite, koľko percent esteru zreaguje za 1 hodinu, keď počiatocná koncentrácia esteru je $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ a počiatocná koncentrácia hydroxidu je $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$.
b) Počiatocná koncentrácia esteru aj hydroxidu bola rovnaká a rovnala sa $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$. Za aký čas zreaguje polovica východiskového množstva hydroxidu?

Priebeh zmydelnenia možno vyjadriť rýchlostnou rovnicou druhého poriadku, všetky údaje zodpovedajú teplote $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Predpokladajte, že roztoky sa správajú ako nekonečne zriedené.

Riešenia úloh**Úloha 1**

Z rozmeru rýchlostnej konštanty dimerizácie etylénu, t. j. reakcie $2 A = B$ vyplýva, že ide o reakciu 2. poriadku. Jej priebeh opisuje kinetická rovnica $- dp_A/dt = k_{pA} p_A^2$. V integrovanom tvare má rýchlostná rovnica 2. poriadku tvar: $1/p_A - 1/p_{0A} = k_{pA} t$. Parciálny tlak etylénu po 1,2 min = 0,02 h vypočítame z tejto rovnice

$$1/p_A = 1/p_{0A} + k_{pA} t = 1/1 + 560 \cdot 0,02 = 1 + 11,2 = 12,2 \text{ MPa}^{-1} \quad \text{a odtiaľ}$$

$$p_A = 0,08197 \text{ MPa}$$

Celkový tlak v sústave vtedy bude: $p = p_A + p_B = p_{0A} - x + x/2 = p_{0A} - x/2$

Úbytok tlaku etylénu je $x = p_{0A} - p_A = 1 - 0,08197 = 0,918 \text{ MPa}$ a celkový tlak je

$$p = p_{0A} - x/2 = 1 - 0,918/2 = 0,541 \text{ MPa}$$

Rýchlosť zmeny tlaku etylénu v danom okamihu bude

$$dp_A/dt = -k_{pA} p_A^2 = -560 \cdot 0,08197^2 = -3,763 \text{ MPa h}^{-1}$$

Po prebehnutí reakcie ($x_\infty = p_{0A}$) bude v sústave tlak

$$p_\infty = p_{0A} - x_\infty/2 = 0,5 \text{ MPa}$$

Úloha 2

Čiastkové poriadky reakcie $A + 2 B \rightarrow P + R$ stanovíme z počiatočných rýchlostí pri dvoch rôznych počiatočných koncentráciách:

$$r_1 = k (c_{A1})^a (c_{B1})^b \quad r_2 = k (c_{A2})^a (c_{B2})^b$$

Vydelením týchto dvoch rovníc dostaneme:

$$r_2 / r_1 = (c_{A2} / c_{A1})^a (c_{B2} / c_{B1})^b$$

Z hodnôt zadania v riadku 2 a 1 dostaneme

$$1/0,5 = (0,2/0,2)^a (0,4/0,2)^b \quad \text{t. j. } 2 = 1^a \cdot 2^b; \quad \text{odkiaľ } b = 1$$

Z hodnôt zadania v riadku 2 a 3 dostaneme

$$1/0,25 = (0,2/0,1)^a (0,4/0,4)^b \quad \text{t. j. } 4 = 2^a \cdot 1^b; \quad \text{odkiaľ } a = 2$$

Rýchlostná rovnica má teda tvar

$$r = k c_A^2 c_B$$

Úloha 3

Máme chemickú reakciu $f^{2-} + OH^- \rightarrow fOH^{3-}$, ktorej časový priebeh opisuje kinetická rovnica $r = k c_{OH}^a c_f^b$

Keďže NaOH je vo veľkom nadbytku a vieme (zo zadania), že $b = 1$, kinetická rovnica sa zjednoduší na

$$r = k c_{OH}^a c_f^b = k_1 c_f$$

Máme teda kinetickú rovnicu prvého poriadku, ktorej integráciou dostaneme $\ln(c_f/c) = k_1 t$

Priebeh reakcie sledujeme meraním absorbancie na spektrometri alebo kolorimetri. Keďže $A = const \cdot c$, bude $c_f/c = A_0/A$ a rýchlostnú konštantu k_1 vypočítame z rovnice $k_1 = \ln(A_0/A) / t$

$$\text{Pre } c_{OH^-} = 0,30 \text{ mol dm}^{-3} \quad k_1 = \ln(0,190/0,098)/2 = 0,331028 \text{ min}^{-1}$$

$$\text{Pre } c_{OH^-} = 0,10 \text{ mol dm}^{-3} \quad k_1 = \ln(0,146/0,117)/2 = 0,1107163 \text{ min}^{-1}$$

Tieto hodnoty rýchlostnej konštanty $k_1 = k c_{OH}^a$ nám umožnia vypočítať poriadok reakcie voči NaOH. Keďže $k_{1,1} = k c_{OH,1}^a$ a $k_{1,2} = k c_{OH,2}^a$, vydelíme prvú rovnicu druhou

$$k_{1,1} / k_{1,2} = c_{OH,1}^a / c_{OH,2}^a = (c_{OH,1} / c_{OH,2})^a$$

a po zlogaritmovaní a malej úprave si potvrdíme, že poriadok reakcie voči NaOH je ozať jednotkový

$$a = \frac{\ln \frac{k_{1,1}}{k_{1,2}}}{\ln \frac{c_{OH,1}}{c_{OH,2}}} = \frac{\ln \frac{0,3310283}{0,1107163}}{\ln \frac{0,3}{0,1}} = 0,997 \cong 1$$

Teraz už môžeme vypočítať „pravú“ rýchlostnú konštantu druhého poriadku (pre obe koncentrácie NaOH)

$$k = k_1 / c_{OH} = 0,3310283 / 0,3 = 1,1034 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k = k_1 / c_{OH} = 0,1107163 / 0,1 = 1,1072 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\text{t. j. } k = 1,105 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Úloha 4

- Koncentráciu sacharózy vypočítame z jej návažku, molárnej hmotnosti a objemu reakčnej zmesi

$$c_{\text{sach}} = m/(M V) = 10/(342,3 \cdot 0,1) = 0,2921 \text{ mol dm}^{-3}$$

Koncentráciu vody odhadneme (keďže nepoznáme hustotu roztoku)

$$c_{\text{voda}} = 100/(18,02 \cdot 0,1) = 55,5 \text{ mol dm}^{-3}$$

- Ide o elementárnu bimolekulovú reakciu, ktorej rýchlosť by mala závisieť od koncentrácie oboch reaktantov (t. j. mala by to byť reakcia 2. poriadku).

Voda je v reakčnej zmesi oproti sacharóze vo veľkom nadbytku, takže jej koncentrácia sa v podstate nemení (mení sa až na 4. platnej číslici) a rýchlostnú rovnicu si môžeme upraviť na tvar $r = k c_{\text{sach}} c_{\text{H}_2\text{O}} = k_1 c_{\text{sach}}$, čiže na rýchlostnú rovnicu reakcie 1. poriadku s efektívnou (experimentálnou) rýchlostnou konštantou k_1 .

- V integrovanej forme má táto rovnica tvar

$$c = c_{0A} e^{-k_1 t} \text{ resp. } \ln \frac{c_{0A}}{c_A} = k_1 t$$

Do tejto rovnice si dosadíme namerané hodnoty uhlov otočenia roviny polarizovaného svetla podľa zadania

$$\ln \frac{c_{0A}}{c_A} = \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = k_1 t$$

a vypočítame hodnotu rýchlostnej konštanty

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = \frac{1}{40} \cdot \ln \frac{13,15 - (-4,05)}{10,45 - (-4,05)} = 0,004269 \text{ min}^{-1}$$

(alebo $k_1 = 7,115 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)

Úloha 5

- Vzorka za zried'uje a ochladí, aby sa spomalil priebeh reakcie.
- 500 ml roztoku NaOH s koncentráciou $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ sa pripraví rozpustením

$$m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} M_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} V M_{\text{NaOH}} = 0,2 \cdot 0,5 \cdot 40 = 4,00 \text{ g NaOH}$$

- Na začiatku sa NaOH spotrebuje len na neutralizáciu kyseliny chlorovodíkovej. Spotrebu V_{NaOH} vypočítame zo vzťahu (koncentráciu HCl dosadíme v mol cm^{-3})

$$n_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} c_{\text{NaOH}} = V_{\text{titr}} c_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl, titr}}$$

$$n_{\text{HCl, titr}} = c_{\text{HCl}} (V_{\text{HCl}}/V) V_{\text{titr}} = 0,001 \cdot (200/210) \cdot 5 = 0,00476 \text{ mol} = 4,76 \text{ mmol}$$

Počiatočná spotreba roztoku NaOH by teda mala byť

$$V_{0,\text{NaOH}} = n_{\text{HCl, titr.}} / c_{\text{NaOH}} = 4,76 \text{ mmol} / (0,2 \text{ mmol cm}^{-3}) = 23,8 \text{ cm}^3$$

4. Po prebehnutí reakcie sa NaOH spotrebuje na neutralizáciu HCl a kyseliny octovej (HAc) vytvorenej z celého množstva octanu etylového (AcEt) – teda ich množstva v titračnej banke. Do vzťahu

$$n_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} c_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl, titr.}} + n_{\infty, \text{HAc, titr.}}$$

treba ešte dopočítať látkové množstvo kyseliny octovej v titračnej banke

$$n_{\infty, \text{HAc, titr.}} = n_{0, \text{AcEt}} (V_{\text{titr.}} / V)$$

Predpokladáme, že v reakčnej zmesi sa všetok etylester premenil na kyselinu octovú. Poznáme jeho objem a z údajov na fľaši vieme vypočítať jeho hustotu: $\rho_{\text{AcEt}} = m/V = 901/1000 = 0,901 \text{ g cm}^{-3}$.

$$n_{0, \text{AcEt}} = \frac{m_{0, \text{AcEt}}}{M_{\text{AcEt}}} = \frac{V_{\text{AcEt}} \rho_{\text{AcEt}}}{M_{\text{AcEt}}} = \frac{10 \cdot 0,901}{88,11} = 0,10225854 \text{ mol, takže}$$

$$n_{\infty, \text{HAc, titr.}} = n_{0, \text{AcEt}} (V_{\text{titr.}} / V) = 0,10225854 \cdot 5 / 210 = 0,002434727 \text{ mol} = 2,4347 \text{ mmol}$$

Spotreba roztoku NaOH po prebehnutí reakcie V_{∞} by teda mala byť

$$V_{\infty, \text{NaOH}} = (n_{\text{HCl, titr.}} + n_{\infty, \text{HAc, titr.}}) / c_{\text{NaOH}} = (4,76 + 2,4347) / 0,2 = 35,97 \text{ cm}^3$$

5. Rýchlostná konštanta hydrolýzy etylesteru kyseliny octovej pri teplote 27 °C by potom mala hodnotu:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{0A}}{c_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} = \frac{1}{45} \ln \frac{35,97 - 23,8}{35,97 - 28,5} = 0,0108462 \text{ min}^{-1} (= 1,8077 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1})$$

Úloha 6

1. Je to reakcia 2. poriadku, preto rýchlosť zmeny koncentrácie f^{2-} vyjadruje vzťah

$$r = k c_{f^{2-}} c_{\text{OH}^-}$$

2. Koncentrácia OH^- je v priebehu reakcie konštantná, takže

$$k_1 = k c_{\text{OH}^-}$$

3. Koncentrácia f^{2-} s časom exponenciálne klesá

$$c_{f^{2-}} = c_{0f^{2-}} e^{-k_1 t}$$

4. Roztok fenolftaleínu je ružový, pretože absorbuje zelené svetlo.

5. Do rýchlostnej rovnice reakcie 1. poriadku v integrovanej forme

$$\ln c_A = \ln c_{0A} - k_1 t \text{ si dosadíme } A = \varepsilon c l = \text{const. } c$$

Dostaneme

$$\ln A = \ln A_0 - k_1 t \quad (\text{po odlogaritmovaní } A = A_0 e^{-k_1 t})$$

6. Z tejto rovnice vypočítame rýchlostnú konštantu k_1

$$k_1 = \ln(A_0/A) / t = \ln(1,25/0,79) / 3 = 0,1529553 \text{ min}^{-1}$$

a rýchlostnú konštantu reakcie 2. poriadku k

$$k = k_1 / c_{\text{OH}^-} = 0,1529553 / 0,15 = 1,0197 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Úloha 7

1. (Počiatočná) rýchlosť reakcie v súlade s uvedenou rovnicou bude

$$r_0 = k c^a(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) c^b(\text{I}^-)$$

Parciálne poriadky reakcie zistíme z údajov v tabuľke

$$1,1 = k 0,0001^a 0,010^b \quad (1)$$

$$2,2 = k 0,0002^a 0,010^b \quad (2)$$

$$1,1 = k 0,0002^a 0,005^b \quad (3)$$

Vydelením rovnice (2) rovnicou (1) dostaneme

$$2 = 2^a \quad \text{a teda parciálny poriadok reakcie voči } \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \quad a = 1$$

Vydelením rovnice (2) rovnicou (3) dostaneme

$$2 = 2^b \quad \text{a teda parciálny poriadok reakcie voči } \text{I}^- \quad b = 1$$

Rýchlostná rovnica teda bude mať tvar

$$r = k c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) c(\text{I}^-)$$

(Poriadky reakcie sa dajú odvodiť aj bez výpočtu z jednotiek rýchlosti reakcie r_0 a z hodnôt počiatočných koncentrácií v tabuľke.)

2. Celkový poriadok reakcie teda je $n = a + b = 2$

Hodnotu rýchlostnej konštanty vypočítame z údajov niektorého riadku v tabuľke

$$3. \quad k = \frac{r_0}{c_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) c_0(\text{I}^-)} = \frac{1,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{1 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = 0,011 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4. Napíšeme si Arrheniovu rovnicu $\ln k = \ln A - E_a/RT$ pre obe teploty

$$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1 \quad \text{a} \quad \ln k_2 = \ln A - E_a/RT_2$$

a tieto rovnice navzájom odčítame. Dostaneme

$$\ln(k_1/k_2) = E_a/R(1/T_2 - 1/T_1)$$

Dosadíme $k_1/k_2 = 1/2$ a dostaneme

$$\ln \frac{1}{2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ resp.}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{R}{E_a} \cdot \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{T_1}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{8,3145}{42000} \cdot \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{298,15} = 3,218 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad \text{odkial'}$$

$$T_2 = 310,87 \text{ K} = 37,72 \text{ }^\circ\text{C}$$

5. Musíme si uvedomiť, že koncentrácia jodidových iónov sa viac nemení, pretože vytvorený jód rýchlo reaguje s tiosíranovými iónmi (ktoré sú podľa zadania prítomné v nadbytku), čím sa opäť vytvárajú jodidové ióny.

Preto je táto reakcia prvého poriadku (niekedy sa uvádza ako pseudo-prvého poriadku) a rýchlostná rovnica má preto tvar $r = k' c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$

(Rýchlostná konštanta k' má samozrejme inú hodnotu ako k v úlohách 1. – 4., pretože zahŕňa aj konštantnú koncentráciu jodidových iónov.)

Úloha 8

Pre oba prípady ide o pokles koncentrácie reaktanta na polovičnú hodnotu.

- a) Ak ide o reakciu prvého poriadku

$$\ln \frac{c_{0A}}{c_A} = k t = \ln \frac{c_{0A}}{c_{0A}/2} = \ln 2 = k t_{1/2}$$

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{1} = 0,693 \text{ h}^{-1}$$

- b) Ak ide o reakciu druhého poriadku

$$\frac{1}{c_A} = \frac{2}{c_{0A}} = \frac{1}{c_{A0}} + k t_{1/2}$$

Odtiaľ

$$k = \frac{1}{c_{0A} t_{1/2}} = \frac{1}{0,10 \cdot 1} = 10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

Úloha 9

a) Rýchlostná rovnica reakcie 2. poriadku pre rovnaké počiatočné koncentrácie oboch reaktantov má tvar

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A0}} + k_{cA} t$$

Čas, za ktorý koncentrácia reaktantov poklesne na polovicu („polčas reakcie“) má hodnotu

$$\frac{1}{c_A} = \frac{2}{c_{0A}} = \frac{1}{c_{0A}} + k_{cA} t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{cA} c_{0A}} = \frac{1}{2,38 \cdot 0,02} = 21 \text{ min}$$

b) Pre rozdielne počiatočné koncentrácie reaktantov vychádzame z rýchlostnej rovnice v integrovanej forme

$$\frac{1}{c_{0B} - c_{0A}} \ln \frac{c_{0A}(c_{0B} - x)}{c_{0B}(c_{0A} - x)} = k_{cA} t$$

v ktorej x je úbytok koncentrácie reaktantov: $x = c_{0A} - c_A = c_{0B} - c_B$

Keď $c_A = c_{0A} / 2$, $x = c_{0A} / 2 = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$

Dosadením vypočítame čas

$$t = \frac{1}{k_{cA}} \frac{1}{c_{0B} - c_{0A}} \ln \frac{c_{0A}(c_{0B} - x)}{c_{0B}(c_{0A} - x)} =$$

$$= \frac{1}{2,38 \cdot (0,04 - 0,02)} \cdot \ln \frac{0,02 \cdot (0,04 - 0,01)}{0,04 \cdot (0,02 - 0,01)} = 8,518 \text{ min}$$

Úloha 10

a) Rýchlostná rovnica uvedenej reakcie 2. poriadku s rovnakými počiatočnými koncentraciami reaktantov má tvar

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{0A}} + k_{cA} t$$

Podľa zadania $c_A = c_{0A} / 2$, pre polčas reakcie potom vychádza

$$\frac{1}{c_A} = \frac{2}{c_{0A}} = \frac{1}{c_{0A}} + k_{cA} t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{cA} c_{0A}} = \frac{1}{20 \cdot 0,02} = 2,5 \text{ min}$$

b) Pre rozdielne počiatočné koncentrácie reaktantov má rýchlostná rovnica tvar

$$\frac{1}{c_{0B} - c_{0A}} \ln \frac{c_{0A}(c_{0B} - x)}{c_{0B}(c_{0A} - x)} = k_{cA} t$$

Keď $c_A = c_{0A} / 2$, vtedy $x = c_{0A} - c_A = c_{0A} / 2$ a čas

$$\begin{aligned} t &= \frac{1}{k_{cA}} \frac{1}{c_{0B} - c_{0A}} \ln \frac{c_{0A}(c_{0B} - x)}{c_{0B}(c_{0A} - x)} = \\ &= \frac{1}{20 \cdot (0,02 - 0,01)} \cdot \ln \frac{0,01 \cdot (0,02 - 0,005)}{0,02 \cdot (0,01 - 0,005)} = 2,0275 \text{ min} \end{aligned}$$

Úloha 11

Z prvej časti zadania musíme vypočítať rýchlostnú konštantu. Zreagovalo 25 % octanu – t. j. stupeň premeny $\alpha_A = 0,25$. Stupeň premeny $\alpha_A = (c_{0A} - c_A) / c_{0A}$

Stupeň premeny dosadíme do rýchlostnej rovnice pre reakciu druhého poriadku s rovnakými počiatočnými koncentraciami reaktantov ($c_{0A} = c_{0B} = c_0$, $c_A = c_B = c$)

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_c t$$

$$k_c = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c c_0} = \frac{1}{t} \frac{\alpha_A}{(1 - \alpha_A) c_0} = \frac{1}{14} \cdot \frac{0,25}{0,75 \cdot 0,01} = 2,381 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

a) Pre rôzne počiatočné koncentrácie reaktantov vychádzame z rýchlostnej rovnice

$$\frac{1}{c_{0B} - c_{0A}} \ln \frac{c_{0A}(c_{0B} - x)}{c_{0B}(c_{0A} - x)} = k_c t = \frac{1}{c_{0B} - c_{0A}} \ln \frac{c_{0A} c_B}{c_{0B} c_A} = \frac{1}{c_{0B} - c_{0A}} \ln \frac{(1 - \alpha_B)}{(1 - \alpha_A)}$$

do ktorej dosadíme stupne premeny zložiek. Stupeň premeny zložky B α_B si musíme vyjadriť pomocou α_A . Vieme, že $c_{0B} - c_B = c_{0A} - c_A (= x)$

$$\alpha_B = \frac{(c_{0B} - c_B)}{c_{0B}} = \frac{(c_{0A} - c_A) c_{0A}}{c_{0B} c_{0A}} = \frac{(c_{0A} - c_A) c_{0A}}{c_{0A} c_{0B}} = \alpha_A \frac{c_{0A}}{c_{0B}}$$

$$k_c t = \frac{1}{c_{0B} - c_{0A}} \ln \frac{\left(1 - \alpha_A \frac{c_{0A}}{c_{0B}}\right)}{(1 - \alpha_A)}$$

Jedinou neznámou v tejto rovnici je teraz α_A

$$2,381 \cdot 60 = \frac{1}{0,02 - 0,03} \cdot \ln \frac{1 - \alpha_A \cdot 0,03/0,02}{1 - \alpha_A}$$

odkiaľ $\alpha_A = 0,603$, t. j. za 1 hodinu zreaguje 60,3 % esteru.

b) Máme opäť rovnaké východiskové koncentrácie a polčas reakcie vypočítame zo vzťahu

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A0}} + k_c t$$

v ktorom $c_A = c_{0A}/2$

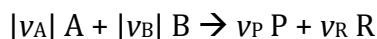
$$\frac{1}{c_A} = \frac{2}{c_{0A}} = \frac{1}{c_{A0}} + k_c t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k c_{0A}} = \frac{1}{2,381 \cdot 0,05} = 8,40 \text{ min}$$

Štúdium mechanizmov chemických reakcií

Úloha 1

Chemická kinetika sa zaoberá štúdiom priebehu chemických reakcií. Chemickú reakciu môžeme všeobecne opísať rovnicou



Rýchlosť reakcie najčastejšie vyjadrujeme pomocou rýchlosti zmeny koncentrácie niektorej reakčnej zložky. Závislosť rýchlosti od koncentrácie reaktantov sa dá všeobecne opísať vzťahom

$$r = k c_A^a c_B^b$$

V tomto vzťahu exponenty a , b sú poriadky reakcie vzhľadom na zložku A resp. B (niekedy sa označujú ako parciálne poriadky; ich súčet $n = a + b$ je celkovým poriadkom (v niektorých učebniciach *rádom*) reakcie). Poriadky reakcie sa nemusia rovnať stechiometrickým koeficientom, pretože väčšina reakcií neprebíha tak jednoducho, ako ich opisuje chemická rovnica. Často prebiehajú zložitejším mechanizmom (ako sled viacerých krokov) a chemická rovnica ako aj rýchlostná rovnica vyjadrujú len celkový priebeh alebo výsledok reakcie. Ako tzv. elementárne chemické reakcie označujeme také reakcie, ktoré skutočne prebiehajú v jednom kroku v súlade s rovnicou chemickej reakcie. Vtedy sú parciálne poriadky rovné stechiometrickým koeficientom (ich absolútnej hodnote).

1.1 Typickým príkladom na reakciu 1. poriadku je rádioaktívny rozpad. V rýchlostnej rovnici namiesto koncentrácie máme počet častíc alebo ich aktivitu. Rádioaktívny rozpad sa nezvykne charakterizovať rýchlostnou konštantou, ale polčasom rozpadu. Polčas rozpadu trícia ${}^3\text{H}$ je 12,26 rokov. Vypočítajte, aký zlomok atómov ${}^3\text{H}$ ostane vo vzorke po 50 rokoch.

Najjednoduchší viackrokový mechanizmus premeny látky A na C môže pozostávať z troch elementárnych reakcií $A \rightarrow B$, $B \rightarrow A$, $B \rightarrow C$. Ich rýchlostné konštanty si označíme k_1 , k_{-1} , k_2 .

Zložka A podľa tohto mechanizmu ubúda prvou a pribúda druhou reakciou, zložka B vzniká prvou reakciou a ubúda druhou a treťou reakciou a konečný produkt C vzniká treťou reakciou. Prvé dve reakcie sa dajú tiež napísať ako protismerná reakcia $A \rightleftharpoons B$. Výsledný priebeh zloženej reakcie bude závisieť nielen od elementárnych reakcií, ale tiež od hodnoty ich rýchlostných konštant (pričom, ako si ukážeme, celkovú rýchlosť určuje najpomalší krok).

Rýchlosti úbytku koncentrácie zložky A, resp. prírastku koncentrácie zložiek B a C sú

$$r_A = -\Delta c_A / \Delta t = k_1 c_A - k_{-1} c_B$$

$$r_B = \Delta c_B / \Delta t = k_1 c_A - k_{-1} c_B - k_2 c_B$$

$$r_C = \Delta c_C / \Delta t = k_2 c_B$$

„Aproximácia stacionárneho stavu“ predpokladá, že koncentrácia medziproduktu B sa po krátkej dobe ustáli na konštantnej (od času nezávislej, teda stacionárnej) hodnote, a teda rýchlosť zmeny koncentrácie zložky B sa rovná nule. Tento predpoklad umožňuje vyjadriť c_B

$$c_B = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_A. \quad \text{A následne}$$

$$r_C = \frac{\Delta c_C}{\Delta t} = k_2 c_B = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} c_A$$

Rýchlosť tvorby produktu C môžeme opísať empirickou rýchlostnou rovnicou

$$r_C = \frac{\Delta c_C}{\Delta t} = k_{\text{exp}} c_A$$

1.2 Vyjadrite k_{exp} pomocou rýchlostných konštánt elementárnych reakcií za predpokladu, že

a) rovnováha $A \rightleftharpoons B$ sa ustanovuje pomaly a medziprodukt B sa rýchlo mení na konečný produkt, t. j. $k_1, k_{-1} \ll k_2$

b) rovnováha $A \rightleftharpoons B$ sa ustanovuje rýchlo a medziprodukt B sa pomaly mení na konečný produkt, t. j. $k_1, k_{-1} \gg k_2$

1.3 Pre reakciu $2A \rightarrow C$ sa zistil dvojkrokový mechanizmus



Aplikujte aproximáciu stacionárneho stavu na c_B a ukážte, že

$$\frac{\Delta c_C}{\Delta t} = k_1 c_A, \quad \frac{\Delta c_A}{\Delta t} = -2 k_1 c_A$$

Zistite, za akých podmienok je uvedené zjednodušenie správne.

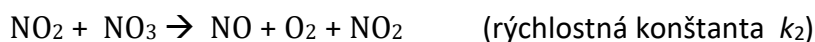
1.4 Pre elementárnu reakciu v plynenej fáze $H \cdot + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5 \cdot$ závisia rýchlostné konštanty druhého poriadku od teploty takto

T / K	298,15	511,15
$10^{12} k / (\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1})$	1,13	4,27

Z uvedených údajov vypočítajte pre túto reakciu aktivačnú energiu E_a a predexponenciálny faktor A .

Úloha 2

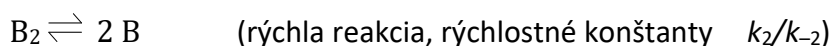
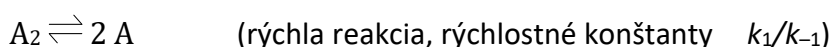
Pre rozklad $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ bol navrhnutý nasledovný mechanizmus



Aplikáciou aproximácie stacionárneho stavu na $c(\text{NO}_3)$ a $c(\text{NO})$ dokážte, že rýchlosť rozkladu N_2O_5 môžeme opísať rovnicou $r(\text{N}_2\text{O}_5) = k c(\text{N}_2\text{O}_5)$

Úloha 3

Predpokladaný mechanizmus reakcie $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightarrow 2 \text{AB}$ je trojkrokový

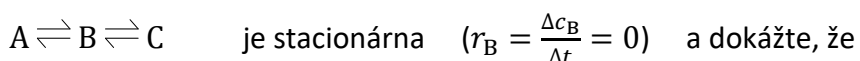


Ukážte, že predpokladanému mechanizmu zodpovedá rýchlostná rovnica

$$r_{\text{AB}} = \frac{\Delta c_{\text{AB}}}{\Delta t} = k c_{\text{A}_2}^{1/2} c_{\text{B}_2}^{1/2}; \quad k = k_3 K_1^{1/2} K_2^{1/2} \quad (\text{kde } K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}, K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}})$$

Úloha 4

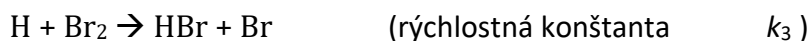
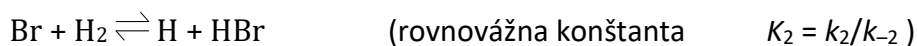
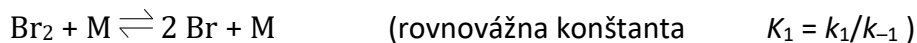
Predpokladajte, že koncentrácia medziproduktu B pri zloženej reakcii



$$r_{\text{A}} = -\frac{\Delta c_{\text{A}}}{\Delta t} = \frac{k_1 k_2 c_{\text{A}} - k_{-1} k_{-2} c_{\text{C}}}{k_{-1} + k_2}$$

Úloha 5

Mechanizmus reakcie $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$ je nasledovný (M je inertná molekula)

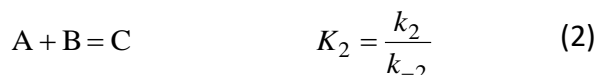
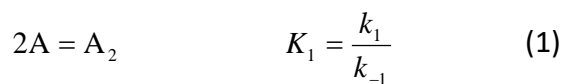


Aplikáciou aproximácie stacionárneho stavu na koncentráciu atómov (radikálov) H a Br dokážte, že

$$r = \frac{\Delta c_{\text{HBr}}}{\Delta t} = \frac{2 k_2 c_{\text{H}_2} (K_1 c_{\text{Br}_2})^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k_{-2} c_{\text{HBr}}}{k_3 c_{\text{Br}_2}}}$$

Úloha 6

Pre adíciu HCl (A) na propén (B) bol navrhnutý nasledovný mechanizmus (za chemickými rovnicami sú uvedené príslušné rýchlostné konštanty)

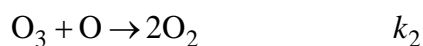


Ukážte, že tento mechanizmus je v súlade s experimentálne zistenou rýchlostnou rovnicou

$$r = \frac{\Delta c_{AB}}{\Delta t} = k c_A^3 c_B$$

Úloha 7

Pre rozklad ozónu bol navrhnutý nasledovný mechanizmus



Zistite, za akých predpokladov sa dá rozklad ozónu opísať rýchlostnou rovnicou

$$r = -\frac{\Delta c_{O_3}}{\Delta t} = k \frac{c_{O_3}^2}{c_{O_2}}$$

Úloha 8

Redukciu NO vodíkom opisuje rovnica $2 \text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

Dokážte, že navrhovaný mechanizmus

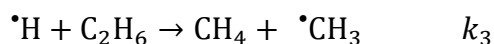
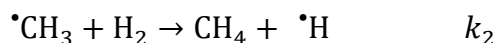


nie je v rozpore s experimentálnou rýchlostnou rovnicou

$$r = \frac{\Delta c_{\text{N}_2\text{O}}}{\Delta t} = k c_{\text{NO}}^2 c_{\text{H}_2}$$

Úloha 9

Pre reakciu $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_4$ sa predpokladá radikálový mechanizmus



Dokážte, že uvedenému mechanizmu zodpovedá rýchlostná rovnica

$$\frac{\Delta c_{\text{CH}_4}}{\Delta t} = 2K_1^{1/2} k_2 c_{\text{C}_2\text{H}_6}^{1/2} c_{\text{H}_2}$$

Úloha 10

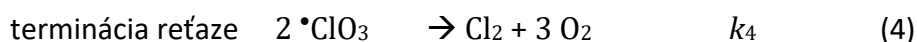
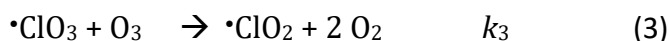
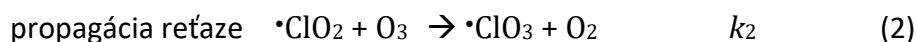
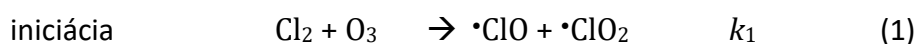
Pre reakciu $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO} \rightarrow 3 \text{NO}_2$ bol navrhnutý tento mechanizmus



- Zostavte rýchlostnú rovnicu vyjadrujúcu úbytok N_2O_5 za použitia predpokladu o konštantnej stacionárnej koncentrácii reaktívneho medziproduktu NO_3 .
- Ako sa zjednoduší výsledný vzťah, ak sa oxid dusnatý použije vo veľkom nadbytku?

Úloha 11

Mechanizmus rozkladu ozónu za prítomnosti chlóru sa dá opísať takto



Nestálymi medziproduktmi sú radikály $\cdot\text{ClO}_2$ a $\cdot\text{ClO}_3$. Radikál $\cdot\text{ClO}$ sa rozkladá na prvky, bez toho, že by vyvolal reťazovú reakciu.

- Odvodte kinetickú rovnicu pre úbytok koncentrácie ozónu s časom. Predpokladajte, že rýchlosť iniciačnej reakcie je v porovnaní s ostatnými reakciami malá.
- Určte poriadok reakcie pre rozklad ozónu, ktorý vyplýva z navrhnutého mechanizmu.
- Vyjadrite experimentálnu rýchlostnú konštantu reakcie ako funkciu rýchlostných konštánt čiastkových krokov.

Riešenie úloh**Úloha 1**

1.1 Zo zadaného polčasu reakcie si vypočítame rýchlostnú konštantu

$$k = (\ln 2) / t_{1/2} = (\ln 2) / 12,26 = 0,05654 \text{ rok}^{-1}$$

Zlomok molekúl trícia, ktorý zostane po 50 rokoch

$$N/N_0 = e^{-kt} = e^{-0,05654 \cdot 50} = 5,92 \cdot 10^{-2} = 5,92 \%$$

1.2 a) Ak sa rovnováha $A \rightleftharpoons B$ ustanovuje pomaly a medziprodukt B sa rýchlo mení na konečný produkt, je $k_1, k_{-1} \ll k_2$ a v menovateli môžeme zanedbať menší člen

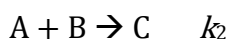
$$k_{\text{exp}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \cong \frac{k_1 k_2}{k_2} = k_1$$

b) Ak sa rovnováha $A \rightleftharpoons B$ ustanovuje rýchlo a medziprodukt B sa pomaly mení na konečný produkt, je $k_1, k_{-1} \gg k_2$. V menovateli opäť zanedbáme menší člen

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \cong \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = K_1 k_2$$

(Ako K_1 si označujeme rovnovážnu konštantu rýchlo sa ustanovujúcej rovnováhy,
 $K_1 = k_1/k_{-1}$)

1.3 Na základe predpokladaného mechanizmu reakcie $2 A \rightarrow C$, ktorý je



si napíšeme rýchlostné rovnice elementárnych krokov

$$r_A = -\Delta c_A / \Delta t = k_1 c_A + k_2 c_A c_B$$

$$r_B = \Delta c_B / \Delta t = k_1 c_A - k_2 c_A c_B$$

$$r_C = \Delta c_C / \Delta t = k_2 c_A c_B$$

Predpokladáme, že koncentrácia medziproduktu B zostáva stála

$$r_B = \Delta c_B / \Delta t = k_1 c_A - k_2 c_A c_B = 0. \text{ Jej hodnota potom je}$$

$$c_B = k_1 / k_2$$

Dosadením do prvej a tretej rýchlostnej rovnice dostaneme

$$\Delta c_A / \Delta t = -k_1 c_A - k_2 c_A k_1 / k_2 = -2 k_1 c_A$$

$$\Delta c_C / \Delta t = k_2 c_A c_B = k_2 c_A k_1 / k_2 = k_1 c_A$$

Rýchlostné rovnice naznačujú, že prvý krok je rýchlosť určujúcim krokom, teda dá sa predpokladať, že $k_1 \ll k_2$ a koncentrácia medziproduktu B bude veľmi malá.

1.4 Aktivačnú energiu E_A a predexponenciálny faktor A vypočítame z Arrheniovej rovnice v logaritmickom tvare $\ln k = \ln A - E_A/RT$, ktorú si napíšeme pre obe teploty

$$\ln k_1 = \ln A - E_A/RT_1 \quad \text{a} \quad \ln k_2 = \ln A - E_A/RT_2,$$

a tieto rovnice navzájom odčítame. Dostaneme tak

$$\ln(k_2/k_1) = E_A/R(1/T_1 - 1/T_2) \quad \text{Aktivačná energia bude mať hodnotu}$$

$$E_A = R \ln(k_2/k_1) / [1/T_1 - 1/T_2]$$

$$E_A = 8,3145 \cdot \ln(4,27/1,13) / [1/298,15 - 1/511,15] = 7908,50 \text{ J mol}^{-1}$$

Predexponenciálny faktor dostaneme dosadením do Arrheniovej rovnice pre zvolenú teplotu

$$\ln A = \ln k + E_A/RT$$

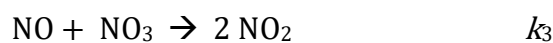
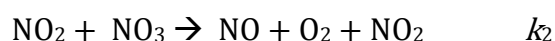
$$= \ln(1,13 \cdot 10^{-12}) + 7908,50 / (8,3145 \cdot 298,15) = -24,318564 \quad \text{alebo}$$

$$= \ln(4,27 \cdot 10^{-12}) + 7908,50 / (8,3145 \cdot 511,15) = -24,318564$$

$$A = 2,745 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Úloha 2

Pre navrhnutý mechanizmus rozkladu N_2O_5 na NO_2 a O_2



si napíšeme vzťahy pre rýchlosti úbytku, resp. prírastku, koncentrácií jednotlivých reakčných zložiek

$$r(\text{N}_2\text{O}_5) = -\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5) / \Delta t = k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) - k_{-1} c(\text{NO}_2) c(\text{NO}_3) \quad (1)$$

$$r(\text{NO}_3) = \Delta c(\text{NO}_3) / \Delta t = k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) - k_{-1} c(\text{NO}_2) c(\text{NO}_3) - k_2 c(\text{NO}_2) c(\text{NO}_3) - k_3 c(\text{NO}) c(\text{NO}_3) \quad (2)$$

$$r(\text{NO}) = \Delta c(\text{NO}) / \Delta t = k_2 c(\text{NO}_2) c(\text{NO}_3) - k_3 c(\text{NO}) c(\text{NO}_3) \quad (3)$$

Aproximácia stacionárneho stavu predpokladá, že koncentrácia krátko žijúcich medziproduktov (v našom prípade NO_3 a NO) sa ustáli na konštantnej hodnote, čiže časová zmena ich koncentrácie (t. j. rýchlosť) bude nulová

$$k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) - k_{-1} c(\text{NO}_2) c(\text{NO}_3) - k_2 c(\text{NO}_2) c(\text{NO}_3) - k_3 c(\text{NO}) c(\text{NO}_3) = 0 \quad (4)$$

$$k_2 c(\text{NO}_2) c(\text{NO}_3) - k_3 c(\text{NO}) c(\text{NO}_3) = 0 \quad (5)$$

Z rovnice (5) potom dostaneme $k_3 c(\text{NO}) = k_2 c(\text{NO}_2)$, čo si dosadíme do vyjadrenia koncentrácie NO_3 z rovnice (4)

$$\begin{aligned} c(\text{NO}_3) &= k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) / [k_{-1} c(\text{NO}_2) + k_2 c(\text{NO}_2) + k_3 c(\text{NO})] = \\ &= k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) / [k_{-1} c(\text{NO}_2) + 2 k_2 c(\text{NO}_2)] = \\ &= [c(\text{N}_2\text{O}_5) / c(\text{NO}_2)] k_1 / (k_{-1} + 2 k_2) \end{aligned}$$

S týmto vzťahom sa vrátíme do rovnice (1) a túto si upravíme podľa potreby, t. j. až do tvaru, ktorý máme dokázať

$$\begin{aligned} r(\text{N}_2\text{O}_5) &= k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) - k_{-1} c(\text{NO}_2) [c(\text{N}_2\text{O}_5) / c(\text{NO}_2)] k_1 / (k_{-1} + 2 k_2) = \\ &= k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) - k_{-1} c(\text{N}_2\text{O}_5) k_1 / (k_{-1} + 2 k_2) = \\ &= c(\text{N}_2\text{O}_5) k_1 [1 - k_{-1} / (k_{-1} + 2 k_2)] = \\ &= c(\text{N}_2\text{O}_5) k_1 (k_{-1} + 2 k_2 - k_{-1}) / (k_{-1} + 2 k_2) = \\ &= c(\text{N}_2\text{O}_5) k_1 2 k_2 / (k_{-1} + 2 k_2) = 2 k_1 k_2 / (k_{-1} + 2 k_2) c(\text{N}_2\text{O}_5) = k c(\text{N}_2\text{O}_5) \end{aligned}$$

Úloha 3

Podľa navrhnutého mechanizmu bude rýchlosť celkovej reakcie určovať najpomalšia tretia reakcia

$$r_{\text{AB}} = k_3 c_{\text{A}} c_{\text{B}}$$

Do tejto rýchlostnej rovnice si musíme dosadiť koncentrácie medziproduktov – atómov A a B. Tieto dostaneme z rýchlostných rovníc pre ich tvorbu so zahrnutím aproximácie stacionárneho stavu

$$r_{\text{A}} = k_1 c_{\text{A}_2} - k_{-1} c_{\text{A}}^2 = 0 \quad \text{odkiaľ} \quad c_{\text{A}}^2 = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right) c_{\text{A}_2} = K_1 c_{\text{A}_2}$$

$$r_{\text{B}} = k_2 c_{\text{B}_2} - k_{-2} c_{\text{B}}^2 = 0 \quad \text{odkiaľ} \quad c_{\text{B}}^2 = \left(\frac{k_2}{k_{-2}}\right) c_{\text{B}_2} = K_2 c_{\text{B}_2}$$

Po dosadení dostaneme rýchlostnú rovnicu v požadovanom tvare

$$r_{\text{AB}} = k_3 K_1^{1/2} K_2^{1/2} c(\text{A}_2)^{1/2} c(\text{B}_2)^{1/2} = k c(\text{A}_2)^{1/2} c(\text{B}_2)^{1/2}$$

Úloha 4

Koncentrácia medziproduktu B je podľa zadania stacionárna, t. j.

$$\Delta c_B / \Delta t = k_1 c_A - (k_{-1} + k_2) c_B + k_{-2} c_C = 0$$

a koncentrácia c_B bude

$$c_B = (k_1 c_A + k_{-2} c_C) / (k_{-1} + k_2)$$

Rýchlosť zmeny reaktanta A je

$$r_A = -\Delta c_A / \Delta t = k_1 c_A - k_{-1} c_B = k_1 c_A - k_{-1} (k_1 c_A + k_{-2} c_C) / (k_{-1} + k_2)$$

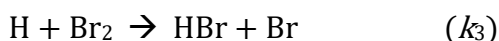
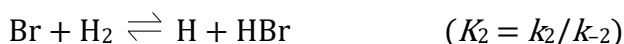
Po krátkej úprave dostaneme rýchlostnú rovnicu v požadovanom tvare

$$r_A = -\Delta c_A / \Delta t = (\cancel{k_1 k_{-1} c_A} + k_1 k_2 c_A - \cancel{k_1 k_{-1} c_A} - k_{-1} k_{-2} c_C) / (k_{-1} + k_2)$$

$$r_A = -\Delta c_A / \Delta t = (k_1 k_2 c_A - k_{-1} k_{-2} c_C) / (k_{-1} + k_2)$$

Úloha 5

Máme reakciu $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$ prebiehajúcu nasledovným mechanizmom



Rýchlosť tvorby HBr nám udáva rýchlostná rovnica

$$r_{\text{HBr}} = \Delta c(\text{HBr}) / \Delta t = k_2 c_{\text{Br}} c_{\text{H}_2} - k_{-2} c_{\text{H}} c_{\text{HBr}} + k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Br}_2} \quad (\text{a})$$

Aby sme dokázali platnosť navrhnutej rýchlostnej rovnice, koncentrácie radikálov H a Br vyjadríme využitím aproximácie stacionárneho stavu, čo znamená, že predpokladáme, že rýchlosť ich tvorby (a zániku) je nulová

$$r_{\text{H}} = \Delta c_{\text{H}} / \Delta t = k_2 c_{\text{Br}} c_{\text{H}_2} - k_{-2} c_{\text{H}} c_{\text{HBr}} - k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Br}_2} = 0$$

$$r_{\text{Br}} = \Delta c_{\text{Br}} / \Delta t = k_1 c_{\text{Br}_2} c_{\text{M}} - k_{-1} c_{\text{Br}}^2 c_{\text{M}} - k_2 c_{\text{Br}} c_{\text{H}_2} + k_{-2} c_{\text{H}} c_{\text{HBr}} + k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Br}_2} = 0$$

Tieto dve rovnice sčítame, pričom sa nám viacero členov odčíta a dostaneme vzťah

$$k_1 c_{\text{Br}_2} c_{\text{M}} - k_{-1} c_{\text{Br}}^2 c_{\text{M}} = 0$$

v ktorom c_{M} vykrátíme a z ktorého po úprave dostaneme koncentráciu atómov brómu v tvare ($K_1 = k_1/k_{-1}$)

$$c_{\text{Br}} = (K_1 c_{\text{Br}_2})^{1/2}$$

Koncentráciu atómového vodíka dostaneme z jeho rýchlostnej rovnice

$$c_{\text{H}} = k_2 c_{\text{Br}} c_{\text{H}_2} / (k_{-2} c_{\text{HBr}} + k_3 c_{\text{Br}_2})$$

Tieto dve koncentrácie dosadíme do rýchlostnej rovnice (a), ktorú upravíme tak, aby sme dostali požadovaný tvar rýchlostnej rovnice

$$\begin{aligned} r_{\text{HBr}} &= \Delta c(\text{HBr}) / \Delta t = k_2 c_{\text{Br}} c_{\text{H}_2} - k_{-2} c_{\text{H}} c_{\text{HBr}} + k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Br}_2} = \\ &= k_2 (K_1 c_{\text{Br}_2})^{1/2} c_{\text{H}_2} - (k_{-2} c_{\text{HBr}} - k_3 c_{\text{Br}_2}) k_2 c_{\text{Br}} c_{\text{H}_2} / (k_{-2} c_{\text{HBr}} + k_3 c_{\text{Br}_2}) = \end{aligned}$$

(dáme na spoločný menovateľ, po čom sa niektoré členy odčítajú:)

$$\begin{aligned} &= \frac{(k_{-2} c_{\text{HBr}} + k_3 c_{\text{Br}_2}) k_2 (K_1 c_{\text{Br}_2})^{1/2} c_{\text{H}_2} - (k_{-2} c_{\text{HBr}} - k_3 c_{\text{Br}_2}) k_2 (K_1 c_{\text{Br}_2})^{1/2} c_{\text{H}_2}}{(k_{-2} c_{\text{HBr}} + k_3 c_{\text{Br}_2})} = \\ &= \frac{k_2 (K_1 c_{\text{Br}_2})^{1/2} c_{\text{H}_2} (\cancel{k_{-2} c_{\text{HBr}}} + k_3 c_{\text{Br}_2} - \cancel{k_{-2} c_{\text{HBr}}} + k_3 c_{\text{Br}_2})}{(k_{-2} c_{\text{HBr}} + k_3 c_{\text{Br}_2})} = \\ &= \frac{k_2 (K_1 c_{\text{Br}_2})^{1/2} c_{\text{H}_2} 2 k_3 c_{\text{Br}_2}}{k_{-2} c_{\text{HBr}} + k_3 c_{\text{Br}_2}} \end{aligned}$$

Vydelením čitateľa aj menovateľa $k_3 c_{\text{Br}_2}$ dostaneme rýchlostnú rovnicu v navrhnutom tvare

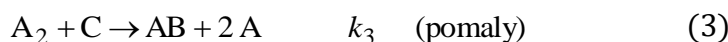
$$r_{\text{HBr}} = \frac{\Delta c_{\text{HBr}}}{\Delta t} = \frac{2 k_2 c_{\text{H}_2} (K_1 c_{\text{Br}_2})^{1/2}}{1 + \frac{k_{-2} c_{\text{HBr}}}{k_3 c_{\text{Br}_2}}}$$

Úloha 6

V súlade s uvedeným mechanizmom

$$2 \text{A} = \text{A}_2 \quad K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (1)$$

$$\text{A} + \text{B} = \text{C} \quad K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} \quad (2)$$



rýchlosť vzniku chlórpropánu AB určuje najpomalší krok

$$r = \frac{\Delta c_{\text{AB}}}{\Delta t} = k_3 c_{\text{A}_2} c_{\text{C}} \quad (4)$$

Koncentrácie krátko žijúcich medziproduktov A_2 a C si vyjadríme z uvedených rýchlostných rovníc, pričom budeme predpokladať, že tieto koncentrácie po krátkej dobe dosiahnu konštantnú hodnotu (tento predpoklad sa nazýva „aproximácia stacionárneho stavu“).

$$\frac{\Delta c_{A_2}}{\Delta t} = k_1 c_A^2 - k_{-1} c_{A_2} - k_3 c_{A_2} c_C = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\Delta c_C}{\Delta t} = k_2 c_A c_B - k_{-2} c_C - k_3 c_{A_2} c_C = 0 \quad (6)$$

$$\text{z (5):} \quad c_{A_2} = \frac{k_1 c_A^2}{k_{-1} + k_3 c_C} \cong \frac{k_1 c_A^2}{k_{-1}} = K_1 c_A^2$$

$$\text{zo (6):} \quad c_C = \frac{k_2 c_A c_B}{k_{-2} + k_3 c_{A_2}} \cong \frac{k_2 c_A c_B}{k_{-2}} = K_2 c_A c_B$$

(pretože rýchlostná konštanta k_3 má podľa zadania malú hodnotu)

Rýchlosť tvorby chlórpropánu AB teda bude

$$r = \frac{\Delta c_{AB}}{\Delta t} = k_3 c_{A_2} c_C = k_3 K_1 c_A^2 K_2 c_A c_B = k c_A^3 c_B \quad (7)$$

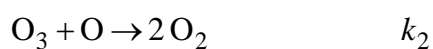
Iný prístup, ktorý sa v tomto prípade dá tiež použiť, sa označuje ako „aproximácia rovnovážneho stavu“. Predpokladá, že v prvých dvoch reakciách sa dosiahne rovnováha, ktorú pomalá tretia reakcia neovplyvňuje. Do rovnice (4) dosadíme príslušné koncentrácie c_{A_2} a c_C zo vzťahov pre rovnovážne konštanty

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_{A_2}}{c_A^2} \quad K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{c_C}{c_A c_B}$$

čím opäť dostaneme experimentálnu rýchlostnú rovnicu (7).

Úloha 7

Podľa navrhnutého mechanizmu



bude

$$r = -\frac{\Delta c_{O_3}}{\Delta t} = k_1 c_{O_3} - k_{-1} c_{O_2} c_O + k_2 c_{O_3} c_O \quad (1)$$

Na koncentráciu atómového kyslíka aplikujeme aproximáciu stacionárneho stavu

$$\frac{\Delta c_O}{\Delta t} = k_1 c_{O_3} - k_{-1} c_{O_2} c_O - k_2 c_{O_3} c_O = 0 \quad (2)$$

odtiaľ

$$c_O = \frac{k_1 c_{O_3}}{k_{-1} c_{O_2} + k_2 c_{O_3}}$$

Ak od rovnice (1) odčítame rovnicu (2), pre rýchlosť rozkladu ozónu dostaneme

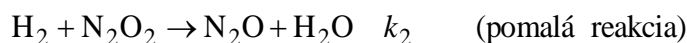
$$r = -\frac{\Delta c_{\text{O}_3}}{\Delta t} = 2k_2 c_{\text{O}_3} c_{\text{O}} = \frac{2k_1 k_2 c_{\text{O}_3}^2}{k_{-1} c_{\text{O}_2} + k_2 c_{\text{O}_3}}$$

Navrhnutá rýchlostná rovnica bude platiť, ak $k_2 c_{\text{O}_3} \ll k_{-1} c_{\text{O}_2}$; potom

$$r = -\frac{\Delta c_{\text{O}_3}}{\Delta t} = \frac{2 k_1 k_2 c_{\text{O}_3}^2}{k_{-1} c_{\text{O}_2}} = k \frac{c_{\text{O}_3}^2}{c_{\text{O}_2}}$$

Úloha 8

Podľa navrhnutého mechanizmu



bude

$$r = \frac{\Delta c_{\text{N}_2\text{O}}}{\Delta t} = k_2 c_{\text{H}_2} c_{\text{N}_2\text{O}_2} \quad (1)$$

Na dimér N_2O_2 aplikujeme aproximáciu stacionárneho stavu

$$\frac{\Delta c_{\text{N}_2\text{O}_2}}{\Delta t} = k_1 c_{\text{NO}}^2 - k_{-1} c_{\text{N}_2\text{O}_2} - k_2 c_{\text{H}_2} c_{\text{N}_2\text{O}_2} = 0 \quad (2)$$

Odtiaľ dostaneme

$$c_{\text{N}_2\text{O}_2} = \frac{k_1 c_{\text{NO}}^2}{k_{-1} + k_2 c_{\text{H}_2}}$$

a teda

$$r = \frac{\Delta c_{\text{N}_2\text{O}}}{\Delta t} = \frac{k_1 k_2 c_{\text{H}_2} c_{\text{NO}}^2}{k_{-1} + k_2 c_{\text{H}_2}}$$

Keďže podľa zadania $k_2 \ll k_{-1}$, dostaneme

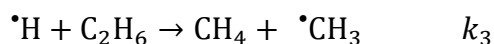
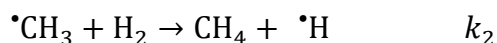
$$r = \frac{\Delta c_{\text{N}_2\text{O}}}{\Delta t} = \frac{k_1 k_2 c_{\text{H}_2} c_{\text{NO}}^2}{k_{-1}} = k c_{\text{H}_2} c_{\text{NO}}^2$$

Rovnaký výsledok dostaneme, ak si uvedomíme, že v rovnici (2) je tretí člen najmenší. Inými slovami to znamená, že v reakčnej zmesi sa ustanoví rovnováha medzi NO a N_2O_2 (ktorú druhá pomalá reakcia v podstate neruší).

Takto dostaneme $c_{\text{N}_2\text{O}_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} c_{\text{NO}}^2$, čo po dosadení do rovnice (1) vedie k rovnakému výsledku.

Úloha 9

Rýchlostné rovnice vytvoríme podľa navrhnutého mechanizmu



pričom na radikály $\cdot\text{CH}_3$ a $\cdot\text{H}$ aplikujeme aproximáciu stacionárneho stavu

$$\frac{\Delta c_{\text{CH}_4}}{\Delta t} = k_2 c_{\text{CH}_3} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}} c_{\text{C}_2\text{H}_6} \quad (1)$$

$$\frac{\Delta c_{\text{CH}_3}}{\Delta t} = k_1 c_{\text{C}_2\text{H}_6} - k_{-1} c_{\text{CH}_3}^2 - k_2 c_{\text{CH}_3} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}} c_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\Delta c_{\text{H}}}{\Delta t} = k_2 c_{\text{CH}_3} c_{\text{H}_2} - k_3 c_{\text{H}} c_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0 \quad (3)$$

Do rovnice (1) dosadíme koncentrácie metylového a vodíkového radikálu. Prvú dostaneme po sčítaní rovníc (2) a (3), druhú z rovnice (3)

$$k_1 c_{\text{C}_2\text{H}_6} - k_{-1} c_{\text{CH}_3}^2 = 0 \quad (4)$$

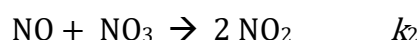
$$c_{\text{CH}_3} = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} c_{\text{C}_2\text{H}_6} \right)^{1/2}$$

$$c_{\text{H}} = \frac{k_2 c_{\text{CH}_3} c_{\text{H}_2}}{k_3 c_{\text{C}_2\text{H}_6}} \quad \text{Dostaneme tak}$$

$$\frac{\Delta c_{\text{CH}_4}}{\Delta t} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} c_{\text{C}_2\text{H}_6}^{1/2} c_{\text{H}_2} + \cancel{k_3 c_{\text{C}_2\text{H}_6}} \frac{k_2 c_{\text{H}_2}}{\cancel{k_3 c_{\text{C}_2\text{H}_6}} \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2}} c_{\text{C}_2\text{H}_6}^{1/2}$$

čo sme vlastne mali dokázať

$$\frac{\Delta c_{\text{CH}_4}}{\Delta t} = 2K_1^{1/2} k_2 c_{\text{C}_2\text{H}_6}^{1/2} c_{\text{H}_2}$$

Úloha 101. Pre navrhnutý mechanizmus reakcie N_2O_5 s NO 

si napíšeme vzťahy pre rýchlosti úbytku, resp. prírastku, koncentrácií jednotlivých reakčných zložiek

$$r(\text{N}_2\text{O}_5) = -\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)/\Delta t = k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) - k_{-1} c(\text{NO}_2) c(\text{NO}_3) \quad (1)$$

$$r(\text{NO}_3) = \Delta c(\text{NO}_3)/\Delta t = k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) - k_{-1} c(\text{NO}_2) c(\text{NO}_3) - k_2 c(\text{NO}) c(\text{NO}_3) \quad (2)$$

$$r(\text{NO}) = -\Delta c(\text{NO})/\Delta t = k_2 c(\text{NO}) c(\text{NO}_3) \quad (3)$$

Aproximácia stacionárneho stavu predpokladá, že koncentrácia krátko žijúcich medziproduktov NO_3 sa ustáli na konštantnej hodnote, čiže časová zmena ich koncentrácie (t. j. rýchlosť zmeny koncentrácie) bude nulová

$$k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) - k_{-1} c(\text{NO}_2) c(\text{NO}_3) - k_2 c(\text{NO}) c(\text{NO}_3) = 0$$

$$k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) - [k_{-1} c(\text{NO}_2) + k_2 c(\text{NO})] c(\text{NO}_3) = 0 \quad (4)$$

Z rovnice (4) dostaneme, že $c(\text{NO}_3) = k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) / [k_{-1} c(\text{NO}_2) + k_2 c(\text{NO})]$

S týmto vzťahom sa vrátíme do rovnice (1) a upravíme si ho

$$r(\text{N}_2\text{O}_5) = -\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)/\Delta t$$

$$= k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) - k_{-1} c(\text{NO}_2) k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) / [k_{-1} c(\text{NO}_2) + k_2 c(\text{NO})]$$

$$r(\text{N}_2\text{O}_5) = k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) [1 - k_{-1} c(\text{NO}_2) / [k_{-1} c(\text{NO}_2) + k_2 c(\text{NO})]]$$

$$r(\text{N}_2\text{O}_5) = k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) [k_{-1} c(\text{NO}_2) + k_2 c(\text{NO}) - k_{-1} c(\text{NO}_2)] / [k_{-1} c(\text{NO}_2) + k_2 c(\text{NO})]$$

$$r(\text{N}_2\text{O}_5) = k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) k_2 c(\text{NO}) / [k_{-1} c(\text{NO}_2) + k_2 c(\text{NO})] \quad (5)$$

2. Pri nadbytku NO bude $k_{-1} c(\text{NO}_2) \ll k_2 c(\text{NO})$ a rýchlostná rovnica sa zjednoduší

$$r(\text{N}_2\text{O}_5) = k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) \quad (6)$$

Úloha 11

$$r(\text{O}_3) = -\Delta c(\text{O}_3)/\Delta t = k_1 c(\text{Cl}_2) c(\text{O}_3) + k_2 c(\text{ClO}_2) c(\text{O}_3) + k_3 c(\text{ClO}_3) c(\text{O}_3) \quad (1)$$

$$r(\text{ClO}_2) = \Delta c(\text{ClO}_2)/\Delta t = k_1 c(\text{Cl}_2) c(\text{O}_3) - k_2 c(\text{ClO}_2) c(\text{O}_3) + k_3 c(\text{ClO}_3) c(\text{O}_3) = 0 \quad (2)$$

$$r(\text{ClO}_3) = \Delta c(\text{ClO}_3)/\Delta t = k_2 c(\text{ClO}_2) c(\text{O}_3) - k_3 c(\text{ClO}_3) c(\text{O}_3) - 2 k_4 c^2(\text{ClO}_3) = 0 \quad (3)$$

$$\text{z (2)} \quad k_1 c(\text{Cl}_2) = k_2 c(\text{ClO}_2) - k_3 c(\text{ClO}_3) \quad (4)$$

$$z \text{ (3) } [k_2 c(\text{ClO}_2) - k_3 c(\text{ClO}_3)] c(\text{O}_3) - 2 k_4 c^2(\text{ClO}_3) = 0 \quad (5)$$

spojením (2) a (3) alebo (4) a (5) dostaneme

$$k_1 c(\text{Cl}_2) c(\text{O}_3) = 2 k_4 c^2(\text{ClO}_3) \quad \text{a teda}$$

$$c(\text{ClO}_3) = [k_1 c(\text{Cl}_2) c(\text{O}_3) / 2 k_4]^{1/2} \quad (6)$$

1. Máme odvodiť vzťah pre rýchlosť úbytku ozónu.

Vrátíme sa teda do rovnice (1):

$$r(\text{O}_3) = - \Delta c(\text{O}_3) / \Delta t = [k_1 c(\text{Cl}_2) + k_2 c(\text{ClO}_2) + k_3 c(\text{ClO}_3)] c(\text{O}_3) \quad (1)$$

z rovnice (4) dosadíme $k_2 c(\text{ClO}_2) = k_1 c(\text{Cl}_2) + k_3 c(\text{ClO}_3)$

$$r(\text{O}_3) = - \Delta c(\text{O}_3) / \Delta t = [k_1 c(\text{Cl}_2) + k_1 c(\text{Cl}_2) + k_3 c(\text{ClO}_3) + k_3 c(\text{ClO}_3)] c(\text{O}_3) \quad (7)$$

$$r(\text{O}_3) = - \Delta c(\text{O}_3) / \Delta t = 2 [k_1 c(\text{Cl}_2) + k_3 c(\text{ClO}_3)] c(\text{O}_3) \quad (8)$$

Podľa zadania je iniciácia najpomalším krokom (t. j. $k_1 c(\text{Cl}_2) \ll k_3 c(\text{ClO}_3)$

a menší člen súčtu zanedbáme)

$$r(\text{O}_3) = - \Delta c(\text{O}_3) / \Delta t = 2 k_3 c(\text{ClO}_3) c(\text{O}_3) \quad (9)$$

teraz dosadíme $c(\text{ClO}_3)$ z rovnice (11)

$$r(\text{O}_3) = - \Delta c(\text{O}_3) / \Delta t = 2 k_3 [k_1 c(\text{Cl}_2) c(\text{O}_3) / (2 k_4)]^{1/2} c(\text{O}_3) \quad (10)$$

Nakoniec sme teda dostali

$$r(\text{O}_3) = - \Delta c(\text{O}_3) / \Delta t = 2 k_3 [k_1 / (2 k_4)]^{1/2} c^{1/2}(\text{Cl}_2) c^{3/2}(\text{O}_3) \quad (11)$$

2. Poriadok reakcie bude súčtom parciálnych poriadkov $n = 1/2 + 3/2 = 2$

3. Experimentálna rýchlostná konštanta $k_{\text{exp}} = 2 k_3 [k_1 / (2 k_4)]^{1/2}$

Vplyv teploty na rýchlosť chemickej reakcie

Úloha 1

Vypočítajte aktivačnú energiu a predexponenciálny faktor v Arrheniovej rovnici pre reakciu 1. poriadku, ktorej polčas reakcie pri teplote 290 K je 10 min a pri teplote 300 K je 5 min.

Úloha 2

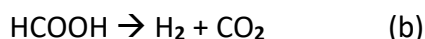
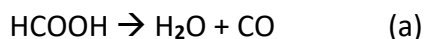
Reakcia 1. poriadku má aktivačnú energiu 105 kJ mol^{-1} a frekvenčný faktor $6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Vypočítajte, pri akej teplote bude polčas tejto reakcie 10 min.

Úloha 3

Vypočítajte aktivačnú energiu a predexponenciálny faktor reakcie 1. poriadku $A \rightarrow B$, ak sa v nej dosiahne 20 %-ný stupeň premeny pri teplote 300 K za 12,6 min a pri teplote 340 K za 3,20 min.

Úloha 4

Katalytický rozklad kyseliny mravčej prebieha podľa rovníc



Pri 509,15 K rýchlostné konštanty a aktivačné energie majú nasledovné hodnoty

a) $k = 2,79 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $E_A = 50,23 \text{ kJ mol}^{-1}$,

b) $k = 1,52 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $E_A = 102,56 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Zistite teplotu, pri ktorej sa rýchlosť rozpadu podľa rovnice (a) bude rovnať rýchlosti rozpadu podľa rovnice (b).

Úloha 5

Americký astronóm Harlow Shapley na observatóriu Mount Wilson po nociach pozoroval hviezdy. Cez deň ho zaujali mravce: sledoval, ako vplyva teplota na rýchlosť ich pohybu. Na vzorke 850 mravcov v rozsahu teplôt 9°C až 38°C zistil, že namerané údaje sa dajú vyhodnotiť z hľadiska chemickej kinetiky.

Ak viete, že pri teplote $14,5^\circ\text{C}$ bola priemerná rýchlosť pohybu mravcov $1,10 \text{ cm s}^{-1}$ a pri teplote 25°C $2,60 \text{ cm s}^{-1}$, použitím Arrheniovej rovnice odhadnite, koľko centimetrov priemerne prebehol za sekundu mravček pri 35°C .

Riešenie úloh**Úloha 1**

Teplotnú závislosť rýchlostnej konštanty vyjadruje Arrheniova rovnica

$$k = A e^{-E_A/RT}, \quad \text{resp. v logaritmickom tvare}$$

$$\ln k = \ln A - E_A/(RT)$$

Polčas reakcie je čas, v ktorom koncentrácia reaktanta poklesla na polovicu počiatočnej hodnoty: $c_A = c_{0A}/2$. Rýchlostná rovnica reakcie 1. poriadku $\ln(c_{0A}/c_A) = kt$ má pre polčas reakcie tvar

$$\ln 2 = k t_{1/2}. \quad \text{Spojením tohto vzťahu s Arrheniovou rovnicou dostaneme}$$

$$\ln k = \ln A - E_A/(RT) = \ln(\ln 2 / t_{1/2}). \quad \text{Pre dve teploty}$$

$$\ln A - E_A/(RT_1) = \ln(\ln 2 / t_{1/2,1}) \quad \ln A - E_A/(RT_2) = \ln(\ln 2 / t_{1/2,2})$$

Odčítaním prvej rovnice od druhej dostaneme

$$E_A(1/T_1 - 1/T_2)/R = \ln(t_{1/2,1}/t_{1/2,2}) \quad \text{odkiaľ}$$

$$E_A = R \ln(t_{1/2,1}/t_{1/2,2}) / (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$E_A = 8,3145 \cdot \ln(10/5) / (1/290 - 1/300) = 50139,66 \text{ J mol}^{-1}$$

Z Arrheniovej rovnice pre jednu z teplôt dostaneme

$$\begin{aligned} \ln A &= E_A/(RT_1) + \ln(\ln 2 / t_{1/2,1}) = \\ &= 50139,6587 / (8,3145 \cdot 290) + \ln[(\ln 2)/10] = \\ &= 20,794415 - 2,669098 = 18,125317 \end{aligned}$$

$$A = 7,44261 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$$

Úloha 2

Teplotnú závislosť rýchlostnej konštanty vyjadruje Arrheniova rovnica

$$k = A e^{-E_A/RT}, \quad \text{resp. v logaritmickom tvare}$$

$$\ln k = \ln A - E_A/(RT)$$

Polčas reakcie je čas, v ktorom koncentrácia reaktantu poklesla na polovicu počiatočnej hodnoty: $c_A = c_{0A}/2$. Rýchlostná rovnica reakcie 1. poriadku $\ln(c_{0A}/c_A) = kt$ má pre polčas reakcie tvar

$$\ln 2 = k t_{1/2}. \quad \text{Spojením tohto vzťahu s Arrheniovou rovnicou dostaneme}$$

$$E_A/(R T) = \ln A - \ln k = \ln A - \ln [(\ln 2)/t_{1/2}] = \ln 6.10^{10} - \ln [(\ln 2)/600]$$

$$105\,000 / (8,3145 T) = \ln 6.10^{10} - \ln [(\ln 2)/600] = 31,5811$$

Odtiaľ $T = 399,88 \text{ K}$

Úloha 3

Pri výpočte vychádzame z Arrheniovej rovnice

$$k = \ln A - E_A/(R T)$$

a z rýchlostnej rovnice reakcie 1. poriadku

$$\ln (c_A/c_{0A}) = -k t,$$

z ktorej si rýchlostnú konštantu dosadíme do Arrheniovej rovnice. Zreagovalo 20 % reaktantu, preto

$$c_A/c_{0A} = 0,8 (= 1 - \alpha_A) \quad \text{a} \quad k = - (1/t) \ln 0,8$$

Odtiaľto si môžeme spočítať rýchlostné konštanty pre obe teploty.

Nie je to ale nevyhnutné, pretože ak si napíšeme Arrheniovu rovnicu dvakrát pre dve teploty

$$\ln k_1 = \ln A - E_A/(R T_1)$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_A/(R T_2) \quad \text{a odčítame, napr. prvú rovnicu od druhej, dostaneme}$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \ln (k_2/k_1) = E_A/(R T_1) - E_A/(R T_2) = E_A (1/T_1 - 1/T_2)/R$$

Podiel rýchlostných konštant pre dve teploty z rýchlostnej rovnice je

$$k_2/k_1 = t_1/t_2 \quad \text{a preto}$$

$$\ln (k_2/k_1) = \ln (t_1/t_2) = E_A (1/T_1 - 1/T_2)/R \quad \text{Odtiaľ}$$

$$E_A = R \ln (t_1/t_2) / (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$E_A = 8,3145 \cdot \ln (12,6 / 3,20) / (1/300 - 1/340) = 29058,317 \text{ J mol}^{-1}$$

Z Arrheniovej rovnice pre jednu z teplôt dostaneme

$$\ln A = E_A/(R T_1) + \ln k_1 = 29058,317 / (8,3145 \cdot 300) + \ln [- (1/t_1) \ln 0,8] =$$

$$= 11,649641 - 4,0336369 = 7,6160042$$

$$A = 2030,43 \text{ 27 min}^{-1} = 33,84 \text{ s}^{-1}$$

Úloha 4

Máme nájsť teplotu T_x , pri ktorej budú rýchlostné konštanty oboch reakcií rovnaké

$$k_a = A_a e^{-\frac{E_a}{RT_x}} = k_b = A_b e^{-\frac{E_b}{RT_x}}$$

Do tejto rovnice si za predexponenciálne faktory dosadíme

$$A_i = k_i e^{\frac{E_i}{RT}} \quad \text{s hodnotami } k \text{ pre } T = 509,15 \text{ K}$$

$$k_a e^{\frac{E_a}{RT}} e^{-\frac{E_a}{RT_x}} = k_b e^{\frac{E_b}{RT}} e^{-\frac{E_b}{RT_x}}$$

Túto rovnicu si zlogaritmujeme a upravíme na výpočet T_x

$$\ln k_a + \frac{E_a}{RT} - \frac{E_a}{RT_x} = \ln k_b + \frac{E_b}{RT} - \frac{E_b}{RT_x}$$

$$\ln \frac{k_a}{k_b} = \frac{E_b}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_x} \right) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_x} \right) = \frac{E_b - E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_x} \right)$$

$$\frac{1}{T_x} = \frac{1}{T} - \frac{R}{E_b - E_a} \ln \frac{k_a}{k_b} = \frac{1}{509,15} - \frac{8,3145}{102560 - 50230} \ln \frac{2,79 \cdot 10^{-3}}{1,52 \cdot 10^{-4}}$$

$$1/T_x = 1,5017 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}, \quad \text{t. j. } T_x = 665,83 \text{ K}$$

Úloha 5

Na opis teplotnej závislosti rýchlosti pohybu mravcov použijeme Arrheniovu rovnicu v tvare $v = A e^{-E_A/RT}$ (v je rýchlosť v cm s^{-1}). Zo zadaných údajov pre dve teploty vypočítame jej parametre A a E_A a následne vypočítame hodnotu rýchlosti pre 35°C .

Vydeme z logaritmického tvaru $\ln v = \ln A - E_A/(RT)$. Odčítaním pre dve teploty dostaneme

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{odkiaľ}$$

$$E_A = R \ln \frac{v_2}{v_1} \left/ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right. = 8,3145 \cdot \ln \frac{2,60}{1,10} \left/ \left(\frac{1}{287,65} - \frac{1}{298,15} \right) \right. = 58\,418 \text{ J mol}^{-1}$$

Dosadením E_A do Arrheniovej rovnice pre jednu z teplôt dostaneme

$$A = v e^{E_A/RT} = 1,10 \cdot e^{58418/(8,3145 \cdot 287,65)} = 4,4596 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$$

Teplotná závislosť rýchlosti pohybu mravcov teda je

$$v = A e^{-E_A/RT} = 4,4596 \cdot 10^{10} e^{-58418/(8,3145 T)} = 4,4596 \cdot 10^{10} e^{-7026,04/T} \text{ cm s}^{-1}$$

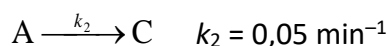
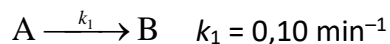
pre 35°C bude rýchlosť približne

$$v = A e^{-E_A/RT} = 4,4596 \cdot 10^{10} e^{-7026,04/308,15} = 5,59 \text{ cm s}^{-1}$$

Zložené reakcie

Úloha 1

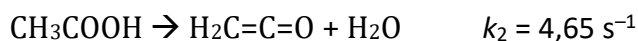
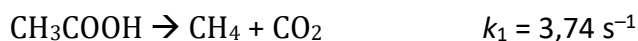
V nádobe s konštantným objemom pri stálej teplote sa látka A rozpadá na dva produkty B a C reakciami 1. poriadku s rýchlostnými konštantami k_1 , resp. k_2



Na začiatku je v sústave prítomná len látka A. Aký je pomer koncentrácií oboch produktov? Vypočítajte, kedy sa koncentrácia látky A vyrovná koncentrácii látky B a kedy sa vyrovná koncentrácii látky C.

Úloha 2

Rozklad kyseliny octovej prebieha v plynnej fáze pri 1189 K v dvoch paralelných reakciách prvého poriadku



Aký maximálny percentuálny výťažok keténu $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ sa dá získať z tejto reakcie (t. j. koľko percent z kyseliny sa rozloží na ketén)?

Úloha 3

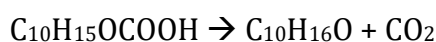
V uzavretej sústave izotermicko-izochoricky prebiehajú paralelné reakcie prvého poriadku



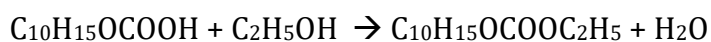
Zistite, v ktorom čase sa koncentrácia látky C rovná polovici koncentrácie látky A, keď sústava na začiatku obsahovala len látku A.

Úloha 4

Paralelne s tepelným rozkladom (1. poriadku) kyseliny d-kamforkarbónovej na gáfor



prebieha v roztoku absolútneho etanolu esterifikácia



Pretože ide o reakciu v nadbytku etanolu, aj táto reakcia je prvého poriadku.

Pri 100 °C z pôvodného množstva 0,10 mol kyseliny v 1 dm³ roztoku zreagovalo za 10 minút 0,020 mol a súčasne sa uvoľnilo 0,46 g CO₂. Zistite hodnoty rýchlostných konštánt oboch paralelných reakcií pri uvedenej teplote.

Úloha 5

Izotopy kyslíka s relatívnou atómovou hmotnosťou menšou než 16 vyžarujú β -žiarenie. Ak predpokladáme, že na začiatku máme ekvimolárnu zmes ¹⁴O a ¹⁵O, vypočítajte pomer nuklidov po 10 minútach. Polčasy rozpadov majú hodnoty $t_{1/2} = 71,0$ s pre ¹⁴O a $t_{1/2} = 124$ s pre ¹⁵O.

Úloha 6

Látka A sa reakciami 1. poriadku rozkladá na dva produkty B a C s rýchlostnými konštantami $k_1 = 0,05 \text{ min}^{-1}$ a $k_2 = 0,25 \text{ min}^{-1}$. Zistite, kedy sa vyrovnajú koncentrácie látok B a C, ak reakčná zmes na začiatku obsahovala látky A a B v pomere 2 : 1 (t. j. $c_{0A} = 2 c_{0B}$).

Riešenie úloh

Úloha 1

Keďže z jednej molekuly A vzniká jedna molekula B alebo jedna molekula C, celková koncentrácia všetkých zložiek ostáva konštantná.

Pretože $c_{0B} = c_{0C} = 0$, platí $c_{0A} = c_A + c_B + c_C$

Látka A ubúda oboma reakciami: $r_A = -\Delta c_A / \Delta t = k c_A = (k_1 + k_2) c_A$

Látka B pribúda prvou reakciou: $r_B = \Delta c_B / \Delta t = k_1 c_A$

Látka C pribúda druhou reakciou: $r_C = \Delta c_C / \Delta t = k_2 c_A$

Keďže $c_{0B} = c_{0C} = 0$, pomer koncentrácií produktov dostaneme z pomeru

$$r_B / r_C = \Delta c_B / \Delta c_C = c_B / c_C = k_1 / k_2$$

Koncentrácia látky A klesá s časom exponenciálne

$$c_A = c_{0A} e^{-kt}, \text{ kde } k = k_1 + k_2$$

Pre čas, keď $c_A = c_C$ z materiállovej bilancie dostaneme

$$\begin{aligned} c_{0A} = c_A + c_B + c_C &= c_A + c_B + (k_2 / k_1) c_B = c_A + c_A + (k_2 / k_1) c_A = \\ &= c_A (2 + k_2 / k_1) = c_{0A} e^{-kt} (2 + k_2 / k_1) \end{aligned}$$

$$1 = e^{-kt} (2 + k_2 / k_1)$$

$$e^{kt} = 2 + k_2 / k_1$$

po zlogaritmovaní tejto rovnice vypočítame čas

$$(k_1 + k_2) t = \ln (2 + k_2 / k_1)$$

$$t = \ln (2 + k_2 / k_1) / (k_1 + k_2)$$

$$t = \ln (2 + 0,05 / 0,1) / (0,1 + 0,05) = (\ln 2,5) / 0,15 = 6,11 \text{ min}$$

Analogicky vypočítame, kedy sa $c_A = c_C$

$$\begin{aligned} c_{0A} = c_A + c_B + c_C &= c_A + (k_1 / k_2) c_C + c_C = c_A + (k_1 / k_2) c_A + c_A = \\ &= c_A (2 + k_1 / k_2) = c_{0A} e^{-kt} (2 + k_1 / k_2) \end{aligned}$$

$$1 = e^{-kt} (2 + k_1 / k_2)$$

$$e^{kt} = 2 + k_1 / k_2$$

$$(k_1 + k_2) t = \ln (2 + k_1 / k_2)$$

$$t = \ln(2 + k_1/k_2) / (k_1 + k_2) t$$

$$t = \ln(2 + 0,1/0,05) / (0,1 + 0,05) = (\ln 4) / 0,15 = 9,242 \text{ min}$$

Úloha 2

Máme nasledovnú sústavu reakcií



Rýchlosti zmeny koncentrácie jednotlivých reakčných zložiek sú

$$r_A = -\Delta c_A / \Delta t = (k_1 + k_2) c_A$$

$$r_B = \Delta c_B / \Delta t = k_1 c_A$$

$$r_D = \Delta c_D / \Delta t = k_2 c_A$$

Vydelením tretej rovnice prvou dostaneme (pre $c_D = 0$ a $c_A \neq 0$)

$$r_D / r_A = -\Delta c_D / \Delta c_A = c_D / (c_{0A} - c_A) = k_2 / (k_1 + k_2)$$

Výtťažok keténu (v našej schéme látky D) teda bude

$$c_D / (c_{0A} - c_A) = k_2 / (k_1 + k_2) = 4,65 / (3,74 + 4,65) = 0,55423 = 55,4 \%$$

Úloha 3

Pre rýchlosti tvorby látok B a C platí

$$r_B = \Delta c_B / \Delta t = k_1 c_A$$

$$r_C = \Delta c_C / \Delta t = k_2 c_A$$

Keďže $c_B = c_C = 0$, $\Delta c_B = c_B$ a $\Delta c_C = c_C$ pomer koncentrácií produktov B a C bude

$$r_B / r_C = \Delta c_B / \Delta c_C = c_B / c_C = k_1 / k_2$$

Keďže z jednej molekuly látky A vzniká jedna molekula produktu (látky B alebo látky C), platí v celom priebehu

$$c_{0A} = c_A + c_B + c_C$$

Máme zistiť čas, kedy $c_C = c_A / 2$, takže materiálová bilancia prejde na tvar

$$\begin{aligned} c_{0A} &= c_A + c_B + c_C = c_A + (k_1/k_2)c_C + c_C = c_A + (k_1/k_2) c_A / 2 + c_A / 2 = \\ &= c_A [1 + k_1 / (2 k_2) + 0,5] \end{aligned}$$

po dosadení hodnôt rýchlostných konštánt dostaneme

$$c_{0A} = c_A [1 + 1,2 / (2,0,5) + 0,5] = 2,7 c_A$$

Koncentrácia látky A klesá s časom exponenciálne

$$c_A = c_{0A} e^{-kt}, \text{ kde } k = k_1 + k_2 = 1,7 \text{ min}^{-1} \text{ a teda}$$

$$c_{0A} = 2,7 c_A = 2,7 c_{0A} e^{-1,7 t}$$

Riešením tejto rovnice vypočítame čas

$$2,7 = c_{0A} e^{1,7 t}$$

$$\ln 2,7 = 1,7 t$$

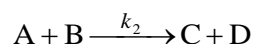
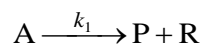
$$t = (\ln 2,7) / 1,7 = 0,584 \text{ min}$$

Koncentrácia látky C sa rovná polovici koncentrácie látky A po

$$0,584 \text{ min} = 35,4 \text{ s}$$

Úloha 4

Máme nasledovnú sústavu reakcií



Po desiatich minútach v sústave ubudlo 0,020 mólu kyseliny A (t. j. $\Delta n_A = - 0,02 \text{ mol}$) a teda zostalo z nej

$$n_A = n_{0A} + \Delta n_A = 0,10 - 0,02 = 0,08 \text{ mol}$$

Látka A ubúda dvoma reakciami prvého poriadku. Koncentrácia látky A klesá s časom exponenciálne $c_A = c_{0A} e^{-kt}$, kde $k = k_1 + k_2$, resp. (za predpokladu konštantného objemu sústavy)

$$\ln (n_{0A} / n_A) = (k_1 + k_2) t$$

Z tejto rovnice môžeme vypočítať súčet rýchlostných konštánt

$$(k_1 + k_2) = \ln (n_{0A} / n_A) / t = \ln (0,1/0,08)/10 = 0,022314 \text{ min}^{-1}$$

Po desiatich minútach bude v sústave 0,46 g CO₂, čo je

$$n(\text{CO}_2) = n_R = m/M = 0,46/44 = 0,0104545 \text{ mol}$$

Keďže na počiatku sústava obsahovala len kyselinu A, podiel látkových množstiev produktov prvej a druhej reakcie bude rovný podielu ich rýchlostných konštánt, t. j. napríklad

$$n_R / n_C = k_1 / k_2$$

Pritom $\Delta n_A = n_R + n_C$, čo nám umožní vypočítať podiel rýchlostných konštánt prvej a druhej reakcie

$$\begin{aligned} k_1 / k_2 = n_R / n_C = n_R / (\Delta n_A - n_R) &= 0,0104545 / (0,02 - 0,0104545) = \\ &= 1,0952381 \end{aligned}$$

Riešením dvoch rovníc

$$(k_1 + k_2) = 0,022314$$

$$k_1 / k_2 = 1,0952381$$

vypočítame hodnoty oboch rýchlostných konštánt

$$k_1 = 0,01166 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,01065 \text{ min}^{-1}$$

Úloha 5

Počet atómov nerozpadnutých v čase t je $N = N_0 e^{-kt}$

Rozpadové konštanty vypočítame z uvedených polčasov reakcií: $k = (\ln 2) / t_{1/2}$

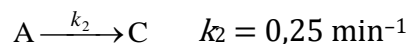
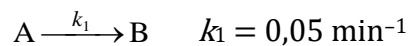
$$k_{14} = (\ln 2) / 71 = 9,76 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad k_{15} = (\ln 2) / 124 = 5,59 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Podiel atómov ^{14}O a ^{15}O po 10 minútach bude

$$\begin{aligned} N(^{14}\text{O}) / N(^{15}\text{O}) &= e^{-k_{14} t} / e^{-k_{15} t} = e^{-0,00976 \cdot 600} / e^{-0,00559 \cdot 600} = \\ &= 2,8626 \cdot 10^{-3} / 3,4944 \cdot 10^{-2} = 8,192 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

Úloha 6

V reakčnej sústave sa reaktant A rozkladá dvoma reakciami



Keďže z jednej molekuly A vzniká jedna molekula B alebo jedna molekula C, celková koncentrácia všetkých zložiek ostáva konštantná

$$c_{\text{OA}} + c_{\text{OB}} + c_{\text{OC}} = c_{\text{A}} + c_{\text{B}} + c_{\text{C}} \quad \text{pričom } c_{\text{OB}} = \frac{1}{2} c_{\text{OA}} \text{ a } c_{\text{OC}} = 0$$

Látka A ubúda oboma reakciami: $r_{\text{A}} = -\Delta c_{\text{A}} / \Delta t = k c_{\text{A}} = (k_1 + k_2) c_{\text{A}}$

Látka B pribúda prvou reakciou: $r_{\text{B}} = \Delta c_{\text{B}} / \Delta t = k_1 c_{\text{A}}$

Látka C pribúda druhou reakciou: $r_{\text{C}} = \Delta c_{\text{C}} / \Delta t = k_2 c_{\text{A}}$

Podiel reakčných rýchlostí sa rovná podielu rýchlostných konštánt

$$r_B / r_C = \Delta c_B / \Delta c_C = (c_B - c_{0B}) / (c_C - c_{0C}) = k_1 / k_2$$

odtiaľ si vyjadríme koncentráciu zložky C

$$c_C = (c_B - c_{0B}) k_2 / k_1$$

Hľadáme čas, kedy $c_B = c_C$, pričom vieme, že $c_{0B} = 1/2 c_{0A}$. Preto

$$c_C = (c_C - 1/2 c_{0A}) k_2 / k_1 \quad [\text{alebo} \quad c_B = (c_B - 1/2 c_{0A}) k_2 / k_1]$$

$$k_1 c_C = k_2 c_C - 1/2 c_{0A} k_2, \quad \text{resp.} \quad k_1 c_C - k_2 c_C = -1/2 c_{0A} k_2 \quad \text{odkiaľ}$$

$$c_C = 1/2 c_{0A} k_2 / (k_2 - k_1) = 0,5 \cdot 0,25 / (0,25 - 0,05) c_{0A} = 0,625 c_{0A} = c_B$$

Dosadením týchto údajov do materiálnej bilancie dostaneme

$$c_{0A} + 1/2 c_{0A} = 1,5 c_{0A} = c_A + c_B + c_C = c_A + 0,625 c_{0A} + 0,625 c_{0A} = c_A + 1,25 c_{0A}$$

Koncentrácia reaktanta A sa v danom okamihu teda rovná $c_A = 0,25 c_{0A}$.

Túto hodnotu si dosadíme do rýchlostnej rovnice pre reaktant

$$c_A = c_{0A} e^{-kt}, \quad \text{kde} \quad k = k_1 + k_2$$

$$c_A = c_{0A} e^{-kt} = 0,25 c_{0A}$$

Ak $e^{-kt} = 0,25$, tak $-kt = \ln 0,25$ a dostaneme

$$t = -\ln(0,25) / (k_1 + k_2) = -\ln(0,25) / 0,30 = 4,621 \text{ min}$$

Spektroskopia, Lambertov-Beerov zákon

Úloha 1

Veľmi často využívanou fyzikálnochemickou analytickou metódou je absorpčná spektroskopia. Pripomenieme si najdôležitejšie veličiny:

- a) Absorbancia roztoku s koncentráciou 40 mol m^{-3} meraná v kyvete s hrúbkou 10^{-2} m sa rovná 2. Vypočítajte hodnotu molárneho absorpčného koeficienta ε_λ a transmitanciu (priepustnosť) roztoku τ .
- b) V blízkej IČ oblasti spektra $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ existuje pás, ktorého vlnovek je $214\,400 \text{ m}^{-1}$. Aká je frekvencia a energia absorbovaného žiarenia? (Rýchlosť svetla vo vákuu má hodnotu $299\,792 \text{ km s}^{-1}$, Planckova konštanta $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$).

Úloha 2

Svetlo je úzky „výrez“ elektromagnetického vlnenia, ktorý sme schopní vnímať zrakom. Absorpciu svetla látkou opisuje Lambertov zákon, ktorý ukazuje, že intenzita svetla pri prechode látkou exponenciálne klesá. Exponentom v tomto vzťahu je absorbancia A , ktorá je podľa Beera pre roztoky farebných látok priamo úmerná nielen hrúbke vrstvy, ale aj koncentrácii tejto látky

$$\Phi = \Phi_0 \cdot 10^{-A} = \Phi_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda c l}$$

V tomto vzťahu sa podiel intenzity prejdeného a dopadajúceho svetla

$\Phi / \Phi_0 = \tau$ nazýva priepustnosť, transmitancia. Pre absorbanciu teda platí

$$A = \varepsilon_\lambda c l = -\log_{10} \tau$$

Rozhodujúcou veličinou v poslednom vzťahu je molárny absorpčný koeficient ε_λ . Koľko z dopadajúceho žiarenia látka pohltí, závisí od druhu látky a pre každú látku závisí aj od vlnovej dĺžky. Jednotlivé vlnové dĺžky svetla vnímame ako rozličné farby; líšia sa však najmä svojou energiou. V úlohách sa teda budeme zaoberať veličinami z Lambertovho-Beerovho zákona, ale tiež tým, prečo látka absorbuje iba žiarenie určitej vlnovej dĺžky, čo sa stane s pohltenými fotónmi, ako súvisí farba látky s vlnovou dĺžkou prislúchajúcou pohlteným fotónom, ako sa skladajú farby a pod.

1. Keď žiarenie s vlnovou dĺžkou 680 nm prechádza cez roztok absorbujúcej látky s koncentráciou $6,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ a hrúbkou $3,5 \text{ mm}$, tak jeho transmitancia je $65,5 \%$. Vypočítajte molárny absorpčný koeficient rozpustenej látky pri tejto vlnovej dĺžke a vyjadrite ho v $\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

2. Ak má absorpčný pás uvedenej látky maximum pri vlnovej dĺžke 680 nm (t. j. absorbuje červené svetlo), roztok bude mať farbu približne:
- a) červenú
 - b) modrozelenú
3. Energia pohlteneho fotónu sa v látke využije na vybudenie elektrónu zo základnej na najbližšiu excitovanú hladinu. Vypočítajte, aký je rozdiel energetických hladín elektrónov v látke, ktorá absorbuje žiarenie s vlnovou dĺžkou 680 nm? Výsledok uveďte v kJ mol^{-1} .

Úloha 3

1. Za predpokladu, že maximum molárneho absorpčného koeficienta molekuly obsahujúcej karbonylovú skupinu s koncentráciou $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ je $30 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pri 280 nm, vypočítajte hrúbku vzorky, ktorá spôsobí pokles intenzity žiarenia na polovicu pôvodnej hodnoty.
2. Ak vojdeme do tmavej komory a na jej bielu stenu zasvietime tromi lampami – modrou, zelenou a červenou (s rovnakou intenzitou svetla), stenu miestnosti budeme vidieť
- a) bielu
 - b) fialovú
 - c) čiernu

Úloha 4

1. Molárny absorpčný koeficient rozpustenej látky pri 540 nm je $286 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Keď svetlo s touto vlnovou dĺžkou prechádza cez kvetu hrubú 6,5 mm s roztokom tejto látky, absorbuje sa ho 46,5 %. Aká je koncentrácia látky v roztoku?
2. Pri farebnej tlači sa používa model subtraktívneho (odčítavacieho) skladania farieb, označovaný ako CMY. Základné farby pri tomto modeli sú azúrová (cyan), purpurová (magenta) a žltá (yellow). Viete, aké farby dostaneme prekrytím dvojíc základných farieb a akú prekrytím všetkých troch?

Azúrová s purpurovou dajú farbu.

Purpurová so žltou dajú farbu.

Žltá s azúrovou dajú farbu.

Azúrová s purpurovou a so žltou dajú farbu.

(Pre správnosť treba povedať, že farebné tlačiarne používajú systém CMYK so štvrtým tonerom alebo atramentom čiernym.)

Úloha 5

Kyveta s hrúbkou 2,0 mm bola naplnená roztokom benzénu v neabsorbujúcom rozpúšťadle. Koncentrácia benzénu bola $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$ a vlnová dĺžka žiarenia 256 nm (kde je aj maximum absorpcie). Vypočítajte molárny absorpčný koeficient benzénu pri tejto vlnovej dĺžke, keď transmitancia bola 48 %. Aká bude transmitancia pri tej istej vlnovej dĺžke v kyvete s hrúbkou 4,0 mm?

Úloha 6

Vypočítajte koncentráciu látkového množstva CuSO_4 v roztoku, ktorému sa v kolorimetri (pri použití červeného filtra) v kyvete s hrúbkou roztoku 2,9 cm namerala absorbanca $A = 0,27$. Molárny absorpčný koeficient CuSO_4 bol stanovený na $\epsilon = 3,68 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Koľko gramov modrej skalice bolo potrebných na prípravu 250 cm^3 tohto roztoku? Prečo sa pri meraní používa červený filter? ($M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{CuSO}_4) = 159,60 \text{ g mol}^{-1}$)

Úloha 7

V niekoľkých predchádzajúcich úlohách sme si spomínali doplnkové farby. Z toho, čo sme spomenuli, vyplýva, že rastliny vidíme preto zelené, že absorbujú v červenej oblasti viditeľného svetla. Ponúkajú sa takéto otázky: V ktorom skleníku by sa rastlinám darilo lepšie: v červenom alebo v zelenom? Akú farbu by mali rastliny v červenom skleníku?

Riešenie úloh

Úloha 1

a) Absorbancia $A = \varepsilon_{\lambda} c l \Rightarrow \varepsilon_{\lambda} = A / (c l) = 2 / (40 \cdot 0,01) = 5 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$

$$A = -\log \tau \Rightarrow \text{priepustnosť (transmitancia) } \tau = 10^{-A} = 10^{-2} = 0,01 = 1 \%$$

b) Frekvencia $\nu = c \tilde{\nu} = 299792 \cdot 10^3 \text{ m s}^{-1} \cdot 214400 \text{ m}^{-1} = 6,42754 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$

Energia žiarenia (prislúchajúca 1 fotónu)

$$E = h \nu = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 6,4275 \cdot 10^{13} = 4,2589 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Úloha 2

1. Máme vypočítať (v jednotkách $\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) molárny absorpčný koeficient rozpustenej látky s koncentráciou $6,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, ktorá pri vlnovej dĺžke 400 nm prepúšťa 65,5 % dopadajúceho žiarenia v kvete s hrúbkou 3,5 mm. Vyjdeme zo vzťahu pre absorbanciu

$$A = -\log \tau = \varepsilon_{\lambda} c l$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\lambda} &= -\log \tau / (c l) = -\log 0,655 / (6,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 3,5 \text{ mm}) = \\ &= 78,714376 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ mm}^{-1} = 78,714376 (10 \text{ cm})^3 \text{ mol}^{-1} (0,1 \text{ cm})^{-1} = \\ &= 78,714376 \cdot 10^3 \cdot 10 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} = 7,87 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

2. Ak látka absorbuje červené svetlo, jej roztok bude mať farbu približne

b) modro-zelenú

3. Rozdiel energetických hladín elektrónov v látke, ktorá absorbuje žiarenie sa musí rovnáť energii absorbovaného fotónu

$$\Delta E_e = h \nu = h c / \lambda = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 680 \cdot 10^{-9} = 2,923235 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Delta E = \Delta E_e N_A = 2,923235 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 17,6037 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1} = 176,04 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Úloha 3

1. Máme roztok látky, ktorej $\varepsilon_{\lambda} = 30 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ s koncentráciou $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$. Hrúbku vzorky, ktorá spôsobí pokles intenzity žiarenia na polovicu pôvodnej hodnoty vypočítame zo vzťahu pre absorbanciu

$$A = -\log \tau = \varepsilon_{\lambda} c l$$

$$l = -\log \tau / (c \varepsilon_{\lambda}) = -\log (0,5) / (1,00 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 30 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) = 0,010034 \text{ cm}$$

2. Červená (red), zelená (green) a modrá (blue) sú takzvané základné farby a ich súčtovým (aditívnym) skladaním možno dostať každú farbu viditeľného spektra. Tento model skladania svetla sa nazýva RGB model a na tomto princípe pracujú farebné obrazovky (displeje). Svetlá modrej, zelenej a červenej farby s rovnakou intenzitou svetla dajú spolu biele svetlo. Stenu teda budeme vidieť

a) bielu

Úloha 4

1. V roztoku látky sa absorbovalo 46,5 % dopadajúceho žiarenia. Táto hodnota sa niekedy označuje ako absorptancia α . Priepustnosť (transmitancia) $\tau = 1 - \alpha$. Koncentráciu roztoku vypočítame zo vzťahu pre absorbanciu $A = -\log \tau = \varepsilon_{\lambda} c l$

$$\begin{aligned} c &= -\log \tau / (\varepsilon_{\lambda} l) = -\log (1 - \alpha) / (\varepsilon_{\lambda} l) = \\ &= -\log (1 - 0,465) / (286 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 0,65 \text{ cm}) = 1,4612 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

2. Azúrová s purpurovou dajú modrú farbu.

Purpurová so žltou dajú červenú farbu.

Žltá s azúrovou dajú zelenú farbu.

Azúrová s purpurovou a so žltou dajú čiernu farbu.

Úloha 5

Pri výpočte použijeme vzťah pre absorbanciu $A = -\log \tau = \varepsilon_{\lambda} c l$

Molárny absorpčný koeficient benzénu pri 256 nm má hodnotu

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\lambda} &= -\log \tau / (c l) = -\log (0,48) / (0,010 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 2 \text{ mm}) = \\ &= 15,938 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ mm}^{-1} = 1,5938 \cdot 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} = \\ &= 1,5938 \cdot 10^2 \cdot (0,1 \text{ m})^3 \text{ mol}^{-1} (0,01 \text{ m})^{-1} = 15,938 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

V kvete s dvojnásobnou hrúbkou priepustnosť poklesne na menej ako polovicu:

$$\begin{aligned} \log \tau &= -\varepsilon_{\lambda} c l = -15,938 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ mm}^{-1} \cdot 0,010 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 4,0 \text{ mm} = -0,63752 \\ \tau &= 10^{-0,63752} = 0,23039 = 23,04 \% \end{aligned}$$

Úloha 6

Z Beerovho zákona $A = \varepsilon c l$ vypočítame koncentráciu CuSO_4 v danom roztoku

$$c = A / (\varepsilon l) = 0,27 / (3,68 \cdot 2,9) = 0,0253 \text{ mol dm}^{-3} = 25,3 \text{ mmol dm}^{-3}$$

Návažok modrej skalice dostaneme, keď si uvedomíme, že ide o $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$

$$m = n M = c V M = 25,3 \cdot 10^{-3} \cdot 0,250 \cdot (159,60 + 5 \cdot 18,02) = 1,579 \text{ g}$$

Farba roztoku modrej skalice vyplýva z toho, že z dopadajúceho bieleho svetla absorbuje v červenej oblasti: farba predmetu je vždy doplnkovou farbou k farbe žiarenia, ktoré predmet pohlcuje. Keď na roztok CuSO_4 (a tiež na vodu v porovnávacej kyvete) svietime cez červený filter, citlivosť kolorimetra sa zvýši, pretože odfiltrujeme svetlo, ktoré ani voda ani modrý roztok nepohlcujú.

Úloha 7

V zelenom skleníku na rastliny nedopadá svetlo, ktoré by vedeli zúžitkovať, preto by sa tam cítili ako potme (a nič by neabsorbovali, takže by sme ich videli zelené). V červenom skleníku na ne púšťame také svetlo, ktoré absorbujú (dokonca len také), takže by s tým mali byť spokojné.

Rastliny absorbujú doplnkovú farbu k svojej zelenej farbe, t. j. červenú a červený skleník absorbuje zelené svetlo: Takže v červenom skleníku by sme rastliny videli čierne.

Povrchové napätie

Úloha 1

1. Vysvetlite, prečo voda vystúpi v sklenej kapiláre vyššie, ako je okolitá hladina. Od čoho závisí veľkosť elevácie vody v kapiláre?
2. Prečo ortuť v sklenej kapiláre poklesne pod okolitú hladinu? Ako sa volá tento jav?
3. Pohľadajte v učebniciach (napr. podľa odporúčanej literatúry) metódy stanovenia povrchového napätia kvapalín.
4. Ako sa volajú látky znižujúce povrchové napätie vody? Kde sa používajú (vymenujte aspoň tri rôzne príklady)?
5. Pri stanovení povrchového napätia metódou váženia kvapiek vážilo dvadsať kvapiek vody dvakrát toľko ako dvadsať kvapiek vodného roztoku butanolu. Je butanol povrchovo aktívna látka? Aká je hodnota povrchového napätia roztoku butanolu, ak meranie prebiehalo pri teplote 23 °C? Závislosť povrchového napätia vody od teploty t (v °C) má tvar $\gamma(\text{H}_2\text{O}) = (75,872 - 0,154 t - 0,00022 t^2) \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$.

Úloha 2

Ak voda v kapiláre s polomerom 0,2 mm vystúpi pri 15 °C do výšky 7,5 cm nad okolitú hladinu, odhadnite, aký musí byť polomer kapilár stromu, aby sa voda týmto mechanizmom dostala až do listov v korune stromu vo výške 15 m.

Úloha 3

1. Ak sa do kvapky vody na skle prikvapne roztok saponátu, kvapka sa:
 - a) roztečie,
 - b) nezmení,
 - c) zmrští.
2. Z čistej vody sa nedá vyfúknuť bublinka, pretože jej povrchové napätie:
 - a) je príliš malé,
 - b) je príliš veľké,
 - c) dá sa to.
3. V sklenej kapiláre vystúpila voda 62,4 mm nad okolitú hladinu. Aká bude kapilárna depresia ortuti v tejto kapiláre? Povrchové napätia majú pre 20 °C hodnoty $\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 72,75 \text{ mN m}^{-1}$, $\gamma(\text{Hg}) = 471,6 \text{ mN m}^{-1}$, ich hustoty sú $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 998,23 \text{ kg m}^{-3}$, $\rho(\text{Hg}) = 13546 \text{ kg m}^{-3}$. Aký je polomer tejto kapiláry?

Úloha 4

1. Výška hladiny kvapaliny v kapiláre nad okolitou hladinou závisí:
 - a) od vnútorného polomeru kapiláry,
 - b) od povrchového napätia kvapaliny,
 - c) od hustoty kvapaliny,
 - d) od teploty,
 - e) od charakteru povrchu tuhej látky (hydrofilný/hydrofóbny) a kvapaliny (polárna/nepolárna) – t. j. od zmáčavosti.
2. Povrchové napätie etanolu sa pri 25 °C meralo metódou pretlačania bubliniek kapilárou, ktorej polomer bol stanovený (meraním s vodou) na 0,22 mm. Vzduch začal z kapiláry ponorenej 20 mm v etanole prebublávať, keď rozdiel hladín v kvapalinovom manometri naplnenom vodou dosiahol 37 mm. Pyknometricky sa stanovila hustota etanolu na 800 kg m^{-3} . Hustota vody v manometri bola 997 kg m^{-3} . Aká je hodnota nameraného povrchového napätia etanolu?
3. Tenzidy majú štruktúru pozostávajúcu z polárnej a nepolárnej časti. Po pridaní do vody sa tenzid umiestni do povrchovej vrstvy vody, pričom polárnou „hlavou“:
 - a) je tenzid „ponorený“ (rozpustený) vo vode,
 - b) tenzid „trčí“ z vody von.
4. Prečo butanol na rozdiel od nižších alkoholov (metanol – propanol) už je povrchovo aktívny?

Úloha 5

Všetky látky sú súborom obrovského množstva častíc. V akom skupenskom stave daná látka bude, závisí od toho, aké sily pôsobia medzi jednotlivými časticami. Tuhé látky majú častice viazané najpevnejšie, a to až do pravidelnej kryštálovej štruktúry. Na druhej strane častice plynov sa navzájom takmer „necítia“. Molekuly kvapalín sa síce môžu pohybovať, ale na rozdiel od plynov sa svojich susedov nevedia len tak ľahko zbaviť.

1. Na úvod si uvedieme niektoré vlastnosti vzorky tuhej síry:
 - i) krehká kryštalická tuhá látka,
 - ii) teplota topenia je 113 °C,
 - iii) hustota je $2,1 \text{ g cm}^{-3}$,
 - iv) reaguje s kyslíkom na oxid siričitý.

Ktorá z týchto vlastností bude rovnaká pre jeden jediný atóm síry získaný z danej vzorky?

- a) Len i) a ii) .
- b) Len iii) a iv) .
- c) Len iv) .
- d) Všetky uvedené vlastnosti budú rovnaké.
- e) Žiadna z uvedených vlastností nebude rovnaká.

Kvapalina síce má tvar nádoby, v ktorej sa nachádza, nezaberá však celý jej objem. Kvapalina má svoj vlastný objem – a ak je tento objem menší ako objem nádoby, kvapalina končí hladinou. Molekuly kvapaliny na seba pôsobia príťažlivými silami zo všetkých strán, preto molekuly v blízkosti hladiny sú vťahované dovnútra. Sú vťahované tak silno, že ďalší vonkajší tlak objem kvapaliny takmer nezmení – kvapaliny sú takmer nestlačiteľné. Kvapaliny sa preto „snažia“ mať čo najmenší povrch. Na zväčšenie povrchu treba kvapaline dodať energiu.

2. Videli ste už piť kozmonautov vo vesmírnej stanici? Doplníte chýbajúce slovo:

Kvapalina v bežnom stave nadobúda vždy tvar _____, pretože _____ je teleso, ktoré má pri danom objeme najmenší povrch.

Povrchové napätie vody závisí od teploty (t v °C) podľa vzťahu

$$\gamma(\text{H}_2\text{O}) = (75,872 - 0,154 t - 0,00022 t^2) \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}.$$

3. Aká je hodnota povrchového napätia vody pri teplote 25 °C?

Povrchová energia je definovaná, ako energia, ktorú treba dodať kvapaline na zväčšenie jej povrchu o 1 m².

4. Aká je hodnota povrchovej energie vody pri teplote 25 °C?

Jednotkou povrchového napätia v starej sústave jednotiek cgs (opierajúcich sa o centimeter, gram a sekundu) je g s⁻².

5. Akú hodnotu má v týchto jednotkách povrchové napätie vody?

Ak do nádoby s vodou ponoríme sklenenú kapiláru, voda v nej vystúpi vyššie.

6. Do akej výšky vystúpi pri teplote 25 °C voda v kapilárnej rúrke s vnútorným polomerom 1 mm? Hustota vody je 997,07 kg m⁻³.

Úloha 6

Na prvý pohľad by sa mohlo zdať, že pooraná pôda vyschne skôr, ale v skutočnosti je to naopak – orbou sa prerušia kapiláry vytvorené v pôde. Predpokladajme, že kapilárne zvýšenie hladiny vody zo spodných vrstiev pôdy dosahuje 100 cm. Vypočítajte polomer kapilár v pôde, za predpokladu, že nie sú prerušené. Pri 15 °C je povrchové napätie vody 0,0735 N m⁻¹ a jej hustota je 999,13 kg m⁻³.

Úloha 7

Ak do nádoby s vodou ponoríme sklenenú kapiláru, voda v nej vystúpi vyššie. Ak ponoríme sklenenú kapiláru do ortuti alebo do vody ponoríme teflónovú kapiláru, kvapalina v kapiláre poklesne (oproti okolitej hladine).

1. Od čoho závisí, ktorým smerom „sa pohne“ hladina kvapaliny v kapiláre?

Voda v kapiláre s polomerom 0,2 mm vystúpila pri 20 °C do výšky 7,5 cm nad okolitú hladinu.

2. Ako sa zmení výsledok pokusu, ak použijeme kapiláru s dvojnásobným priemerom?
3. Ako by sa zmenil výsledok pokusu s pôvodnou kapilárou, keby pokus vykonali na Mesiaci, kde je gravitačné zrýchlenie asi 6-krát menšie ako na Zemi?

Štvorcový rámček s jednou pohyblivou stranou sme ponorili do mydlovej vody. Na rámček sme zavesili maličké závažie, ktoré kompenzuje snahu blanky zmenšiť svoj povrch.

4. Aké je povrchové napätie mydlovej vody, ak hmotnosť závažia, aj so spodnou stranou rámčeka dlhou 5 cm, je 0,40 g? Pre jednoduchosť rátajte s $g = 10 \text{ m s}^{-2}$.

Mydlová voda má povrchové napätie určite menšie ako čistá voda. Ak Vám nevyšla menšia hodnota, viete, kde ste sa pomýlili?

Riešenie úloh

Úloha 1

1. Voda zmáča steny sklenej kapiláry a „sila povrchového napätia“ ($2 \pi r \gamma$) ju „vytiahne“ do kapiláry, a to tým vyššie, čím väčšie je povrchové napätie a čím menší je polomer kapiláry (pretože kapilárny tlak je $p = F/S = 2 \pi r \gamma / (\pi r^2) = 2 \gamma / r$).
2. Ortuť má veľmi vysokú hodnotu povrchového napätia – až dvadsaťkrát väčšiu než väčšina kvapalín (okrem vody). Ortuť sklo nezmača (prevládajú v nej kohézne sily oproti adhéznym silám voči sklu) a v sklenej kapiláre je vtlačená pod okolitú hladinu. Tento jav sa volá kapilárna depresia.
3. Na stanovenie povrchového napätia kvapalín sa využíva metóda váženia kvapiek alebo metóda pretláčania bubliniek.
4. Látky znižujúce povrchové napätie vody sa označujú ako povrchovo-aktívne látky alebo tenzidy. Využívajú sa ako zložky čistiacich a pracích prostriedkov (mydlá, saponáty, detergenty) alebo ako emulgátory v potravinárstve.
5. Podstatou stanovenia povrchového napätia metódou váženia kvapiek kvapkajúcich z hrubostennej kapiláry je, že hmotnosť kvapiek je úmerná veľkosti povrchového napätia kvapaliny. Pri paralelnom vážení kvapiek kvapaliny (1) so známym povrchovým napätím potom dostaneme vzťah pre výpočet povrchového napätia kvapaliny (2)

$$\gamma_2 = \gamma_1 m_2 / m_1$$

Povrchové napätie vody vypočítame z jeho teplotnej závislosti

$$\gamma(\text{H}_2\text{O}) = (75,872 - 0,154 \cdot 23 - 0,00022 \cdot 23^2) \cdot 10^{-3} = 72,214 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$$

$$\gamma_2 = \gamma(\text{H}_2\text{O}) m_2 / m(\text{H}_2\text{O}) = 72,214 \cdot 10^{-3} / 2 = 36,107 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$$

Butanol je povrchovo-aktívnou látkou, pretože už v nízkych koncentráciách výrazne znižuje povrchové napätie vody.

Úloha 2

Povrchové napätie kvapaliny súvisí s kapilárnou eleváciou vzťahom

$$\gamma = h \rho g r / 2$$

Porovnaním pre sklenú kapiláru a cievy stromu dostaneme

$$\gamma = h_1 \rho g r_1 / 2 = h_2 \rho g r_2 / 2 \quad \text{t. j.}$$

$$h_1 r_1 = h_2 r_2$$

odkiaľ dostaneme

$$r_2 = h_1 r_1 / h_2 = 7,5 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-4} / 15 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Úloha 3

1. Ak sa do kvapky vody na skle prikvapne roztok saponátu, kvapka
 - a) sa roztečie
2. Bublinka sa nedá vyfúknuť z čistej vody, pretože jej povrchové napätie je
 - b) príliš veľké
3. Vzťah $p = 2 \gamma / r = h \rho g$ platí ako pre kapilárnu eleváciu, tak aj depresiu. Do vody aj do ortuti vložíme tú istú kapiláru s polomerom

$$r = 2 \gamma_1 / (h_1 \rho_1 g) = 2 \gamma_2 / (h_2 \rho_2 g) \quad (\text{index 1 je pre vodu, 2 pre ortuť})$$

a z tohto vzťahu vypočítame h_2

$$h_2 = (\gamma_2 / \gamma_1) h_1 (\rho_1 / \rho_2) = (471,6 / 72,75) \cdot 62,4 \cdot (998,23 / 13546) = 29,8 \text{ mm}$$

Polomer použitej kapiláry je

$$r = 2 \gamma_1 / (h_1 \rho_1 g) = 2 \cdot 0,07275 / (0,0624 \cdot 998,23 \cdot 9,81) = 0,238 \text{ mm}$$

$$r = 2 \gamma_2 / (h_2 \rho_2 g) = 2 \cdot 0,4716 / (0,0298 \cdot 13546 \cdot 9,81) = 0,238 \text{ mm}$$

Úloha 4

1. Výška hladiny kvapaliny v kapiláre nad okolitou hladinou závisí
 - a) od vnútorného polomeru kapiláry
 - b) od povrchového napätia kvapaliny
 - c) od hustoty kvapaliny
 - d) od teploty
 - e) od charakteru povrchu tuhej látky (hydrofilný/hydrofóbny) a kvapaliny (polárna/nepolárna) – t. j. od zmáčavosti
2. $p = h(\text{H}_2\text{O}) \rho(\text{H}_2\text{O}) g = 2 \gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) / r + h(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) g$
 $\gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = [h(\text{H}_2\text{O}) \rho(\text{H}_2\text{O}) - h(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})] r g / 2$
 $\gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = [0,037 \cdot 997 - 0,020 \cdot 800] \cdot 0,22 \text{ g} / 2 = 22,54 \text{ mN m}^{-1}$
3. Tenzidy majú štruktúru pozostávajúcu z polárnej a nepolárnej časti. Po pridaní do vody sa tenzid umiestni do povrchovej vrstvy vody, pričom polárnou „hlavou“
 - a) je tenzid „ponorený“ (rozpustený) vo vode.
4. Butanol na rozdiel od nižších alkoholov má dlhší nepolárny reťazec, ktorý je z vody vytláčaný na povrch, kde znižuje povrchové napätie (keďže ho má oveľa menšie ako voda).

Úloha 5

1. Vlastnosti síry, že síra je

- i) krehká kryštalická tuhá látka,
- ii) teplota topenia je 113 °C,
- iii) hustota je 2,1 g cm⁻³

sú vlastnosťami veľkého súboru častíc, usporiadaných do kryštalovej štruktúry. Aj jediný atóm síry bude mať rovnaké chemické vlastnosti, ako veľký kus síry. Správna odpoveď teda je

c) len iv) reaguje s kyslíkom na oxid siričitý.

2. Kvapalina v bezzváhovom stave nadobúda vždy tvar gule, pretože guľa je teleso, ktoré má pri danom objeme najmenší povrch.

3. Povrchové napätie vody pri teplote 25 °C má hodnotu

$$\begin{aligned}\gamma(\text{H}_2\text{O}) &= (75,872 - 0,154 t - 0,00022 t^2) \cdot 10^{-3} = \\ &= (75,872 - 0,154 \cdot 25 - 0,00022 \cdot 25^2) \cdot 10^{-3} = 71,78845 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}\end{aligned}$$

4. Povrchová energia má rovnakú hodnotu, ako povrchové napätie, pretože má rovnaký rozmer

$$1 \text{ J m}^{-2} = 1 \text{ N m}^{-1}. \text{ Takže } \sigma = 71,8845 \cdot 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$$

5. $1 \text{ N m}^{-1} = 1 \text{ kg m s}^{-2} \text{ m}^{-1} = 1 \text{ kg s}^{-2} = 1000 \text{ g s}^{-2} = 1 \cdot 10^3 \text{ g s}^{-2}$

$$71,8845 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1} = 71,8845 \text{ g s}^{-2}$$

6. V sklenej kapiláre voda vystúpi vyššie. Smerom hore ju na ploche πr^2 „ťahá“ sila $2 \pi r \gamma$.

Znížený tlak pod zakrivenou hladinou (ktorý dostaneme z podielu sily a plochy) je „vyvážený“ tlakom stĺpca kvapaliny

$$2 \gamma / r = h \rho g$$

Voda v kapilárnej rúrke s vnútorným polomerom 1 mm do vystúpi pri teplote 25 °C do výšky

$$h = 2 \gamma / (r \rho g) = 2 \cdot 0,07188 / (1 \cdot 10^{-3} \cdot 997,07 \cdot 9,81) = 14,7 \text{ mm}$$

Úloha 6

Pri dokonalom zmáčaní stien kapiláry platí rovnica (odvodená v predchádzajúcej úlohe)

$$2 \gamma / r = h \rho g$$

Polomer kapilár v pôde bude

$$r = 2 \gamma / (h \rho g) = 2 \cdot 73,5 \cdot 10^{-3} / (1 \cdot 999,13 \cdot 9,81) = 14,998 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 0,015 \text{ mm}$$

Úloha 7

1. Ak kvapalina zmáča povrch tuhej látky, potom uhol, ktorý zvierajú kvapalina s tuhou látkou, je ostrý a v kapiláre sa tak vytvorí dutý meniskus. Tlak pod dutým povrchom je však nižší ako pod rovným povrchom, a preto kvapalina v takejto kapiláre vystúpi vyššie. Pod vypuklým povrchom je tlak vyšší, preto kvapalina nezmáčajúca steny v kapiláre poklesne.

Polárne kvapaliny zmáčajú povrchy polárnych materiálov. Keďže medzi polárne kvapaliny patrí voda, tieto povrchy voláme hydrofilné. Hydrofóbne povrchy nepolárnych materiálov voda nezmáča. Ortuť nezmáča sklo najmä preto, že ortuť má veľmi vysoké povrchové napätie.

2. Ak použijeme kapiláru s dvojnásobným priemerom (t. j. aj s dvojnásobným polomerom), vzťah $2 \gamma / r = h \rho g$ si rozpíšeme pre dva polomery (a dve výšky) a dostaneme

$$h_1 = 2 \gamma / (r_1 \rho g)$$

$$h_2 = 2 \gamma / (r_2 \rho g) = h_1 r_1 / r_2 = h_1 r_1 / (2 r_1) = \frac{1}{2} h_1 = 7,5 / 2 = 3,75 \text{ cm}$$

3. Vo vzťahu $2 \gamma / r = h \rho g$ máme teraz dve tiažové zrýchlenia

$$h_1 = 2 \gamma / (r \rho g_1)$$

$$h_2 = 2 \gamma / (r \rho g_2) = h_1 g_1 / g_2 = h_1 6 g_2 / g_2 = 6 h_1 = 6 \cdot 7,5 = 45 \text{ cm}$$

4. Pohyblivú stranu rámčeka ťahá hore povrchové napätie, pôsobiace v dĺžke $2l$. (l je dĺžka pohyblivej strany rámčeka). Táto sila je v rovnováhe s tiažovou silou mg rámčeka so závažím $2 \gamma l = mg$

$$\gamma = mg / (2l) = 0,0004 \cdot 10 / 2 \cdot 0,05 = 0,040 \text{ N/m}$$

Pri výpočte si treba uvedomiť, že blana má povrch z oboch strán (preto je dĺžka $2l$).

Odporúčaná literatúra

1. LISÝ, J. M., VALKO, L. *Príklady a úlohy z fyzikálnej chémie*, Alfa/SNTL Bratislava 1979.
2. BISKUPIČ, S., KOVAŘÍK, P., LISÝ, J. M., VALKO, L. *Príklady a úlohy z fyzikálnej chémie I a II*. STU Bratislava 1996.
3. REGULI, J. *Fyzikálna chémia pre bakalárske štúdium*. Trnava : TYPI Universitatis Tyrnaviensis, 2015. 278 str. ISBN 978-80-8082-868-4.
4. KELLŐ, V., TKÁČ, A. *Fyzikálna chémia*. Alfa/SNTL Bratislava 1967 – 1976 (3 vydania).
5. ATKINS P. W. *Fyzikálna chémia*. Oxford/STU Bratislava 1999 (1. a 3. časť).
6. BISKUPIČ, S., KELLŐ, V., STAŠKO, A., VAVRA, J. *Fyzikálna chémia 1 a 2*. Alfa Bratislava 1991.
7. Učebné texty z fyzikálnej chémie a príklady z fyzikálnej chémie na <http://ufch.vscht.cz/studium/literatura> alebo na www.vscht.cz/eso.

Ján Reguli

**RIEŠENÉ ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE
PRE KATEGÓRIU A CHEMICKEJ OLYMPIÁDY**

Vydala Pedagogická fakulta Trnavskej univerzity v Trnave
v roku 2014 vo vydavateľstve Typi Universitatis Tyrnaviensis, spoločnom pracovisku
Trnavskej univerzity v Trnave a Vedy, vydavateľstva SAV, ako 149. publikáciu.

ISBN 978-80-8082-782-3