

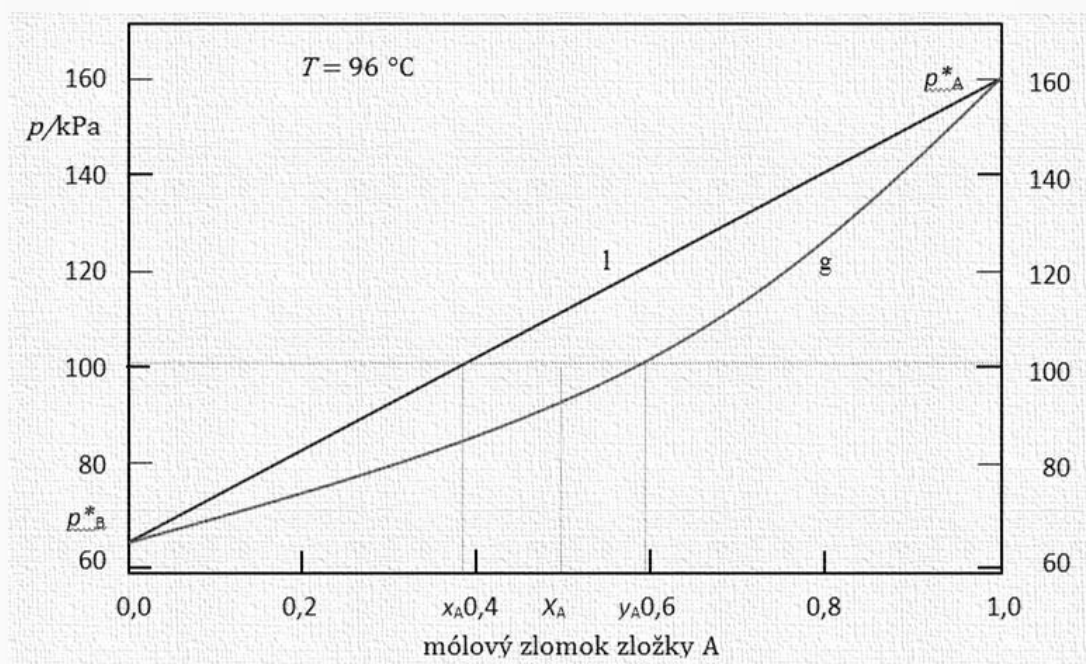
TRNAVSKÁ UNIVERZITA V TRNAVE

PEDAGOGICKÁ FAKULTA



## ZBIERKA RIEŠENÝCH ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Ján Reguli



Trnava 2020

## Recenzenti

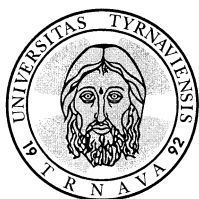
doc. Ing. Mária Linkešová, CSc.

doc. Ing. Erik Klein, PhD.

**TRNAVSKÁ UNIVERZITA V TRNAVE  
PEDAGOGICKÁ FAKULTA**

**ZBIERKA RIEŠENÝCH ÚLOH  
Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE**

**Ján Reguli**



**Trnava 2020**

*Zbierka riešených úloh z fyzikálnej chémie* je pripravená ako vysokoškolská učebnica na výpočtové semináre z fyzikálnej chémie. Jej kapitoly sú očíslované približne v súlade s učebnicou *Fyzikálna chémia pre bakalárske štúdium*. Publikácia ponúka v každej kapitole osobitne zadania úloh a ich podrobné autorské riešenia. Základom zbierky sú úlohy z fyzikálnej chémie pre kategóriu A Chemickej olympiády (CHO) z dvadsiatich piatich ročníkov (1994 – 2020) 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. Adresátmi zbierky sú teda vysokoškolskí študenti a stredoškolskí riešitelia úloh CHO a ich učitelia. Kvôli stredoškolákom sa pri riešení úloh používajú len integrované formy príslušných matematických vzťahov (nepoužívajú sa derivácie a integrály), náročnosť úloh ale je na úrovni základných vysokoškolských kurzov fyzikálnej chémie.

© Ján Reguli, 2020

ISBN: 978-80-568-0335-6

EAN: 9788056803356

## Predhovor

Predkladaná *Zbierka riešených úloh z fyzikálnej chémie* je určená najmä pre vysokoškolských študentov predmetu fyzikálna chémia v bakalárskych študijných programoch.

Zbierka nadväzuje na *Riešené úlohy z fyzikálnej chémie pre kategóriu A Chemickej olympiády*, vydané v roku 2014. Obsahuje teda najmä úlohy CHO a ich riešenia za posledných dvadsaťpäť rokov. Samotné riešenia síce nepoužívajú derivácie a integrály, ale ich náročnosť je na úrovni základných vysokoškolských kurzov fyzikálnej chémie.

Kapitoly tejto zbierky sú očíslované približne v súlade s učebnicou *Fyzikálna chémia pre bakalárske štúdium*, aby bolo možné zbierku používať aj na vysokoškolských seminároch venovaných riešeniu výpočtových úloh. V niektorých kapitolách boli preto doplnené aj úlohy, ktoré sa v rámci CHO nevyskytujú. V každej kapitole sú uvedené najprv zadania úloh a potom ich autorské riešenia (pričom v mnohých z nich sa iste dá prísť ku správne výsledku aj iným postupom).

Verím, že predkladaná zbierka úloh ukáže, že fyzikálna chémia nemá prečo byť postrachom študentov. Úvodná kapitola sa preto venuje predstaveniu základných matematických operácií, ktoré potrebujú poznať riešitelia úloh z fyzikálnej chémie.

Popri výpočtových úlohách sú niektoré tematické okruhy spracované aj vo forme testov s otázkami zameranými najmä na preverenie správneho chápania študovanej problematiky.

Ďakujem za prečítanie, podnetné pripomienky a opravy textu obom recenzentom.

Všetkým čitateľom prajem pohodu pri riešení úloh a stredoškolským študentom zapojeným do CHO v kategórii A čo najlepšie výsledky vo všetkých kolách a najmä pri reprezentácii Slovenska na Medzinárodnej chemickej olympiáde.

## OBSAH

Predhovor .....	5
1 Úvod .....	7
1.1 Niektoré matematické operácie potrebné pre riešiteľov úloh z fyzikálnej chémie .....	7
1.2 Výpočet zloženia viaczložkových sústav .....	11
1.3 Fyzikálne veličiny a jednotky .....	17
2 Plyny a kvapaliny .....	22
2.1 Ideálny plyn .....	22
2.2 Ideálny plyn – testy .....	47
2.3 Reálny plyn .....	53
2.4 Povrchové napätie kvapalín .....	56
2.5 Spektroskopia, Lambertov-Beerov zákon.....	64
3 Chemická termodynamika.....	68
3.1 Termodynamika sústav ideálneho plynu .....	68
3.2 Termodynamika sústav ideálneho plynu – testy.....	110
3.3 Kalorimetria a termochémia. Entropia a tepelný stroj.....	114
3.4 Fázové rovnováhy v čistej látke .....	131
3.5 Fázové rovnováhy v roztoku.....	161
3.6 Fázové rovnováhy – testy.....	180
3.7 Fázové rovnováhy – nemišateľné kvapaliny, rozdeľovací koeficient .....	183
3.8 Koligatívne vlastnosti.....	189
3.9 Koligatívne vlastnosti – testy.....	205
3.10 Chemická rovnováha .....	213
3.11 Chemická rovnováha – testy .....	267
4 Elektrochémia.....	276
4.1 Chemická rovnováha v roztokoch elektrolytov .....	276
4.2 Elektrolýza .....	296
4.3 Elektrochémia – galvanické články.....	300
4.4 Elektrochémia – testy .....	325
5 Chemická kinetika .....	339
5.1 Reakcie prvého poriadku.....	339
5.2 Reakcie druhého poriadku .....	366
5.3 Stanovenie poriadku chemickej reakcie .....	370
5.4 Štúdium mechanizmov chemických reakcií.....	382
5.5 Vplyv teploty na rýchlosť chemickej reakcie .....	403
5.6 Zložené reakcie.....	410
5.7 Chemická kinetika – testy.....	422
6 Literatúra .....	427

# 1 Úvod

## 1.1 Niektoré matematické operácie potrebné pre riešiteľov úloh z fyzikálnej chémie

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 absorbanciu, 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, Clausiusova-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 stretne 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 (*logarithmus 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.

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

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).

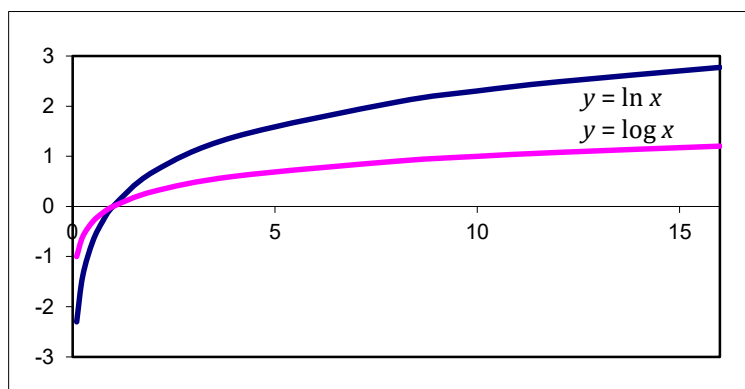
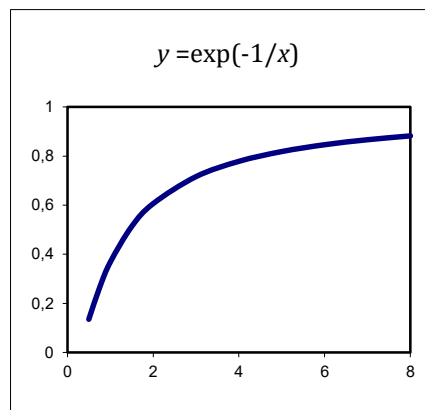
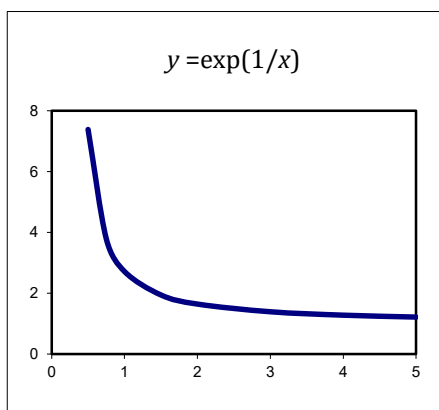
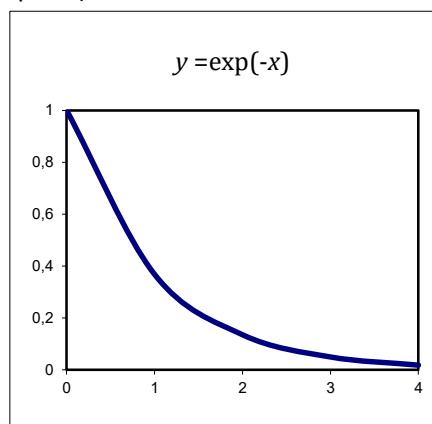
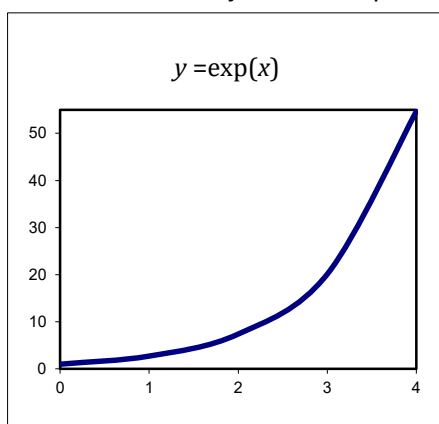
Prepočet dekadického a prirodzeného logaritmu vyplýva zo všeobecného vzťahu, ktorý platí medzi dvoma logaritmi rôznych základov:

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

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

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).



## 1.2 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 1.2.1

Vypočítajte koncentráciu látkového množstva  $c_B$ , molalitu  $b_B$  a hmotnostnú koncentráciu  $\rho_B$  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 1.2.2

Hustota jednomolálneho vodného roztoku  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pri teplote 25 °C je  $1,012644 \text{ g cm}^{-3}$ . Vypočítajte hodnotu mólového zlomku, hmotnostného zlomku, koncentrácie látkového množstva a hmotnostnej koncentrácie  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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 1.2.3

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 ( $\rho_B$ ) 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 1.2.4

Hustota jednomolálneho vodného roztoku  $\text{CuSO}_4$  pri teplote 25 °C je  $1,15059 \text{ g cm}^{-3}$ . Koľko  $\text{cm}^3$  čistej vody treba pridať k 1 kg uvedeného roztoku, keď molalita  $\text{CuSO}_4$  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 1.2.5

Závislosť hustoty vodného roztoku KOH od molality KOH ( $b_B$  vyjadrenej v  $\text{mol kg}^{-1}$ ) 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 ( $\rho_B$ ) KOH, koncentráciu látkového množstva ( $c_A$ ) a koncentráciu hmotnosti ( $\rho_A$ ) 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 1.2.6

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

### Úloha 1.2.7

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 H<sub>2</sub>O 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<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup>,  $M(\text{NaBr}) = 102,90$  g mol<sup>-1</sup>.

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 1.2.1

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 1.2.2

(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 1.2.3

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

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 1.2.4

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  $\text{CuSO}_4$  je 1 mól, t. j. 159,61 g  $\text{CuSO}_4$  a 1000 g vody. Spolu je tam teda 1159,61 g roztoku. Z neho máme zobrať iba 1 kg. V 1 kg roztoku bude

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

Molalita  $\text{CuSO}_4$  sa má znížiť na  $0,6 \text{ mol kg}^{-1}$ , pričom v roztoku musí zostať 137,6411 g  $\text{CuSO}_4$  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 priliat'  $1437,2648 - 862,3589 = 574,9059 \text{ g}$  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  $\text{CuSO}_4$ .)

#### Úloha 1.2.5

Hustota roztoku je

$$\rho = 0,9970 + 0,0526 b_B + 0,0047 b_B^{3/2} = 0,9970 + 0,0526 \cdot 2,5 + 0,0047 \cdot (2,5)^{3/2} =$$

$$= 1,14708 \text{ g cm}^{-3} = 1147,08 \text{ g dm}^{-3} = 1,14708 \text{ kg dm}^{-3}$$

Koncentrácia látkového množstva KOH v roztoku je

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

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:

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

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 1.2.6

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

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 1.2.7

Objem roztoku je

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

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 :

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

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  $V_A^* = 1002,9 \text{ ml}$  (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. :

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



## 1.3 Fyzikálne veličiny a jednotky

### Úloha 1.3.1

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  $1 \text{ m}^2$  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  $1 \text{ cm}^2$ ). Američania ešte stále merajú hmotnosť na libry a dĺžku na palce a preto ich jednotkou tlaku je aj 1 psi =  $1 \text{ lb in}^{-2}$  (libra na štvorcový palec). Vyjadrite 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 ortuti  $13,60 \text{ kg dm}^{-3}$ , hustotu vody  $1 \text{ kg dm}^{-3}$ , 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 1.3.2

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 1.3.3

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

### Úloha 1.3.4

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 extenzitne vyjadriť pomocou
  - a) koncentrácie látkového množstva
  - b) molality
  - c) látkového množstva jednotlivých zložiek
  - d) počtu gramov jednotlivých zložiek
  - e) mólových pomerov

2. Medzi intenzitné veličiny opisujúce zloženie patria
- molalita
  - koncentrácia látkového množstva
  - hmotnostné percento
  - mólový zlomok
3. Z rôznych vyjadrení zloženia, ktoré sú ďalej uvedené, označte tie, ktoré sú intenzitné a nezávislé od teploty:
- molalita
  - koncentrácia látkového množstva
  - hmotnostná koncentrácia
  - objemové percento látky v kvapalnom roztoku
  - objemové percento látky v zriedenej plynnej zmesi
  - hmotnostný zlomok
  - mólový zlomok
  - 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
- hmotnostnú koncentráciu
  - koncentrácia látkového množstva
  - molalitu
  - 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
- a) je intenzitnou veličinou
  - b) nezávisí od oxidačného čísla látky, resp. iónu
  - c) nezávisí od teploty
  - d) je všeobecnejším vyjadrením zloženia, než koncentrácia látkového množstva

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
  - b) hmotnostná koncentrácia
  - c) molalita
  - d) mólový zlomok
  - e) objemový zlomok
- rozpustenej látky (zložky B)

## Riešenie úloh

### Úloha 1.3.1

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

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:

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

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

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

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

### Úloha 1.3.2

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

### Úloha 1.3.3

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

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

### Úloha 1.3.4

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
- $$x_B = b_B M_B / (1 + b_B M_B),$$
- v ktorom  $M_B$  je molárna hmotnosť rozpustenej látky (vyjadrená v základných jednotkách) a  $b_B$  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
- $$x_B = c_B M_A / [\rho + c_B (M_A - M_B)],$$
- v ktorom  $\rho$  je hustota zmesi (roztoku),  $M_A$ ,  $M_B$  sú molárne hmotnosti rozpúšťadla a rozpustenej látky a  $c_B$  je
- a) koncentrácia látkového množstva rozpustenej látky (zložky B).

## 2 Plyny a kvapaliny

### 2.1 Ideálny plyn

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.

Z hľadiska termodynamiky postačujúcou definíciou ideálneho plynu je, aby jeho správanie opisovala stavová rovnica v tvare  $pV = nRT$ . V tejto rovnici sú tri stavové veličiny (tlak  $p$ , objem  $V$ , teplota  $T$ ), látkové množstvo  $n$  a molárna plynová konštanta  $R$ . Keďže vlastnosti častíc nás nemusia zaujímať, je jedno, či ide o častice jednej látky alebo rôznych látok. Látkové množstvo je veličina, ktorá sa nedá stanoviť meraním, len vypočítať ako podiel hmotnosti a molárnej hmotnosti. Molárnu hmotnosť čistej látky vieme vypočítať z údajov v periodickej tabuľke; pri plynnej zmesi počítame strednú molárnu hmotnosť zo zloženia zmesi.

#### Úloha 2.1.1

V našich úlohách sa uspokojíme s termodynamickým pohľadom na plyn – budeme sa naň pozeráť 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 nemusia byť uvedené, pokiaľ sa dajú nájsť v 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 príkladoch budeme mať uzavretú sústavu – s konštantným látkovým množstvom plynu.

1.1 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.

- 1.2 Vypočítajte parciálny tlak dusíka v zmesi s  $\text{CO}_2$ , 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?
- 1.3 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.
- 1.4 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?
- $4 M_B = M_A$
  - $2 M_B = M_A$
  - $M_B = M_A$
  - $M_B = 2 M_A$
  - $M_B = 4 M_A$

### Úloha 2.1.2

Sústavu 1 mólu ideálneho plynu tvoria dve banky s objemom 10 litrov a 15 litrov. Pôvodne boli obe banky pri teplote 50 °C. Jednu banku sme zohriali na 100 °C. Na akú teplotu treba ochladiť druhú banku, aby sa tlak v bankách nezmenil? Berte do úvahy obe možné verzie (t. j. najprv predpokladajte, že sa zohreje prvá a ochladí druhá banka a potom „zohrejte“ druhú a „ochladte“ prvú banku).

### Úloha 2.1.3

Banka s objemom 10 litrov obsahovala ideálne sa správajúci vzduch pri teplote 100 °C a tlaku 155 125 Pa. Pripojili sme k nej druhú evakuovanú banku s objemom 5 litrov. Na akú teplotu musíme ochladiť obe banky, aby z nich vzduch netesnosťami neunikol do okolia, kde je atmosférický tlak 101 325 Pa? Koľko vzduchu (aké látkové množstvo) by sa mohlo zvonku nasať do baniek, ak sme ich teplotu znížili až na 0 °C?

### Úloha 2.1.4

Nádoba s objemom 10 litrov obsahovala 1 mól dusíka pri teplote 25 °C. Pripojili sme k nej 5 litrovú nádobu s kyslíkom pri tlaku 100 kPa a teplote 50 °C. Aké je (v mólových zlomkoch) zloženie plynnej zmesi po prepojení nádob? Aká je jej molárna hmotnosť? Na akej hodnote sa ustálil tlak v sústave pri teplote 30 °C? Aká je pritom hustota tejto ideálne sa správajúcej plynnej zmesi?

$M(\text{N}_2) = 28,01 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Úloha 2.1.5

V jednej banke s objemom 1 liter máme 0,10 mólu dusíka pri teplote 25 °C. V druhej banke s objemom 5 litrov je vodík pri teplote 25 °C pri tlaku 200 kPa. Banky, uzavreté zábrusmi so sklenenými kohútmi prepojíme krátkou hadičkou zanedbateľného objemu, kohúty otvoríme a počkáme na premiešanie plynov a vyrovnanie tlaku. Teplota sa pri zmiešaní plynov nezmenila.

Vypočítajte, na akej hodnote sa v sústave dvoch baniek ustálil tlak.

Vypočítajte mólové a hmotnostné zlomky oboch zložiek plynnej zmesi, jej strednú molárnu hmotnosť a hustotu. (Molárne hmotnosti dusíka a vodíka si nájdite v periodickej tabuľke.)

Keďže v sústave dvoch baniek sa ustálil pomerne vysoký tlak, druhú päťlitrovú banku sme ochladili, aby sa tlak v sústave znížil na 150 kPa. Na akú teplotu sme ochladili druhú banku? (Prvá banka zostala pri teplote 25 °C.)

### Úloha 2.1.6

V sústave tvorenej dvoma bankami s objemom 2 litre a 3 litre (prepojenými gumenou hadičkou) je dusík pri teplote 25 °C a tlaku 150 kPa. Jednu z baniek vychladíme na 0 °C. Na akú teplotu musíme zohriať druhú banku, aby sa tlak v oboch bankách nezmenil? Vypočítajte obe verzie – keď vychladíme menšiu aj keď vychladíme väčšiu banku.

### Úloha 2.1.7

V ocelevej tlakovej fľaši s objemom 50 litrov je vodík pri tlaku 20 MPa pri teplote 25 °C. Poistný ventil na fľaši je nastavený na 22 MPa. Na akú teplotu sa môže tlaková fľaša zohriať?

Z tlakovej fľaše sme pri 25 °C naplnili 50 balónov s objemom 10 litrov, v ktorých je tlak 150 kPa. O koľko poklesol tlak v ocelevej fľaši? Aká je hustota vodíka v balónoch?

Aké závažie udrží jeden takýto balón (t. j. balón sa bude vznášať vo vzduchu), ak je hustota okolitého vzduchu 1,185 kg m<sup>-3</sup>? (Hmotnosť balóna zanedbajte.)

### Úloha 2.1.8

Do ocelevej 25 litrovej tlakovej fľaše sme pri teplote 300 K natlačili vzduch (obsahujúci 78 % dusíka, 21 % kyslíka a 1 % argónu – ide o objemové alebo mólové percentá) na tlak 1,00 MPa. Aká je hmotnosť tohto vzduchu?

K ocelevej tlakovej fľaši sme pripojili balón obsahujúci 0,1 mol hélia a z fľaše sme balón nafúkli na objem 5 litrov a tlak 200 kPa. Teplota sa nezmenila. Koľko mólov vzduchu sme do balóna napustili? Na akú hodnotu sa znížil tlak v ocelevej fľaši? Aká je hustota plynnej zmesi v balóne? Molárne hmotnosti uvedených plynov majú hodnoty  $M(\text{N}_2) = 28,01 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Ar}) = 39,95 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{He}) = 4,00 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Úloha 2.1.9

Máme pevnú nádobu rozdelenú tepelne nevodivou prepážkou na dve časti. V jednej časti nádoby s objemom 10 litrov je 14 g dusíka pri teplote 15 °C. V druhej časti nádoby s objemom 5 litrov je kyslík pri tlaku 150 kPa a teplote 40 °C. Keď prepážku odstránime, dusík s kyslíkom sa zmiešajú. Vypočítajte tlak v nádobe, ak sa teplota ustálila na hodnote 25 °C. Vypočítajte mólové zlomky dusíka a kyslíka v nádobe.

Koľko mólov dusíka sme nakoniec museli do nádoby pridať, aby sme získali zmes, v ktorej je pomer dusíka a kyslíka približne rovnaký ako vo vzduchu (79 mol. % dusíka a 21 mol. % kyslíka)? Aký bol konečný tlak v nádobe?  $M(\text{N}_2) = 28,01 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$ .



**Úloha 2.1.10**

10.1 V nádobe s objemom  $2,5 \text{ dm}^3$  je  $0,4 \text{ mol}$  dusíka pri teplote  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Z tlakovej fľaše sme k nemu pripustili  $0,1 \text{ mol}$  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.]

10.2 V nádobe s objemom  $2,5 \text{ dm}^3$  je dusík pri teplote  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku  $100 \text{ kPa}$ . V druhej nádobe s objemom  $0,5 \text{ dm}^3$  je vodík pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku  $200 \text{ kPa}$ . 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 2.1.11**

V banke s objemom  $2 \text{ dm}^3$  je vzduch (správajúci sa ako ideálny plyn) pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku  $100 \text{ kPa}$ .

11.1 Vypočítajte hustotu vzduchu v banke, ak predpokladáte, že obsahuje  $78 \%$  (mol.) dusíka,  $21 \%$  (mol.) kyslíka a  $1 \%$  (mol.) argónu. [ $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Ar}) = 40 \text{ g mol}^{-1}$ ]

11.2 K banke so vzduchom sme cez kohút pripojili evakuovanú banku s objemom  $1 \text{ dm}^3$  a kohút sme otvorili. Aký tlak sa ustálil v bankách?

11.3 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 2.1.12**

V dvoch bankách s rovnakým objemom máme vzduch (správajúci sa stavovo ideálne) pri tlaku  $100 \text{ kPa}$  a teplote  $300 \text{ K}$ . 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  $110 \text{ kPa}$ . V akom pomere látkových množstiev sa rozdelia plyny medzi druhú a prvú banku?

**Úloha 2.1.13**

Dve banky sú spojené rúrkou s kohútom v strede. V prvej banke s objemom  $1 \text{ dm}^3$  je dusík pri tlaku  $200 \text{ kPa}$ . V druhej banke s objemom  $3 \text{ dm}^3$  je kyslík pri tlaku  $100 \text{ kPa}$ . 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 2.1.14**

Dve banky s objemami  $1 \text{ dm}^3$  a  $3 \text{ dm}^3$  sú spojené tenkou hadičkou. Obidve banky obsahujú kyslík pri tlaku  $101\,325 \text{ Pa}$  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 2.1.15**

Dve banky sú spojené tenkou rúrkou so zanedbateľným objemom. Prvá banka má objem  $2 \text{ dm}^3$ , objem druhej banky je  $3 \text{ dm}^3$ . V bankách je plyn pri tlaku  $100 \text{ kPa}$  a teplote  $300 \text{ K}$ . Jednu banku ponoríme do

kúpeľa s teplotou 0 °C, druhú do kúpeľa s teplotou 100 °C. Za predpokladu, že plyn sa správa stavovo ideálne, vypočítajte, na akej hodnote sa ustáli tlak v bankách. V ktorej z baniek bude viac plynu?

#### Úloha 2.1.16

V nádobe s objemom 1 m<sup>3</sup> je ideálne sa správajúca plynná zmes N<sub>2</sub> a NO. Vypočítajte hmotnosť NO, keď hmotnosť zmesi je  $m = 7$  kg, teplota  $T = 300$  K a tlak  $p = 0,6$  MPa. Molárne hmotnosti plynov majú hodnotu  $M(\text{NO}) = 30$  g mol<sup>-1</sup> a  $M(\text{N}_2) = 28$  g mol<sup>-1</sup>.

#### Úloha 2.1.17

V banke s objemom 1 dm<sup>3</sup> je vzduch (správajúci sa ako ideálny plyn) pri teplote 25 °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;  $M(\text{N}_2) = 28$  g mol<sup>-1</sup>,  $M(\text{O}_2) = 32$  g mol<sup>-1</sup>). K banke so vzduchom sme cez kohút pripojili evakuovanú banku s objemom 0,5 dm<sup>3</sup> a kohút sme otvorili. Aký tlak sa ustálil v bankách? (Teplota sa nezmenila.)

Následne sme druhú banku ochladili na -25 °C. Na akú teplotu musíme zohriať prvú banku, aby bolo v oboch bankách rovnaké množstvo vzduchu? Aký tlak sa ustáli v bankách teraz?

#### Úloha 2.1.18

V nádobe s objemom 5 dm<sup>3</sup> je 0,8 mol dusíka pri teplote 20 °C. Z tlakovej fľaše sme k nemu pripustili 0,2 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? ( $M(\text{N}_2) = 28$  g mol<sup>-1</sup>,  $M(\text{O}_2) = 32$  g mol<sup>-1</sup>; predpokladáme ideálne správanie plynu.)

#### Úloha 2.1.19

V nádobe s objemom 5 dm<sup>3</sup> je dusík pri teplote 0 °C a tlaku 100 kPa. V druhej nádobe s objemom 1 dm<sup>3</sup> 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? ( $M(\text{N}_2) = 28$  g mol<sup>-1</sup>,  $M(\text{H}_2) = 2,0$  g mol<sup>-1</sup>)

#### Úloha 2.1.20

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<sup>-1</sup> na 30 g mol<sup>-1</sup>. Aké je zloženie výslednej zmesi plynov (správajúcej sa stavovo ideálne) v mólových zlomkoch? [ $M(\text{N}_2) = 28$  g mol<sup>-1</sup>,  $M(\text{Ar}) = 40$  g mol<sup>-1</sup>,  $M(\text{He}) = 4,0$  g mol<sup>-1</sup>].

#### Úloha 2.1.21

Máme dve sklenené zábrusové dvojlitrové banky. Banky boli na vzduchu pri teplote 25 °C a pri tlaku 100 kPa. Jednu banku sme vložili do mrazničky. Po jej vychladení na -18 °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 °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 2.1.22**

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 °C. Balón sme potom vložili do mrazničky, kde sa jeho teplota znížila na -15 °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 2.1.23**

Otvorený gumený balón (pri teplote 25 °C a tlaku 100 kPa) má objem 275 cm<sup>3</sup> a je naplnený vzduchom. Vhodíme doň 1 g suchého ľadu (tuhý CO<sub>2</sub>,  $M = 44 \text{ g mol}^{-1}$ ) 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 2.1.24**

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 2.1.25**

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 2.1.26**

26.1 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.

26.1 V nádobe s objemom 4 m<sup>3</sup> pri teplote 400 K a tlaku 400 kPa je ideálne sa správajúca plynná zmes O<sub>2</sub> a SO<sub>2</sub>. Vypočítajte parciálny tlak kyslíka, keď viete, že hmotnosť SO<sub>2</sub> 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 2.1.27**

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 101 325 Pa zazátkovali. Aká je hustota pár acetónu pri teplote 80 °C a tlaku 101 325 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<sup>-3</sup>?

### Úloha 2.1.28

Aká je molárna hmotnosť vzduchu so zložením (v mólových %) 78 % dusíka, 21 % kyslíka a 1 % argónu? Molárne hmotnosti plynov nájdite v tabuľke.

Aká je hustota tohto ideálne sa správajúceho vzduchu pri teplote 25 °C a tlaku 101 325 Pa?

Koľko mólov argónu sme pridali do desaťlitrovej nádoby so vzduchom, aby sa molárna hmotnosť výsledného plynu zvýšila na 32,00 g mol<sup>-1</sup>?

### Úloha 2.1.29

Hustota vzduchu pri tlaku 98 700 Pa a teplote 27,0 °C je 1,147 kg m<sup>-3</sup>. Vypočítajte mólové zlomky a parciálne tlaky dusíka a kyslíka za predpokladu, že vzduch

a) sa skladá iba z týchto dvoch plynov,

b) obsahuje aj 1,0 % (mol.) argónu.

$M(\text{N}_2) = 28,01 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Ar}) = 39,95 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Úloha 2.1.30

Do nádoby so zmesou dusíka a hélia sa z tlakovej fľaše pripustilo určité množstvo argónu. Molárna hmotnosť plynnej zmesi tým vzrástla z 20 g mol<sup>-1</sup> na 30 g mol<sup>-1</sup>. Aké je zloženie výslednej zmesi plynov (správajúcej sa stavovo ideálne) v mólových zlomkoch?  $M(\text{N}_2) = 28,0 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{He}) = 4,0 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Ar}) = 39,95 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Úloha 2.1.31

Do nádoby s objemom 10 litrov, obsahujúcej dusík pri atmosférickom tlaku 101 325 Pa a teplote 25 °C, sme vhodili kocku suchého ľadu. Nádobu sme uzavreli a počkali sme na odparenie CO<sub>2</sub> (predpokladáme, že teplota sa nezmenila). Tlak v nádobe stúpol na 125 kPa. Aká bola hmotnosť CO<sub>2</sub>? Aká je molárna hmotnosť a hustota plynnej zmesi dusíka a CO<sub>2</sub>? Predpokladáme jej ideálne správanie.  $M(\text{N}_2) = 28,01 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{CO}_2) = 44,01 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Úloha 2.1.32

Plynná zmes sa skladá z 300 mg metánu, 175 mg argónu a 225 mg neónu. Parciálny tlak neónu pri 300 K je 33,00 kPa. Vypočítajte objem, celkový tlak a hustotu tejto ideálne sa správajúcej plynnej zmesi.  $M(\text{CH}_4) = 16,04 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Ar}) = 39,95 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Ne}) = 20,18 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Úloha 2.1.33

Dumasovou metódou sme pri tlaku 101 325 Pa (v termostate pri 72 °C) stanovili hustotu plynnej vzorky 4,215 kg m<sup>-3</sup>. Aká je molárna hmotnosť tejto vzorky? Aký je objem Dumasovej banky, ak hmotnosť plynnej vzorky v nej bola 0,4527 g?

## Riešenie úloh

## Úloha 2.1.1

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

1.1 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):

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

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

$$x_{\text{N}_2} = \frac{\frac{w_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}}}{\frac{w_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} + \frac{w_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}}} = \frac{\frac{0,5}{28}}{\frac{0,5}{28} + \frac{0,5}{44}} = 0,61111$$

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

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

$$\langle M \rangle = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2} = 0,61111 \cdot 28 + 0,38889 \cdot 44 = 34,222 \text{ g mol}^{-1}$$

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  $n_1$  a  $n_2$  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

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

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

1.4 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 2.1.2

V bankách je tlak

$$p = \frac{n R T}{V} = \frac{1 \cdot 8,3145 \cdot 323,15}{0,025} = 107473,227 \text{ Pa}$$

Ak zohrejeme prvú banku, zostane v nej

$$n_1 = \frac{p V_1}{R T_1} = \frac{107473,227 \cdot 0,010}{8,3145 \cdot 373,15} = 0,3464 \text{ mol}$$

a druhú banku musíme ochladiť na

$$T_2 = \frac{p V_2}{n_2 R} = \frac{107473,227 \cdot 0,015}{(1 - 0,3464) \cdot 8,3145} = 296,65 \text{ K}$$

Ak zohrejeme druhú (väčšiu) banku, zostane v nej

$$n_2 = \frac{p V_2}{R T_2} = \frac{107473,227 \cdot 0,015}{8,3145 \cdot 373,15} = 0,5196 \text{ mol}$$

a prvú banku musíme ochladiť až na

$$T_1 = \frac{p V_1}{n_1 R} = \frac{107473,227 \cdot 0,010}{(1 - 0,5196) \cdot 8,3145} = 269,067 \text{ K}$$

### Úloha 2.1.3

V desaťlitrovej banke bolo

$$n = \frac{p V}{R T} = \frac{155125 \cdot 0,010}{8,3145 \cdot 373,15} = 0,500 \text{ mol vzduchu}$$

Máme vypočítať teplotu, pri ktorej bude v sústave dvoch baniek s objemom 15 litrov, obsahujúcich 0,5 mólu vzduchu, tlak 101325 Pa:

$$T = \frac{p V}{n R} = \frac{101325 \cdot 0,015}{0,5 \cdot 8,3145} = 365,596 \text{ K} = 92,446 \text{ °C}$$

Ak banky ochladíme na 0 °C, zmestí sa do nich

$$n = \frac{p V}{R T} = \frac{101325 \cdot 0,015}{8,3145 \cdot 273,15} = 0,669 \text{ mol}$$

V bankách bolo 0,5 mol vzduchu, do baniek by sa teda mohlo zvonka nasat'

$$0,669 - 0,500 = 0,169 \text{ mol vzduchu.}$$

#### Úloha 2.1.4

V prvej nádobe je 1 mól dusíka, v druhej nádobe je

$$n_{\text{O}_2} = \frac{p V}{R T} = \frac{100000 \cdot 0,005}{8,3145 \cdot 323,15} = 0,1861 \text{ mol kyslíka}$$

Po spojení oboch nádob v nich bude 1,1861 mol plynu. Mólóvé zlomky dusíka a kyslíka teda majú hodnoty

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}} = \frac{1}{1 + 0,1861} = 0,8431$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}} = \frac{0,1861}{1 + 0,1861} = 0,1569$$

Molárna hmotnosť plynnej zmesi je

$$\langle M \rangle = M_{\text{N}_2} x_{\text{N}_2} + M_{\text{O}_2} x_{\text{O}_2} = 28,01 \cdot 0,8431 + 32,00 \cdot 0,1569$$

$$\langle M \rangle = 28,636 \text{ g mol}^{-1}$$

Tlak v sústave sa ustálil na

$$p = \frac{n R T}{V} = \frac{1,1861 \cdot 8,3145 \cdot 303,15}{0,015} = 199\,307,55 \text{ Pa}$$

Hustota plynnej zmesi je

$$\rho = \frac{p \langle M \rangle}{R T} = \frac{199307,55 \cdot 0,028636}{8,3145 \cdot 303,15} = 2,264344 \text{ kg m}^{-3}$$

#### Úloha 2.1.5

V prvej banke je 0,1 mólu dusíka. V druhej banke je

$$n_{\text{H}_2} = \frac{p V_2}{R T} = \frac{200000 \cdot 0,005}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,40339 \text{ mol vodíka}$$

Po zmiešaní oboch plynov bude v sústave dvoch baniek tlak

$$p = \frac{(n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}) R T}{V_1 + V_2} = \frac{0,50339 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{0,001 + 0,005} = 207\,981,3 \text{ Pa}$$

Mólóvé a hmotnostné zlomky dusíka a vodíka majú hodnoty

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}} = \frac{0,10}{0,50339} = 0,198653; \quad x_{\text{H}_2} = 1 - x_{\text{N}_2} = 0,801347$$

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

$$w_{\text{N}_2} = \frac{x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2}} = \frac{0,198653 \cdot 28,01}{0,198653 \cdot 28,01 + 0,801347 \cdot 2,016} = 0,77499$$

$$w_{\text{H}_2} = 1 - w_{\text{N}_2} = 0,22501$$

Stredná molárna hmotnosť a hustota majú hodnoty

$$\langle M \rangle = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2} = 0,198653 \cdot 28,01 + 0,801347 \cdot 2,016 = 7,1798 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\rho = \frac{p \langle M \rangle}{R T} = \frac{207981,3 \cdot 0,0071798}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,60237 \text{ kg m}^{-3}$$

Látkové množstvo oboch plynov si môžeme vyjadriť aj takto – cez materiálovú bilanciu v oboch bankách, ktoré sa ale teraz líšia teplotou

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

$$\frac{n R}{p} = \frac{V_1}{T_1} + \frac{V_2}{T_2}$$

čo nám umožní vypočítať teplotu, na ktorú potrebujeme ochladiť druhú banku

$$T_2 = \frac{V_2}{\left( \frac{n R}{p} - \frac{V_1}{T_1} \right)} = \frac{0,005}{\frac{0,50339 \cdot 8,3145}{150000} - \frac{0,001}{298,15}} = 203,675 \text{ K} = -69,745 \text{ }^\circ\text{C}$$

### Úloha 2.1.6

Látkové množstvo dusíka si môžeme vyjadriť cez materiálovú bilanciu v oboch bankách na počiatku a po ochladení jednej a zohriatí druhej banky

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

dostaneme tak rovnicu

$$\frac{(V_1 + V_2)}{T} = \left( \frac{V_1}{T_1} + \frac{V_2}{T_2} \right)$$

čo nám umožní vypočítať teplotu, na ktorú potrebujeme zohriať druhú banku.

Ak sme vychladili prvú – menšiu banku, druhú banku musíme zohriať na

$$T_2 = V_2 \left( \frac{(V_1 + V_2)}{T} - \frac{V_1}{T_1} \right)^{-1} = 3 \left( \frac{5}{298,15} - \frac{2}{273,15} \right)^{-1} = 317,524 \text{ K}$$

Ak sme vychladili druhú – väčšiu banku, prvú banku musíme zohriať na

$$T_1 = V_1 \left( \frac{(V_1 + V_2)}{T} - \frac{V_2}{T_2} \right)^{-1} = 2 \left( \frac{5}{298,15} - \frac{3}{273,15} \right)^{-1} = 345,596 \text{ K}$$

### Úloha 2.1.7

Najprv potrebujeme vypočítať, aké množstvo vodíka je natlačené v ocelovej tlakovej fľaši

$$n = \frac{p V}{R T} = \frac{20000000 \cdot 0,050}{8,3145 \cdot 298,15} = 403,39364 \text{ mol}$$



Fľašu môžeme vyhriať na maximálne

$$T = \frac{p V}{R n} = \frac{22000000 \cdot 0,050}{8,3145 \cdot 403,39364} = 327,965 \text{ K} = 54,815 \text{ °C}$$

Do 50 balónov sme napustili

$$n = 50 \frac{p V}{R T} = 50 \cdot \frac{150000 \cdot 0,010}{8,3145 \cdot 298,15} = 30,2545 \text{ mol}$$

V oceleovej fľaši poklesol tlak na

$$p = \frac{n R T}{V} = \frac{(403,3936 - 30,2545) \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{0,050} = 18\,499\,999 \text{ Pa}$$

Tlak teda poklesol o  $(20 - 18,5) \cdot 10^6 = 1,5 \text{ MPa}$

Hustota vodíka v balónoch je

$$\rho = \frac{p M}{R T} = \frac{150000 \cdot 0,002016}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,12199 \text{ kg m}^{-3}$$

Hmotnosť vodíka v balóne je

$$m = \rho V = 0,12199 \cdot 0,010 = 0,0012199 \text{ kg} = 1,2199 \text{ g}$$

Hmotnosť vzduchu, vytlačeného balónom je

$$m = \rho V = 1,185 \cdot 0,010 = 0,01185 \text{ kg} = 11,85 \text{ g}$$

Na balón s vodíkom teda môžeme ešte zavesiť závažie s hmotnosťou

$$11,85 - 1,22 = 10,63 \text{ g}$$

### Úloha 2.1.8

Zo stavovej rovnice máme vypočítať hmotnosť vzduchu v tlakovej fľaši. Najprv vypočítame látkové množstvo

$$n = \frac{m}{\langle M \rangle} = \frac{p V}{R T} = \frac{1000000 \cdot 0,025}{8,3145 \cdot 300} = 10,02265 \text{ mol}$$

Na stanovenie hmotnosti potrebujeme vypočítať strednú molárnu hmotnosť vzduchu

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} + x_{\text{Ar}} M_{\text{Ar}} = \\ &= 0,78 \cdot 28,01 + 0,21 \cdot 32,00 + 0,01 \cdot 39,95 = 28,9673 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$m = n \langle M \rangle = 10,02265 \cdot 0,0289673 = 0,290329 \text{ kg}$$

V nafúkanom balóne bolo

$$n = \frac{p V}{R T} = \frac{200000 \cdot 0,005}{8,3145 \cdot 300} = 0,400906 \text{ mol}$$

z toho bolo 0,1 mol hélia a 0,300906 mol vzduchu z tlakovej fľaše.

Tlak v oceleovej fľaši poklesol na hodnotu

$$p = \frac{n R T}{V} = \frac{(10,02265 - 0,300906) \cdot 8,3145 \cdot 300}{0,025} = 969\,977,286 \text{ Pa}$$

Na stanovenie hustoty plynnej zmesi v balóne potrebujeme poznať jej strednú molárnu hmotnosť. Na jej výpočet potrebujeme poznať mólové zlomky, pričom plyn v balóne berieme ako zmes vzduchu a hélia.

$$x_{\text{He}} = \frac{n_{\text{He}}}{n_{\text{He}} + n_{\text{vz}}} = \frac{0,10}{0,400906} = 0,249435; \quad x_{\text{vz}} = 1 - x_{\text{He}} = 0,750565$$

$$\langle M \rangle = x_{\text{He}} M_{\text{He}} + x_{\text{vz}} M_{\text{vz}} = 0,249435 \cdot 4,00 + 0,750565 \cdot 28,9673 = 22,73958 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\rho = \frac{p M}{R T} = \frac{200000 \cdot 0,02273958}{8,3145 \cdot 300} = 1,8233 \text{ kg m}^{-3}$$

### Úloha 2.1.9

Pre časť nádoby s dusíkom potrebujeme vedieť, aký v nej bol tlak

$$p_1 = p_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2} R T_1}{M_{\text{N}_2} V_1} = \frac{0,0140 \cdot 8,3145 \cdot 288,15}{0,02801 \cdot 0,010} = 119748,4 \text{ Pa}$$

Pre časť nádoby s kyslíkom potrebujeme vedieť, koľko ho v tej časti bolo

$$n_2 = n_{\text{O}_2} = \frac{p_2 V_2}{R T_2} = \frac{150000 \cdot 0,005}{8,3145 \cdot 313,15} = 0,288 \text{ mol}$$

Látkové množstvo dusíka v prvej banke bolo

$$n_1 = n_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} = \frac{14}{28,01} = 0,4998 \text{ mol}$$

Po odstránení prepážky

$$n = \frac{p (V_1 + V_2)}{R T} = n_1 + n_2 = 0,288 + 0,4998 = 0,7878 \text{ mol}$$

Tlak v sústave je

$$p = \frac{n R T}{(V_1 + V_2)} = \frac{0,7878 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{0,015} = 130\,195,4 \text{ Pa}$$

Mólové zlomky dusíka a kyslíka sú takéto:

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}} = \frac{0,4998}{0,7878} = 0,6344; \quad x_{\text{O}_2} = 1 - x_{\text{N}_2} = 0,3656$$

Potrebujeme vypočítať látkové množstvo dusíka, ktoré musíme do nádoby doplniť, aby sme zvýšili jeho obsah vo výslednej zmesi (na 79 %). Najrýchlejšie sa to dá z mólového zlomku kyslíka vo výslednej zmesi

$$x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}} = \frac{0,288}{n_{\text{N}_2} + 0,288} = 0,21$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{0,288}{0,21} - 0,288 = 1,0834 \text{ mol}$$

Do nádoby sme teda pridali  $1,0834 - 0,4998 = 0,5836$  mol dusíka.

Konečný tlak v nádobe je

$$p = \frac{n R T}{(V_1 + V_2)} = \frac{(1,0834 + 0,288) \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{0,015} = 226\,643,8 \text{ Pa}$$

**Úloha 2.1.10**

**10.1** 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):

$$p = \frac{nRT}{V} = 1,20 p_0 = 1,20 \frac{n_0 RT_0}{V}$$

$$p = 1,2 \frac{n_0 RT_0}{V} = 1,2 \frac{0,4 \cdot 8,3145 \cdot 303,15}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 483943,8 \text{ Pa} = 483,944 \text{ kPa}$$

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

Hustotu plynu  $\rho$  vypočítame zo stavovej rovnice

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

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

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

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

**10.2** Látkové množstvá dusíka a vodíka vypočítame zo stavovej rovnice

$$n_{\text{N}_2} = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{100 \cdot 10^3 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}}{8,3145 \cdot 273,15} = 0,1101 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{p_2 V_2}{RT_2} = \frac{200 \cdot 10^3 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,04034 \text{ mol}$$

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 2.1.11

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.

**11.1** Hustotu vzduchu v počiatočnom stave  $\rho_1$  vypočítame z upravenej stavovej rovnice, do ktorej dosadíme strednú molárnu hmotnosť vzduchu  $\langle M \rangle$

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

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

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

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

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

**11.3** 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 2.1.12

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  $T_1$

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

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

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

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 2.1.13

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 2.1.14

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

$$n_{02} = \frac{p_0 V_2}{RT_0} = \frac{101325 \cdot 0,003}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,12262 \text{ mol}$$

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

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

### Úloha 2.1.15

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 2.1.16

Vychádzame 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 2.1.17

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

Hustotu vzduchu v počiatočnom stave  $\rho_1$  vypočítame z upravenej stavovej rovnice, do ktorej ale musíme dosadiť strednú molárnu hmotnosť vzduchu  $\langle M \rangle$  :

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

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

$$\rho_1 = \frac{p_1 \langle M \rangle}{R T_1} = \frac{100.10^3.28,88.10^{-3}}{8,3145.298,15} = 1,165 \text{ kg m}^{-3}$$

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

$$p_2 = p_1 V_1 / V_2 = p_1 V_A / (V_A + V_B) = 100.1 / (1 + 0,5) = 66,667 \text{ kPa}$$

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:

$$n = \frac{p_1 V_1}{R T_1} = \frac{100.10^3.1.10^{-3}}{8,3145.298,15} = 0,04034 \text{ mol}$$

Konečný tlak vypočítame z údajov pre banku B

$$p_3 = \frac{n R T_B}{2 V_B} = \frac{0,04034.8,3145.248,15}{2.0,5.10^{-3}} = 83231,3 \text{ Pa} = 83,23 \text{ kPa}$$

a z údajov pre banku A vypočítame jej konečnú teplotu:

$$T_A = \frac{2 p_3 V_A}{n R} = \frac{2.83231,3.1.10^{-3}}{0,04034.8,3145} = 496,3 \text{ K} = 223,15 \text{ }^\circ\text{C}$$

### Úloha 2.1.18

Výsledný tlak ako aj teplotu vypočítame z upravenej stavovej rovnice

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

$$p = 1,2 \frac{n_0 R T_0}{V} = 1,2 \frac{0,8.8,3145.293,15}{5.10^{-3}} = 467979,97 \text{ Pa} = 467,98 \text{ kPa}$$

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

Hustotu plynu  $\rho$  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.)

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

### Úloha 2.1.19

Látkové množstvá dusíka a vodíka vypočítame zo stavovej rovnice

$$n_{\text{N}_2} = \frac{p_1 V_1}{R T_1} = \frac{100 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{8,3145 \cdot 273,15} = 0,220 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{p_2 V_2}{R T_2} = \frac{200 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,0808 \text{ mol}$$

Mólové a hmotnostné zlomky:

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

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

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

$$w_{\text{N}_2} = \frac{0,220 \cdot 28}{0,220 \cdot 28 + 0,0808 \cdot 2} = 0,9743 \quad w_{\text{H}_2} = 1 - w_{\text{N}_2} = 1 - 0,9743 = 0,0257$$

Konečný tlak bude

$$p = \frac{(n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}) R T}{V_1 + V_2} = \frac{0,3008 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{6 \cdot 10^{-3}} = 124,29 \text{ kPa}$$

### Úloha 2.1.20

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.

$$\langle M \rangle = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{Ar}} M_{\text{Ar}} = (1 - x_{\text{Ar}}) M_{\text{N}_2} + x_{\text{Ar}} M_{\text{Ar}} \quad \text{Odtiaľ}$$

$$x_{\text{Ar}} = \frac{\langle M \rangle - M_{\text{N}_2}}{M_{\text{Ar}} - M_{\text{N}_2}} = \frac{32 - 28}{40 - 28} = \frac{1}{3} \quad x_{\text{N}_2} = 1 - x_{\text{Ar}} = \frac{2}{3}$$

teda  $x_{\text{Ar}} = 0,5 x_{\text{N}_2}$ ; tento pomer ostane zachovaný aj po pridaní hélia

$$\langle M \rangle = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{Ar}} M_{\text{Ar}} + x_{\text{He}} M_{\text{He}}$$

$$\langle M \rangle = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + 0,5 x_{\text{N}_2} M_{\text{Ar}} + (1 - x_{\text{N}_2} - 0,5 x_{\text{N}_2}) M_{\text{He}} \quad \text{Odtiaľ}$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{\langle M \rangle - M_{\text{He}}}{M_{\text{N}_2} + 0,5 M_{\text{Ar}} - 1,5 M_{\text{He}}} = \frac{30 - 4}{28 + 0,5 \cdot 40 - 1,5 \cdot 4} = 0,619$$



$$x_{\text{Ar}} = 0,5 \cdot x_{\text{N}_2} = 0,3095 \quad x_{\text{He}} = 1 - x_{\text{N}_2} - x_{\text{Ar}} = 1 - 0,6190 - 0,3095 = 0,0715$$

**Úloha 2.1.21**

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

$$n_1 = p_0 V / (R T_0) = 100 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-3} / (8,3145 \cdot 298,15) = 0,08067873 \text{ mol vzduchu,}$$

V druhej banke, uzavretej až po vychladení, je

$$n_2 = p_0 V / (R T) = 100 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-3} / (8,3145 \cdot 255,15) = 0,09427538 \text{ mol vzduchu.}$$

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

$$p = (n_1 + n_2) R T_0 / 2 V = (0,08067873 + 0,09427538) \cdot 8,3145 \cdot 298,15 / 4 \cdot 10^{-3} = 108426,4 \text{ Pa} = 108,4 \text{ kPa}$$

Z baniek po otvorení vyfučí  $\Delta n = (n_1 + n_2 - n_0)$  mólov vzduchu, pričom  $n_0$  je látkové množstvo vzduchu v otvorených bankách:

$$n_0 = p_0 2 V / (R T_0) = 100 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 10^{-3} / (8,3145 \cdot 298,15) = 0,1613575 \text{ mol vzduchu } (n_0 = 2n_1).$$

$$\Delta n = n_1 + n_2 - n_0 = 0,08067873 + 0,09427538 - 0,1613575 = 0,0135965 \text{ mol vzduchu } (\Delta n = n_2 - n_1).$$

**Úloha 2.1.22**

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 2.1.23**

Na začiatku je v balóne

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

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 2.1.24

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

$$n = \frac{p_0(V_1 + V_2)}{RT_0} = \frac{110000(0,75 + 1,50)}{8,3145 \cdot 297,65} = 0,1000 \text{ mol}$$

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

$$n = n_1 + n_2 = \frac{pV_1}{RT_1} + \frac{pV_2}{RT_2} = \frac{p}{R} \left( \frac{V_1}{T_1} + \frac{V_2}{T_2} \right)$$

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

$$p = \frac{n R}{\left( \frac{V_1}{T} + \frac{V_2}{T_0} \right)} = \frac{0,1 \cdot 8,3145}{\left( \frac{0,75}{348,15} + \frac{1,50}{294,65} \right) \cdot 10^{-3}} = 114761 \text{ Pa} = 114,8 \text{ kPa}$$

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

$$p = \frac{n R}{\left( \frac{V_1}{T_0} + \frac{V_2}{T} \right)} = \frac{0,1 \cdot 8,3145}{\left( \frac{0,75}{294,65} + \frac{1,50}{348,15} \right) \cdot 10^{-3}} = 121311 \text{ Pa} = 121,3 \text{ kPa}$$

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

### Úloha 2.1.25

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

$$p = (n_1 + n_2) R T_0 / (2 V)$$

kde  $n_1$  a  $n_2$  sú látkové množstvá vzduchu v banke 1, resp. 2.

V prvej banke, uzavretej pri izbovej teplote je  $n_1 = p_0 V / (R T_0)$

V druhej banke, uzavretej po zohriatí v sušiarňi je  $n_2 = p_0 V / (R T)$

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

$$n_0 = \frac{p_0 2V}{RT_0}$$

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:

$$\begin{aligned} \frac{n_0 - (n_1 + n_2)}{n_0} &= \frac{\frac{p_0 2V}{RT_0} - \frac{p_0 V}{RT_0} - \frac{p_0 V}{RT}}{\frac{p_0 2V}{RT_0}} = \frac{\frac{2}{T_0} - \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}}{\frac{2}{T_0}} = \frac{\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}}{\frac{2}{T_0}} = \frac{1 - \frac{T_0}{T}}{2} = \\ &= (1 - 298,15 / 523,15) / 2 = 0,21504 = 21,5 \% \end{aligned}$$

### Úloha 2.1.26

**26.1** Hustota plynnej kyslíkovo-vodíkovej zmesi je

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{(m_1 + m_2) p}{(n_1 + n_2) R T} = \frac{(m_1 + m_2) p}{\left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}\right) R T} = \frac{(8 + 64) \cdot 10^{-3} \cdot 10^5}{\left(\frac{8}{2} + \frac{64}{32}\right) \cdot 8,3145 \cdot 273,15} = 0,5284 \text{ kg m}^{-3}$$

**26.2** V zmesi  $\text{SO}_2$  a  $\text{O}_2$  vypočítame najprv parciálny tlak  $\text{SO}_2$  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 2.1.27

Zo stavovej rovnice  $pV = nRT = mRT/M$  si odvodíme výpočet hustoty pár ideálneho plynu:

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

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

$$m = pVM / (RT) = 101325 \cdot 100 \cdot 10^{-6} \cdot 58,08 \cdot 10^{-3} / (8,3145 \cdot 353,15) = 2,004 \cdot 10^{-4} \text{ kg}$$

Objem kvapalného acetónu pri 15 °C potom bude

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

### Úloha 2.1.28

Molárne hmotnosti zložiek vzduchu sú:

$$M(\text{N}_2) = 28,01 \text{ g mol}^{-1}, M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1}, M(\text{Ar}) = 39,95 \text{ g mol}^{-1}.$$

Strednú molárnu hmotnosť vypočítame zo vzťahu

$$\langle M \rangle = \frac{m}{n} = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \frac{\sum (n_i M_i)}{\sum n_i} = \sum (x_i M_i)$$

$$M_{\text{vzd}} = 28,01 \cdot 0,78 + 32,00 \cdot 0,21 + 39,95 \cdot 0,01 = 28,9673 \text{ g mol}^{-1}$$

Hustotu vzduchu vypočítame zo stavovej rovnice

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{p M_{\text{vzd}}}{R T} = \frac{101325 \cdot 0,0289673}{8,3145 \cdot 298,15} = 1,1840 \text{ kg m}^{-3}$$

Pre výpočet látkového množstva pridaného argónu vypočítame najprv jeho mólový zlomok v zmesi so vzduchom, ku ktorému sme ho pridali

$$\langle M \rangle = M_{\text{vzd}} x_{\text{vzd}} + M_{\text{Ar}} x_{\text{Ar}} = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\langle M \rangle = 28,9673 \cdot (1 - x_{\text{Ar}}) + 39,95 \cdot x_{\text{Ar}} = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$$

Mólový zlomok argónu vo výslednej zmesi je

$$x_{\text{Ar}} = \frac{32,00 - 28,9673}{39,95 - 28,9673} = 0,2761343$$

V desaťlitrovej nádobe bolo vzduchu

$$n_{\text{vzd}} = \frac{p V}{R T} = \frac{101325 \cdot 0,010}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,40874 \text{ mol}$$

Toto množstvo predstavuje  $x_{\text{vz}} = 1 - x_{\text{Ar}} = 0,723866$  z výslednej zmesi.

Látkové množstvo pridaného argónu teda je

$$n_{\text{Ar}} = n x_{\text{Ar}} = \frac{n_{\text{vzd}}}{x_{\text{vzd}}} x_{\text{Ar}} = \frac{0,40874}{0,723866} \cdot 0,2761 = 0,1559 \text{ mol}$$

### Úloha 2.1.29

Zadané údaje (hustota, tlak a teplota) umožňujú vypočítať molárnu hmotnosť vzduchu, ktorú budeme ďalej potrebovať

$$M_{\text{vzd}} = \frac{\rho R T}{p} = \frac{1,147 \cdot 8,3145 \cdot 300,15}{98700} = 0,02900 \text{ kg mol}^{-1} = 29,00 \text{ g mol}^{-1}$$

a) Zloženie dvojzložkového vzduchu vypočítame zo vzťahu pre jeho strednú molárnu hmotnosť

$$M_{\text{vzd}} = \langle M \rangle = M_{\text{N}_2} x_{\text{N}_2} + M_{\text{O}_2} x_{\text{O}_2} = M_{\text{N}_2} x_{\text{N}_2} + M_{\text{O}_2} (1 - x_{\text{N}_2})$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{\langle M \rangle - M_{\text{O}_2}}{M_{\text{N}_2} - M_{\text{O}_2}} = \frac{29,00 - 32,00}{28,01 - 32,00} = 0,75188$$

$$x_{\text{O}_2} = 1 - 0,75188 = 0,24812$$

Parciálne tlaky dusíka a kyslíka majú hodnotu

$$p_{\text{N}_2} = p x_{\text{N}_2} = 98700 \cdot 0,75188 = 74\,210,6 \text{ Pa}, p_{\text{O}_2} = p x_{\text{O}_2} = 98700 \cdot 0,24812 = 24\,489,4 \text{ Pa}$$

b) Pre trojzložkový vzduch má vzťah pre strednú molárnu hmotnosť tvar

$$\langle M \rangle = M_{\text{N}_2} x_{\text{N}_2} + M_{\text{O}_2} x_{\text{O}_2} + M_{\text{Ar}} x_{\text{Ar}} = M_{\text{N}_2} x_{\text{N}_2} + M_{\text{O}_2} (0,99 - x_{\text{N}_2}) + 0,01 M_{\text{Ar}}$$

Vypočítame z neho mólový zlomok dusíka

$$x_{\text{N}_2} = \frac{\langle M \rangle - 0,99M_{\text{O}_2} - 0,01M_{\text{Ar}}}{M_{\text{N}_2} - M_{\text{O}_2}} = \frac{29,00 - 0,99 \cdot 32,00 - 0,01 \cdot 39,95}{28,01 - 32,00} = 0,7718$$

mólový zlomok kyslíka je

$$x_{\text{O}_2} = 0,99 - 0,7718 = 0,2182$$

Parciálne tlaky dusíka, kyslíka a argónu majú hodnotu

$$p_{\text{N}_2} = p x_{\text{N}_2} = 98700 \cdot 0,7718 = 76\,176,66 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{O}_2} = p x_{\text{O}_2} = 98700 \cdot 0,2182 = 21\,536,34 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{Ar}} = p x_{\text{Ar}} = 98700 \cdot 0,01 = 987,00 \text{ Pa}$$

### Úloha 2.1.30

Zloženie zmesi plynov vypočítame zo vzťahu pre strednú molárnu hmotnosť

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

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

$$\langle M \rangle = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{He}} M_{\text{He}} = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + (1 - x_{\text{N}_2}) M_{\text{He}}$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{\langle M \rangle - M_{\text{He}}}{M_{\text{N}_2} - M_{\text{He}}} = \frac{20,0 - 4,0}{28,0 - 4,0} = 2/3$$

$$x_{\text{He}} = 1 - x_{\text{N}_2} = 1 - 2/3 = 1/3$$

teda  $x_{\text{He}} = 0,5 x_{\text{N}_2}$ ; tento pomer ostane zachovaný aj po pridaní argónu

$$\langle M \rangle = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{He}} M_{\text{He}} + x_{\text{Ar}} M_{\text{Ar}}$$

$$\langle M \rangle = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + 0,5 x_{\text{N}_2} M_{\text{He}} + (1 - x_{\text{N}_2} - 0,5 x_{\text{N}_2}) M_{\text{Ar}} \quad \text{Odtiaľ}$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{\langle M \rangle - M_{\text{Ar}}}{M_{\text{N}_2} + 0,5 M_{\text{He}} - 1,5 M_{\text{Ar}}} = \frac{30,0 - 39,95}{28,0 + 0,5 \cdot 4,0 - 1,5 \cdot 39,95} = 0,3325$$

$$x_{\text{He}} = 0,5 x_{\text{N}_2} = 0,3325/2 = 0,16625$$

$$x_{\text{Ar}} = 1 - x_{\text{N}_2} - x_{\text{He}} = 1 - 0,3325 - 0,16625 = 0,50125$$

### Úloha 2.1.31

Na výpočet hmotnosti pridaného oxidu uhličitého využijeme informácie o stave plynnej sústavy pred a po pridaní  $\text{CO}_2$ . Látkové množstvo dusíka a zmesi dusíka a oxidu uhličitého vypočítame zo stavovej rovnice

$$n_{\text{N}_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 0,010}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,408739 \text{ mol}$$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{125000 \cdot 0,010}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,504242 \text{ mol}$$

Látkové množstvo pridaného  $\text{CO}_2$  teda je

$$n_{\text{CO}_2} = n - n_{\text{N}_2} = 0,504242 - 0,408739 = 0,09550 \text{ mol}$$

a hmotnosť kocky suchého ľadu bola

$$m_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2} = 0,09550 \cdot 44,01 = 4,2031 \text{ g}$$

Na výpočet hustoty potrebujeme poznať molárnu hmotnosť plynnej zmesi a na jej výpočet potrebujeme poznať jej zloženie – t. j. mólové zlomky dusíka a  $\text{CO}_2$ .

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n} = \frac{0,408739}{0,504242} = 0,8106 \quad x_{\text{CO}_2} = 1 - x_{\text{N}_2} = 0,1894$$

$$\langle M \rangle = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2} = 0,8106 \cdot 28,01 + 0,1894 \cdot 44,01 = 31,0404 \text{ g mol}^{-1}$$

Hustota plynnej zmesi je

$$\rho = \frac{p \langle M \rangle}{R T} = \frac{125000 \cdot 0,0310404}{8,3145 \cdot 298,15} = 1,5652 \text{ kg m}^{-3}$$

### Úloha 2.1.32

V zadanej plynnej zmesi poznáme parciálny tlak neónu a hmotnosti jednotlivých zložiek. Pre výpočet tlaku plynnej zmesi potrebujeme poznať mólový zlomok neónu:

$$n = \sum n_i = \sum \frac{m_i}{M_i} = \frac{0,300}{16,04} + \frac{0,175}{39,95} + \frac{0,225}{20,18} = 0,03423337 \text{ mol}$$

$$x_{\text{Ne}} = \frac{n_{\text{Ne}}}{n} = \frac{0,225/20,18}{0,03423337} = 0,3257$$

Tlak plynnej zmesi teda je

$$p = \frac{p_{\text{Ne}}}{x_{\text{Ne}}} = \frac{33000}{0,3257} = 101320 \text{ Pa}$$

jej objem je

$$V = \frac{n R T}{p} = \frac{0,03423337 \cdot 8,3145 \cdot 300}{101320} = 8,427735 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

hustota je

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{(0,3 + 0,175 + 0,225) \cdot 10^{-3}}{8,427735 \cdot 10^{-4}} = 0,830591 \text{ kg m}^{-3}$$

### Úloha 2.1.33

Molárnu hmotnosť vypočítame úpravou stavovej rovnice ideálneho plynu

$$M = \frac{\rho R T}{p} = \frac{4,215 \cdot 8,3145 \cdot 345,15}{101325} = 0,11938 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{0,4527 \cdot 10^{-3}}{4,215} = 107,402 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 107,402 \text{ cm}^3$$

## 2.2 Ideálny plyn – testy

### Úloha 2.2.1

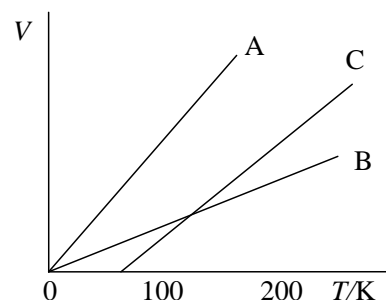
V každej otázke vyznačte všetky správne odpovede; keď je na zistenie správnej odpovede potrebný výpočet, uveďte ho.

1. Teplota ideálneho plynu sa zväčšila o  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 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

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



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

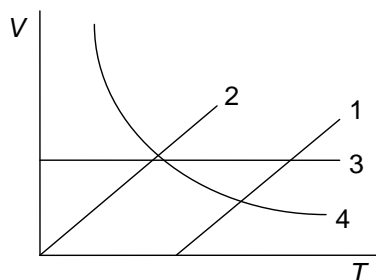
a)  $p - V$     b)  $pV - p$     c)  $pV - V$

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)  $C_{pm} = 0$

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

- a) 1  
 b) 2  
 c) 3  
 d) 4  
 e) žiadna

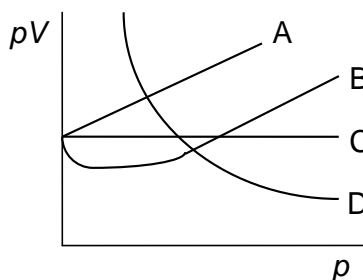


6. 1 mól ideálneho plynu bol izotermicky vratne stlačený na desaťnásobok počiatočného tlaku. Ten istý pokus sa zopakoval z rovnakého počiatočného tlaku, teraz však bola kompresia vratná adiabatická.

- 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

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



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

9. Van der Waalsova 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 2.2.2

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

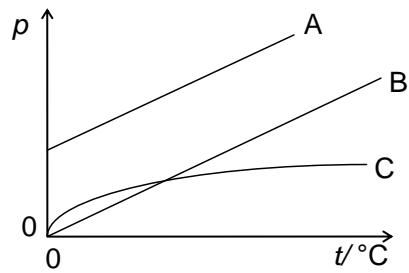
- Hodnota konštanty v rovnici pre ideálny plyn  $pV = \text{const}$ 
  - nezávisí od teploty
  - závisí od teploty
  - závisí od teploty len pre reálny plyn
- Číselná hodnota konštanty v rovnici  $pV = \text{const}$  je rovnaká
  - pre rovnaké hmotnosti ľubovoľného ideálneho plynu pri rovnakej teplote
  - pre rovnaké látkové množstvá ľubovoľného ideálneho plynu pri ľubovoľnej teplote
  - pre rovnaké látkové množstvá ľubovoľného ideálneho plynu pri rovnakej teplote



3. Pri zvýšení teploty z  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  na  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  pri stálom tlaku stúpne objem ideálneho plynu
  - a) na dvojnásobok
  - b) o polovicu
  - c) o 36,6 %
  - d) o  $1/2,7315$  pôvodného objemu
  
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)  $p_A = 2 p_B$
  
5. Ideálny plyn je pri  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  v pevnej uzavretej nádobe. Aby sa tlak zdvojnásobil, je potrebné plyn zahriať
  - a) na dvojnásobnú absolútnu teplotu
  - b) na  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$
  - c) o  $273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$
  - d) na  $546,3\text{ K}$
  - e) na  $273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$
  
6. V stavovej rovnici  $pV = RT$  označuje  $V$ 
  - a) špecifický objem
  - b) molárny objem
  - c) objem nádoby
  
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
  
8. Pomer izobarickej a izochorickej tepelnej kapacity ideálneho plynu je známy ako Poissonova konštanta  $\kappa$ . Jej hodnota môže byť
  - a)  $\kappa \geq 0$
  - b)  $\kappa \geq 1$
  - c)  $\kappa > 1$
  - d)  $\kappa < 0$
  - e)  $\kappa < 1$

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

- a) A
- b) B
- c) C
- d) žiadnou



### Úloha 2.2.3

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

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

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. Molárnu plynovú konštantu  $R$  je možné vyjadriť v jednotkách

- a) l atm K<sup>-1</sup>
- b) cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>
- c) J mol<sup>-1</sup>
- d) m<sup>3</sup> Torr mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>
- e) erg mol<sup>-1</sup>
- f) J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

**Riešenie úloh****Úloha 2.2.1**

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  $\Delta p/p = \Delta T/T = 1/T$ )
2. b, d
3. b, c
4. b) Ak pre ideálny plyn  $C_{Vm} = 5R/2$ , potom  $C_{pm}$  bude mať hodnotu  $C_{pm} = C_{Vm} + R = 7R/2$
5. b)
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  $\kappa > 1$
7. c, e, f
8. b
9. a, b, c, d

**Úloha 2.2.2**

1. Hodnota konštanty v rovnici  $pV = \text{const}$   
b) závisí od teploty
2. Číselná hodnota konštanty v rovnici  $pV = \text{const}$  je rovnaká  
c) pre rovnaké látkové množstvá ľubovoľného ideálneho plynu pri rovnakej teplote
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 %.
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  $p_A = n_A R T_A / V_A = m_A R T_A / (V_A M_A) = \rho_A R T_A / M_A =$   
 $= 2 \rho_B R T_B / ((1/2) M_B) = 4 \rho_B R T_B / M_B = 4 p_B$
5.  $T_1 = 0 \text{ °C} = 273,15 \text{ K}$ ,  $V = \text{const}$ . Aby sa tlak zdvojnásobil, plyn sa musí zahriať  
a) na dvojnásobnú absolútnu teplotu  
c) o 273,15 °C  
d) na 546,3 K  
e) na 273,15 °C  
pretože  $p_2/p_1 = T_2/T_1 = 2$ ;  $T_2 = 2 T_1 = 546,3 \text{ K} = 273,15 \text{ °C}$

6. V stavovej rovnici  $pV = RT$  označuje  $V$
- b) molárny objem
7. Stavová rovnica ideálneho plynu pre reálne plyny vyhovuje tým lepšie, čím
- a) je tlak nižší
  - c) je hustota nižšia
8. c)
9. a)

### Úloha 2.2.3

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

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

2. V ultravysokom vákuu  $10^{-8}$  Pa obsahuje litrová nádoba pri 25 °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. Molárnu 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)  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

## 2.3 Reálny plyn

### Úloha 2.3.1

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 2.3.2

Pri akom tlaku je 120 g kyslíka ( $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}$ ) pri teplote 323 K v nádobe s objemom  $10 \text{ dm}^3$ ? 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 2.3.3

Vypočítajte tlak  $0,5 \text{ g CO}_2$  v bombičke s objemom  $10 \text{ cm}^3$  pri teplote  $25 \text{ °C}$ . Predpokladajte, že správanie sa  $\text{CO}_2$  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 2.3.4

Pri akom tlaku je  $32,0 \text{ g kyslíka}$  ( $M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$ ) v nádobe s objemom  $25 \text{ dm}^3$  pri teplote  $25 \text{ °C}$ ? 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 2.3.5

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 2.3.6

Vypočítajte tlak  $2 \text{ mol Cl}_2$  pri teplote  $0 \text{ °C}$  v nádobe s objemom  $50 \text{ dm}^3$ . Správanie  $\text{Cl}_2$  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 2.3.1

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 2.3.2

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 2.3.3

Tlak CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 2.3.4**

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 Waalsovu rovnicu sme nepotrebovali použiť.

**Úloha 2.3.5**

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 2.3.6**

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

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

## 2.4 Povrchové napätie kvapalín

### Úloha 2.4.1

- 1.1 Vysvetlite, prečo voda vystúpi v sklenej kapiláre vyššie, ako je okolitá hladina. Od čoho závisí veľkosť elevácie vody v kapiláre?
- 1.2 Prečo ortuť v sklenej kapiláre poklesne pod okolitú hladinu? Ako sa volá tento jav?
- 1.3 Pohlľadajte v učebniciach (napr. podľa odporúčanej literatúry) metódy stanovenia povrchového napätia kvapalín.
- 1.4 Ako sa volajú látky znižujúce povrchové napätie vody? Kde sa používajú (vymenujte aspoň tri rôzne príklady)?
- 1.5 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 2.4.2

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 2.4.3

- 3.1 Ak sa do kvapky vody na skle prikvapne roztok saponátu, kvapka sa:
  - a) roztečie,
  - b) nezmení,
  - c) zmrští.
- 3.2 Z čistej vody sa nedá vyfúknuť bublinka, pretože jej povrchové napätie:
  - a) je príliš malé,
  - b) je príliš veľké,
  - c) dá sa to.
- 3.3 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 2.4.4**

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.

4.2 Povrchové napätie etanolu sa pri 25 °C meralo metódou pretláčania 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  $800 \text{ kg m}^{-3}$ . Hustota vody v manometri bola  $997 \text{ kg m}^{-3}$ . Aká je hodnota nameraného povrchového napätia etanolu?

4.3 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.

4.4 Prečo butanol na rozdiel od nižších alkoholov (metanol – propanol) už je povrchovo aktívny?

**Úloha 2.4.5**

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.

5.1 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.

5.2 Videli ste už piť kozmonautov vo vesmírnej stanici? Doplňte chýbajúce slovo:

Kvapalina v bezzvážovom stave nadobúda vždy tvar \_\_\_\_\_, pretože \_\_\_\_\_ je teleso, ktoré má pri danom objeme najmenší povrch.

Povrchové napätie vody závisí od teploty ( $t$  v  $^{\circ}\text{C}$ ) podľa vzťahu

$$\gamma(\text{H}_2\text{O}) = (75,872 - 0,154 t - 0,00022 t^2) \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}.$$

5.3 Aká je hodnota povrchového napätia vody pri teplote  $25^{\circ}\text{C}$ ?

Povrchová energia je definovaná, ako energia, ktorú treba dodať kvapaline na zväčšenie jej povrchu o  $1 \text{ m}^2$ .

5.4 Aká je hodnota povrchovej energie vody pri teplote  $25^{\circ}\text{C}$ ?

Jednotkou povrchového napätia v starej sústave jednotiek cgs (opierajúcich sa o centimeter, gram a sekundu) je  $\text{g s}^{-2}$ .

5.5 Akú hodnotu má v týchto jednotkách povrchové napätie vody?

Ak do nádoby s vodou ponoríme sklenenú kapiláru, voda v nej vystúpi vyššie.

5.6 Do akej výšky vystúpi pri teplote  $25^{\circ}\text{C}$  voda v kapilárnej rúrke s vnútorným polomerom  $1 \text{ mm}$ ?  
Hustota vody je  $997,07 \text{ kg m}^{-3}$ .

#### Úloha 2.4.6

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  $100 \text{ cm}$ . Vypočítajte polomer kapilár v pôde, za predpokladu, že nie sú prerušené. Pri  $15^{\circ}\text{C}$  je povrchové napätie vody  $0,0735 \text{ N m}^{-1}$  a jej hustota je  $999,13 \text{ kg m}^{-3}$ .

#### Úloha 2.4.7

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).

7.1 Od čoho závisí, ktorým smerom „sa pohne“ hladina kvapaliny v kapiláre?

Voda v kapiláre s polomerom  $0,2 \text{ mm}$  vystúpila pri  $20^{\circ}\text{C}$  do výšky  $7,5 \text{ cm}$  nad okolitú hladinu.

7.2 Ako sa zmení výsledok pokusu, ak použijeme kapiláru s dvojnásobným priemerom?

7.3 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.

7.4 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 2.4.1

- 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  $p = F/S = 2 \pi r \gamma / (\pi r^2) = 2 \gamma / r$ ).
- 1.2 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.
- 1.3 Na stanovenie povrchového napätia kvapalín sa využíva metóda váženia kvapiek alebo metóda pretláčania bubliniek.
- 1.4 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.
- 1.5 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 2.4.2

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

$$r_2 = h_1 r_1 / r_2 = 7,5 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-4} / 15 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

**Úloha 2.4.3**

3.1 Ak sa do kvapky vody na skle prikvapne roztok saponátu, kvapka

a) sa roztečie

3.2 Bublinka sa nedá vyfúknuť z čistej vody, pretože jej povrchové napätie je

b) príliš veľké

3.3 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 2.4.4**

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

4.2  $p = h(\text{H}_2\text{O}) \rho(\text{H}_2\text{O}) g = 2 \gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) / r + h(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) g$

$$\gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = [h(\text{H}_2\text{O}) \rho(\text{H}_2\text{O}) - h(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})] r g / 2$$

$$\gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = [0,037 \cdot 997 - 0,020 \cdot 800] 0,22 g / 2 = 22,54 \text{ mN m}^{-1}$$

4.3 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.

4.4 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 2.4.5

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<sup>-3</sup>

sú vlastnosťami veľkého súboru častíc, usporiadaných do kryštálovej 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.

5.2 Kvapalina v bezzváhovom stave nadobúda vždy tvar gule, pretože guľa je teleso, ktoré má pri danom objeme najmenší povrch.

5.3 Povrchové napätie vody pri teplote 25 °C má hodnotu

$$\begin{aligned} \gamma(\text{H}_2\text{O}) &= (75,872 - 0,154 t - 0,00022 t^2) \cdot 10^{-3} = \\ &= (75,872 - 0,154 \cdot 25 - 0,00022 \cdot 25^2) \cdot 10^{-3} = 71,78845 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1} \end{aligned}$$

5.4 Povrchová energia má rovnakú hodnotu, ako povrchové napätie, pretože má rovnaký rozmer 1 J m<sup>-2</sup> = 1 N m<sup>-1</sup>. Takže  $\sigma = 71,8845 \cdot 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$

5.5 1 N m<sup>-1</sup> = 1 kg m s<sup>-2</sup> m<sup>-1</sup> = 1 kg s<sup>-2</sup> = 1000 g s<sup>-2</sup> = 1.10<sup>3</sup> g s<sup>-2</sup>

$$71,8845 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1} = 71,8845 \text{ g s}^{-2}$$

5.6 V sklenej kapiláre voda vystúpi vyššie. Smerom hore ju na ploche  $\pi r^2$  „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 2.4.6

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 2.4.7

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.

- 7.2 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

$$h_1 = 2\gamma / (r_1 \rho g)$$

$$h_2 = 2\gamma / (r_2 \rho g) = h_1 r_1 / r_2 = h_1 r_1 / (2 r_1) = \frac{1}{2} h_1 = 7,5 / 2 = 3,75 \text{ cm}$$

- 7.3 Vo vzťahu  $2\gamma/r = h\rho g$  máme teraz dve tiažové zrýchlenia

$$h_1 = 2\gamma / (r \rho g_1)$$

$$h_2 = 2\gamma / (r \rho g_2) = h_1 g_1 / g_2 = h_1 \cdot 6 g_2 / g_2 = 6 h_1 = 6 \cdot 7,5 = 45 \text{ cm}$$

- 7.4 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  $2l$ ).

## 2.5 Spektroskopia, Lambertov-Beerov zákon

### Úloha 2.5.1

Veľmi často využívanou fyzikálnochemickou analytickou metódou je absorpčná spektroskopia. Pripomenieme si najdôležitejšie veličiny:

- 1.1 Absorbancia roztoku s koncentráciou  $40 \text{ mol m}^{-3}$  meraná v kvete s hrúbkou  $10^{-2} \text{ m}$  sa rovná 2. Vypočítajte hodnotu molárneho absorpčného koeficienta  $\varepsilon_\lambda$  a transmitanciu (priepustnosť) roztoku  $\tau$ .
- 1.2 V blízkej IČ oblasti spektra  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  existuje pás, ktorého vlnočet 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 2.5.2

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

$$\Phi / \Phi_0 = \tau \text{ nazýva priepustnosť, transmitancia. Pre absorbanciu teda platí}$$

$$A = \varepsilon_\lambda c l = -\log_{10} \tau$$

Rozhodujúcou veličinou v poslednom vzťahu je molárny absorpčný koeficient  $\varepsilon_\lambda$ . 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.

- 2.1 Keď žiarenie s vlnovou dĺžkou  $680 \text{ nm}$  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  $\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .
- 2.2 Ak má absorpčný pás uvedenej látky maximum pri vlnovej dĺžke  $680 \text{ nm}$  (t. j. absorbuje červené svetlo), roztok bude mať farbu približne:
  - a) červenú
  - b) modrozelenú
- 2.3 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  $680 \text{ nm}$ ? Výsledok uveďte v  $\text{kJ mol}^{-1}$ .



**Úloha 2.5.3**

- 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  $280 \text{ nm}$ , vypočítajte hrúbku vzorky, ktorá spôsobí pokles intenzity žiarenia na polovicu pôvodnej hodnoty.
- 3.2 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
- bielu
  - fialovú
  - čiernu

**Úloha 2.5.4**

- 4.1 Molárny absorpčný koeficient rozpustenej látky pri  $540 \text{ nm}$  je  $286 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Keď svetlo s touto vlnovou dĺžkou prechádza cez kyvetu hrubú  $6,5 \text{ mm}$  s roztokom tejto látky, absorbuje sa ho  $46,5 \%$ . Aká je koncentrácia látky v roztoku?
- 4.2 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 2.5.5**

Kyvetu s hrúbkou  $2,0 \text{ mm}$  bola naplnená roztokom benzénu v neabsorbujúcom rozpúšťadle. Koncentrácia benzénu bola  $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$  a vlnová dĺžka žiarenia  $256 \text{ nm}$  (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  $4,0 \text{ mm}$ ?

**Úloha 2.5.6**

Vypočítajte koncentráciu látkového množstva  $\text{CuSO}_4$  v roztoku, ktorému sa v kolorimetri (pri použití červeného filtra) v kyvete s hrúbkou roztoku  $2,9 \text{ cm}$  namerala absorbancia  $A = 0,27$ . Molárny absorpčný koeficient  $\text{CuSO}_4$  bol stanovený na  $\epsilon = 3,68 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Koľko gramov modrej skalice bolo potrebných na prípravu  $250 \text{ cm}^3$  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 2.5.7**

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 2.5.1

1.1 Absorbancia  $A = \varepsilon_\lambda c l \Rightarrow \varepsilon_\lambda = A / (c l) = 2 / (40 \cdot 0,01) = 5 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$

$A = -\log \tau \Rightarrow$  priepustnosť (transmitancia)  $\tau = 10^{-A} = 10^{-2} = 0,01 = 1 \%$

1.2 Frekvencia  $\nu = c \tilde{\nu} = 299792.10^3 \text{ m s}^{-1} \cdot 214400 \text{ m}^{-1} = 6,42754.10^{13} \text{ Hz}$

Energia žiarenia (prislúchajúca 1 fotónu)

$E = h \nu = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 6,4275.10^{13} = 4,2589.10^{-20} \text{ J}$

### Úloha 2.5.2

2.1 Máme vypočítať (v jednotkách  $\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) molárny absorpčný koeficient rozpustenej látky s koncentráciou  $6,67.10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , ktorá pri vlnovej dĺžke 400 nm prepúšťa 65,5 % dopadajúceho žiarenia v kyvete s hrúbkou 3,5 mm. Vyjdeme zo vzťahu pre absorbanciu

$A = -\log \tau = \varepsilon_\lambda c l$

$\varepsilon_\lambda = -\log \tau / (c l) = -\log 0,655 / (6,67.10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 3,5 \text{ mm}) =$

$= 78,714376 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ mm}^{-1} = 78,714376 (10 \text{ cm})^3 \text{ mol}^{-1} (0,1 \text{ cm})^{-1} =$

$= 78,714376.10^3 \cdot 10 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} = 7,87.10^5 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

2.2 Ak látka absorbuje červené svetlo, jej roztok bude mať farbu približne

b) modro-zelenú

2.3 Rozdiel energetických hladín elektrónov v látke, ktorá absorbuje žiarenie sa musí rovnať energii absorbovaného fotónu

$\Delta E_e = h \nu = h c / \lambda = 6,626.10^{-34} \cdot 3.10^8 / 680.10^{-9} = 2,923235.10^{-19} \text{ J}$

$\Delta E = \Delta E_e N_A = 2,923235.10^{-19} \cdot 6,022.10^{23} = 17,6037.10^4 \text{ J mol}^{-1} = 176,04 \text{ kJ mol}^{-1}$

### Úloha 2.5.3

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

$A = -\log \tau = \varepsilon_\lambda c l$

$l = -\log \tau / (c \varepsilon_\lambda) = -\log (0,5) / (1,00 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 30 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) = 0,010034 \text{ cm}$

3.2 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 2.5.4**

4.1 V roztoku látky sa absorbovalo 46,5 % dopadajúceho žiarenia. Táto hodnota sa niekedy označuje ako absorptancia  $\alpha$ . Priepustnosť (transmitancia)  $\tau = 1 - \alpha$ . Koncentráciu roztoku vypočítame zo vzťahu pre absorbanciu  $A = -\log \tau = \varepsilon_{\lambda} c l$

$$c = -\log \tau / (\varepsilon_{\lambda} l) = -\log (1 - \alpha) / (\varepsilon_{\lambda} l) =$$

$$= -\log (1 - 0,465) / (286 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 0,65 \text{ cm}) = 1,4612 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

4.2 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 2.5.5**

Pri výpočte použijeme vzťah pre absorbanciu  $A = -\log \tau = \varepsilon_{\lambda} c l$

Molárny absorpčný koeficient benzénu pri 256 nm má hodnotu

$$\varepsilon_{\lambda} = -\log \tau / (c l) = -\log (0,48) / (0,010 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 2 \text{ mm}) =$$

$$= 15,938 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ mm}^{-1} = 1,5938 \cdot 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} =$$

$$= 1,5938 \cdot 10^2 \cdot (0,1 \text{ m})^3 \text{ mol}^{-1} (0,01 \text{ m})^{-1} = 15,938 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

V kyvete s dvojnásobnou hrúbkou priepustnosť poklesne na menej ako polovicu:

$$\log \tau = -\varepsilon_{\lambda} c l = -15,938 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ mm}^{-1} \cdot 0,010 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 4,0 \text{ mm} = -0,63752$$

$$\tau = 10^{-0,63752} = 0,23039 = 23,04 \%$$

**Úloha 2.5.6**

Z Beerovho zákona  $A = \varepsilon c l$  vypočítame koncentráciu  $\text{CuSO}_4$  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  $\text{CuSO}_4$  (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 2.5.7**

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 spokojní.

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.

## 3 Chemická termodynamika

### 3.1 Termodynamika sústav ideálneho plynu

Chemická termodynamika je časťou fyzikálnej chémie, ktorá sa zaoberá energetickými bilanciami fázových a reakčných premien a určením podmienok fázových a chemických rovnováh.

Ideálny plyn je v rámci termodynamiky definovaný ako plyn, ktorého správanie opisuje stavová rovnica ideálneho plynu:  $pV = nRT$ . V tejto rovnici sú tri *stavové veličiny* (tlak  $p$ , objem  $V$ , teplota  $T$ ), látkové množstvo  $n$  a molárna plynová konštanta  $R$ . Najvýznamnejšou vlastnosťou stavovej veličiny je, že jej zmena pri prechode sústavy zo stavu 1 do stavu 2 je daná rozdielom jej hodnôt v týchto dvoch stavoch a nezávisí od priebehu (dráhy) deja zo stavu 1 do stavu 2 (všeobecne  $\Delta X = X_2 - X_1$ ).

Látkové množstvo 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).

#### Úloha 3.1.1

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 zohriať 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

$$\Delta U = w + q$$

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

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

*Práca a teplo* nie sú stavovými veličinami, nepredstavujú energiu nejakej sústavy (preto sa treba vyhýbať mätúcemu pojmu tepelná energia). Práca a teplo nie sú formou energie, ale formou *prenosu energie* medzi sústavou a okolím (alebo medzi dvoma sústavami), a práve preto ich hodnota (na rozdiel od stavových veličín) závisí od dráhy 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 a práca sú preto *procesové veličiny*. Teplo sa môže prenášať len medzi sústavami s rôznou teplotou.

Teplo potrebné na zohriatie sústavy o 1 K predstavuje *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.

1.6 Molárna tepelná kapacita pri konštantnom objeme jednoatómového plynu má hodnotu

$$C_{V,m} = \frac{3}{2} R . \text{ Aká je hodnota jeho molárnej tepelnej kapacity pri konštantnom tlaku?}$$

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

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

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 ( $w = -q$ ).

Štvrtým špeciálnym prípadom (po izochorickom, izobarickom a izotermickom deji) je adiabatický dej, ktorý prebieha v tepelne izolovanej sústave. *Vratný adiabatický dej* v sústave ideálneho plynu prebieha po dráhe  $pV^\kappa = \text{const.}$  Exponent  $\kappa$  je Poissonova konštanta, podiel izobarickej a izochorickej molárnej tepelnej kapacity látky. V priebehu adiabatického deja sa menia teplota, tlak i objem. Keďže sústava je tepelne izolovaná ( $q = 0$ ), práca sa rovná zmene vnútornej energie sústavy ( $w = \Delta U$ ).

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

1.7 Aké množstvo vzduchu sme do balóna nafúkali?

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

1.8 Aký tlak sa ustálil v balóne?

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

Termodynamika sa zaoberá sústavami, ktoré sú v rovnováhe. Na hodinách fyziky sa definuje rovnovážny dej, v priebehu ktorého je sústava stále nekonečne blízko od rovnováhy. V rámci fyzikálnej chémie sa tento dej označuje ako *vratný dej*. Hnacia sila vratného deja je teda nekonečne malá. Na druhej strane, ak dej prebieha vratne a sústava pri tom koná prácu, jej hodnota je vtedy najväčšia.

Práca, vykonaná plynnou sústavou pri expanzii plynu má zápornú hodnotu, keďže sa pritom znižuje vnútorná energia sústavy.

1.10 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 3.1.2

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 3.1.3

1 mol stavovo ideálneho plynu vratne izotermicky expandoval z počiatočného objemu na dvojnásobný objem. Dodali sme mu pritom 2 kJ tepla. Aká je jeho teplota?

### Úloha 3.1.4

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.)

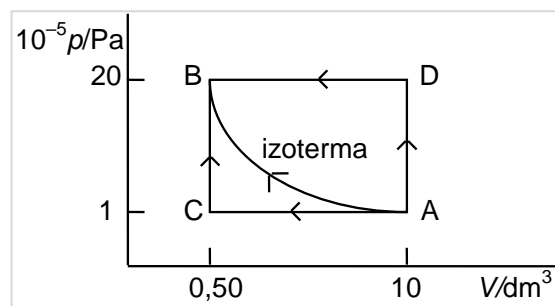
### Úloha 3.1.5

Jeden mól ideálneho plynu izotermicky pri teplote 300 K expanduje z objemu  $0,02$  m<sup>3</sup> 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 3.1.6

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

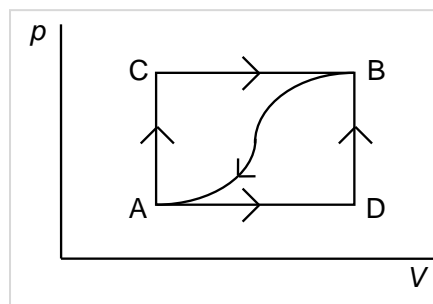
- látkové množstvo plynu v sústave
- prácu dodanú plynu pozdĺž dráh ACB a ADB
- prácu dodanú plynu pozdĺž izotermy AB
- $q$ ,  $\Delta U$  a  $\Delta H$  pre každú z troch dráh.



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

### Úloha 3.1.7

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.



a) Koľko tepla sa dodá sústave po dráhe ADB, ak vykonaná práca je 10 J?

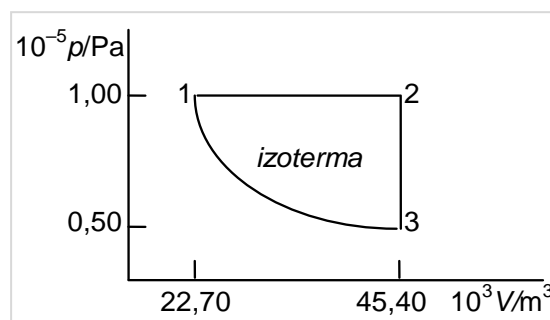
b) Ak sa sústava vracia zo stavu B do stavu A po krivke, práca dodaná sústave je 20 J. Sústava pritom prijme alebo uvoľní teplo? Aké veľké to teplo bude?

c) Ak  $U_D - U_A = +40$  J, nájdite teplo, absorbované pri dejoch AD a DB.

### Úloha 3.1.8

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  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  a  $\Delta H$  pre každý krok a pre celý cyklus.



### Úloha 3.1.9

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 3.1.10

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 udržuje pri stálej teplote. Na začiatku sú teplota a objem oboch oddelení rovnaké:  $T_A = T_B = 300 \text{ K}$ ,  $V_A = V_B = 2 \text{ dm}^3$  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  $1 \text{ dm}^3$ . Vypočítajte prácu, teplo, zmenu vnútornej energie a zmenu entalpie pre plyn v oddelení A aj B.

### Úloha 3.1.11

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



### Úloha 3.1.12

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  $w$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ , konečný tlak a konečný objem.

### Úloha 3.1.13

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.

Znáznornite uvedené deje na troch grafoch v súradniciach  $p$ - $T$ ,  $V$ - $T$  a  $p$ - $V$  a určte  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ , prácu a teplo po prebehnutí celého cyklu, ako aj v každej jeho časti.

### Úloha 3.1.14

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<sup>3</sup>. Piest sa pomaličky (t. j. predpokladáme, že vratne) stlačil až na objem 1,5 dm<sup>3</sup>. 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<sup>3</sup>. 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).

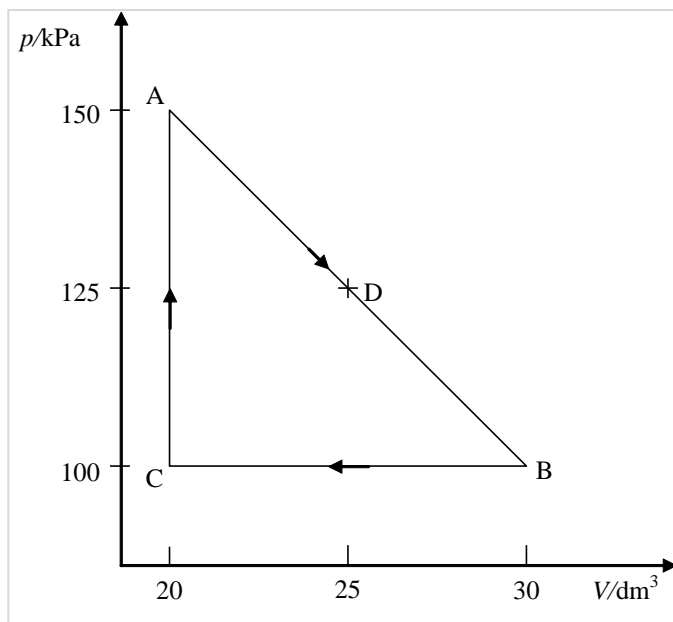
### Úloha 3.1.15

0,1 mol ideálneho plynu ( $C_{p,m} = 5/2 R$ ) s teplotou 57,75 °C je v tepelne izolovanej nádobe s objemom 1,5 dm<sup>3</sup>. Nádoba je vybavená piestom a ohrievacou špirálou. Piest sa vratne (veľmi pomaličky) vytiahol na objem 2 dm<sup>3</sup>. 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 dm<sup>3</sup>. 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).

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

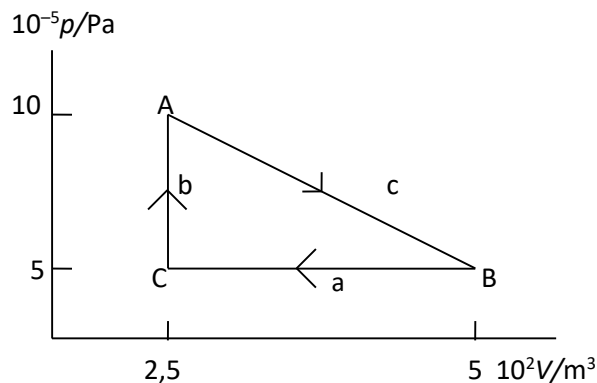
### Úloha 3.1.16

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 3.1.17

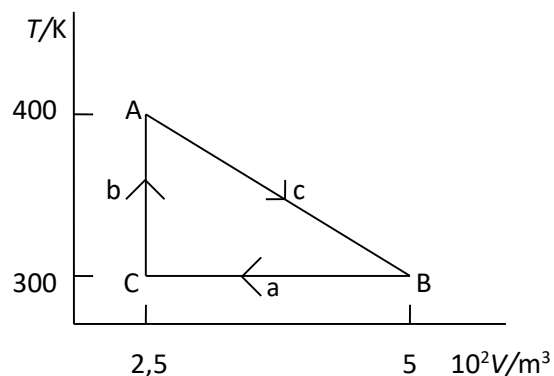
Stav piatich mólov ideálneho plynu ( $C_{V,m} = 3/2 R$ ) meníme vratne podľa cyklu znázorneného na obrázku. Na základe údajov, uvedených na obrázku, vypočítajte pre každý dej i pre celý cyklus hodnoty  $w$ ,  $q$ ,  $\Delta U$  a  $\Delta H$ . Práca plynu pri expanzii zo stavu A do stavu B po priamke 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 3.1.18

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  $w$ ,  $q$ ,  $\Delta U$  a  $\Delta H$ . Práca plynu pri expanzii zo stavu A do B po priamke c má hodnotu  $w_c = -10\,250 \text{ J}$ .



### Úloha 3.1.19

Ideálny plyn ( $C_{p,m} = 5/2 R$ ) je uzavretý v nádobe s pohyblivým piestom s objemom  $10 \text{ dm}^3$  pri teplote  $300 \text{ K}$  a pri tlaku  $100 \text{ kPa}$ . Pri tomto tlaku sme plyn zohriali na  $400 \text{ K}$ . 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 počiatkový tlak. Znázornite 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 3.1.20

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.

20.1 Vypočítajte, ako sa zväčšila jeho vnútorná energia a entalpia.

20.2 Aké teplo sme dusíku dodali?

20.3 Na akú hodnotu sa zvýšil tlak dusíka?

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

20.4 Koľko gramov dusíka sme z nádoby vypustili?  $M(N_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Úloha 3.1.21

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.

21.1 Vypočítajte, ako sa zväčšila vnútorná energia a entalpia dusíka.

21.2 Aké teplo sme dusíku dodali?

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

21.3 Na aký tlak je nastavený poistný ventil?

21.4 Koľko gramov dusíka sme z nádoby vypustili?  $M(N_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Úloha 3.1.22

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  $1,185 \text{ kg m}^{-3}$ .

22.1 Koľko gramov hélia je v balóne?

22.2 Na aký objem sa balón nafúkol?

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

22.3 Na akú hodnotu stúpol tlak v balóne?

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

22.4 O koľko sa zvýšila vnútorná energia a entalpia hélia?

### Úloha 3.1.23

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.

23.1 O koľko pascalov sa v nádobe zvýšil tlak, ak sme plyn stlačali 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.

23.2 Aký tlak sa ustálil v nádobe?

23.3 Ako sa zmenila vnútorná energia a entalpia dusíka oproti počiatočnému stavu?

### Úloha 3.1.24

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.

24.1 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.

24.2 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.

24.3 Aká je hodnota práce v priebehu uvedeného cyklu?

24.4 Znázornite priebeh deja na grafe  $p$ – $V$  (grafe závislosti tlaku od objemu).

### Úloha 3.1.25

Jeden mól ideálneho plynu, ktorého molárna tepelná kapacita pri stálom objeme má hodnotu  $3/2 R$ , bol pri tlaku 1,00 MPa a teplote 25 °C. Plyn sme nechali expandovať proti konštantnému vonkajšiemu tlaku 0,200 MPa, až kým sa jeho tlak neustálil na tejto hodnote. Jeho teplota sa pritom znížila na –20 °C.

25.1 Akú prácu plyn vykonal pri tejto nevratnej izobarickej expanzii?

Vytvoríme vratnú cestu spájajúcu rovnaký počiatočný a konečný stav kombináciou vratnej izotermickej expanzie a následnej vratnej adiabetickej expanzie.

25.2 Na aký objem môžeme nechať plyn expandovať izotermicky, aby následnou adiabatickou expanziou dosiahol konečný stav? Aký bude tlak plynu v okamihu zmeny izotermickej expanzie na adiabatickú?

25.3 Akú prácu by plyn vykonal, ak by expandoval vratne izotermicky a adiabaticky po opísanej dráhe?

25.4 Priebeh dejov znázornite na  $p$ - $V$  diagrame (t. j. závislosti tlaku od objemu).

**Úloha 3.1.26**

Vzorka ideálne sa správajúceho vodíka, ktorého izobarická molárna tepelná kapacita  $C_{pm} = 28,80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , je pri tlaku 300 kPa a teplote 25 °C v nádobe s objemom 1,5 dm<sup>3</sup>. Vodík vratne adiabaticky expandoval na objem 5 dm<sup>3</sup>. Vypočítajte konečný tlak a teplotu vodíka po expanzii. O koľko sa zmenili vnútorná energia a entalpia vodíka? Akú prácu vodík vykonal?

**Úloha 3.1.27**

1 mól ideálneho plynu pri teplote 18 °C expanduje z objemu 3 dm<sup>3</sup> na 10 dm<sup>3</sup> a potom je zase skomprimovaný na pôvodný objem. Vypočítajte prácu pri vratnej izotermickej expanzii aj pri kompresii. Vypočítajte aj izotermicko-izobarickú prácu, ak vonkajší tlak pri expanzii zodpovedá tlaku plynu, ktorý mal pri objeme 10 dm<sup>3</sup>, a izotermicko-izobarickú prácu, ak vonkajší tlak pri kompresii zodpovedá objemu 3 dm<sup>3</sup>. Všetky deje znázornite do  $p$ - $V$  diagramu. Opíšte, ktoré plochy v diagrame zodpovedajú vypočítaným prácam.

**Úloha 3.1.28**

28.1 Dva móly ideálne sa správajúceho kyslíka, ktorého izobarická molárna tepelná kapacita  $C_{pm} = 29,40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  sú pri teplote 0 °C v nádobe s objemom 11,35 dm<sup>3</sup>. Kyslík sme vratne izochoricky zohriali na 100 °C. Koľko tepla sme mu dodali? O koľko vzrástla jeho vnútorná energia a entalpia? O koľko vzrástol v nádobe tlak?

28.2 Nádobu s kyslíkom sme potom vratne ochladili späť na 0 °C, pričom sme stláčaním piestu udržiavali v nádobe konštantný tlak. Koľko tepla sme plynu odobrali? O koľko poklesli vnútorná energia a entalpia kyslíka? Akú prácu sme stlačením plynu dodali? Aký bol výsledný objem nádoby?

28.3 Nakoniec sme kyslík vratne izotermicky vrátili do počiatočného stavu. Aj pre tento dej vypočítajte hodnoty zmeny vnútornej energie, entalpie, prácu a teplo.

28.4 Vypočítajte zmenu vnútornej energie a entalpie, prácu a teplo po absolvovaní celého cyklu.

28.5 Znázornite všetky deje na  $p$ - $V$  diagrame.

**Úloha 3.1.29**

Jeden mól ideálneho plynu je pri teplote 20 °C a tlaku 1,013 MPa v nádobe s pohyblivým piestom. Vonkajší tlak sme znížili na desatinu pôvodnej hodnoty a potom sme plyn nechali expandovať tak dlho, až sa jeho objem zväčšil na desaťnásobok. Vypočítajte  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  a  $\Delta H$ .

**Úloha 3.1.30**

0,1 mol ideálne sa správajúceho metánu má pri tlaku 100 kPa teplotu 80 °C. Poissonova konštanta má pre metán hodnotu 1,31. Metán vratne adiabaticky expanduje na tlak 10 kPa. Vypočítajte počiatočný a konečný objem plynu. Aká je jeho konečná teplota? Vypočítajte aj zmenu vnútornej energie a entalpie.

### Úloha 3.1.31

1 mól stavovo ideálneho argónu s  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$  pri teplote  $20\text{ }^\circ\text{C}$  a v objeme 1 liter expandoval na konečný objem 3 litre. Expanzia prebehla

- a) vratne izotermicky
- b) vratne adiabaticky
- c) nevratne izotermicky proti konštantnému konečnému tlaku
- d) nevratne adiabaticky proti konštantnému konečnému tlaku

Pre každý prípad vypočítajte prácu vykonanú plynom v priebehu expanzie.

### Úloha 3.1.32

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

### Úloha 3.1.33

1 mól ideálneho plynu ( $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ ) je v tepelne izolovanej nádobe s objemom  $25\text{ dm}^3$  pri teplote  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Nádoba je vybavená piestom, ktorý sa pomaličky (t. j. predpokladáme, že vratne) stláča až na objem  $20\text{ dm}^3$ . Na akej hodnote sa ustáli teplota? Na pieste odstránime tepelnú izoláciu a pri konštantnej teplote ho pomaličky (vratne) zdvihne na pôvodný objem  $25\text{ dm}^3$ . 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 3.1.1

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 presne  $6,022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

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

1.6 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  $C_{p,m} = 5/2 R$ .

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

$$n = \frac{p V}{R T} = \frac{156000 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{8,3145 \cdot 268,15} = 0,34985 \text{ mol} \cong 0,35 \text{ mol}$$

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

$$p = \frac{n R T}{V} = \frac{0,34985 \cdot 8,3145 \cdot 296,15}{0,005} = 172289,9 \text{ Pa} \cong 172,3 \text{ kPa}$$

1.9 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

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

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

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

Z rovnice vratnej adiabaty potrebujeme vypočítať, na akú teplotu sa plyn zahrial 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

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

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

### Úloha 3.1.2

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

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

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

### Úloha 3.1.3

Pri izotermickej expanzii stavovo ideálneho plynu sa jeho vnútorná energia nezmenila. Dodané teplo sa celé využilo na konanie práce. Zo vzťahu pre výpočet práce teda môžeme vypočítať teplotu.

$$q = -w = n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = 1,8 \cdot 8,3145 \cdot T \cdot \ln 2 = 2000 \text{ J}$$

$$T = \frac{2000}{1,8 \cdot 8,3145 \cdot \ln 2} = 347,03 \text{ K}$$

### Úloha 3.1.4

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:



$$V_{01} = V_{02} = V_{03} = n_{0i} R T_0 / p_0 = 1.8,3145 \cdot 298 / 10^5 = 0,024777 \text{ m}^3$$

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:

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

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  $348 \text{ K}$ . Konečný objem častí  $S_2$  a  $S_3$  dostaneme riešením vratnej adiabaty ideálneho plynu v tvare  $T V^{\kappa-1} = \text{const}$ , v ktorej  $\kappa$  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  $p = n_i R T_i / V_i$ , 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 3.1.5

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:

$$w = -n R T \ln(V_2/V_1) = -1 \cdot 8,3145 \cdot 300 \ln(0,04/0,02) = -1728,96 \text{ J}$$

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

$$p_2 = n R T / V_2 = 1 \cdot 8,3145 \cdot 300 / 0,04 = 62358,75 \text{ Pa}$$

Práca bude potom mať hodnotu

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

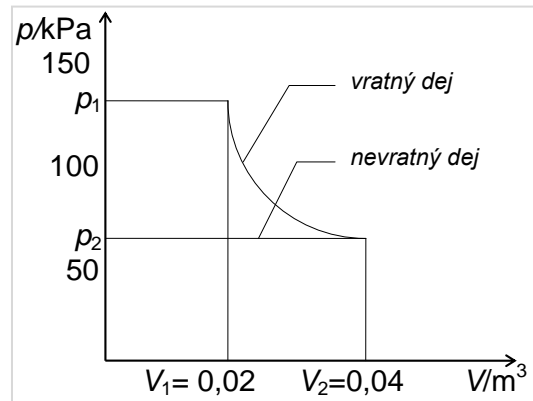
Sústava prijme od okolia teplo  $q = -w$

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

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

Na zostrojenie grafu budeme potrebovať počiatočný tlak:

$$p_1 = n R T / V_1 = 1 \cdot 8,3145 \cdot 300 / 0,02 = 124717,5 \text{ Pa}$$



### Úloha 3.1.6

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

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

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

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

d)  $q$ ,  $\Delta U$  a  $\Delta H$  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 3.1.7

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)

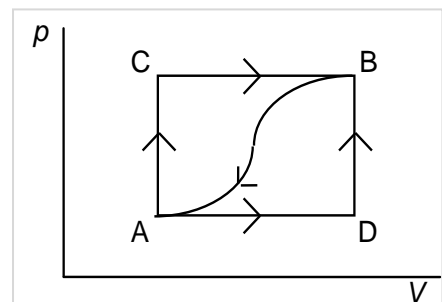
c)  $\Delta U_{AD} = U_D - U_A = 40 \text{ J}$

$w_{DB} = 0$  (pretože  $\Delta V_{DB} = 0$ ) 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 3.1.8**

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  $\Delta U$  a  $\Delta H$ , 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  $\rightarrow$  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  $\rightarrow$  2  $\rightarrow$  3  $\rightarrow$  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 3.1.9**

Vratný adiabatický dej ideálneho plynu prebieha po dráhe, ktorú opisuje rovnica  $pV^\kappa = \text{const}$ . Poissonova konštanta  $\kappa$  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

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

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

$$T_2 = M p_2 V_2 / (m R) = 28 \cdot 110 \cdot 10^3 \cdot 6,6434 \cdot 10^{-3} / (15,83145) = 164,064 \text{ K}$$

Zmena vnútornej energie mala hodnotu

$$\Delta U = n C_{Vm} (T_2 - T_1) = (15/28) \cdot 5,83145 \cdot (164,064 - 200) / 2 = -400,17 \text{ J}$$

zmena entalpie

$$\Delta H = n C_{pm} (T_2 - T_1) = (15/28) \cdot 7,83145 \cdot (164,064 - 200) / 2 = -560,23 \text{ J}$$

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

Pri prvej adiabatickej 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 dm<sup>3</sup>. Pri nej sa vnútorná energia plynu nezmenila. Prácu vypočítame zo vzťahu

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

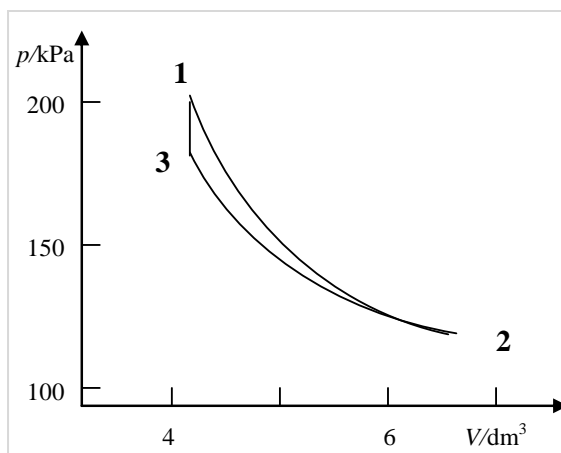
Tretím dejom bolo izochorické ohriatie na pôvodnú teplotu 200 K, čím sa zvýšil tlak na pôvodnú hodnotu 220 kPa. Pri tomto deji sa práca nekonala.

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 izotermie alebo stavovú rovnicu pre bod 3.



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

$$p_3 = m R T_3 / (M V_3) = 15,83145 \cdot 164,064 / (28 \cdot 4,0492 \cdot 10^{-3}) = 180,47 \text{ kPa}$$

Priebeh zmien je zhrnutý v tabuľke:

dej	$\Delta U / \text{J}$	$\Delta H / \text{J}$	$w / \text{J}$	$q / \text{J}$
(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 3.1.10**

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

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

Zmena entalpie plynu v oddelení A je

$$\Delta H_A = n_A C_{pm} (T_{A2} - T_{A1}) = n_A (C_{Vm} + R)(T_{A2} - T_{A1}) = 2 \cdot (20,0 + 8,3145) \cdot (900 - 300) = 33,97 \text{ kJ}$$

Keďže zahrievaním 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 3.1.11**

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

$$w = \Delta U = n C_{V,m} \Delta T = 5 \cdot 3 \cdot 8,314 \cdot (168,26 - 350) / 2 = -11\,332 \text{ J}$$

$$[ = (p_2 V_2 - p_1 V_1) / (\kappa - 1) ]$$

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

### Úloha 3.1.12

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

Zmena vnútornej energie (dodanej prácou pri stlačení plynu)

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

Zmena entalpie

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

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

$$p^{1-\kappa} T^\kappa = \text{const}, \quad \text{odkiaľ vypočítame konečný tlak}$$

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

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 3.1.13

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 počiatkový 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

$$w_1 = -n R T \ln(V_2 / V_1) = -0,17639 \cdot 8,3145 \cdot 300 \cdot \ln(2,2 / 3,9) = 251,9 \text{ J}$$

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:

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

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

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

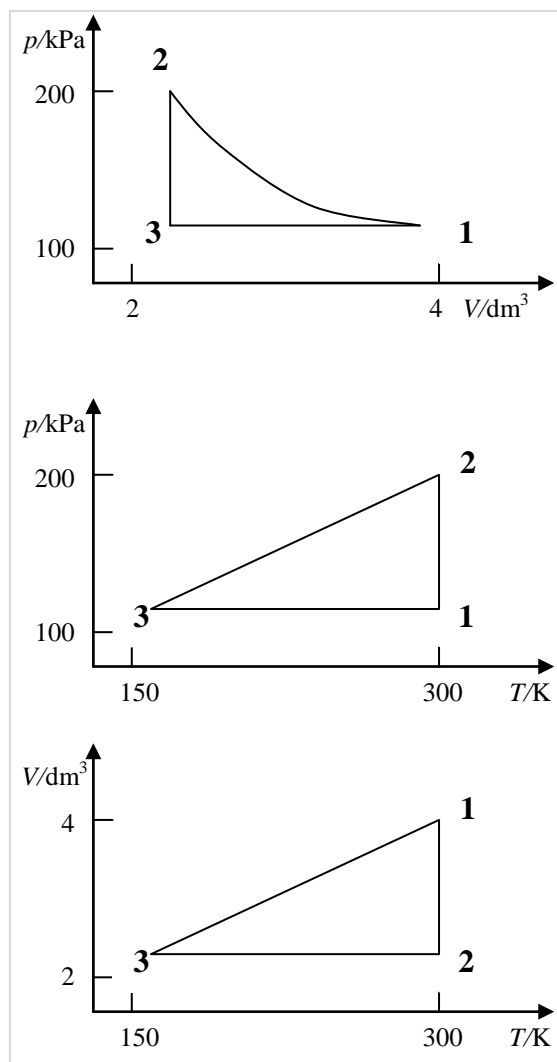
vnútorná energia plynu stúpne o

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

entalpia vzrastie o dodané teplo:

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

Grafické znázornenie stavu plynu



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

Po prebehnutí celého cyklu sa vnútorná energia ani entalpia nezmenia:

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

$$\Delta U_{II} = -\Delta U_{III}$$

keďže pre prvý izotermický dej je  $\Delta U_I = \Delta H_I = 0$ .

Práca bude súčtom hodnôt v jednotlivých častiach cyklu:

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

Teplo 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:  $q_{\text{cykl}} = q_I + q_{II} + q_{III} = -251,91 - 500 + 691,79 = -60,12 \text{ J}$ )

Pre úplnosť uvádzame výsledky prehľadne v tabuľke:

dej	$\Delta U / \text{J}$	$\Delta H / \text{J}$	$w / \text{J}$	$q / \text{J}$
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 3.1.14

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:

$$p_A = \frac{n R T_A}{V_A} = \frac{0,1 \cdot 8,3145 \cdot 273,15}{2 \cdot 10^{-3}} = 113,555 \text{ kPa}$$

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

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

Tlak v bode B teda bude

$$p_B = p_A \left( \frac{V_A}{V_B} \right)^{\frac{5}{3}} = 113,555 \cdot \left( \frac{2}{1,5} \right)^{\frac{5}{3}} = 183,417 \text{ kPa}$$

Teplota v bode B bude

$$T_B = \frac{p_B V_B}{n R} = \frac{183,417 \cdot 10^3 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3}}{0,1 \cdot 8,3145} = 330,898 \text{ K}$$

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,  $w = 0$

$$\Delta U = n C_{v,m} (T_A - T_C) = 0,1 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,3145 \cdot (273,15 - 330,898) = -72,022 \text{ J}$$

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).

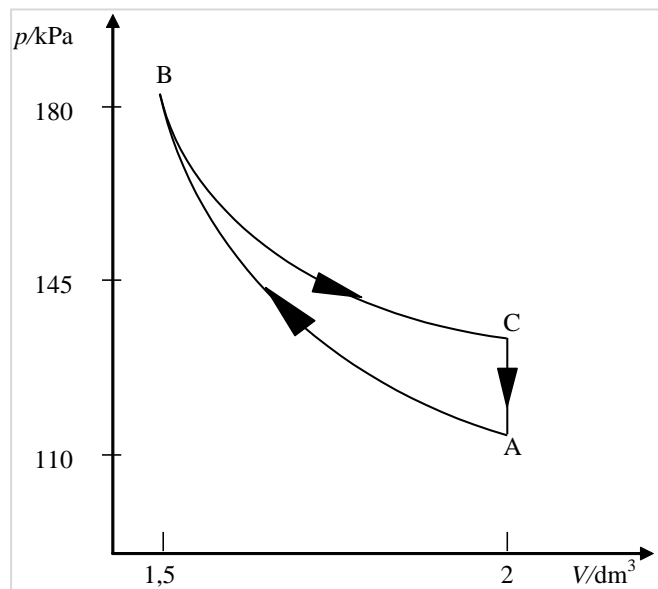
V priebehu cyklu plyn vykonal prácu

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

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 3.1.14.

### Úloha 3.1.15

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

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

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

$$w = -n R T \ln \frac{V_C}{V_B} = -0,1 \cdot 8,3145 \cdot 273,15 \cdot \ln \frac{1,5}{2} = 65,336 \text{ J}$$

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  $2 \text{ dm}^3$  (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

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

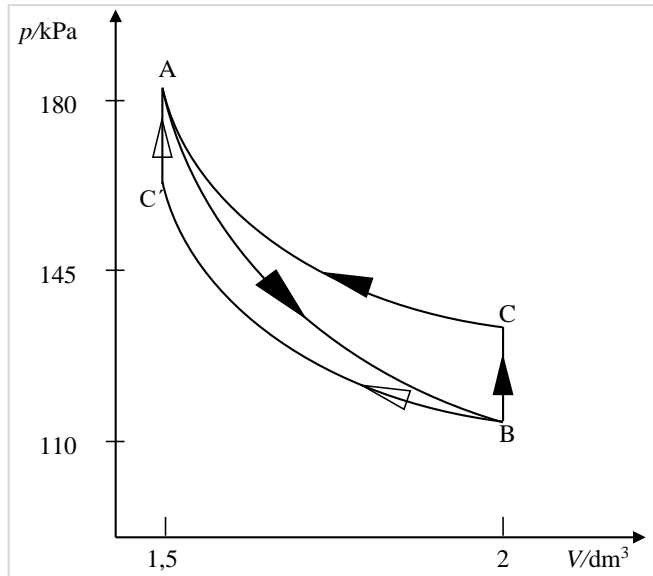
vd'aka dodanému teplu

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

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

$$p_C = \frac{n R T_C}{V_C} = \frac{0,1 \cdot 8,3145 \cdot 273,15}{1,5 \cdot 10^{-3}} = 151,407 \text{ kPa}$$

Uvedené deje sú znázornené na  $p$ - $V$  diagrame.



### Úloha 3.1.16

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_C - T_B) = 1,75 \cdot 8,3145 \cdot (240,543 - 360,815) = -3500 \text{ J}$$

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

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

V treťom kroku sa plyn v objeme  $20 \text{ dm}^3$  zohrial opäť na  $360,815 \text{ K}$  (čím stúpol tlak zo  $100 \text{ kPa}$  na  $150 \text{ kPa}$ ). Plyn pritom nekonal žiadnu prácu,  $w = 0$ , pretože  $\Delta V = 0$ .

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

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

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

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

$$w = -n R T \ln \frac{V_B}{V_A} = -1 \cdot 8,3145 \cdot 360,815 \cdot \ln \frac{30}{20} = -1216,394 \text{ J}$$

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

### Úloha 3.1.17

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:

$$\Delta U = n C_{V,m} \Delta T = (3/2) n R (T_2 - T_1); \quad \Delta H = n C_{p,m} \Delta T = (5/2) n R (T_2 - T_1)$$

$$\text{a) } \Delta U = (3/2) n R (T_C - T_B) = (3/2) \cdot 5 \cdot 8,314 \cdot (300,7 - 601,4) = -18750 \text{ J}$$

$$\Delta H = (5/2) n R (T_C - T_B) = (5/2) \cdot 5 \cdot 8,314 \cdot (300,7 - 601,4) = -31250 \text{ J}$$

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

$$\text{b) } \Delta U = 18750 \text{ J} \quad \Delta H = 31250 \text{ J}$$

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

Prácu plynu  $w$ :

$$\text{a) } w = -p (V_C - V_B) = -5 \cdot 10^5 \cdot (2,5 - 5) \cdot 10^{-2} = 12500 \text{ J}$$

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

$$\text{c) } w = -18750 \text{ J (zo zadania).}$$

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

$$w = -n R T \ln(V_B/V_A) = -17328 \text{ J}$$

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

$$\text{a) } q = -18750 - 12500 = -31250 \text{ J } (= \Delta H)$$

$$\text{b) } q = 18750 - 0 = 18750 \text{ J } (= \Delta U)$$

$$\text{c) } q = 0 - (-18750) = 18750 \text{ J}$$

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

$$\Delta U_{\text{cykl}} = -18750 + 18750 + 0 = 0$$

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

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

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

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

### Úloha 3.1.18

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

b) (izochorický dej)  $\Delta U = n C_{V,m} \Delta T = n (3/2) R (T_A - T_C) = 6235 \text{ J}$   
 $\Delta H = n C_{p,m} \Delta T = n (5/2) R (T_A - T_C) = 10393 \text{ J}$ ,  $w = 0$ ,  $q = 6235 \text{ J } (= \Delta U)$

c) (pribeh 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 3.1.19

Označenie: Stav plynu sa bude meniť z bodu A cez B a C späť do A.

Z počiatočného stavu najprv vypočítame látkové množstvo plynu:

$$n = \frac{p_A V_A}{R T_A} = \frac{100 \cdot 10^3 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{8,3145 \cdot 300} = 0,4009 \text{ mol}$$

Vypočítať si môžeme aj chýbajúce body na zostrojenie grafov:

$$V_B = \frac{n R T_B}{p_B} = \frac{0,4009 \cdot 8,3145 \cdot 400}{100 \cdot 10^3} = 13,333 \text{ dm}^3$$

$$p_C = \frac{n R T_C}{V_C} = \frac{0,4009 \cdot 8,3145 \cdot 300}{13,333 \cdot 10^{-3}} = 75,000 \text{ kPa}$$

Prvým krokom je izobarická expanzia

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_B - T_A) = 0,4009 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,3145 \cdot (400 - 300) = 500 \text{ J}$$

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_B - T_A) = 0,4009 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,3145 \cdot (400 - 300) = 833,32 \text{ J} = q$$

$$w = -p (V_B - V_A) = -100 \cdot 10^3 \cdot (13,333 - 10) \cdot 10^{-3} = -333,32 \text{ J}$$

$$(w = \Delta U - q = -n R (T_B - T_A))$$

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 prejdený cyklus  $\Delta U = 0$  aj  $\Delta H = 0$

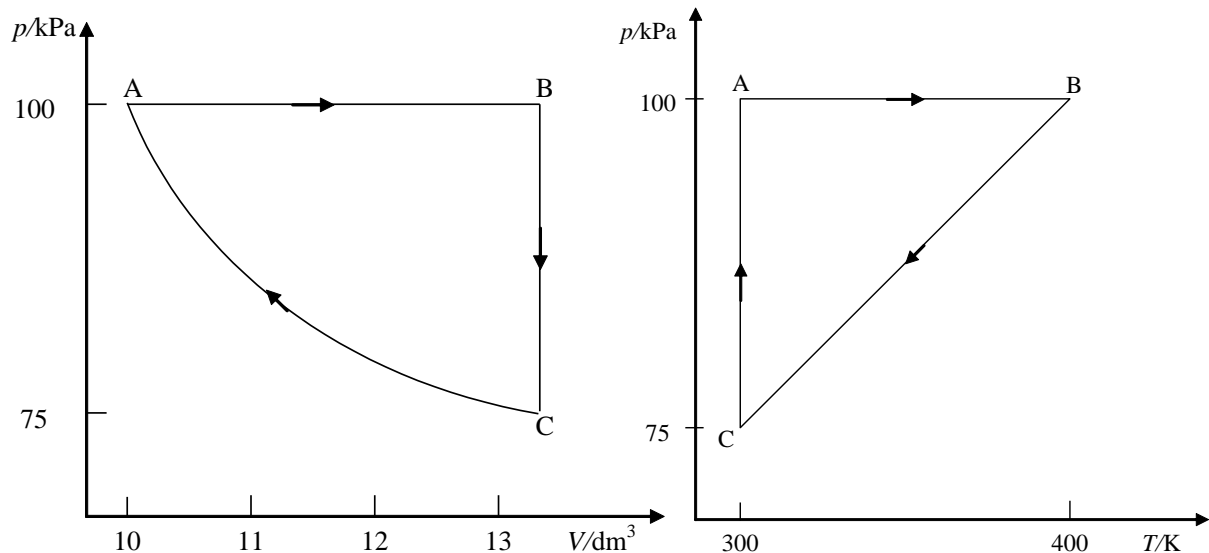
Na prácu, ktorú plyn v priebehu cyklu vykonal

$$w = -333,32 + 0 + 287,66 = -45,66 \text{ J}$$

mu bolo dodané teplo

$$q = 833,32 - 500 - 287,66 = 45,66 \text{ J}$$

Priebeh deja zobrazujú nasledovné diagramy



**Úloha 3.1.20**

20.1 Dusík sme zahrievali v nádobe s konštantným objemom. Jeho vnútorná energia a entalpia pritom vzrástli o hodnoty

$$\Delta U = n C_{V,m} \Delta T = 1 \cdot (5/2) \cdot 8,3145 \cdot 50 = 1039,31 \text{ J}$$

$$\Delta H = n C_{p,m} \Delta T = n (C_{V,m} + R) \Delta T = 1 \cdot (7/2) \cdot 8,3145 \cdot 50 = 1455,04 \text{ J}$$

20.2 Keďže zahrievanie prebehlo v konštantnom objeme (izochoricky), dodané teplo je rovné zmene vnútornej energie, t. j.  $q = 1039,31 \text{ J}$ .

20.3 Tlak v nádobe po zohriatí dusíka bude

$$p_2 = \frac{n R T_2}{V} = \frac{1 \cdot 8,3145 \cdot 348,15}{0,015} = 192979,5 \text{ Pa} = 192,98 \text{ kPa}$$

20.4 Časť dusíka sa má vypustiť, aby sa tlak znížil na 150 kPa. V nádobe zostane

$$n_{N_2} = \frac{p V}{R T} = \frac{150000 \cdot 0,015}{8,3145 \cdot 348,15} = 0,77728 \text{ mol}$$

Pôvodne bol v nádobe 1 mól dusíka. Vypustili sme teda

$$\Delta n_{N_2} = 1 - 0,77728 = 0,22272 \text{ mol dusíka, čo je}$$

$$\Delta m_{N_2} = \Delta n_{N_2} M_{N_2} = 0,22272 \cdot 28,00 = 6,236 \text{ g}$$

**Úloha 3.1.21**

21.1 Dusík sme zahrievali pri konštantnom tlaku z 25 °C na 75 °C, t. j. o 50 °C. Jeho vnútorná energia a entalpia pritom vzrástli o hodnoty

$$\Delta U = n C_{V,m} \Delta T = 1 \cdot (5/2) \cdot 8,3145 \cdot 50 = 1039,31 \text{ J}$$

$$\Delta H = n C_{p,m} \Delta T = n (C_{V,m} + R) \Delta T = 1 \cdot (7/2) \cdot 8,3145 \cdot 50 = 1455,04 \text{ J}$$

21.2 Keďže zahrievanie prebehlo izobaricky, dodané teplo sa rovná zmene entalpie, t. j.

$$q = 1455,04 \text{ J}.$$

21.3 Tlak, ktorý udržiava ventil v nádobe, vypočítame z počiatočných podmienok

$$p = \frac{n_1 R T_1}{V} = \frac{1 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{0,015} = 165264,5 \text{ Pa}$$

21.4 Pri tomto tlaku sa pri 75 °C do nádoby zmestí

$$n_{N_2} = \frac{p V}{R T_2} = \frac{165264,5 \cdot 0,015}{8,3145 \cdot 348,15} = 0,85638 \text{ mol}$$

Pôvodne bol v nádobe 1 mól dusíka. Vypustili sme teda

$$\Delta n_{N_2} = 1 - 0,85638 = 0,14362 \text{ mol dusíka, čo je}$$

$$\Delta m_{N_2} = \Delta n_{N_2} M_{N_2} = 0,14362 \cdot 28,00 = 4,021 \text{ g}$$

### Úloha 3.1.22

22.1 Balón s héliom sa bude vznášať vo vzduchu, keď bude mať rovnakú hustotu ako vzduch ( $\rho_{vz}$ ).

$$\rho_{vz} = \frac{m_{He} + m_{bal}}{V}$$

Objem balóna  $V$  sa bude rovnať objemu stavovo ideálneho hélia v balóne, teda

$$\rho_{vz} = \frac{m_{He} + m_{bal}}{\frac{m_{He} R T_1}{M_{He} p_1}}$$

Z tohto vzťahu si vyjadríme hmotnosť hélia

$$m_{He} = \frac{m_{bal} M_{He} p_1}{\rho_{vz} R T_1 - M_{He} p_1}$$

$$m_{He} = \frac{0,036 \cdot 4,00 \cdot 10^{-3} \cdot 150 \cdot 10^3}{1,185 \cdot 8,3145 \cdot 298,15 - 4,00 \cdot 10^{-3} \cdot 150 \cdot 10^3} = 0,009240 \text{ kg} = 9,24 \text{ g}$$

22.2 Teraz už vieme vypočítať, že balón sa nafúkol na objem

$$V_1 = \frac{m_{He} R T_1}{M_{He} p_1} = \frac{9,24 \cdot 10^{-3} \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{4,00 \cdot 10^{-3} \cdot 150 \cdot 10^3} = 0,03818 \text{ m}^3 = 38,18 \text{ dm}^3$$

22.3 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

$$p_2 = \frac{m_{He} R T_2}{M_{He} V_2} = \frac{9,24 \cdot 10^{-3} \cdot 8,3145 \cdot 333,15}{4,00 \cdot 10^{-3} \cdot 0,040988} = 156110 \text{ Pa} = 156,11 \text{ kPa}$$

22.4 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 3.1.23

23.1 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  $\kappa$  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

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{n R} = \frac{436135,6 \cdot 0,0075}{1,8,3145} = 393,41 \text{ K} = 120,26^\circ \text{C}$$

23.2 Pri následnej izotermickej expanzii sa tlak znížil na hodnotu, ktorú dostaneme využitím Boylovho zákona:  $p_3 V_3 = p_2 V_2$

$$p_3 = p_2 \left( \frac{V_2}{V_3} \right) = 436135,63 \cdot \frac{7,5}{15} = 218067,8 \text{ Pa} = 218,07 \text{ kPa}$$

$$[\text{alebo } p_3 = \frac{n R T_3}{V_3} = \frac{1,8,3145 \cdot 393,41}{0,015} = 218067,2 \text{ Pa} = 218,07 \text{ kPa}]$$

23.3 Pri izotermickej expanzii sa vnútorná energia ani entalpia nemenili. Zmenili sa len pri zohriatí plynu počas úvodnej adiabetickej kompresie z teploty 298,15 K (25 °C) na teplotu 393,41 K.

$$\Delta U = n C_{v,m} (T_2 - T_1) = 1 \cdot (5/2) \cdot 8,3145 \cdot (393,41 - 298,15) = 1980,10 \text{ J}$$

$$\Delta H = n C_{p,m} \Delta T = n (C_{v,m} + R) (T_2 - T_1) = 1 \cdot (7/2) \cdot 8,3145 \cdot (393,41 - 298,15) = 2772,14 \text{ J}$$

### Úloha 3.1.24

24.1 Vratný adiabatický dej ideálneho plynu prebieha po dráhe, ktorú opisuje rovnica

$$p V^\kappa = \text{const.} \quad \text{Poissonova konštanta } \kappa = C_{pm} / C_{Vm} \quad \text{a keďže}$$

$$C_{pm} = C_{Vm} + R = 5/2 R + R = 7/2 R, \quad \text{pre tento príklad má hodnotu}$$

$$\kappa = C_{pm} / C_{Vm} = 7/5 = 1,4$$

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

$$\Delta U = n C_{Vm} (T_2 - T_1) = (42/28) \cdot 5,8,3145 \cdot (223,938 - 273)/2 = -1529,72 \text{ J}$$

zmena entalpie

$$\Delta H = n C_{pm} (T_2 - T_1) = (42/28) \cdot 7,8,3145 \cdot (223,938 - 273)/2 = -2141,61 \text{ J}$$

Pri adiabatической expanzii je práca rovná zmene vnútornej energie

$$w = \Delta U = -1529,72 \text{ J}$$

24.2 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

$$q = \Delta U = 1529,72 \text{ J (keďže pri izochorickom deji sa práca nekoná)}.$$

Entalpia vzrástla o  $\Delta H = 2141,61 \text{ J}$ .

24.3 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:  $w = -1529,72 + 1685,525 = 155,805 \text{ J}$

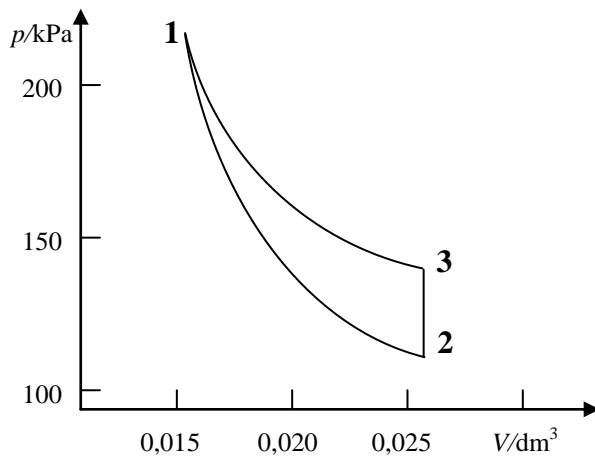
24.4 Priebeh zmien v sústave ukazuje  $p$ - $V$  diagram

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	$\Delta U / \text{J}$	$\Delta H / \text{J}$	$w / \text{J}$	$q / \text{J}$
(1→2) $q = 0$	-1529,72	-2141,6	-1529,72	0
(2→3) $V = \text{const}$	1529,72	2141,6	0	1529,72
(3→1) $T = \text{const}$	0	0	1685,53	-1685,53
cyklus	0	0	155,81	-155,81

### Úloha 3.1.25

25.1 Prácu, ktorú plyn vykonal pri izobarickej expanzii proti tlaku  $p_2$ , vypočítame zo vzťahu

$$w = -p_2(V_2 - V_1)$$

Počiatkový objem plynu bol

$$V_1 = \frac{n R T_1}{p_1} = \frac{1 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{1000000} = 0,002478968 \text{ m}^3 = 2,479 \text{ dm}^3$$

Práca  $w$  má kladnú hodnotu, keď sa pri nej zvyšuje vnútorná energia plynu. Pri expanzii plyn koná prácu, hodnota  $w$  je preto záporná.

$$w = -p_2(V_2 - V_1) = -200000 \cdot (0,010524078 - 0,002478968) = -1609,022 \text{ J}$$

25.2 Pre splnenie zadania potrebujeme poznať objem plynu v konečnom stave. Izobarická expanzia proti tlaku 0,2 MPa viedla ku konečnému objemu

$$V_2 = \frac{n R T_2}{p_2} = \frac{1 \cdot 8,3145 \cdot 253,15}{200000} = 0,010524078 \text{ m}^3 = 10,524 \text{ dm}^3$$

Alternatívna vratná dráha pozostáva z izotermickej a adiabetickej časti. Vratná izotermická expanzia prebieha pri teplote 298,15 K. Vratná adiabatická expanzia prebieha po dráhe  $pV^\kappa = \text{konšt.}$ , resp. po dráhe  $T V^{\kappa-1} = \text{const.}$

Poissonova konštanta  $\kappa$  má pre náš plyn hodnotu

$$\kappa = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}} = \frac{C_{Vm} + R}{C_{Vm}} = \frac{3R/2 + R}{3R/2} = \frac{5}{3}$$

Vratná adiabatická expanzia začína pri teplote 298,15 K a končí pri teplote 253,15 K v objeme 10,524078 dm<sup>3</sup>. Objem  $V_x$ , pri ktorom musíme vratnú izotermickú zmenu nahradiť vratnou adiabatickou expanziou, teda vypočítame zo vzťahu

$$T_1 V_x^{2/3} = T_2 V_2^{2/3}$$

$$V_x = V_2 \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2}$$

Tento objem teda je

$$V_x = 10,524 \cdot \left( \frac{253,15}{298,15} \right)^{3/2} = 8,233770 \text{ dm}^3$$

V tomto okamihu bol v sústave tlak

$$p_x = \frac{n R T_1}{V_x} = \frac{1 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{0,008233770} = 301073,284 \text{ Pa}$$

25.3 Ak by plyn zo stavu 1 do stavu 2 expandoval vratne, vykonaná práca by bola určite väčšia ako pri izobarickej expanzii (len by to trvalo nekonečne dlho). Prácu vypočítame ako súčet práce pri vratnej izotermickej expanzii a pri následnej vratnej adiabetickej expanzii.

Práca pri vratnej izotermickej expanzii má hodnotu:

$$w_1 = -n R T \ln \frac{V_x}{V_1} = -1,8,3145 \cdot 298,15 \cdot \ln \frac{8,23377}{2,47897} = -2975,7555 \text{ J}$$

Práca pri vratnej adiabetickej expanzii sa bude rovnať zmene vnútornej energie

$$w_2 = \Delta U = n C_{Vm} (T_2 - T_1) = 1 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,3145 \cdot (253,15 - 298,15) = -561,22875 \text{ J}$$

Túto hodnotu dostaneme aj zo vzťahu pre výpočet práce pri adiabatickom deji

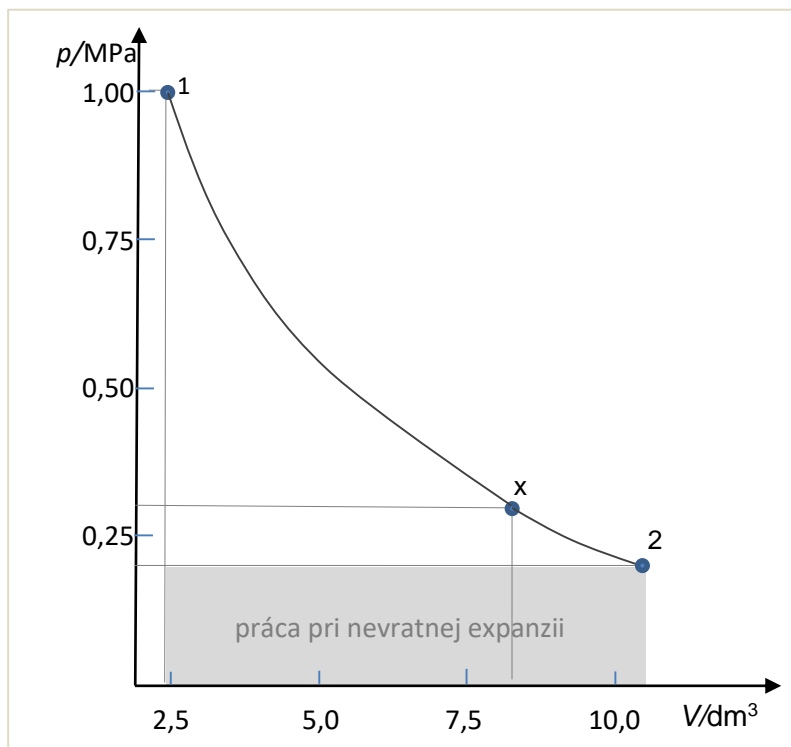
$$w_2 = \frac{p_2 V_2 - p_x V_x}{\kappa - 1} = \frac{200000 \cdot 0,010524078 - 301073,284 \cdot 0,00823377}{2/3}$$

$$w_2 = -561,2288 \text{ J}$$

Práca po vratnej dráhe z počiatočného do konečného stavu teda má hodnotu

$$w = w_1 + w_2 = -2975,7555 - 561,22875 = -3536,984 \text{ J}$$

25.4 Graf:



Na  $p$ - $V$  diagrame je práca pri nevratnej izotermicko-izobarickej expanzii vyznačená sivým obdĺžnikom. Práca pri vratnom deji sa rovná celej ploche pod krivkami pre vratný dej z bodu 1 cez  $x$  do bodu 2.

### Úloha 3.1.26

Stavovo ideálny vodík expandoval vratne adiabaticky zo stavu 1 do stavu 2. Pritom sa vodík ochladil, keďže expandoval po dráhe  $T V^{\kappa-1} = \text{konšt.}$

Poissonova konštanta  $\kappa = \frac{c_{pm}}{c_{vm}} = \frac{c_{pm}}{c_{pm}-R}$  má pre vodík hodnotu

$$\kappa = \frac{28,80}{28,80 - 8,3145} = 1,40587$$

Konečná teplota teda bude

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1,40587-1} = 298,15 \cdot \left(\frac{1,5}{5}\right)^{0,40587} = 182,900 \text{ K}$$

V zadaní poznáme hodnoty všetkých stavových veličín pre vodík, nevieme len, koľko ho je. Látkové množstvo vodíka teda dostaneme zo vzťahu

$$n = \frac{p_1 V_1}{R T_1} = \frac{300000 \cdot 0,0015}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,181527 \text{ mol}$$

Konečný tlak má hodnotu

$$p_2 = \frac{n R T_2}{V_2} = \frac{0,181527 \cdot 8,3145 \cdot 182,900}{0,005} = 55210,4 \text{ Pa}$$

Zmeny vnútornej energie a entalpie sú

$$\begin{aligned}\Delta U &= n C_{Vm} \Delta T = n (C_{pm} - R)(T_2 - T_1) = \\ &= 0,181527 \cdot (28,80 - 8,3145) \cdot (182,9 - 298,15) = -428,577 \text{ J}\end{aligned}$$

$$\Delta H = n C_{pm} \Delta T = n C_{pm} (T_2 - T_1) = 0,181527 \cdot 28,80 \cdot (182,9 - 298,15) = -602,524 \text{ J}$$

Pri adiabatickom deji je  $w = \Delta U$ . Prácu môžeme vypočítať aj zo vzťahov:

$$w = \frac{(p_2 V_2 - p_1 V_1)}{\kappa - 1} = \frac{55210,4 \cdot 0,005 - 300000 \cdot 0,0015}{0,40587} = -428,58 \text{ J}$$

$$w = \frac{n R (T_2 - T_1)}{\kappa - 1} = \frac{0,181527 \cdot 8,3145 \cdot (182,9 - 298,15)}{0,40587} = -428,58 \text{ J}$$

### Úloha 3.1.27

Prácu pri vratnej izotermickej expanzii vypočítame zo vzťahu

$$w = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = -1,8,3145 \cdot 291,15 \cdot \ln \frac{10}{3} = -2 \, 914,54 \text{ J}$$

Naspäť pri vratnej kompresii musíme plynu tú istú energiu prácou dodať

$$w = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = -1,8,3145 \cdot 291,15 \cdot \ln \frac{3}{10} = 2 \, 914,54 \text{ J}$$

Pri nevratnej izotermickej kompresii bude vykonaná práca podstatne menšia, pretože bude pôsobiť len proti konečnému tlaku:

$$p_2 = \frac{n R T_2}{V_2} = \frac{1 \cdot 8,3145 \cdot 291,15}{0,010} = 242 \, 076,67 \text{ Pa}$$

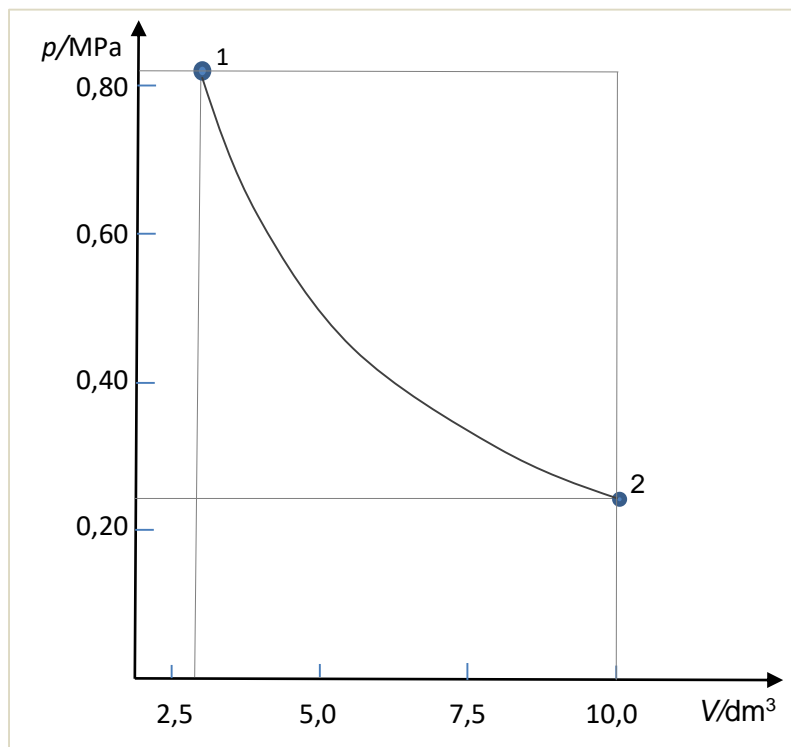
$$w = -p_2 (V_2 - V_1) = -242076,67 \cdot (0,010 - 0,003) = -1 \, 694,54 \text{ J}$$

Aj pri nevratnej kompresii tlačíme na plyn konečným tlakom, preto práca, ktorú spotrebujeme, bude väčšia než pri vratnej kompresii

$$p_2 = \frac{n R T_2}{V_2} = \frac{1 \cdot 8,3145 \cdot 291,15}{0,003} = 806 \, 922,23 \text{ Pa}$$

$$w = -p_2 (V_2 - V_1) = -806922,23 \cdot (0,003 - 0,010) = 5 \, 648,46 \text{ J}$$

Graf



Prácu pri vratnej izotermickej expanzii aj kompresii znázorňuje plocha pod izotermou medzi objemami  $V_1$  a  $V_2$ . Pri expanzii je hodnota práce záporná, pri kompresii kladná. Pri nevratnej expanzii plyn vykonal len prácu, ktorú znázorňuje obdĺžnik pod tlakom  $p_2$  (práca má záporné znamienko). Najväčšiu prácu sme potrebovali na stlačenie plynu z 10 litrov na 3 litre proti tlaku 0,807 MPa. Na grafe ju znázorňuje obdĺžnik pod týmto tlakom medzi počiatočným a konečným objemom.

### Úloha 3.1.28

V úlohe plyn prevedieme zo stavu 1 cez stav 2 a 3 naspäť do stavu 1.

28.1 Ide o zohriatie dvoch mólov ideálne sa správajúceho kyslíka v nádobe s konštantným objemom z teploty 0 °C na 100 °C. Dodané teplo sa vtedy rovná zmene (prírastku) vnútornej energie, keďže pri izochorickom deji sa práca nekoná, t. j.  $w = 0$ .

$$q = \Delta U = n C_{Vm} \Delta T = n (C_{pm} - R)(T_2 - T_1) = 2 \cdot (29,40 - 8,3145) \cdot 100 = 4\,217,1 \text{ J}$$

Entalpia pritom vzrástla o

$$\Delta H = n C_{pm} \Delta T = n C_{pm} (T_2 - T_1) = 2 \cdot 29,40 \cdot 100 = 5\,880 \text{ J}$$

Tlak v nádobe sa zvýšil o

$$\Delta p = p_2 - p_1 = \frac{n R}{V} (T_2 - T_1) = \frac{2 \cdot 8,3145 \cdot 100}{0,01135} = 146\,511 \text{ Pa}$$

28.2 Teraz ide o izobarické ochladenie dvoch mólov ideálne sa správajúceho kyslíka v nádobe s konštantným objemom zo 100 °C na 0 °C. Teplo sa vtedy rovná zmene entalpie sústavy.

$$q = \Delta H = n C_{pm} \Delta T = n C_{pm} (T_3 - T_2) = 2 \cdot 29,40 \cdot (-100) = -5\,880 \text{ J}$$

Vnútoraná energia poklesla o

$$\Delta U = n C_{V\text{m}} \Delta T = n (C_{p\text{m}} - R) (T_3 - T_2) = 2 \cdot (29,40 - 8,3145) \cdot (-100) = -4\,217,1 \text{ J}$$

Stlačením sme plynu dodali energiu vo forme práce

$$w = \Delta U - q = -4217,1 - (-5880) = 1\,662,9 \text{ J}$$

Aby sme vypočítali konečný objem, musíme najprv vypočítať tlak v sústave

$$p_3 = p_2 = \frac{n R T_2}{V_2} = \frac{2 \cdot 8,3145 \cdot 373,15}{0,01135} = 546\,705,8458 \text{ Pa}$$

$$V_3 = \frac{n R T_3}{p_3} = \frac{2 \cdot 8,3145 \cdot 273,15}{546705,8458} = 0,0083083 \text{ m}^3$$

28.3 Nakoniec sme kyslík vratne izotermicky (pri teplote 0 °C) vrátili do počiatočného stavu – t. j. zo stavu 3 do stavu 1.

Pri tomto deji sa vnútoraná energia a entalpia nezmenili

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

Plyn pri tejto expanzii vykonal prácu

$$w = -n R T \ln \frac{V_1}{V_3} = -2 \cdot 8,3145 \cdot 273,15 \cdot \ln \frac{11,35}{8,3083} = -1\,417,00 \text{ J}$$

Túto prácu plyn vykonal vďaka dodanému teplu

$$q = -w = 1\,417,00 \text{ J}$$

28.4 Po návrate do počiatočného stavu sa hodnoty vnútornej energie a entalpie nezmenili

$$\Delta U = 4217,1 - 4217,1 + 0 = 0$$

$$\Delta H = 5880 - 5880 + 0 = 0$$

Práca a teplo preto majú rovnaké hodnoty, ale opačné znamienko

$$w = 0 + 1662,9 - 1417,0 = 245,9 \text{ J}$$

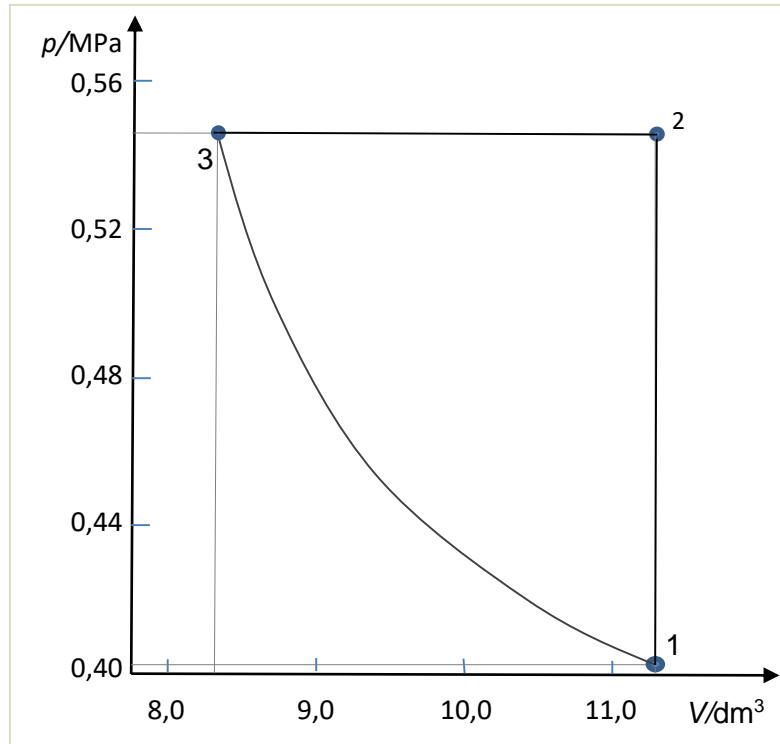
$$q = 4217,1 - 5880 + 1417 = -245,9 \text{ J} = -w$$

28.5 Pre zostrojenie grafu potrebujeme ešte vypočítať počiatočný tlak

$$p_1 = p_2 - \Delta p = 546\,705,85 - 146\,511 = 400\,194,85 \text{ Pa}$$



Graf:


**Úloha 3.1.29**

Zo zadania vyplýva, že na začiatku i na konci deja má súčin  $pV$  rovnakú hodnotu (tlak sa zmenšil na desatinu a objem zväčšil na desaťnásobok:  $p_2 V_2 = 0,1 p_1 10 V_1 = p_1 V_1$ ). Pretože ide o ideálny plyn, bude i teplota na začiatku a na konci rovnaká. Priebeh deja však bol nevratný, pretože expanzia sa uskutočnila proti konštantnému konečnému tlaku.

Keďže sa teplota nezmenila, nezmenili sa ani vnútorná energia a entalpia:

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

Počiatkový objem plynu bol

$$V_1 = \frac{n R T_1}{p_1} = \frac{1 \cdot 8,3145 \cdot 293,15}{1013000} = 2,406 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Práca pri zväčšení objemu na desaťnásobok proti konštantnému konečnému tlaku má hodnotu

$$w = -p_2(V_2 - V_1) = -101300 \cdot (24,06 - 2,406) \cdot 10^{-3} = -2 \, 193,55 \text{ J} = -q$$

**Úloha 3.1.30**

$$V_1 = \frac{n R T_1}{p_1} = \frac{0,1 \cdot 8,3145 \cdot 353,15}{100000} = 0,002936266 \text{ m}^3 = 2,936266 \text{ dm}^3$$

Stavovo ideálny metán expandoval vratne adiabaticky zo stavu 1 do stavu 2 po dráhe  $pV^\kappa = \text{konšt.}$  Konečný objem metánu teda bude

$$V_2 = V_1 \cdot \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}} = 2,936266 \cdot \left(\frac{100}{10}\right)^{\frac{1}{1,31}} = 17,027627 \text{ dm}^3$$

Metán sa pri adiabatckej expanzii ochladil na teplotu

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{n R} = \frac{10000 \cdot 0,017027627}{0,1 \cdot 8,3145} = 204,794 \text{ K}$$

Na výpočet zmeny vnútornej energie a entalpie potrebujeme poznať hodnoty tepelných kapacít. Na ich výpočet využijeme známu hodnotu Poissonovej konštanty

$$\kappa = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}} = \frac{C_{Vm} + R}{C_{Vm}} = 1,31$$

$$C_{Vm} + R = 1,31 C_{Vm}$$

$$8,3145 = 0,31 C_{Vm}$$

$$C_{Vm} = \frac{8,3145}{0,31} = 26,821 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Teraz už vieme vypočítať zmenu vnútornej energie a zmenu entalpie:

$$\Delta U = n C_{Vm} (T_2 - T_1) = 0,1 \cdot 26,821 \cdot (204,794 - 353,15) = -397,9056 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= n C_{pm} \Delta T = n(C_{Vm} + R) (T_2 - T_1) = \\ &= 0,1 \cdot (26,821 + 8,3145) \cdot (204,794 - 353,15) = -521,256 \text{ J} \end{aligned}$$

### Úloha 3.1.31

Objemová práca ideálneho plynu závisí od priebehu deja. Pri vratnom deji má práca vždy najvyššiu hodnotu. Ak plyn expanduje, práca má zápornú hodnotu.

a) **Vratná izotermická expanzia** prebieha po dráhe  $p V = \text{konšt}$ , práca je

$$w = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = -1,8 \cdot 8,3145 \cdot 293,15 \cdot \ln \frac{3}{1} = -2 677,75 \text{ J}$$

b) **Vratná adiabatcká expanzia** prebieha po dráhe  $T V^{\kappa-1} = \text{konšt}$ .

Poissonova konštantna pre jednoatómový plyn má hodnotu

$$\kappa = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}} = \frac{C_{Vm} + R}{C_{Vm}} = \frac{\frac{3}{2} R + R}{\frac{3}{2} R} = \frac{5}{3}$$

Expanzia preto skončí pri teplote

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} = 293,15 \left( \frac{1}{3} \right)^{2/3} = 140,932 \text{ K}$$

Práca bude preto

$$w = \Delta U = n C_{Vm} (T_2 - T_1) = 1,1 \cdot 8,3145 \cdot (140,932 - 293,15) = -1898,425 \text{ J}$$

c) Pre výpočet práce **pri nevratnej izotermickej expanzii** proti konštantnému konečnému tlaku potrebujeme najprv vypočítať tento konečný tlak

$$p_2 = \frac{n R T_2}{V_2} = \frac{1 \cdot 8,3145 \cdot 293,15}{0,003} = 812 465,225 \text{ Pa}$$

Práca preto bude mať hodnotu len

$$w = -p(V_2 - V_1) = 812465,225 \cdot (0,003 - 0,001) = -1624,93 \text{ J}$$

- d) **Nevratná adiabatická expanzia** skončí pri inej teplote ako pri vratnom deji. Pre adiabatický dej vždy platí  $w = \Delta U$ . Tento vzťah nám umožní vypočítať konečnú teplotu

$$-p_2(V_2 - V_1) = -\frac{n R T_2}{V_2}(V_2 - V_1) = n \frac{3}{2}R(T_2 - T_1)$$

$$-T_2 \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) = \frac{3}{2}(T_2 - T_1)$$

$$T_2 \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) + \frac{3}{2}T_2 = T_2 \left(\frac{5}{2} - \frac{V_1}{V_2}\right) = \frac{3}{2}T_1$$

$$T_2 = \frac{1,5 \cdot T_1}{\left(2,5 - \frac{V_1}{V_2}\right)} = \frac{1,5 \cdot 293,15}{2,5 - \frac{1}{3}} = 202,95 \text{ K}$$

Práca bude mať teraz najmenšiu hodnotu; pre jej výpočet najprv vypočítame konečný tlak

$$p_2 = \frac{n R T_2}{V_2} = \frac{1 \cdot 8,3145 \cdot 202,95}{0,003} = 562\,475,925 \text{ Pa}$$

$$w = -p_2(V_2 - V_1) = -562475,925 \cdot 0,002 = -1124,952 \text{ J}$$

### Úloha 3.1.32

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)

$$\Delta U = w = n C_{Vm}(T_2 - T_1) = 2 \cdot 27,6 \cdot (355 - 300) = 3036 \text{ J}$$

Zmena entalpie:

$$\Delta H = n C_{pm}(T_2 - T_1) = n (C_{Vm} + R)(T_2 - T_1) = 2 \cdot (27,6 + 8,3145) \cdot (355 - 300) = 3950,6 \text{ J}$$

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

$$\kappa = C_{pm}/C_{Vm} = (C_{Vm} + R)/C_{Vm} = (27,6 + 8,3145)/27,6 = 1,301$$

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

$$V_2 = n R T_2/p_2 = 2 \cdot 8,3145 \cdot 355 / (207008) = 0,0285 \text{ m}^3$$

### Úloha 3.1.33

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  $\kappa = C_{pm} / C_{Vm}$  a keďže  $C_{pm} = C_{Vm} + R = 5/2 R$ , pre tento príklad má hodnotu  $\kappa = C_{pm} / C_{Vm} = 5/3$ . Tlak v bode B teda bude

$$p_B = p_A \left( \frac{V_A}{V_B} \right)^\kappa = 99158,73 \cdot \left( \frac{0,025}{0,020} \right)^{\frac{5}{3}} = 143829,39 \text{ Pa}$$

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 počiatkovú 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

$$\Delta H = n C_{pm} (T_A - T_C) = 1 \cdot 5 \cdot 8,3145 \cdot (298,15 - 345,972) / 2 = -994,040 \text{ J}$$

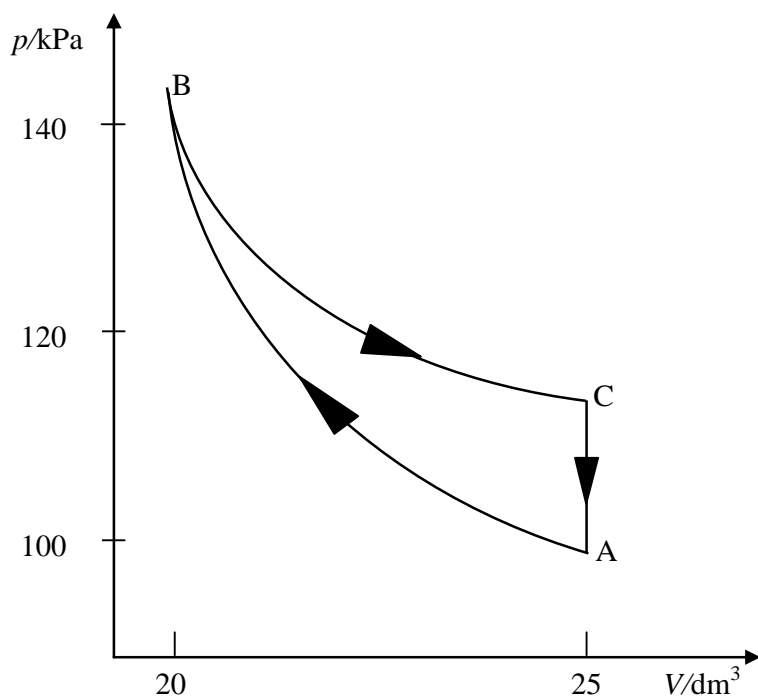
Keď sčítame hodnoty jednotlivých veličín pre celý cyklus, zistíme samozrejme, že

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

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 33.

Priebeh zmien je zhrnutý v tabuľke:

dej	$\Delta U / \text{J}$	$\Delta H / \text{J}$	$w / \text{J}$	$q / \text{J}$
(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

## 3.2 Termodynamika sústav ideálneho plynu – testy

### Úloha 3.2.1

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  $500 \text{ cm}^3$  proti konštantnému tlaku  $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , jeho vnútorná energia sa zmení o  
a)  $-200 \text{ J}$       b)  $-100 \text{ J}$       c)  $+100 \text{ J}$       d)  $+200 \text{ J}$
4. 1 mól ideálneho plynu prijal od okolia pri (konštantnej) teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  teplo  $1000 \text{ J}$ . Jeho vnútorná energia  
a) vzrástla o  $1 \text{ kJ}$       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  $\Delta U$ . Dej bol  
a) izobarický      b) izochorický      c) izotermický      d) adiabatický      e) taký dej nie je možný

### Úloha 3.2.2

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  $500 \text{ cm}^3$  proti konštantnému tlaku  $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , jeho vnútorná energia sa zmení o
  - a)  $-300 \text{ J}$
  - b)  $-100 \text{ J}$
  - c)  $+100 \text{ J}$
  - d)  $+300 \text{ J}$
5. 1 mól ideálneho plynu prijal od okolia pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  teplo  $1000 \text{ J}$ . Jeho vnútorná energia
  - a) vzrástla o  $1 \text{ kJ}$
  - 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 3.2.1

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 3.2.2

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  $500 \text{ cm}^3$  proti konštantnému tlaku  $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , jeho vnútorná energia sa zmení o  
c) + 100 J
5. 1 mól ideálneho plynu prijal od okolia pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  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

### 3.3 Kalorimetria a termochémia. Entropia a tepelný stroj

#### Kalorimetria a termochémia

##### Úloha 3.3.1

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 3.3.2

Spálením etánu vzniklo 20 dm<sup>3</sup> 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 3.3.3

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 3.3.4

Ak sa v kalorimetrickej bombe spáli 2,25 mg antracénu ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  (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 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (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 3.3.5

Ak sa v kalorimetrickej bombe s tepelnou kapacitou  $437 \text{ J K}^{-1}$  spálilo 0,2715 g fruktózy ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (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 3.3.6

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 3.3.7**

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 3.3.8**

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 3.3.9**

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  $\text{CO}_2$  má hodnotu  $-393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Úloha 3.3.10**

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 3.3.11**

„Plynová kríza“ na začiatku roku 2009 nám ukázala, ako veľmi sme závislí od dodávok zemného plynu. Denná spotreba Slovenska sa počíta v desiatkach miliónov  $\text{m}^3$ . 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  $\text{m}^3$  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  $\text{m}^3$  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  $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ? (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  $\text{kg m}^{-3}$ , 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 3.3.12

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:

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8, \text{g}) = -103,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g}) = -125,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

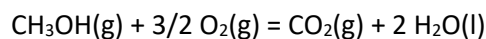
$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0$$

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 3.3.13

Vypočítajte štandardnú spaľovaciu entalpiu metanolu, t. j. štandardnú reakčnú entalpiu reakcie



pri teplote 25 °C, ak poznáte štandardné reakčné entalpie reakcií:

$$\text{C}(\text{grafit}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{C}(\text{grafit}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -110,51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -285,84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \quad \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -56,34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Aké teplo sa uvoľní pri izobarickom spálení 35 g metanolu pri teplote 298 K? Molárna hmotnosť metanolu je 32,043 g mol<sup>-1</sup>.

### Úloha 3.3.14

Poznáme nasledovné štandardné reakčné entalpie pri teplote 298 K (indexom „f“ označujeme tvornú, „c“ spaľovaciu, „vap“ výparnú entalpiu):

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \Delta_c H^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = -285,84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 44,00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

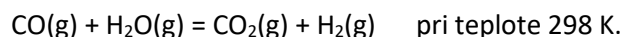
$$\Delta_c H^\circ(\text{C, grafit}) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H^\circ(\text{CO}, \text{g}) = -283,00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

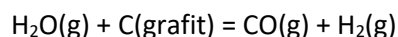
$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}, \text{g}) = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -890,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

1. Vypočítajte hodnotu štandardnej reakčnej entalpie reakcie

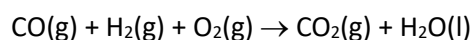


2. Vypočítajte štandardnú reakčnú entalpiu výroby „vodného plynu“ (zmesi oxidu uhoľnatého a vodíka) z uhlia, ktorú opíšeme rovnicou

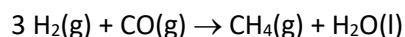


Vodný plyn sa využíva ako palivo.

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 3.3.15

Aký je vzťah medzi štandardnou spaľovacou entalpiou plynného vodíka a štandardnou tvornou entalpiou kvapalnej vody (pre 25 °C)?

a)  $\Delta_c H^\circ_{298}(\text{H}_2, \text{g}) = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$

b)  $\Delta_c H^\circ_{298}(\text{H}_2, \text{g}) = -\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$

c)  $\Delta_c H^\circ_{298}(\text{H}_2, \text{g}) \neq \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$

## Entropia a tepelný stroj

### Úloha 3.3.16

Vypočítajte zmenu entropie 2 mólov ideálneho plynu ( $C_{V,m} = \frac{3}{2} R$ ) pri jeho:

- izotermickej vratnej expanzii z objemu 100 dm<sup>3</sup> na dvojnásobný objem pri teplote 300 K;
- izobarickej expanzii z objemu 100 dm<sup>3</sup> pri teplote 300 K na dvojnásobný objem;
- adiabatickej vratnej kompresii z objemu 200 dm<sup>3</sup> na 100 dm<sup>3</sup>. Počiatočná teplota plynu bola 300 K;
- izochorickom zohriatí z teploty 300 K na teplotu 600 K. Počiatočný objem plynu bol 100 dm<sup>3</sup>.

### Úloha 3.3.17

Tri móly ideálneho plynu ( $C_{V,m} = \frac{3}{2} R$ ) sú pri teplote 400 K a tlaku  $5 \cdot 10^5$  Pa. Plyn expanduje adiabaticky

- vratne, pričom sa ochladí na 300 K;
- nevratne proti konštantnému konečnému tlaku na objem 0,030271 m<sup>3</sup>;

c) nevratne, bez prekonávania odporu (do vákua) na objem  $0,030271 \text{ m}^3$ .

Pre každý prípad vypočítajte zmenu vnútornej energie a zmenu entropie.

### Úloha 3.3.18

Vypočítajte zmenu entropií sústavy a okolia ako aj celkovú zmenu entropie, ak vzorka  $14 \text{ g}$  stavovo ideálneho dusíka pri teplote  $25 \text{ °C}$  a tlaku  $100 \text{ kPa}$  zväčší svoj objem na dvojnásobok

- izotermickou vratnou expanziou;
- izotermickou nevratnou expanziou do vákua (proti tlaku  $p_{\text{ex}} = 0$ );
- adiabatickou vratnou expanziou.

### Úloha 3.3.19

Do  $100 \text{ g}$  kvapalnej vody s teplotou  $25 \text{ °C}$  sme adiabaticky pri stálom tlaku ponorili  $200 \text{ g}$  cínu s teplotou  $100 \text{ °C}$ . Vypočítajte konečnú teplotu a zmenu entropie sústavy.  $C_{\text{pm}}(\text{Sn}) = 25,53 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $C_{\text{pm}}(\text{H}_2\text{O}) = 75,23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .  $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Úloha 3.3.20

Do jedného kilogramu kvapalnej vody s teplotou  $280 \text{ K}$  sme adiabaticky pri stálom tlaku ponorili kovové zlato s teplotou  $360 \text{ K}$ . Konečná teplota sústavy je  $330 \text{ K}$ . Vypočítajte celkovú zmenu entropie sústavy pri tomto nevratnom vyrovnaní teplôt. Izobarická molárna tepelná kapacita zlata závisí od teploty  $C_{\text{pm}}(\text{Au}) = (23,5 + 0,00602 T) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $C_{\text{pm}}(\text{H}_2\text{O}) = 75,23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Úloha 3.3.21

Počiatkové teploty ohrievača a chladiča tepelného stroja boli  $400 \text{ K}$  a  $300 \text{ K}$ . Ich tepelné kapacity majú hodnotu  $4000 \text{ J K}^{-1}$  a  $2000 \text{ J K}^{-1}$ . V dôsledku činnosti ideálneho Carnotovho stroja sa teploty ohrievača a chladiča postupne vyrovnávajú.

- Aká je konečná teplota ohrievača a chladiča, ak stroj vykonal maximálnu prácu?
- Aká je hodnota maximálnej práce, ktorú stroj vykonal? Aká je účinnosť tohto stroja?
- Aká bola teplota chladiča v okamihu, keď teplota ohrievača klesla na  $380 \text{ K}$ ?

**Riešenie úloh****Kalorimetria a termochémia****Úloha 3.3.1**

Pri skondenzovaní a ochladení benzén uvoľnil teplo

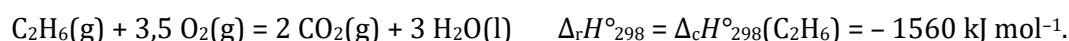
$$q = m c_p \Delta T - m \Delta_{\text{vap}} h^\circ$$

$$-5000 = 10 \cdot 1,72 \cdot (T_x - 80) - 10 \cdot 393$$

a skončil pri teplote  $T_x = 17,79 \text{ }^\circ\text{C}$  (= 290,94 K)

**Úloha 3.3.2**

Potrebuje poznať rovnicu chemickej reakcie spaľovania etánu



V reakcii z jedného mólu etánu vzniknú dva móly  $\text{CO}_2$ . Za rovnakých podmienok ( $p$ ,  $T$ ) musí aj objem etánu byť polovičný, t. j.  $10 \text{ dm}^3$ . 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 3.3.3**

Z údajov pre spaľovanie kyseliny benzoovej môžeme vypočítať tepelnú kapacitu daného kalorimetra:

$$Q = C \Delta T = -n \Delta_c H^\circ(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2) = -(m/M) \Delta_c H^\circ(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2), \text{ odtiaľ}$$

$$C = -\frac{m \Delta_c H^\circ}{M \Delta T} = -\frac{0,830}{122,13} \cdot \frac{(-3227)}{1,930} = 11,3631 \text{ kJ K}^{-1}$$

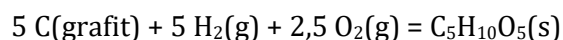
Záporné znamienko vo všetkých vzťahoch vyplýva z toho, že kalorimeter nepredstavuje danú sústavu – je už súčasťou okolia. Uvoľnené teplo pri spaľovaní látky (ktoré má zápornú hodnotu) zvyšuje teplotu v kalorimetri.

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  $\text{CO}_2$  a vody sú súčasne spaľovacími entalpiami grafitu a vodíka, môžeme štandardnú tvornú entalpiu fruktózy vypočítať ako záporný stechiometrický súčet štandardných spaľovacích entalpií reakčných zložiek (vieme, že kyslík 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 3.3.4

Tepelnú kapacitu kalorimetra vypočítame z údajov pre spaľovanie antracénu (zmenu znamienka sme vysvetlili v predchádzajúcej úlohe)

$$Q = C \Delta T = -n \Delta_c H^\circ(\text{C}_{14}\text{H}_{10}) = - (m/M) \Delta_c H^\circ(\text{C}_{14}\text{H}_{10}), \text{ odtiaľ}$$

$$C = -\frac{m}{M} \frac{\Delta_c H^\circ}{\Delta T} = -\frac{0,00225}{178,234} \cdot \frac{(-7067 \cdot 10^3)}{1,35} = 66,0835 \text{ J K}^{-1}$$

Ak sa v tom istom kalorimetri spáli fenol, teplota sa zvýši o

$$\Delta T = -n \Delta_c H^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})/C = -\frac{m}{M} \frac{\Delta_c H^\circ}{C} = -\frac{0,135}{94,12} \cdot \frac{(-3054 \cdot 10^3)}{66,0835} = 66,287 \text{ K}$$

### Úloha 3.3.5

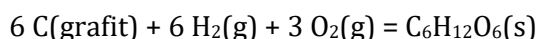
V kalorimetri sa uvoľnilo teplo

$$Q = C \Delta T = -n \Delta_c H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = - (m/M) \Delta_c H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

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  $\text{CO}_2$  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 spaľovaciu entalpiu nemá)

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -\sum \nu_i \Delta_c H_i^\circ = 6\Delta_c H^\circ(\text{C}) + 6\Delta_c H^\circ(\text{H}_2) - \Delta_c H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

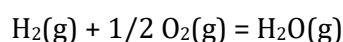
$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -6 \cdot 393,51 - 6 \cdot 285,83 + 2809,92 = -1266,12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Úloha 3.3.6

Poznáme štandardné reakčné entalpie dejov



keď tieto dve rovnice sčítame, dostaneme

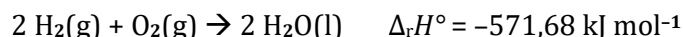


Preto  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -241,84 \text{ kJ mol}^{-1}$



**Úloha 3.3.7**

Máme reakciu opísanú termochemickou rovnicou



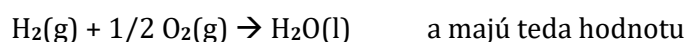
Látkové množstvo spaľovaného vodíka je

$$n = m/M = 1/2 = 0,5 \text{ mol H}_2.$$

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 3.3.8**

Štandardnú reakčnú entalpiu uvedenej reakcie vypočítame pomocou zadaných štandardných tvorných, resp. spaľovacích entalpií reakčných zložiek:  $\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ_i$ , resp.  $\Delta_r H^\circ = -\sum \nu_i \Delta_c H^\circ_i$

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

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= -\sum \nu_i \Delta_c H^\circ_i = \Delta_c H^\circ(\text{C}) + 2 \Delta_c H^\circ(\text{H}_2) - \Delta_c H^\circ(\text{CH}_4) = \\ &= 1 \cdot (-393,5) + 2 \cdot (-285,9) - 1 \cdot (-887,4) = -77,9 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

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,  $\text{CO}_2$  a etanolu

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \sum \nu_i \Delta_f H^\circ_i = 2 \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = \\ &= 2 \cdot (-276,3) - 3 \cdot (-77,9) - 1 \cdot (-393,5) = 74,6 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

**Úloha 3.3.9**

Štandardnú reakčnú entalpiu ľubovoľnej chemickej reakcie môžeme vypočítať ako záporný stechiometrický súčet štandardných spaľovacích entalpií látok zúčastňujúcich sa na danej reakcii:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -\sum \nu_i \Delta_c H^\circ_{298,i}$$

Vzhľadom na zadanie úlohy si musíme uvedomiť, že

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta_c H^\circ_{298}(\text{C}, \text{grafit})$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \Delta_c H^\circ_{298}(\text{H}_2, \text{g})$$

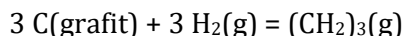
Tvorbu etylénu z prvkov opisuje rovnica  $2 \text{C}(\text{grafit}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$

Jej reakčnú entalpiu dostaneme

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) &= 2 \Delta_c H^\circ_{298}(\text{C, grafit}) + 2 \Delta_c H^\circ_{298}(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_c H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = \\ &= 2 \cdot (-393,51) + 2 \cdot (-285,84) - (-1411,0) = 52,3 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

### Úloha 3.3.10

Reakcia tvorby cyklopropánu z prvkov je



Keďže zadané tvorné entalpie  $\text{CO}_2$  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:

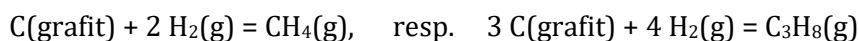
$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3) - \Delta_f H^\circ((\text{CH}_2)_3)$$

$$\Delta_r H^\circ = 20,42 - 52,98 = -32,56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Úloha 3.3.11

- Látkové množstvo v  $1 \text{ m}^3$  ideálne sa správajúceho plynu pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku  $100 \text{ kPa}$  je  
 $n = pV / (RT) = 100000 \cdot 1 / (8,3145 \cdot 298,15) = 40,339 \text{ mol}$
- Spálením  $1 \text{ m}^3$  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.)
- Týmto teplom  $q = m_v c_{p,v} \Delta T$  by sme z  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  na  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  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
- 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
- Toto množstvo kvapalného propánu má objem  
 $V = m / \rho = n M / \rho = 16,172 \text{ mol} \cdot 44,04 \text{ g mol}^{-1} / 493 \text{ g dm}^{-3} = 1,445 \text{ dm}^3$
- Metán sa na rozdiel od propánu a butánu nedá ponúkať v bombách v kvapalnom stave, pretože jeho kritická teplota je oveľa nižšia ( $190,6 \text{ K}$ ).
- Štandardné tvorné entalpie sú štandardné reakčné entalpie reakcie tvorby danej zlúčeniny z prvkov. Ide teda o reakcie

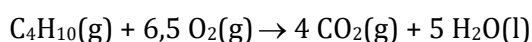
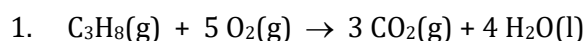


Keďže pre všetky látky v uvedených reakciách poznáme hodnoty štandardných spaľovacích entalpií, môžeme uvedené štandardné reakčné entalpie vypočítať ako záporné stechiometrické súčty štandardných spaľovacích entalpií

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) &= -\sum \nu_i \Delta_c H_i^\circ = -\Delta_c H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) + \Delta_c H^\circ(\text{C}, \text{grafit}) + 2 \Delta_c H^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = \\ &= 890 - 393,51 - 2 \cdot 285,83 = -75,17 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8, \text{g}) &= -\sum \nu_i \Delta_c H_i^\circ = -\Delta_c H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8, \text{g}) + 3 \Delta_c H^\circ(\text{C}, \text{grafit}) + 4 \Delta_c H^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = \\ &= 2220 - 3 \cdot 393,51 - 4 \cdot 285,83 = -103,85 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

### Úloha 3.3.12



2. Štandardnú spaľovaciu entalpiu vypočítame (ako štandardnú reakčnú entalpiu ľubovoľnej reakcie) ako stechiometrický súčet štandardných tvorných entalpií  $\Delta_c H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_i^\circ$

$$\Delta_c H^\circ(\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})) = 3(-393,5) + 4(-285,8) - (-103,8) = -2219,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})) = 4(-393,5) + 5(-285,8) - (-125,7) = -2877,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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  $\text{O}_2$ , a teda 23,81 mol vzduchu.

Na spálenie 1 mol butánu je treba 6,5 mol  $\text{O}_2$ , a teda 30,953 mol vzduchu.

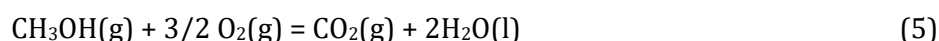
Keďže sa vzduch má správať ako ideálny plyn  $V = n R T / p$ , objemy vzduchu sú:

$$\text{pre propán: } V = 23,81 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J (K mol)}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} / 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0,5826 \text{ m}^3$$

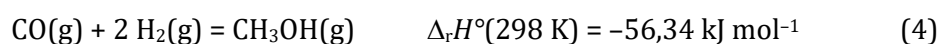
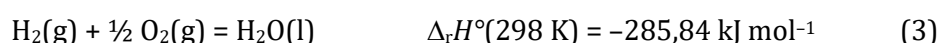
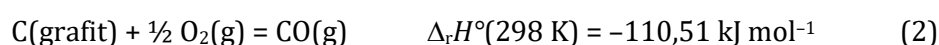
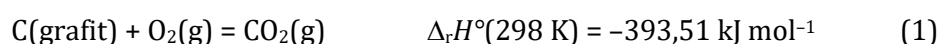
$$\text{pre bután: } V = 30,953 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J (K mol)}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} / 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0,7575 \text{ m}^3$$

### Úloha 3.3.13

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

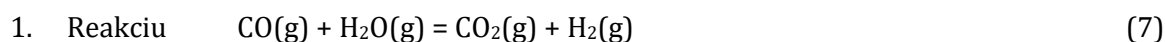
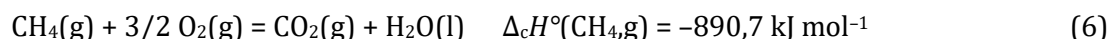
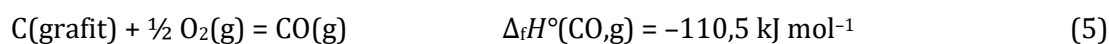
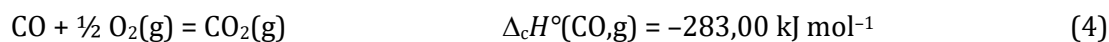
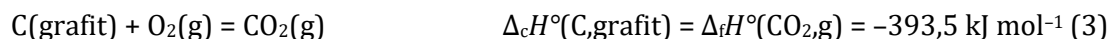
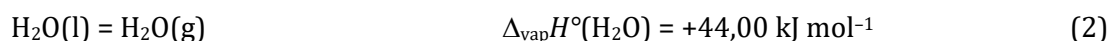
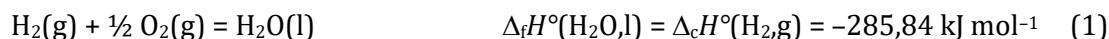
$$n_{0,i} = \frac{m}{M} = \frac{35}{32,043} = 1,0923 \text{ mol}$$

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 3.3.14

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:



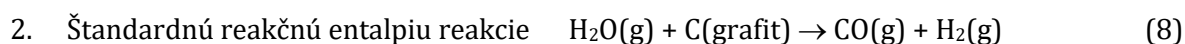
dostaneme kombináciou (7) = (4) - (1) - (2)

$$\Delta_r H^\circ(7) = -283,00 + 285,84 - 44,00 = -41,16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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 3.3.15

Správna odpoveď je a)  $\Delta_c H^\circ_{298}(\text{H}_2, \text{g}) = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$

## Entropia a tepelný stroj

### Úloha 3.3.16

Zmenu entropie ideálneho plynu vypočítame podľa jedného z dvoch ekvivalentných vzťahov

$$\Delta S = n C_{V\text{m}} \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{alebo} \quad \Delta S = n C_{p\text{m}} \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Použijeme vždy ten vzťah, ktorý nás skôr dovedie k výsledku (pripomíname, že  $\ln 1 = 0$ ).

- a) izotermická vratná expanzia z objemu  $100 \text{ dm}^3$  na dvojnásobný objem pri teplote  $300 \text{ K}$

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \cdot 8,3145 \cdot \ln \frac{200}{100} = 11,526 \text{ J K}^{-1}$$

- b) izobarická expanzia z objemu  $100 \text{ dm}^3$  pri teplote  $300 \text{ K}$  na dvojnásobný objem.

Potrebujeme najprv vypočítať konečnú teplotu. Pre izobarický dej platí

$$T_2 = T_1 V_2 / V_1 = 2 T_1 = 600 \text{ K}, \quad C_{p\text{m}} = C_{V\text{m}} + R = \frac{5}{2} R$$

$$\Delta S = n C_{p\text{m}} \ln \frac{T_2}{T_1} = 2 \cdot \frac{5}{2} R \cdot \ln \frac{600}{300} = 28,816 \text{ J K}^{-1}$$

- c) adiabatická vratná kompresia z objemu  $200 \text{ dm}^3$  pri  $300 \text{ K}$  na  $100 \text{ dm}^3$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

- d) izochorické zohriatie v objeme  $100 \text{ dm}^3$  z teploty  $300 \text{ K}$  na teplotu  $600 \text{ K}$

$$\Delta S = n C_{Vm} \ln \frac{T_2}{T_1} = 2 \cdot \frac{3}{2} R \cdot \ln \frac{600}{300} = 17,2895 \text{ J K}^{-1}$$

### Úloha 3.3.17

Tri móly ideálneho plynu ( $C_{Vm} = 3/2 R$ ) z teploty 400 K a tlaku  $5 \cdot 10^5$  Pa expandujú adiabaticky

a) vratne, pričom sa ochladia na 300 K. Zmena vnútornej energie je

$$\Delta U = n C_{Vm} (T_2 - T_1) = n \cdot \frac{3}{2} R (T_2 - T_1) = 3 \cdot 1,5 \cdot 8,3145 \cdot (300 - 400) = -3741,525 \text{ J}$$

Zmenu entropie môžeme vypočítať zo vzťahu

$$\Delta S = n C_{Vm} \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} = n C_{pm} \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{p_2}{p_1} = \Delta S = n (C_{Vm} + R) \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

do ktorého by sme pomocou rovnice vratnej adiabaty vypočítali a dosadili konečný tlak alebo konečný objem ( $p_2 = 243,57$  kPa,  $V_2 = 0,030271$  m<sup>3</sup>) a výsledok by bol  $\Delta S = 0$ .

Tento výpočet ale nemusíme robiť, pretože vieme, že pre vratný adiabatický dej je

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = 0$$

b) nevratne proti konštantnému konečnému tlaku na objem 0,030271 m<sup>3</sup>;

Zmenu vnútornej energie pre adiabatický dej vypočítame z vykonanej práce

$$\Delta U = n \cdot \frac{3}{2} R (T_2 - T_1) = w = -p_2 (V_2 - V_1) = -\frac{n R T_2}{V_2} (V_2 - V_1)$$

Túto rovnicu najprv použijeme na výpočet konečnej teploty

$$\frac{3}{2} (T_2 - T_1) = -\frac{T_2}{V_2} (V_2 - V_1)$$

najprv však potrebujeme poznať počiatočný objem

$$V_1 = \frac{n R T_1}{p_1} = \frac{3 \cdot 8,3145 \cdot 400}{500000} = 0,0199548 \text{ m}^3$$

Konečnú teplotu teda dostaneme zo vzťahu

$$T_2 = \frac{T_1}{\frac{2}{3} \frac{(V_2 - V_1)}{V_2} + 1} = \frac{400}{\frac{2}{3} \frac{(0,030271 - 0,0199548)}{0,030271} + 1} = 325,946 \text{ K}$$

Potom

$$\Delta U = n \cdot \frac{3}{2} R (T_2 - T_1) = 3 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,3145 \cdot (325,946 - 400) = -2770,75 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= n C_{Vm} \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} = 3 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,3145 \cdot \ln \frac{325,946}{400} + 3 \cdot 8,3145 \cdot \ln \frac{0,030271}{0,019955} = \\ &= -7,660130 + 10,394216 = 2,73409 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

c) nevratne, bez prekonávania odporu (do vákua) na objem 0,030271 m<sup>3</sup>.

Pri expanzii proti nulovému tlaku (do vákua) sa práca nekoná, takže pre adiabatický dej je aj

$$\Delta U = 0$$

Z toho vyplýva, že sa pri tom nezmenila teplota. Zmenu entropie vypočítame zo vzťahu

$$\Delta S = n C_{Vm} \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = 3 \cdot 8,3145 \cdot \ln \frac{0,030271}{0,019955} = 10,3942 \text{ J K}^{-1}$$

### Úloha 3.3.18

14 g stavovo ideálneho dusíka pri teplote 25 °C a tlaku 100 kPa zväčší svoj objem na dvojnásobok

a) izotermickou vratnou expanziou

$$\Delta S_{\text{sust}} = \Delta S(\text{N}_2) = \frac{q}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{14}{28,02} \cdot 8,3145 \cdot \ln 2 = 2,87953 \text{ J K}^{-1}$$

Sústava (vzorka dusíka) spolu s okolím predstavujú tepelne izolovaný celok, v ktorom prebehol vratný dej. Preto

$$\Delta S_{\text{celk}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad \text{a teda okoliu poklesla entropia o}$$

$$\Delta S_{\text{okolie}} = -\frac{q}{T} = -\Delta S_{\text{sust}} = -2,87953 \text{ J K}^{-1}$$

b) Pri izotermickej nevratnej expanzii do vákua (proti tlaku  $p_{\text{ex}} = 0$ ) sa práca nekoná

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV = 0 = -q$$

Zmenu entropie vzorky dusíka vypočítame zo vzťahu

$$\Delta S_{\text{sust}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{14}{28,02} \cdot 8,3145 \cdot \ln 2 = 2,87953 \text{ J K}^{-1}$$

Dusík od okolia neprijal žiadne teplo, preto

$$\Delta S_{\text{okolie}} = -\frac{q}{T} = 0$$

Celková zmena entropie vzorky dusíka a okolia je

$$\Delta S_{\text{celk}} = \Delta S_{\text{sust}} + \Delta S_{\text{okolie}} = 2,87953 \text{ J K}^{-1}$$

c) Pre vratný adiabatický dej je

$$\Delta S_{\text{sust}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = 0 = \Delta S_{\text{okolie}} = \Delta S_{\text{celk}}$$

### Úloha 3.3.19

Máme tepelne izolovanú sústavu, takže vieme, že  $q_{\text{Sn}} + q_{\text{H}_2\text{O}} = 0$

Keďže molárne tepelné kapacity cínu ani vody nezávisia od teploty, konečnú teplotu sústavy dostaneme z kalorimetrickej rovnice (do ktorej môžeme dosadzovať teplotu v °C)

$$q_{\text{Sn}} = \frac{m_{\text{Sn}}}{M_{\text{Sn}}} C_{p\text{m,Sn}}(T - T_{\text{Sn}}) = -\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} C_{p\text{m,H}_2\text{O}}(T - T_{\text{H}_2\text{O}}) = -q_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\frac{200}{118,7} 25,53(T - 100) = -\frac{100}{18,02} \cdot 75,23(T - 25)$$

$$43,0160 \cdot (T - 100) = -417,4806 \cdot (T - 25)$$

$$T = \frac{417,4806 \cdot 25 + 43,0160 \cdot 100}{43,0160 + 417,4806} = 32,006 \text{ °C}$$

Teraz vieme vypočítať zmeny entropie (tu už musíme dosadzovať teplotu v kelvinoch)

$$\Delta S_{\text{Sn}} = \frac{m_{\text{Sn}}}{M_{\text{Sn}}} C_{p\text{m,Sn}} \ln \frac{T}{T_{\text{Sn}}} = \frac{200}{118,7} \cdot 25,53 \cdot \ln \frac{305,156}{373,15} = -8,653 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} C_{p\text{m,H}_2\text{O}} \ln \frac{T}{T_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{100}{18,02} \cdot 75,23 \cdot \ln \frac{305,156}{298,15} = 9,697 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{celk}} = \Delta S_{\text{Sn}} + \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = 1,044 \text{ J K}^{-1}$$

### Úloha 3.3.20

Na výpočet zmien entropie zlata a vody v zadaní chýba informácia o látkovom množstve zlata ponoreného do vody. Musíme ho preto najprv vypočítať z kalorimetrickej rovnice

$$q_{\text{Au}} + q_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

Keďže molárna tepelná kapacita zlata závisí od teploty, musíme vychádzať z rovnice

$$q_{\text{Au}} = n_{\text{Au}} \int_{T_{\text{Au}}}^T C_{p\text{m,Au}} dT = -\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} C_{p\text{m,H}_2\text{O}}(T - T_{\text{H}_2\text{O}}) = -q_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$n_{\text{Au}} \int_{T_{\text{Au}}}^T (23,5 + 0,00602 T) dT = n_{\text{Au}} \left[ 23,5 \cdot (330 - 360) + 0,00602 \cdot \left( \frac{330^2}{2} - \frac{360^2}{2} \right) \right] =$$

$$= -\frac{1000}{18,02} \cdot 75,23 \cdot (330 - 280)$$

$$n_{\text{Au}}(-767,307) = -208740,2886 \text{ J}$$

$$n_{\text{Au}} = 272,0427 \text{ mol}$$

Teraz už môžeme vypočítať zmeny entropie:

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} C_{p\text{m,H}_2\text{O}} \ln \frac{T}{T_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1000}{18,02} \cdot 75,23 \cdot \ln \frac{330}{280} = 685,933 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{Au}} = n_{\text{Au}} \int_{T_{\text{Au}}}^T \frac{C_{p\text{m,Au}}}{T} dT = n_{\text{Au}} \int_{T_{\text{Au}}}^T \frac{23,5 + 0,00602 T}{T} dT$$



$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{Au}} &= 272,0427 \int_{360}^{300} \left( \frac{23,5}{T} + 0,00602 \right) dT = \\ &= 272,0427 \cdot \left[ 23,5 \cdot \ln \frac{330}{360} + 0,00602 \cdot (330 - 360) \right]\end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{Au}} = -605,395 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{celk}} = \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta S_{\text{Sn}} = 685,933 - 605,395 = 80,538 \text{ J K}^{-1}$$

### Úloha 3.3.21

Počiatkové teploty ohrievača a chladiča tepelného stroja boli 400 K a 300 K. Ich tepelné kapacity majú hodnotu 4000 J K<sup>-1</sup> a 2000 J K<sup>-1</sup>. V dôsledku činnosti ideálneho Carnotovho stroja sa teploty ohrievača a chladiča postupne vyrovnávajú.

- a) Entropia ideálneho, t. j. vratne pracujúceho Carnotovho stroja je konštantná, t. j. zmeny entropie pri interakcii s ohrievačom a chladičom sú až na znamienko rovnaké. Stroj pracuje, až kým sa teploty ohrievača (2) a chladiča (1) vyrovnajú (skončia na hodnote  $T_x$ ).

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

$$\int_1^x \frac{dq_1}{T_1} + \int_2^x \frac{dq_2}{T_2} = 0$$

Do hodnôt tepla dosadíme vlastnosti chladiča a ohrievača, čiže  $dq_i = -C_i dT$

$$\int_{T_1}^{T_x} C_1 \frac{dT_1}{T_1} + \int_{T_2}^{T_x} C_2 \frac{dT_2}{T_2} = 0$$

$$C_1 \ln \frac{T_x}{T_1} + C_2 \ln \frac{T_x}{T_2} = 0$$

$$C_1 \ln \frac{T_x}{T_1} = -C_2 \ln \frac{T_x}{T_2}$$

$$\ln \left( \frac{T_x}{T_1} \right)^{C_1} = -\ln \left( \frac{T_x}{T_2} \right)^{C_2} = \ln \left( \frac{T_2}{T_x} \right)^{C_2}$$

$$\left( \frac{T_x}{T_1} \right)^{C_1} = \left( \frac{T_2}{T_x} \right)^{C_2}$$

$$T_x^{C_1} T_x^{C_2} = T_x^{C_1+C_2} = T_1^{C_1} T_2^{C_2}$$

$$T_x = (T_1^{C_1} T_2^{C_2})^{\frac{1}{C_1+C_2}} = (T_1)^{\frac{C_1}{C_1+C_2}} (T_2)^{\frac{C_2}{C_1+C_2}} = 300^{1/3} \cdot 400^{2/3} = 363,424 \text{ K}$$

- b) Do vyrovnania teplôt ohrievača a chladiča stroj vykonal prácu

$$-w = q_1 + q_2 = -\int_{T_1}^{T_x} C_1 dT_1 - \int_{T_2}^{T_x} C_2 dT_2$$

$$-w = -2000 (363,424 - 300) - 4000 (363,424 - 400)$$

$$-w = -126848 + 146304 = 19456 \text{ J}$$

$$w_{\text{max}} = -19456 \text{ J}$$

Účinnosť stroja dosiahne hodnotu

$$\eta = -\frac{w}{q_2} = \frac{19456}{146304} = 0,133$$

c) V každom okamihu práce stroja platí vzťah

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

$$-\int_{T_1}^{T_{1'}} C_1 \frac{dT_1}{T_1} - \int_{T_2}^{T_{2'}} C_2 \frac{dT_2}{T_2} = 0$$

$$\Delta S_2 = -\int_{T_2}^{T_{2'}} C_2 \frac{dT_2}{T_2} = -4000 \cdot \ln \frac{380}{400} = 205,173 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_1 = -205,173 \text{ J K}^{-1} = -\int_{T_1}^{T_{1'}} C_1 \frac{dT_1}{T_1} = -2000 \cdot \ln \frac{T_{1'}}{300}$$

$$0,1025865 = \ln \frac{T_{1'}}{300}$$

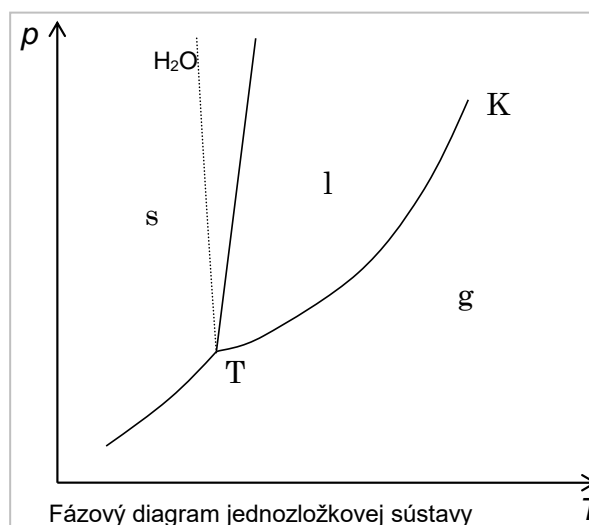
$$\frac{T_{1'}}{300} = e^{0,1025865} = 1,108033$$

V okamihu, keď teplota ohrievača klesla na 380 K, bola teplota chladiča

$$T_{1'} = 300 \cdot 1,108033 = 332,41 \text{ K}$$

### 3.4 Fázové rovnováhy v čistej látke

Všeobecne hovoríme o fázovej rovnováhe, tu bude pojem fáza totožný s pojmom skupenský stav. Rovnováhu medzi tuhú látkou, kvapalinou a plynom si zobrazujeme „fázovým diagramom“ závislosti tlaku od teploty. Plocha tohto grafu je tromi 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 rovnovážnej sústave má látka vo všetkých prítomných fázach rovnakú teplotu a rovnaký tlak. Musí mať aj rovnakú potenciálnu energiu, ktorá sa vo fyzikálnej chémii nazýva *chemický potenciál*. Z tejto podmienky rovnosti chemických potenciálov odvodil Émile Clapeyron svoju rovnicu

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T \Delta_{\text{trs}}V}$$

Pre potreby stredoškólkov – riešiteľov úloh CHO môžeme *Clapeyronovu rovnicu* napísať v tvare  $\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T \Delta_{\text{trs}}V}$ . V tejto rovnici predstavujú členy  $\Delta_{\text{trs}}H$  molárnu entalpiu fázového prechodu a  $\Delta_{\text{trs}}V$  zmenu molárneho objemu pri fázovom prechode z jednej fázy do druhej. Týmto fázovým prechodom môže byť topenie (*fusion*), sublimácia alebo vyparovanie (+ tuhnutie, desublimácia, kondenzácia). Fázové rovnováhy znázorňujeme *fázovými diagramami* – závislosťou tlaku od teploty. Krivky vo fázovom diagrame (tzv. *koexistenčné krivky*) predstavujú rovnovážnu dvojfázovú sústavu. Matematicky ich opisuje práve Clapeyronova rovnica. Jej ľavá strana  $\frac{\Delta p}{\Delta T}$  je vlastne *smernicou* týchto závislostí.

Po integrácii medzi dvoma bodmi má *Clapeyronova rovnica* tvar

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{\Delta_{\text{trs}}V} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Keď sa v uzavretej sústave dosiahne rovnováha medzi kvapalinou a parou (alebo medzi tuhú látkou a parou), takúto paru nazývame *nasýtená para*. Ak predpokladáme, že táto para sa správa ako ideálny plyn a že jej molárny objem mnohonásobne prevyšuje molárny objem danej látky v kvapalnej alebo tuhej fáze, dostaneme z Clapeyronovej rovnice Clausiusovu-Clapeyronovu rovnicu. Keďže vieme, že kvapalina v otvorenej nádobe vrie vtedy, keď sa jej tlak nasýtenej pary vyrovná atmosférickému tlaku, tá istá rovnica opisuje aj závislosť teploty varu od vonkajšieho tlaku.

V integrovanej forme má *Clausiusova-Clapeyronova rovnica* tvar ( $\Delta_{\text{vap}}H$  je molárna výparná entalpia, predpokladáme o nej, že nezávisí od teploty; rovnako sa to týka molárnej sublimačnej entalpie  $\Delta_{\text{sub}}H$ ):

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Posledné dve rovnice opisujú teda dva body na krivkách na fázovom diagrame.

### Úloha 3.4.1

Do destilačnej banky s objemom 1 liter sme naliali 500 ml hexánu. Banku sme uzavreli, napojili na olejovú vývevu a odsali sme z nej vzduch. Časť kvapaliny sa v banke odparila. Po ustálení rovnováhy sme do banky pridali ďalších 100 ml hexánu. Celý dej prebiehal pri konštantnej teplote. Zmenil sa v banke tlak po ustálení novej rovnováhy? Zdôvodnite svoju odpoveď.

### Úloha 3.4.2

V tejto úlohe 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.

2.1 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.)

2.2 Zdôvodnite výber svojej odpovede na úlohu 1.

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  $\Delta_{\text{vap}}h = 2,253 \text{ kJ g}^{-1}$ .

2.3 Aká je hodnota molárnej výparnej entalpie vody?

2.4 Ak má tlak nasýtenej pary vody pri teplote 100 °C hodnotu 101 325 Pa, aká je jeho hodnota pri teplote 80 °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.

2.5 Čo sa vtedy stane?

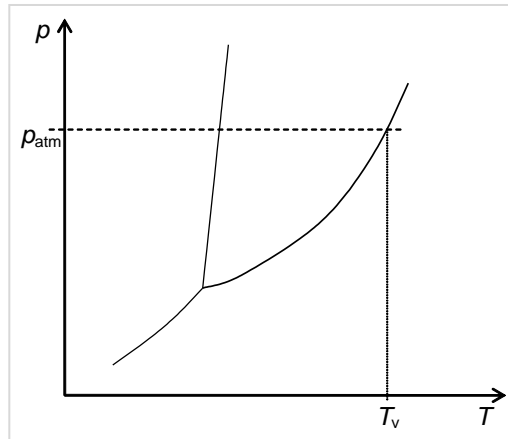
2.6 Viete sformulovať odpoveď na otázku, kedy kvapalina v otvorenej nádobe začne vriieť?

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.

2.7 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<sup>-3</sup>. (Nadmorskú výšku Tatranskej Lomnice a Lomnického štítu si zistíte. Predpokladám, že poznáte aj podmienky normálneho bodu varu vody.)

2.8 Pri akej teplote vrie voda na Lomnickom štíte?

2.9 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.

2.10 Vypočítajte, aký tlak potrebujeme dosiahnuť v tlakovom hrnci, ak chceme, aby v ňom vrela voda pri teplote 120 °C.

### Úloha 3.4.3

Výparná entalpia danej kvapaliny pri jej normálnej teplote varu 180 K (pri tlaku 101 325 Pa) je 14,4 kJ mol<sup>-1</sup>. Molárne objemy kvapaliny a pary pri teplote varu sú 115 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 14,5 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

- Stanovte podľa Clapeyronovej a podľa Clausiusovej-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 Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice?
- Stanovte podľa Clapeyronovej a podľa Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice hodnotu teploty varu tejto kvapaliny pri tlaku 90 kPa. Aká je relatívna chyba stanovenia teploty podľa Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice?

#### Úloha 3.4.4

Vypočítajte molárnu výparnú entalpiu vody pri 82 °C, keď gradient tlaku podľa teploty je  $\Delta p/\Delta T = 2051,83 \text{ Pa/K}$ , hustota nasýtených pár je  $0,3164 \text{ kg/m}^3$  a hustota kvapalnej vody je  $972,0 \text{ kg/m}^3$ .

#### Úloha 3.4.5

Pri normálnom tlaku  $101,325 \text{ kPa}$  benzén tuhne pri  $5,5 \text{ °C}$ . Jeho hustota sa pri tom zväčší z  $0,879$  na  $0,891 \text{ g cm}^{-3}$ . Molárna entalpia topenia benzénu má hodnotu  $10,59 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Vypočítajte teplotu tuhnutia benzénu pri tlaku  $101,325 \text{ MPa}$ . Molárna hmotnosť benzénu je  $78,11 \text{ g mol}^{-1}$ .

#### Úloha 3.4.6

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 3.4.7

Závislosť tlaku nasýtenej pary nad tuhým amoniakom od teploty v intervale od  $77 \text{ K}$  po teplotu trojitého bodu vyjadruje rovnica

$$\ln \frac{p(\text{s}, \text{g})}{\text{Pa}} = 27,93226 - \frac{3754,826}{T}$$

Závislosť tlaku nasýtenej pary nad kvapalným amoniakom od teploty v intervale od teploty trojitého bodu po teplotu  $203 \text{ K}$  vyjadruje rovnica

$$\ln \frac{p(\text{l}, \text{g})}{\text{Pa}} = 24,29453 - \frac{3044,156}{T}$$

Vypočítajte teplotu a tlak trojitého bodu, ako aj entalpiu topenia amoniaku pri tejto teplote.

#### Úloha 3.4.8

Pri teplote  $0 \text{ °C}$  je rovnovážny tlak pre topenie ľadu  $101,325 \text{ kPa}$ . Vypočítajte teplotu topenia ľadu pri tlaku  $10,1325 \text{ MPa}$ . Molárna entalpia topenia ľadu je  $6\,008 \text{ J mol}^{-1}$ . Molárny objem vody je  $18,019 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  a hustota ľadu je  $917 \text{ kg m}^{-3}$ .

#### Úloha 3.4.9

Normálna teplota topenia ortuti je  $-38,87 \text{ °C}$ . Pri tejto teplote je špecifický objem jej kvapalnej formy  $0,07324 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  a tuhej formy  $0,07014 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Entalpia topenia má hodnotu  $11,63 \text{ J g}^{-1}$ . Predpokladajte, že všetky udané hodnoty sú nezávislé od tlaku a teploty a vypočítajte bod topenia ortuti pri tlaku  $20 \text{ MPa}$ .

#### Úloha 3.4.10

Ľad má menšiu hustotu než kvapalná voda. Vysvetlite na základe tohto faktu, prečo sa ľad začne topiť, ak naň pôsobíme väčším tlakom. Vypočítajte, ako vysoko musí minimálne narásť masa ľadu v ľadovci, aby sa ľad na svojej spodnej strane začal topiť pri teplote  $-5 \text{ °C}$ . Poznáme nasledujúce hodnoty  $\Delta_{\text{fus}}H(\text{H}_2\text{O}) = 6\,008 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $\rho(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 0,917 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\rho(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 1,000 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ .

**Úloha 3.4.11**

Vypočítajte teplotu topenia ľadu pri tlaku 40 MPa. Hustota ľadu pri teplote 273,15 K a tlaku 101,325 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 3.4.12**

Teplota topenia jednoklonnej síry pri tlaku 101,325 kPa je 114 °C. Zmena špecifického objemu je  $41 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Molárna entalpia topenia síry je  $1\,766,8 \text{ J mol}^{-1}$ .  $M(S) = 32 \text{ g mol}^{-1}$ . Určte teplotu topenia síry pri zvýšení tlaku o 100 MPa.

**Úloha 3.4.13**

V minulosti sa freón-12 ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) 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 Pa) je  $20,25 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Zistite tlak, aký má plechovka spreja na vlasy s freónom-12 vydržať pri  $40 \text{ °C}$ , t. j. pri teplote, ktorú môže dosiahnuť vplyvom slnečného žiarenia. Predpokladáme, že hodnota výparnej entalpie je v danom teplotnom intervale konštantná.

**Úloha 3.4.14**

14.1 Kvapalina má pri teplote  $75 \text{ °C}$  tlak nasýtených pár 115 kPa. Je táto látka pri tejto teplote pri normálnom tlaku (t. j. 101325 Pa) kvapalná alebo plynná?

14.2 Na vrchole Mt. Everestu je atmosférický tlak asi 34,66 kPa. Aká je teplota varu etanolu pri tomto tlaku? Teplota varu etanolu pri tlaku 101,32 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 3.4.15**

Tlak nasýtených pár kvapalnej ortuti pri  $100 \text{ °C}$  má hodnotu 36,384 Pa. Pri  $300 \text{ °C}$  je jeho hodnota 32,904 kPa. Vypočítajte hodnotu molárnej výparnej entalpie ortuti za predpokladu, že v tomto teplotnom intervale je konštantná.

**Úloha 3.4.16**

Vypočítajte molárnu výparnú entalpiu metánu, keď viete, že v intervale od  $8 \text{ °C}$  po  $50 \text{ °C}$  závislosť tlaku nasýtenej pary metánu od teploty vyjadruje rovnica (log je dekadický logaritmus,  $t$  je teplota v °C):

$$\log(p/\text{mm Hg}) = 7,8465 - 1465,2/(t + 230)$$

Výpočet urobte (pomocou hodnôt pre  $20 \text{ °C}$  a  $40 \text{ °C}$ ) pomocou Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice aj pomocou Clapeyronovej rovnice s použitím hodnôt hustoty nasýtenej pary metanolu  $0,2722 \text{ g dm}^{-3}$  a hustoty nasýtenej kvapalnej fázy  $0,7825 \text{ g cm}^{-3}$  (hodnoty pre  $30 \text{ °C}$ ). Molárna hmotnosť metanolu je  $32,04 \text{ g mol}^{-1}$ .

**Úloha 3.4.17**

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. Zájemcovia o podrobnejšie informácie ich nájdu na internete, ak si dajú vyhľadať „*boiling point altitude*“.

Podľa Clausiusovej-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<sup>-1</sup> (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<sup>-1</sup>? (O toľko percent musíme predĺžiť dobu varenia pri nižšej teplote oproti vareniu v našich nížinných podmienkach.)

### Úloha 3.4.18

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 vrie pri tlaku 101 325 Pa pri teplote 100 °C. Molárna výparná entalpia vody má hodnotu 40,60 kJ mol<sup>-1</sup>.

Koľkokrát sa zvýši rýchlostná konštanta reakcie pri takomto zvýšení teploty, ak predpokladáme aktivačnú energiu danej reakcie 50 kJ mol<sup>-1</sup>? (Približne toľkokrát môžeme skrátiť dobu varenia v tlakovom hrnci oproti vareniu v otvorenej nádobe.)

### Úloha 3.4.19

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  $29,65 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ktorá by pri tlaku  $101\,325 \text{ Pa}$  vrela pri teplote  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zistite, ako treba znížiť tlak, ak vieme, že ju nemôžeme vyhriať na viac ako  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

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  $100 \text{ Pa}$ .

### Úloha 3.4.20

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  $6\,500 \text{ m}$  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  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ). 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  $1 \text{ atm}$  ( $= 101\,325 \text{ Pa}$ )?

### Úloha 3.4.21

Pri akej teplote vrie voda na vrchole hory vysokej  $4\,270 \text{ m}$ , kde je atmosférický tlak  $59\,460 \text{ Pa}$ ? Výparná entalpia vody je  $2\,256 \text{ kJ kg}^{-1}$ .

### Úloha 3.4.22

Do destilačnej banky s objemom  $2 \text{ litre}$  sme vložili kocky ľadu s hmotnosťou  $100 \text{ g}$  ( $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ ). 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.

22.1 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  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ :  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241,82 \text{ kJ mol}^{-1}$  (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.

22.2 Na akej hodnote sa ustálil tlak v banke pri  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

22.3 Koľko gramov kvapalnej vody zostalo v banke pri teplote  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

### Úloha 3.4.23

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 °C? Vo vedľajšom otvorenom hrnci voda vrela pri 100,0 °C a tlak na barometri na stene ukazoval 101,325 kPa. Molárna výparná entalpia vody má hodnotu  $\Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O}) = 44,016 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### Úloha 3.4.24

Do oceľovej nádoby s objemom 1 liter sme vhodili kocky suchého ľadu s hmotnosťou 2,50 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 °C. Pritom sa všetok  $\text{CO}_2$  odparil. Nádobu sme následne vyhriali na 100 °C. Pri tejto teplote predpokladáme, že sa  $\text{CO}_2$  správa ako ideálny plyn.

24.1 Na akej hodnote sa ustálil tlak v nádobe pri teplote 100 °C? Molárna tepelná kapacita  $\text{CO}_2$  pri stálom tlaku má hodnotu  $C_{p,m} = 37,11 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (a predpokladáme, že nezávisí od teploty).

24.2 Aké teplo sme dodali  $\text{CO}_2$  pri zohriatí z 0 na 100 °C?

24.3 Ako sa zvýšila jeho vnútorná energia a entalpia?

### Úloha 3.4.25

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 3.4.26

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<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup>.

### Úloha 3.4.27

Rovnovážny tlak pár niklu pri teplote 1387 K je  $5,78 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$  a pri teplote 1415 K je  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ . Pre daný teplotný interval vypočítajte molárnu entalpiu sublimácie niklu.

### Úloha 3.4.28

Baktérie dokážu prežiť aj pri zvýšených teplotách, pretože vytvoria spóry, ktoré hynú až pri teplotách okolo 160 °C. Pre sterilizáciu lekárskeho nástrojov sa preto používajú autoklávy, v ktorých sa tieto teploty dosahujú zvýšením tlaku. Aký je tlak vnútri autoklávy, ak vieme, že v ňom vrie voda pri teplote 160 °C? Výparná entalpia vody je 2 256 kJ kg<sup>-1</sup>.  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Úloha 3.4.29

Tlak nasýtenej pary ortuti pri teplote 290 °C je 26,305 kPa a pri teplote 310 °C je 40,743 kPa. Vypočítajte tlak nasýtenej pary a molárnu výparnú entalpiu ortuti pri 300 °C pomocou Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice.

**Úloha 3.4.30**

Ľad sa vložil do nádoby s objemom  $1 \text{ m}^3$ . Nádoba sa evakuovala a vytemperovala na teplotu  $263,15 \text{ K}$ . Zistilo sa, že z ľadu sa odparilo  $0,1188 \text{ mol}$ . Ak sa teplota zvýšila na  $271,15 \text{ K}$ , celkové odparené množstvo ľadu sa zvýšilo na  $0,2295 \text{ mol}$ . Podľa Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice vypočítajte entalpiu sublimácie ľadu. Objem ľadu považujte za zanedbateľný voči objemu nádoby.

**Úloha 3.4.31**

31.1 Tlak nasýtenej pary benzénu pri teplote  $60,6 \text{ }^\circ\text{C}$  je  $53,329 \text{ kPa}$ . Normálna teplota varu benzénu (pri tlaku  $101325 \text{ Pa}$ ) je  $80,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Aká je hodnota molárnej výparnej entalpie benzénu? (Predpokladáme, že táto hodnota nezávisí od teploty.)

31.2 Do nádoby s objemom  $10 \text{ litrov}$  sme naliali  $10,00 \text{ g}$  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  $300 \text{ K}$ ?

31.3 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  $78,11 \text{ g mol}^{-1}$ .)

**Úloha 3.4.32**

32.1 Potrebujeme predestilovať zlúčeninu s molárnou výparnou entalpiou  $32,65 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ktorá má normálnu teplotu varu (pri tlaku  $101325 \text{ Pa}$ )  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ako musíme znížiť tlak, ak vieme, že ju nemôžeme vyhriať na viac ako  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

32.2 Pomocou difúznej vývevy sa dajú dosiahnuť tlaky rádovo v kilopascaloch. Vypočítajte, aká bude teplota varu uvedenej látky pri tlaku  $1 \text{ kPa}$ .

32.3 Na sporáku v miestnosti s teplotou  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  pri tlaku  $100 \text{ kPa}$  stáli dve kadičky, naplnené kvapalinami A, resp. B. Obe kadičky sme vyhriali na teplotu  $88 \text{ }^\circ\text{C}$ . V ktorej z nádob zostala kvapalina? Pri teplote  $88 \text{ }^\circ\text{C}$  je tlak nasýtenej pary látky A  $127,65 \text{ kPa}$  a látky B  $50,59 \text{ kPa}$ .

**Úloha 3.4.33**

33.1 Na stole v miestnosti pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  sú dve uzavreté nádoby obsahujúce po  $100 \text{ ml}$  kvapalného etanolu. Vzduch nad kvapalným etanolom sme z nádob odtiahli vývevou a počkali sme na ustálenie rovnováhy. Objemy nádob sú  $1 \text{ liter}$  a  $3 \text{ litre}$ . V oboch nádobách sme zmerali tlak. Bol v niektorej nádobe vyšší tlak? Ak myslíte, že bol, uveďte v ktorej.

33.2 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.

33.3 100 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?

- a) Voda.      b) Etanol.  
c) Obe prijali rovnaké množstvo tepla.      d) Z poskytnutých údajov sa to nedá rozhodnúť.

33.4 Aký máte dôvod pre svoju odpoveď na otázku 3?

- a) Voda má vyššiu teplotu varu ako etanol.  
b) Vode trvá dlhšie, kým zmení svoju teplotu, než etanolu.  
c) Obe látky zvýšili svoju teplotu o 25 °C.  
d) Lieh má nižšiu hustotu a tlak nasýtených pár.  
e) Lieh má vyššiu hmotnostnú tepelnú kapacitu a preto sa zohrieva rýchlejšie.

33.5 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<sup>-1</sup>. Podľa Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice vypočítajte

- a) tlak nasýtenej pary vody pri teplote 60 °C,  
b) teplotu varu vody pri tlaku 60 kPa.

#### Úloha 3.4.34

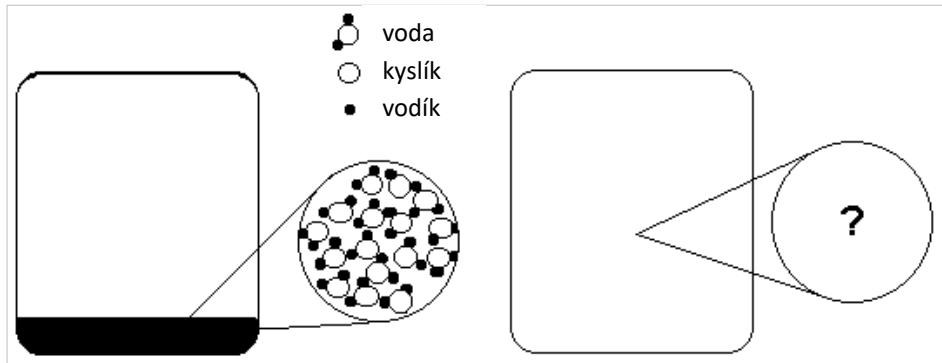
Vákuová rotačná odparka využíva zníženie teploty varu rozpúšťadla pri nižšom tlaku. Vypočítajte normálnu teplotu varu etanolu (pri tlaku 101 325 Pa) a jeho teplotu varu pri tlaku 2 000 Pa (čo býva bežný tlak v odparke pri použití vodnej výevy). Pre etanol poznáme hodnoty  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 38,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{vap}}S^\circ = 110,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

#### Úloha 3.4.35

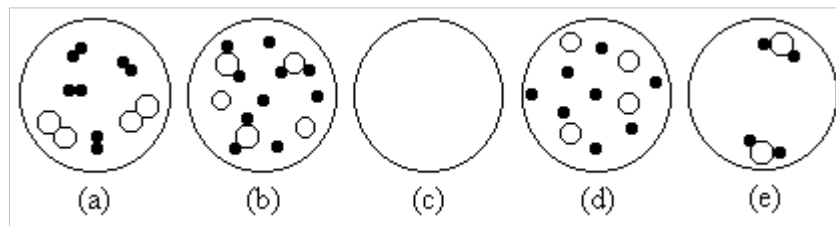
35.1 V laboratóriu máme v termostate nastavenom na 30 °C dve jednolitrové zábrusové destilačné banky. Banky naplníme približne do polovice objemu kvapalinami. Do prvej banky nalejeme acetón [látku s normálnou teplotou varu (t. j. teplotou varu pri tlaku 101 325 Pa) 56,3 °C], do druhej banky nalejeme vodu (ktorej normálnu teplotu varu určite poznáte). Banky uzavrieme zábrusom s trojcestným kohútom, odsajeme z nich vzduch a prepojíme ich s tlakomeri. Po chvíli sa v bankách tlak ustáli. V ktorej z baniek bude vyšší tlak? Ak do baniek pridáme (injekčnou striekačkou cez kohút) 100 ml príslušnej kvapaliny (acetónu, resp. vody) a znovu počkáme na ustálenie rovnováhy, bude v nich tlak vyšší – rovnaký – nižší ako bol pred doplnením? (Zvoľte jednu možnosť a vysvetlite, prečo ste ju zvolili.) Ako sa zmení tlak v bankách, keď zvýšime ich teplotu? Ak zvýšime teplotu na 100 °C, v banke s vodou bude tlak 101 325 Pa. V banke s acetónom bude tlak vyšší – rovnaký – nižší? Paru, ktorá je v rovnováhe s jej kvapalinou, nazývame *nasýtená para*.

35.2 V miestnosti je tlak 101 325 Pa a teplota 25 °C. Opäť si pripravíme banku s acetónom a banku s vodou (naplnené približne do polovice). Otvorené banky budeme zahrievať rovnakou rýchlosťou (t. j. za rovnaký čas im dodáme rovnaké množstvo tepla). Ktorá kvapalina bude vriieť skôr – acetón alebo voda? Ak budú už vriieť obe kvapaliny, akú hodnotu budú mať tlaky ich nasýtených pár? Čo je v bublinkách vo vriacich kvapalinách?

35.3 Kruh na ľavej strane predstavuje zväčšený pohľad na veľmi malú časť kvapalnej vody v uzavretej nádobe.



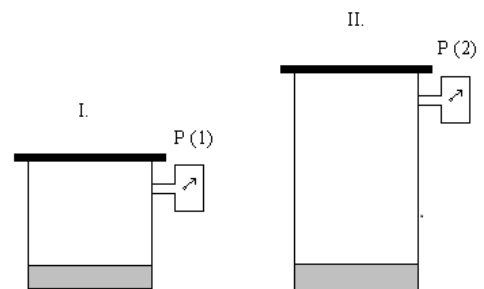
Ako bude zväčšený pohľad vyzerat' po odparení vody? Zvoľte príslušný obrázok.



**Úloha 3.4.36**

Na stole v laboratóriu pri teplote 25 °C sú položené dve nádoby. Každá z nich obsahuje 1 liter etanolu. Objemy nádob I a II sú 5 litrov, resp. 10 litrov. V oboch nádobách sa zmerali tlaky nasýtených pár kvapaliny.

Porovnajte tlak nasýtenej pary v oboch nádobách. Svoju odpoveď zdôvodnite.



## Riešenie úloh

### Úloha 3.4.1

Keďže sa v priebehu pokusu nezmenila teplota, nemohol sa zmeniť v banke ani tlak – pretože tlak nasýtenej pary nad kvapalinou závisí len od teploty.

### Úloha 3.4.2

2.1 Tlak v uzavretej nádobe po pridaní, resp. odobraní časti kvapaliny sa nezmení – správna odpoveď je c).

2.2 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.

2.3 Pri výpočte molárnej výparnej entalpie musíme hmotnostnú výparnú entalpiu vynásobiť hmotnosťou 1 mólu:

$$\Delta_{\text{vap}}H = M \Delta_{\text{vap}}h = 18,02 \text{ g mol}^{-1} \cdot 2,253 \text{ kJ g}^{-1} = 40,599 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2.4 Tlak nasýtenej pary vody pri teplote 80 °C vypočítame z Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice

$$\ln p_2 = \ln p_1 - \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln p_2 = \ln 101325 - \frac{40599}{8,3145} \left( \frac{1}{353,15} - \frac{1}{373,15} \right) = 10,785$$

$$p_2 = 48291,266 \text{ Pa}$$

2.5 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.

2.6 Kvapalina v otvorenej nádobe začne vriieť vtedy, keď sa tlak jej nasýtenej pary vyrovná tlaku vzduchu nad kvapalinou – atmosférickému tlaku.

2.7 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

$$p = p_0 e^{-\rho_0 g h / p_0} = 101325 \cdot e^{-1,20 \cdot 9,81 \cdot 1784 / 101325} = 82357,29 \text{ Pa} \cong 82,36 \text{ kPa}$$

2.8 Pri tomto tlaku vypočítame teplotu varu vody na Lomnickom štíte z Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}H} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{373,15} - \frac{8,3145}{40599} \ln \frac{82357,29}{101325} = 0,0027223$$

$$T_2 = 367,33 \text{ K} = 94,18 \text{ °C}$$

2.9 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.

2.10 V tlakovom hrnci bude vriet' 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 3.4.3

a) Clapeyronova a Clausiusova-Clapeyronova rovnica

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T\Delta V} \quad \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{TV_g} = \frac{p\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$$

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T\Delta V} = \frac{14400}{180(14,5 - 0,115) \cdot 10^{-3}} = 5561,35 \text{ Pa K}^{-1}$$

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{p\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} = \frac{101325 \cdot 14400}{8,3145 \cdot 180^2} = 5416,23 \text{ Pa K}^{-1}$$

Relatívna chyba stanovenia smernice podľa Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice je

$$(5561,35 - 5416,23) / 5561,35 = 2,6093 \%$$

b) pre tento výpočet použijeme Clapeyronovu a Clausiusovu-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 Clausiusovej-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

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}H} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{180} - \frac{8,3145}{14400} \ln \frac{90000}{101325} = (5,555556 + 0,068435) \cdot 10^{-3} = 5,623991 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$T_2 = 177,8097 \text{ K}$$

Relatívna chyba stanovenia teploty podľa Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice je

$$(177,975 - 177,8097) / 177,975 = 0,00093 = 0,093 \%$$

### Úloha 3.4.4

Použijeme Clapeyronovu rovnicu

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T \Delta_{\text{vap}}V} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T M(v_g - v_l)} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T M \left( \frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_l} \right)}$$

a dostaneme

$$\Delta_{\text{vap}}H = T M \left( \frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_l} \right) \frac{\Delta p}{\Delta T} = 355,15 \cdot 0,01802 \cdot \left( \frac{1}{0,3164} - \frac{1}{972} \right) \cdot 2051,83$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = 41488,73 \text{ J mol}^{-1} = 41,49 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Úloha 3.4.5

Použijeme Clapeyronovu rovnicu

$$\frac{\ln \frac{T_2}{T_1}}{(p_2 - p_1)} = \frac{\Delta_{\text{fus}}V}{\Delta_{\text{fus}}H} = \frac{M(v_l - v_s)}{\Delta_{\text{fus}}H} = \frac{M \left( \frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right)}{\Delta_{\text{fus}}H}$$

$$\ln T_2 = \ln T_1 + \frac{M \left( \frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right) (p_2 - p_1)}{\Delta_{\text{fus}}H}$$

$$\ln T_2 = \ln 278,65 + \frac{78,11 \cdot 10^{-3} \left( \frac{1}{879} - \frac{1}{891} \right) (101325 - 101,325) \cdot 10^3}{10590}$$

$$\ln T_2 = 5,641396$$

$$T_2 = 281,856 \text{ K}$$

### Úloha 3.4.6

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 3.4.7**

Krivky závislosti tlakov nasýtených pár nad tuhú a kvapalnú látku sa spájajú v trojitom bode. Tu sa teda  $p(l) = p(g)$ , odkiaľ môžeme vypočítať teplotu trojitého bodu

$$27,93226 - \frac{3754,826}{T} = 24,29453 - \frac{3044,156}{T}$$

$$3,63773 = \frac{710,67}{T} \quad T = 195,361 \text{ K}$$

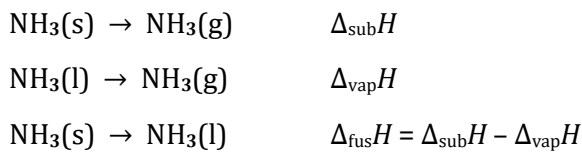
Tlak vypočítame po dosadení do jednej z rovníc pre závislosť tlaku nasýtených pár od teploty

$$\ln p = 27,93226 - \frac{3754,826}{T} = 27,93226 - \frac{3754,826}{195,361} = 8,7165516$$

$$\ln p = 24,29453 - \frac{3044,156}{T} = 24,29453 - \frac{3044,156}{195,361} = 8,7123207$$

Odkiaľ  $p = 6103,0968 \text{ Pa}$  resp.  $p = 6077,3298 \text{ Pa}$ , 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 Clausiusova-Clapeyronova rovnica v integrovanej forme má tvar priamky

$$\ln p = J - \Delta_{\text{trs}}H/RT \quad y = a + b x \quad \text{so smernicou}$$

$$b = -\Delta_{\text{trs}}H/R, \quad \text{entalpie môžeme vypočítať zo smernice daných závislostí}$$

$$\Delta_{\text{trs}}H = -b R$$

K tomuto výsledku sa dostaneme aj pri postupe výpočtu entalpií sublimácie, resp. vyparovania z diferenciálneho tvaru Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{RT^2}, \quad \text{odkiaľ}$$

$$\Delta_{\text{trs}}H = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = RT^2(-b/T^2) = -bR$$

$$\Delta_{\text{sub}}H = -b R = 3754,826 \cdot 8,3145 = 31220,74 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = -b R = 3044,156 \cdot 8,3145 = 25310,67 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{fus}}H = \Delta_{\text{sub}}H - \Delta_{\text{vap}}H = 5910,0745 \text{ J mol}^{-1}$$

### Úloha 3.4.8

Rovnováhu medzi tuhou látkou a kvapalinou opisuje Clapeyronova rovnica

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_{\text{fus}} V (p_2 - p_1)}{\Delta_{\text{fus}} H}$$

$$\ln T_2 = \ln T_1 + \frac{\left( V_l - M \frac{1}{\rho_s} \right) (p_2 - p_1)}{\Delta_{\text{fus}} H}$$

$$\ln T_2 = \ln 273,15 + \frac{\left( 18,019 \cdot 10^{-6} - \frac{0,018016}{917} \right) \cdot (10132,5 - 101,325) \cdot 10^3}{6008}$$

$$\ln T_2 = \ln 273,15 - 0,0027176235 = 5,6073035$$

$$T_2 = 272,40869 \text{ K} = -0,7413 \text{ } ^\circ\text{C}$$

### Úloha 3.4.9

Teplotu topenia ortuti pri tlaku 20 MPa vypočítame pomocou Clapeyronovej rovnice, do ktorej dosadzujeme jednotlivé hodnoty v základných jednotkách.

$$\frac{\ln \frac{T_2}{T_1}}{(p_2 - p_1)} = \frac{\Delta_{\text{fus}} V}{\Delta_{\text{fus}} H} = \frac{M(v_l - v_s)}{M \Delta_{\text{fus}} h}$$

$$\ln T_2 = \ln T_1 + \frac{(v_l - v_s)(p_2 - p_1)}{\Delta_{\text{fus}} h}$$

$$\ln T_2 = \ln 234,28 + \frac{(73,24 - 70,14) \cdot 10^{-6} \cdot (20000000 - 101325)}{11630}$$

$$\ln T_2 = 5,461821$$

$$T_2 = 235,526 \text{ K} = -37,624 \text{ } ^\circ\text{C}$$

### Úloha 3.4.10

Použijeme Clapeyronovu rovnicu

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T \Delta_{\text{fus}} V} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T M (v_l - v_s)} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T M \left( \frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right)}$$

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T M \left( \frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right)} = \frac{6008}{268,15 \cdot 0,01802 \cdot \left( \frac{1}{1000} - \frac{1}{917} \right)} = -13736895 \text{ Pa K}^{-1}$$

z ktorej vidno, že smernica závislosti tlaku od teploty má zápornú hodnotu, t. j. ide o klesajúcu závislosť. Zvýšenie tlaku má teda za následok zníženie teploty topenia/tuhnutia.

Pri výpočte tlaku na spodnej strane ľadovca vychádzame z integrovaného tvaru Clapeyronovej rovnice

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_{\text{fus}} V (p_2 - p_1)}{\Delta_{\text{fus}} H} = \frac{M \Delta_{\text{fus}} v (p_2 - p_1)}{\Delta_{\text{fus}} H} = \frac{M \left( \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_s} \right) (p_2 - p_1)}{\Delta_{\text{fus}} H}$$

Aby sa teplota topenia znížila na  $-5^\circ\text{C}$ , musí byť na spodku ľadu tlak aspoň

$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta_{\text{fus}} H \ln \frac{T_2}{T_1}}{M \left( \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_s} \right)} = 101325 + \frac{6008 \cdot \ln \frac{268,15}{273,15}}{0,01802 \cdot \left( \frac{1}{1000} - \frac{1}{917} \right)} = 68153295,6 \text{ Pa}$$

Tento tlak vytvorí vrstva ľadu s hrúbkou, ktorú vypočítame zo vzťahu  $p = h \rho g$

$$h = \frac{p}{\rho g} = \frac{68153295,6}{917 \cdot 9,81} = 7576,15 \text{ m}$$

### Úloha 3.4.11

Rovnováhu kvapalina – tuhá látka jednozložkovej sústavy riešime pomocou Clapeyronovej rovnice

$$p_2 - p_1 = (\ln T_2 - \ln T_1) \Delta_{\text{fus}} H / \Delta_{\text{fus}} V = (\ln T_2 - \ln T_1) \Delta_{\text{fus}} h M / (\Delta_{\text{fus}} v M)$$

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

$$\begin{aligned} \ln T_2 &= \ln T_1 + \frac{v(l) - v(s)}{\Delta_{\text{fus}} h} (p_2 - p_1) = \ln T_1 + \frac{\frac{1}{\rho(l)} - \frac{1}{\rho(s)}}{\Delta_{\text{fus}} h} (p_2 - p_1) = \\ &= \ln 273,15 + \frac{\frac{1}{999,8} - \frac{1}{917}}{333,5 \cdot 10^3} \cdot (40 - 0,101325) \cdot 10^6 = \\ &= 5,61002 - 1,0804 \cdot 10^{-2} = 5,5992 \end{aligned}$$

$$T = 270,215 \text{ K} = -2,935^\circ\text{C}$$

### Úloha 3.4.12

Clapeyronova rovnica

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_{\text{fus}} V (p_2 - p_1)}{\Delta_{\text{fus}} H} = \frac{M \Delta_{\text{fus}} v \Delta p}{\Delta_{\text{fus}} H}$$

$$\ln T_2 = \ln T_1 + \frac{M \Delta_{\text{fus}} v \Delta p}{\Delta_{\text{fus}} H} = \ln 387,15 + \frac{32 \cdot 10^{-3} \cdot 41 \cdot 10^{-6} \cdot 100 \cdot 10^6}{1766,8}$$

$$\ln T_2 = 6,0330708$$

$$T_2 = 417,0 \text{ K}$$

### Úloha 3.4.13

Máme vypočítať tlak nasýtených pár freónu-12 pri teplote 40 °C, pričom poznáme tento tlak pri teplote -29,2 °C. Vychádzame z Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln p_2 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln p_1$$

$$\ln p_2 = \frac{20250}{8,3145} \left( \frac{1}{243,95} - \frac{1}{313,15} \right) + \ln 101325$$

$$\ln p_2 = 2,206181 + 11,526088 = 13,732269$$

$$p_2 = 920129,22 \text{ Pa}$$

### Úloha 3.4.14

14.1 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).

14.2 Poznáme teplotu varu pri tlaku 101,32 kPa (78,4 °C = 351,55 K) a molárnu výparnú entalpiu  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 39,39 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Teplotu varu etanolu pri tlaku 34,66 kPa vypočítame použitím Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice

$$\ln (p_2/p_1) = (\Delta_{\text{vap}}H^\circ/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$1/T_2 = 1/T_1 - R \ln(p_2/p_1) / \Delta_{\text{vap}}H^\circ =$$

$$= 1/351,55 - 8,314 \cdot \ln(34,66/101,32) / 39390 = 0,0030709 \text{ K}^{-1}$$

$$T_2 = 325,63 \text{ K} = 52,48 \text{ °C}$$

### Úloha 3.4.15

Rovnováhu kvapalina - para jednozložkovej sústavy riešime pomocou Clausiusovej-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 ortuti má hodnotu

$$\Delta_{\text{vap}}H = -R \ln \frac{p_2}{p_1} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^{-1} = -8,3145 \cdot \frac{\ln \frac{32904}{36,384}}{\frac{1}{573,15} - \frac{1}{373,15}} = 60524 \cong 60,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**Úloha 3.4.16**

Dosadením do empirickej rovnice si vypočítame tlaky nasýtených pár metánu pre 20 a 40 °C  
 $\log (p/\text{mm Hg}) = 7,8465 - 1465,2/(t + 230)$

pre 20 °C  $\log (p/\text{mm Hg}) = 1,9857$       $p_1 = 96,760920 \text{ mm Hg}$

pre 40 °C  $\log (p/\text{mm Hg}) = 2,41983$       $p_2 = 262,92587 \text{ mm Hg}$

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 Clausiusovej-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

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{\Delta_{\text{vap}}V} (\ln T_2 - \ln T_1)$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = \frac{\Delta_{\text{vap}}V (p_2 - p_1)}{\ln T_2 - \ln T_1} = \frac{M (v(\text{g}) - v(\text{l})) (p_2 - p_1)}{\ln T_2 - \ln T_1} =$$

$$= \frac{M \left( \frac{1}{\rho(\text{g})} - \frac{1}{\rho(\text{l})} \right) (p_2 - p_1)}{\ln T_2 - \ln T_1} =$$

$$= \frac{32,04 \cdot 10^{-3} \left( \frac{1}{0,2722} - \frac{1}{782,5} \right) (35053,277 - 12900,166)}{\ln 313,15 - \ln 293,15} =$$

$$= 39496,442 \cong 39,50 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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 3.4.17**

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:

$$\begin{aligned} M &= x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3 = 0,78 \cdot 28,01 + 0,21 \cdot 32,00 + 0,01 \cdot 39,95 = \\ &= 28,967 \text{ g mol}^{-1} = 0,028967 \text{ kg mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$p = p_0 e^{-Mgh/(RT)} = 101325 e^{-0,028967 \cdot 9,81 \cdot 2500 / (8,3145 \cdot 273,15)} = 74\,108,3 \text{ Pa}$$

Pri výpočte budeme vychádzať z integrovaného tvaru Clausiusovej-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

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{50000}{8,3145} \left( \frac{1}{373,15} - \frac{1}{364,44} \right) = -3,8516 \cdot 10^{-1}$$

$$\text{odtiaľ } k_2 = 0,68034 k_1$$

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  $\alpha_A$  (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 3.4.18**

Pri výpočte budeme vychádzať z integrovaného tvaru Clausiusovej-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

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}} H} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{373,15} - \frac{8,3145}{40600} \ln \frac{202650}{101325} = 2,5379 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$T_2 = 394,02 \text{ K} = 120,87 \text{ °C}$$

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 3.4.19**

Pri výpočte tlaku budeme vychádzať z integrovaného tvaru Clausiusovej-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 molekuleovej 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 3.4.20

Atmosférický tlak v nadmorskej výške 6 500 m vypočítame dosadením do vzťahu

$$p = p_0 e^{-\rho_0 gh/p_0}$$

$$p = 101325 e^{-1,293,9,81,6500/101325} = 44908,777 \text{ Pa}$$

Pri výpočte budeme vychádzať z integrovaného tvaru Clausiusovej-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 3.4.21

Použijeme Clausiusovu-Clapeyronovu rovnicu

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -\frac{M \Delta_{\text{vap}} h}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

a dostaneme

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R \ln \frac{p_2}{p_1}}{M \Delta_{\text{vap}} h} = \frac{1}{373,15} - \frac{8,3145 \cdot \ln \frac{59460}{101325}}{18,02 \cdot 2256} = 2,7889 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$T_2 = 358,56 \text{ K} = 85,41 \text{ }^\circ\text{C}$$

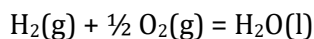
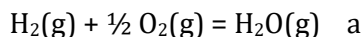
### Úloha 3.4.22

22.1V 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 Clausiusovej-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



$$\Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

$$\Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O}) = -241,82 \text{ kJ mol}^{-1} - (-285,83 \text{ kJ mol}^{-1}) = 44,01 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln p_2 = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \ln p_1$$

$$\ln p_2 = -\frac{44010}{8,3145} \left( \frac{1}{298,15} - \frac{1}{373,15} \right) + \ln 101325$$

$$\ln p_2 = -3,568274 + 11,526088 = 7,957814$$

$$p_2 = 2857,8193 \text{ Pa} \approx 2,858 \text{ kPa}$$

22.2 Pri teplote 100 °C sa v banke ustáli rovnováha medzi kvapalinou a parou pri tlaku 101 325 Pa.

22.3 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  $V = 1,9 \text{ l}$ )

$$n_{\text{H}_2\text{O},\text{g}} = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 0,0019}{8,3145 \cdot 373,15} = 0,06205 \text{ mol}$$

V kvapalnej fáze zostane

$$n_{\text{H}_2\text{O},\text{l}} = n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2\text{O},\text{g}} = 5,55 \text{ mol} - 0,062 \text{ mol} = 5,488 \text{ mol}, \quad \text{čo je}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O},\text{l}} = n_{\text{H}_2\text{O},\text{l}} M_{\text{H}_2\text{O}} = 5,488 \text{ mol} \cdot 18,02 \text{ g mol}^{-1} = 98,89 \text{ g}$$

(Ak sa počíta s objemom pary rovným celému objemu banky (2 litre), vyjde 0,0653 mol pary a 98,83 g kvapalnej vody.)

### Úloha 3.4.23

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 Clausiusovej-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 3.4.24

24.1 Tlak  $\text{CO}_2$  v nádobe pri  $100^\circ\text{C}$  vypočítame zo stavovej rovnice

$$p = \frac{mRT}{MV} = \frac{2,5 \cdot 8,3145 \cdot 373,15}{44,01 \cdot 0,001} = 176241,5 \text{ Pa}$$

24.2  $\text{CO}_2$  sa zahrieval v ocelevej nádobe, t. j. v konštantnom objeme. Pre izochorický dej je dodané teplo rovné zmene vnútornej energie

$$q = \Delta U = n C_{\text{vm}} \Delta T = \frac{m}{M} (C_{\text{pm}} - R)(T_2 - T_1)$$

$$q = \frac{2,5}{44,01} (37,11 - 8,3145)(373,15 - 273,15) = 163,57 \text{ J}$$

24.3  $\Delta U = 163,57 \text{ J}$

$$\Delta H = n C_{\text{pm}} \Delta T = \frac{m}{M} C_{\text{pm}} (T_2 - T_1) = \frac{2,5}{44,01} 37,11 \cdot (373,15 - 273,15)$$

$$\Delta H = 210,80 \text{ J}$$

### Úloha 3.4.25

Zo zadania poznáme dva body na krivke závislosti tlaku nasýtenej pary od teploty. Máme vypočítať hodnotu tlaku nasýtenej pary pri tretej teplote. Vychádzame z Clausiusovej-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  $75,0^\circ\text{C}$

$$\ln p_2 = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \ln p_1$$

$$\ln p_2 = -\frac{36042}{8,3145} \left( \frac{1}{348,15} - \frac{1}{358,75} \right) + \ln 145630$$

$$\ln p_2 = -0,367892 + 11,888824 = 11,520932$$

$$p_2 = 100803,9 \text{ Pa} = 100,8 \text{ kPa}$$

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 3.4.26

Z Clausiusovej-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 3.4.27

Použijeme Clausiusovu-Clapeyronovu rovnicu

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

a dostaneme

$$\Delta_{\text{sub}}H = -\frac{R \ln \frac{p_2}{p_1}}{\left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = -\frac{8,3145 \cdot \ln \frac{11 \cdot 10^{-4}}{5,78 \cdot 10^{-4}}}{\left( \frac{1}{1415} - \frac{1}{1387} \right)} = 375,02 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Úloha 3.4.28

Použijeme Clausiusovu-Clapeyronovu rovnicu

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

do ktorej dosadíme  $\Delta_{\text{vap}}H = \Delta_{\text{vap}}h \cdot M$  a dostaneme

$$\ln p_2 = \ln p_1 - \frac{\Delta_{\text{vap}}h M}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln p_2 = \ln 101325 - \frac{2256 \cdot 18,02}{8,3145} \left( \frac{1}{433,15} - \frac{1}{373,15} \right)$$

$$\ln p_2 = 13,34113$$

$$p_2 = 622272,11 \text{ Pa} = 622,27 \text{ kPa}$$

### Úloha 3.4.29

Použijeme Clausiusovu-Clapeyronovu rovnicu

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

a dostaneme

$$\Delta_{\text{vap}}H = -\frac{R \ln \frac{p_2}{p_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -\frac{8,3145 \ln \frac{40,743}{26,305}}{\frac{1}{583,15} - \frac{1}{563,15}} = 59732,87 \text{ J mol}^{-1}$$

Tlak nasýtenej pary ortuti dostaneme napr. z rovnice

$$\ln p_2 = \ln p_1 - \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln p_2 = \ln 26305 - \frac{59732,87}{8,3145} \left( \frac{1}{573,15} - \frac{1}{563,15} \right) = 10,40009$$

$$p_2 = 32862,7 \text{ Pa}$$

### Úloha 3.4.30

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 Clausiusovej-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<sup>-1</sup>.

**Úloha 3.4.31**

31.1 Na výpočet molárnej výparnej entalpie benzénu použijeme Clausiusovu-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<sup>-1</sup>

31.2 Z Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice vypočítame tlak nasýtenej pary benzénu pri teplote 300 K

$$\ln p_2 = \ln 101325 - \frac{32265,654}{8,3145} \left( \frac{1}{300} - \frac{1}{353,25} \right) = 9,57615$$

$$p_2 = 14416,83 \text{ Pa}$$

31.3 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 3.4.32**

32.1 Máme vypočítať tlak, pri ktorom daná látka vrie už pri 80 °C (ak jej teplota varu pri tlaku 101 325 Pa je 200 °C):

$$\ln p_2 = \ln p_1 - \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln p_2 = \ln 101325 - \frac{32650}{8,3145} \left( \frac{1}{353,15} - \frac{1}{473,15} \right) = 8,70595$$

$$p_2 = 6038,7435 \text{ Pa} \cong 6,039 \text{ kPa}$$

32.2 Teplota varu uvedenej látky pri tlaku 1 kPa je

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}H} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{473,15} - \frac{8,3145}{32650} \ln \frac{1000}{101325} = 0,0032896$$

$$T_2 = 303,99 \text{ K} = 30,84 \text{ }^\circ\text{C}$$

32.3 Na sporáku v miestnosti s teplotou  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  stáli dve kadičky, naplnené kvapalinami A, resp. B, ktorých tlaky nasýtených pár pri teplote  $88 \text{ }^\circ\text{C}$  sú  $127,65 \text{ kPa}$ , resp.  $50,59 \text{ kPa}$ . Keď sme kvapaliny zohrievali, postupne sa zvyšoval tlak ich nasýtených pár. V okamihu, keď dosiahol hodnotu atmosférického tlaku v miestnosti ( $100 \text{ kPa}$ ), kvapalina začala vriieť – a z kadičky sa po chvíli celá odparila. Potom mohla teplota prázdnej kadičky stúpať ďalej na  $88 \text{ }^\circ\text{C}$ . Toto sa stalo v kadičke, kde bola kvapalina A.

Kvapalina B má pri teplote  $88 \text{ }^\circ\text{C}$  ešte nižší tlak nasýtenej pary ako  $100 \text{ kPa}$  a preto ešte nevrie (len sa odparuje z povrchu).

### Úloha 3.4.33

33.1 Na stole v miestnosti pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  sú dve uzavreté nádoby s etanolom.

V oboch nádobách je rovnaký tlak, pretože tlak nasýtenej pary závisí len od teploty.

33.2 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 sa tlak nasýtenej pary látky rovná atmosférickému tlaku. Obe kvapaliny vrú, takže tlaky ich nasýtených pár sú rovnaké.

33.3  $100 \text{ ml}$  vody pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $100 \text{ ml}$  etanolu pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  sme zohrievali rovnakou rýchlosťou za rovnakých podmienok. Po troch minútach bola teplota etanolu  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Teplota vody o dve minúty neskôr bola  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ktorá kvapalina prijala pri zohriatí na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  viac tepla?

a) Voda

33.4 Aký máte dôvod pre svoju odpoveď na otázku 3?

b) Vode trvá dlhšie, kým zmení svoju teplotu, než etanolu.

(Aj niektoré iné výroky sú čiastočne alebo úplne pravdivé, nezdôvodňujú však predchádzajúcu odpoveď).

33.5 Pri výpočte využijeme Clausiusovu-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  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  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

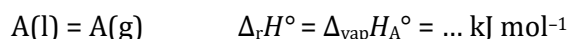
$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}H} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{373,15} - \frac{8,3145}{40599} \ln \frac{60000}{101325} = 0,0027872$$

$$T_2 = 358,783 \text{ K} = 85,633 \text{ }^\circ\text{C}$$

### Úloha 3.4.34

Vyparovanie látky môžeme opísať aj termochemickou rovnicou



Vidíme, že štandardnou entalpiou tejto „reakcie“ je štandardná molárna výparná entalpia danej látky. Ide samozrejme o endotermickú reakciu (v smere zľava doprava). Jej rovnovážna konštanta má tvar

$$K_p = \prod a_i^{v_i} = \frac{a_{A(g)}}{a_{A(l)}} = \frac{p_A}{p^\circ}$$

(pretože hodnota aktivity čistej kvapaliny sa rovná 1 a aktivita pary je daná ako podiel jej tlaku  $p_A$  a zvoleného štandardného tlaku  $p^\circ$ ). Tlak  $p_A$  je rovnovážny tlak pary látky A, t. j. je to jej tlak nasýtenej pary.

Gibbsova energia je definovaná vzťahom  $G = H - TS$ . Rovnako (pri konštantnej teplote) platí  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ .

Ak si za štandardný tlak zvolíme „normálny tlak“ 101 325 Pa, vidíme, že pokiaľ je tlak nasýtenej pary nižší ako normálny tlak, je  $K_p < 1$ , t. j. daná látka je v kvapalnej fáze. Ak sa (zvýšením teploty) tlak nasýtenej pary vyrovná štandardnému tlaku, je  $K_p = 1$ . Cez rovnicu  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$  vidíme, že vtedy je  $\Delta_r G^\circ = 0$ . Normálnu teplotu varu teda môžeme vypočítať zo vzťahu

$$T_{\text{norm}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{\Delta_{\text{vap}} S^\circ} = \frac{38600}{110} = 350,91 \text{ K} = 77,76 \text{ }^\circ\text{C}$$

Teplotu varu pri zníženom tlaku v odparke vypočítame pomocou Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R \ln \frac{p_2}{p_1}}{\Delta_{\text{vap}} H} = \frac{1}{350,91} - \frac{8,3145 \cdot \ln \frac{2000}{101325}}{38600} = 3,695 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$T_2 = 270,62 \text{ K} = -2,53 \text{ }^\circ\text{C}$$

### Úloha 3.4.35

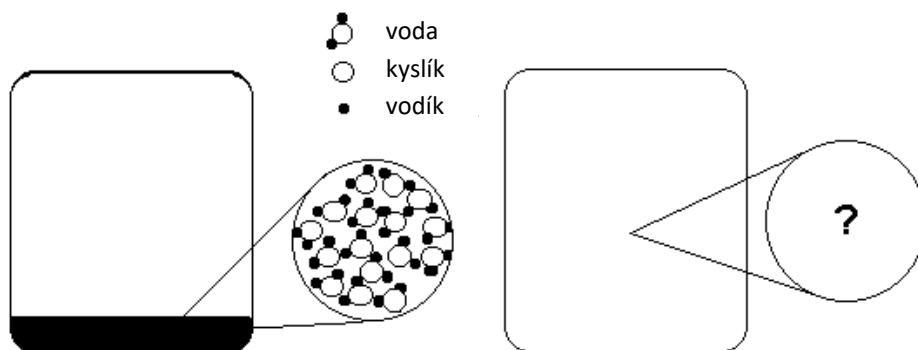
35.1 Acetón má nižšiu teplotu varu ako voda, pri rovnakej teplote má teda vyšší tlak nasýtenej pary. T. j. po ustálení rovnováhy bude vyšší tlak v banke s acetónom.

Ak do baniek pridáme príslušnú kvapalinu (acetón resp. vodu) a znovu počkáme na ustálenie rovnováhy, bude v nich tlak rovnaký ako bol pred doplnením, pretože pre danú kvapalinu

hodnota tlaku nasýtenej pary závisí len od teploty. Ak sa v bankách pridaním kvapaliny zmenšil objem pary (čím sa zvýšil tlak), časť pary skondenzuje, čím sa tlak vráti na rovnovážnu hodnotu. Ak zvýšime v bankách teplotu, tlak sa v nich zvýši. Ak zvýšime teplotu na 100 °C, bude tlak v banke s vodou 101 325 Pa a v banke s acetónom bude tlak vyšší.

35.2 V úlohe 1.1 sme mali v bankách čistú látku, t. j. jednozložkovú dvojfázovú sústavu. Teraz máme otvorené banky pri normálnom atmosférickom tlaku. Otvorené banky s acetónom a s vodou budeme zahrievať rovnakou rýchlosťou. Skôr určite začne vriieť acetón, keďže má teplotu varu o 44 °C nižšiu ako voda. (Súčasne má voda oveľa vyššiu tepelnú kapacitu než acetón, takže voda sa bude zahrievať pomalšie.) Ak budú vriieť obe kvapaliny, tlaky ich nasýtených pár sa budú rovnať atmosférickému tlaku. V bublinkách vo vriacich kvapalinách sú molekuly danej kvapaliny.

35.3 Kruh na ľavej strane predstavuje zväčšený pohľad na veľmi malú časť kvapalnej vody v uzavretej nádobe.

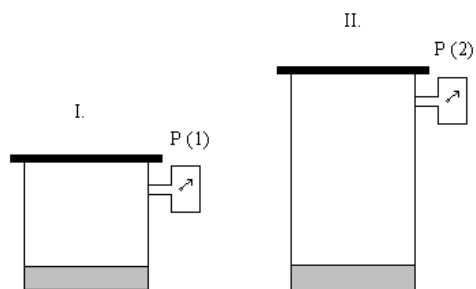


Zväčšený pohľad na parnú fázu znázorňuje obrázok (e), keďže len na tomto obrázku sú len molekuly vody.



### Úloha 3.4.36

Na stole v laboratóriu pri teplote 25 °C sú položené dve nádoby s etanolom. Obe nádoby sú pri rovnakej teplote, tlak v nich musí byť tiež rovnaký, keďže hodnota tlaku nasýtenej pary závisí len od teploty.





### 3.5 Fázové rovnováhy v roztoku

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 Clausiusova-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.

Ideálne sa správajúce dvojzložkové dvojfázové sústavy vytvárajú dve podobné kvapaliny, napr. benzén – toluén alebo metanol – etanol a pod. Pri výpočtoch zloženia takýchto sústav ich vždy sledujeme pri konštantnej teplote a znázorňujeme ich na izotermickom fázovom diagrame závislosti tlaku nasýtených pár od zloženia.

Na fázovom diagrame máme vždy dve čiary – závislosť tlaku od zloženia kvapaliny (označovanú I) a závislosť tlaku od zloženia parnej fázy (g). Prvá závislosť, označovaná ako *varná krivka*, je pre ideálne roztoky priamková

$$p = p_A^* x_A + p_B^* x_B = p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B$$

*Kondenzačná krivka* nemôže byť nikdy priamková, pretože jej tvar je daný vzťahom

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* y_B + p_B^* y_A}$$

V praxi sa štúdium rovnováhy kvapalina – para týka *destilácie* – oddeľovacej metódy, ktorou sa dosahuje obohatenie destilátu o prchavejšiu zložku.

#### Úloha 3.5.1

Dibrómpropén ( $p_A^* = 17\,065,26$  Pa) a dibrómetén ( $p_B^* = 22\,931,45$  Pa) pri teplote 85 °C tvoria takmer ideálny roztok.

- Vypočítajte mólový zlomok dibrómeténu v pare, ktorá je pri 85 °C v rovnováhe s kvapalným roztokom dibrómpropénu s dibrómeténom, ktorý obsahuje 25 % mol. dibrómeténu.
- Vypočítajte mólový zlomok dibrómeténu v kvapalnom roztoku dibrómpropénu s dibrómeténom, ktorý je pri 85 °C v rovnováhe s parou obsahujúcou 31 % mol. dibrómeténu.

#### Úloha 3.5.2

Tlak nasýtenej pary toluénu pri 90 °C je 53 328,95 Pa a 1,2-dimetylbenzénu (o-xylénu) 19 998,36 Pa. Aké je zloženie ich roztoku, ktorý vrije pri 90 °C, ak je nad roztokom tlak 50 662,5 Pa? Aké je zloženie vznikajúcej pary? Koľko gramov čistých zložiek sme použili na prípravu 500 g tohto roztoku? ( $M_T = 92,14$  g mol<sup>-1</sup>,  $M_X = 106,17$  g mol<sup>-1</sup>)

### Úloha 3.5.3

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<sup>-1</sup>,  $M_B = 32,04$  g mol<sup>-1</sup>.

### Úloha 3.5.4

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<sup>-1</sup>).

### Úloha 3.5.5

Roztok dvoch kvapalín pri teplote 300 K obsahuje 50 g látky A ( $M_A = 42,15$  g mol<sup>-1</sup>) a 36 g látky B ( $M_B = 67,05$  g mol<sup>-1</sup>). 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 3.5.6

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<sup>-1</sup>,  $M_T = 92,14$  g mol<sup>-1</sup>)

### Úloha 3.5.7

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<sup>-1</sup>,  $M_X = 106,17$  g mol<sup>-1</sup>.

### Úloha 3.5.8

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 stavovo ideálnu;  $M_{\text{EtOH}} = 46,07$  g mol<sup>-1</sup>,  $M_{\text{MeOH}} = 32,04$  g mol<sup>-1</sup>.)

### Úloha 3.5.9

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<sup>-1</sup>? Molárna hmotnosť rozpúšťadla je 74,1 g mol<sup>-1</sup>.

**Úloha 3.5.10**

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. ( $M_{\text{tol}} = 92,0 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{xyI}} = 106 \text{ g mol}^{-1}$ )

**Úloha 3.5.11**

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 3.5.12**

12.1 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  $867 \text{ kg m}^{-3}$ ) so 100 ml o-xylénu (s hustotou  $881,2 \text{ kg m}^{-3}$ ). [ $M_T = 92,14 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_X = 106,17 \text{ g mol}^{-1}$ ]

12.2 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.

12.3 Vypočítajte, koľko percent z celkového látkového množstva toluénu je v parnej fáze.

**Úloha 3.5.13**

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  $p_A^* = 30,162 \text{ kPa}$ ,  $p_B^* = 37,929 \text{ kPa}$ .

**Úloha 3.5.14**

Do sklenenej banky sme naliali zmes 60 mol. % toluénu a 40 mol. % benzénu. Z banky sme odsali vzduch, vytemperovali sme ju na 20 °C a počkali sme na ustálenie rovnováhy. Tlaky nasýtených pár čistých zložiek pri teplote 20 °C majú hodnoty 2 933,09 Pa (toluén) a 9 865,86 Pa (benzén). Aké je zloženie kvapalnej a parnej fázy pri tlaku 5 000 Pa? Koľko percent z celkového látkového množstva toluénu je v kvapalnej fáze?

**Úloha 3.5.15**

Pri destilácii máme otvorenú sústavu. Pre var kvapalnej zmesi platí to isté, čo pre var čistej látky: Kvapalina vrie vtedy, keď sa tlak jej nasýtenej pary (t. j. pary, ktorá je v rovnováhe s kvapalnou fázou) vyrovná okolitému tlaku. K varu kvapaliny teda môže dôjsť dvoma spôsobmi: zvyšovaním teploty pri konštantnom tlaku alebo aj bez zmeny teploty, a to znižovaním vonkajšieho tlaku.

Tlaky nasýtenej pary čistého benzénu a čistého toluénu pri 20 °C sú 9 865,86 Pa a 2 933,03 Pa. Roztok vrie, ak sa vonkajší tlak zníži pod hodnotu tlaku nasýtených pár. Vypočítajte tlak, pri ktorom začína var roztoku obsahujúceho 100 g benzénu a 60 g toluénu, zloženie parnej fázy a tlak nasýtených pár, keď z kvapaliny zostane už iba niekoľko kvapiek. Predpokladajte, že rýchlosť vyparovania je dosť nízka na to, aby sa udržala konštantná teplota 20 °C ( $M_B = 78,11 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_T = 92,14 \text{ g mol}^{-1}$ ).

### Úloha 3.5.16

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 3.5.17

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 3.5.18

Tlak nasýtenej pary čistého benzénu pri teplote 100 °C je  $p_A^* = 179,2 \text{ kPa}$  a čistého toluénu  $p_B^* = 74,17 \text{ kPa}$ . Na stole je pri tlaku 101,325 kPa položená kadička s kvapalinou zohriatou na 100 °C. Je v nej benzén alebo toluén?

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 3.5.19

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 3.5.20

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?

### Úloha 3.5.21

Uzavretá dvojfázová sústava benzén – toluén obsahuje 46 hmotnostných % benzénu. Pri teplote 96 °C a tlaku 101,325 kPa sa v sústave ustálila rovnováha medzi kvapalnou a parnou fázou. Koľko percent z celkového látkového množstva benzénu prítomného v sústave je v parnej fáze? Hodnota mólového zlomku benzénu v kvapalnej fáze je  $x_B = 0,3765$ , parciálny tlak benzénu má hodnotu  $p_B = 60,428 \text{ kPa}$ .

Aké sú hodnoty tlakov nasýtených pár čistých zložiek pri 96 °C? Znázornite izotermický fázový diagram sústavy benzén – toluén pri 96 °C. ( $M_B = 78,11 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_T = 92,14 \text{ g mol}^{-1}$ )

**Úloha 3.5.22**

Uzavretá dvojfázová sústava benzén – toluén obsahuje 56 % mol. benzénu. Pri teplote 96 °C a tlaku 101,325 kPa sa v sústave ustálila rovnováha medzi kvapalinou a parou. Koľko percent z celkového látkového množstva benzénu prítomného v sústave je v kvapalnej fáze? Tlaky nasýtených pár zložiek roztoku majú pri teplote 96 °C hodnoty  $p_B^* = 160,50 \text{ kPa}$ ,  $p_T^* = 65,59 \text{ kPa}$ .

## Riešenie úloh

### Úloha 3.5.1

a) Mólový zlomok dibrompropénu v parnej fáze je

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p}$$

Tlak nasýtených pár (t. j. tlak parnej fázy pri fázovej rovnováhe) nad roztokom sa rovná súčtu rovnovážnych parciálnych tlakov, pričom každý parciálny tlak si vyjadríme cez Raoultov zákon

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B = p_A^* (1 - x_B) + p_B^* x_B = (p_B^* - p_A^*) x_B + p_A^*$$

$$p = (22931,45 - 17065,26) \cdot 0,25 + 17065,26 = 18531,8075 \text{ Pa}$$

Mólový zlomok dibrommeténu v parnej fáze teda je

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p} = \frac{22931,45 \cdot 0,25}{18531,808} = 0,309$$

b) Teraz poznáme zloženie pary – t. j. jeden bod kondenzačnej krivky.

Rovnovážny tlak v sústave má hodnotu

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* y_B + p_B^* y_A}$$

$$p = \frac{17065,26 \cdot 22931,45}{17065,26 \cdot 0,31 + 22931,45 \cdot 0,69} = 18535,14 \text{ Pa}$$

Zloženie roztoku vypočítame z rovnice varnej priamky

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B = p_A^* (1 - x_B) + p_B^* x_B = (p_B^* - p_A^*) x_B + p_A^*$$

Mólový zlomok dibrommeténu v kvapaline teda je

$$x_B = \frac{p - p_A^*}{p_B^* - p_A^*} = \frac{18535,14 - 17065,26}{22931,45 - 17065,26} = 0,2506$$

### Úloha 3.5.2

Tlak nasýtených pár (t. j. tlak parnej fázy pri fázovej rovnováhe) nad roztokom toluénu a 1,2-dimetylbenzénu (o-xylénu) sa rovná súčtu rovnovážnych parciálnych tlakov, pričom každý parciálny tlak si vyjadríme cez Raoultov zákon

$$p = p_T + p_X = p_T^* x_T + p_X^* x_X = p_T^* x_T + p_X^* (1 - x_T) = (p_T^* - p_X^*) x_T + p_X^*$$

Z tohto vzťahu vypočítame mólový zlomok toluénu v kvapaline

$$x_T = \frac{p - p_X^*}{p_T^* - p_X^*} = \frac{50662,50 - 19998,36}{53328,95 - 19998,36} = 0,920$$

Mólový zlomok toluénu v parnej fáze je

$$y_T = \frac{p_T}{p} = \frac{p_T^* x_T}{p} = \frac{53328,95 \cdot 0,920}{50662,50} = 0,968$$

Na výpočet hmotností toluénu a o-xylénu, potrebných na prípravu 500 g roztoku potrebujeme vypočítať hmotnostné zlomky zložiek roztoku:

$$w_T = \frac{m_T}{m_T + m_X} = \frac{n_T M_T}{n_T M_T + n_X M_X} = \frac{x_T M_T}{x_T M_T + x_X M_X} =$$

$$= \frac{0,920 \cdot 92,14}{0,920 \cdot 92,14 + 0,080 \cdot 106,17} = 0,90893$$

$$w_X = 1 - w_T = 0,09107$$

Ak je celková hmotnosť roztoku 500 g, skladá sa z

$$m_T = w_T m = 0,90893 \cdot 500 = 454,465 \text{ g toluénu a } 45,535 \text{ g o-xylénu}$$

### Úloha 3.5.3

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

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p} = \frac{12,97 \cdot 0,40}{8,7076} = 0,5958$$

$$\text{a } y_A = 0,4042$$

Podľa zadania treba vypočítať hmotnostný zlomok metanolu v parnej fáze

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{n_B M_B}{n_A M_A + n_B M_B} = \frac{y_B M_B}{y_A M_A + y_B M_B} =$$

$$= \frac{0,5958 \cdot 32,04}{0,4042 \cdot 46,07 + 0,5958 \cdot 32,04} = 0,506$$

hmotnostný zlomok etanolu bude teda  $w_A = 1 - w_B = 0,494$

### Úloha 3.5.4

Vychádzame z Raoltovho 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 3.5.5

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 3.5.6

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 3.5.7**

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  $m = m_T / w_T = 100 / 0,908928 = 110,02$  g

a o-xylénu je v tomto roztoku  $m_X = w_X m = 0,091072 \cdot 110,02 = 10,02$  g

(alebo  $m_X = m - m_T = 110,02 - 100 = 10,02$  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 3.5.8**

Mólový zlomok etanolu v parnej fáze  $y_A$  dostaneme spojením Daltonovho a Raoultovho zákona

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p_A^* x_A + p_B^* x_B} = \frac{5,866 \cdot 0,5}{5,866 \cdot 0,5 + 12,97 \cdot 0,5} = 0,3114$$

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 3.5.9

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  $p_B$

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{n_B}{n_A M_A} = \frac{x_B}{x_A M_A} = \frac{x_B}{(1 - x_B) M_A} = \frac{p_B / p_B^*}{\left(1 - p_B / p_B^*\right) M_A}$$

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 3.5.10

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 3.5.11

Zloženie parnej fázy nad roztokom etanolu a metanolu vypočítame najprv v mólových zlomkoch  $y_A = p_A / p$ ; celkový tlak vypočítame zo súčtu parciálnych tlakov ( $x_B = 1 - x_A$ )

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B = 5,866 \cdot 0,55 + 12,9 \cdot 0,45 = 9,0313 \text{ kPa}$$

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{5,866 \cdot 0,55}{9,0313} = 0,35723$$

Hmotnostný zlomok etanolu bude

$$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} = \frac{n_A M_A}{n_A M_A + n_B M_B} = \frac{y_A M_A}{y_A M_A + y_B M_B} =$$

$$= \frac{0,35723 \cdot 46,07}{0,35723 \cdot 46,07 + 0,64277 \cdot 32,04} = 0,444$$

$$w_B = 1 - w_A = 0,556$$

### Úloha 3.5.12

12.1 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<sup>3</sup>.

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

$$x_T = \frac{n_T}{n_T + n_X} = \frac{0,941}{0,941 + 0,830} = 0,531$$

12.2 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.

12.3 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 3.5.13

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

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B = (p_A^* - p_B^*) x_A + p_B^* \quad \text{Odtiaľ}$$

$$x_A = \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{34,10 - 37,929}{30,162 - 37,929} = 0,493$$

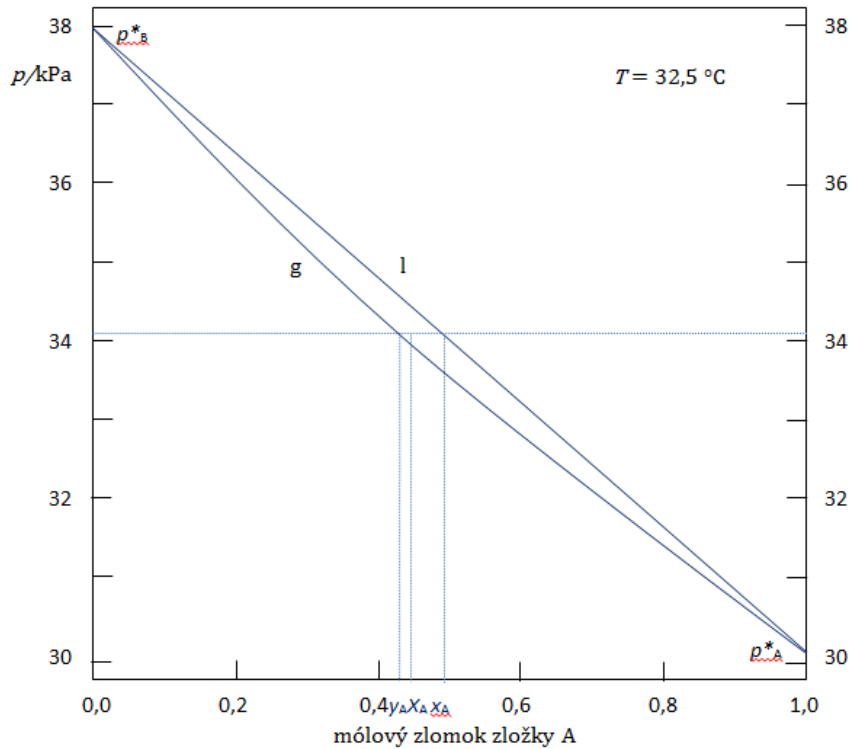
$y_A$  dostaneme zo vzťahu

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{30,162 \cdot 0,493}{34,100} = 0,436$$

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 3.5.14

Tlak nasýtených pár (t. j. tlak parnej fázy pri fázovej rovnováhe) nad roztokom toluénu a benzénu sa rovná súčtu rovnovážnych parciálnych tlakov, pričom každý parciálny tlak si vyjadríme cez Raoultov zákon

$$p = p_T + p_B = p_T^* x_T + p_B^* x_B = p_T^* x_T + p_B^* (1 - x_T) = (p_T^* - p_B^*) x_T + p_B^*$$

Z tohto vzťahu vypočítame mólový zlomok toluénu v kvapaline

$$x_T = \frac{p - p_B^*}{p_T^* - p_B^*} = \frac{5000,00 - 9865,86}{2933,09 - 9865,86} = 0,7019$$

Mólový zlomok toluénu v parnej fáze je

$$y_T = \frac{p_T}{p} = \frac{p_T^* x_T}{p} = \frac{2933,09 \cdot 0,7019}{5000} = 0,4117$$

Pri tlaku 5 000 Pa (ktorý sme v sústave nastavili) sa mólový zlomok toluénu v kvapaline rovná  $x_T = 0,7019$  a v pare  $y_T = 0,4117$ .  $X_T = 0,6$  je hodnota mólového zlomku toluénu v banke. V kvapalnej fáze je toluénu viac a v parnej fáze menej, keďže toluén je v zmesi s benzénom menej prchavou zložkou.

Otázka, koľko percent z celkového látkového množstva toluénu je v kvapalnej fáze, sa dá vyjadriť podielom

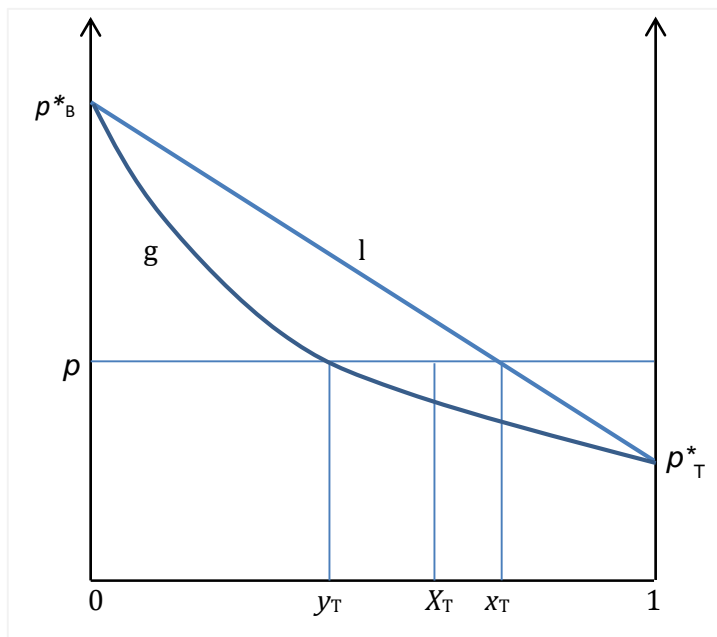
$$\frac{n_T(l)}{n_T} = \frac{n(l) x_T}{n X_T}$$

Prvý zlomok  $\frac{n(l)}{n}$  predstavuje podiel látkového množstva kvapaliny z celkového látkového množstva sústavy. Vyjadríme si ho pomocou tzv. pákového pravidla

$$\frac{n(l)}{n} = \frac{X_T - y_T}{x_T - y_T}$$

Spojením dostaneme

$$\begin{aligned} \frac{n_T(l)}{n_T} &= \frac{X_T - y_T}{x_T - y_T} \frac{x_T}{X_T} = \\ &= \frac{0,6000 - 0,4117}{0,7019 - 0,4117} \cdot \frac{0,7019}{0,6000} = \\ &= 0,7591 \end{aligned}$$



V kvapalnej fáze je 75,91 % zo všetkého toluénu.

### Úloha 3.5.15

Zloženie roztoku, v ktorom je 100 g benzénu a 60 g toluénu potrebujeme poznať v mólových zlomkoch:

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_T} = \frac{\frac{m_B}{M_B}}{\frac{m_B}{M_B} + \frac{m_T}{M_T}} = \frac{\frac{100}{78,11}}{\frac{100}{78,11} + \frac{60}{92,14}} = 0,66285$$

$$x_T = 1 - x_B = 1 - 0,66285 = 0,33715$$

V okamihu, keď začína destilácia, je zloženie celej sústavy a zloženie kvapaliny rovnaké (t. j.  $X_B = x_B$ ). V priebehu destilácie sa mólový zlomok benzénu v kvapaline znižuje (keďže benzén je v zmesi s toluénom prchavejšou zložkou).

Tlak nasýtených pár nad roztokom je daný súčtom parciálnych tlakov oboch zložiek, za ktoré si dosadíme ich hodnoty dané Raoultovým zákonom

$$p = p_B + p_T = p_B^* x_B + p_T^* x_T = 9865,86 \cdot 0,66285 + 2933,03 \cdot 0,33715 = 7528,456 \text{ Pa}$$

Mólový zlomok benzénu na začiatku destilácie má hodnotu

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p} = \frac{9865,86 \cdot 0,66285}{7528,456} = 0,8686$$

$$y_T = 1 - y_B = 0,1314$$

Keďže v rovnováhe je vždy parná fáza bohatšia na prchavejšiu zložku, v priebehu destilácie sa mení zloženie kvapalnej i parnej fázy. Pri destilácii pri konštantnom tlaku sa preto postupne zvyšuje teplota varu. V tejto úlohe robíme destiláciu pri konštantnej teplote, preto musíme postupne znižovať tlak. V okamihu odparenia posledných kvapiek má parná fáza rovnaké zloženie, ako mal roztok na začiatku destilácie. Vtedy je  $n(l) = 0$  a z pákového pravidla  $\frac{n(l)}{n} = \frac{y_B - X_B}{y_B - x_B}$  vyplynie, že  $y_B = X_B$ .

Krivka g, nazývaná aj *kondenzačná krivka* predstavuje závislosť tlaku nasýtených pár od zloženia parnej fázy. Na rozdiel od *varnej krivky* (l), ktorá je pre ideálne roztoky priamkou, je kondenzačná krivka vždy krivkou a jej tvar je daný rovnicou

$$p = \frac{p_B^* p_T^*}{p_B^* y_T + p_T^* y_B}$$

Po dosadení vidíme, že konečný tlak bude mať hodnotu len

$$p = \frac{9865,86 \cdot 2933,03}{9865,86 \cdot 0,6685 + 2933,03 \cdot 0,3315} = 3823,77 \text{ Pa}$$

### Úloha 3.5.16

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

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{60,428}{101,325} = 0,5964$$

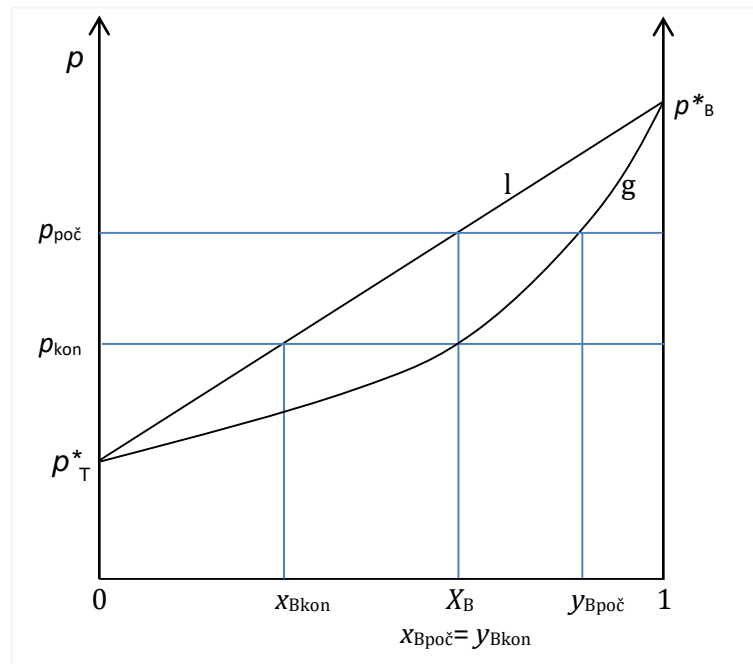
$$\frac{n_A(l)}{n_A} = \frac{n(l)}{n} \frac{x_A}{X_A} = \frac{y_A - X_A x_A}{y_A - x_A X_A} = \frac{0,5964 - 0,50 \cdot 0,3765}{0,5964 - 0,3765 \cdot 0,50} = 0,32998 \approx 0,33$$

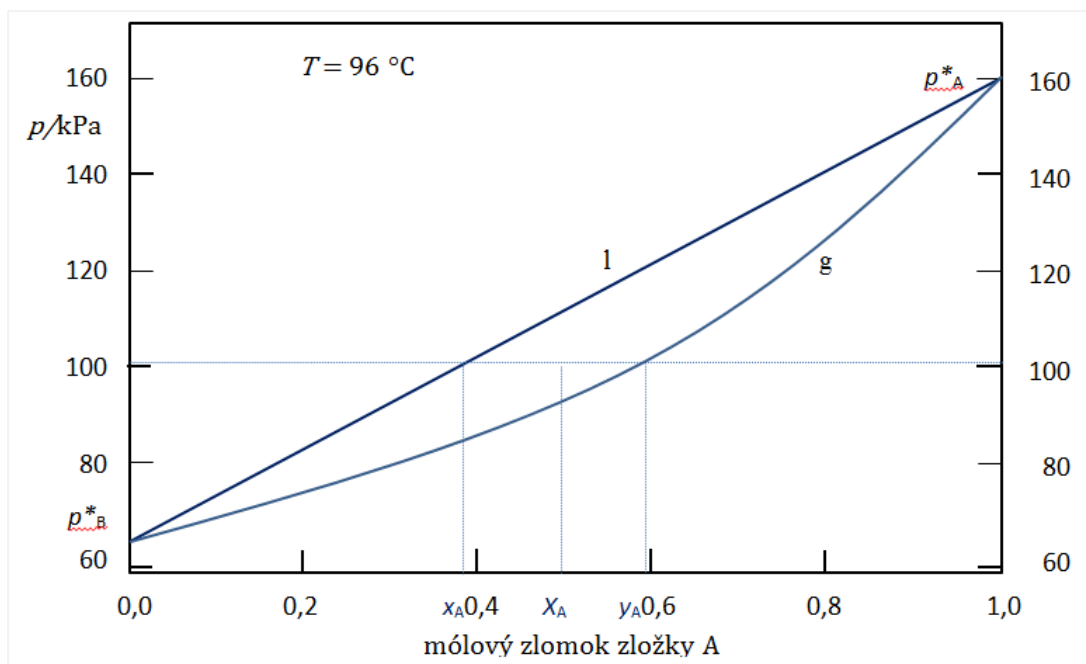
Tlaky nasýtených pár čistých zložiek vypočítame pomocou Raoultovho zákona

$$p_A^* = \frac{p_A}{x_A} = \frac{60,428}{0,3765} = 160,499 \text{ kPa}$$

$$p_B^* = \frac{p_B}{x_B} = \frac{p - p_A}{1 - x_A} = \frac{101,325 - 60,428}{1 - 0,3765} = 65,593 \text{ kPa}$$

Izotermický fázový diagram sústavy benzén – toluén pri 96 °C sa dá z poskytnutých údajov znázorniť takto





### Úloha 3.5.17

(Parciálny) tlak nasýtenej pary vody nad roztokom glycerínu vo vode vypočítame zo známeho tlaku nasýtenej pary čistej vody pomocou Raoltovho zákona:  $p_A = p_A^* x_A$ .

Potrebuje preto vypočítať mólový zlomok vody zo známeho hmotnostného zlomku glycerínu ( $w_B = 0,100$ , teda  $w_A = 0,900$ )

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} = \frac{\frac{w_A}{M_A}}{\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B}} = \frac{\frac{0,900}{18,02}}{\frac{0,900}{18,02} + \frac{0,100}{92,09}} = 0,9787$$

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 3.5.18

Pri teplote 100 °C je v kadičke toluén. Tlak nasýtenej pary benzénu je pri teplote 100 °C vyšší ako atmosférický tlak, teplota varu benzénu je teda nižšia ako 100 °C. Tlak nasýtenej pary toluénu má pri tejto teplote nižšiu hodnotu, ako je okolitý tlak, teda je ešte pri teplote nižšej, než je jeho teplota varu.

Roztok benzénu a toluénu vrie 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 Raoltovho 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 3.5.19

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 3.5.20

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  $p_B = p - p_A = 40,09 - 18,45 = 21,64 \text{ kPa}$

Tlaky nasýtených pár čistých zložiek sú:

$$p_A^* = p_A / x_A = 18,45 / 0,68625 = 26,885 \text{ kPa}$$

$$p_B^* = p_B / x_B = 21,64 / 0,31375 = 68,972 \text{ kPa}$$

### Úloha 3.5.21

Najprv si potrebujeme vypočítať mólový zlomok benzénu v celej sústave zo známeho hmotnostného zlomku:

$$X_B = \frac{n_B}{n_B + n_T} = \frac{\frac{m_B}{M_B}}{\frac{m_B}{M_B} + \frac{m_T}{M_T}} = \frac{\frac{w_B}{M_B}}{\frac{w_B}{M_B} + \frac{w_T}{M_T}} = \frac{\frac{0,46}{78,11}}{\frac{0,46}{78,11} + \frac{0,54}{92,14}} = 0,5012$$

Máme vypočítať podiel

$$\frac{n_B(g)}{n_B} = \frac{n(g) y_B}{n X_B}$$

pomocou pákového pravidla, do ktorého dosadíme mólové zlomky  $X_B$ ,  $x_B$  a  $y_B$ .

$y_B$  vypočítame z podielu parciálneho tlaku benzénu a celkového tlaku v sústave

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{60,428}{101,325} = 0,5964$$

Podiel látkového množstva benzénu v parnej fáze je

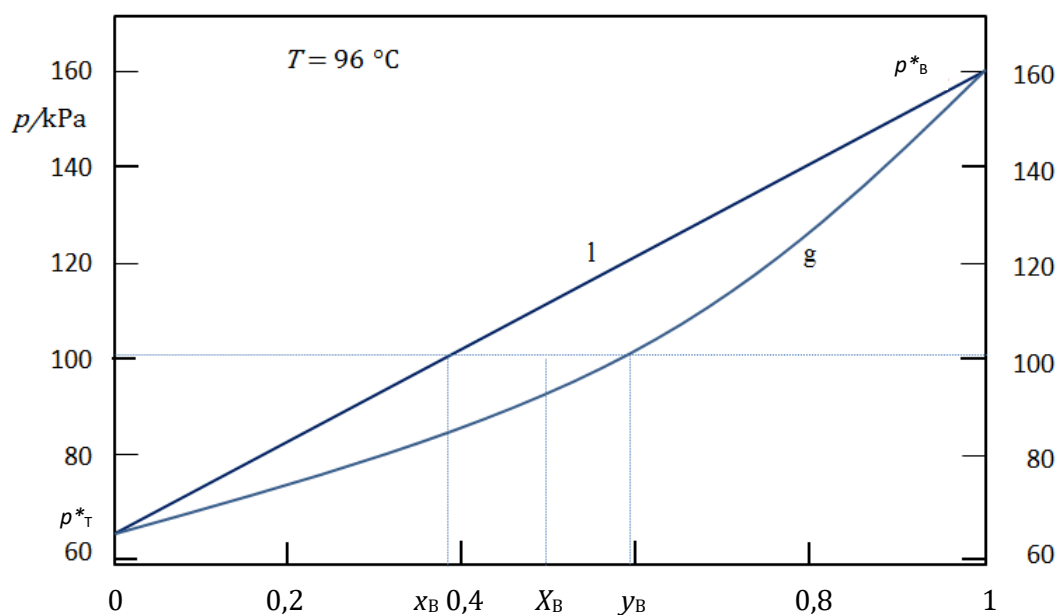
$$\frac{n_B(g)}{n_B} = \frac{n(g) y_B}{n X_B} = \frac{X_B - x_B y_B}{y_B - x_B X_B} = \frac{0,5012 - 0,3765 \cdot 0,5964}{0,5964 - 0,3765 \cdot 0,5012} = 0,6748$$

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 3.5.22**

Máme vypočítať podiel

$$\frac{n_B(l)}{n_B} = \frac{x_B}{X_B} \frac{n(l)}{n}$$

Podiel  $n(l)/n$  si dosadíme využitím pákového pravidla

$$\frac{n(l)}{n} = \frac{y_B - X_B}{y_B - x_B}$$

Zo zadanie poznáme len mólový zlomok benzénu v celej sústave  $X_B = 0,56$ , potrebujeme teda ešte vypočítať hodnoty mólových zlomkov  $x_B$  a  $y_B$ .

Mólový zlomok benzénu v kvapaline vypočítame zo vzťahu pre tlak nasýtených pár nad roztokom

$$p = p_B + p_T = p_B^* x_B + p_T^* x_T = p_B^* x_B + p_T^* (1 - x_B) = (p_B^* - p_T^*) x_B + p_T^*$$

Z tohto vzťahu vypočítame mólový zlomok benzénu v kvapaline

$$x_B = \frac{p - p_T^*}{p_B^* - p_T^*} = \frac{101,325 - 65,59}{160,50 - 65,59} = 0,3765$$

Mólový zlomok benzénu v parnej fáze je

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p} = \frac{160,50 \cdot 0,3765}{101,325} = 0,596$$

Z celkového látkového množstva benzénu je v kvapalnej fáze

$$\frac{n_B(l)}{n_B} = \frac{n(l)}{n} \frac{x_B}{X_B} = \frac{y_B - X_B}{y_B - x_B} \frac{x_B}{X_B} = \frac{0,596 - 0,560}{0,596 - 0,3765} \cdot \frac{0,3765}{0,560} = 0,110$$

## 3.6 Fázové rovnováhy – testy

### Úloha 3.6.1

Za každou otázkou zakrúžkujte všetky správne odpovede.

- Prchavejšou je tá zložka dvojzložkovej sústavy, ktorá pri danej teplote
  - má menší tlak nasýtenej pary
  - má väčší tlak nasýtenej pary
  - je v roztoku v nadbytku
  - má menšiu hustotu
- Ak pri zohrievaní roztoku dvoch kvapalín v otvorenej nádobe súčet parciálnych tlakov nasýtených pár zložiek zmesi dosiahne hodnotu okolitého tlaku, kvapalina
  - sa začne odparovať z celého objemu
  - začne tuhnúť (kryštalizovať), pričom najprv z roztoku vypadáva zložka s vyššou teplotou tuhnutia
  - začne vriieť
  - sa bude zohrievať ďalej
- Pre ideálne roztoky pri stálej teplote je tlak nasýtených pár rozpúšťadla (zložky A)
  - úmerný mólovému zlomku rozpúšťadla v roztoku
  - nepriamo úmerný mólovému zlomku rozpustenej látky
  - rovný  $p^*_A x_B$
  - 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.
- Relatívne zníženie tlaku nasýtených pár rozpúšťadla nad ideálnym roztokom určitého zloženia
  - je konštantné a nezávisí od teploty
  - je priamo úmerné teplote
  - s rastúcou teplotou exponenciálne vzrastá
  - sa rovná mólovému zlomku rozpustenej látky  $x_B$
- 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
  - vyššia ako teplota varu danej kvapaliny
  - nižšia ako teplota varu danej kvapaliny
  - vyššia ako teplota varu vody
  - 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

### Úloha 3.6.1

1. Prchavejšou je tá zložka dvojzložkovej sústavy, ktorá pri danej teplote
  - b) má väčší tlak nasýtenej pary
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
  - 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 vriete 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 voda

a vždy platí, že

  - f) alkohol škodí zdraviu

### 3.7 Fázové rovnováhy – nemiešateľné kvapaliny, rozdeľovací koeficient

#### Úloha 3.7.1

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 3.7.2

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 3.7.3

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 3.7.4

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 % ( $M_{\text{xy}} = 106,16 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{V}} = 18,016 \text{ g mol}^{-1}$ ).

#### Úloha 3.7.5

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 g mol<sup>-1</sup>, molárna hmotnosť brómbenzénu je 157,02 g mol<sup>-1</sup>. Zistite spotrebu vodnej pary na predestilovanie 30 g brómbenzénu pri tlaku 101,325 kPa.

#### Úloha 3.7.6

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 3.7.7

Dvojfázová kvapalná zmes látky L a vody pri tlaku 101,32 kPa vrie pri 98,2 °C. Pri 25 °C 100 cm<sup>3</sup> destilátu uvedenej zmesi obsahuje 28,6 cm<sup>3</sup> 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<sup>-1</sup>. Parná fáza je stavovo ideálna. Vypočítajte molárnu hmotnosť látky L.

### Úloha 3.7.8

V  $3 \text{ dm}^3$  vodného roztoku pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  je  $0,003 \text{ g}$  jódu. Z uvedeného roztoku izotermicky pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  extrahujeme jód sírouhlíkom. Zistite, koľko percent jódu zostane vo vodnom roztoku, keď extrahujeme a) jedenkrát a použijeme  $100 \text{ ml}$  sírouhlíka, b) postupne piatimi dávkami sírouhlíka s objemom po  $20 \text{ ml}$ . Hodnota rozdeľovacieho koeficienta jódu pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  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 3.7.1**

V sústave tvorenej dvoma nemiešateľnými kvapalinami sú obe kvapalnú 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 3.7.2**

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 3.7.3**

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 3.7.4

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)

$$\frac{w_X}{w_V} = \frac{p_X^* M_X}{p_V^* M_V} = \frac{24,1}{75,9} \cdot \frac{106,16}{18,016} = 1,871$$

Pre 75 °C (tlak 50 kPa):

$$\frac{w_X}{w_V} = \frac{p_X^* M_X}{p_V^* M_V} = \frac{11,5}{38,5} \cdot \frac{106,16}{18,016} = 1,760$$

Hmotnostné zlomky dostaneme úpravou vzťahu

$$\frac{w_X}{w_V} = \frac{p_X^* M_X}{p_V^* M_V} = X = \frac{w_X}{1 - w_X}$$

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 3.7.5

Zmes vody a brómbenzénu, ktoré sa spolu nemiešajú, vie 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 3.7.6

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 vie 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 3.7.7

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

$$y_L/y_V = p^*_L/p^*_V = n_L/n_V = (m_L/M_L) / (m_V/M_V) = (V_L \rho_L / M_L) / (V_V \rho_V / M_V)$$

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 3.7.8

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

$$m_I = m \frac{KV_I}{KV_I + V_{II}} = 3 \frac{0,00169 \cdot 3000}{0,00169 \cdot 3000 + 100} = 0,04825 \text{ mg}$$

$$\text{Vyextrahuje sa } m_{II}/m = (m - m_I)/m = (3 - 0,04825)/3 = 0,9839 = 98,39 \%$$

b) Pri extrakcii viacerými dávkami sírouhlíka sa k vodnej fáze pridá vždy nová dávka sírouhlíka.

Vo vodnej fáze po k-tej extrakcii ostane

$$m_I = m \left( \frac{KV_I}{KV_I + V_{II,k}} \right)^k = 3 \left( \frac{0,00169 \cdot 3000}{0,00169 \cdot 3000 + 20} \right)^5 = 0,00101482 \text{ mg}$$

$$\text{Vyextrahuje sa } m_{II}/m = (m - m_I)/m = (3 - 0,00101482)/3 = 0,99966 = 99,966 \%$$

### 3.8 Koligatívne vlastnosti

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 dvojzložkovú dvojfázovú sústavu, 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 vrije pri vyššej teplote ako čistá voda. S osmózou sa nevedomky stretávame v nemocniciach pri infúziách alebo keď si kupujeme „izotonický“ nápoj.

#### Úloha 3.8.1

Keďže tlak nasýtenej pary rozpúšťadla nad roztokom je nižší oproti tlaku nasýtenej pary čistého rozpúšťadla (v súlade s tým, čo tvrdí Raoultov zákon), pri teplote varu čistého rozpúšťadla ešte rozpúšťadlo v roztoku nebude vriieť. Zvýšenie teploty varu rozpúšťadla v roztoku využívala v minulosti *ebulioskopia* na stanovenie molárnej hmotnosti neprchavých neelektrolytov. Presnosť merania zvýšenia teploty varu rozpúšťadla v roztoku závisí od veľkosti ebulioskopickej konštanty použitého rozpúšťadla. Z tohto hľadiska je voda zlé rozpúšťadlo, pretože v dôsledku veľmi vysokej molárnej výparnej entalpie ( $\Delta_{\text{vap}}H^*_A = 40,60 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) a nízkej molárnej hmotnosti ( $M_A = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ ) má jej ebulioskopická konštanta veľmi malú hodnotu. (V našich úlohách je rozpúšťadlo označované ako zložka A, rozpustená látka je B.)

1.1 Vypočítajte hodnotu ebulioskopickej konštanty vody.

Výhodou vody je teda len to, že je najlacnejším a najzdravším rozpúšťadlom. Výhodou vody je tiež to, že po rozpustení vo vode mnohé látky disociujú, a tým sa počet rozpustených častíc výrazne zväčšuje.

V minulosti, kým neboli známe jeho karcinogénne vlastnosti, mohol sa na ebulioskopické merania ako rozpúšťadlo používať aj benzén. Normálna teplota varu benzénu (pri tlaku 101 325 Pa) je 80,1 °C. Jeho molárna výparná entalpia má hodnotu 32,266 kJ mol<sup>-1</sup> a molárna hmotnosť je  $M_{\text{benzén}} = 78,11 \text{ g mol}^{-1}$ .

1.2 Vypočítajte ebulioskopickú konštantu benzénu. O koľko sa zvýšila teplota varu benzénu, keď sa v 300 g benzénu rozpustilo 1,500 g parafínu (o ktorom predpokladáme, že je to alkán C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>, a teda viete vypočítať jeho molárnu hmotnosť)?

#### Úloha 3.8.2

2.1 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 °C. Voda ( $M = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ ) má pri 100 °C tlak nasýtených pár 101 325 Pa. Ak tieto roztoky budeme ďalej zohrievať, ktorý začne vriieť skôr? Vypočítajte teploty varu oboch roztokov (pri tlaku 101 325 Pa). Molárna výparná entalpia vody pri 100 °C je 40,66 kJ mol<sup>-1</sup>.

2.2 Vypočítajte hodnotu ebulioskopickej konštanty benzénu, keď poznáte hodnotu jeho hmotnostnej výparnej entalpie  $\Delta_{\text{vap}}h = 394,55 \text{ J g}^{-1}$  a viete, že čistý benzén vrije pri teplote 80,16 °C.

- 2.3 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.)
- 2.4 Vzorka  $1,00 \text{ g}$  kyseliny benzoovej sa rozpustila v  $100 \text{ g}$  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 3.8.3

- 3.1  $15 \text{ g}$  fruktózy ( $M = 180,16 \text{ g mol}^{-1}$ ) rozpustených v  $600 \text{ g}$  etanolu zvýšilo jeho teplotu varu o  $0,1428 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $7,5 \text{ g}$  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 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $M = 53,50 \text{ g mol}^{-1}$ ) 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  $1 \text{ K}$ ? 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 3.8.4

- 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  $1 \text{ g}$  kyseliny octovej bola rozpustená v  $100 \text{ g}$  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 3.8.5

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 vriieť? Výparná entalpia vody má hodnotu  $40,60 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ostatné potrebné údaje pre vodu by ste si mali pamätať.

Pod pojmom *osmóza* chápeme tok rozpúšťadla zo strany čistého rozpúšťadla na stranu roztoku vplyvom koncentračného gradientu cez polopriepustnú membránu (prepúšťajúcu len rozpúšťadlo). Tento dej sa zastaví pri určitom rozdieli tlakov medzi roztokom a rozpúšťadlom, ktorý nazývame *osmotický tlak*.

Meranie osmotického tlaku je jednou z techník používaných na stanovenie molárnej hmotnosti veľkých molekúl, napr. polymérov. Osmometer, zariadenie na stanovenie osmotického tlaku, pozostáva z polopriepustnej membrány, ktorá oddeľuje čisté rozpúšťadlo od roztoku.

### Úloha 3.8.6

Osmotický tlak roztoku polyvinylchloridu (PVC) v cyklohexanóne s koncentráciou  $1 \text{ g dm}^{-3}$  bol pri teplote  $25 \text{ °C}$  vykompenzovaný  $2,8 \text{ mm}$  stĺpcom tohto roztoku s hustotou  $980 \text{ g dm}^{-3}$ . 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 3.8.7

Vypočítajte kryoskopickú a ebullioskopickú 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  $M = 153,81 \text{ g mol}^{-1}$ . Rozpuštením  $10 \text{ g}$  zlúčeniny v  $750 \text{ g CCl}_4$  sa jeho teplota tuhnutia znížila o  $1,05 \text{ K}$ . Vypočítajte molárnu hmotnosť tejto zlúčeniny. (Roztok považujte za nekonečne zriedený.)

### Úloha 3.8.8

Vypočítajte teplotu tuhnutia  $250 \text{ g}$  vody, osladenej  $7,5 \text{ g}$  glukózy. Kryoskopická konštanta vody má hodnotu  $K_k = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$ , teplota tuhnutia čistej vody je  $0 \text{ °C}$ , molárna hmotnosť glukózy je  $180 \text{ g mol}^{-1}$ . (Roztok glukózy považujte za nekonečne zriedený.)

### Úloha 3.8.9

Teplota varu polievky sa zvýši aj po jej osolení. Zistite, o koľko sa zvýši teplota varu vody, ak sa do  $1,00 \text{ kg}$  vody pridá  $10,0 \text{ g NaCl}$  ( $M_{\text{NaCl}} = 58,45 \text{ g mol}^{-1}$ ). Ebullioskopická konštanta vody má hodnotu  $0,512 \text{ K kg mol}^{-1}$ . Vypočítajte hodnotu výparnej entalpie vody.

### Úloha 3.8.10

10.1 Prídavok  $3,2 \text{ g}$  síry do  $1000 \text{ g}$  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  $26 \text{ °C}$  je  $6,127 \text{ MPa}$ . Hustota vody pri  $26 \text{ °C}$  je  $996,78 \text{ kg m}^{-3}$  a jej molárna hmotnosť je  $18,016 \text{ g mol}^{-1}$ . Výparná entalpia vody pri  $100 \text{ °C}$  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 3.8.11

Pri tlaku  $101\,325 \text{ Pa}$  vrie čistý toluén pri teplote  $110,63 \text{ °C}$ . 3 %-ný (hmotn.) roztok neprchavej látky v toluéne vrie pri tom istom tlaku pri teplote  $111,75 \text{ °C}$ . Tlak nasýtenej pary toluénu nad týmto roztokom pri  $110,63 \text{ °C}$  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 3.8.12

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.

### Úloha 3.8.13

Na prípravu nemrznúcich zmesí (napr. do ostrekovačov automobilov) sa používa zmes vody a etylénglykolu. Aká je najmenšia hmotnosť etylénglykolu, ktorý treba rozpustiť v 10 kg vody, aby sa práve zabránilo tvorbe ľadu pri  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ ? Predpokladajte ideálne správanie roztoku.  $M(\text{etylénglykol}) = 62,07 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{voda}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H(\text{voda}) = 6\,008 \text{ J mol}^{-1}$ .

### Úloha 3.8.14

14.1 Pre stanovenie molárnej hmotnosti polyvinylchloridu sa pripravil roztok rozpustením 7,0 g PVC do 1 litra roztoku v cyklohexanóne pri teplote 295 K. Jedno rameno osmometra sa naplnilo roztokom s hustotou  $0,980 \text{ g cm}^{-3}$ , druhé rameno sa naplnilo do rovnakej výšky čistým rozpúšťadlom, cyklohexanóm. Hladina kvapaliny v ramene s roztokom postupne stúpala a v rovnováhe rozdiel hladín dosiahol 5,1 cm. Vypočítajte osmotický tlak a molárnu hmotnosť PVC.

14.2 Čistý cyklohexanón má teplotu tuhnutia  $-31 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ak cyklohexanón z roztoku tuhne až pri  $-31,003 \text{ }^\circ\text{C}$ , vypočítajte kryoskopickú konštantu cyklohexanónu.

### Úloha 3.8.15

V pohári vody (250 g) je rozpustená kocka cukru (7,5 g sacharózy). Pri akej teplote tento roztok zamrzne?  $M(\text{sacharóza}) = 342,30 \text{ g mol}^{-1}$ . Roztok považujte za nekonečne zriedený, kryoskopická konštanta vody má hodnotu  $1,862 \text{ K kg mol}^{-1}$ .

### Úloha 3.8.16

Osmotický tlak krvi je pri  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  7 atm. Zistite koncentráciu izotonického roztoku NaCl. Van't Hoffov koeficient pre soli rozpustené vo fyziologickom roztoku je  $i = 1,9$ .

### Úloha 3.8.17

Fľaša vína (s obsahom alkoholu 10 % hmotn.), ponechaná cez noc na balkóne, praskla. Na akú hodnotu musela v noci minimálne klesnúť teplota? Roztok považujte za nekonečne zriedený, kryoskopická konštanta vody je  $1,862 \text{ K kg mol}^{-1}$ .  $M(\text{etanol}) = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Úloha 3.8.18

Toluén ( $M = 92,13 \text{ g mol}^{-1}$ ) pri tlaku  $101,325 \text{ kPa}$  vrije pri teplote  $110,63 \text{ }^\circ\text{C}$ . Rozpustením 10 g neprchavej látky v 200 g toluénu vznikne roztok, ktorý vrije pri teplote  $110,63 \text{ }^\circ\text{C}$  už pri tlaku  $98,3 \text{ kPa}$ .



Predpokladajte, že roztok je ideálny a vypočítajte molárnu hmotnosť rozpustenej látky. Molárna výparná entalpia toluénu má hodnotu  $33,61 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Vypočítajte ebullioskopickú konštantu toluénu a zvýšenie jeho teploty varu v tomto roztoku pri tlaku  $101,325 \text{ kPa}$ .

### Úloha 3.8.19

- a) Šťava vytekajúca z javora sa používa na výrobu javorového sirupu. 1 liter tejto šťavy obsahuje 20,0 g sacharózy. Vypočítajte koncentráciu látkového množstva sacharózy v tomto roztoku a jeho osmotický tlak pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- b) Pri príprave sirupu sa tento roztok zahusťí, až hmotnostný zlomok sacharózy dosiahne 66 %. Aká je molalita sacharózy v sirupe a jeho bod tuhnutia?

$$M(\text{sacharóza}) = 342,3 \text{ g mol}^{-1}, M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}, \Delta_{\text{fus}}H(\text{H}_2\text{O}) = 6012 \text{ J mol}^{-1}$$

### Úloha 3.8.20

Keď sme rozpustili 2,58 g fenolu v 100 g bromoformu, znížila sa teplota topenia bromoformu z  $8,30 \text{ }^\circ\text{C}$  na  $5,93 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kryoskopická konštanta bromoformu má hodnotu  $14,1 \text{ K kg mol}^{-1}$ . Molárna hmotnosť fenolu je  $94,11 \text{ g mol}^{-1}$ . Ako sa dá vysvetliť hodnota molárnej hmotnosti, ktorá vyšla z kryoskopického merania?

### Úloha 3.8.21

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 3.8.22

22.1 Pri teplote  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  má tlak nasýtenej pary vody hodnotu  $4,2427 \text{ kPa}$ . Po rozpustení polievkovej lyžice sacharózy v 1 kilograme vody sa tento tlak znížil na hodnotu  $4,2325 \text{ kPa}$ . Koľko gramov sacharózy bolo na lyžičke? ( $M_{\text{sach}} = 342,30 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{voda}} = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ )

22.2 Aký je osmotický tlak tohto cukrového roztoku? K výpočtu potrebujete ešte poznať hustotu vody pri teplote  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Jej hodnota je  $995,673 \text{ kg m}^{-3}$ .

### Úloha 3.8.23

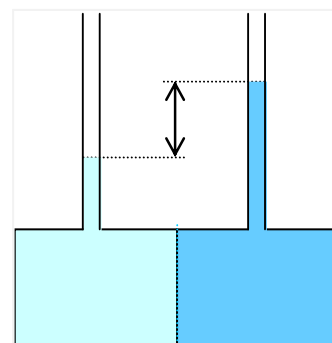
Vypočítajte osmotický tlak morskej vody pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , ak predpokladáte, že morská voda obsahuje tieto ióny s koncentráciou látkového množstva uvedenou v tabuľke (príspevok ostatných rozpustených iónov je zanedbateľný).

ión	Koncentrácia $\text{mmol dm}^{-3}$
$\text{Cl}^-$	546
$\text{Na}^+$	468
$\text{SO}_4^{2-}$	28,1
$\text{Mg}^{2+}$	53,3
$\text{Ca}^{2+}$	10,4
$\text{K}^+$	9,97
$\text{HCO}_3^-$	2,34
$\text{Br}^-$	0,83

### Úloha 3.8.24

Osmotický tlak je tlak, ktorý dokáže zamedziť prenikaniu rozpúšťadla do roztoku cez polopriepustnú blanu – čo je dej, ktorý voláme osmóza.

24.1 Predstavte si usporiadanie podľa obrázka. Dve časti nádoby sú v strede rozdelené polopriepustnou (semipermeabilnou) membránou. V ľavej časti nádoby je čistá voda, v pravej je zriedený roztok sacharózy ( $M_{\text{sach}} = 342,30 \text{ g mol}^{-1}$ ) s koncentráciou len  $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ . Teplota kvapalín je  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Voda z ľavej časti nádoby sa tlačí cez membránu do pravej časti, čím sa zväčšuje množstvo kvapaliny v pravej časti nádoby a (keďže nádoba má pevné steny) kvapalina v pravej časti nádoby stúpa v trubici. Prechod vody z ľavej časti (kde je čistá voda) do pravej časti (s roztokom) sa zastaví, keď rozdiel výšok hladín v trubiciach vytvorí hydrostatický tlak rovnajúci sa osmotickému tlaku. Predpokladajte, že roztok má hustotu  $1000 \text{ kg m}^{-3}$  a vypočítajte, aký bude rozdiel hladín v trubiciach nad roztokom a nad vodou.



24.2 Ak tento cukrový roztok ochladíme, pri akej teplote začne z neho kryštalizovať ľad? Kryoskopická konštanta vody má hodnotu  $1,862 \text{ K kg mol}^{-1}$ .

24.3 Osmometria sa používa na stanovenie molárnych hmotností makromolekúl. Vypočítajte molárnu hmotnosť látky, ktorej vodný roztok s koncentráciou  $1,00 \text{ g dm}^{-3}$  pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  má osmotický tlak  $50 \text{ mm}$  vodného stĺpca (počítajte s hustotou vody  $0,997 \text{ kg dm}^{-3}$ ).

### Úloha 3.8.25

Zníženie teploty tuhnutia rozpúšťadla v roztoku sa využíva pri posýpaní ulíc v zime soľami, aby sa roztopil ľad a chodci sa nešmýkali. Ako soľ sa používa chlorid sodný alebo chlorid vápenatý (alebo octan vápenatý).

25.1 Akú výhodu majú vápenaté soli oproti chloridu sodnému (pri použití rovnakého látkového množstva)?

Posýpanie ľadu na chodníku kuchynskou soľou (NaCl) zníži teplotu tuhnutia vody a tým sa ľad na chodníku roztopí. Rozpúšťanie NaCl vo vode je ale endotermická reakcia, čo je zrejme z toho, že keď do tepelne izolovanej nádoby so zmesou vody a ľadu prisypeme soľ, dokážeme významne znížiť teplotu zmesi.

25.2 Neprotirečia si tieto dve informácie? Odkiaľ si soľ na chodníku berie teplo potrebné na jej rozpustenie?

25.3 Vypočítajte, koľko gramov sacharózy by sme potrebovali, aby sme dosiahli rovnaké zníženie teploty tuhnutia  $1 \text{ kg}$  vody, aké dosiahneme s pomocou  $10 \text{ g}$  NaCl. Aká teplota to bude? Kryoskopická konštanta vody má hodnotu  $1,862 \text{ K kg mol}^{-1}$ . ( $M_{\text{sach}} = 342,30 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{NaCl}} = 58,44 \text{ g mol}^{-1}$ )

**Riešenie úloh****Úloha 3.8.1**

1.1 Hodnotu ebullioskopickej konštanty vody počítame zo vzťahu

$$K_e = \frac{R T_e^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_A^*} = \frac{8,3145 \cdot 373,15^2 \cdot 18,02 \cdot 10^{-3}}{40600} = 0,5138 \text{ K kg mol}^{-1}$$

1.2 Ebullioskopickú konštantu benzénu vypočítame z rovnakého vzťahu

$$K_e = \frac{R T_e^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_A^*} = \frac{8,3145 \cdot 353,25^2 \cdot 78,11 \cdot 10^{-3}}{32266} = 2,5117 \text{ K kg mol}^{-1}$$

Po rozpustení alkánu  $C_{20}H_{42}$  (ktorého molárna hmotnosť je  $282,56 \text{ g mol}^{-1}$ ) sa teplota varu benzénu zvýšila o

$$\Delta T_e = K_e b_B = K_e \frac{n_B}{m_A} = K_e \frac{m_B}{m_A M_B} = 2,5117 \frac{1,50}{0,300 \cdot 282,56} = 0,0444 \text{ K}$$

**Úloha 3.8.2**

2.1 Parciálny tlak pary vody nad roztokom vypočítame z Raoultovho zákona

$$p_A = p_A^* x_A = p_A^* (m_A/M_A) / (m_A/M_A + m_B/M_B) = p_A^* (w_A/M_A) / (w_A/M_A + w_B/M_B)$$

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

$$T_{\text{sach}} = T_e + \Delta T_e = 373,15 + 0,165 = 373,315 \text{ K}$$

$$T_{\text{gluk}} = T_e + \Delta T_e = 373,15 + 0,313 = 373,463 \text{ K}$$

2.2  $K_e = R T_e^2 M_A / \Delta_{\text{vap}} H_A = R T_e^2 / \Delta_{\text{vap}} h_A = 8,314 \cdot 353,31^2 / (394,55 \cdot 10^3) = 2,63 \text{ K kg mol}^{-1}$

2.3 NaCl je v roztoku úplne disociovaný, preto je koncentrácia rozpustených častíc dvojnásobná oproti „formálnej“ koncentrácii NaCl (vo vzťahu pre osmotický tlak je  $i = 2$ )

$$\Pi = i c R T = 2 \cdot 0,155 \cdot 10^3 \cdot 8,3145 \cdot 310,15 = 799410,07 \text{ Pa}$$

2.4  $\Delta T_k = K_k b_B = K_k n_B / m_A = K_k m_B / (M_B m_A)$  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 3.8.3

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

$$K_e = (\Delta T_e M_B m_A / m_B)_{\text{frukt}} = (\Delta T_e M_B m_A / m_B)_{\text{nezn}}$$

$$\text{Odtiaľ} \quad M_{B,\text{nezn}} = (\Delta T_e M_B m_A / m_B)_{\text{frukt}} \cdot (m_B / \Delta T_e m_A)_{\text{nezn}} =$$

$$= \frac{0,1428 \cdot 180,16 \cdot 600}{15} \cdot \frac{7,5}{0,0428 \cdot 600} = 300,55 \text{ g mol}^{-1}$$

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  $-0,0358 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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,  $\alpha b_B$  je katiónov a  $\alpha b_B$  je aniónov), odtiaľ disociačný stupeň  $\alpha = 0,922$

3.3  $\Delta T_k = K_k b_B$ . Odtiaľ  $b_B = \Delta T_k / K_k = 1 / 0,512 = 1,95 \text{ mol kg}^{-1}$

### Úloha 3.8.4

4.1  $\Delta T_e = K_e b_B$  Pre jednomolálny roztok ( $b_B = 1$ ) sa teda  $\Delta T_e = K_e$

4.2  $\Delta T = K_x x_B = K_x n_2 / (n_A + n_B) \cong K_x n_B / n_A = K_x n_B M_A / m_A = K_x M_A b_B = K b_B$

4.3  $\Delta T_k = K_k b_B = K_k n_B / m_A = K_k m_B / (M_B m_A)$  Odtiaľ vypočítame  $M_B$

$$M_B = K_k m_B / (\Delta T_k m_A) = 5,12 \cdot 1 / (0,45 \cdot 100) = 0,11377 \text{ kg mol}^{-1} = 113,77 \text{ g mol}^{-1}$$

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 3.8.5

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  $\Delta T_e$  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 3.8.6

Osmotický tlak vypočítame z Van't Hoffovej rovnice  $\Pi = c_B R T$ , do ktorej dosadíme hmotnostnú koncentráciu  $\rho_2$ :  $c_B = \rho_B / M_B$

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 3.8.7

$$K_k = R T_k^2 M_A / \Delta_{\text{fus}}H_A = 8,3145 \cdot 250,3^2 \cdot 153,81 \cdot 10^{-3} / 2,47 \cdot 10^3 = 32,44 \text{ K kg mol}^{-1}$$

$$K_e = R T_e^2 M_A / \Delta_{\text{vap}}H_A = 8,3145 \cdot 349,9^2 \cdot 153,81 \cdot 10^{-3} / 30,0 \cdot 10^3 = 5,22 \text{ K kg mol}^{-1}$$

$$\Delta T_k = K_k b_B = K_k n_B / m_A = K_k m_B / (m_A M_B) \quad \text{odtiaľ}$$

$$M_B = K_k m_B / (m_A \Delta T_k) = 32,44 \cdot 10 / (750 \cdot 1,05) = 0,41194 \text{ kg mol}^{-1}$$

### Úloha 3.8.8

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 3.8.9

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

$$K_e = R T_e^2 M_A / \Delta_{\text{vap}} H_A$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_A = R T_e^2 M_A / K_e = 8,3145 \cdot 373,15^2 \cdot 0,01802 / 0,512 = 40\,746 \text{ J mol}^{-1}$$

### Úloha 3.8.10

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  $\Pi = (R T / V_A^*) x_B = (R T \rho_A^* / M_A) x_B$

so vzťahom pre zvýšenie teploty varu  $\Delta T_e = (R T_e^2 / \Delta_{\text{vap}} H_A) x_B$

a dostaneme  $\Delta T_e = (R T_e^2 / \Delta_{\text{vap}} H_A) \Pi M_A / (R T \rho_A^*)$

$$\Delta T_e = T_e^2 \Pi M_A / (T \rho_A^* \Delta_{\text{vap}} H_A) =$$

$$= 373,15^2 \cdot 6,127 \cdot 10^6 \cdot 18,016 \cdot 10^{-3} / (299,15 \cdot 996,78 \cdot 40660) = 1,2677 \text{ K}$$

$$T = T_e + \Delta T_e = 373,15 + 1,268 = 374,418 \text{ K} = 101,27 \text{ }^\circ\text{C}$$

### Úloha 3.8.11

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“

$$11.1 \quad m_A / m_B = n_A M_A / (n_B M_B) = w_A / w_B = x_A M_A / (x_B M_B) \quad \text{Dostaneme}$$

$$M_B = w_B x_A / (w_A x_B) M_A = 0,03 \cdot 0,96926 / (0,97 \cdot 0,03074) \cdot 92,13 = 89,84 \text{ g mol}^{-1}$$

$$11.2 \text{ Zo vzťahu } \Delta T_e = (R T_e^2 / \Delta_{\text{vap}} H_A) x_B \text{ môžeme vypočítať } \Delta_{\text{vap}} H_A$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} H_A &= R T_e^2 x_B / \Delta T_e = 8,3145 \cdot 383,78^2 \cdot 0,03074 / 1,12 = \\ &= 33611,40 \text{ J mol}^{-1} = 33,6 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$11.3 \quad K_e = R T_e^2 M_A / \Delta_{\text{vap}} H_A = 8,3145 \cdot 383,78^2 \cdot 92,13 \cdot 10^{-3} / 33611,40 = 3,3567 \text{ K kg mol}^{-1}$$

### Úloha 3.8.12

$$12.1 \quad \Delta T_k = K_k b_B = K_k n_B / m_A = K_k m_B / (m_A M_B) = K_k w_B / (w_A M_B)$$

$$\Delta T_k = 1,862 \cdot 0,1 / (0,9 \cdot 62,07 \cdot 10^{-3}) = 3,333 \text{ K}$$

$$T = -3,33^\circ\text{C}$$

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  $K_e$

$$K_e = (\Delta T_e M_B m_A / m_B)_{\text{frukt}} = (\Delta T_e M_B m_A / m_B)_{\text{nezn}} \quad \text{Odtiaľ}$$

$$M_{B,\text{nezn}} = (\Delta T_e M_B m_A / m_B)_{\text{frukt}} \cdot [m_B / (\Delta T_e m_A)]_{\text{nezn}}$$

$$\begin{aligned} M_{B,\text{nezn}} &= (\Delta T_e / m_B)_{\text{frukt}} (m_B / \Delta T_e)_{\text{nezn}} M_{B\text{frukt}} = \\ &= (0,143 / 10) \cdot (5 / 0,214) \cdot 180,16 = 60,19 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

### Úloha 3.8.13

$$\Delta T_k = K_k b_B = \frac{R T_k^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_A^*} \cdot \frac{m_B}{M_B m_A}$$

$$m_B = \frac{\Delta T_k \Delta_{\text{fus}} H_A^*}{R T_k^2} \cdot \frac{M_B m_A}{M_A} = \frac{10 \cdot 6008}{8,3145 \cdot 273,15^2} \cdot \frac{62,07 \cdot 10}{18,02} = 3,336 \text{ kg}$$

### Úloha 3.8.14

14.1 Osmotický tlak vypočítame z výšky stĺpca roztoku

$$\Pi = h \rho g = 0,051 \cdot 980 \cdot 9,81 = 490,3038 \text{ Pa}$$

Molárnu hmotnosť rozpustenej látky vypočítame z van't Hoffovej rovnice

$$\Pi = c_B R T = \frac{n_B}{V} R T = \frac{m_B}{M_B V} R T$$

odtiaľ dostaneme

$$M_B = \frac{m_B}{\Pi V} R T = \frac{0,007 \cdot 8,3145 \cdot 295}{490,3038 \cdot 0,001} = 35,0180 \text{ kg mol}^{-1}$$

14.2 Zníženie teploty tuhnutia rozpúšťadla si rozpíšeme cez návažky oboch zložiek roztoku

$$\Delta T_k = K_k b_B = K_k \frac{n_B}{m_A} = K_k \frac{m_B}{M_B m_A}$$

Hmotnosť rozpúšťadla  $m_A$  dostaneme ako rozdiel hmotnosti roztoku a rozpustenej látky

$$m_A = m - m_B = V\rho - m_B = 1.980 - 7 = 973 \text{ g}$$

Kryoskopická konštanta cyklohexanónu má hodnotu

$$K_k = \frac{M_B m_A \Delta T_k}{m_B} = \frac{35,0180 \cdot 973,0003}{7} = 14,6025 \text{ K kg mol}^{-1}$$

### Úloha 3.8.15

Zníženie teploty tuhnutia vody v roztoku sacharózy  $\Delta T_k = T_k - T$  je

$$\Delta T_k = K_k b_B = K_k \frac{n_B}{m_A} = K_k \frac{m_B}{M_B m_A} = 1,862 \cdot \frac{7,5}{342,3 \cdot 0,250} = 0,163 \text{ K}$$

Teplota tuhnutia teda bude  $T = T_k - \Delta T_k = 0 - 0,16 \text{ °C} = -0,16 \text{ °C}$

### Úloha 3.8.16

$$\Pi = i c_B R T$$

$$c_B = \frac{\Pi}{i R T} = \frac{7 \cdot 101325}{1,9 \cdot 8,3145 \cdot 303,15} = 148,1 \text{ mol m}^{-3} = 0,1481 \text{ mol dm}^{-3}$$

### Úloha 3.8.17

$$\Delta T_k = K_k b_B = K_k \frac{n_B}{m_A} = K_k \frac{m_B}{M_B m_A} = 1,862 \cdot \frac{0,1}{0,04607 \cdot 0,9} = 4,491 \text{ K}$$

Teplota musela klesnúť na skoro  $-4,5 \text{ °C}$ .

### Úloha 3.8.18

Aby sme mohli vypočítať to, čo sa požaduje v prvej časti úlohy, musíme najprv zistiť mólový zlomok rozpustenej látky, resp. rozpúšťadla. Zistíme ich zo vzťahu pre Raoultov zákon pre teplotu  $110,63 \text{ °C}$

$$x_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{98,3}{101,325} = 0,970$$

$$x_B = 1 - x_A = 1 - 0,970 = 0,030$$

Zo známych návažkov a mólových zlomkov 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“

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

Dostaneme

$$M_B = \frac{m_B x_A}{m_A x_B} M_A = \frac{10 \cdot 0,97}{200 \cdot 0,03} \cdot 92,13 = 148,94 \text{ g mol}^{-1}$$

Ebulioskopickú konštantu toluénu dostaneme zo vzťahu

$$K_e = \frac{R T_e^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_A^*} = \frac{8,3145 \cdot 383,78^2 \cdot 0,09213}{33610} = 3,357 \text{ K kg mol}^{-1}$$



Zvýšenie teploty varu toluénu bude mať hodnotu

$$\Delta T_e = K_e b_B = K_e \frac{n_B}{m_A} = K_e \frac{n_B}{M_A n_A} = K_e \frac{x_B}{M_A x_A}$$

$$\Delta T_e = K_e \frac{x_B}{M_A x_A} = 3,357 \cdot \frac{0,03}{0,09213 \cdot 0,97} = 1,127 \text{ K}$$

Toluén teda bude vriť až pri teplote  $T = 110,63 + 1,127 = 111,76 \text{ }^\circ\text{C}$

### Úloha 3.8.19

$$\text{a) } c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M V} = \frac{20}{342,3 \cdot 1} = 0,05843 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\Pi = c_B R T = 58,43 \cdot 8,3145 \cdot 298,15 = 144841 \text{ Pa}$$

$$\text{b) } b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{M_B m_A} = \frac{w_B}{M_B w_A} = \frac{0,66}{0,3423 \cdot 0,34} = 5,671 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\Delta T_k = K_k b_B = K_k \frac{n_B}{m_A} = \frac{R T_k^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_A^*} \cdot \frac{w_B}{M_B w_A} = \frac{8,3145 \cdot 273,15^2 \cdot 18,02}{6012} \cdot \frac{0,66}{342,3 \cdot 0,34} = 10,55 \text{ K}$$

Teplota tuhnutia zahusteného sirupu je  $-10,55 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### Úloha 3.8.20

Vypočítame molárnu hmotnosť fenolu z kryoskopického merania:

$$\Delta T_k = K_k b_B = K_k \frac{n_B}{m_A} = K_k \frac{m_B}{M_B m_A}$$

$$M_B = K_k \frac{m_B}{\Delta T_k m_A} = 14,1 \cdot \frac{2,58}{2,37 \cdot 100} = 0,1535 \text{ kg mol}^{-1}$$

Keďže molárna hmotnosť vyšla takmer dvojnásobná, znamená to, že fenol v bromoforme skoro úplne dimerizuje.

### Úloha 3.8.21

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 3.8.22

22.1 Poznáme tlak nasýtenej pary čistej vody a tlak nasýtenej pary vody nad roztokom, v ktorom je rozpustená polievková lyžica sacharózy. Relatívne zníženie tlaku nasýtenej pary vody nám umožní vypočítať mólový zlomok sacharózy

$$x_B = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = \frac{4,2427 - 4,2325}{4,2427} = 0,002404$$

Návažok sacharózy vypočítame najrýchlejšie zo vzťahu

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

$$m_B = \frac{x_B M_B}{x_A M_A} m_A = \frac{0,00240 \cdot 342,30}{0,99760} \cdot 18,02 = 45,70 \text{ g}$$

Na lyžičke bolo 45,70 g sacharózy.

22.2 Keďže poznáme mólový zlomok sacharózy (a vidíme, že je dostatočne nízky), môžeme vyjsť zo vzťahu pre osmotický tlak

$$\Pi = \frac{R T}{V_A^*} x_B$$

do ktorého musíme dosadiť molárny objem vody. Pre hustotu čistej látky platí

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M}{V_m}$$

dostaneme teda

$$\Pi = \frac{R T \rho_A^*}{M_A} x_B = \frac{8,3145 \cdot 303,15 \cdot 995,673}{18,02 \cdot 10^{-3}} \cdot 0,002404 = 334803,6 \text{ Pa}$$

### Úloha 3.8.23

K osmotickému tlaku morskej vody prispievajú všetky v nej rozpustené ióny. Van't Hoffovu rovnicu pre výpočet osmotického tlaku si preto napíšeme v tvare

$$\Pi = \sum c_i R T$$

a dosadíme do nej koncentrácie všetkých iónov uvedených v tabuľke. Číselné hodnoty koncentrácií v  $\text{mmol dm}^{-3}$  a v  $\text{mol m}^{-3}$  sú rovnaké.

ión	Koncentrácia $\text{mmol dm}^{-3}$
$\text{Cl}^-$	546
$\text{Na}^+$	468
$\text{SO}_4^{2-}$	28,1
$\text{Mg}^{2+}$	53,3
$\text{Ca}^{2+}$	10,4
$\text{K}^+$	9,97
$\text{HCO}_3^-$	2,34
$\text{Br}^-$	0,83

$$\Pi = (c_{\text{Cl}^-} + c_{\text{Na}^+} + c_{\text{SO}_4^{2-}} + c_{\text{Mg}^{2+}} + c_{\text{Ca}^{2+}} + c_{\text{K}^+} + c_{\text{HCO}_3^-} + c_{\text{Br}^-}) R T$$

$$\Pi = (546 + 468 + 28,1 + 53,3 + 10,4 + 9,97 + 2,34 + 0,83) \cdot 8,3145 \cdot 298,15$$

$$\Pi = 1118,94 \cdot 8,3145 \cdot 298,15 = 2773816,65 \text{ Pa} = 2,774 \text{ MPa}$$

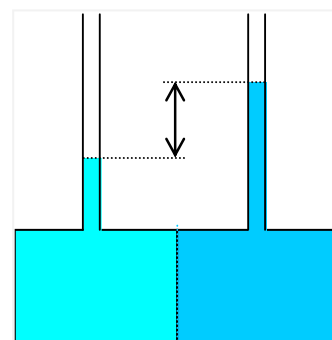
### Úloha 3.8.24

24.1 Prechod vody z ľavej časti (kde je čistá voda) do pravej časti s roztokom sa zastaví, keď rozdiel výšok hladín v trubiciach vytvorí hydrostatický tlak rovný osmotickému tlaku

$$\Pi = c R T = h \rho g$$

Rozdiel hladín v trubiciach nad roztokom a nad vodou je

$$h = \frac{c R T}{\rho g} = \frac{0,001 \cdot 1000 \cdot 8,3145 \cdot 293,15}{1000 \cdot 9,81} = 0,24846 \text{ m}$$



24.2 Prepojenie vzťahu pre kryoskopiu so vzťahom pre osmotický tlak sa dá urobiť rôznymi spôsobmi, tu to urobíme cez mólový zlomok. Pre zníženie teploty tuhnutia rozpúšťadla v roztoku platí

$$\Delta T_k = \frac{R T_k^2}{\Delta_{\text{fus}} H_A^*} x_B = \frac{R T_k^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_A^* M_A} x_B = K_k \frac{x_B}{M_A}$$

Poznáme koncentráciu cukrového roztoku. Na prepočet koncentrácie látkového množstva na mólový zlomok pri známej hustote môžeme využiť vzťah (dávajte pozor na dosadzovanie v kompatibilných jednotkách)

$$x_B = \frac{c_B M_A}{\rho + c_B (M_A - M_B)} = \frac{0,001 \cdot 18,02}{1000 + 0,001 \cdot (18,02 - 342,3)} = 1,8026 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta T_k = K_k \frac{x_B}{M_A} = 1,862 \cdot \frac{1,8026 \cdot 10^{-5}}{18,02 \cdot 10^{-3}} = 0,001863 \text{ K}$$

Z roztoku tuhne voda pri teplote  $-0,00186 \text{ }^\circ\text{C}$ .

24.3 Osmotický tlak vodného roztoku látky B vyvolal v osmometri rozdiel hladín  $50 \text{ mm H}_2\text{O}$ .

$$\Pi = h \rho_{\text{H}_2\text{O}} g = c_B R T = \frac{n_B R T}{V} = \frac{m_B R T}{M_B V} = \frac{\rho_B R T}{M_B}$$

Odtiaľ vypočítame molárnu hmotnosť rozpustenej látky. Opäť treba dávať pozor na zadanie všetkých veličín v správnych jednotkách

$$M_B = \frac{\rho_B R T}{h \rho_{\text{H}_2\text{O}} g} = \frac{1 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{0,05 \cdot 997 \cdot 9,81} = 5,07 \text{ kg mol}^{-1}$$

### Úloha 3.8.25

25.1 Zníženie teploty tuhnutia rozpúšťadla v roztoku je úmerné počtu rozpustených častíc v roztoku. Anorganické soli po rozpustení v roztoku disociujú na ióny, čím sa vlastne znásobuje počet rozpustených častíc. Ak použijeme chlorid sodný, jedna molekula disociuje na dva ióny. Ak použijeme vápenaté soli, po rozpustení máme z jednej molekuly až tri ióny, takže zníženie teploty tuhnutia bude o 50 % väčšie ako pri použití rovnakého látkového množstva sodnej soli.

25.2 Kuchynská (kamenná) soľ (chlorid sodný) prisypaná do zmesi vody s ľadom sa používa ako chladiaca zmes, pretože sa pri jej rozpúšťaní zníži teplota aj o tridsať stupňov Celzia. Soľ rozsypaná po ceste zníži hodnotu teploty tuhnutia vody na ľad (čím spôsobí roztopenie ľadu), ale nezníži teplotu povrchu cesty a vzduchu. Odpoveď na otázku „Odkiaľ si soľ na chodníku berie teplo potrebné na jej roztopenie?“ teda je: „Z prostredia“. Keďže ide o obrovskú sústavu – mohli by sme povedať, že ide o sústavu, ktorej tepelná kapacita je nekonečne veľká – dodanie alebo odobratie konečného tepla tejto sústave, spôsobené pridaním pomerne malého množstva soli, nezmení jej teplotu.

25.3 Pre zníženie teploty tuhnutia platí

$$\Delta T_k = i K_k b_B = i K_k \frac{n_B}{m_A} = i K_k \frac{m_B}{m_A M_B}$$

V tomto vzťahu predstavuje  $i$  *izotonický koeficient* (je to počet častíc vzniknutých z jednej molekuly pri jej disociácii). Pre úplne disociovaný chlorid sodný je  $i = 2$ . Na druhej strane sacharóza pri rozpúšťaní vo vode nedisociuje (zostáva ako molekula).

Pre NaCl dostaneme

$$\Delta T_k = i K_k \frac{m_B}{m_A M_B} = 2 \cdot 1,862 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot \frac{10 \text{ g}}{1 \text{ kg} \cdot 58,44 \text{ g mol}^{-1}} = 0,637235 \text{ K}$$

Pre sacharózu máme vypočítať návažok pre rovnaké zníženie teploty. Keďže tu je  $i = 1$  a sacharóza má oveľa väčšiu molárnu hmotnosť než NaCl, budeme jej potrebovať až

$$m_B = \frac{\Delta T_k}{K_k} m_A M_B = \frac{0,637235 \text{ K}}{1,862 \text{ K kg mol}^{-1}} \cdot 1 \text{ kg} \cdot 342,30 \text{ g mol}^{-1} = 117,15 \text{ g}$$

### 3.9 Koligatívne vlastnosti – testy

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

#### Úloha 3.9.1

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  $100 \text{ °C}$  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  $600 \text{ Torr}$
  - c) menej než  $750 \text{ Torr}$
  - d) viac než  $750 \text{ Torr}$
  - 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) vyššia

v porovnaní s obdobnou teplotou pre čisté rozpúšťadlo.
5. Zvýšenie teploty varu rozpúšťadla v zriedenom roztoku neprchavej látky je
  - a) úmerné zníženiu tlaku nasýtenej pary rozpúšťadla
  - b) úmerné relatívnemu zníženiu tlaku nasýtenej pary rozpúšťadla
  - c) rovné relatívnemu zníženiu tlaku nasýtenej pary rozpúšťadla

- d) úmerné mólovému zlomku rozpustenej látky
- e) úmerné molalite rozpustenej látky
6. Ebullioskopickú konštantu  $K_e$  rozpúšťadla vyjadruje vzťah
- a)  $K_e = RT_e^2 / \Delta_{\text{vap}}h_A$
- b)  $K_e = \Delta T_e / b_B$
- c)  $K_e = RT_e^2 M_A / \Delta_{\text{vap}}H_A$
- d)  $K_e = \Delta T_e m_A M_B / m_B$
- 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  $\Delta T_e$  je jeho zvýšenie teploty varu.
7. Pri stanovení teplôt varu (za normálnych podmienok) vodných roztokov sacharózy ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  $\text{AlCl}_3$  ( $c = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  $\text{KNO}_3$  ( $c = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$ ) a kyseliny benzoovej ( $c = 0,21 \text{ mol dm}^{-3}$ ) bude mať najvyššiu teplotu varu roztok
- a) sacharózy      b)  $\text{AlCl}_3$       c)  $\text{KNO}_3$       d) kyseliny benzoovej
- najnižšiu teplotu varu bude mať roztok
- e) sacharózy      f)  $\text{AlCl}_3$  g)  $\text{KNO}_3$       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
- a) odoberá zmes okoliu, čím sa (i s okolím) ochladzuje
- b) je vykompenzované rozpúšťacím teplom soli
- c) 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 3.9.2**

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 stájej 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:
- dimerizáciou kyseliny benzoovej v plynnej fáze
  - disociáciou kyseliny benzoovej v plynnej fáze
  - dimerizáciou kyseliny benzoovej v kvapalnej fáze
  - disociáciou kyseliny benzoovej v kvapalnej fáze
7. Zníženie teploty tuhnutia rozpúšťadla v zriedenom roztoku neprchavej látky je úmerné
- koncentracii látkového množstva rozpustenej látky
  - molalite rozpustenej látky
  - mólovému zlomku rozpustenej látky
  - mólovému zlomku rozpúšťadla
  - entalpii topenia rozpúšťadla
  - 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  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- 8 Torr
  - 800 Torr ( $\approx 1,05 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ )
  - 1 atm ( $\approx 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ )
  - 8 atm
  - 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:
- éter sa bude nasycovať vodou
  - voda sa bude nasycovať éterom
  - éter bude difundovať do chloroformovej fázy
  - chloroform bude difundovať do vodnej fázy
  - 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 3.9.1

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 ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  $\text{AlCl}_3$  ( $c = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  $\text{KNO}_3$  ( $c = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$ ) 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)  $\text{KNO}_3$

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  $\text{KNO}_3$  ( $0,08 \text{ mol dm}^{-3}$ ). (Pre  $\text{AlCl}_3$  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 3.9.2

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)  $\Delta T_e = K_x x_B$

b)  $\Delta T_e = K_e b_B$

c)  $\Delta T_e = k m_B M_A / (m_A M_B)$

d)  $\Delta T_e = (R T^2 / \Delta_{\text{vap}} H_A) x_B$

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

### 3.10 Chemická rovnováha

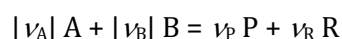
Každý dej postupne smeruje do rovnováhy. V rovnovážnom stave má sústava maximálnu hodnotu entropie, čomu zodpovedá (pri konštantnom tlaku a teplote) minimum Gibbsovej energie. Rovnovážny stav v chemických sústavách opisujú rovnovážne konštanty. Hodnota rovnovážnej konštanty vždy závisí od teploty a tiež od voľby štandardného stavu. Štandardný stav je „vynálezom“ vedcov, príroda o štandardných stavoch nevie nič. O štandardných stavoch sa zatiaľ stredoškólcami 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  $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$ . 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 zvoliť 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 prostredníctvom 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.

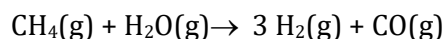


Stechiometrické koeficienty reaktantov majú zápornú hodnotu a produktov kladnú. (Stechiometrickými sú aj všetky reakčné veličiny, ktoré sú vzťahnuté na jednotkový rozsah reakcie, keďže rozsah reakcie je daný vzťahom  $\xi = \Delta n_i / \nu_i$ )

S použitím takto definovaných stechiometrických koeficientov sa rovnovážna konštantá dá vyjadriť veľmi jednoduchým vzťahom  $K = \prod a_i^{\nu_i}$ , kde  $\Pi$  znamená súčin. Keďže rovnovážna konštantá 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 konštantе vždy v menovateli a produkty v čitateli. Rozmer čitateľa a menovateľa rovnovážnej konštanty musí byť vždy rovnaký.

### Úloha 3.10.1

Vodík sa dá priemyselne vyrobiť pôsobením horúcej vodnej pary na metán



- 1.1 Pomocou hodnôt štandardných tvorných entalpií a štandardných entropií, uvedených v tabuľke vypočítajte pre túto reakciu hodnotu  $\Delta_r G^\circ$  a hodnotu rovnovážnej konštanty  $K_p$  pre 298 K.

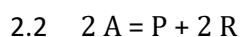
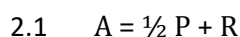
látka	$\Delta_f H^\circ (298) / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ (298) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
CH <sub>4</sub> (g)	-74,4	186,3
H <sub>2</sub> O (g)	-241,8	188,8
H <sub>2</sub> (g)	0	130,7
CO (g)	-110,5	197,7

- 1.2 Ako sa bude meniť rovnovážna konštantka v závislosti od teploty?

### Úloha 3.10.2

V rovnovážnej sústave s objemom 1 liter je 1 mól reaktanta A, 0,5 mólu produktu P a 1 mól produktu R.

Vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty  $K_c(c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3})$ , ak priebeh reakcie opišeme rovnicou



- 2.3 Aké bude zloženie rovnovážnej sústavy, v ktorej pri konštantnej teplote v nádobe s objemom 1 liter prebieha chemická reakcia opísaná rovnicou  $A = L + M$ , ak východisková sústava obsahovala 2 móly látky A? Rovnovážna konštantka má hodnotu  $K_c(c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}) = 0,5$ .

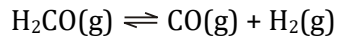
### Úloha 3.10.3

- 3.1 Reakčná sústava vo východiskovom stave obsahovala 1,00 mol látky A, 2,00 mol B a 1,00 mol D. V dôsledku priebehu reakcie  $2 A(\text{g}) + B(\text{g}) \rightleftharpoons 3 C(\text{g}) + 2 D(\text{g})$  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 konštant  $K_x$  a  $K_p$  (pre štandardný tlak 100 kPa). Ktorým smerom sa posunie rovnováha pri zvýšení tlaku?

- 3.2 Pre reakcie v plynnej fáze sa rovnovážna konštantka  $K_x$  používa len málokedy, pretože takto vyjadrená konštantka

- 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.

3.3 Vypočítajte percentuálnu zmenu rovnovážnej konštanty  $K_x$  reakcie



ak sa celkový tlak pri stálej teplote zvýši zo 100 kPa na 200 kPa.

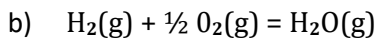
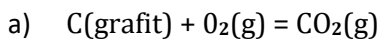
3.4 V plynnej sústave prebehla exotermická reakcia, v ktorej je súčet stechiometrických koeficientov kladný ( $\sum \nu_i > 0$ ). Ak v sústave zvýšime tlak a zvýšime teplotu, rovnováha sa posunie

- doľava
- doprava
- doľava alebo doprava, pretože zvýšenie teploty a zvýšenie tlaku majú protichodné účinky

#### Úloha 3.10.4

Na ktorú stranu sa posúva rovnováha spaľovacích reakcií pri zvyšovaní teploty?

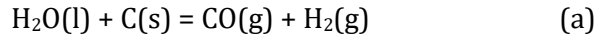
Na ktorú stranu sa posúva rovnováha reakcií



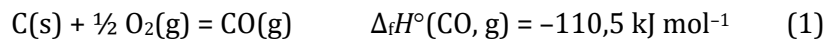
pri zvyšovaní tlaku v uzavretej sústave?

#### Úloha 3.10.5

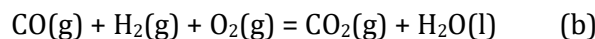
Vypočítajte štandardnú reakčnú entalpiu reakcie tvorby „vodného plynu“



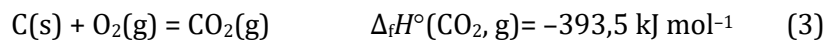
Poznáme hodnoty štandardných tvorných entalpií



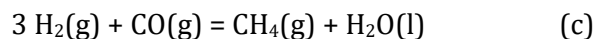
Vodný plyn sa používa ako palivo



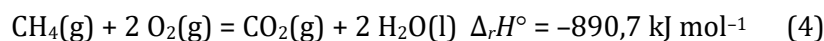
Vypočítajte štandardnú reakčnú entalpiu spaľovania vodného plynu, ak poznáme tvornú entalpiu oxidu uhličitého



Zložky vodného plynu môžu reagovať aj navzájom, vzniká pritom metán

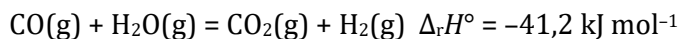


Vypočítajte štandardnú entalpiu pre túto reakciu, ak navyše poznáme štandardnú spaľovaciu entalpiu metánu



### Úloha 3.10.6

Vo vodnom plyne môže prebiehať aj reakcia



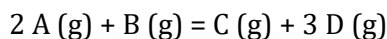
Ako sa zmení látkové množstvo vodíka v rovnovážnej sústave, keď sa zvýši teplota? Ako sa zmení rovnovážna konštanta  $K$ , keď teplota sústavy klesne? Ovplyvní zloženie rovnovážnej sústavy zmena tlaku?

### Úloha 3.10.7

Pre reakciu  $\text{A(g)} + 2 \text{B(g)} = \text{C(g)} + \text{D(g)}$ , 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 počiatkový 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 konštanta pri teplote 250 K hodnotu  $K_p = 1$ , ide o endotermickú alebo o exotermickú reakciu?

### Úloha 3.10.8

V nádobe s objemom  $0,2 \text{ m}^3$  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 3.10.9

V sústave prebieha reakcia podľa rovnice  $\text{A(g)} + \text{B(g)} \rightleftharpoons \text{C(g)} + 2 \text{D(g)}$ . 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 3.10.10**

- 10.1 Rovnovážna konštanta izomerizácie borneolu ( $C_{10}H_{17}OH$ ) na izoborneol v plynenej 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 dm<sup>3</sup> sa zohriala na teplotu 503 K. Vypočítajte mólové zlomky oboch látok po dosiahnutí rovnováhy.
- 10.2 Molekulový bróm je pri 1600 K a tlaku 100 kPa v rovnováhe  $Br_2(g) \rightleftharpoons 2 Br(g)$  disociovaný na 24 %. Vypočítajte rovnovážnu konštantu  $K_p$  (pre štandardný tlak  $p^\circ = 100$  kPa).
- 10.3 V reakčnej sústave sa pri teplote 1050 K a tlaku 50 kPa ustálila rovnováha  $CO_2(g) + C(s) = 2 CO(g)$ , 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 3.10.11**

Reakčná sústava vo východiskovom stave obsahovala 3 móly látky A a 2 móly látky B. V dôsledku priebehu reakcie  $3 A(g) + B(g) = 2 C(g)$  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 3.10.12**

Pri 25 °C a tlaku 101325 Pa sa stupeň disociácie  $SO_2Cl_2(g)$  na  $SO_2(g)$  a  $Cl_2(g)$  rovná 0,2. Vypočítajte hodnotu rovnovážnych konštánt  $K_p(25^\circ C, p^\circ = 101325 \text{ Pa})$  a  $K_c(25^\circ C, c^\circ = 1 \text{ mol m}^{-3})$ . Aký bude stupeň disociácie sulfurylchloridu, ak vzrastie tlak pri danej teplote na dvojnásobok? Predpokladajte ideálne správanie plynenej zmesi.

**Úloha 3.10.13**

Rovnovážna konštanta reakcie  $PCl_5(g) \rightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$  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 3.10.14**

Jód pri vyšších teplotách disociuje podľa rovnice  $I_2(g) = 2 I(g)$ . Do reakčnej nádoby s objemom 0,500 dm<sup>3</sup> sme vložili 0,7736 g jódu ( $M(I_2) = 253,81 \text{ g mol}^{-1}$ ). 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  $K_p(1000^\circ C, p^\circ = 101325 \text{ Pa})$ ,  $K_c(1000^\circ C, c^\circ = 1 \text{ mol m}^{-3})$  a  $K_x(1000^\circ C, p^\circ = p)$ . Ktorá z týchto rovnovážnych konštánt zmení svoju hodnotu pri zmene tlaku? Aká je hodnota štandardnej reakčnej Gibbsovej energie  $\Delta_r G^\circ(1000^\circ C, p^\circ = 101325 \text{ Pa})$  tejto reakcie?

**Úloha 3.10.15**

Rozklad chloridu fosforečného na chlorid fosforitý a chlór opisuje rovnica  $PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$ . Reakcia prebieha v uzavretej nádobe s konštantným objemom pri teplote 500 K. Rovnovážna konštanta  $K_p$  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 kPa. Vypočítajte tlak v nádobe po ustálení rovnováhy za predpokladu ideálneho správania všetkých zložiek.

### Úloha 3.10.16

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 3.10.17

Reakciou acetylénu s benzénom vzniká styrén:  $C_2H_2(g) + C_6H_6(g) = C_6H_5-CH=CH_2(g)$

Rovnovážna konštantka tejto reakcie v ideálnej plynnej fáze pri teplote 1040 K má hodnotu  $K_p = 4,457$  pre štandardný stav s  $p^\circ = 101,325$  kPa. Vypočítajte zloženie rovnovážnej zmesi pri tlaku 101,325 kPa.

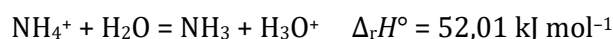
- pri ekvimolárnom nástreku východiskových látok
- pri 100 %-nom nadbytku acetylénu

### Úloha 3.10.18

Rovnovážna konštantka  $K_c(c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3})$  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 mol  $N_2O_4(g)$  a 0,20 mol  $NO_2(g)$ ?

### Úloha 3.10.19

V zriedenom vodnom roztoku hydrolyzuje amónny kation podľa rovnice



pričom pre 25 °C má jeho hydrolytická konštantka hodnotu  $K_{BH^+} = 5,68 \cdot 10^{-10}$ . Bez počítania uvážte, či je amoniak pri vyššej teplote silnejšou alebo slabšou zásadou. Vypočítajte pre 25 °C hodnoty  $\Delta_r G^\circ$ , a  $\Delta_r S^\circ$  uvedenej reakcie.

### Úloha 3.10.20

Dehydrogenácia metanolu na formaldehyd prebieha v plynnej fáze podľa rovnice



Pri tlaku 100 kPa a teplote 750 K rovnovážna zmes obsahovala 42,8 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 3.10.21

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 mol plynného  $H_2$ , 0,060 mol plynného  $I_2$  a 0,240 mol plynného HI.

21.1 Vypočítajte, aká bola koncentrácia  $I_2$  na začiatku pokusu.

Na piaty deň sa pridalo ďalších 0,020 mol plynného I<sub>2</sub> 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.)

21.2 Vypočítajte koncentráciu jódu a vodíka v banke na konci desiateho dňa.

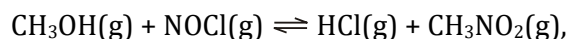
### Úloha 3.10.22

Pri 25 °C a tlaku 100 kPa sa rovnovážny stupeň disociácie SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(g) na SO<sub>2</sub>(g) a Cl<sub>2</sub>(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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>? (Sústava na začiatku obsahovala čistý SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.)

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 3.10.23

23.1 Vypočítajte percentuálnu zmenu rovnovážnej konštanty  $K_x$  reakcie



ak sa celkový tlak pri stálej teplote zväčší zo 100 kPa na 200 kPa.

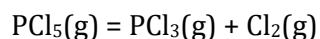
23.2 Rovnovážna konštanta reakcie  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$  pri 2300 K je  $1,69 \cdot 10^{-3}$ . Zmes obsahujúca 5,0 g dusíka a 2,0 g kyslíka sa v nádobe s objemom 1,0 dm<sup>3</sup> zohriala na 2300 K. Vypočítajte mólový zlomok NO po dosiahnutí rovnováhy. Predpokladáme, že molárne hmotnosti látok poznáte.

### Úloha 3.10.24

Pri reakcii  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g})$  vznikla rovnovážna sústava zložená z 32 % HI, 64 % H<sub>2</sub> a 4 % I<sub>2</sub> (objemové %). Vypočítajte hodnoty rovnovážnych konštánt  $K_x$ ,  $K_p$ ,  $K_c$ . Aké bolo zloženie východiskovej zmesi, obsahujúcej len H<sub>2</sub> a I<sub>2</sub>? (Predpokladáme ideálne správanie plynov.)

### Úloha 3.10.25

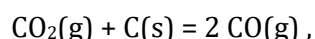
Chlorid fosforečný disociuje pri zvýšenej teplote na chlorid fosforitý a chlór:



Pri teplote 247 °C je rovnovážna konštanta tejto reakcie  $K_p = 2$ . Aké je zloženie rovnovážnej sústavy (v mólových zlomkoch) pri disociácii čistého PCl<sub>5</sub>, 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 3.10.26

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 3.10.27

Oxid uhoľnatý je veľmi nebezpečný jedovatý plyn, vznikajúci pri nedokonalom spaľovaní uhlia. Dá sa ale ďalej spáliť na  $\text{CO}_2$ .

- Vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty  $K_p$  reakcie  $\text{CO(g)} + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$  pri teplote  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  pre štandardný tlak  $101325 \text{ Pa}$ . Štandardná reakčná Gibbsova energia tejto reakcie pri  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  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  $98 \%$   $\text{CO}_2$  pri teplote  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  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 3.10.28

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  $990 \text{ }^\circ\text{C}$  hodnotu  $K_c = 1,6$ .

- Vypočítajte látkové množstvo každej zložky v rovnovážnej zmesi, ktorá sa vytvorila po vložení  $1,00 \text{ mol}$  vodíka a  $1,00 \text{ mol}$   $\text{CO}_2$  do evakuovaného  $5 \text{ litrového}$  reaktora pri  $990 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Vypočítajte látkové množstvo každej zložky po ustanovení druhej rovnováhy, ak sa do rovnovážnej zmesi pridal ďalší  $1,00 \text{ mol}$  vodíka.
- Akým smerom bude prebiehať uvedená reakcia, ak východisková zmes obsahuje  $1,00 \text{ mol}$  vodíka,  $1,00 \text{ mol}$   $\text{CO}_2$ ,  $5,00 \text{ mol}$  CO a  $2,50 \text{ mol}$   $\text{H}_2\text{O}$ ?

### Úloha 3.10.29

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  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a štandardný tlak  $101\,325 \text{ Pa}$ . Ide o endotermickú alebo o exotermickú reakciu? Ktorým smerom bude prebiehať táto reakcia (na ktorú stranu je posunutá rovnováha) za štandardných podmienok pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ?
- Vypočítajte rovnovážnu konštantu  $K_p$  tejto reakcie pre  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  v okamihu, keď reakčná zmes pri tlaku  $1 \text{ MPa}$  obsahovala  $2 \text{ mol. } \%$   $\text{N}_2$ ,  $6 \text{ mol. } \%$   $\text{H}_2$  a  $92 \text{ mol. } \%$   $\text{NH}_3$ .

d) Akým smerom posunie chemickú rovnováhu zvýšenie tlaku na 2 MPa?

### Úloha 3.10.30

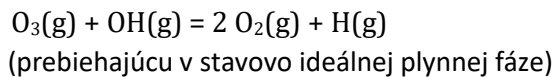
Reakčná sústava vo východiskovom stave obsahovala 6 mólov látky A a 4 móly látky B. V dôsledku priebehu reakcie  $3 A(g) + B(g) = 2 C(g)$  v konečnom stave sústava obsahuje 3 móly látky A. Vypočítajte rozsah reakcie, látkové množstvá všetkých látok v konečnom stave (za rovnováhy), stupne premeny látok A a B a hodnotu rovnovážnej konštanty  $K_x$ . Ktorým smerom sa posunie rovnováha pri zvýšení tlaku?

### Úloha 3.10.31

Pri danej teplote  $T_0$  a pri tlaku 293,8 kPa 48 % východiskového množstva  $SO_3$  disociovalo podľa rovnice  $2 SO_3(g) = 2 SO_2(g) + O_2(g)$ , keď východisková sústava obsahovala 1 mól  $SO_3$  a 0,25 mólov inertného plynu. Vypočítajte hodnotu rovnovážnych konštánt  $K_x(T_0, p^\circ = p = 293,8 \text{ kPa})$  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 3.10.32

Pomocou veličín uvedených v tabuľke vypočítajte pre reakciu



a) 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.

c) Ktorým smerom bude prebiehať reakcia pri teplote 25 °C v okamihu, keď zloženie sústavy bude dané nasledujúcimi hodnotami mólových zlomkov:  $x(O_3) = 0,50$ ;  $x(OH) = 0,05$ ;  $x(O_2) = 0,40$ ;  $x(H) = 0,05$  pri celkovom tlaku totožnom so štandardným tlakom ( $p = p^\circ = 101325 \text{ Pa}$ )?

Látka	$\Delta_f H^\circ_{298} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ_{298} / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ_{298} / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$O_3(g)$	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

### Úloha 3.10.33

Tvorbu diméru oxidu dusičitého  $N_2O_4$  opisuje rovnica:  $N_2(g) + 2 O_2(g) = N_2O_4(g)$ . 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	$\Delta_f H^\circ_{298} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ_{298} / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ_{298} / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$N_2O_4(g)$	9,06	97,79	304,29
$O_2(g)$	0	0	205,14
$N_2(g)$	0	0	191,61

Uveďte ako ovplyvní zloženie rovnovážnej sústavy zvýšenie teploty a tlaku.

### Úloha 3.10.34

Keď sa tuhý  $\text{NH}_4\text{HS}$  vyparuje do vákua  $\text{NH}_4\text{HS(s)} = \text{NH}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{S(g)}$ , rovnovážny disociačný tlak pri  $25,2\text{ }^\circ\text{C}$  je  $66,8\text{ kPa}$ . Vypočítajte, aké budú parciálne tlaky amoniaku a sírovodíka po ustálení rovnováhy pri  $25,2\text{ }^\circ\text{C}$ , ak bol v sústave na začiatku popri tuhom  $\text{NH}_4\text{HS}$  prítomný aj amoniak pri tlaku  $25,0\text{ kPa}$ . Plynné zložky považujte za stavovo ideálne.

### Úloha 3.10.35

Disociačný tlak pary  $\text{NH}_4\text{Cl}$  má pri  $459\text{ }^\circ\text{C}$  hodnotu  $1\ 115\text{ kPa}$ . Vypočítajte rovnovážnu konštantu, štandardnú reakčnú Gibbsovu energiu a štandardnú entropiu disociácie – t.j. reakcie  $\text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HCl(g)}$   $\Delta_r H^\circ = +161\text{ kJ mol}^{-1}$  (pre štandardný tlak  $100\text{ kPa}$ ). Predpokladajte, že para sa správa ako ideálny plyn.

### Úloha 3.10.36

Štandardná reakčná Gibbsova energia rozkladu  $\text{CaCO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$  pri  $900\text{ }^\circ\text{C}$  je  $\Delta_r G^\circ(p^\circ = 100\text{ kPa}) = +0,178\text{ kJ mol}^{-1}$ . Vypočítajte rovnovážnu konštantu rozkladu. Rozdrvený vápenec sa vložil do nádoby, z nádoby sa odsal vzduch a vyhriala sa na  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Na akej hodnote sa v nádobe ustálil tlak?

### Úloha 3.10.37

Rovnovážna konštantka reakcie  $\text{I}_2\text{(s)} + \text{Br}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{IBr(g)}$  pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$  má hodnotu  $K_p = 0,164$ . Vypočítajte  $\Delta_r G^\circ(p^\circ = 100000\text{ Pa}, T = 298,15\text{ K})$  pre túto reakciu. Brómová para sa priviedla do nádoby s nadbytkom tuhého jódu. Tlak v rovnovážnej sústave bol  $16\ 617,3\text{ Pa}$ . Vypočítajte parciálny tlak  $\text{IBr(g)}$  v rovnováhe. Predpokladajte, že všetok bróm bol v parnej fáze a že tlak pary jódu možno zanedbať.

### Úloha 3.10.38

Poznáme nasledujúce štandardné reakčné entalpie ( $\text{C}_7\text{H}_8$  predstavuje toluén)

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}, 298\text{ K}) = -393,5\text{ kJ mol}^{-1} \text{ (štand. tvorná entalpia } \text{CO}_2, \text{g)}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298\text{ K}) = -285,8\text{ kJ mol}^{-1} \text{ (štand. tvorná entalpia } \text{H}_2\text{O}, \text{l)}$$

$$\Delta_c H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{l}, 298\text{ K}) = -3910,2\text{ kJ mol}^{-1} \text{ (štand. spaľovacia entalpia } \text{C}_7\text{H}_8, \text{l)}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{l}, 298\text{ K}) = 38,0\text{ kJ mol}^{-1} \text{ (štand. výparná entalpia } \text{C}_7\text{H}_8, \text{l)}$$

38.1 Vypočítajte  $\Delta_f H^\circ$  kvapalného toluénu ( $\text{C}_7\text{H}_8, \text{l}, 298\text{ K}$ ).

Štandardná výparná entropia toluénu má hodnotu  $\Delta_{\text{vap}} S^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{l}, 298\text{ K}) = 99,0\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ .

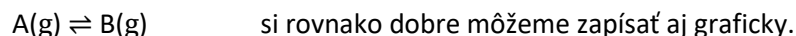
38.2 Vypočítajte  $\Delta_{\text{vap}} G^\circ$  pre toluén pri  $298\text{ K}$ .

38.3 Na základe výpočtu  $\Delta_{\text{vap}} G^\circ$  určte, v akom stave sa musí nachádzať toluén pri  $298\text{ K}$ .

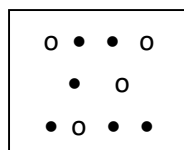
38.4 Vypočítajte normálnu teplotu varu toluénu.

### Úloha 3.10.39

Bežne sme zvyknutí na zápis rovnice chemickej reakcie písomne (najčastejšie vzorcami látok a značkami prvkov). Reakciu opísanú rovnicou

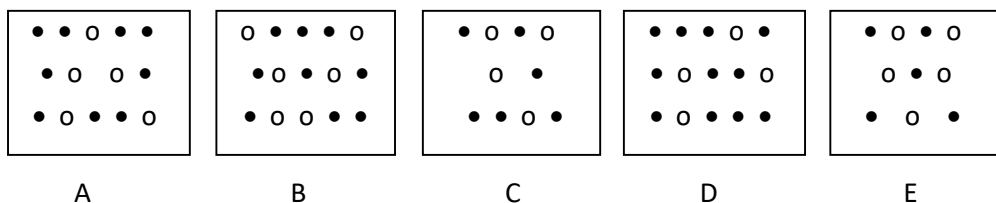


Obrázok 1 ukazuje rozloženie častíc v rovnováhe, ktorá nastala pri exotermickej reakcii (v smere zľava doprava)  $\text{o}(\text{g}) \rightleftharpoons \bullet(\text{g})$



Obr. 1

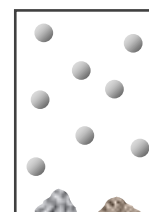
Novú situáciu rovnováhy znázorňuje niektorý z nasledovných obrázkov.



1. Čo by sa stalo, ak by sme do sústavy pridali niekoľko  $\bullet$ ? Ktorý z obrázkov A – E ukazuje novú situáciu rovnováhy? Označte správny obrázok a svoju odpoveď zdôvodnite.
2. Ktorý z obrázkov A – E ukazuje novú situáciu v rovnováhe, ak sme v pôvodnej sústave (obr. 1) zvýšili teplotu? Označte obrázok, ktorý je podľa Vás správny a svoju odpoveď zdôvodnite.
3. Ktorý z obrázkov najlepšie ukazuje novú rovnovážnu situáciu v sústave, ak by sme v pôvodnej sústave pridaním inertného plynu zvýšili tlak? Svoju odpoveď vysvetlite.

### Úloha 3.10.40

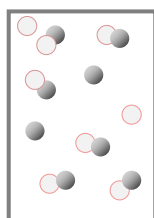
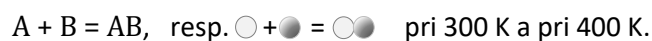
Nasledujúci obrázok znázorňuje rovnovážnu zmes tuhého  $\text{BaCO}_3$ , tuhého  $\text{BaO}$  a plynného  $\text{CO}_2$ , ktorá vznikla endotermickým rozkladom  $\text{BaCO}_3$ .



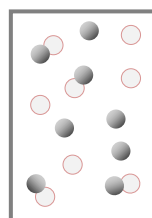
- a) Nakreslite obrázok znázorňujúci rovnovážnu sústavu po pridaní ďalších štyroch molekúl  $\text{CO}_2$ . Pomôžte si vyjadrením vzťahu pre rovnovážnu konštantu.
- b) Nakreslite obrázok znázorňujúci rovnovážnu sústavu pri vyššej teplote.

### Úloha 3.10.41

Nasledujúce obrázky znázorňujú zloženie rovnovážnej sústavy, v ktorej prebehla reakcia



$T = 300 \text{ K}$

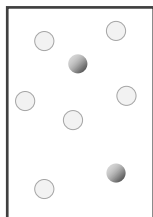


$T = 400 \text{ K}$

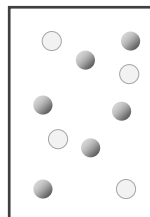
Je táto reakcia exotermická alebo endotermická? Vysvetlite to pomocou Le Châtelierovho princípu a ukážte aj pomocou výpočtu rovnovážnych konštánt.

### Úloha 3.10.42

Nasledujúce obrázky znázorňujú počiatočný a rovnovážny stav pre exotermický rozklad plyných molekúl A (○) za vzniku plyných molekúl B (●)



Počiatočný stav



Rovnovážny stav

- Napíšte rovnicu reakcie, ktorá v sústave prebieha.
- Počet molekúl A v uzavretej rovnovážnej sústave bude rásť, klesať alebo zostane rovnaký po každej z nasledujúcich zmien? Zdôvodnite svoj výber.
  - Zvýšenie teploty
  - Zmenšenie objemu
  - Pridanie katalyzátora

### Úloha 3.10.43

- Rovnovážna konštanta  $K_p$  ( $p^\circ = 101325 \text{ Pa}$ ) pre reakciu  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$  má pri 298,15 K hodnotu 0,113. Aký tlak sa ustáli v rovnovážnej sústave, ak východisková zmes obsahovala len  $\text{N}_2\text{O}_4$  pri tlaku 101 325 Pa? Skúste tento tlak zistiť prostredníctvom výpočtu stupňa premeny  $\text{N}_2\text{O}_4$  a tiež cez výpočet rozsahu reakcie.
- Pri zvýšenej teplote 373,15 K hodnota rovnovážnej konštanty disociácie  $\text{N}_2\text{O}_4$  vzrástla na 11,02. Táto vyššia hodnota nám hovorí, že ide o endotermickú reakciu. Vypočítajte rovnovážny stupeň premeny  $\text{N}_2\text{O}_4$  pri tejto zvýšenej teplote, ak aj v tomto prípade východisková sústava obsahovala len  $\text{N}_2\text{O}_4$  pri tlaku 101 325 Pa.
- Vypočítajte hodnotu štandardnej reakčnej entalpie disociácie  $\text{N}_2\text{O}_4$ , ak predpokladáme, že jej hodnota v intervale od 25 °C do 100 °C nezávisí od teploty.
- Ak chceme pri tejto vyššej teplote udržať stupeň premeny diméru  $\text{N}_2\text{O}_4$  na hodnote, ktorú sme vypočítali pre teplotu 25 °C, musíme zmeniť v sústave tlak. Musíme ho zvýšiť alebo znížiť? Overte svoj predpoklad výpočtom.

### Úloha 3.10.44

44.1 V plynnej sústave prebehla endotermická reakcia, v ktorej je súčet stechiometrických koeficientov kladný ( $\sum \nu_i > 0$ ). Ak v sústave znížime tlak a zvýšime teplotu, rovnováha sa posunie

- doľava
- doprava
- doľava alebo doprava, pretože zvýšenie teploty a zníženie tlaku majú protichodné účinky



44.2 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. Zistíte smer priebehu reakcie k rovnováhe, ak bolo na začiatku v reakčnej zmesi 0,25 mol  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  a 0,25 mol  $\text{NO}_2(\text{g})$  v nádobe s objemom  $4,0 \text{ dm}^3$ .

#### Úloha 3.10.45

Rovnovážna konštanta  $K_p(p^\circ = 101325 \text{ Pa})$  pre reakciu  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$  má pri  $100^\circ\text{C}$  hodnotu 11,02. Na začiatku sme mali v sústave  $\text{NO}_2$  pri tlaku 101 325 Pa. Na akú hodnotu klesol tlak v sústave za rovnováhy? Pri akom rovnovážnom tlaku by dimerizovali dve tretiny  $\text{NO}_2$  na  $\text{N}_2\text{O}_4$ ?

#### Úloha 3.10.46

Rovnovážna konštanta  $K_p(p^\circ = 101\,325 \text{ Pa})$  pre reakciu  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$  má pri  $100^\circ\text{C}$  hodnotu 11,02. Na začiatku sme mali v sústave  $\text{NO}_2$  pri tlaku 101 325 Pa. Na akú hodnotu klesol tlak v sústave za rovnováhy? Pri akom tlaku by dimerizovali dve tretiny  $\text{NO}_2$  na  $\text{N}_2\text{O}_4$ ? Skúste, či dostanete rovnaký výsledok ako v Úlohe 3.10.45, ak dej v sústave opíšete chemickou rovnicou v tvare  $2 \text{NO}_2(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  a na výpočet použijete túto rovnicu.

#### Úloha 3.10.47

Reakciu tvorby amoniaku z prvkov (prebiehajúcu v stavovo ideálnej plynnej fáze) môžeme opísať rovnicou  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta_r H^\circ = -92,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

Rovnovážna konštanta  $K_p$  tejto reakcie má pre  $25^\circ\text{C}$  a štandardný tlak 101 325 Pa hodnotu  $K_p = 5,805 \cdot 10^5$ .

Určte smer priebehu reakcie (výpočtom reakčného kvocientu) pri  $25^\circ\text{C}$  v okamihu, keď východisková reakčná zmes pri tlaku 1 MPa obsahovala 2 mol. %  $\text{N}_2$ , 6 mol. %  $\text{H}_2$  a 92 mol. %  $\text{NH}_3$ .

Vypočítajte teplotu, pri ktorej by uvedená východisková sústava už ďalej nereagovala.

Akým smerom posunie chemickú rovnováhu zvýšenie tlaku na 2 MPa?

#### Úloha 3.10.48

Vypočítajte pre teplotu  $225^\circ\text{C}$  rovnovážnu konštantu  $K_p(p^\circ = 101\,325 \text{ Pa})$  reakcie

$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$ . Vo východiskovej zmesi pri tlaku 1 013 250 Pa máme dusík s vodíkom v stechiometrickom pomere 1 : 3 pri teplote  $225^\circ\text{C}$ . Rovnovážny stupeň premeny dusíka má hodnotu 0,5566.

#### Úloha 3.10.49

Pre reakciu  $2 \text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) = 2 \text{C}(\text{g})$ , prebiehajúcu v stavovo ideálnej plynnej fáze, vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty  $K_p$  pre štandardný tlak  $p^\circ = 101\,325 \text{ Pa}$ . Na začiatku boli v sústave 2 móly látky A a 3 móly látky B. Po ustálení rovnováhy bol v sústave 1,5 mólu produktu C. Aký je rovnovážny rozsah reakcie a stupeň premeny oboch reaktantov A a B? Reakcia prebiehala pri teplote 300 K v uzavretej nádobe s objemom 60 litrov.

Ak by sme v sústave zvýšili tlak, na akú stranu by sa posunula rovnováha? Vypočítajte, pri akom konečnom tlaku by rovnovážny stupeň premeny zložky B bol 0,30.

Ak viete, že rovnovážna konštanta má pri teplote 250 K hodnotu  $K_p = 5,00$ , ide o endotermickú alebo o exotermickú reakciu? Vypočítajte hodnotu štandardnej reakčnej entalpie tejto reakcie v danom teplotnom rozmedzí.

**Úloha 3.10.50** (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  $\Delta_r G^\circ < 0$ , 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 3.10.1

1.1 Poznáme hodnoty štandardných tvorných entalpií a štandardných entropií nasledovných látok

látka	$\Delta_f H^\circ(298) / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ(298) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
CH <sub>4</sub> (g)	-74,4	186,3
H <sub>2</sub> O (g)	-241,8	188,8
H <sub>2</sub> (g)	0	130,7
CO (g)	-110,5	197,7

Pre reakciu  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$  (a)

máme vypočítať hodnotu  $\Delta_r G^\circ$  a hodnotu rovnovážnej konštanty  $K_p$  pre 298 K.

Najprv vypočítame hodnotu štandardnej reakčnej entalpie z hodnôt štandardných tvorných entalpií

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i (v_i \Delta_f H_i^\circ) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -110,5 + 241,8 + 74,4 = 205,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Analogicky dostaneme hodnotu štandardnej reakčnej entropie z hodnôt štandardných entropií daných látok

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= \sum_i (v_i S_i^\circ) = S^\circ(\text{CO}) + 3 S^\circ(\text{H}_2) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - S^\circ(\text{CH}_4) = \\ &= 197,7 + 3 \cdot 130,7 - 188,8 - 186,3 = 214,7 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

čo nám umožní vypočítať hodnotu štandardnej reakčnej Gibbsovej energie a z nej aj hodnotu rovnovážnej konštanty

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 205700 - 298,15 \cdot (214,7) = 141687,195 \text{ J mol}^{-1} = -R T \ln K_p$$

$$K_p = e^{-\Delta_r G^\circ / R T} = e^{-141687,195 / (8,3145 \cdot 298,15)} = e^{-57,1557} = 1,5052 \cdot 10^{-25}$$

1.2  $\Delta_r H > 0$ ; je to endotermická reakcia, pri zvýšení teploty sa rovnováha posunie

doprava, rovnovážna konštantka sa zväčší. Pri ochladení to bude naopak.

## Úloha 3.10.2

2.1 Pre reakciu  $\text{A} = \frac{1}{2} \text{P} + \text{R}$  rovnovážna konštantka  $K_c(c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3})$  má hodnotu

$$K_c = (Vc^\circ)^{-\sum v_i} \prod n_i^{v_i} = (Vc^\circ)^{-1/2} \frac{n_P^{1/2} n_R}{n_A} = (1.1)^{-1/2} \frac{0,5^{0,5} \cdot 1}{1} = \sqrt{0,5} = 0,7071$$

2.2 Ak použijeme rovnicu  $2 \text{A} = \text{P} + 2 \text{R}$  dostaneme

$$K_c = (Vc^\circ)^{-\sum v_i} \prod n_i^{v_i} = (Vc^\circ)^{-1} \frac{n_P n_R^2}{n_A^2} = (1.1)^{-1} \frac{0,5 \cdot 1^2}{1^2} = 0,5$$

2.3 Rovnovážna konštantka reakcie opísanej rovnicou  $\text{A} = \text{L} + \text{M}$  bude mať tvar

$$K_c = (Vc^\circ)^{-\sum \nu_i} \prod n_i^{\nu_i} = (Vc^\circ)^{-1} \frac{n_L n_M}{n_A} = 0,5$$

Na výpočet rovnovážneho zloženia využijeme vzťah

$$n_i = n_{0,i} + \Delta n_i = n_{0,i} + \nu_i \xi$$

$$n_A = n_{0,A} - \xi = 2 - \xi$$

$$n_L = n_{0,L} + \xi = \xi$$

$$n_M = n_{0,M} + \xi = \xi$$

$$K_c = (Vc^\circ)^{-1} \frac{n_L n_M}{n_A} = (1.1)^{-1} \frac{\xi \cdot \xi}{2 - \xi} = 0,5$$

$$\xi^2 = 0,5(2 - \xi) = 1 - 0,5 \xi$$

$$\xi^2 + 0,5 \xi - 1 = 0$$

Riešením tejto rovnice je  $\xi = 0,78$  mol (druhý koreň  $\xi = -1,28$  mol nemá zmysel, pretože rozsah reakcie nemôže byť záporný, keď sú vo východiskovej sústave prítomné len reaktanty).

Látkové množstvá reaktantov za rovnováhy budú

$$n_A = n_{0,A} - \xi = 2 - 0,78 = 1,22 \text{ mol}$$

$$n_L = n_{0,L} + \xi = 0,78 \text{ mol}$$

$$n_M = n_{0,M} + \xi = 0,78 \text{ mol}$$

### Úloha 3.10.3

3.1 Máme reakciu  $2 A(g) + B(g) \rightleftharpoons 3 C(g) + 2 D(g)$

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

$$x_A = 0,087; x_B = 0,370; x_C = 0,196 \quad x_D = 0,348$$

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).

3.2 Pre reakcie v plynnej fáze sa rovnovážna konštantu  $K_x$  používa len málokedy, pretože takto vyjadrená konštantu

c) závisí od tlaku.

3.3 Rovnovážna konštantu 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 %

$$K_{x2} = K_p \frac{p^\circ}{p_2} = K_p \frac{p^\circ}{2p_1} = \frac{1}{2} K_{x1}$$

3.4 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

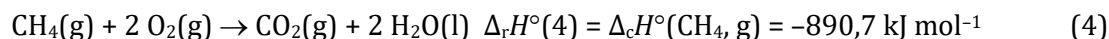
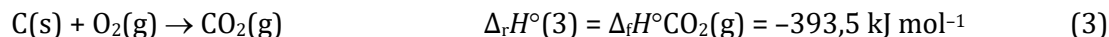
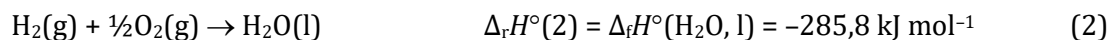
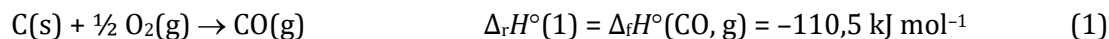
#### Úloha 3.10.4

Spalovacie reakcie sú všetky exotermické. Ich rovnovážne konštanty (ktoré majú veľmi vysokú hodnotu) sa preto pri zvyšovaní teploty znižujú.

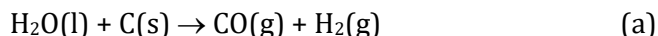
Na rovnováhu spaľovania uhlíka tlak nevlýva, rovnováha reakcie spaľovania vodíka sa pri zvyšovaní tlaku posúva doprava (v smere zmenšenia počtu molekúl).

### Úloha 3.10.5

Poznáme štandardné reakčné entalpie nasledovných reakcií



Máme vypočítať štandardnú reakčnú entalpiu reakcie tvorby „vodného plynu“ z vody a uhlíka

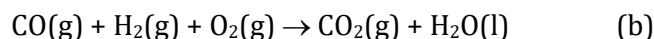


Poznáme hodnoty štandardných tvorných entalpií zlúčenín v reakcii (a), využijeme teda vzťah

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i (\nu_i \Delta_f H_i^\circ) \text{ a dostaneme}$$

$$\Delta_r H^\circ(\text{a}) = \Delta_f H^\circ(\text{CO, g}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) = -110,5 - (-285,8) = 175,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Štandardnú reakčnú entalpiu spaľovania vodného plynu

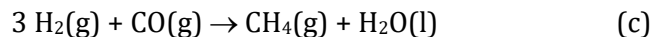


vypočítame opäť z hodnôt príslušných štandardných tvorných entalpií

$$\Delta_r H^\circ(\text{b}) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO, g})$$

$$\Delta_r H^\circ(\text{b}) = -393,5 + (-285,8) - (-110,5) = 568,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pri výpočte štandardnej entalpie vzájomnej reakcie zložiek vodného plynu



postupujeme tak, že si rovnicu (c) vytvoríme kombináciou rovníc, pre ktoré poznáme hodnoty štandardných reakčných entalpií. Dostaneme (c) = - (4) - (1) + 3 · (2) + (3) a následne rovnakým spôsobom skombinujeme štandardné reakčné entalpie

$$\Delta_r H^\circ(\text{c}) = -\Delta_r H^\circ(4) - \Delta_r H^\circ(1) + 3 \Delta_r H^\circ(2) + \Delta_r H^\circ(3)$$

$$\Delta_r H^\circ(\text{c}) = -(-890,7) - (-110,5) + 3(-285,8) + (-393,5)$$

$$\Delta_r H^\circ(\text{c}) = -249,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Úloha 3.10.6

Reakcia  $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$   $\Delta_r H^\circ = -41,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  je exotermická, preto zvýšenie teploty posúva rovnováhu „doľava“. T. j. pri zvýšení teploty látkové množstvo vodíka v rovnovážnej sústave poklesne.

Keď sa zníži teplota sústavy, hodnota rovnovážnej konštanty sa zväčší. Zmena tlaku neovplyvňuje polohu rovnováhy (zloženie rovnovážnej sústavy), keďže v tejto reakcii sa nemení počet molekúl ( $\sum \nu_i = 0$ ).

### Úloha 3.10.7

Rovnovážny rozsah reakcie  $\xi = \Delta n_i / \nu_i = \Delta n_{\text{C}} / \nu_{\text{C}} = 1 \text{ mol}$

Stupeň premeny zložky B je  $\alpha_{\text{B}} = -\Delta n_{\text{B}} / n_{\text{OB}} = -\nu_{\text{B}} \xi / n_{\text{OB}} = 2.1/3 = 2/3$

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  $\Sigma n_i = 4 \text{ mol}$ .

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

$$p_0 = n_0 RT/V = 5.8,314.300/0,02 = 623587 \text{ Pa}$$

$$p = n R T/V = 4.8,314.300/0,02 = 498870 \text{ Pa}$$

Rovnovážna konštantu  $K_p$  bude mať hodnotu

$$K_p = (p/p^\circ)^{\Sigma \nu_i} K_x = p^\circ K_x / p = 101325.4/498870 = 0,81244$$

Zvýšenie tlaku posúva rovnovážne zloženie doprava, pretože  $\Sigma \nu_i = -1$ .

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 3.10.8

- 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

$$n_i = n_{0i} + \Delta n_i = n_{0i} + \nu_i \xi$$

$$n_A = n_{0A} + \nu_A \xi = 8 - 2.3 = 2 \text{ mol}$$

$$n_B = n_{0B} + \nu_B \xi = 5 - 1.3 = 2 \text{ mol}$$

$$n_C = n_{0C} + \nu_C \xi = 0 + 1.3 = 3 \text{ mol}$$

$$n_D = n_{0D} + \nu_D \xi = 0 + 3.3 = 9 \text{ mol} \quad n = \Sigma n_i = 16 \text{ mol}$$

Celkový tlak v sústave za rovnováhy bude

$$p = n R T/V = 16 \cdot 8,314 \cdot 620 / 0,2 = 412\,374 \text{ Pa}$$

- 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  $c_B = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_C = 0,015 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_D = 0,045 \text{ mol dm}^{-3}$

$$K_c(T) = \frac{c_C c_D^3}{c_A^2 c_B c^\circ} = \frac{0,015 \cdot 0,45^3}{0,01^2 \cdot 0,01 \cdot 1} = 1,367$$

- 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

$$\Delta_r G^\circ = -R T \ln K_p = -8,314 \cdot 620 \cdot \ln 69,537 = -21,865 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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 3.10.9

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



$$x_A = 0,178; x_B = 0,0309; x_C = 0,116 \quad x_D = 0,675$$

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.

$$x_A = 0,178; x_B = 0,0309; x_C = 0,116 \quad x_D = 0,675$$

$$K_x = K_p = \frac{x_C x_D^2}{x_A x_B} = \frac{0,116 \cdot 0,675^2}{0,178 \cdot 0,0309} = 9,609$$

### Úloha 3.10.10

10.1 Pri izomerizácii, t. j. reakcii  $A = B$  majú mólové a hmotnostné zlomky rovnakú hodnotu. Rovnovážna konštantá 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  $\xi$  rozsah reakcie a  $\xi'$  je jeho analógia vyjadrená v gramoch]

$$K = x_B / x_A = n_B / n_A = (n_{0,B} + \xi) / (n_{0,A} - \xi) = (m_{0,B} + \xi') / (m_{0,A} - \xi')$$

$$0,106 = (14 + \xi') / (7,5 - \xi')$$

$$0,106 \cdot (7,5 - \xi') = (14 + \xi')$$

$$0,106 \cdot 7,5 - 0,106 \xi' = 14 + \xi'$$

$$1,106 \xi' = 0,106 \cdot 7,5 - 14 = -13,205$$

$$\xi' = -11,93942 \text{ g}$$

$$x_B = w_B = m_B / (m_A + m_B) = (14 - 11,93942) / (7,5 + 14) = 0,09584$$

$$x_A = 0,90416$$

10.2 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  $p^\circ$ , ktoré majú rovnakú hodnotu 100 kPa)

$$K_p = \frac{4\alpha_A^2 p}{(1-\alpha_A)(1+\alpha_A)p^\circ} = \frac{4 \cdot 0,24^2}{0,76 \cdot 1,24} = 0,2445$$

Niektorí riešitelia by mohli zvoliť aj iný postup výpočtu – cez mólové zlomky a látkové množstvá. V rovnovážnej konštantke nahradíme preto parciálne tlaky mólovými zlomkami ( $p_i = x_i p$ )

$$K_p = \frac{p_B^2}{p_A p^\circ} = \frac{x_B^2 p^2}{x_A p^\circ} \quad (\text{tlaky môžeme ďalej vynechať, keďže } p = p^\circ)$$

a mólové zlomky si vyjadríme z látkových množstiev a stupňa premeny

$$n_A = n_{0,A} - \Delta n_A = n_{0,A} (1 - \alpha_A)$$

$$n_B = n_{0,B} + \Delta n_B = n_{0,B} - 2 \Delta n_A = 0 + 2 \alpha_A n_{0,A} = 2 \alpha_A n_{0,A}$$

$$n = n_A + n_B = n_{0,A} (1 + \alpha_A)$$

$$x_A = n_A / n = (1 - \alpha_A) / (1 + \alpha_A) \quad x_B = 2 \alpha_A / (1 + \alpha_A)$$

$$K_p = \frac{x_B^2}{x_A} = \frac{4\alpha_A^2(1 + \alpha_A)}{(1 + \alpha_A)^2(1 - \alpha_A)} = \frac{4\alpha_A^2}{(1 + \alpha_A)(1 - \alpha_A)} = \frac{4\alpha_A^2}{1 - \alpha_A^2}$$

$$K_p = \frac{4\alpha_A^2}{1 - \alpha_A^2} = \frac{4 \cdot 0,24^2}{1 - 0,24^2} = 0,2445$$

10.3 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  $\text{CO}_2$  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 3.10.11

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 3.10.12

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

$$p_A = p_{0A} (1 - \alpha_A) = 0,8 p_{0A}, \quad p_B = p_C = \alpha_A p_{0A} = 0,2 p_{0A} \quad \text{a}$$

$$K_p = p_B p_C / (p_A p^\circ) = 0,2 p_{0A} \cdot 0,2 p_{0A} / (0,8 p_{0A} p^\circ) = 0,05 p_{0A} / p^\circ$$

Počítačový 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:  $c_i = p_i / (RT)$ .

$$K_c = c_B c_C / (c_A c^\circ) = p_B p_C / (p_A c^\circ RT) = K_p p^\circ / (c^\circ RT) = \\ = 0,0417 \cdot 101325 / (1,8,3145 \cdot 298,15) = 1,7044$$

Pre tlak 202650 Pa máme teraz vypočítať rovnovážny stupeň premeny.

Do vzťahu pre rovnovážnu konštantu dosadíme rovnovážne tlaky reakčných zložiek vyjadrené pomocou  $\alpha_A$  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 3.10.13**

Pre reakciu  $A = B + C$  má rovnovážna konštanta 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

$$K_p = p \alpha_A^2 / [(1 - \alpha_A^2) p^\circ] = 1.10^6 \cdot \alpha_A^2 / [(1 - \alpha_A^2) \cdot 1.10^5] = 1,78$$

Z tejto rovnice dostaneme  $\alpha_A = 0,389$

**Úloha 3.10.14**

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  $\xi$  dostaneme z poslednej rovnice

$$\xi = n - n_{0A} = (3,7125 - 3,0480) \cdot 10^{-3} = 6,6463 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_A = 3,0480 \cdot 10^{-3} - 6,6463 \cdot 10^{-4} = 2,3833 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_B = 2,6,6463 \cdot 10^{-4} = 1,3293 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

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  $K_x$

$$\Delta_r G^\circ(1000 \text{ }^\circ\text{C}, p^\circ = 101325 \text{ Pa}) = -RT \ln K_p = -8,3145 \cdot 1273,15 \cdot \ln 0,155 = 19,741 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Úloha 3.10.15

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 3.10.16

Rovnovážnu konštantu, ktorá má pre reakciu  $A_2(g) + B_2(g) = 2 AB(g)$  tvar

$K = p_{AB}^2 / (p_A p_B)$ , 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

$$\alpha_i = (p_{0i} - p_i)/p_{0i} = \alpha \quad \text{a rovnovážne parciálne tlaky reakčných zložiek budú}$$

$$p_A = p_B = p_0 (1 - \alpha) / 2$$

Tlak produktu AB si tiež vyjadríme pomocou stupňa premeny  $\alpha$

$$\Delta p_{AB} = p_{AB} = 2 \alpha p_{0A} = \alpha p_0 \quad (\text{pretože } \Delta p_{AB} = -2 \Delta p_A \text{ a } p_{0AB} = 0)$$

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  $\alpha_2 = 1/2$

Pomer  $\alpha_2/\alpha_1 = (1/2)/(1/3) = 3/2 = 1,5$

### Úloha 3.10.17

Reakciu acetylénu s benzénom na styrén opisuje rovnica  $A + B = S$

Jej rovnovážna konštanta 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  $0 < \alpha_A < 1$ )

$$K_p = \frac{2\alpha_A p^\circ (2 - \alpha_A)}{(1 - \alpha_A)^2 2p} = \frac{\alpha_A (2 - \alpha_A)}{(1 - \alpha_A)^2}$$

$$(K_p + 1) \alpha_A^2 - 2(K_p + 1) \alpha_A + K_p = 0$$

$$5,457 \alpha_A^2 - 10,914 \alpha_A + 4,457 = 0$$

$$\alpha_A = 0,571922$$

Zloženie rovnovážnej zmesi si vyjadríme mólovými zlomkami

$$x_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_0(1 - \alpha_A)/2}{p_0(1 - \alpha_A/2)} = \frac{(1 - \alpha_A)}{(2 - \alpha_A)} = \frac{1 - 0,571922}{2 - 0,571922} = 0,2998 = x_B$$

$$x_S = \frac{p_S}{p} = \frac{p_0 \alpha_A / 2}{p_0(1 - \alpha_A/2)} = \frac{\alpha_A}{(2 - \alpha_A)} = \frac{0,571922}{2 - 0,571922} = 0,4004$$

(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  $\alpha_B$

$$p_B = p_{0B} (1 - \alpha_B)$$

$$p_A = p_{0A} (1 - \alpha_A) = 2p_{0B} (1 - \alpha_B/2) = p_{0B} (2 - \alpha_B) \quad \text{pretože}$$

$$\alpha_A = \frac{-\Delta p_A}{p_{0A}} = \frac{-\Delta p_B}{2p_{0B}} = \alpha_B / 2$$

$$p_S = \Delta p_S = -\Delta p_B = p_{0B} \alpha_B$$

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 počiatkový 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  $0 < \alpha_A < 1$ )

$$K_p = \frac{\alpha_B (3 - \alpha_B) p^\circ}{(1 - \alpha_B) (2 - \alpha_B) p} = \frac{\alpha_B (3 - \alpha_B)}{(1 - \alpha_B) (2 - \alpha_B)} = \frac{3\alpha_B - \alpha_B^2}{2 - 3\alpha_B + \alpha_B^2}$$

$$(K_p + 1) \alpha_B^2 - 3(K_p + 1) \alpha_B + 2K_p = 0$$

$$5,457 \alpha_B^2 - 16,371 \alpha_B + 8,914 = 0$$

$$\alpha_B = 0,7148$$



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 3.10.18

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 3.10.19

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 3.10.20

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 3.10.21

V banke prebiehala reakcia  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2 \text{HI}(\text{g})$

21.1 0,24 mol HI vzniklo z 0,12 mol  $\text{I}_2$ .

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

$$c = n / V = 0,18 / 4 = 0,045 \text{ mol dm}^{-3}$$

21.2 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

$$n_{I_2} = 0,20 - x = 0,20 - 0,12614 = 0,07386 \text{ mol}$$

a jeho koncentrácia je

$$c_{I_2} = 0,07386 / 4 = 0,018465 \text{ mol dm}^{-3}$$

Vodíka je v sústave o 0,02 mol menej, koncentrácia  $H_2$  je

$$c_{H_2} = 0,05386 / 4 = 0,013465 \text{ mol dm}^{-3}$$

### Úloha 3.10.22

Pre reakciu  $SO_2Cl_2(g) = SO_2(g) + Cl_2(g)$  t. j.  $A = B + C$  má rovnovážna konštanta tvar

$$K_p = p_B p_C / (p_A p^\circ)$$

Vzhľadom na zadanie si ju vyjadríme pomocou stupňa premeny  $\alpha_A$  a celkového tlaku  $p$ . Parciálne tlaky si vyjadríme cez stupeň premeny  $\alpha_A = (p_{0A} - p_A) / p_{0A}$

$$p_A = p_{0A} (1 - \alpha_A), \quad p_B = p_C = \alpha_A p_{0A} \quad (\text{keďže } p_{0B} = p_{0C} = 0)$$

a počiatkový tlak cez celkový tlak

$$p = p_A + p_B + p_C = p_{0A} (1 + \alpha_A), \quad \text{odkiaľ } p_{0A} = p / (1 + \alpha_A)$$

Rovnovážnu konštantu  $K_p$  potom dostaneme v tvare

$$K_p = p_B p_C / (p_A p^\circ) = p_{0A} \alpha_A^2 / [(1 - \alpha_A) p^\circ] = p \alpha_A^2 / [(1 - \alpha_A^2) p^\circ]$$

$$K_p = 100 \cdot 0,2^2 / [(1 - 0,2^2) 100] = 0,041667$$

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  $K_x = K_p = 0,041667$

Počiatkový tlak  $SO_2Cl_2$  bol

$$p_{0A} = p / (1 + \alpha_A) = 100 / 1,2 = 83,333 \text{ kPa}$$

Ak bol počiatkový 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 3.10.23

23.1 Pre takúto reakciu ( $A + B = P + R$ , pre ktorú  $\sum \nu_i = 0$ ) rovnovážna konštantu nezávisí od tlaku

$$K_p = \frac{p_P p_R}{p_A p_B} = \frac{x_P x_R}{x_A x_B} = K_x \quad \text{Takže odpoveď je 0 \%}$$

23.2 Máme reakciu  $A + B = 2 P$ , (pre ktorú  $\sum \nu_i = 0$ )

Rovnovážna konštantu 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 ( $-0,0022234 \text{ mol}$ ) 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 3.10.24

Pre reakciu  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2 \text{HI}(\text{g})$  máme iba jednu hodnotu rovnovážnej konštanty (keďže  $\Sigma \nu_i = 0$ ,  $K_p = K_c = K_x$ ). 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 3.10.25

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

$$\alpha_A = -\Delta p_A / p_{0A} . \text{ Dostaneme}$$

$$p_A = p_{0A} (1 - \alpha_A) \quad p_B = p_C = p_{0A} \alpha_A$$

Celkový tlak v rovnovážnej zmesi bude  $p = \Sigma p_i = p_{0A} (1 + \alpha_A)$

$$K_p = p_{0A} \alpha_A^2 / ((1 - \alpha_A) p^\circ) ; \quad \text{pričom podľa zadania} \quad p_{0A} = p_0 = p^\circ .$$

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  $p = p_0 (1 + \alpha_A) = 101\,325 \cdot 1,732 = 175\,494,9 \text{ Pa}$

Rovnovážna konštantka  $K_x = x_B x_C / x_A = 0,42265^2 / 0,1547 = 1,15473$

alebo  $K_x = (p^\circ / p) K_p = (101325 / 175494,9) \cdot 2 = 1,15473$

### Úloha 3.10.26

Rovnovážna konštantka 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  $\text{CO}_2$  je

$$p(\text{CO}_2) = p - p(\text{CO}) = 50 - 45,84 = 4,16 \text{ kPa}$$

$$K_p = p^2(\text{CO}) / (p(\text{CO}_2)p^\circ) = 45,84^2 / (4,16 \cdot 101,325) = 4,985$$

$$K_x = x^2(\text{CO}) / x(\text{CO}_2) = p^2(\text{CO}) / (p(\text{CO}_2)p) = (p^\circ / p) K_p = (101,325 / 50) \cdot 4,985 = 10,102$$

### Úloha 3.10.27

a) Hodnotu rovnovážnej konštanty  $K_p$  reakcie  $\text{CO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$  pre  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  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

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R T \ln (\Pi a_i^{v_i}) = -R T (\ln K_p - \ln (\Pi a_i^{v_i}))$$

Po dosadení stechiometrických koeficientov

$$\Delta_r G = -RT (\ln K_p - \ln [(p^\circ)^{1/2} p(\text{CO}_2)/(p(\text{CO}) p(\text{O}_2)^{1/2})])$$

Keď za parciálne tlaky dosadíme  $p_i = x_i p$ , dostaneme

$$\Delta_r G = -RT (\ln K_p - \ln [(p^\circ)^{1/2} x(\text{CO}_2)/(x(\text{CO}) x(\text{O}_2)^{1/2} (p)^{1/2})])$$

Keď sa celkový tlak sa rovná štandardnému tlaku,  $p^\circ = p$

$$\Delta_r G = -RT (\ln K_p - \ln [x(\text{CO}_2)/(x(\text{CO}) x(\text{O}_2)^{1/2})])$$

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  $\text{CO}_2$  (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

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= -RT (\ln K_p - \ln [(p^\circ)^{1/2} x(\text{CO}_2)/(x(\text{CO}) x(\text{O}_2)^{1/2} (p)^{1/2})]) = \\ &= -8,3145 \cdot 1273,15 \cdot (15,499 - \ln [x(\text{CO}_2)/(x(\text{CO}) x(\text{O}_2)^{1/2})] - \ln [(p^\circ)^{1/2}/(p)^{1/2}]) = \\ &= -8,3145 \cdot 1273,15 \cdot [15,499 - 7,69227 - \frac{1}{2} \ln[101325/1013,25]] = \\ &= -8,3145 \cdot 1273,15 \cdot [15,499 - 7,69227 - 2,302585] = \\ &= -8,3145 \cdot 1273,15 \cdot 5,504145 = -58\,264,7 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

ale reakcia aj pri stonásobne zníženom tlaku pobeží pri danom zložení ešte doprava – t. j. aj v takejto zmesi sa ešte dospaľúva  $\text{CO}$ .

- d) Ide o exotermickú reakciu, poklesom teploty sa preto jej rovnovážna konštantka zväčší.

### Úloha 3.10.28

- 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

$A + B = P + R$  (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 konštantu 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

$$0,6 \xi^2 - 4,8 \xi + 3,2 = 0$$

$$\xi = 0,7340 \text{ mol} \quad (\xi \neq 7,2660 \text{ mol z dôvodu uvedeného vyššie})$$

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  $\text{CO}_2$  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 3.10.29

a) Pre reakciu  $N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g)$  dostaneme

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ_i = 2 \cdot (-46,1) = -92,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G^\circ_i = 2 \cdot (-16,45) = -32,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

$$Q = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} a_{H_2}^3} = \frac{(p^\circ)^2 p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = \frac{(p^\circ)^2 x_{NH_3}^2}{(p^\circ)^2 x_{N_2} x_{H_2}^3} = \left( \frac{101325}{1000000} \right)^2 \frac{0,92^2}{0,02 \cdot 0,06^3} = 2011,5236 < K$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln (\prod a_i^{\nu_i}) = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = RT (-\ln K_p + \ln Q) = RT \ln (Q/K) = 8,3145 \cdot 298,15 \cdot \ln (2011,5236/580500) = -14,043,35 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$$

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 3.10.30

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

$$K_x = \frac{n_C^2 n_B}{n_A^3 n_B} = \frac{8^2 2^2}{3^3 3} = 3,16$$

Keďže v reakcii je menšie látkové množstvo produktov než reaktantov ( $\sum v_i < 0$ ), zvýšenie tlaku posúva rovnovážne zloženie doprava – v prospech tvorby produktu C.

### Úloha 3.10.31

Pre reakciu  $2 A = 2 B + C$  v rovnováhe bol stupeň premeny zložky A  $\alpha_A = 0,48$

Rovnovážne látkové množstvá produktov vypočítame pomocou vzťahu pre rozsah reakcie

$$\xi = \Delta n_A / \nu_A = -\alpha_A \cdot n_{0A} / \nu_A = \Delta n_B / \nu_B = \Delta n_C / \nu_C = -0,48 \cdot 1 / (-2) = n_B / 2 = n_C / 1 = 0,24 \text{ mol}$$

(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

$$n = \sum n_i = 1,49 \text{ mol}$$

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  $K_x$

$$K_p = (p^o)^{-\sum v_i} \prod p_i^{v_i} = \left(\frac{p}{p^o}\right)^{\sum v_i} \prod \left(\frac{p_i}{p}\right)^{v_i} = \left(\frac{p}{p^o}\right)^{\sum v_i} \prod (x_i)^{v_i} = \left(\frac{p}{p^o}\right)^{\sum v_i} K_x$$

$$K_p = \left(\frac{p}{p^o}\right)^1 K_x = \frac{293,8}{101,325} 0,13725 = 0,397957$$

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  $K_x$ ).

$$K_p = (p^o)^{-\sum v_i} \prod p_i^{v_i} = \left(\frac{p}{p^o}\right)^{\sum v_i} \prod (x_i)^{v_i} = \left(\frac{p}{p^o}\right)^{\sum v_i} \prod \left(\frac{n_i}{n}\right)^{v_i} = \left(\frac{p}{p^o n}\right)^{\sum v_i} \prod (n_i)^{v_i}$$

Pre reakciu  $2 A = 2 B + C$  dostaneme

$$K_p = \frac{p n_B^2 n_C}{p^o n_A^2 n}$$

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  $n_{0B} = n_{0C} = 0$ )

$$n_A = n_{0A} - 2 \xi = 1 - 0,60 = 0,40 \text{ mol}, \quad n_B = 2 \xi = 0,60 \text{ mol}, \quad n_C = \xi = 0,30 \text{ mol}$$

$$n_{\text{inert}} = 0,25 \text{ mol} \quad n = \sum n_i = 1,55 \text{ mol}$$

Z rovnovážnej konštanty teraz vypočítame tlak

$$p = \frac{K_p p^{\circ} n_A^2 n}{n_B^2 n_C} = \frac{0,397957 \cdot 101325 \cdot 0,4^2 \cdot 1,55}{0,6^2 \cdot 0,3} = 92593,5 \text{ Pa}$$

**Úloha 3.10.32**

Pre zložky reakcie  $\text{O}_3(\text{g}) + \text{OH}(\text{g}) = 2 \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$  (prebiehajúcej v stavovo ideálnej plynnej fáze) poznáme nasledujúce hodnoty:

Látka	$\Delta_f H^{\circ}_{298} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G^{\circ}_{298} / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^{\circ}_{298} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{O}_3(\text{g})$	142,7	163,2	238,930
$\text{OH}(\text{g})$	39,0	34,23	183,745
$\text{O}_2(\text{g})$	0	0	205,138
$\text{H}(\text{g})$	218,0	203,25	114,713

a) Z nich vypočítame požadované reakčné veličiny

$$\Delta_r H^{\circ} = \sum \nu_i \Delta_f H^{\circ}_i = 218,0 - 142,7 - 39,0 = 36,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^{\circ} = \sum \nu_i \Delta_f G^{\circ}_i = 203,25 - 163,2 - 34,23 = 5,82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^{\circ} = \sum \nu_i S^{\circ}_i = 114,713 + 2 \cdot 205,138 - 238,93 - 183,745 = 102,314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^{\circ} = \Delta_r H^{\circ} - T \Delta_r S^{\circ}, \text{ odkiaľ môžeme alternatívne vypočítať } \Delta_r S^{\circ}:$$

$$\Delta_r S^{\circ} = (\Delta_r H^{\circ} - \Delta_r G^{\circ}) / T = (36300 - 5820) / 298 = 102,282 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

b) Rovnovážnu konštantu  $K_p$  vypočítame z hodnoty štandardnej reakčnej Gibbsovej energie

$$\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K_p, \quad \text{odkiaľ}$$

$$\ln K_p = -\Delta_r G^{\circ} / (RT) = -5820 / (8,3145 \cdot 298,15) = -2,347751$$

$$K_p (1273 \text{ K}) = 0,095584$$

Zvýšenie tlaku posunie rovnovážne zloženie smerom doľava. Ukázať sa to dá pomocou rovnovážnej konštanty

$$K_p = (p^{\circ})^{-\sum \nu_i} \prod p_i^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^{\circ}}\right)^{\sum \nu_i} \prod \left(\frac{p_i}{p}\right)^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^{\circ}}\right)^{\sum \nu_i} \prod (x_i)^{\nu_i}$$

Pre reakciu  $\text{A} + \text{B} = 2 \text{P} + \text{R}$   $\sum \nu_i = 1$  a dostaneme

$$K_p = \frac{p x_P^2 x_R}{p^{\circ} x_A x_B}$$

$K_p$  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)

$$Q = \frac{p x_P^2 x_R}{p^{\circ} x_A x_B} = \frac{101325 \cdot 0,4^2 \cdot 0,05}{101325 \cdot 0,5 \cdot 0,05} = 0,320 > 0,0956 = K_p$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R T \ln (\prod a_i^{v_i}) = \Delta_r G^\circ + R T \ln Q = R T (-\ln K_p + \ln Q) = R T \ln (Q/K) = 8,3145 \cdot 298,15 \cdot \ln (0,32/0,095584) = 2995,376 \text{ J mol}^{-1} > 0$$

V sústave s týmto zložením prebieha reakcia v smere sprava doľava.

### Úloha 3.10.33

Štandardné reakčné veličiny pre reakciu  $\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  pre teplotu 25 °C vypočítame ako stechiometrický súčet príslušných štandardných tvorných (resp. molárnych) veličín

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum v_i \Delta_f H^\circ_i = \Delta_f H^\circ (\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = 9,06 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \sum v_i \Delta_f G^\circ_i = \Delta_f G^\circ (\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = 97,79 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = \sum v_i S^\circ_i = (-1) \cdot 191,61 + (-2) \cdot 205,14 + 1 \cdot 304,29 = -297,60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{alebo } \Delta_r S^\circ = (\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ) / T = (9060 - 97790) / 298,15 = -297,60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Hodnotu  $K_p$  vypočítame pomocou rovnice reakčnej izotermy  $\Delta_r G^\circ = -R T \ln K_p$ , odkiaľ

$$\ln K_p = -\Delta_r G^\circ / (R T) = -97790 / (8,3145 \cdot 298,15) = -39,4479$$

$$K_p (298 \text{ K}) = 7,379 \cdot 10^{-18}$$

Keďže ide o endotermickú reakciu, v ktorej je menší počet mólov produktov ako reaktantov ( $\sum v_i < 0$ ), zvýšenie teploty aj zvýšenie tlaku posunú rovnovážne zloženie smerom doprava.

### Úloha 3.10.34

Rovnovážnu konštantu pre disociáciu tuhého  $\text{NH}_4\text{HS}$  si vyjadríme pre obe situácie – rozklad z vákua (pri ktorom je disociačný tlak súčtom rovnakých parciálnych tlakov  $\text{NH}_3$  a  $\text{H}_2\text{S}$ ) a disociáciu v prítomnosti amoniaku pri tlaku 25,0 kPa. Vtedy bude aj v rovnováhe parciálny tlak amoniaku o 25 kPa vyšší oproti parciálnemu tlaku sírovodíka. Tuhý  $\text{NH}_4\text{HS}$  predstavuje čistú tuhú látku pri teplote sústavy a pri štandardnom tlaku. Ide teda o látku v štandardnom stave. Jeho aktivita sa preto rovná 1.

$$K_p = \prod a_i^{v_i} = \frac{a_{\text{NH}_3} a_{\text{H}_2\text{S}}}{a_{\text{NH}_4\text{HS}}} = \frac{p_{\text{NH}_3} p_{\text{H}_2\text{S}}}{(p^\circ)^2} = \frac{(p_{\text{dis}}/2)^2}{(p^\circ)^2} = \frac{(66,8/2)^2}{(p^\circ)^2} = \frac{(p_{\text{H}_2\text{S}} + 25) p_{\text{H}_2\text{S}}}{(p^\circ)^2}$$

$$33,4^2 = (p_{\text{H}_2\text{S}} + 25) p_{\text{H}_2\text{S}} = (p_{\text{H}_2\text{S}})^2 + 25 p_{\text{H}_2\text{S}}$$

$$(p_{\text{H}_2\text{S}})^2 + 25 p_{\text{H}_2\text{S}} - 33,4^2 = 0$$

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = 23,16 \text{ kPa} \quad p_{\text{NH}_3} = (p_{\text{H}_2\text{S}} + 25) = 48,16 \text{ kPa}$$

(záporný koreň kvadratickej rovnice nemá fyzikálny zmysel)

### Úloha 3.10.35

Pre disociáciu tuhého  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , t.j. reakciu  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$  jeho aktivita  $a(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) = 1$ . Pri 459 °C rovnovážna konštantá má hodnotu

$$K_p = \prod a_i^{v_i} = \frac{a_{\text{NH}_3} a_{\text{HCl}}}{a_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = \frac{p_{\text{NH}_3} p_{\text{HCl}}}{a_{\text{NH}_4\text{Cl}} (p^\circ)^2} = \frac{(p_{\text{dis}}/2)^2}{(p^\circ)^2} = \frac{(1115000/2)^2}{(100000)^2} = 31,08$$

Štandardná reakčná Gibbsova energia

$$\Delta_r G^\circ = -R T \ln K = -8,3145 \cdot 732,15 \cdot \ln 31,08 = -20920,83 \text{ J mol}^{-1}$$

Štandardnú entropiu disociácie dostaneme zo vzťahu pre štandardnú reakčnú Gibbsovu energiu

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = \frac{161000 + 20920,83}{732,15} = 248,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

### Úloha 3.10.36

Rovnovážnu konštantu vypočítame zo zadanej hodnoty štandardnej reakčnej Gibbsovej energie

$$\Delta_r G^\circ = -R T \ln K$$

$$K = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = e^{-178 / (8,3145 \cdot 1173,15)} = 0,982$$

Rovnovážna konštanta reakcie  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  sa rovná aktivite oxidu uhličitého, a teda jeho parciálnemu tlaku vydelenému štandardným tlakom. Aktivity čistých tuhých látok sa rovnajú jednej, preto sa v rovnovážnej konštante vlastne nevyskytujú

$$K_p = \prod a_i^{v_i} = \frac{a_{\text{CaO}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}} = a_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}$$

Tlak v sústave sa bude rovnať tlaku oxidu uhličitého

$$p_{\text{CO}_2} = p^\circ K_p = 100000 \cdot 0,982 = 98,2 \text{ kPa}$$

### Úloha 3.10.37

Rovnovážna konštanta reakcie  $\text{I}_2(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{IBr}(\text{g})$  pri 25 °C je 0,164. Štandardná reakčná Gibbsova energia má hodnotu

$$\Delta_r G^\circ = -R T \ln K = -8,3145 \cdot 298,15 \cdot \ln 0,164 = 4481,7 \text{ J mol}^{-1}$$

Tlak v rovnovážnej sústave si môžeme vyjadriť ako súčet parciálnych tlakov plynných zložiek. Ak si zavedieme  $\xi$  ako analógiu rozsahu reakcie v pascaloch, budú parciálne tlaky

$$p_{\text{Br}_2} = p_{0,\text{Br}_2} + v_{\text{Br}_2} \xi = p_{0,\text{Br}_2} - \xi$$

$$p_{\text{IBr}} = p_{0,\text{IBr}} + 2 \xi = 2 \xi$$

a celkový tlak

$$p = p_{\text{Br}_2} + p_{\text{IBr}} = p_{0,\text{Br}_2} - \xi + 2 \xi = p_{0,\text{Br}_2} + \xi = 16617,3 \text{ Pa} = 0,166173 \text{ bar}$$

Rovnovážnu konštantu tak dostaneme ako funkciu  $\xi$

$$K_p = \prod a_i^{v_i} = \frac{a_{\text{IBr}}^2}{a_{\text{I}_2} a_{\text{Br}_2}} = \frac{p_{\text{IBr}}^2}{p_{\text{Br}_2} p^\circ} = \frac{(2 \xi)^2}{(p_{0,\text{Br}_2} - \xi) p^\circ} = \frac{4 \xi^2}{(p - 2 \xi) p^\circ} = 0,164$$

Aby sme mohli vypočítať parciálny tlak IBr v rovnováhe, musíme vypočítať  $\xi$ .

Výsledok dostaneme riešením kvadratickej rovnice. Aby sa nám ľahšie počítalo, za štandardný tlak si dosadíme  $p^\circ = 100\,000 \text{ Pa} = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$ .

$$4 \xi^2 - 0,164(p - 2 \xi)p^\circ = 0$$

$$4 \xi^2 + 0,328 \xi p^\circ - 0,164 p p^\circ = 0$$

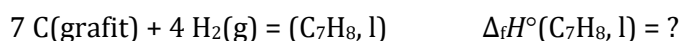
$$4 \xi^2 + 0,328 \xi - 0,164 \cdot 0,166173 = 4 \xi^2 + 0,328 \xi - 0,027252372 = 0$$

$\xi = 0,0511634$  bar (záporný koreň  $-0,13353$  bar nemá fyzikálny zmysel, pretože vo východiskovej sústave boli iba reaktanty)

Parciálny tlak IBr sa rovná  $p_{\text{IBr}} = 2 \xi = 0,102327$  bar = 10 232,7 Pa

### Úloha 3.10.38

38.1 Máme vypočítať  $\Delta_r H^\circ$  kvapalného toluénu, t. j. štandardnú entalpiu reakcie



Zo zadania poznáme nasledujúce štandardné reakčné entalpie pre teplotu 25 °C

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{l}) = -3910,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{l}) = +38,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Prvé tri hodnoty sú vlastne spaľovacie entalpie všetkých látok v rovnici, ktorej štandardnú reakčnú entalpiu máme vypočítať. Na výpočet teda môžeme použiť vzťah

$$\Delta_r H^\circ = - \sum_i (v_i \Delta_c H_i^\circ) = 7 \cdot (-393,5) + 4 \cdot (-285,8) - (-3910,2) = 12,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

38.2 Poznáme štandardnú výparnú entalpiu aj štandardnú výparnú entropiu toluénu.  $\Delta_{\text{vap}} G^\circ$  pre toluén pri 298 K teda dostaneme zo vzťahu

$$\Delta_{\text{vap}} G^\circ = \Delta_{\text{vap}} H^\circ - T \Delta_{\text{vap}} S^\circ = 38000 - 298,15 \cdot 99,0 = 8483 \text{ J mol}^{-1} = 8,48 \text{ kJ mol}^{-1}$$

38.3 Pri teplote 25°C je toluén kvapalný. Naznačuje to

$\Delta_{\text{vap}} G^\circ = 8,48 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$  t. j. kladná hodnota jeho štandardnej výparnej Gibbsovej energie a cez vzťah  $\Delta_r G^\circ = -R T \ln K$

veľmi malá hodnota rovnovážnej konštanty „reakcie“  $\text{C}_7\text{H}_8(\text{l}) = \text{C}_7\text{H}_8(\text{g})$ .

$$K = e^{-\Delta_r G^\circ / R T} = e^{-8483 / (8,3145 \cdot 298,15)} = 0,03265$$

Rovnovážna konštantka tohto deja sa rovná

$$K_p = \prod a_i^{v_i} = \frac{a(\text{g})}{a(\text{l})} = \frac{p}{p^\circ}$$

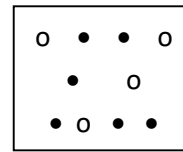
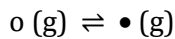
[aktivita čistej kvapaliny  $a(\text{l}) = 1$ ]

38.4 Rovnovážna konštantka vyparovania má pri teplote varu hodnotu  $K = p/p^\circ = 1$  (pretože pri teplote varu sa tlak nasýtenej pary rovná atmosférickému tlaku a ten si zvolíme za štandardný tlak). Pri teplote varu je potom  $\Delta_{\text{vap}} G^\circ = -R T \ln K = 0$  a normálnu teplotu varu toluénu dostaneme zo vzťahu

$$T_b = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{\Delta_{\text{vap}} S^\circ} = \frac{38000}{99} = 383,84 \text{ K}$$

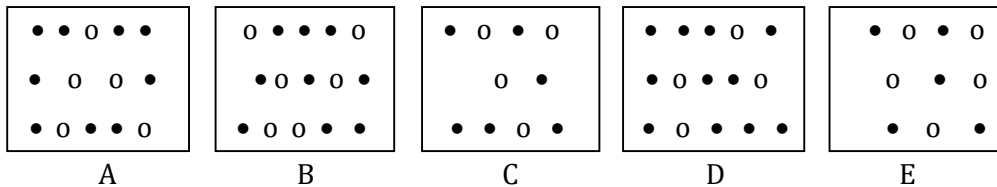
## Úloha 3.10.39

Obrázok 1 ukazuje rozloženie častíc v rovnováhe, ktorá nastala pri exotermickej reakcii (v smere zľava doprava)



Obr. 1

Novú situáciu rovnováhy znázorňuje niektorý z nasledovných obrázkov



Rovnovážnu sústavu charakterizuje hodnota rovnovážnej konštanty. Keďže ide o reakciu, kde  $\sum \nu_i = 0$ , hodnota rovnovážnej konštanty nezávisí od voľby štandardného stavu a môžeme si ju vyjadriť aj ako podiel množstva častíc produktu (•) a množstva častíc reaktanta (o). Pre jednotlivé sústavy máme:

$$\text{Obr. 1} \quad 6 \bullet / 4 o$$

$$A \quad 9 \bullet / 5 o \quad | \quad B \quad 9 \bullet / 6 o \quad | \quad C \quad 6 \bullet / 4 o \quad | \quad D \quad 11 \bullet / 4 o \quad | \quad E \quad 5 \bullet / 5 o$$

Pre reakciu  $o(g) \rightleftharpoons \bullet(g)$  je v stave opísanom obrázkom 1  $K = 1,5$ .

Správne odpovede na otázky sú      1. B      2. E      3. C

Zdôvodnenie:

1. Ak by sme do sústavy pridali niekoľko častíc produktu (•), časť z nich by sa musela premeniť na reaktant (o). V danom objeme by teda bolo viac častíc, pričom pomer počtu častíc produktov a počtu častíc reaktantov sa musí zachovať. Toto spĺňa len sústava **B**, pre ktorú je  $K = 9 / 6 = 1,5$ .

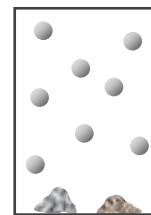
(V sústave C je síce tiež  $K = 1,5$ , tu ale nepribudli žiadne častice.)

2. Ak sme v pôvodnej rovnovážnej sústave zvýšili teplotu, v novej rovnovážnej sústave bude menej produktov, keďže reakcia v smere zľava doprava je exotermická. Hodnota rovnovážnej konštanty sa pritom zmenší. Tomuto zodpovedá len obrázok **E**.
3. Ak v pôvodnej rovnovážnej sústave zvýšime tlak pridaním inertného plynu, zloženie rovnovážnej sústavy sa nezmení, pretože pri izomerizácii A na B sa nemení počet častíc v sústave (ako sme už uviedli,  $\sum \nu_i = 0$ ), a teda sa nemení ani tlak. Tomu zodpovedá obrázok **C**.

### Úloha 3.10.40

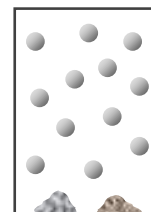
Obrázok znázorňuje rovnovážnu zmes tuhého BaCO<sub>3</sub>, tuhého BaO a plynného CO<sub>2</sub>, ktorá vznikla endotermickým rozkladom BaCO<sub>3</sub>. Rovnovážna konštanta tejto reakcie závisí len od tlaku CO<sub>2</sub>:

$$K_p = \prod a_i^{v_i} = \frac{a_{\text{BaO}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}} = a_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}$$



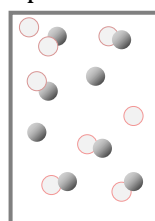
a) Ak do sústavy pridáme CO<sub>2</sub>, musí zreagovať s BaO, lebo rovnovážny tlak musí zostať rovnaký (jeho hodnota závisí len od teploty). Obrázok znázorňujúci rovnovážnu sústavu po pridaní ďalších štyroch molekúl CO<sub>2</sub> bude teda rovnaký ako pred pridaním CO<sub>2</sub>.

b) Zvýšenie teploty bude podporovať rozklad BaCO<sub>3</sub>. Rovnovážna konštanta bude mať vyššiu hodnotu a v sústave bude viac plynného CO<sub>2</sub>.

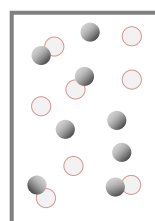


### Úloha 3.10.41

Nasledujúce obrázky znázorňujú zloženie rovnovážnej sústavy, v ktorej prebehla reakcia A + B = AB, resp. ○ + ● = ○● pri 300 K a pri 400 K.



T = 300 K



T = 400 K

(V smere zľava doprava) ide o exotermickú reakciu, pretože pri vyššej teplote bude v sústave viac reaktantov. Jej rovnovážna konštanta má pri vyššej teplote nižšiu hodnotu. Môžeme si to ukázať na rovnovážnych konštantách

$$K_c = \prod a_i^{v_i} = \frac{a_{\text{AB}}}{a_{\text{A}} a_{\text{B}}} = \frac{N_{\text{AB}} V c^\circ}{N_{\text{A}} N_{\text{B}}} \quad \text{alebo}$$

$$K_x = \prod x_i^{v_i} = \frac{x_{\text{AB}}}{x_{\text{A}} x_{\text{B}}} = \frac{N_{\text{AB}} N}{N_{\text{A}} N_{\text{B}}}$$

(Pre výpočet  $K_c$  si zvolíme štandardnú koncentráciu 1 častica cm<sup>-3</sup> a objem 1 cm<sup>3</sup>.)

$$K_c(300) = 6 / (2 \cdot 2) = 1,5$$

$$K_c(400) = 4 / (4 \cdot 4) = 0,25$$

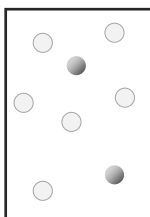
$$K_x(300) = 6 \cdot 10 / (2 \cdot 2) = 15$$

$$K_x(400) = 4 \cdot 12 / (4 \cdot 4) = 3$$

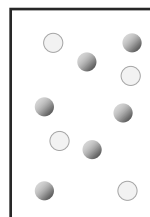


**Úloha 3.10.42**

Nasledujúce obrázky znázorňujú počiatočný a rovnovážny stav pre exotermický rozklad plyných molekúl A (○) za vzniku plyných molekúl B (●)



Počiatočný stav



Rovnovážny stav

- a) Rovnica reakcie, ktorá v sústave prebieha  $A(g) \rightleftharpoons 2 B(g)$
- b) (1) Zvýšenie teploty      Počet molekúl A v rovnovážnej sústave bude rásť.  
 (2) Zmenšenie objemu      Počet molekúl A v rovnovážnej sústave bude rásť.  
 (3) Pridanie katalyzátora.      Počet molekúl A v rovnovážnej sústave zostane rovnaký.

**Úloha 3.10.43**

- a) Pri štúdiu rovnováhy v sústavách, v ktorých prebieha chemická reakcia, vždy vychádzame z rovnice opisujúcej danú reakciu  $\nu_A A + \nu_B B = \nu_P P + \nu_R R$

Všeobecný tvar vzťahu pre rovnovážnu konštantu je

$$K = \prod a_i^{\nu_i}$$

Ak máme všetky reaktanty plyné (a predpokladáme, že sa správajú ideálne), aktivita každej plynnej zložky je daná podielom jej tlaku a zvoleného štandardného tlaku  $p^\circ$  (ktorý si pre všetky plyné zložky volíme rovnaký). Rovnovážnu konštantu potom dostaneme ako stechiometrický súčin parciálnych tlakov

$$K_p = (p^\circ)^{-\sum \nu_i} \prod p_i^{\nu_i}$$

Disociáciu  $N_2O_4$  opíšeme rovnicou  $A(g) = 2 B(g)$

Pre túto rovnicu je  $\sum \nu_i = 1$  a jej rovnovážna konštantá má preto tvar

$$K_p = \frac{p_B^2}{p_A p^\circ}$$

Tlak v sústave je súčtom tlakov oboch reakčných zložiek a môžeme si ho vyjadriť ako funkciu stupňa premeny zložky A  $\alpha_A$  alebo rozsahu reakcie  $\xi$  (vyjadreného cez parciálne tlaky)

$$\alpha_A = -\frac{\Delta p_A}{p_{0,A}} = \frac{p_{0,A} - p_A}{p_{0,A}}$$

$$\xi = \frac{\Delta p_i}{\nu_i} = \frac{p_i - p_{0,i}}{\nu_i}$$

Z definície stupňa premeny dostaneme (na začiatku je v sústave len zložka A, takže  $p_{0A} = p_0$  a  $p_{0B} = 0$ ):

$$p_A = p_0(1 - \alpha_A) \quad \frac{\Delta p_B}{2} = \frac{p_B}{2} = \frac{\Delta p_A}{-1} = p_0 \alpha_A \quad \text{a teda} \quad p_B = 2p_0 \alpha_A$$

Tlak sa v rovnovážnej sústave ustáli na

$$p = p_A + p_B = p_0 (1 + \alpha_A)$$

Po dosadení parciálnych tlakov (a zo zadania  $p_0 = p^\circ = 101325 \text{ Pa}$ ) dostaneme  $K_p$  ako funkciu stupňa premeny zložky A, ktorý odtiaľ vypočítame z riešenia kvadratickej rovnice (platí len riešenie pre  $0 < \alpha_A < 1$ ).

$$K_p = \frac{p_B^2}{p_A p^\circ} = \frac{(2\alpha_A p_0)^2}{p_0(1 - \alpha_A)p^\circ} = \frac{4(\alpha_A)^2 p_0}{(1 - \alpha_A)p^\circ} = \frac{4(\alpha_A)^2}{(1 - \alpha_A)} = 0,113$$

$$4\alpha_A^2 + K_p \alpha_A - K_p = 0$$

$$4\alpha_A^2 + 0,113 \alpha_A - 0,113 = 0$$

$$\alpha_A = 0,154545$$

Tlak v rovnovážnej sústave teda bude

$$p = p_0 (1 + \alpha_A) = 101325 \cdot (1 + 0,154545) = 116\,984 \text{ Pa} \doteq \underline{116,98 \text{ kPa}}$$

Ak na výpočet rovnovážneho tlaku použijeme „tlakový“ rozsah reakcie:

$$\xi = \frac{p_A - p_0}{-1} = \frac{p_B}{2}$$

dostaneme pre parciálne tlaky  $p_A = p_0 - \xi$  a  $p_B = 2\xi$

Tlak sa v rovnovážnej sústave ustáli na

$$p = p_A + p_B = p_0 + \xi$$

Po dosadení parciálnych tlakov (a zo zadania  $p_0 = p^\circ = 101325 \text{ Pa}$ ) dostaneme  $K_p$  ako funkciu rozsahu reakcie, ktorý odtiaľ vypočítame z riešenia kvadratickej rovnice (platí riešenie pre  $\xi > 0$ ).

$$K_p = \frac{p_B^2}{p_A p^\circ} = \frac{(2\xi)^2}{(p_0 - \xi)p^\circ} = \frac{4\xi^2}{(p_0 - \xi)p^\circ} = 0,113$$

$$4\xi^2 - K_p (p_0 - \xi) p^\circ = 0$$

$$4\xi^2 + K_p \xi p^\circ - K_p p_0 p^\circ = 0$$

$$4\xi^2 + 0,113 \cdot 101325 \xi - 0,113 \cdot 101325^2 = 0$$

$$\xi^2 + 2862,43125 \xi - 290035846,4 = 0$$

$$\xi = 15\,659,2561 \text{ Pa}$$

Tlak v rovnovážnej sústave teda bude

$$p = p_0 + \xi = 101325 + 15659,26 = 116\,984,26 \text{ Pa} \doteq \underline{116,984 \text{ kPa}}$$

- b) Stupeň premeny  $N_2O_4$   $\alpha_A$  vypočítame riešením vzťahu pre rovnovážnu konštantu (aj teraz podľa zadania platí, že  $p_0 = p^\circ$ )

$$K_p = \frac{p_B^2}{p_A p^\circ} = \frac{(2\alpha_A p_0)^2}{p_0(1-\alpha_A)p^\circ} = \frac{4(\alpha_A)^2 p_0}{(1-\alpha_A)p^\circ} = \frac{4(\alpha_A)^2}{(1-\alpha_A)}$$

$$K_p = \frac{4(\alpha_A)^2}{(1-\alpha_A)} = 11,02$$

$$4\alpha_A^2 + K_p \alpha_A - K_p = 0$$

$$4\alpha_A^2 + 11,02 \alpha_A - 11,02 = 0$$

$$\alpha_A = 0,779467 \doteq 0,7795$$

- c) Teplotnú závislosť rovnovážnej konštanty chemickej reakcie opisuje van't Hoffova rovnica reakčnej izobary

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Poznáme hodnoty rovnovážnej konštanty disociácie  $N_2O_4$  pri dvoch teplotách, čo nám umožní vypočítať hodnotu štandardnej reakčnej entalpie:

$$\Delta_r H^\circ = -\frac{R \ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)}}{\left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = -\frac{8,3145 \ln \frac{11,02}{0,1113}}{\frac{1}{373,15} - \frac{1}{298,15}} = 56489,29 \text{ J mol}^{-1} \cong 56,49 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- d) Zmenšiť stupeň premeny (disociácie)  $N_2O_4$  sa dá zvýšením tlaku v rovnovážnej sústave. Pre výpočet rovnovážneho tlaku do vzťahu pre rovnovážnu konštantu, ktorý sme si odvodili, dosadíme vzťah pre počiatkový tlak  $p_0 = p / (1 + \alpha_A)$ . Dostaneme tak vzťah, z ktorého môžeme vypočítať celkový tlak v rovnovážnej sústave, ktorý umožní udržať stupeň premeny  $N_2O_4$  aj pri teplote  $100^\circ\text{C}$  na hodnote  $0,154545$

$$K_p = \frac{4(\alpha_A)^2 p}{(1-\alpha_A)(1+\alpha_A)p^\circ} = \frac{4\alpha_A^2 p}{(1-\alpha_A^2)p^\circ}$$

$$p = \frac{K_p(1-\alpha_A^2)p^\circ}{4\alpha_A^2} = \frac{11,02 \cdot (1-0,154545^2)}{4 \cdot 0,154545^2} \cdot 101325 = 11\,408\,529 \text{ Pa} \doteq 11,41 \text{ MPa}$$

### 3.10.44

44.1 V endotermickej reakcii, v ktorej je  $\sum \nu_i > 0$ , znížime tlak a zvýšime teplotu. Rovnováha sa tým posunie

b) doprava

pretože obe zmeny posúvajú rovnovážne zloženie v smere k produktom.

44.2 Rovnovážna konštantu pri použití štandardnej koncentrácie je daná ako stechiometrický súčin rovnovážnych koncentrácií

$$K_c = (c^\circ)^{-\sum \nu_i} \prod c_i^{\nu_i}$$

Pre reakciu disociácie  $N_2O_4$ , opísanú rovnicou  $N_2O_4(g) = 2 NO_2(g)$  dostaneme

$$K_c = \frac{c_B^2}{c_A c^0}$$

Stechiometrický súčin koncentrácií v ľubovoľnom okamihu priebehu reakcie sa označuje ako reakčný kvocient  $Q_c$ .

$$Q_c = \frac{c_B^2}{c_A c^0}$$

Jeho hodnota v porovnaní s hodnotou rovnovážnej konštanty nám naznačuje smer priebehu reakcie v danom okamihu (s daným zložením):

$$Q_c = \frac{c_B^2}{c_A c^0} = \frac{\frac{n_B^2}{V^2}}{\frac{n_A}{V} c^0} = \frac{\left(\frac{0,25}{4}\right)^2}{\frac{0,25}{4} \cdot 1} = \frac{0,25}{4} = 0,0625 < K_c = 0,36$$

Keďže má reakčný kvocient menšiu hodnotu ako rovnovážna konštantu, reakcia beží v sústave s daným zložením v smere zľava doprava.

### 3.10.45

V zadaní máme rovnicu  $A(g) = 2 B(g)$  ktorá opisuje disociáciu  $N_2O_4$

Pre túto rovnicu je  $\sum \nu_i = 1$  a jej rovnovážna konštantu má preto tvar

$$K_p = \frac{p_B^2}{p_A p^0}$$

Východiskovú sústavu v tejto úlohe tvorí len zložka B, takže  $p_{0B} = p_0$  a  $p_{0A} = 0$ . Stupeň premeny je tu definovaný len pre zložku B

$$\alpha_B = -\frac{\Delta p_B}{p_{0,B}} = \frac{p_{0,B} - p_B}{p_{0,B}} = \frac{p_0 - p_B}{p_0} \quad \text{odkiaľ dostaneme}$$

$$p_B = p_0(1 - \alpha_B) \quad \text{a keďže} \quad \frac{\Delta p_B}{2} = \frac{\Delta p_A}{-1} = -p_A$$

parciálny tlak zložky A (diméru  $N_2O_4$ ) bude

$$p_A = -\frac{\Delta p_B}{2} = \frac{p_0 - p_B}{2} = \frac{\alpha_B p_0}{2}$$

Vzťah pre rovnovážnu konštantu teda dostaneme v tvare

$$K_p = \frac{p_B^2}{p_A p^0} = \frac{2(p_0(1 - \alpha_B))^2}{\alpha_B p_0 p^0} = \frac{2p_0(1 - \alpha_B)^2}{\alpha_B p^0}$$

Keďže počiatočný tlak je rovnaký ako štandardný tlak

$$K_p = \frac{2(1 - \alpha_B)^2}{\alpha_B} = 11,02$$

Stupeň premeny zložky B vypočítame riešením kvadratickej rovnice

$$(1 - \alpha_B)^2 = 1 - 2\alpha_B + \alpha_B^2 = 5,51 \alpha_B$$

$$\alpha_B^2 - 7,51\alpha_B + 1 = 0$$

Odtiaľ  $\alpha_B = 0,1356$

a tlak sa ustáli na hodnote

$$p = p_A + p_B = \frac{\alpha_B p_0}{2} + p_0(1 - \alpha_B) = p_0 \left(1 - \frac{\alpha_B}{2}\right) = 101325 \cdot (1 - 0,0678)$$

$$p = 94\,455,165 \text{ Pa}$$

Ak chceme podporiť dimerizáciu  $\text{NO}_2$ , musíme zvýšiť v reakčnej sústave tlak.

Pre výpočet celkového tlaku v sústave po stlačení musíme celkový tlak za rovnováhy dostať do vyjadrenia rovnovážnej konštanty. Dosadíme do nej počiatočný tlak v tvare

$$p_0 = \frac{p}{\left(1 - \frac{\alpha_B}{2}\right)}$$

$$K_p = \frac{2p_0(1 - \alpha_B)^2}{\alpha_B p_0} = \frac{2p(1 - \alpha_B)^2}{\alpha_B p \left(1 - \frac{\alpha_B}{2}\right)} = 11,02$$

Chceme dosiahnuť, aby  $\alpha_B = 2/3$ . Tlak sa pritom ustáli na hodnote

$$p = \frac{\alpha_B p_0 \left(1 - \frac{\alpha_B}{2}\right) K_p}{2(1 - \alpha_B)^2} = \frac{2 \cdot 101325 \cdot (1 - 1/3) \cdot 11,02}{3 \cdot 2 \cdot (1 - 2/3)^2} = 2\,233\,203 \text{ Pa}$$

### Úloha 3.10.46

Rovnovážna konštantka reakcie  $2 \text{NO}_2(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  má hodnotu

$$K_p = 11,02^{-1} = 0,090744 \text{ (keďže je to opačná reakcia ako disociácia } \text{N}_2\text{O}_4\text{)}$$

Dimerizáciu  $\text{NO}_2$  teda opíšeme rovnicou  $2 \text{A}(\text{g}) = \text{P}(\text{g})$

Pre túto rovnicu je  $\sum \nu_i = -1$  a jej rovnovážna konštantka má preto tvar

$$K_p = \frac{p^{\circ} p_P}{p_A^2}$$

V počiatočnej sústave je len zložka A, takže  $p_{0A} = p_0$  a  $p_{0P} = 0$ . Z definície stupňa premeny

$$\alpha_A = -\frac{\Delta p_A}{p_{0,A}} = \frac{p_{0,A} - p_A}{p_{0,A}} \text{ dostaneme } p_A = p_0(1 - \alpha_A).$$

Z rozsahu reakcie vieme tiež, že

$$\frac{\Delta p_A}{-2} = \frac{p_P}{1} = \frac{p_0 \alpha_A}{2} \text{ a teda } p_P = \frac{p_0 \alpha_A}{2}$$

Tlak sa v rovnovážnej sústave ustáli na

$$p = p_A + p_P = p_0(1 - \alpha_A) + \frac{p_0 \alpha_A}{2} = p_0 \left(1 - \frac{\alpha_A}{2}\right)$$

Po dosadení parciálnych tlakov a počiatočného tlaku do vzťahu pre rovnovážnu konštantu dostaneme

$$K_p = \frac{p^\circ p_P}{p_A^2} = \frac{p^\circ \frac{p_0 \alpha_A}{2}}{[p_0(1 - \alpha_A)]^2} = \frac{p^\circ \alpha_A}{2p_0(1 - \alpha_A)^2} = \frac{p^\circ \alpha_A \left(1 - \frac{\alpha_A}{2}\right)}{2p(1 - \alpha_A)^2}$$

Zo zadania vyplýva, že  $p^\circ = p_0$ . Stupeň premeny preto vypočítame zo vzťahu

$$0,5 \text{ b} \quad K_p = \frac{\alpha_A}{2(1 - \alpha_A)^2}$$

$$(1 - \alpha_A)^2 = 1 - 2\alpha_A + \alpha_A^2 = \frac{\alpha_A}{2K_p}$$

$$\alpha_A^2 - \frac{\alpha_A}{2K_p} - 2\alpha_A + 1 = \alpha_A^2 - \left(\frac{1}{2K_p} + 2\right)\alpha_A + 1 = 0$$

$$\alpha_A^2 - \left(\frac{1}{2.0,090744} + 2\right)\alpha_A + 1 = 0$$

$$\alpha_A^2 - \left(\frac{1}{2.0,090744} + 2\right)\alpha_A + 1 = 0$$

$$\alpha_A^2 - 7,510\alpha_A + 1 = 0$$

$$\alpha_A = 0,1356$$

$$p = p_0 \left(1 - \frac{\alpha_A}{2}\right) = 101325 \cdot (1 - 0,1356/2) = 94\,455,165 \text{ Pa}$$

Nakoniec máme vypočítať tlak, pri ktorom bude  $\alpha_A = 2/3$

$$K_p = \frac{p^\circ \alpha_A \left(1 - \frac{\alpha_A}{2}\right)}{2p(1 - \alpha_A)^2}$$

$$p = \frac{p^\circ \alpha_A \left(1 - \frac{\alpha_A}{2}\right)}{2K_p(1 - \alpha_A)^2} = \frac{101325 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 9}{3 \cdot 2 \cdot 0,090744 \cdot 3} = \frac{101325 \cdot 2}{0,0907441} = 2\,233\,203 \text{ Pa}$$

### 3.10.47

Pre reakciu  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$  má rovnovážna konštantu tvar

$$K_p = \frac{a_{\text{NH}_3^2}}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2^3}} = \frac{(p^\circ)^2 p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = \frac{(p^\circ)^2 x_{\text{NH}_3}^2}{(p)^2 x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3}$$

Ide o exotermickú reakciu s rovnovážnym zložením posunutým pri 25 °C v prospech produktu – amoniaku.

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 konštantu preto bude mať pri vyššej teplote menšiu hodnotu.

Smer priebehu reakcie určuje hodnota reakčného kvocientu  $Q$ . Pre túto reakciu je

$$Q_p = \frac{(p^\circ)^2 p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = \frac{(p^\circ)^2 x_{\text{NH}_3}^2}{(p)^2 x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3} = \left(\frac{101325}{1000000}\right)^2 \frac{0,92^2}{0,02 \cdot 0,06^3} = 2011,5236 < K_p$$

Reakcia pri tomto zložení reakčnej zmesi prebieha doprava – v smere tvorby amoniaku.

Uvedená východisková sústava (obsahujúca 2 mol. %  $N_2$ , 6 mol. %  $H_2$  a 92 mol. %  $NH_3$ ) by už ďalej nereagovala, keby bola práve v rovnováhe, teda keby vypočítaný reakčný kvocient bol vlastne rovnovážnou konštantou. Máme teda vypočítať, pri akej teplote je  $K_p = 2\,011,5236$ .

Teplotnú závislosť rovnovážnej konštanty chemickej reakcie opisuje van't Hoffova rovnica reakčnej izobary

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_r H^\circ} \ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{1}{298,15} + \frac{8,3145}{92200} \ln \frac{2011,5236}{5,805 \cdot 10^5} = 2,843 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$$

$$T_2 = 351,722 \text{ K} = 78,572 \text{ }^\circ\text{C}$$

Keďže v reakcii je menšie látkové množstvo produktov než reaktantov ( $\sum \nu_i < 0$ ), zvýšenie tlaku (na hodnotu 2 MPa) posúva rovnovážne zloženie doprava – v prospech tvorby amoniaku.

### KK Úloha 3.10.48

Do vyjadrenia rovnovážnej konštanty reakcie  $N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g)$  musíme vložiť zadaný stupeň premeny dusíka.

$$K_p = \frac{(p^\circ)^2 p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3}$$

$$\alpha_{N_2} = -\frac{\Delta p_{N_2}}{p_{0,N_2}} = \frac{p_{0,N_2} - p_{N_2}}{p_{0,N_2}}$$

$$\xi = \frac{\Delta p_{N_2}}{-1} = \frac{\Delta p_{H_2}}{-3} = \frac{\Delta p_{NH_3}}{2} = \frac{p_{NH_3} - p_{0,NH_3}}{2}$$

$$\alpha_{H_2} = -\frac{\Delta p_{H_2}}{p_{0,H_2}} = \frac{p_{0,H_2} - p_{H_2}}{p_{0,H_2}} = 3\alpha_{N_2} \frac{p_{0,N_2}}{p_{0,H_2}}$$

$$p_{N_2} = p_{0,N_2} (1 - \alpha_{N_2})$$

$$p_{H_2} = p_{0,H_2} (1 - \alpha_{H_2}) = p_{0,H_2} \left( 1 - 3\alpha_{N_2} \frac{p_{0,N_2}}{p_{0,H_2}} \right)$$

$$p_{NH_3} = p_{0,NH_3} + 2\alpha_{N_2} p_{0,N_2} = 2\alpha_{N_2} p_{0,N_2}$$

Tieto parciálne tlaky dosadíme do vzťahu pre rovnovážnu konštantu

$$K_p = \frac{(p^\circ)^2 p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = \frac{(p^\circ)^2 (2\alpha_{N_2} p_{0,N_2})^2}{p_{0,N_2} (1 - \alpha_{N_2}) \left( p_{0,H_2} \left( 1 - 3\alpha_{N_2} \frac{p_{0,N_2}}{p_{0,H_2}} \right) \right)^3}$$

Uvedený vzťah pre rovnovážnu konštantu sa ešte zjednoduší, pretože zo zadania vieme, že

$$p_{0,H_2} = 3p_{0,N_2}, \quad \text{a teda} \quad \alpha_{H_2} = \alpha_{N_2} = \alpha$$

$$p_{H_2} = p_{0,H_2} (1 - \alpha_{H_2}) = p_{0,H_2} (1 - \alpha_{N_2}) = 3p_{0,N_2} (1 - \alpha_{N_2}) = 3p_{N_2}$$

Počiatočný tlak dusíka si môžeme do rovnovážnej konštanty dosadiť zo známeho počiatočného tlaku:

$$p_{0,H_2} + p_{0,N_2} = 4 p_{0,N_2} = p_0 = 10 p^0$$

$$K_p = \frac{(p^0)^2 p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = \frac{(p^0)^2 p_{NH_3}^2}{3^3 p_{N_2}^4} = \frac{(p^0)^2 (2 \alpha p_{0,N_2})^2}{27 (p_{0,N_2})^4 (1 - \alpha)^4} = \frac{(p^0)^2 \cdot 4 \alpha^2}{27 \left(\frac{p_0}{4}\right)^2 (1 - \alpha)^4}$$

$$K_p = \frac{64 (p^0)^2 \alpha^2}{27 (10 p^0)^2 (1 - \alpha)^4} = \frac{64 \alpha^2}{27 \cdot 100 (1 - \alpha)^4} = \frac{64 \cdot 0,5566^2}{27 \cdot 100 (1 - 0,5566)^4}$$

$$K_p = 0,18998 \cong 0,19$$

### Úloha 3.10.49

Rovnovážny rozsah reakcie vypočítame z údajov pre produkt C

$$\xi = \frac{\Delta n_C}{\nu_C} = \frac{n_C - n_{0,C}}{\nu_C} = \frac{1,5 - 0}{2} = 0,75 \text{ mol} = \frac{\Delta n_A}{\nu_A} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

Stupne premeny zložiek A a B sú

$$\alpha_A = -\frac{\Delta n_A}{n_{0,A}} = -\frac{\nu_A \xi}{n_{0,A}} = -\frac{-2 \cdot 0,75}{2} = 0,75$$

$$\alpha_B = -\frac{\Delta n_B}{n_{0,B}} = -\frac{\nu_B \xi}{n_{0,B}} = -\frac{-1 \cdot 0,75}{3} = 0,25$$

Rovnovážnu konštantu  $K_p$  pre konštantný štandardný tlak počítame zo vzťahu

$$K_p = (p^0)^{-\sum \nu_i} \prod p_i^{\nu_i}$$

Pre reakciu opísanú rovnicou  $2 A(g) + B(g) = 2 C(g)$  ( $\sum \nu_i = -1$ ) má  $K_p$  tvar

$$K_p = \frac{p^0 p_C^2}{p_A^2 p_B}$$

Keďže reakčná sústava je zmesou ideálnych plynov, parciálne tlaky môžeme odvodiť zo vzťahu

$p_i = \frac{n_i R T}{V}$ , pričom celkový tlak  $p = \frac{\sum n_i R T}{V} = \frac{n R T}{V}$ . Dostaneme tak rovnovážnu konštantu vyjadrenú cez rovnovážne látkové množstvá reakčných zložiek

$$K_p = \frac{p^0 n_C^2 V}{n_A^2 n_B R T} = \frac{p^0 n_C^2 n}{p n_A^2 n_B}$$

ktoré vypočítame zo vzťahu

$$n_i = n_{0,i} + \Delta n_i = n_{0,i} + \nu_i \xi \quad \text{t. j.}$$

$$n_A = n_{0,A} - 2 \xi = 2 - 1,5 = 0,5 \text{ mol}$$

$$n_B = n_{0,B} - \xi = 3 - 0,75 = 2,25 \text{ mol}$$

$$n_C = n_{0,C} + 2 \xi = 0 + 1,5 = 1,5 \text{ mol}$$

$$n = \sum n_i = 4,25 \text{ mol}$$



Rovnovážnu konštantu vypočítame dosadením látkových množstiev, tlaku a štandardného tlaku do jej vzorca. Potrebujeme ešte vypočítať celkový tlak

$$p = \frac{n R T}{V} = \frac{4,25 \cdot 8,3145 \cdot 300}{0,060} = 176\,683,125 \text{ Pa}$$

Rovnovážna konštanta  $K_p$  teda má hodnotu

$$K_p = \frac{p^\circ n_C^2 n}{p n_A^2 n_B} = \frac{101325}{176\,683,125} \cdot \frac{1,5^2 \cdot 4,25}{0,5^2 \cdot 2,25} = 9,749$$

Zvýšenie tlaku posúva rovnovážne zloženie doprava, pretože  $\Sigma \nu_i = -1$ .

Pre výpočet tlaku, pri ktorom rovnovážny stupeň premeny zložky B  $\alpha_B = 0,30$ , potrebujeme dostať do vzťahu pre rovnovážnu konštantu tlak a  $\alpha_B$ .

Stupeň premeny si napíšeme ako funkciu parciálneho tlaku

$$\alpha_B = -\frac{\Delta p_B}{p_{0,B}} = -\frac{p_B - p_{0,B}}{p_{0,B}}$$

a dostaneme  $p_B = p_{0,B}(1 - \alpha_B)$ . Z vyjadrenia rozsahu reakcie pre reakciu opísanú rovnicou

$2 A(g) + B(g) = 2 C(g)$  môžeme napísať

$$\frac{\Delta p_A}{-2} = \frac{\Delta p_B}{-1} = \frac{\Delta p_C}{2} = \frac{p_{0,B} \alpha_B}{1} = \frac{p_C}{2}$$

a teda

$$p_A = p_{0,A} + \Delta p_A = p_{0,A} - 2 p_{0,B} \alpha_B$$

$$p_C = 2 p_{0,B} \alpha_B$$

Tlak sa v rovnovážnej sústave ustáli na

$$p = p_A + p_B + p_C = p_{0,A} - 2 p_{0,B} \alpha_B + p_{0,B}(1 - \alpha_B) + 2 p_{0,B} \alpha_B$$

Zo zadania vyplýva, že  $p_{0,A} = 2 p_{0,B}/3$ , a teda

$$p_A = \frac{2 p_{0,B}}{3} - 2 p_{0,B} \alpha_B = 2 p_{0,B} \left( \frac{1}{3} - \alpha_B \right)$$

$$p = \frac{2 p_{0,B}}{3} - 2 p_{0,B} \alpha_B + p_{0,B}(1 - \alpha_B) + 2 p_{0,B} \alpha_B =$$

$$= p_{0,B} \left( \frac{2}{3} - 2 \alpha_B + 1 - \alpha_B + 2 \alpha_B \right) = p_{0,B} \left( \frac{5}{3} - \alpha_B \right)$$

Po dosadení do vzťahu pre rovnovážnu konštantu dostaneme

$$K_p = \frac{p^\circ p_C^2}{p_A^2 p_B} = \frac{p^\circ (2 p_{0,B} \alpha_B)^2}{\left( 2 p_{0,B} \left( \frac{1}{3} - \alpha_B \right) \right)^2 p_{0,B} (1 - \alpha_B)}$$

$$K_p = \frac{p^\circ \alpha_B^2}{\left( \frac{1}{3} - \alpha_B \right)^2 p_{0,B} (1 - \alpha_B)}$$

Do tohto vzťahu ešte dosadíme  $p_{0,B} = \frac{p}{(5/3 - \alpha_B)}$

$$K_p = \frac{p^0}{p} \frac{\alpha_B^2 \left(\frac{5}{3} - \alpha_B\right)}{\left(\frac{1}{3} - \alpha_B\right)^2 (1 - \alpha_B)}$$

a dostaneme vzťah pre výpočet tlaku

$$p = \frac{p^0}{K_p} \frac{\alpha_B^2 \left(\frac{5}{3} - \alpha_B\right)}{\left(\frac{1}{3} - \alpha_B\right)^2 (1 - \alpha_B)}$$

$$p = \frac{101325}{9,749} \frac{0,3^2 \left(\frac{5}{3} - 0,3\right)}{\left(\frac{1}{3} - 0,3\right)^2 (1 - 0,3)} = 1\,643\,637,81 \text{ Pa}$$

Zvýšenie tlaku je pomerne značné, treba si však uvedomiť, že vzhľadom na prebytok zložky B vo východiskovej sústave musí byť jeho stupeň premeny menší než 0,333 (vtedy by zreagovala celá zložka A).

Keďže so znížením teploty (z 300 na 250 K) sa znižuje hodnota rovnovážnej konštanty  $K_p$  (z 9,75 na 5,00), ide o endotermickú reakciu.

Teplotnú závislosť rovnovážnej konštanty chemickej reakcie opisuje van't Hoffova rovnica reakčnej izobary

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Poznáme hodnoty rovnovážnej konštanty disociácie  $N_2O_4$  pri dvoch teplotách, čo nám umožní vypočítať hodnotu štandardnej reakčnej entalpie

$$\Delta_r H^\circ = -\frac{R \ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = -\frac{8,3145 \ln \frac{5,00}{9,75}}{\frac{1}{250} - \frac{1}{300}} = 8329,00 \text{ J mol}^{-1} \cong 8,33 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Úloha 3.10.50

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  $\Delta_r G < 0$  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  $\sum \nu_i < 0$  zvýšenie tlaku posunie rovnováhu doprava.

### 3.11 Chemická rovnováha – testy

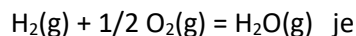
#### Úloha 3.11.1

- 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
- Rovnovážna konštantá 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

- c) od koncentrácie inertného (t. j. nereagujúceho) plynu
  - d) 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:
- a) vysoká teplota, nízky tlak
  - b) vysoká teplota, vysoký tlak
  - c) nízka teplota, nízky tlak
  - d) nízka teplota, vysoký tlak
8. Hodnota rovnovážnej konštanty chemickej reakcie
- a) je vždy kladná
  - b) vždy závisí od teploty
  - c) je vždy väčšia ako 1
  - d) vždy závisí od voľby štandardného stavu
  - e) vždy závisí od tlaku

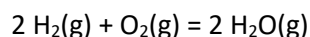
### Úloha 3.11.2

1. Numerická hodnota rovnovážnej konštanty reakcie



- a) polovica
- b) druhá odmocnina
- c) 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
- a) reakcia  $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  nemôže prebiehať
  - b) rovnovážna konštantá reakcie je záporná
  - c) rovnovážna konštantá reakcie je nulová
  - d) rovnovážna konštantá reakcie sa rovná jeden
3. Le Chatelierov-Braunov princíp pohyblivej rovnováhy platí
- a) len pre chemické rovnováhy
  - b) pre akékoľvek termodynamické rovnováhy
  - c) aj v iných oblastiach fyziky

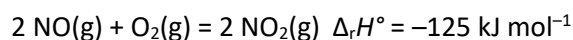
4. Rovnovážne konštanty  $K_p$ ,  $K_x$ ,  $K_c$  majú rovnakú hodnotu
- nikdy
  - ak v rovnici reakcie je  $\sum \nu_i = 0$
  - ak v rovnici reakcie je  $\sum \nu_i = 1$
  - vždy
5. Označte správne tvrdenie o vplyve vonkajších podmienok na polohu rovnováhy „Zvýšenie teploty pri stálom tlaku posunie 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 konštantka  $K_c(c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3})$  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 dm<sup>3</sup>.

### Úloha 3.11.3

1. Pri izbovej teplote sa v uzavretej sústave ustálila rovnováha

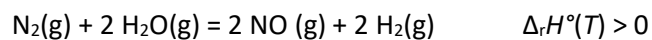


Pre túto reakciu

- 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  $\text{A}_2(\text{g}) + \text{B}_2(\text{g}) = 2 \text{AB}(\text{g})$  má pri teplote  $T_1$  rovnovážnu konštantu  $K_1 = 1$ ; pri vyššej teplote  $T_2$  je  $K_2 = 4$ . Ide teda o reakciu
- 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  $448 \text{ }^\circ\text{C}$  obsahujúcej  $2,0 \cdot 10^{-2}$  mol jodovodíka, bude v banke po ustálení rovnováhy viac jodovodíka? Rovnovážna konštanta tvorby jodovodíka má pri tejto teplote hodnotu  $K = 50,53$ .

6. Pri vyšších teplotách sa ustaľuje 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

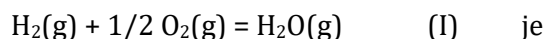
### Úloha 3.11.1

1. Pre sústavu, v ktorej sa ustanovila chemická rovnováha, platí  
c) rýchlosti priamej a spätnej reakcie sú rovnaké
2. Číselná hodnota rovnovážnej konštanty reakcie  
 $C(\text{grafit}) + \frac{1}{2} O_2(g) = CO(g)$  je  
b) druhá odmocnina z číselnej hodnoty rovnovážnej konštanty reakcie  
 $2 C(\text{grafit}) + O_2(g) = 2 CO(g)$
3. Rovnovážna konštantá  $K_x$  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  $H_2(g) + I_2(g) = 2 HI(g)$  zdvojnásobíme množstvo vodíka vo východiskovej zmesi pri rovnakom tlaku a teplote, nezmení sa  
b) rovnovážna konštantá
6. Rovnovážna konštantá reakcie  $H_2(g) + I_2(g) = 2 HI(g)$  za predpokladu ideálneho správania plynov nezávisí  
a) od tlaku  
c) od koncentrácie inertného plynu  
pretože  $\sum \nu_i = 0$  (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 tlak  
pretože 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



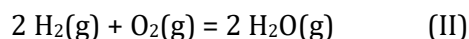
**Úloha 3.11.2**

1. Číselná hodnota rovnovážnej konštanty reakcie



b) druhá odmocnina

v porovnaní s hodnotou rovnovážnej konštanty reakcie



pretože  $\nu_i(\text{I}) = 1/2 \nu_i(\text{II})$

2. Pri teplote 4 300 K pre vznik plynnej vody z prvkov je  $\Delta_r G^\circ = 0$ . Pri tejto teplote teda  
d) rovnovážna konštantá reakcie sa rovná jeden

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  $\sum \nu_i = 0$

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  $K < 1$ .

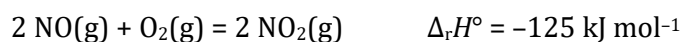
8. Reakčný kvocient vyjadruje vzťah  $Q = c^2(\text{NO}_2) / [c(\text{N}_2\text{O}_4) c^\circ]$

$$Q = c^2(\text{NO}_2) / [c(\text{N}_2\text{O}_4) c^\circ] = (0,2/4)^2 / 0,2/4 = 0,2/4 = 0,05 < K = 0,36$$

Keďže má reakčný kvocient menšiu hodnotu ako rovnovážna konštanta, reakcia beží v sústave v smere zľava doprava.

### Úloha 3.11.3

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, výťažok 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 ( $p_{0\text{A}} = p_{0\text{B}} = p_0/2$ ), budú stupne premeny oboch reaktantov rovnaké  $\alpha_i = (p_{0i} - p_i) / p_{0i} = \alpha$

a rovnovážne parciálne tlaky reakčných zložiek budú  $p_{\text{A}} = p_{\text{B}} = p_0 (1 - \alpha) / 2$ .

Tlak produktu AB si tiež vyjadríme pomocou stupňa premeny  $\alpha$

$$\Delta p_{\text{AB}} = p_{\text{AB}} = 2 \alpha p_{0\text{A}} = \alpha p_0 \quad (\text{pretože } \Delta p_{\text{AB}} = -2 \Delta p_{\text{A}} \text{ a } p_{0\text{AB}} = 0)$$

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  $\alpha_2 = 1/2$

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  $\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2 \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$   $\Delta_r H^\circ(T) > 0$

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

## 4 Elektrochémia

### 4.1 Chemická rovnováha v roztokoch elektrolytov

Budeme študovať zriedené vodné roztoky silných elektrolytov, t. j. látok, ktoré po rozpustení vo vode okamžite disociujú na ióny, a preto sa tieto roztoky stávajú elektricky vodivými (na rozdiel od čistej t. j. destilovanej alebo demineralizovanej vody). V súlade so zákonom zachovania elektrického náboja musí po ionizácii vo vode vzniknúť rovnaké množstvo kladného a záporného náboja (umiestneného na príslušných časticiach, pretože elektrický náboj nemôže existovať bez svojho nositeľa).

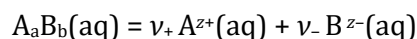
Tento princíp elektroneutrality roztoku sa dá zapísať rôznymi vzťahmi, napr.

$$\sum n_i z_i = 0$$

alebo intenzitne cez koncentrácie látkového množstva  $c_i$  alebo molality  $b_i$

$$\sum c_i z_i = \sum b_i z_i = 0$$

Najbežnejšími elektrolytmi rozpúšťanými vo vode sú anorganické kyseliny, zásady alebo soli. Soľ po rozpustení okamžite disociuje na ióny. Túto disociáciu opisuje rovnica



Princíp elektroneutrality bude mať tvar

$$b_+ z_+ + b_- z_- = \nu_+ b_+ z_+ + \nu_- b_- z_- = b (\nu_+ z_+ + \nu_- z_-) = 0$$

resp. všeobecne  $b \sum \nu_i z_i = 0$

pre jednu rozpustenú soľ to môže byť aj  $\sum \nu_i z_i = 0$

(pričom rozpustených iónov môže byť aj viacej ako dva).

Pre viac solí v roztoku (s rôznymi molalitami, resp. koncentraciami) sčítavame cez všetky látky, vrátane rozpúšťadla

$$\sum_j b_j (\sum_i \nu_i z_i) = 0$$

V tomto súčte môžeme zanedbať rádovo menšie členy. Ale vo veľmi zriedených vodných roztokoch molalita (resp. koncentrácia) iónov vzniknutých disociáciou samotnej vody má podobnú hodnotu ako pre ióny rozpustených solí, takže ju nemôžeme zanedbať.

Z princípu elektroneutrality vyplýva, že v roztoku nemôžu byť iba ióny jedného druhu (katióny alebo anióny). V roztoku sa preto prejavujú spolu všetky prítomné ióny svojou strednou aktivitou, ktorú pri nízkych koncentráciách nahradzame strednou koncentraciou látkového množstva  $c_{\pm}$  alebo ešte lepšie strednou molalitou  $b_{\pm}$  iónov prítomných v roztoku (preto lepšie, lebo hodnota molality na rozdiel od koncentrácie nezávisí od teploty). V úlohách sa budeme venovať zriedeným roztokom silných kyselín a zásad a tiež solí – či už dobre alebo aj málo rozpustných, ktorých rozpustnosť vo vode charakterizujeme konštantou (súčinom) rozpustnosti.

Nakoniec ešte pripomíname, že vzťah pre súčin rozpustnosti málo rozpustných solí a iónový súčin vody sú matematicky rovnaké, keďže koncentrácia disociovaných iónov vody je tiež veľmi malá. Voda je veľmi slabým elektrolytom, a tak sa pri nej stretne aj s pojmom *disociačný stupeň*, čo je podiel koncentrácie iónov a koncentrácie látky, ktorej disociáciou tieto ióny vznikli.

**Stredné molality / koncentrácie iónov****Úloha 4.1.1**

Vypočítajte strednú molalitu iónov síranu amónno-železnatého, ktorý vznikol rozpustením 0,284 gramov tejto soli (molárnu hmotnosť si zistíte) v 1 000 cm<sup>3</sup> vody (ktorá mala pri teplote 20 °C hustotu 998,23 g dm<sup>-3</sup>).

**Úloha 4.1.2**

Koľko gramov síranu železitého sme rozpustili v jednom litri vodného roztoku, ak stredná koncentrácia jeho iónov má pri teplote 20 °C hodnotu 0,05102 mol dm<sup>-3</sup>.  $M(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 399,91 \text{ g mol}^{-1}$

**Málo rozpustné soli elektrolytov (súčin rozpustnosti)****Úloha 4.1.3**

Rozpustnosť AgCl pri teplote 25 °C je  $1,37 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ .

- Vypočítajte hodnotu konštanty (súčinu) rozpustnosti AgCl pri tejto teplote.
- Aká bude rozpustnosť AgCl v roztoku KCl s koncentráciou  $c(\text{KCl}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ?

**Úloha 4.1.4**

Rozpustnosť As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> v čistej vode pri teplote 25 °C je  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . Vypočítajte konštantu rozpustnosti As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

**Úloha 4.1.5**

Konštantu rozpustnosti Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pri teplote 25 °C má hodnotu  $K_s = 1,8 \cdot 10^{-18}$ . Vypočítajte rozpustnosť Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

**Úloha 4.1.6**

Konštantu (súčin) rozpustnosti AgCl má pre teplotu 25 °C hodnotu  $1,877 \cdot 10^{-10}$ . Vypočítajte rozpustnosť chloridu strieborného

- vo vode
- vo vodnom roztoku KCl s koncentráciou 1 mmol dm<sup>-3</sup>.

**Úloha 4.1.7**

Vypočítajte konštantu rozpustnosti („súčin rozpustnosti“) vodného roztoku jodidu olovnatého, ktorého rozpustnosť pri teplote 20 °C je  $1,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

**Úloha 4.1.8**

Vypočítajte rozpustnosť bromidu strieborného vo vode pri teplote 20 °C. Ako sa zmení táto rozpustnosť, ak sme do 999 ml pôvodného roztoku pridali 1 ml vodného roztoku KBr s koncentráciou 0,1 mol dm<sup>-3</sup>? Súčin rozpustnosti AgBr má pri teplote 20 °C hodnotu  $6,3 \cdot 10^{-13}$ .

#### Úloha 4.1.9

Vypočítajte rozpustnosť jodičnanu meďnatého  $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$  pri 25 °C

a) v čistej vode

b) vo vodnom roztoku HCl, ktorej molalita  $b(\text{HCl}) = 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ .

Súčinn rozpustnosti  $K_s(\text{Cu}(\text{IO}_3)_2, b^\circ) = 7,2522 \cdot 10^{-8}$ .

Aktivitné koeficienty počítajte podľa vzťahu  $\log \gamma_{\pm} = -0,5108 \cdot |z_+ z_-| \sqrt{I_b} / (1 + \sqrt{I_b})$ .

#### Úloha 4.1.10

Konštanta rozpustnosti  $\text{BaSO}_4$  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 4.1.11

Súčinn rozpustnosti síranu bárnateho pri teplote 25 °C je  $K_s = 9,16 \cdot 10^{-11}$ . Vypočítajte rozpustnosť  $\text{BaSO}_4$

a) v čistej vode b) vo vodnom roztoku  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  s koncentráciou  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Aktivitné koeficienty počítajte podľa vzťahu  $\log f_{\pm} = -0,5115 \cdot |z_+ z_-| \sqrt{I_c} / (1 + \sqrt{I_c})$ .

#### 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 ( $\text{H}_3\text{O}^+$  a  $\text{OH}^-$ ), 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 4.1.12

Vypočítajte pre teplotu 25 °C pH vodného roztoku HCl s koncentráciou  $c_{\text{HCl}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ . Iónový súčinn vody má pri teplote 25 °C hodnotu  $1 \cdot 10^{-14}$ .

#### Úloha 4.1.13

Vypočítajte pH roztoku NaOH s koncentráciou  $c_{\text{NaOH}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$  pri 25 °C. Iónový súčinn vody má pri tejto teplote hodnotu  $K_v = 1 \cdot 10^{-14}$ .

#### Úloha 4.1.14

Viete, prečo plačeme pri krájaní cibule? Pri krájaní cibule sa z jej buniek uvoľňuje oxid sírový ( $\text{SO}_3$ ). Slzy vytvárajú v oku tenký povlak znižujúci trenie očného viečka. Oči nám začnú slziť, pretože  $\text{SO}_3$  sa v slzách rozpúšťa a vytvára kyselinu sírovú, ktorá okamžite disociuje a štípe.

Vypočítajte pre 25 °C pH vodného roztoku kyseliny sírovej, ktorej koncentrácia je  $5 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ . Iónový súčinn vody má pre teplotu 25 °C hodnotu  $1 \cdot 10^{-14}$ .

**Úloha 4.1.15**

1 liter roztoku kyseliny chlorovodíkovej s  $\text{pH} = 6,5$  sme pri teplote  $25\text{ }^\circ\text{C}$  zriedili vodou na objem 10 litrov. Vypočítajte koncentráciu HCl vo výslednom roztoku a jeho pH. Iónový súčin vody má pri tejto teplote hodnotu  $K_v = 1.10^{-14}$ .

**Úloha 4.1.16**

Vypočítajte pH roztoku, ktorý vznikol pri teplote  $25\text{ }^\circ\text{C}$  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  $25\text{ }^\circ\text{C}$  hodnotu  $1.10^{-14}$ .

**Úloha 4.1.17**

Vypočítajte pH roztoku, ktorý vznikol zmiešaním  $150\text{ cm}^3$  vodného roztoku HCl s koncentráciou  $c = 2.10^{-8}\text{ mol dm}^{-3}$  s  $50\text{ cm}^3$  vodného roztoku NaOH s koncentráciou  $c = 5.10^{-8}\text{ mol dm}^{-3}$  pri teplote  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Iónový súčin vody má pri tejto teplote hodnotu  $1.10^{-14}$ .

**Úloha 4.1.18**

Vypočítajte výsledné pH roztoku kyseliny sírovej, ktorý sme dostali zriedením  $10\text{ cm}^3$  jej roztoku s  $\text{pH} = 6$  vodou na objem  $100\text{ cm}^3$ .

**Úloha 4.1.19**

Vypočítajte pH roztoku hydroxidu sodného, ktorý sme dostali rozpustením 2 mg NaOH ( $M = 40,00\text{ g mol}^{-1}$ ) v nádrži s objemom 200 litrov.

**Úloha 4.1.20**

Vypočítajte pH roztoku, ktorý vznikol zriedením  $1\text{ cm}^3$  vodného roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s koncentráciou  $1\text{ mmol dm}^{-3}$  vo vode na konečný objem 10 litrov.

**Úloha 4.1.21**

Vypočítajte pH roztoku, ktorý vznikol rozpustením 0,06 mg NaOH ( $M = 40\text{ g mol}^{-1}$ ) v 10 litroch vodného roztoku HCl s  $\text{pH} = 6$ . (Objem roztoku sa pritom nezmenil, jeho teplota je stále  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .)

**Iónový súčin vody****Úloha 4.1.22**

Iónový súčin vody vyjadrený pomocou molality pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$  má hodnotu  $K_v(b^\circ) = 1,008.10^{-14}$ . Vypočítajte stupeň disociácie vody pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$

- 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 4.1.23

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  $b_{\text{HCl}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ . (Aktivitné koeficienty iónov považujte za rovné 1;  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ .)

#### Úloha 4.1.24

Iónový súčin vody má pri teplote 25 °C hodnotu  $K_v = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} = 1,00 \cdot 10^{-14}$ . Hustota vody pri 25 °C je  $997,071 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $M_v = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ . Vypočítajte stupeň disociácie vody

a) v čistej vode,

b) v roztoku HCl, ktorej koncentrácia je  $c_{\text{HCl}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ .

### Stanovenie prevodových čísel

#### Úloha 4.1.25

Pre stanovenie prevodových čísel bol použitý roztok dusičnanu strieborného obsahujúci 0,0074 g  $\text{AgNO}_3$  na gram vody a strieborné elektródy. Po vykonaní pokusu obsahovalo 25 g anódového roztoku 0,2553 g  $\text{AgNO}_3$ . 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 4.1.26

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. ( $F = 96\,485,3 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $M(\text{LiCl}) = 42,39 \text{ g mol}^{-1}$ )

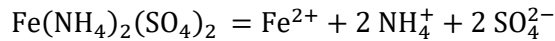
#### Úloha 4.1.27

Pri meraní prevodových čísel iónov chloridu lítneho vo vodnom roztoku sa použili strieborné elektródy. V coulometri na meď (obsahujúcom roztok  $\text{CuSO}_4$ ) sa vylúčilo 0,1722 g meďi. 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:  $M(\text{Cu}) = 63,54 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{LiCl}) = 42,39 \text{ g mol}^{-1}$ .



**Riešenie úloh****Úloha 4.1.1**

Síran amónno-železnatý ( $M = 284,07 \text{ g mol}^{-1}$ ) vo vode disociuje



Stredná molalita jeho iónov v roztoku teda je

$$b_{\pm} = b(\prod v_i^{v_i})^{\frac{1}{v}}, \quad \text{resp.} \quad b_{\pm} = b(1^1 2^2 2^2)^{1/5} = b(16)^{1/5}$$

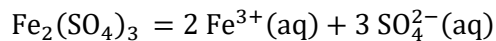
Molalitu vypočítame z návazku a z nájdenej molárnej hmotnosti síranu a z hmotnosti vody

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{M_B V_A \rho_A^*} = \frac{0,284}{284,07 \cdot 1,998,23} = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$$

$$b_{\pm} = b(1^1 2^2 2^2)^{1/5} = b(16)^{1/5} = 0,001 \cdot (16)^{1/5} = 1,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$$

**Úloha 4.1.2**

Síran železitý vo vode disociuje



Stredná koncentrácia jeho iónov má hodnotu

$$c_{\pm} = c \left( \prod v_i^{v_i} \right)^{\frac{1}{v}} = (c_+^{v_+} c_-^{v_-})^{1/v} = c(v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v}$$

$$c_{\pm} = c(v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v} = c(2^2 \cdot 3^3)^{1/5} = c(108)^{1/5} = 2,550849 c = 0,05102$$

Koncentrácia látkového množstva síranu železitého teda je

$$c = \frac{0,05102}{2,550849} = 0,020 \text{ mol dm}^{-3}$$

V 1 litri roztoku sme teda rozpustili

$$m = c V M = 0,02 \cdot 1 \cdot 399,91 = 7,998 \text{ g síranu železitého.}$$

**Úloha 4.1.3**

Konštanta rozpustnosti  $K_s = \prod a_i^{v_i} = \prod c_i^{v_i}$

a) Koncentrácia iónov  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Cl}^-$  v čistej vode je rovnaká a rovná sa rozpustnosti  $\text{AgCl}$ .

$$K_s = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{AgCl}}^2 = (1,37 \cdot 10^{-5})^2 = 1,8769 \cdot 10^{-10}$$

b) V roztoku  $\text{KCl}$  bude rozpustnosť  $\text{AgCl}$  daná koncentráciou strieborných iónov (pričom časť iónov  $\text{Cl}^-$  bude pochádzať z roztoku  $\text{KCl}$  a časť z  $\text{AgCl}$ ).

$$K_s = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Ag}^+} (c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{KCl}}) \approx c_{\text{Ag}^+} \cdot 2 \cdot 10^{-4} = 1,8769 \cdot 10^{-10} \quad \text{Odtiaľto}$$

$$c_{\text{Ag}^+} = 1,8769 \cdot 10^{-10} / 2 \cdot 10^{-4} = 9,384 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

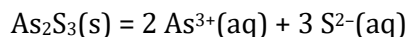
Ak by sme nezanedbali  $c_{\text{Ag}^+}$  oproti  $c_{\text{KCl}}$ , počítali by sme z kvadratickej rovnice

$$c_{\text{Ag}^+} (c_{\text{Ag}^+} + 2 \cdot 10^{-4}) = 1,8769 \cdot 10^{-10}$$

$$c_{\text{Ag}^+}^2 + 2 \cdot 10^{-4} c_{\text{Ag}^+} - 1,8769 \cdot 10^{-10} = 0$$

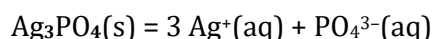
Jej riešením vyjde  $c_{\text{Ag}^+} = 9,341 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  (t. j. aj zjednodušený výpočet viedol k uspokojivému výsledku)

#### Úloha 4.1.4



$$K_{\text{S}}(\text{As}_2\text{S}_3) = c_{\text{As}^{3+}}^2 c_{\text{S}^{2-}}^3 = (2c)^2 (3c)^3 = 108c^5 = 108 \cdot (6 \cdot 10^{-5})^5 = 8,398 \cdot 10^{-20}$$

#### Úloha 4.1.5



$$K_{\text{S}}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = c_{\text{Ag}^+}^3 c_{\text{PO}_4^{3-}} = (3c)^3 (c) = 27c^4 = 1,810 \cdot 10^{-18}$$

$$c = (6,6666 \cdot 10^{-20})^{1/4} = 1,6068 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

#### Úloha 4.1.6

Konštanta (súčin) rozpustnosti  $K_{\text{S}} = \prod c_i^{\nu_i} = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-}$

a) Koncentrácia iónov  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Cl}^-$  v čistej vode je rovnaká a rovná sa rozpustnosti  $\text{AgCl}$ .

$$K_{\text{S}} = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{AgCl}}^2$$

$$c_{\text{AgCl}} = \sqrt{K_{\text{S}}} = \sqrt{1,877 \cdot 10^{-10}} = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

b) V roztoku  $\text{KCl}$  je rozpustnosť  $\text{AgCl}$  daná koncentráciou iónov  $\text{Ag}^+$  (pričom časť iónov  $\text{Cl}^-$  pochádza z roztoku  $\text{KCl}$  a časť z  $\text{AgCl}$ ).

$$K_{\text{S}} = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Ag}^+} (c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{KCl}})$$

V druhom člene súčinu môžeme v súčte koncentráciu iónov  $\text{Ag}^+$  zanedbať, pretože bude určite aspoň tisícnásobne menšia, než je koncentrácia  $\text{KCl}$ . Zo vzťahu

$$K_{\text{S}} = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{KCl}} \quad \text{potom vypočítame koncentráciu iónov } \text{Ag}^+$$

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{S}}}{c_{\text{KCl}}} = \frac{1,877 \cdot 10^{-10}}{0,001} = 1,877 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Ak by sme nezanedbali  $c_{\text{Ag}^+}$  oproti  $c_{\text{KCl}}$ , počítali by sme z kvadratickej rovnice

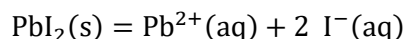
$$c_{\text{Ag}^+} (c_{\text{Ag}^+} + 1 \cdot 10^{-3}) = 1,877 \cdot 10^{-10}$$

$$c_{\text{Ag}^+}^2 + 1 \cdot 10^{-3} c_{\text{Ag}^+} - 1,877 \cdot 10^{-10} = 0$$

Jej riešením vyjde  $c_{\text{Ag}^+} = 1,8766 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  (t. j. aj zjednodušený výpočet viedol k uspokojivému výsledku).

**Úloha 4.1.7**

Jodid olovnatý je vo vode málo rozpustnou zlúčeninou. Rozpustená soľ vo vode disociuje



Rovnovážnou konštantou tejto reakcie je súčin rozpustnosti  $\text{PbI}_2$

$$K_s = c_{\text{Pb}^{2+}} c_{\text{I}^{-}}^2 = c (2c)^2 = 4 c^3 = 4 \cdot (1,52 \cdot 10^{-3})^3 = 1,40 \cdot 10^{-8}$$

**Úloha 4.1.8**

Konštantu (súčin) rozpustnosti  $K_s = \prod c_i^{\nu_i} = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Br}^{-}}$

a) Koncentrácia iónov  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Br}^{-}$  v čistej vode je rovnaká a rovná sa rozpustnosti  $\text{AgBr}$ .

$$K_s = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Br}^{-}} = c_{\text{AgBr}}^2$$

$$c_{\text{AgBr}} = \sqrt{K_s} = \sqrt{6,3 \cdot 10^{-13}} = 7,937 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

b) V roztoku s obsahom  $\text{KBr}$  je rozpustnosť  $\text{AgBr}$  daná koncentráciou iónov  $\text{Ag}^+$  (pričom časť iónov  $\text{Br}^{-}$  pochádza z roztoku  $\text{KBr}$  a časť z  $\text{AgBr}$ ).

$$K_s = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Br}^{-}} = c_{\text{Ag}^+} (c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{KBr}})$$

V druhom člene súčinu môžeme v súčte koncentráciu iónov  $\text{Ag}^+$  zanedbať, pretože bude určite aspoň tisícnásobne menšia, než je koncentrácia  $\text{KBr}$ . Ak sme do 999 ml pôvodného roztoku pridali 1 ml vodného roztoku  $\text{KBr}$  s koncentráciou  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , koncentrácia  $\text{KBr}$  v roztoku bude

$$c_{\text{KBr}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Zo vzťahu  $K_s = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{KBr}}$  potom vypočítame koncentráciu iónov  $\text{Ag}^+$

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{K_s}{c_{\text{KBr}}} = \frac{6,3 \cdot 10^{-13}}{1 \cdot 10^{-4}} = 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

Ak by sme nezanedbali  $c_{\text{Ag}^+}$  oproti  $c_{\text{KBr}}$ , počítali by sme z kvadratickej rovnice

$$c_{\text{Ag}^+} (c_{\text{Ag}^+} + 1 \cdot 10^{-4}) = 6,3 \cdot 10^{-13}$$

$$c_{\text{Ag}^+}^2 + 1 \cdot 10^{-4} c_{\text{Ag}^+} - 6,3 \cdot 10^{-13} = 0$$

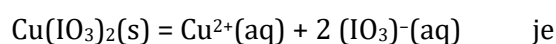
Jej riešením vyjde  $c_{\text{Ag}^+} = 6,2996 \cdot 10^{-9} \cong 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$  (t. j. aj zjednodušený výpočet vedie k rovnakému výsledku).

**Úloha 4.1.9**

Súčin rozpustnosti pre soľ  $\text{A}_x\text{B}_y$  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  $b = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4\gamma_{\pm}}} = (K_s/4)^{1/3} / \gamma_{\pm}$

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

$I_b = 0,5 \Sigma (b_i z_i^2) = 0,5 (b_+ z_+^2 + b_- z_-^2) = 0,5 b (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2)$ . 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

$$I_b = 9,547 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}, \quad \log \gamma_{\pm} = -0,090935, \quad \gamma_{\pm} = 0,81108 \quad \text{a} \quad b = 3,2388 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$$

- b) Vo vodnom roztoku HCl s molalitou  $b(\text{HCl}) = 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$  sa zmení iónová sila roztoku, a teda aktivitný 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)

$$I_b = 1 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 3,2388 \cdot 10^{-3} = 10,716 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,5108 |2 \cdot (-1)| \sqrt{I_b} / (1 + \sqrt{I_b}) = -0,1006735 \quad \text{a} \quad \gamma_{\pm} = 0,79310$$

$$\text{Potom} \quad b = (K_s/4)^{1/3} / \gamma_{\pm} = 2,627 \cdot 10^{-3} / 0,79310 = 3,31233 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$$

Túto hodnotu môžeme považovať za dostatočne presnú (znovu vypočítaná hodnota iónovej sily sa už zmení len o 1 %).

#### Úloha 4.1.10

Disociáciu  $\text{BaSO}_4$  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  $\text{BaSO}_4$  (daná rozpustnosťou bárnatých iónov) zníži, pretože sa zvýšila koncentrácia síranových iónov

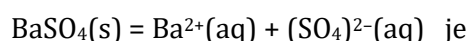
$c_{\text{SO}_4^{2-}} = c_{\text{BaSO}_4} + c_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$  V tomto súčte môžeme príspevok síranu bárnateho zanedbať (ušetríme si tak výpočet z kvadratickej rovnice, z ktorej aj tak vyjde rovnaký výsledok)

$$K_S(\text{BaSO}_4) = c_{\text{Ba}^{2+}} c_{\text{SO}_4^{2-}} = c_{\text{Ba}^{2+}} \cdot 0,001 = 9,16 \cdot 10^{-11}$$

$$c_{\text{Ba}^{2+}} = 9,16 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

#### Úloha 4.1.11

Súčinná rozpustnosť pre  $\text{BaSO}_4$ , ktorého disociáciu opisuje rovnica



$$K_S = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-} f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-} = c^{\nu} \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} f_{\pm}^{\nu} = c^2 \cdot 1^1 \cdot 1^1 f_{\pm}^2 = c^2 f_{\pm}^2$$

(pretože stechiometrické koeficienty iónov  $\text{Ba}^{2+}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  sú  $\nu_+ = \nu_- = 1$ )

- 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

$$I_c = 0,5 \sum (c_i z_i^2) = 0,5(c_+ z_+^2 + c_- z_-^2) = 0,5 c (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2)$$

Pre  $\text{BaSO}_4$  bude iónová sila

$$I_c = 0,5 c (1 \cdot 2^2 + 1 \cdot 2^2) = 4 c = 3,828 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \quad \text{Potom}$$

$$\log f_{\pm} = -0,5115 |2 \cdot (-2)| \sqrt{I_c} / (1 + \sqrt{I_c}) = -0,01258 \quad \text{a} \quad f_{\pm} = 0,971$$

Koncentrácia  $\text{BaSO}_4$  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  $\text{BaSO}_4$  sa pridaním síranu ešte zmenší). Preto  $I_c \cong 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$

$$\log f_{\pm} = -0,5115 |2 \cdot (-2)| \sqrt{I_c} / (1 + \sqrt{I_c}) = -0,30206 \quad \text{a} \quad f_{\pm} = 0,4988$$

Keďže síranové ióny v roztoku pochádzajú z oboch síranov, rozpustnosť  $\text{BaSO}_4$  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  $\text{BaSO}_4$  oproti  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  z  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zanedbať. Potom

$$c(\text{Ba}^{2+}) = K_S / [c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot f_{\pm}^2] = \frac{9,16 \cdot 10^{-11}}{0,01 \cdot 0,2488} = 36,82 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

#### Úloha 4.1.12

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:  $\text{H}_3\text{O}^+$ , (ktoré si ďalej budeme písať len ako  $\text{H}^+$ ),  $\text{Cl}^-$  a  $\text{OH}^-$ . Dostaneme tak vzťah

$$c_{\text{H}^+} - c_{\text{Cl}^-} - c_{\text{OH}^-} = 0$$

Aby sme vo výslednom vzťahu mali len jednu neznámu, koncentráciu iónov  $\text{OH}^-$  dosadíme z iónového súčinu vody. Dostaneme rovnicu, ktorá nám umožní vypočítať koncentráciu iónov  $\text{H}^+$

$$c_{\text{H}^+} - c_{\text{Cl}^-} - K_v / c_{\text{H}^+} = 0$$

$$(c_{\text{H}^+})^2 - c_{\text{Cl}^-} c_{\text{H}^+} - K_v = 0$$

$$(c_{\text{H}^+})^2 - 3 \cdot 10^{-8} c_{\text{H}^+} - 1 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$c_{\text{H}^+} = 1,1612 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} = 6,935$$

#### Úloha 4.1.13

Roztok NaOH je úplne disociovaný, takže z neho bude v roztoku  $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$  iónov  $\text{OH}^-$ . Ďalšie  $\text{OH}^-$  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  $c_{\text{H}^+}$ , pričom si koncentráciu iónov  $\text{OH}^-$  vyjadríme zo vzťahu pre iónový súčin vody  $K_v = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}$

$$c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} - K_v / c_{\text{H}^+} = 0$$

$$\text{Tento vzťah si upravíme do kvadratickej rovnice } c_{\text{H}^+}^2 + c_{\text{Na}^+} c_{\text{H}^+} - K_v = 0$$

$$\text{Po dosadení dostaneme } c_{\text{H}^+}^2 + 2 \cdot 10^{-8} c_{\text{H}^+} - 1 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$\text{Jej riešením je } c_{\text{H}^+} = 9,05 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} = 7,043$$

**Úloha 4.1.14**

Hodnotu pH roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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:  $\text{H}_3\text{O}^+$ , (ktoré si ďalej budeme písať len ako  $\text{H}^+$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{OH}^-$ . 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  $\text{OH}^-$  dosadíme z iónového súčinu vody. Dostaneme rovnicu, ktorá nám umožní vypočítať koncentráciu iónov  $\text{H}^+$

$$c_{\text{H}^+} - 2 c_{\text{SO}_4^{2-}} - K_v / c_{\text{H}^+} = 0$$

$$(c_{\text{H}^+})^2 - 2 c_{\text{SO}_4^{2-}} c_{\text{H}^+} - K_v = 0$$

$$(c_{\text{H}^+})^2 - 1.10 \cdot 10^{-8} c_{\text{H}^+} - 1.10 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$c_{\text{H}^+} = 1,0512 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} = 6,978$$

**Úloha 4.1.15**

Z hodnoty pH vypočítame koncentráciu  $c_{\text{H}^+}$

$$c_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-6,5} = 3,1623 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Koncentrácia  $\text{HCl}$  sa rovná koncentrácii chloridových iónov, ktorú zistíme zo vzťahu pre elektroneutralitu roztoku  $\sum c_i z_i = 0$ ;

pre daný roztok  $c_{\text{H}^+} - c_{\text{Cl}^-} - c_{\text{OH}^-} = 0$

$$c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-} = c_{\text{H}^+} - K_v / c_{\text{H}^+} = 3,1623 \cdot 10^{-7} - 1.10 \cdot 10^{-14} / 3,1623 \cdot 10^{-7} = 2,846 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

1 liter tohto roztoku (obsahujúci  $2,846 \cdot 10^{-7} \text{ mol HCl}$ ) sa zriedil vodou na 10 litrov, takže koncentrácia  $\text{HCl}$  (a teda  $\text{Cl}^-$  iónov) vo výslednom roztoku bude  $2,846 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$

Teraz musíme ešte vypočítať jeho hodnotu pH

$$c_{\text{H}^+} - c_{\text{Cl}^-} - c_{\text{OH}^-} = c_{\text{H}^+} - c_{\text{Cl}^-} - K_v / c_{\text{H}^+} = 0$$

$$c^2_{\text{H}^+} - c_{\text{Cl}^-} c_{\text{H}^+} - K_v = c^2_{\text{H}^+} - 2,846 \cdot 10^{-8} c_{\text{H}^+} - 1.10 \cdot 10^{-14} = 0$$

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 4.1.16**

Rožtok  $\text{NaOH}$  s  $\text{pH} = 8$  má koncentráciu  $c_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 1.10 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$

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:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ktoré si ďalej budeme písať len ako  $\text{H}^+$ ) a  $\text{OH}^-$ . Dostaneme tak vzťah

$$c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-} = 0$$

Aby sme vo výslednom vzťahu mali len jednu neznámu, koncentráciu  $\text{OH}^-$  dosadíme z iónového súčinu vody. Dostaneme rovnicu, ktorá nám umožní vypočítať koncentráciu  $\text{Na}^+$ , t. j. aj  $\text{NaOH}$

$$c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} - K_v / c_{\text{H}^+} = 0$$

$$c_{\text{Na}^+} = K_v / c_{\text{H}^+} - c_{\text{H}^+} = 1.10^{-14} / 1.10^{-8} - 1.10^{-8} = 9,9.10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Po zriedení bude  $9,9.10^{-7}$  mol NaOH v 10 litroch roztoku, takže v ňom bude

$$c_{\text{Na}^+} = 9,9.10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

Rovnicu vyjadrujúcu *princíp elektroneutrality* teraz využijeme na výpočet hodnoty pH výsledného roztoku:

$$c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} - K_v / c_{\text{H}^+} = 0$$

$$(c_{\text{H}^+})^2 + 9,9.10^{-8} c_{\text{H}^+} - 1.10^{-14} = 0$$

$$c_{\text{H}^+} = 6,2081.10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} = 7,207$$

#### Úloha 4.1.17

Výsledný roztok bude mať objem  $200 \text{ cm}^3$  a bude v ňom

$$c_{\text{Cl}^-} = 2.10^{-8} \cdot (150/200) = 1,5.10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{\text{Na}^+} = 5.10^{-8} \cdot (50/200) = 1,25.10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

V tomto roztoku sú prítomné 4 typy iónov:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , (ktoré si ďalej budeme písať len ako  $\text{H}^+$ ) a  $\text{OH}^-$ . 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  $\text{OH}^-$  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  $c_{\text{H}^+}$  a následne aj pH (o ktorom by sme už vopred mali vedieť, že bude menej ako 7).

$$1,25.10^{-8} - 1,5.10^{-8} + c_{\text{H}^+} - K_v / c_{\text{H}^+} = 0$$

$$- 2,5.10^{-9} + c_{\text{H}^+} - K_v / c_{\text{H}^+} = 0$$

$$(c_{\text{H}^+})^2 - 2,5.10^{-9} c_{\text{H}^+} - 1.10^{-14} = 0$$

$$c_{\text{H}^+} = 1,0125.10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} = -\log 1,0125.10^{-7} = 6,99457$$

#### Úloha 4.1.18

Pôvodný roztok kyseliny sírovej mal pH = 6, čo znamená, že

$$c_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 1.10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

Koncentráciu síranových iónov vypočítame presne s využitím princípu elektroneutrality roztoku

$$\sum c_i z_i = 0$$



V tomto roztoku sú prítomné 3 typy iónov:  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ktoré si ďalej budeme písať len ako  $\text{H}^+$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{OH}^-$ . 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  $\text{OH}^-$  dosadíme z iónového súčinu vody. Dostaneme rovnicu, ktorá nám umožní vypočítať koncentráciu iónov  $\text{SO}_4^{2-}$

$$c_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-}}{2} = \frac{c_{\text{H}^+} - K_v/c_{\text{H}^+}}{2} = \frac{1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-14}/1 \cdot 10^{-6}}{2} = 4,95 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Koncentrácia kyseliny sírovej po zriedení z  $10 \text{ cm}^3$  na  $100 \text{ cm}^3$  vody

$$c_2 = \frac{c_1 V_1}{V_2} = \frac{4,95 \cdot 10^{-7} \cdot 10}{100} = 4,95 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

Pre výpočet výsledného pH musíme teraz vypočítať koncentráciu iónov  $\text{H}^+$  zo vzťahu pre princíp elektroneutrality

$$c_{\text{H}^+} - 2 c_{\text{SO}_4^{2-}} - c_{\text{OH}^-} = c_{\text{H}^+} - 2 c_{\text{SO}_4^{2-}} - \frac{K_v}{c_{\text{H}^+}} = 0$$

$$(c_{\text{H}^+})^2 - 2 c_{\text{SO}_4^{2-}} c_{\text{H}^+} - K_v = 0$$

$$(c_{\text{H}^+})^2 - 2 \cdot 4,95 \cdot 10^{-8} c_{\text{H}^+} - 1 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$c_{\text{H}^+} = 1,61 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} = 6,793$$

(Ak by sme v pôvodnom roztoku zanedbali  $c_{\text{OH}^-}$ , vyšlo by pH = 6,791)

#### Úloha 4.1.19

Máme vypočítať pH zriedeného roztoku NaOH. Preto potrebujeme v prvom rade poznať jeho koncentráciu

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M V} = \frac{0,002}{40,00 \cdot 200} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Roztok NaOH je úplne disociovaný, takže z neho bude v roztoku  $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  iónov  $\text{Na}^+$ . Iónov  $\text{OH}^-$  bude ale ešte viac, pretože časť z nich pochádza z disociácie vody. Ich koncentráciu nemôžeme zanedbať.

V roztoku musí byť zachovaný princíp elektroneutrality, ktorý sa dá vyjadriť napríklad vzťahom

$$\sum c_i z_i = 0;$$

pre daný roztok  $c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-} = 0$

Pre výpočet pH potrebujeme z tejto rovnice vypočítať  $c_{\text{H}^+}$ , pričom si koncentráciu iónov  $\text{OH}^-$  vyjadríme zo vzťahu pre iónový súčin vody

$$K_v = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} - \frac{K_v}{c_{\text{H}^+}} = 0$$

Tento vzťah si upravíme do kvadratickej rovnice

$$c_{\text{H}^+}^2 + c_{\text{Na}^+} c_{\text{H}^+} - K_v = 0$$

Po dosadení dostaneme

$$c_{\text{H}^+}^2 + 2,5 \cdot 10^{-7} c_{\text{H}^+} - 1 \cdot 10^{-14} = 0$$

Jej riešením je  $c_{\text{H}^+} = 3,5078 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} = 7,455$$

#### Úloha 4.1.20

Máme vypočítať pH roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Preto potrebujeme v prvom rade poznať jej koncentráciu po zriedení

$$c_2 = \frac{c_1 V_1}{V_2} = \frac{0,001 \cdot 0,001}{10} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Hodnotu pH roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s koncentráciou  $c_{\text{SO}_4^{2-}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  vypočítame s využitím princípu elektroneutrality,  $\sum c_i z_i = 0$ . V tomto roztoku sú prítomné 3 typy iónov:  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ktoré si ďalej budeme písať len ako  $\text{H}^+$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{OH}^-$ . 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  $\text{OH}^-$  dosadíme z iónového súčinu vody. Dostaneme rovnicu, ktorá nám umožní vypočítať koncentráciu iónov  $\text{H}^+$

$$c_{\text{H}^+} - 2 c_{\text{SO}_4^{2-}} - \frac{K_v}{c_{\text{H}^+}} = 0$$

$$(c_{\text{H}^+})^2 - 2 c_{\text{SO}_4^{2-}} c_{\text{H}^+} - K_v = 0$$

$$(c_{\text{H}^+})^2 - 2 \cdot 1 \cdot 10^{-7} c_{\text{H}^+} - 1 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$c_{\text{H}^+} = 2,4142 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} = 6,617$$

#### Úloha 4.1.21

Vypočítame si koncentrácie sodných a chloridových iónov vo výslednom roztoku

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{m}{M} = \frac{0,06 \cdot 10^{-3}}{40} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{n}{V} = \frac{1,5 \cdot 10^{-6}}{10} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Pôvodný roztok  $\text{HCl}$  mal  $\text{pH} = 6$ . Preto

$$c_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

Koncentráciu chloridových iónov dostaneme zo vzťahu

$$c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-} - c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{H}^+} - \frac{K_{\text{v}}}{c_{\text{H}^+}} - c_{\text{Cl}^-} = 0$$

$$c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{H}^+} - \frac{K_{\text{v}}}{c_{\text{H}^+}} = 1 \cdot 10^{-6} - \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-6}} = 9,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Aj vo výslednom roztoku musí platiť princíp elektroneutrality, čo nám umožní vypočítať koncentráciu iónov  $\text{H}^+$  a následne pH roztoku:

$$c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} - c_{\text{Cl}^-} - c_{\text{OH}^-} = 0$$

$$c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} - c_{\text{Cl}^-} - \frac{K_{\text{v}}}{c_{\text{H}^+}} = 0$$

$$1,5 \cdot 10^{-7} + c_{\text{H}^+} - 9,9 \cdot 10^{-7} - \frac{1 \cdot 10^{-14}}{c_{\text{H}^+}} = 0$$

$$(c_{\text{H}^+})^2 - 8,4 \cdot 10^{-7} c_{\text{H}^+} - 1 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$c_{\text{H}^+} = 8,5174 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 6,06969$$

(pri výpočte s  $c_{\text{Cl}^-} = 1 \cdot 10^{-6}$  by vyšlo  $\text{pH} = 6,0647$ )

#### Úloha 4.1.22

Stupeň disociácie vody  $\alpha$  je definovaný ako podiel koncentrácií alebo molalít disociovaných iónov ( $\text{H}_3\text{O}^+$  alebo  $\text{OH}^-$ ) 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 počítať z iónového súčinu vody

$$K_{\text{v}} = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = b_{\text{H}^+} b_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-} = b_{\text{H}^+} b_{\text{OH}^-} \gamma_{\pm}^2$$

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  $\text{K}^+$  a  $\text{Cl}^-$   $\nu_+ = z_+^2 = \nu_- = z_-^2 = 1$ )

$$I_b = 0,5 \sum (b_i z_i^2) = 0,5 b (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) = b \text{ KCl} = 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$$

Stredný aktivitný koeficient iónov  $\text{H}_3\text{O}^+$  a  $\text{OH}^-$  vypočítame z Debyeovho-Hückelovho vzťahu

$$\log \gamma_{\pm} = -0,5108 \cdot |z_+ z_-| \sqrt{I_b} / (1 + \sqrt{I_b}) = -0,5108 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,1} / \sqrt{1,1} = -0,046436,$$

odkiaľ  $\gamma_{\pm} = 0,89859$

Molalita  $\text{H}_3\text{O}^+$  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  $\text{OH}^-$  (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 4.1.23

- a) Disociačný stupeň (stupeň ionizácie) udáva, koľko z danej látky disociovalo na ióny:

$$\alpha_i = b_i / b_0; \quad \text{pre vodu } i = \text{H}^+, \text{OH}^-$$

$$\text{Iónový súčin vody } K_v = b_{\text{H}^+} b_{\text{OH}^-} = \alpha_i^2 b_0^2$$

$$\text{V čistej vode je } b(\text{H}^+) = b(\text{OH}^-) = K_v^{1/2} = (1,008 \cdot 10^{-14})^{1/2} = 1,004 \cdot 10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$$

$b_0$  „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  $\text{H}^+$  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

$$b^2_{\text{OH}^-} + b_{\text{Cl}^-} b_{\text{OH}^-} - K_v = 0$$

Po dosadení dostaneme rovnicu

$$b^2_{\text{OH}^-} + 2.10^{-5} b_{\text{OH}^-} - 1,008.10^{-14} = 0$$

Jej riešením je  $b_{\text{OH}^-} = 5,04.10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$  (čiže zjednodušený výpočet bol oprávnený).

Disociačný stupeň vody vo vodnom roztoku HCl teda bude

$$\alpha = \frac{b_{\text{OH}^-}}{b_0} = \frac{5,04.10^{-10}}{55,506} = 9,08.10^{-12}$$

#### Úloha 4.1.24

a) Disociačný stupeň (stupeň ionizácie) udáva, koľko z danej látky disociovalo na ióny:

$$\alpha_i = c_i / c_0; \quad \text{pre vodu } i = \text{H}^+, \text{OH}^-.$$

$$\text{Iónový súčin vody } K_v = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} = \alpha_i^2 c_0^2$$

$$\text{V čistej vode je } c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = K_v^{1/2} = (1,00.10^{-14})^{1/2} = 1,00.10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$c_0$  koncentrácia vody predstavuje počet mólov vody v 1 litri vody.

$$c_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{m_0 / M_0}{m_0 / \rho_0} = \frac{\rho_0}{M_0} = \frac{997,071}{18,02} = 55,33 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{Disociačný stupeň bude } \alpha = c(\text{H}^+) / c_0 = 1,00.10^{-7} / 55,33 = 1,807.10^{-9}$$

b) Po pridaní HCl bude disociácia vody potlačená, stupeň disociácie vody bude určený koncentráciou hydroxidových iónov.

Ióny  $\text{H}^+$  pochádzajú najmä z HCl.  $c(\text{HCl}) = 2.10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ , môžeme predpokladať, že  $c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) = 2.10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

Koncentrácia hydroxidových iónov bude približne

$$c(\text{OH}^-) = K_v / c(\text{H}^+) = 1,00.10^{-14} / 2.10^{-6} = 5,0.10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

Disociačný stupeň vody vo vodnom roztoku HCl teda bude

$$\alpha = \frac{c_{\text{OH}^-}}{c_0} = \frac{5,0.10^{-9}}{55,33} = 9,03.10^{-11}$$

[Presný výpočet berie do úvahy, že časť iónov  $\text{H}^+$  pochádza z vody a využíva princíp elektroneutrality roztoku, ktorý sa dá vyjadriť napríklad vzťahom  $\sum c_i z_i = 0$ .

$$c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-} - c_{\text{Cl}^-} = 0 \quad \text{Odtiaľto}$$

$$c_{\text{OH}^-} = c_{\text{H}^+} - c_{\text{Cl}^-} = K_v / c_{\text{OH}^-} - c_{\text{Cl}^-}$$

Tento vzťah si upravíme do tvaru kvadratickej rovnice

$$c_{\text{OH}^-}^2 + c_{\text{Cl}^-} c_{\text{OH}^-} - K_v = 0$$

Po dosadení dostaneme rovnicu

$$c_{\text{OH}^-}^2 + 2 \cdot 10^{-6} c_{\text{OH}^-} - 1,00 \cdot 10^{-14} = 0$$

Jej riešením je  $c_{\text{OH}^-} = 4,988 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ . Vidíme, že zjednodušený výpočet bol oprávnený].

#### Úloha 4.1.25

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  $\text{AgNO}_3$ . Pred elektrolýzou roztok obsahoval 0,0074 g  $\text{AgNO}_3$  na gram vody. Vody v roztoku bolo

$$25 - 0,2553 = 24,7447 \text{ g}$$

Dusičnanu strieborného bolo teda  $24,7447 \cdot 0,0074 = 0,18311 \text{ g}$

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  $\text{NO}_3^-$

$$t_- = 4,24967 \cdot 10^{-4} / 7,27728 \cdot 10^{-4} = 0,584$$

Prevodové číslo  $\text{Ag}^+$  bude  $t_+ = 1 - t_- = 0,416$

#### Úloha 4.1.26

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  $\text{LiCl}$  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 4.1.27

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  $t_- = 1 - t_+ = 0,7208$

## 4.2 Elektrolýza

### Úloha 4.2.1

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 4.2.2

Valček s polomerom 10 mm a výškou 5 cm je potrebné pokryť vrstvičkou chrómu s hrúbkou 40  $\mu\text{m}$ . 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  $\text{g cm}^{-3}$ ,  $M_{\text{Cr}} = 52,00 \text{ g mol}^{-1}$ . Koľko mólov síranu chromitého ubudne pri elektrolýze z roztoku?

### Úloha 4.2.3

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 4.2.4

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 4.2.5

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  $\text{I}_2$ . Aká bola experimentálne stanovená hodnota  $e$  ? ( $M(\text{I}_2) = 253,81 \text{ g mol}^{-1}$ )



**Riešenie úloh****Úloha 4.2.1**

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  $\text{CuSO}_4$  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 4.2.2**

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

$$n_{\text{Cr}} = 2 n(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3)$$

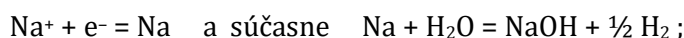
$$n_{\text{Cr}} = m / M = 1,07065 / 52 = 0,02059 \text{ mol}$$

$$n(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = n_{\text{Cr}} / 2 = 0,02059 / 2 = 0,010295 \text{ mol} = 10,295 \text{ mmol}$$

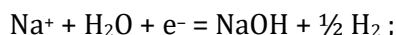
### Úloha 4.2.3

1. Pri elektrolýze roztoku chloridu sodného sa na katóde redukujú sodné kationy na sodík, ktorý ale okamžite reaguje s vodou.

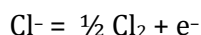
Takže dej sa dá zapísať dvoma rovnicami



alebo priamo jednou výslednou rovnicou



Na anóde sa oxidujú chloridové anióny na chlór



2. Množstvo vylúčených produktov pri elektrolýze vypočítame zo vzťahu

$$Q = n z F = I t. \quad \text{Dostaneme}$$

$$n = \frac{I t}{z F} = \frac{10.4,5 \cdot 3600}{1.96485} = 1,679 \text{ mol}$$

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 4.2.4

Množstvo prejdeného náboja vypočítame z objemu vylúčeného traskavého plynu v coulometri.

Na katóde sa redukuje  $\text{H}^+$  na vodík:  $4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2(\text{g})$ ,

na anóde sa oxidujú ióny  $\text{OH}^-$ :  $4 \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

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

$$m_{\text{Au}} = n_{\text{Au}} M_{\text{Au}} = 0,782747 \cdot 196,97 = 154,18 \text{ mg}$$

#### Úloha 4.2.5

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

$$e = I t M / (z m N_A) = 0,04292 \cdot 6,244 \cdot 3600 \cdot 253,81 / (2 \cdot 1,269 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}) = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

## 4.3 Elektrochémia – galvanické články

### Úloha 4.3.1

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).

#### 1.1 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

$$E^\circ = \frac{R T}{z F} \ln K$$

#### 1.2 Aké je štandardné elektromotorické napätie Daniellovho článku pri teplote 25 °C?

1.3 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).)

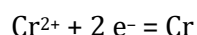
1.4 Ak v Daniellovom galvanickom článku znížime koncentrácie síranu zinočnatého i meďnatého na polovicu, elektromotorické napätie článku

- |                     |  |
|---------------------|--|
| 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 4.3.2

Vypočítajte pre 298,15 K štandardný elektródový potenciál pre polreakciu

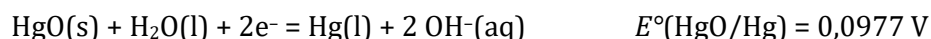


Na výpočet použite nasledujúce štandardné elektródové potenciály



#### Úloha 4.3.3

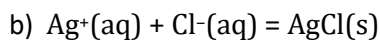
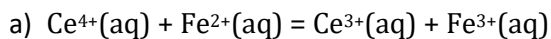
Pre 25 °C poznáme hodnotu štandardných elektródových potenciálov týchto polreakcií:



Napíšte schému galvanického článku zloženého z elektród, na ktorých prebiehajú uvedené polreakcie. Uveďte rovnicu redoxnej reakcie prebiehajúcej v tomto článku. Vypočítajte pre 25 °C rovnovážnu konštantu tejto reakcie.

#### Úloha 4.3.4

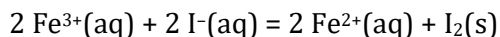
Navrhňte elektrochemické články, v ktorých prebiehajú nasledovné reakcie:



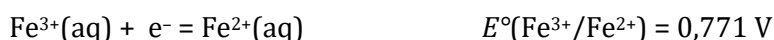
Pre obidva prípady napíšte schému článku a rovnice reakcií prebiehajúcich na elektródach.

#### Úloha 4.3.5

Vypočítajte rovnovážnu konštantu pri 25 °C pre reakciu

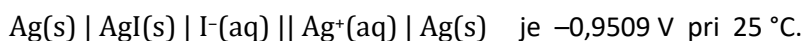


ak poznáte tieto štandardné elektródové potenciály:



#### Úloha 4.3.6

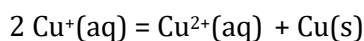
Štandardné elektromotorické napätie článku



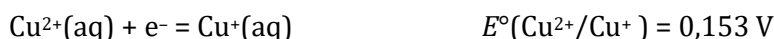
Vypočítajte rozpustnosť a hodnotu súčinu rozpustnosti AgI pri danej teplote.

#### Úloha 4.3.7

Vypočítajte rovnovážnu konštantu pre 25 °C pre reakciu

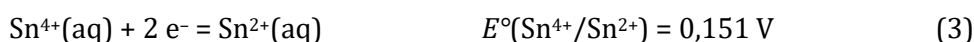
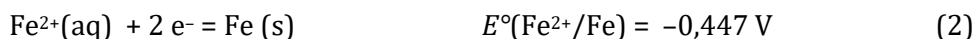
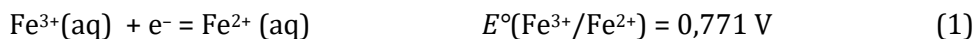


ak poznáte štandardné elektródové potenciály pre nasledovné polreakcie:

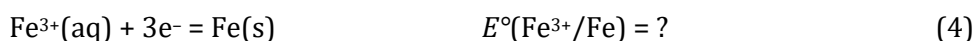


#### Úloha 4.3.8

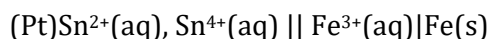
Z údajov o štandardných elektródových potenciáloch pre 25 °C



a) vypočítajte hodnotu štandardného elektródového potenciálu polreakcie



b) pre 25 °C vypočítajte štandardné elektromotorické napätie článku

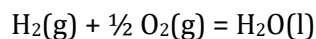


a rovnovážnu konštantu reakcie, ktorá v ňom prebieha.

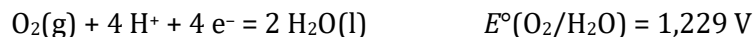
c) Čo sa stane, ak vhodíme kúsok železa do roztoku ciničitých iónov?

**Úloha 4.3.9**

Vypočítajte pre teplotu 25 °C hodnotu rovnovážnej konštanty reakcie



Štandardný elektródový potenciál pre polreakciu



Napíšte schému článku, v ktorom bude daná reakcia prebiehať.

Aká je hodnota štandardnej reakčnej Gibbsovej energie pre túto reakciu?

**Úloha 4.3.10**

Napíšte rovnicu reakcie prebiehajúcej v článku



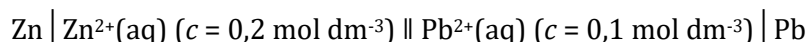
Vypočítajte  $E^\circ$  pre tento článok pri 25 °C pomocou nasledovných údajov:



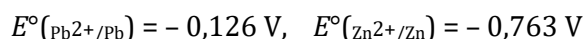
Konštanta (súčin) rozpustnosti TlCl je  $1,6 \cdot 10^{-3}$  pri 25 °C.

**Úloha 4.3.11**

Vypočítajte elektromotorické napätie galvanického článku pri 25 °C



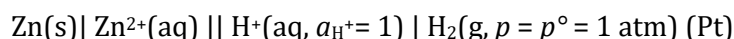
Štandardné elektródové potenciály majú hodnotu



Napíšte rovnicu chemickej reakcie prebiehajúcej v tomto článku a vypočítajte hodnotu jej rovnovážnej konštanty pre 25 °C.

**Úloha 4.3.12**

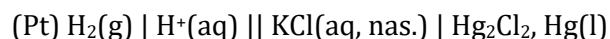
Určte koncentráciu zinočnatých iónov ( $c_{\text{Zn}^{2+}}$ ), ak článok



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 4.3.13**

Máme galvanický článok zložený z vodíkovej a nasýtenej kalomelovej elektródy

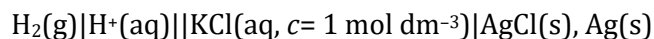


Tlak vodíka, ktorým sa nasycuje priestor vodíkovej elektródy, je 101,325 kPa. Pri teplote 25 °C sa potenciál nasýtenej kalomelovej elektródy rovná 0,2415 V. Do priestoru vodíkovej elektródy sme vložili roztok zložený z 10 g vody a 0,2 g fenolu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ . Napätie článku sa ustálilo 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  $94,112 \text{ g mol}^{-1}$ . Nakoniec vypočítajte disociačnú konštantu fenolu. Za štandardný tlak zvolte tlak vodíka.

#### Úloha 4.3.14

Elektromotorické napätie galvanického článku



pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku vodíka  $101325 \text{ Pa}$  (rovnajúcom sa štandardnému tlaku) je  $0,6050 \text{ V}$ . Roztok vodíkovej elektródy bol pripravený rozpustením  $0,1 \text{ mólu NH}_4\text{Cl}$  v  $5 \text{ dm}^3$  vody. Vypočítajte hodnotu pH roztoku chloridu amónneho a stupeň hydrolyzy amóniového iónu v tomto roztoku. Elektródový potenciál kalomelovej elektródy pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $c_{\text{KCl}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  má hodnotu  $0,2802 \text{ V}$ . Aktivitné koeficienty všetkých iónov tohto roztoku pokladajte za jednotkové.

#### Úloha 4.3.15

Elektromotorické napätie galvanického článku  $\text{H}_2(\text{g}) | \text{KOH}(\text{aq}) || \text{KCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}, \text{Ag}$  je  $1,05034 \text{ V}$  pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Molality  $\text{KOH}$  aj  $\text{KCl}$  sú  $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ , tlak vodíka nasycujúceho priestor vodíkovej elektródy je  $101325 \text{ Pa}$  (a súčasne sa rovná štandardnému tlaku). Štandardný elektródový potenciál argenchloridovej elektródy pri danej teplote je  $0,2224 \text{ V}$ . Vypočítajte hodnotu iónového súčinu vody pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ióny vzniknuté disociáciou vody zanedbajte. Napíšte rovnicu reakcie prebiehajúcej v tomto galvanickom článku a vypočítajte hodnotu jej rovnovážnej konštanty pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Akú hodnotu má štandardný potenciál ľavej elektródy  $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^\circ$  ?

#### Úloha 4.3.16

Vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty reakcie prebiehajúcej v galvanickom článku  $(\text{Pt}) \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{H}_2(\text{g}) (\text{Pt})$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 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 4.3.17

Kyslíkovo-vodíkový palivový článok  $(\text{Pt}) \text{H}_2(\text{g}) | \text{NaOH}(\text{aq}) | \text{O}_2(\text{g}) (\text{Pt})$  má pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  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  $\text{NaOH}$  (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  $1 \text{ kWh}$  elektrickej energie za štandardných podmienok (teplota  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , tlak  $101,325 \text{ kPa}$ ;  $M(\text{H}_2) = 2 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}$ ).



**Úloha 4.3.18**

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  $\text{MnO}_2$  ( $M = 86,94 \text{ g mol}^{-1}$ ). Aká je priemerná hodnota prúdu produkovaného týmto článkom?

**Úloha 4.3.19**

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 4.3.20**

Napíšte rovnicu reakcie, prebiehajúcej v galvanickom článku

$\text{Hg}(\text{l}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{HCl}(\text{aq}) \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Ag}(\text{s})$ . 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 4.3.21**

Vypočítajte potenciál elektródy, ktorú tvorí strieborný pliešok ponorený do vodného roztoku  $\text{AgNO}_3$  s koncentráciou  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Druhú striebornú elektródu tvorí strieborný pliešok pokrytý vrstvičkou  $\text{AgBr}$  a ponorený do roztoku  $\text{KBr}$ . Vypočítajte potenciál takejto elektródy, ak koncentrácia  $\text{KBr}$  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. Uvedte aj schému tohto článku. Vypočítajte súčin rozpustnosti  $\text{AgBr}$ . 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 4.3.22**

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 4.3.23**

Napíšte rovnicu chemickej reakcie prebiehajúcej v galvanickom článku  $\text{H}_2(\text{g}) \mid \text{HCl}(\text{aq}) \mid \text{AgCl}(\text{s}), \text{Ag}(\text{s})$ . Vypočítajte elektromotorické napätie tohto článku pri teplote 25 °C a tlaku vodíka 101 325 Pa. Molalita  $\text{HCl}$   $b_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ , štandardný potenciál argentochloridovej elektródy  $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) = 0,2224 \text{ V}$ . Plynný vodík považujte za stavovo ideálny, aktivné koeficienty počítajte podľa Debyeovej-Hückelovej rovnice

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{0,5108 \left| z_+ z_- \right| \sqrt{I_b}}{1 + \sqrt{I_b}}$$

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  $\text{AgCl}$  pri 25 °C.

#### Úloha 4.3.24

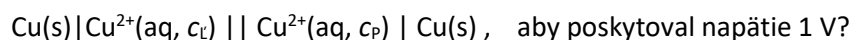
Napište rovnicu chemickej reakcie prebiehajúcej v galvanickom článku  $\text{Hg(l)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{HCl(aq)} (a_{\pm} = 0,05) | \text{Cl}_2(\text{g})$  a vypočítajte hodnotu jej rovnovážnej konštanty pre teplotu 25 °C. Vypočítajte elektromotorické napätie tohto článku pri teplote 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 4.3.25

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.

25.1 Aké je štandardné napätie koncentračného galvanického článku?

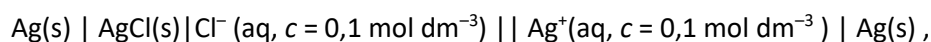
25.2 Aký by musel byť pomer koncentrácií síranu meďnatého v galvanickom článku



25.3 Aké je napätie takéhoto článku, ktorého pravý roztok má pri 25 °C koncentráciu  $\text{CuSO}_4$  1,3 mol  $\text{dm}^{-3}$  a ľavý roztok má koncentráciu 0,0001 mol  $\text{dm}^{-3}$ ?

#### Úloha 4.3.26

Koncentračný článok môžeme zostrojiť aj kombináciou argentschloridovej a striebornej elektródy:



Aké bude napätie tohto článku pri teplote 25 °C? Konštanta (súčin) rozpustnosti AgCl má hodnotu  $1,78 \cdot 10^{-10}$ .

#### Úloha 4.3.27

Vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty reakcie, prebiehajúcej v galvanickom článku  $(\text{Pt}) \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl(aq)} | \text{Cl}_2(\text{g}) (\text{Pt})$  pri 25 °C, keď pri tejto teplote štandardný elektródový potenciál chlórovej elektródy je  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,358 \text{ V}$ . Napište rovnicu tejto reakcie.

#### Úloha 4.3.28

Vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty reakcie, prebiehajúcej v galvanickom článku  $(\text{Pt}) \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl(aq)} | \text{Cl}_2(\text{g}) (\text{Pt})$  pri 25 °C, keď pri tejto teplote štandardný elektródový potenciál chlórovej elektródy je  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,358 \text{ V}$ . Napište rovnicu tejto reakcie.

**Riešenie úloh****Úloha 4.3.1**

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  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$

v druhom prípade sa nestane samozrejme nič.

1.2 Štandardné elektromotorické napätie Daniellovho článku pri teplote 25 °C vypočítame z hodnoty rovnovážnej konštanty reakcie, ktorá v ňom prebieha

$$E^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K = \frac{8,3145 \cdot 298,15}{2 \cdot 96485,3} \ln 1,52 \cdot 10^{37} = 1,100 \text{ V}$$

1.3 Ak Daniellov článok poskytuje napätie 1 V, reakčná Gibbsova energia reakcie má hodnotu

$$\Delta_r G = -z F E = -2 \cdot 96485 \cdot 1 = -192970 \text{ J mol}^{-1} \approx -193 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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 4.3.2**

Rovnicu elektródovej polreakcie, ktorej štandardný potenciál máme vypočítať, dostaneme ako rozdiel rovníc zadaných elektródových polreakcií. Preto pre štandardnú reakčnú Gibbsovu energiu platí

$$\Delta_r G_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}}^{\circ} = \Delta_r G_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\circ} - \Delta_r G_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^{\circ}$$

Medzi štandardnou Gibbsovou energiou a štandardným elektródovým potenciálom  $\Delta_r G_i^{\circ} = -z F E_i^{\circ}$ . Pre náš príklad to znamená

$$-2 F E_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}}^{\circ} = -3 F E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\circ} + F E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^{\circ}$$

$$2 E_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}}^{\circ} = 3 E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\circ} - E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}}^{\circ} = \left( 3 E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\circ} - E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^{\circ} \right) / 2$$

$$E_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}}^{\circ} = \frac{3(-0,74) - (-0,41)}{2} = -0,905 \text{ V}$$

### Úloha 4.3.3

Rovnicu reakcie, prebiehajúcej v danom článku dostaneme ako rozdiel elektródových polreakcií, pričom predpokladáme, že redukcia bude prebiehať na elektróde s vyšším štandardným elektródovým potenciálom. V článku sa teda bude na katóde redukovať HgO na ortuť a na anóde oxidovať vodík. Odčítaním druhej elektródovej rovnice od prvej dostaneme

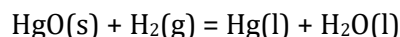
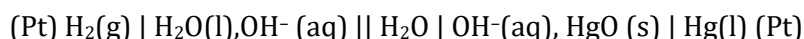


Schéma článku je



Postačuje aj takáto schéma:



[prípadne môžu obe elektródy mať spoločný roztok



Na výpočet rovnovážnej konštanty spojíme vzťahy štandardnej reakčnej Gibbsovej energie s rovnovážnou konštantou a so štandardným elektromotorickým napätím do jednej rovnice:

$$\Delta_r G^\circ = -R T \ln K = -z F E^\circ$$

Štandardné elektromotorické napätie dostaneme ako rozdiel štandardných elektródových potenciálov

$$E^\circ = 0,0977 - (-0,8277) = 0,9254 \text{ V}$$

Pre danú redoxnú reakciu je počet vymieňaných elektrónov  $z = 2$

$$\ln K = \frac{z F}{R T} E^\circ = \frac{2 \cdot 96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot 0,9254 = 72,0360$$

$$K = 1,927 \cdot 10^{31}$$

### Úloha 4.3.4

Uvedené redoxné rovnice si rozdelíme na dve polreakcie – oxidáciu a redukciu. Polreakciu oxidácie umiestnime na ľavú elektródu, polreakcia redukcie bude prebiehať na pravej elektróde. V schéme článku každé fázové rozhranie označujeme zvislou čiarou |. Dvojitá čiara || znázorňuje oddelenie katódového a anódového roztoku soľným mostíkom, ktorý zabraňuje vzniku tzv. difúzneho potenciálu.

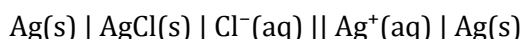


Do oboch roztokov ešte musí byť vložená inertná elektróda (napr. platinová)

- b) Uvedenú reakciu môžeme dostať kombináciou polreakcií prebiehajúcich na striebornej elektróde  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s})$  a na chloridostriebornej (argentochloridovej) elektróde



Výslednú reakciu  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{s})$  dostaneme tak, že odčítame polreakciu na argentochloridovej elektróde od polreakcie na striebornej elektróde. T. j. v článku bude strieborná elektróda katódou (a napíšeme ju napravo) a argentochloridová elektróda bude naľavo, pretože na nej bude prebiehať oxidácia iónov  $\text{Cl}^-$ . Schéma článku teda bude



### Úloha 4.3.5

Využijeme vzťah  $\Delta_r G^\circ = -R T \ln K = -z F E^\circ$

Štandardné elektromotorické napätie dostaneme ako rozdiel štandardných elektródových potenciálov

$$E^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,771 - 0,5355 = 0,2355 \text{ V}$$

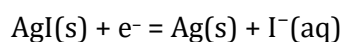
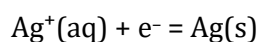
Pre danú redoxnú reakciu je počet vymenených elektrónov  $z = 2$

$$\ln K = \frac{z F}{R T} E^\circ = \frac{2 \cdot 96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot 0,2355 = 18,332$$

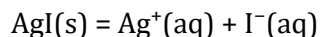
$$K = 91518631,5813 = 9,15 \cdot 10^7$$

### Úloha 4.3.6

Ide o článok zložený zo striebornej a argentojodidovej elektródy. Rovnice elektródových reakcií teda budú



V článku teda prebieha reakcia, ktorú dostaneme ako rozdiel polreakcií na pravej a ľavej elektróde:



Rovnovážna konštanta tejto reakcie je vlastne konštantou (súčinom) rozpustnosti jodidu strieborného

$$K = c(\text{Ag}^+) c(\text{I}^-)$$

$$\ln K = \frac{z F}{R T} E^\circ = \frac{1 \cdot 96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot (-0,9509) = -37,0105$$

$$K = 8,44385 \cdot 10^{-17}$$

Rozpustnosť  $\text{AgI}$  dostaneme zo vzťahu pre súčin rozpustnosti

$$K = c(\text{Ag}^+) c(\text{I}^-) = c^2$$

$$c = \sqrt{K_s} = \sqrt{8,444 \cdot 10^{-17}} = 9,189 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

**Úloha 4.3.7**

Aby sme dostali rovnicu reakcie, ktorej máme vypočítať rovnovážnu konštantu, musíme od prvej zadanej elektródovej polreakcie odčítať dvojnásobok druhej rovnice.

Pre danú redoxnú reakciu je počet vymenených elektrónov  $z = 2$ .

Štandardné elektromotorické napätie dostaneme ako rozdiel štandardných elektródových potenciálov. V rozdieli bude prvá elektróda kladnou a druhá zápornou (keďže druhá polreakcia prebieha v smere oxidácie).

$$E^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,3419 - 0,153 = 0,1889 \text{ V}$$

Rovnovážnu konštantu vypočítame zo vzťahu

$$\ln K = \frac{z F}{R T} E^\circ = \frac{2 \cdot 96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot 0,1889 = 14,704564$$

$$K = 2432825,9 = 2,43 \cdot 10^6$$

**Úloha 4.3.8**

a) Rovnicu redukcie železitého iónu na železo dostaneme ako súčet rovníc zadaných elektródových polreakcií. Preto štandardná Gibbsova energia tejto reakcie bude súčtom hodnôt pre prvé dve reakcie:

$$\Delta_r G^\circ(4) = \Delta_r G^\circ(1) + \Delta_r G^\circ(2)$$

Medzi štandardnou Gibbsovou energiou a štandardným elektromotorickým napätím platí vzťah

$$\Delta_r G^\circ = -z F E^\circ. \text{ Pre náš príklad to znamená}$$

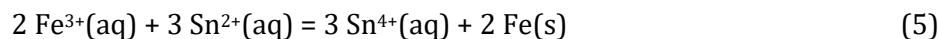
$$-3 F E^\circ(4) = -F E^\circ(1) - 2 F E^\circ(2) \text{ Teda dostaneme}$$

$$E^\circ(4) = [E^\circ(1) + 2 E^\circ(2)] / 3 = (0,771 - 2 \cdot 0,447) / 3 = -0,041 \text{ V}$$

b) Elektródové polreakcie v uvedenom článku sú



Redoxná reakcia prebiehajúca v tomto článku teda je (elektródové reakcie musíme vynásobiť tak, aby sa elektróny vo výslednej rovnici odčítali)



Štandardné elektromotorické napätie daného článku teda bude mať hodnotu

$$E^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = -0,041 - 0,151 = -0,192 \text{ V}$$

Pre danú redoxnú reakciu je počet vymenených elektrónov  $z = 6$ .

Rovnovážnu konštantu vypočítame zo vzťahu

$$\ln K = \frac{z F}{R T} E^{\circ} = \frac{6 \cdot 96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot (-0,192) = -44,8376$$

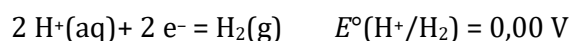
$$K = 3,367 \cdot 10^{-20}$$

c) Schéma článku v zadaní b) je navrhnutá tak, že katóda je uvedená vľavo. Rovnovážna konštanta tejto reakcie má preto takmer nulovú hodnotu. Rovnovážna konštanta spätnej reakcie je teda veľmi vysoká ( $2,97000 \cdot 10^{19}$ ),

t. j. železo hodené do roztoku ciničitých iónov sa rýchlo rozpustí.

### Úloha 4.3.9

Máme vypočítať hodnotu rovnovážnej konštanty spaľovania vodíka – alebo rovnicu reakcie prebiehajúcej vo vodíkovom palivovom článku. Poznáme polreakciu redukcie kyslíka. Druhou polreakciou teda musí byť oxidácia vodíka. Táto prebieha na vodíkovej elektróde, ktorá bude v článku anódou (zápornou elektródou). Štandardný elektródový potenciál vodíkovej elektródy je rovný nule (teda nemusel byť uvedený v zadaní).



Výslednú reakčnú rovnicu dostaneme tak, keď od jednej polovice katódovej polreakcie redukcie kyslíka odčítame rovnicu elektródovej reakcie na vodíkovej elektróde (napísanej tiež pre  $z = 2$ ).

Štandardné elektromotorické napätie dostaneme ako rozdiel štandardných elektródových potenciálov

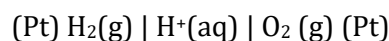
$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{O}_2 / \text{O}_2^{2-}) - E^{\circ}(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 1,229 - 0,00 = 1,229 \text{ V}$$

Rovnovážnu konštantu vypočítame zo vzťahu

$$\ln K = \frac{z F}{R T} E^{\circ} = \frac{2 \cdot 96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot 1,229 = 95,6692$$

$$K = 3,15367 \cdot 10^{41}$$

V článku bude kyslíková elektróda katódou, teda ju umiestnime napravo a vodíková elektróda bude naľavo, pretože na nej bude prebiehať oxidácia vodíka. Obe elektródy môžu mať spoločný kyslý vodný roztok. Schéma článku teda bude

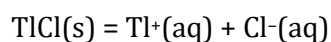
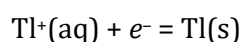


Štandardná reakčná Gibbsova energie pre túto reakciu má hodnotu

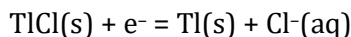
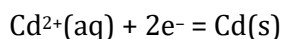
$$\Delta_r G^{\circ} = -z F E^{\circ} = -2 \cdot 96485,3 \cdot 1,229 = -237160,87 = -237,16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Úloha 4.3.10

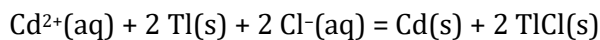
Táliumchloridová elektróda je elektródou 2. druhu a rovnicu jej elektródovej polreakcie dostaneme ako súčet polreakcie na táliovej elektróde a rovnice disociácie málo rozpustného TlCl:



Rovnice reakcií prebiehajúcich na elektródach daného článku teda sú



Predpokladáme, že na pravej elektróde v schéme článku beží redukcia. Rovnica reakcie prebiehajúcej v tomto článku teda je



Medzi štandardným elektródovým potenciálom tálumchloridovej a tálíovej elektródy je vzťah

$$E_{\text{TlCl}/\text{Cl}^{-}}^{\circ} = E_{\text{Tl}^{+}/\text{Tl}}^{\circ} + \frac{R T}{F} \ln K_s$$

preto

$$E_{\text{TlCl}/\text{Cl}^{-}}^{\circ} = -0,34 + \frac{8,3145 \cdot 298,15}{96485,3} \ln 1,6 \cdot 10^{-3} = -0,34 - 0,1654 = -0,5054 \text{ V}$$

Štandardné elektromotorické napätie daného článku dostaneme ako rozdiel štandardných elektródových potenciálov:

$$E^{\circ} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} - E_{\text{TlCl}/\text{Cl}^{-}}^{\circ} = -0,40 - (-0,5054) = 0,1054 \text{ V}$$

#### Úloha 4.3.11

Elektromotorické napätie dostaneme ako rozdiel potenciálov pravej a ľavej elektródy v článku  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(\text{aq})(c = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}) || \text{Pb}^{2+}(\text{aq})(c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}) | \text{Pb}$

$$\begin{aligned} E &= E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = E^{\circ}_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} - E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} + (R T / 2 F) \ln c_{\text{Pb}^{2+}} - (R T / 2 F) \ln c_{\text{Zn}^{2+}} = \\ &= E^{\circ}_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} - E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} + (R T / 2 F) \ln (c_{\text{Pb}^{2+}}/c_{\text{Zn}^{2+}}) = \\ &= -0,126 - (-0,763) + 8,3145 \cdot 298,15 / (2 \cdot 96485,3) \ln (0,1/0,2) = 0,628 \text{ V} \end{aligned}$$

Na katóde prebieha redukcia  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}$ .

Na anóde prebieha elektródová reakcia  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}$  (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

$$\Delta_r G^{\circ} = -z F E^{\circ} = -R T \ln K \quad . \quad \text{Odtiaľ}$$

$$\ln K = z F E^{\circ} / (R T) = 2 \cdot 96485 \cdot [-0,126 - (-0,763)] / (8,3145 \cdot 298,15) = 49,586 \quad \text{a}$$

$$K = 3,427 \cdot 10^{21}$$

#### Úloha 4.3.12

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

$$E = E(\text{H}^{+}/\text{H}_2) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - (R T / 2 F) \ln c_{\text{Zn}^{2+}}$$



Odtiaľ dostaneme

$$\ln c_{\text{Zn}^{2+}} = [-E - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})] (2F/RT) =$$

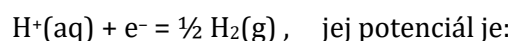
$$= (-0,818 + 0,760) \cdot 2 \cdot 96485,3 / (8,3145 \cdot 298,15) = -4,5919$$

$$c_{\text{Zn}^{2+}} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$$

### Úloha 4.3.13

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

$\ln y = \ln 10 \cdot \log y$ , dostaneme

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = \frac{RT}{F} \ln 10 \log a(\text{H}^+) = -\frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}$$

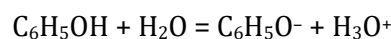
Elektromotorické napätie daného článku teda bude:

$$E = E(\text{SKE}) - E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,2415 + \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH} = 0,5485 \text{ V}$$

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  $\alpha$  v percentách, ktorý je pre disociáciu kyseliny HA definovaný vzťahom  $\alpha = n_{\text{A}^-} / n_0$ , kde  $n_{\text{A}^-}$  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

$$b_{A^-} = b_{H^+} = 10^{-pH} = 10^{-5,19} = 6,457 \cdot 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$$

Stupeň disociácie fenolu teda je

$$\alpha = \frac{b_{A^-}}{b_0} = \frac{6,457 \cdot 10^{-6}}{2,125 \cdot 10^{-1}} = 3,038 \cdot 10^{-5}$$

Disociačnú konštantu vypočítame zo vzťahu

$$K_{HA} = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \cong \frac{b_{H^+} b_{A^-}}{b_{HA}} \cong b_0 \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cong b_0 \alpha^2 =$$

$$= 2,125 \cdot 10^{-1} \cdot (3,038 \cdot 10^{-5})^2 = 1,9617 \cdot 10^{-10}$$

$$(pK_{HA} = 9,707)$$

#### Úloha 4.3.14

Elektromotorické napätie článku  $H_2(g)|H^+(aq)||KCl(aq, c = 1 \text{ mol dm}^{-3})|AgCl(s), Ag(s)$

pri teplote 25 °C vyjadruje vzťah  $E = E(AgCl/Cl^-) - E(H^+/H_2)$

Keďže na vodíkovej elektróde prebieha reakcia  $H^+(aq) + e^- = \frac{1}{2} H_2(g)$ , jej potenciál je

$$E(H^+/H_2) = E^\circ(H^+/H_2) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(H^+)}{a(H_2)^{1/2}}$$

$E^\circ(H^+/H_2) = 0$ ; 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  $a(H_2) = 1$ . Napätie článku potom bude

$$E = E(AgCl/Cl^-) - \frac{RT}{F} \ln a(H^+)$$

Máme vypočítať  $pH = -\log a(H^+)$ , vyjadríme si preto

$$\ln a(H^+) = \frac{F}{RT} (E(AgCl/Cl^-) - E) = \frac{96485}{8,3145 \cdot 298,15} (0,2802 - 0,6050) = -12,6417$$

Odtiaľ dostaneme  $a(H^+) = 3,2343 \cdot 10^{-6}$  a  $pH = -\log a_{H^+} = 5,490$

Koncentrácia iónov  $H^+$  sa podľa zadania rovná ich aktivite

$$c(H^+) = 3,2343 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

Hydrolyzu amóniového iónu opisuje rovnica  $NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$

Keďže  $c(H_3O^+) \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ , môžeme zanedbať ióny  $H_3O^+$  z disociácie vody.

$c(NH_4Cl) = n(NH_4Cl) / V = 0,1/5 = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ , stupeň hydrolyzy  $NH_4Cl$  teda bude

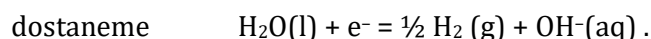
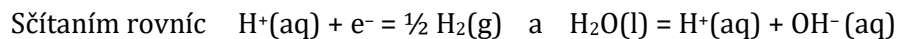
$$\beta = \frac{c_{NH_3}}{c_{NH_4Cl}} = \frac{c_{H_3O^+}}{c_{NH_4Cl}} = \frac{3,2343 \cdot 10^{-6}}{0,02} = 1,617 \cdot 10^{-4}$$

**Úloha 4.3.15**

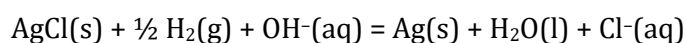
Pravou elektródou je argentochloridová elektróda, na ktorej prebieha reakcia



Ľavou elektródou je vodíková elektróda v zásaditom vodnom roztoku. Jej elektródovú reakciu dostaneme analogicky



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

$$E = E(\text{AgCl/Cl}^-) - E(\text{H}_2\text{O/OH}^-) =$$

$$= E^\circ(\text{AgCl/Cl}^-) - (RT/F) \ln a_{\text{Cl}^-} - E^\circ(\text{H}_2\text{O/OH}^-) + (RT/F) \ln (a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}_2}^{1/2})$$

(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 jeden, pretože vodík je prívádzaný pri štandardnom tlaku 101 325 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 konštanta 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 konštanta hodnotu  $K = (5,68 \cdot 10^{17})^2 = 3,239 \cdot 10^{34}$ ]

Nakoniec máme vypočítať štandardný potenciál ľavej elektródy  $E_{\text{H}_2\text{O/OH}^-}^\circ$ . Už vyššie sme si ukázali, že

$$E_{\text{H}_2\text{O/OH}^-}^\circ = R T \ln K_v = 8,3145 \cdot 298,15 \cdot \ln 1,0116 \cdot 10^{-14} = -0,82793 \text{ V}$$

(Pripomíname, že pre tento galvanický článok nám vyšlo  $E = E^\circ$ . Vyplýva to z toho, že molality roztokov KOH a KCl sú rovnaké.)

### Úloha 4.3.16

V galvanickom článku  $(\text{Pt}) \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{H}_2(\text{g}) (\text{Pt})$  pri  $25^\circ\text{C}$

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

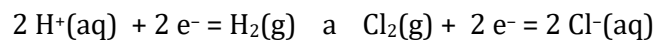
$$E^\circ = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = -1,358 \text{ V} \quad \text{a dostaneme}$$

$$\ln K = z F E^\circ / (R T) = 1 \cdot 96485,3 \cdot (-1,358) / (8,3145 \cdot 298,15) = -52,855$$

$$K = 1,11 \cdot 10^{-23}$$

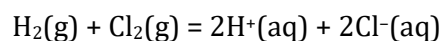
Ak použijeme rovnicu reakcie v tvare

$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  je  $z = 2$  pretože táto rovnica vznikla odčítaním rovníc elektródových reakcií



dostaneme potom  $K = 1,23 \cdot 10^{-46}$ .

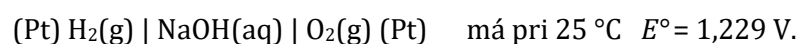
Z výsledkov vyplýva, že uvedená reakcia prebieha v skutočnosti v opačnom smere – v smere redukcie chlóru a oxidácie vodíka (a teda rozpúšťania plynov)



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  $K = (1,23 \cdot 10^{-46})^{-1} = 8,12 \cdot 10^{45}$ .

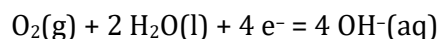
### Úloha 4.3.17

Kyslíkovo-vodíkový palivový článok znázornený schémou

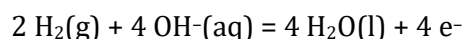


Keďže napätie galvanického článku je dané ako rozdiel potenciálov pravej a ľavej elektródy, je zrejmé, že kladnou je kyslíková elektróda.

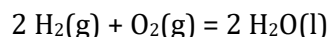
Na kladnej elektróde – katóde – prebieha vždy redukcia, tentoraz redukcia kyslíka



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.

Vyšplýva 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

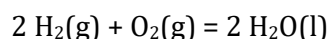
$$\Delta_r G^\circ = -z F E^\circ = -R T \ln K$$

$$\Delta_r G^\circ = -z F E^\circ = -4 \cdot 96485,3 \cdot 1,229 = -474321,73 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\ln K = z F E^\circ / (R T) = 4 \cdot 96485,3 \cdot 1,229 / (8,3145 \cdot 298,15) = 191,3384$$

$$K = 1,2508 \cdot 10^{83}$$

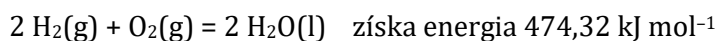
Hodnoty  $\Delta_r G^\circ = -474,32 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $K = 1,25 \cdot 10^{83}$  platia pre reakciu opísanú rovnicou



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 kWh = 1000 · 3600 = 3,6 · 10<sup>6</sup> J je potrebné, aby reakcia prebehla v rozsahu

$$3,6 \cdot 10^6 / 4,7432 \cdot 10^5 = 7,5898 \text{ mol}$$

Potrebné hmotnosti kyslíka a vodíka pritom budú  $m_i = n_i M_i = |\nu_i| \xi M_i$

$$m(\text{H}_2) = 2 \cdot 7,5898 \cdot 2 = 30,36 \text{ g} \quad m(\text{O}_2) = 1 \cdot 7,5898 \cdot 32 = 242,87 \text{ g}$$

### Úloha 4.3.18

$$\Delta_r G^\circ = -z F E^\circ = -R T \ln K \quad \text{Odtiaľ}$$

$$E^\circ = R T \ln K / (z F) = 8,3145 \cdot 298,15 \cdot \ln(2,272 \cdot 10^{33}) / (2 \cdot 96485,3) = 0,9867 \text{ V}$$

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  $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2 \text{OH}^- = \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$

$$Q = I t = n z F = m z F / M \quad \text{Odtiaľ}$$

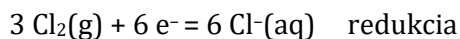
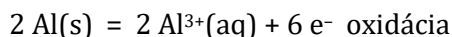
$$I = m z F / (M t) = 0,136 \cdot 2 \cdot 96485,3 / (86,94 \cdot 45) = 6,7 \text{ A}$$

### Úloha 4.3.19

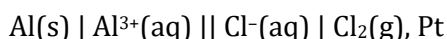
Medzi štandardnou reakčnou Gibbsovou energiou a štandardným elektromotorickým napätím platí vzťah  $\Delta_r G^\circ = -z F E^\circ$

$$\text{odtiaľ} \quad E^\circ = -\Delta_r G^\circ / (z F) = 1160 \cdot 10^3 / (6 \cdot 96485,3) = 2,00 \text{ V}$$

Redoxnú reakciu  $2 \text{Al}(\text{s}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) = 2 \text{AlCl}_3(\text{s}); \quad \Delta_r G^\circ = -1160 \text{ kJ mol}^{-1}$  si rozdelíme na dve polreakcie



Galvanický článok, v ktorom by prebiehala takáto reakcia, by mohol pozostávať z hliníkového pliesku 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 4.3.20

Na elektródach galvanického článku  $\text{Hg}(\text{l}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{HCl}(\text{aq}) \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Ag}(\text{s})$  prebiehajú polreakcie

na ľavej elektróde prebieha oxidácia  $\text{Hg}(\text{l}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{e}^-$

na pravej elektróde prebieha redukcia  $\text{AgCl(s)} + e^- = \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$

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

$$\ln K = \frac{z F}{R T} E^{\circ} = \frac{1 \cdot 96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot 0,039 = 1,51794$$

$$K = e^{1,51794} = 4,56282$$

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 konštantka má hodnotu

$$K = e^{2 \cdot 1,51794} = (4,56282)^2 = 20,8193$$

#### Úloha 4.3.21

Strieborný pliešok, ponorený do roztoku strieborných iónov vytvára elektródu, ktorej schéma je



Rovnica elektródovej polreakcie je  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- = \text{Ag(s)}$ . Z nej vyplývajúci elektródový potenciál

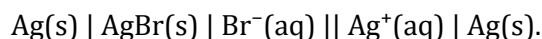
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{R T}{F} \ln c_{\text{Ag}^+} = 0,7991 + \frac{8,3145 \cdot 298,15}{96485,3} \ln 0,01 = 0,6808 \text{ V}$$

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  $\text{AgBr(s)} + e^- = \text{Ag(s)} + \text{Br}^-(\text{aq})$ ; jej elektródový potenciál preto je

$$E_{\text{AgBr/Br}^-} = E_{\text{AgBr/Br}^-}^{\circ} - \frac{R T}{z F} \ln c_{\text{Br}^-} = 0,07133 - \frac{8,3145 \cdot 298,15}{96485,3} \ln 0,01 = 0,1896 \text{ V}$$

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:  $E = E_p - E_l$ .

Ak dáme v schéme napravo striebornú a naľavo argentobromidovú elektródu dostaneme článok



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  $R T \ln K = z F E^\circ (= -\Delta_r G^\circ)$ , v ktorom

$$E^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - E_{\text{AgBr}/\text{Br}^-}^\circ = 0,7996 - 0,07133 = 0,72827 \text{ V}$$

$$\ln K = \frac{z F}{R T} E^\circ = \frac{1 \cdot 96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} 0,72827 = 28,3454$$

$$K = e^{28,3454} = 2,043 \cdot 10^{12}$$

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

$$E_{\text{AgBr}/\text{Br}^-}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{R T}{F} \ln K_s (\text{AgBr}).)$$

#### Úloha 4.3.22

Vodíkovú elektródu tvorí platina sýtená vodíkom a ponorená do roztoku iónov  $\text{H}^+$ , najčastejšie do vodného roztoku HCl. Jej schéma teda je  $(\text{Pt}) \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^+(\text{aq})$ . Prebieha na nej elektródová reakcia  $\text{H}^+(\text{aq}) + e^- = \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$ . 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

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{R T}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

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

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{R T}{F} \ln \sqrt{K_v} = \frac{8,3145 \cdot 298,15}{96385,3} \ln 1,004 \cdot 10^{-7} = -0,414 \text{ V}$$



**Úloha 4.3.23**

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 argentochloridová elektróda, t. j. strieborná elektróda pokrytá málo rozpustným AgCl. Jej potenciál vypočítame zo vzťahu (v ktorom  $a_{\text{AgCl}} = 1$  a  $a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = K_s$ )

$$E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_s - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

V tomto vzťahu dva konštantné členy spojíme  $E_{\text{Ag}^+}^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_s = E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^\circ$

$$E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

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

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2}^{1/2}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

Pričom  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0$ , pretože štandardná vodíková elektróda je referenčnou elektródou.

Elektromotorické napätie článku  $E$  teda bude

$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm}^2$$

Za strednú aktivitu iónov  $\text{H}^+$  a  $\text{Cl}^-$  dosadíme  $a_{\pm} = b_{\pm} \gamma_{\pm}$ .

Stredná molalita iónov HCl  $b_{\pm} = b_{\text{HCl}}$ .

Stredný aktivitný koeficient vypočítame pomocou Debyeovho-Hückelovho zákona, ktorý pre náš prípad ( $z_+ = |z_-| = 1$ ,  $I_b = b = 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$ ) 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

$$E = E_{\text{AgCl/Cl}^-}^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln b \gamma_{\pm} = 0,2224 - \frac{2 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{96485,3} \ln 0,01 \cdot 0,89859$$

$$E = 0,2224 + 0,24212 = 0,46452 \text{ V}$$

Rovnovážnu konštantu reakcie vypočítame spojením dvoch vzťahov pre štandardnú reakčnú Gibbsovu energiu:  $-\Delta_r G^{\circ} = RT \ln K = zFE^{\circ}$

$$\ln K = \frac{zF}{RT} E^{\circ} = \frac{1 \cdot 96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot 0,2224 = 8,65667 \quad K = 5748,38$$

(V našom článku  $E^{\circ} = E_{\text{AgCl/Cl}^-}^{\circ}$ .)

Vyššie sme si odvodili  $E_{\text{AgCl/Cl}^-}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_s$ , odtiaľ

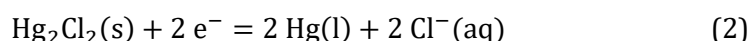
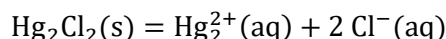
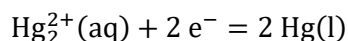
$$\ln K_s = \frac{F}{RT} (E_{\text{AgCl/Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ}) = \frac{96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot (0,2224 - 0,7991) = -22,4474$$

$$K_s = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

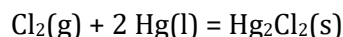
#### Úloha 4.3.24

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  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$



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:  $-\Delta_r G^{\circ} = RT \ln K = zFE^{\circ}$

$$\ln K = \frac{zF}{RT} E^{\circ} = \frac{2 \cdot 96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot 1,090 = 84,854 \quad K = 7,107 \cdot 10^{36}$$

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 4.3.25**

25.1 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.)

25.2 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:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln c_P - \frac{RT}{2F} \ln c_L = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_P}{c_L}$$

$$\ln \frac{c_P}{c_L} = \frac{2FE}{RT} = \frac{2 \cdot 96485,3 \cdot 1}{8,3145 \cdot 298,15} = 77,843113$$

$$\frac{c_P}{c_L} = 6,41 \cdot 10^{33}$$

25.3 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 4.3.26**

Napätie koncentračného článku tvoreného striebornou a argentschloridovou 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 4.3.27**

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:

$$K = e^{\frac{zFE^\circ}{RT}}$$

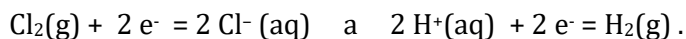
do ktorého dosadíme hodnotu štandardného elektromotorického napätia

$$E^\circ = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = 1,358 \text{ V}$$

a dostaneme

$$K = e^{\frac{zFE^{\circ}}{RT}} = e^{\frac{1 \cdot 96485,3 \cdot 1,358}{8,3145 \cdot 298,15}} = e^{52,8555} = 9,0124 \cdot 10^{22}$$

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  $K = 8,122 \cdot 10^{45}$

### Úloha 4.3.28

V galvanickom článku  $(\text{Pt}) \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{g}) (\text{Pt})$  pri  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

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  $K = e^{\frac{zFE^{\circ}}{RT}}$

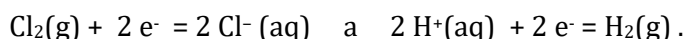
do ktorého dosadíme hodnotu štandardného elektromotorického napätia

$$E^{\circ} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} = 1,358 \text{ V}$$

a dostaneme

$$K = e^{\frac{zFE^{\circ}}{RT}} = e^{\frac{1 \cdot 96485,3 \cdot 1,358}{8,3145 \cdot 298,15}} = e^{52,8555} = 9,0124 \cdot 10^{22}$$

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  $K = 8,122 \cdot 10^{45}$

## 4.4 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 4.4.1

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 cm<sup>3</sup> roztoku dusičnanu strieborného s koncentráciou 0,2 mol dm<sup>-3</sup> 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<sup>-1</sup>) približne  
a) -96,5    b) -48,3              c) -193              d) -24,1  
e) žiadna z uvedených alternatív nie je správna

### Úloha 4.4.2

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 konštantu) 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)  $11,2 dm^3$       b)  $16,8 dm^3$       c)  $22,4 dm^3$   
 d)  $33,6 dm^3$       e)  $44,8 dm^3$
- traskavého plynu (zmes vodíka a kyslíka 2:1) za normálnych podmienok ( $T = 0\,^{\circ}C$ ,  $p = 101325 Pa$ ).
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  $Cd(s) | CdSO_4(aq) || CuSO_4(aq) | Cu(s)$ , prebieha chemická reakcia
- a)  $Cd(s) + CuSO_4(aq) \rightarrow CdSO_4(aq) + Cu(s)$       c)  $Cd(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Cd^{2+}(aq) + Cu(s)$   
 b)  $Cu(s) + CdSO_4(aq) \rightarrow CuSO_4(aq) + Cd(s)$       d)  $Cd^{2+}(aq) + Cu(s) \rightarrow Cd(s) + Cu^{2+}(aq)$
6. Ak v galvanickom článku  $Zn | ZnSO_4(aq) || CuSO_4(aq) | Cu$  pri  $25\,^{\circ}C$  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  $25\,^{\circ}C$  v galvanickom článku  $(Pt) H_2(g, p = 101,32 kPa) | HCl(aq) | AgCl(s) | Ag$  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  $E^{\circ}_L$  a na pravej strane ako  $E^{\circ}_P$ , potom štandardné elektromotorické napätie článku  $E^{\circ}$  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 4.4.3

- Pri výpočte štandardného elektromotorického napätia galvanického článku nám vyšla záporná hodnota. Znamená to, že
  - chemická reakcia v článku má rovnováhu posunutú na stranu reaktantov ( $\leftarrow$ )
  - v schéme článku je kladná elektróda napísaná na ľavej strane
  - rovnovážna konštanta chemickej reakcie prebiehajúcej v tomto článku je menšia ako jeden
  - na pravej elektróde v schéme článku prebieha v skutočnosti oxidácia
- Anóda je elektróda
  - na ktorej vždy prebieha oxidácia
  - ktorá je v galvanickom článku elektródou kladnou
  - na ktorej vždy prebieha redukcia
  - ktorá je pri elektrolýze elektródou kladnou
- 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
  - $E = E^\circ - (RT/2F) \ln [a(\text{ZnCl}_2)/a(\text{AgCl})^2]$
  - $E = E^\circ + (RT/2F) \ln [a(\text{AgCl})^2/a(\text{ZnCl}_2)]$
  - $E = E^\circ + (RT/F) \ln [a(\text{AgCl})/a(\text{ZnCl}_2)^{1/2}]$
- Štandardné elektromotorické napätie galvanického článku sa rovná
  - elektromotorickému napätiu článku, v ktorom sú aktivity všetkých súčastí rovné jeden
  - 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
- Ortutné ióny v roztoku čiastočne disproporcionujú na ióny ortutnaté a kovovú ortuť podľa rovnice  $\text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$ . Ak pri 25 °C  $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} \mid \text{Hg}) = 0,799 \text{ V}$  a  $E^\circ(\text{Hg}^{2+} \mid \text{Hg}) = 0,854 \text{ V}$ , rovnovážna konštanta disproporcionačnej reakcie má hodnotu
  - $1,38 \cdot 10^{-2}$
  - 0,118
  - 8,48
  - 71,9
- 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 platinový 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 platinového 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 4.4.4

- 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
- 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
- V batérii prebieha redoxná chemická reakcia. Ak je táto reakcia exotermická, batéria poskytuje vyššie napätie pri teplote
  - vyššej
  - nižšej
  - napätie nezávisí od teploty
- 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  $E_{\text{kal}} = 0,278 \text{ V}$ .
- 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



- c) rovnovážna konštanta chemickej reakcie prebiehajúcej v tomto článku je menšia ako jeden
- d) 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.
  - Častou rovnice redoxnej reakcie prebiehajúcej v článku podľa a) je oxidácia vodíka na  $H^+$ .
8. Vypočítajte potenciál vodíkovej elektródy pri teplote 25 °C vo vodnom roztoku, ktorého pH = 7, keď tlak vodíka, privádzaného na elektródu, je 202 650 Pa ( $p^\circ = 101\,325$  Pa).

#### Úloha 4.4.5

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.

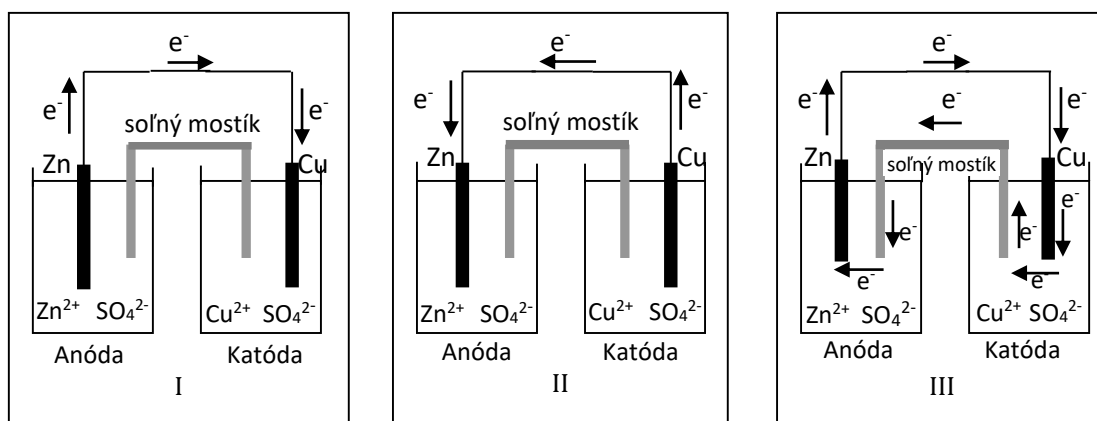
Ak zoberieme dve nádoby, do jednej dáme roztok síranu meďnatého a medený pliešok, do druhej roztok síranu zinočnatého a zinkový pliešok a spojíme ich – najjednoduchšie prúžkom mokrého filtračného papiera (ideálne soľným mostíkom) – dostaneme dávno známy Daniellov galvanický článok.

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 °C nájsť tieto hodnoty:  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34$  V,  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76$  V.

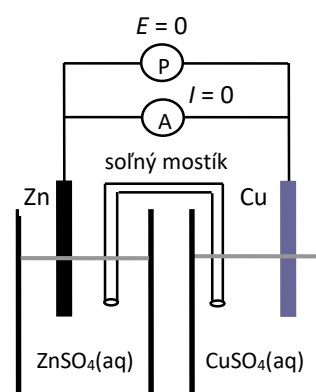
- Napíšte rovnice reakcií prebiehajúcich v sústave podľa 1., resp. 2. a vypočítajte hodnoty ich rovnovážnych konštánt pre 25 °C.
- Ktoré z obrázkov správne reprezentujú smer pohybu elektrónov počas prechodu prúdu v Daniellovom článku?



- 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 koncentráciou 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 odvodením príslušného vzťahu.

#### Úloha 4.4.6

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  $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0,771 V$  a  $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,440 V$ .

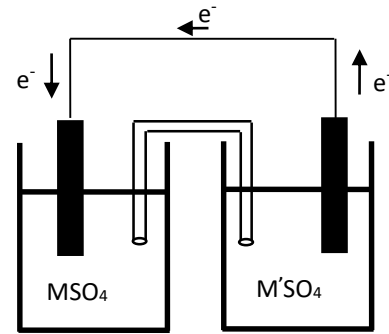
Vypočítajte hodnotu  $E^\circ(Fe^{3+}/Fe)$ . Všetky údaje sú pre 25 °C.

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

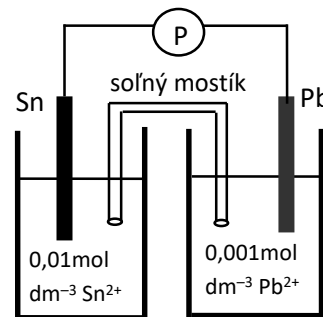


4. Katódou v galvanickom článku na obrázku je

- 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



$$E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$$

- 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.

## Riešenie úloh

### Úloha 4.4.1

- Faradayova konštanta predstavuje náboj, potrebný na vylúčenie 1 mólu látky z roztoku jej „jednomocných“ iónov; je to teda náboj jedného mólu elektrónov  $F = 96\,485,3 \text{ C mol}^{-1}$  (jeden mól elementárneho elektrického náboja).
- Na katóde prebieha vždy redukcia.
- $Q = I t = n z F$                        $n = c V = 0,2 \cdot 0,1 = 0,02 \text{ mol}$   
 $Q = n z F = 0,02 \cdot 1 \cdot 96485,3 = 1929,7 \text{ C}$   
 $t_{\text{skut}} = t_{\text{teor}}/\eta = (Q/I)/\eta = 1929,7 / (0,2 \cdot 0,9) = 10720,6 \text{ s} = 178,677 \text{ min} = 2,9779 \text{ h}$
- 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 4.4.2

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
 

na katóde redukcia                       $4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^- = 2 \text{ H}_2$

na anóde oxidácia                       $4 \text{ OH}^- - 4 \text{ e}^- = 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2$

(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

$n = 3 Q / (z F) = 3F / (4F) = 0,75 \text{ mol}$                       traskavého plynu. Za uvedených podmienok bude jeho objem

$V = n R T / p = 0,75 \cdot 8,314 \cdot 273,15 / 101325 = 16,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 16,8 \text{ dm}^3$  (=  $0,75 \cdot 22,4 \text{ dm}^3$ )

6. Elektromotorické napätie článku  $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnSO}_4(\text{aq}) \parallel \text{CuSO}_4(\text{aq}) \mid \text{Cu(s)}$  sa po zdvojnásobení aktivít (koncentrácií) oboch síranov nezmení (hodnota podielu aktivít iónov zostane rovnaká)

$$E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + (R T/2F) \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - (R T/2F) \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = \\ = E^\circ + (R T/2F) \ln (a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Zn}^{2+}})$$

7. Elektromotorické napätie článku

$\text{Pt} \mid \text{H}_2(\text{g}, p=101,32 \text{ kPa}) \mid \text{HCl}(\text{aq}) \mid \text{AgCl}(\text{s}), \text{Ag}$  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

$$E' = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) - (2 R T/F) \ln (10 a_{\text{HCl}}) = \\ = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) - (2 R T/F) \ln a_{\text{HCl}} - (2R T/F) \ln 10 = E - 0,1182 \text{ V}$$

### Úloha 4.4.3

- Pri výpočte štandardného elektromotorického napätia galvanického článku nám vyšla záporná hodnota. Znamená to, že
  - chemická reakcia v článku má rovnováhu posunutú na stranu reaktantov ( $\leftarrow$ )
  - v schéme článku je kladná elektróda napísaná na ľavej strane
  - rovnovážna konštanta chemickej reakcie prebiehajúcej v tomto článku je menšia ako jeden
  - 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  $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnCl}_2(\text{aq}) \mid \text{AgCl}(\text{aq}) \mid \text{Ag(s)}$  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).

$$E = E^\circ + (R T/F) \ln a(\text{Ag}^+) - (RT/2F) \ln a(\text{Zn}^{2+}) = \\ = E^\circ + (R T/F) \ln a(\text{AgCl}) - (RT/2F) \ln a(\text{ZnCl}_2) = \\ = E^\circ + (R T/F) \ln [a(\text{AgCl})/a(\text{ZnCl}_2)^{1/2}] =$$

$$= E^\circ + (RT/2F) \ln [a(\text{AgCl})^2/a(\text{ZnCl}_2)] =$$

$$= E^\circ - (RT/2F) \ln [a(\text{ZnCl}_2)/a(\text{AgCl})^2]$$

4. Štandardné elektromotorické napätie galvanického článku sa rovná
- elektromotorickému napätiu článku, v ktorom sú aktivity všetkých súčastí rovné jeden
  - 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  
 $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$  a  $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$

Mohla by preto prebiehať v galvanickom článku

$\text{Hg}(\text{l}) | \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) || \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) | \text{Hg}(\text{l})$ , ktorého štandardné elektromotorické napätie je

$$E^\circ = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}) - E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}) = 0,799 - 0,854 = -0,055 \text{ V}$$

Rovnovážnu konštantu vypočítame potom zo vzťahu

$$-\Delta_r G^\circ = zFE^\circ = RT \ln K, \text{ odkiaľ}$$

$$\ln K = zFE^\circ/(RT) = 2 \cdot 95485 \cdot (-0,055)/(8,3145 \cdot 298,15) = -4,281 \text{ a}$$

$$K = 1,382 \cdot 10^{-2}$$

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

b) vzrastie o 0,118 V

odvodenie:

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + (RT/F) \ln [c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})]$$

$$E_1(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + (RT/F) \ln 0,1$$

$$E_2(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + (RT/F) \ln 10 =$$

$$= E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + (RT/F) \ln 10 + (RT/F) \ln 0,1 - (RT/F) \ln 0,1 =$$

$$= E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + (RT/F) \ln 0,1 + (RT/F) \ln (10/0,1) =$$

$$= E_1(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + (RT/F) \ln 100 = E_1(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,1183 \text{ V}$$

**Úloha 4.4.4**

- 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  $E^\circ_2 > E^\circ_1$
- Pri 20 °C elektromotorické napätie článku
 
$$(\text{Pt})\text{H}_2(\text{g}, p=p^\circ=1 \text{ atm}) \mid \text{H}^+(\text{aq}) \parallel \text{KCl}(\text{aq}, c=1 \text{ mol dm}^{-3}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg}(\text{l})$$
 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 jeden
- Katóda je elektróda
  - ktorá je v galvanickom článku elektródou kladnou
  - na ktorej vždy prebieha redukcia
  - ktorá je pri elektrolýze elektródou zápornou
- Správne sú všetky tri 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.

- 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 ( $E^\circ(H^+/H_2) = 0$ )

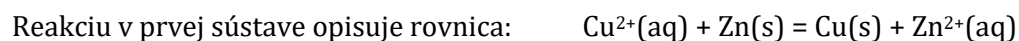
$$\begin{aligned} E(H^+/H_2) &= E^\circ(H^+/H_2) + (RT/F) \ln a(H^+)/a(H_2)^{1/2} = \\ &= (RT/F) \ln a(H^+)/(p(H_2)/p^\circ)^{1/2} = \\ &= (RT/F) \ln [1.10^{-7}/(202650/101325)^{1/2}] = \\ &= (8,3145 \cdot 298,15/96485,3) \cdot \ln [1.10^{-7}/2^{1/2}] = -0,4230 \text{ V} \end{aligned}$$

#### Úloha 4.4.5

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 Gibbsovu energiu

$$\Delta_r G^\circ = -z F E^\circ = -R T \ln K \quad \text{dostaneme vzťah pre výpočet rovnovážnej konštanty}$$

$$\ln K = z F / (R T) E^\circ$$



$$\begin{aligned} \ln K &= z F / (R T) E^\circ = z F [E^\circ(Cu^{2+}/Cu) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn)] / (R T) = \\ &= 2 \cdot 96485,3 \cdot (0,34 + 0,76) / (8,3145 \cdot 298,15) = 85,627432 \end{aligned}$$

$$K = 1,54 \cdot 10^{37}$$



$$\begin{aligned} \ln K &= z F / (R T) E^\circ = z F [E^\circ(Zn^{2+}/Zn) - E^\circ(Cu^{2+}/Cu)] / (R T) = \\ &= 2 \cdot 96485,3 \cdot (-0,76 - 0,34) / (8,3145 \cdot 298,15) = -85,627432 \end{aligned}$$

$$K = (1,54 \cdot 10^{37})^{-1} = 6,49 \cdot 10^{-38}$$

Hodnoty rovnovážnych konštánt 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  $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) = Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$

Jeho napätie vyjadruje vzťah  $E = E^\circ - R T / (z F) \ln [c(Zn^{2+})/c(Cu^{2+})]$

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

$$D) \ln c (\text{Zn}^{2+}) = \ln c (\text{Cu}^{2+}) + E^\circ z F / (R T)$$

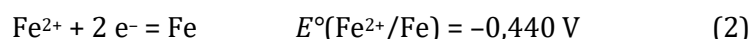
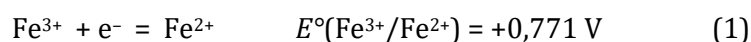
#### Úloha 4.4.6

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



Máme vypočítať hodnotu  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$  pre reakciu



Rovnicu tejto reakcie dostaneme ako súčet rovníc prvých dvoch reakcií.

$$\text{Preto } \Delta_r G^\circ (3) = \Delta_r G^\circ (1) + \Delta_r G^\circ (2)$$

Do tohto vzťahu dosadíme vzťah  $\Delta_r G^\circ = -z F E^\circ$

$$z_3 F E^\circ_3 = z_1 F E^\circ_1 + z_2 F E^\circ_2 \quad \text{a dostaneme}$$

$$E^\circ_3 = (z_1 E^\circ_1 + z_2 E^\circ_2) / z_3 = [0,771 + 2 \cdot (-0,440)] / 3$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0,036 \text{ V}$$

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 olovej elektródy.

Odpoveď d) je jedinou správnou 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

$$\begin{aligned} E &= E(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = \\ &= E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + R T / (2F) \ln c_{\text{Sn}^{2+}} - R T / (2F) \ln c_{\text{Pb}^{2+}} = \\ &= E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + R T / (2F) \ln (c_{\text{Sn}^{2+}} / c_{\text{Pb}^{2+}}) = \\ &= -0,14 - (-0,13) + 8,3145 \cdot 298,15 / (2 \cdot 96485,3) \cdot \ln (0,01/0,001) = \\ &= -0,01 + 0,0296 = 0,0196 \text{ V} \end{aligned}$$

## 5 Chemická kinetika

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  $\Delta$  predstavuje zmenu, t. j. rozdiel konečnej a počiatočnej hodnoty príslušnej veličiny.

### 5.1 Reakcie prvého poriadku

Ako reakciu prvého poriadku označujeme reakciu, ktorej rýchlosť, t. j. časová zmena koncentrácie reaktanta, závisí len od koncentrácie jednej zložky  $r = k c_1^1$ .

#### Úloha 5.1.1

1.1 V reaktore s objemom  $0,1 \text{ m}^3$  prebieha pri teplote  $300 \text{ K}$  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  $150 \text{ kPa}$ . Koľko percent látky A zreagovalo (t. j. aký bol stupeň premeny látky A) v okamihu, keď tlak v reaktore stúpol na  $300 \text{ kPa}$ ? Na akej hodnote sa ustálil tlak po rozložení všetkého reaktantu? Aké je výsledné látkové množstvo produktu R?

Priebeh reakcie prvého poriadku môžeme opísať rovnicou  $-\Delta p_A / \Delta t = k p_A$ . 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  $\ln(p_A / p_{0,A}) = -kt$ .

1.2 Sledovaním priebehu reakcie z úlohy 1.1 sa zistilo, že ide o reakciu prvého poriadku. Vypočítajte jej rýchlostnú konštantu, ak sa po  $120$  minútach tlak zvýšil na  $200 \text{ kPa}$ . 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 5.1.2

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 5.1.3

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 tej minúte. Vypočítajte tiež celkový tlak v sústave v polčase tejto reakcie a po prebehnutí reakcie.

### Úloha 5.1.4

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.

- Po určitej dobe priebehu reakcie pri konštantnej teplote tlak stúpol na 1000 Torr. Určte zloženie reakčnej zmesi v mólových zlomkoch.
- 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 5.1.5

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.

5.2 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 5.1.6

Aký musí byť polčas rozpadu rádioaktívneho nuklidu, aby sa z neho počas troch hodín laboratórnej práce nerozpadlo viac než 0,1 % ?

### Úloha 5.1.7

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 5.1.8**

- 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  $25^\circ\text{C}$ . 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,?
- 8.2 Plynný sulfurylchlorid  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  ( $M = 135 \text{ g mol}^{-1}$ ) 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  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

**Úloha 5.1.9**

Pri  $25^\circ\text{C}$  má rýchlostná konštanta prvého poriadku rozkladu  $\text{N}_2\text{O}_5$  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  $\text{N}_2\text{O}_5$ ? 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  $\text{N}_2\text{O}_5$ ?

**Úloha 5.1.10**

Rýchlostná konštanta prvého poriadku rozkladu  $\text{N}_2\text{O}_5$  v reakcii



Aký je polčas reakcie rozkladu  $\text{N}_2\text{O}_5$ ? Aký bude celkový tlak po 10 min priebehu reakcie, keď jeho východisková hodnota (v prítomnosti len  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) bola 500 Torr?

**Úloha 5.1.11**

V homogénnej plynenej 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 5.1.12**

Rýchlostná konštanta prvého poriadku rozkladu látky A v reakcii  $2 A \rightarrow P$  je  $k = 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pri  $25^\circ\text{C}$ . 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 5.1.13**

Pri tepelnom rozklade oxidu dusičného pri teplote  $45^\circ\text{C}$  klesol behom desiatich minút parciálny tlak  $\text{N}_2\text{O}_5$  z pôvodných 400 Torr na 300 Torr. Ak tento rozklad prebieha ako reakcia prvého poriadku, na akú hodnotu poklesne parciálny tlak  $\text{N}_2\text{O}_5$  po ďalších desiatich minútach?

**Úloha 5.1.14**

Rozklad oxidu dusičného v roztoku chloridu uhličitého pri  $45^\circ\text{C}$  prebieha ako reakcia prvého poriadku s polčasom 15 minút. Za akú dobu poklesne za daných podmienok koncentrácia  $\text{N}_2\text{O}_5$  z pôvodnej hodnoty  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  na hodnotu  $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ ?

### Úloha 5.1.15

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 v nádobe s objemom 20 dm<sup>3</sup>. 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 5.1.16

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 5.1.17

Beckmannov prešmyk cyklohexanónoxímu na  $\epsilon$ -kaprolaktám prebieha v 30 %-nom óleu pri teplote 50 °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 5.1.18

Pri 310 °C sa plynný AsH<sub>3</sub> v uzavretej nádobe konštantného objemu rozkladá za vzniku tuhého arzenu a plynného vodíka  $AsH_3(g) \rightarrow As(s) + \frac{3}{2} H_2(g)$ . Počiatočný tlak v nádobe, v prítomnosti čistého AsH<sub>3</sub>, bol 760 Torr. Po šiestich hodinách priebehu reakcie pri 310 °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 5.1.19

**19.1** Pri tepelnom rozklade oxidu dusičného pri teplote 45 °C klesol behom desiatich minút parciálny tlak N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> z pôvodných 55 kPa na 40 kPa. Ak tento rozklad prebieha ako reakcia prvého poriadku, na akú hodnotu poklesne parciálny tlak N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> po ďalších desiatich minútach?

**19.2** 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 5.1.20

V homogénnej plynnej sústave v stálom objeme prebieha pri stálej teplote rozklad látky A,  $A(g) \rightarrow P(g) + 2 R(g)$ , ako reakcia 1. poriadku. Počiatočný tlak vo východiskovej sústave, ktorá obsahovala len látku A, bol  $p_0 = p_{0A} = 100 \text{ kPa}$ . 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 5.1.21**

V homogénnej plynnej sústave v konštantnom objeme prebieha pri stálej teplote disociácia látky  $A_2$ ,  $A_2(g) \rightarrow 2 A(g)$ , 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 stej 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 5.1.22**

V homogénnej plynnej sústave v konštantnom objeme prebieha pri konštantnej teplote reakcia  $A(g) + 2 B(g) \rightarrow P(g)$ . 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 5.1.23**

7 %-ný vodný roztok sacharózy má pri teplote 25 °C hustotu 1,025 g cm<sup>-3</sup>.

**23.1** Aká je koncentrácia látkového množstva a molalita sacharózy v tomto roztoku?

**23.2** V roztoku s touto koncentráciou sacharózy prebieha jej hydrolýza (katalyzovaná kyselinou chlorovodíkovou) ako reakcia 1. poriadku. Aká je rýchlostná konštantka tejto reakcie, ak sa koncentrácia sacharózy za 15 min zmenšila na 0,10 mol dm<sup>-3</sup>? Koľko sacharózy zostalo v roztoku po jednej hodine priebehu reakcie? ( $M_{\text{sach}} = 342,03$  g mol<sup>-1</sup>)

**Úloha 5.1.24**

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<sup>-</sup> 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<sup>-3</sup> pustíme jednu kvapku roztoku fenolftaleínu, meraním absorpcie zistíme, že koncentrácia fenolftaleínu exponenciálne klesá. Ide teda o reakciu prvého poriadku.

**24.1** 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<sup>-1</sup>.

**24.2** Za akú dobu poklesla absorpcia (t. j. koncentrácia) fenolftaleínu na polovicu?

**24.3** Koľko % fenolftaleínu zostalo v roztoku po 18 minútach priebehu reakcie?

### Úloha 5.1.25

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<sup>-3</sup>. Sacharóza reaguje s vodou na glukózu a fruktózu. (Túto reakciu poznáme ako „inverziu sacharózy“.)

**25.1** Aká je počiatočná koncentrácia látkového množstva reaktantov – sacharózy a vody – v reakčnej zmesi? (Koncentráciu vody stačí vypočítať len približne.)

$$(M_{\text{sach}} = 342,03 \text{ g mol}^{-1}, M_{\text{voda}} = 18,02 \text{ g mol}^{-1})$$

**25.2** Načo sa do reakčnej zmesi pridáva HCl? Prečo rýchlosť reakcie závisí len od koncentrácie sacharózy (t. j. prečo je to reakcia prvého poriadku)?

**25.3** Rýchlostná konštanta tejto reakcie má hodnotu  $k = 0,004269 \text{ min}^{-1}$ . Na akú hodnotu poklesne koncentrácia sacharózy po hodine priebehu reakcie?

### Úloha 5.1.26

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.

**26.1** Koľko % látky A zreagovalo po jednej hodine priebehu reakcie?

**26.2** Ako dlho sa z reakčnej zmesi odstraňovala predposledná desatina východiskového množstva reaktanta?

**26.3** Ako dlho sa z reakčnej zmesi odstraňovala predposledná stotina východiskového množstva reaktanta?

### Úloha 5.1.27

Ak pri reakcii 0. poriadku zreaguje za 1 sekundu 0,10 mol reaktanta, koľko ho zreaguje za 10 s?

### Úloha 5.1.28

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 5.1.29

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 5.1.30

Hydrolýza etylesteru kyseliny octovej (*octanu etylového*) vo vodnom roztoku je reakciou prvého poriadku (katalyzovanou H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iónmi). Napíšte rovnicu tejto reakcie. Je to bimolekulová reakcia. Vysvetlite, prečo nie je reakciou druhého poriadku. Za akých podmienok by hydrolýza octanu etylového bola reakciou druhého poriadku? Počiatočná koncentrácia esteru bola 0,01 mol dm<sup>-3</sup>. Vypočítajte rýchlostnú konštantu tejto reakcie, keď viete, že po 30 minútach priebehu reakcie pri 25 °C 100 ml roztoku obsahovalo 10<sup>-4</sup> mólu kyseliny octovej.



**Úloha 5.1.31**

Po 6,00 minútach priebehu chemickej reakcie 1. poriadku zostalo v sústave 12,5 % reaktanta. Akú hodnotu má polčas reakcie a akú hodnotu má jej rýchlostná konštanta?

**Úloha 5.1.32**

Koľkokrát dlhšia je doba potrebná na zreagovanie 99 % reaktanta než polčas reakcie prvého poriadku?

**Úloha 5.1.33**

Po 64,00 minútach priebehu reakcie 1. poriadku zreagovalo 93,75 % reaktanta. Akú hodnotu má polčas reakcie a akú hodnotu má rýchlostná konštanta?

**Úloha 5.1.34**

V laboratóriu v reakčnej banke prebieha reakcia 1. poriadku. Večer presne o 18,00 hod zostali v banke len 2 % reaktanta. O 19,00 sme reakciu ukončili, pretože stupeň premeny reaktanta dosiahol 99 %. Aká je hodnota polčasu tejto reakcie? Kedy (o koľkej hodine) bola vytvorená reakčná sústava?

**Úloha 5.1.35**

Vypočítajte čas, v ktorom tlak v uzavretej sústave s konštantným objemom v dôsledku priebehu reakcie  $A \rightarrow B + C$  pri konštantnej teplote vzrástol o tri štvrtiny (oproti tlaku východiskovej sústavy). Východisková sústava obsahovala len zložku A. Všetky tri reakčné zložky sú plynné a správajú sa stavovo ideálne. Priebeh tejto reakcie charakterizujeme polčasom reakcie, ktorý má hodnotu 1 hod. Akú hodnotu má rýchlostná konštanta tejto reakcie prvého poriadku?

**Úloha 5.1.36**

Vypočítajte čas, v ktorom koncentrácia reaktanta A v priebehu reakcie prvého poriadku  $A \rightarrow$  produkty s rýchlostnou konštantou  $k = 0,01 \text{ min}^{-1}$  poklesla na štvrtinu počiatočnej hodnoty.

**Úloha 5.1.37**

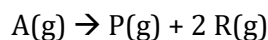
Rýchlostná konštanta reakcie 1. poriadku  $A \rightarrow B + C$  prebiehajúcej v homogénnej plynnej sústave má hodnotu  $0,010 \text{ s}^{-1}$ . Koľko reaktantu zostalo v reakčnej zmesi po dvoch minútach priebehu reakcie? Ak bol počiatočný tlak v sústave 100 kPa, na akú hodnotu vystúpil tlak po dvoch minútach?

**Úloha 5.1.38**

V uzavretej sústave s pevným objemom v dôsledku priebehu reakcie  $A \rightarrow B + 2 C$  pri konštantnej teplote vzrástol tlak za hodinu na dvojnásobok počiatočnej hodnoty. Východisková sústava obsahovala len zložku A. Všetky tri reakčné zložky sú plynné a správajú sa stavovo ideálne. Aká je rýchlostná konštanta tejto reakcie 1. poriadku?

**Riešenie úloh****Úloha 5.1.1**

1.1 V reakčnej sústave prebieha (v stálom objeme a pri konštantnej teplote) chemická reakcia



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  $2 p_A - 2 p_0 = p_0 - p$  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

$$n_R = \frac{p_R V}{R T} = \frac{300000 \cdot 0,1}{8,3145 \cdot 300} = 12,027 \text{ mol}$$

1.2 Teraz už zo zadania vieme, že ide o reakciu 1. poriadku. Budeme počítať pomocou rovnice

$$\ln(p_A/p_{0,A}) = -k t$$

Pri riešení úlohy 1 sme si odvodili, že pre túto reakčnú sústavu

$$p_A = (3 p_0 - p)/2. \text{ Odtiaľto teraz dostaneme (pre } p = 200 \text{ kPa)}$$

$$p_A = (3 p_0 - p)/2 = (3 \cdot 150 - 200)/2 = 125 \text{ kPa}$$

Rýchlostná konštanta tejto reakcie pri 300 K teda má hodnotu

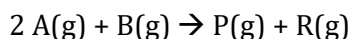
$$k = -\frac{\ln \frac{p_A}{p_{0,A}}}{t} = -\frac{\ln \frac{125}{150}}{120} = 1,5193 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

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 5.1.2**

Počiatočný 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 5.1.3**

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

$$\Delta p_A / (-1) = \Delta p_B / (-2) = \Delta p_P / (1) = \Delta p_R / (1) = \Delta p / (-1) = (p - p_0) / (-1)$$

Počiatočný 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  $\Delta p_A = -50 \text{ kPa}$

$$-\Delta p_A = -\Delta p_B/2 = \Delta p_P = \Delta p_R = 50 \text{ kPa} = p_P = p_R = -\Delta p = 50 \text{ kPa}$$

$$p_A = p_{0A} + \Delta p_A = 50 - 50 = 0 \text{ kPa}$$

$$p_B = p_{0B} + \Delta p_B = 100 - 100 = 0 \text{ kPa}$$

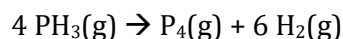
$$p_P = p_{0P} + \Delta p_P = 0 + 50 = 50 \text{ kPa}$$

$$p_R = p_{0R} + \Delta p_R = 0 + 50 = 50 \text{ kPa}$$

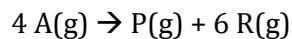
Celkový tlak po prebehnutí reakcie bol  $p = p_0 + \Delta p = \Sigma p_i = 100 \text{ kPa}$

#### Úloha 5.1.4

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

$$(p - p_0)/(\Sigma v_i) = (p_i - p_{0i})/v_i, \text{ ktorá platí pre všetky zložky sústavy}$$

$$(p - p_0)/(\Sigma v_i) = (p_A - p_{0A})/v_A = (p_P - p_{0P})/v_P = (p_R - p_{0R})/v_R$$

Pre naše zadanie je  $v_A = -4$ ,  $v_P = 1$ ,  $v_R = 6$ ,  $\Sigma v_i = 3$ ,  $p_0 = p_{0A}$ ,  $p_{0P} = p_{0R} = 0$

$$\text{a teda } (p - p_0)/3 = (p_A - p_0)/(-4) = p_P = p_R/6$$

Z tejto sústavy rovníc môžeme vypočítať parciálne tlaky všetkých reakčných zložiek

$$p_A = (7p_0 - 4p)/3 = (7 \cdot 760 - 4 \cdot 1000)/3 = 440 \text{ Torr}$$

$$p_P = (p - p_0)/3 = (1000 - 760)/3 = 80 \text{ Torr}$$

$$p_R = 6(p - p_0)/3 = 2 \cdot (1000 - 760) = 480 \text{ Torr}$$

$$\text{(pre kontrolu } \Sigma p_i = p = 1000 \text{ Torr)}$$

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

$$\ln(p_{0A}/p_A) = k t$$

Do tejto rýchlostnej rovnice musíme dosadiť parciálny tlak  $p_A$ . Na jeho výpočet využijeme vzťah

$$\Delta p/(\Sigma v_i) = \Delta p_i/v_i \quad \text{t. j.} \quad (p - p_0)/(\Sigma v_i) = (p_i - p_{0i})/v_i$$

Pre rovnicu  $4 \text{ A}(\text{g}) \rightarrow \text{P}(\text{g}) + 6 \text{ R}(\text{g})$  je  $\Sigma v_i = 3$  a preto

$$(p - p_0)/(3) = (p_A - p_{0A})/(-4), \text{ pričom } p_{0A} = p_0$$

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 5.1.5

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

$$t_{1/2} = \ln 2 / k. \text{ Odtiaľto dostaneme}$$

$$k = (\ln 2) / t_{1/2} = (\ln 2) / 5730 = 1,2096 \cdot 10^{-4} \text{ rok}^{-1}$$

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)

$$\ln (A_0/A) = k t$$

$$t = \ln (A_0/A) / k = \ln (12,6/11,5) / 1,21 \cdot 10^{-4} = 755 \text{ rokov}$$

5.2 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 5.1.6

Polčas rozpadu  $t_{1/2} = \ln 2 / k$ , kde rýchlostná konštantu

$$k = - (1/t) \ln (N/N_0)$$

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 5.1.7

Rádioaktívny rozpad je reakciou prvého poriadku. Tak ako klesá s časom koncentrácia látky,

$$c = c_{0A} e^{-kt}, \text{ klesá aj jej aktivita}$$

$$A = A_0 e^{-kt}$$

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 5.1.8

8.1 Vydeme 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

$$p_A = p_{0,A} e^{-k t} = 132,1 e^{-0,0000275 \cdot 10 \cdot 3600} = 132,1 \cdot 0,371577 = 49,085 \text{ kPa}$$

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  $p = (p_A + p_0)/2 = (49,085 + 132,1)/2 = 90,5925 \text{ kPa}$

8.2 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 vydeme z kinetickej rovnice  $\ln \frac{p_A}{p_{0,A}} = -k t$

Zo zadania poznáme, koľko  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  sa rozložilo, t. j. jeho stupeň premeny

$$\alpha_A = \frac{p_{0,A} - p_A}{p_{0,A}}. \quad \text{Z tohto vzťahu vyplýva, že } \frac{p_A}{p_{0,A}} = 1 - \alpha_A$$

Rýchlostnú rovnicu máme teraz v tvare

$$\ln(1 - \alpha_A) = -k t, \quad \text{z ktorého môžeme vypočítať rýchlostnú konštantu}$$

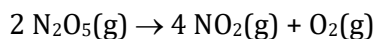
$$k = -\frac{\ln(1 - \alpha_A)}{t} = -\frac{\ln(1 - 0,4)}{60 \cdot 125} = 6,81 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

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 5.1.9**

Pri 25 °C sledujeme priebeh reakcie prvého poriadku – rozkladu  $\text{N}_2\text{O}_5$  reakciou



Vyjdeme z kinetickej rovnice reakcie 1. poriadku

$$\ln(p_A/p_{0,A}) = -k t, \quad \text{zo vzťahu pre polčas reakcie}$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad \text{a z rovnice}$$

$$\frac{\Delta p}{\sum \nu_i} = \frac{\Delta p_i}{\nu_i}, \quad \text{ktorá má pre našu sústavu tvar} \quad \frac{p - p_0}{3} = \frac{p_A - p_0}{-2}$$

Polčas rozkladu  $\text{N}_2\text{O}_5$  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

$$p_A = p_{0,A} e^{-k t} = 60 \cdot e^{-0,0000338 \cdot 10 \cdot 3600} = 60 \cdot 0,296176 = 17,7706 \text{ kPa}$$

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 5.1.10**

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

$$(p - p_0) / 3 = (p_A - p_{0A}) / (-2), \text{ pričom } p_{0A} = p_0$$

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 5.1.11

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 5.1.12

Vychádzame z rýchlostnej rovnice reakcie 1. poriadku v integrovanej forme:

$$\ln p_A = \ln p_{0A} - k t \quad \text{alebo} \quad \ln(p_{0A}/p_A) = k t$$

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 ( $1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$ )

$$\ln p_A = \ln p_{0A} - k t = \ln 32,1 - 2,78 \cdot 10^{-4} \cdot 3600 = 3,4688 - 1,0008 = 2,468$$

$$p_A = 11,7995 = 11,8 \text{ kPa}$$

Celkový tlak v sústave síce tiež klesá, ale pomalšie, než klesá  $p_A$ . Vypočítame ho pomocou upravenej 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'  $\Sigma \nu_i \neq 0$ ).  $\nu_i$  je stechiometrický koeficient látky  $i$  v rovnici reakcie (pre reaktanty je záporný, pre produkty kladný). Spojením týchto dvoch vzťahov (a dosadením za látkové množstvo zo stavovej rovnice) dostaneme



$$\Delta p / (\sum v_i) = \Delta p_i / v_i \quad \text{t. j.} \quad (p - p_0) / (\sum v_i) = (p_i - p_{0i}) / v_i$$

Pre danú rovnicu

$$(p - p_0) / (-1) = (p_A - p_{0A}) / (-2), \quad \text{pričom} \quad p_{0A} = p_0$$

Z tejto rovnice dostaneme

$$p = (p_A + p_0) / 2 = (32,1 + 11,8) / 2 = 21,95 \text{ kPa}$$

### Úloha 5.1.13

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 5.1.14

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 5.1.15

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 5.1.16

(Ide o tú istú reakciu, ako v úlohe 5.1.15, 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  $\Sigma \nu_i = 1 > 0$ ). 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

$$\Delta p_A / \nu_A = \Delta p / (\Sigma \nu_i), \quad \text{ktorý pre uvedenú rovnicu nadobudne tvar}$$

$$(p_A - p_{0A}) / (-3) = (p - p_0) / 1, \quad \text{pričom podľa zadania } p_{0A} = p_0$$

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 5.1.17

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

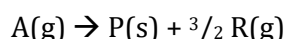
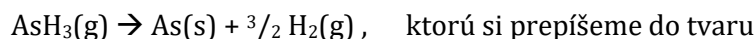
$$\alpha_A = (c_{0A} - c_A) / c_{0A} = 1 - c_A / c_{0A} = 1 - e^{-kt}$$

$$\alpha_A = 1 - e^{-k t} = 1 - e^{-1,1 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 3600} = 1 - 0,5643955 = 0,4356044$$

$$\alpha_A = 43,56 \%$$

**Úloha 5.1.18**

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 ( $\Sigma \nu_i > 0$ )).

Vzťah medzi celkovým tlakom v sústave a parciálnymi tlakmi jednotlivých plynných zložiek nám udáva rovnica

$$(p - p_0)/(\Sigma \nu_i) = (p_A - p_{0A})/\nu_A$$

Pre uvedenú reakciu je  $\Sigma \nu_i = 1/2$ , 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  $T = 310 + 273,15 = 583,15 \text{ K}$ ) 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  $\text{AsH}_3$  vzniká 1 As a  $\frac{3}{2} \text{H}_2$

Vzniklo teda  $0,418 - 0,330 = 0,088 \text{ mol As}$  a

$$(3/2) \cdot 0,088 = 0,132 \text{ mol H}_2$$

[Pre kontrolu: V reakčnej zmesi bolo  $n = n_A + n_R = 0,330 + 0,132 = 0,462 \text{ mol}$  plynu, čo vychádza aj zo stavovej rovnice:  $n = pV/(RT) = 840 \cdot 133,32 \cdot 0,020 / (8,3145 \cdot 583,15)$ ]

**Úloha 5.1.19**

19.1 Rýchlostná rovnica reakcie 1. poriadku v integrovanej forme má tvar

$$\ln(p_{0A}/p_A) = k t. \quad \text{Ak si ju napíšeme pre dva rovnako dlhé časové úseky, dostaneme}$$

$$k t = \ln(p_{0A1}/p_{A1}) = \ln(p_{0A2}/p_{A2}), \quad \text{pričom platí} \quad p_{A1} = p_{0A2}$$

Odtiaľ

$$p_{A2} = p_{0A2} p_{A1} / p_{0A1} = 40 \cdot 40 / 55 = 29,09 \text{ kPa}$$

19.2 Vyjdeme z kinetickej rovnice reakcie 1. poriadku  $\ln (c_A / c_{0,A}) = -k t$ .

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 5.1.20

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  $\Delta p_i / \nu_i = \Delta p / \Sigma \nu_i$

( $\nu_i$  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  $\Delta p_i = \Delta p \nu_i / \Sigma \nu_i$  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  $\Delta p_i / \nu_i = \Delta p / \Sigma \nu_i$  a  $p_i = p_{0i} + \Delta p_i$ )

**Úloha 5.1.21**

Na riešenie tejto úlohy využijeme vzťah, vyplývajúci z definície rozsahu reakcie, ktorý sa pre reakcie v plynných sústavách dá prepísať do tvaru

$$\Delta p_i / \nu_i = \Delta p / \Sigma \nu_i \quad (\nu_i \text{ je stechiometrický koeficient } i\text{-tej zložky reakcie})$$

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

$$\ln(p_{A_2} / p_{0A_2}) = -k t; \text{ odtiaľto vypočítame rýchlostnú konštantu}$$

$$k = -\ln(p_{A_2} / p_{0A_2}) / t = -\ln(75/100) / 100 = 2,877 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

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

$$\ln(p_{A_2} / p_{0A_2}) = -k t, \text{ po odlogaritmovaní dostaneme:}$$

$$p_{A_2} = p_{0A_2} e^{-k t} = 100 \cdot e^{-0,002877 \cdot 200} = 56,25 \text{ kPa}$$

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 5.1.22**

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

$$p_A = p_{0A} + \Delta p_A = 50 - 37,5 = 12,5 \text{ kPa}$$

$$p_B = p_{0B} + \Delta p_B = 150 - 75 = 75,0 \text{ kPa}$$

$$p_P = p_{0P} + \Delta p_P = 0 + 37,5 = 37,5 \text{ kPa}$$

$$[\text{kontrola: } p = p_A + p_B + p_P = 12,5 + 75 + 37,5 = 125 \text{ kPa}]$$

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 5.1.23

23.1 Poznáme hustotu a hmotnostný zlomok vodného roztoku sacharózy a z nich vypočítame koncentráciu látkového množstva a molalitu sacharózy

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B/M_B}{m/\rho} = \frac{w_B \rho}{M_B} = \frac{0,07 \cdot 1025}{342,03} = 0,210 \text{ mol dm}^{-3} = c_{0B} \text{ v časti 2}$$

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B/M_B}{m_A} = \frac{w_B}{w_A M_B} = \frac{0,07}{0,93 \cdot 0,34203} = 0,220 \text{ mol kg}^{-1}$$

23.2 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 5.1.24**

24.1 Reakcia fenolftaleínu s iónmi OH<sup>-</sup> je síce elementárnou bimolekulovou reakciou, ale v priebehu reakcie roztoku NaOH s koncentráciou 0,1 mol dm<sup>-3</sup> s kvapkou 0,1 %-ného roztoku fenolftaleínu sa koncentrácia OH<sup>-</sup> 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

$$\ln \frac{c_{0A}}{c_A} = k t$$

24.2 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

$$\ln \frac{c_{0A}}{c_A} = \ln \frac{c_{0A}}{c_{0A}/2} = \ln 2 = k t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0,11552} = 6,000 \text{ min}$$

24.3 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 5.1.25**

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 cm<sup>3</sup> 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<sup>-3</sup>)

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{m_A/M_A}{V} = \frac{90/18,02}{0,1} = 49,94 \text{ mol dm}^{-3} \approx 50 \text{ mol dm}^{-3}$$

25.2 Táto reakcia je príkladom na homogénnu acidobázickú katalýzu – katalyzátorom sú tu ióny H<sup>+</sup>. 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

$$r = k c_B c_A = k_1 c_B,$$

čiže na rýchlostnú rovnicu reakcie 1. poriadku s efektívnou (experimentálnou) rýchlostnou konštantou  $k_1$ .

25.3 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 5.1.26**

26.1 Polčas reakcie je 15 minút. Najrýchlejší výpočet môže byť takýto:

Hodina reakcie je  $4 \times 15 \text{ min} = 4$  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  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

$$\ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -k t = -k \cdot 4 t_{1/2} = -4 k \frac{\ln 2}{k} = -4 \ln 2 = -2,7725887$$

$$\frac{c_A}{c_{0A}} = e^{-2,7725887} = 0,0625$$

Zreagovalo teda  $1 - 0,0625 = 0,9375 = 93,75 \%$

26.2 Vyjdeme z kinetickej rovnice, v ktorej si rýchlostnú konštantu vyjadríme cez polčas reakcie (aby sme nemuseli počítať 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 zreagoje 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.

26.3 Pri výpočte času, za ktorý zreagoje 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 zreagoje predposledná polovica, tretina, desatina, stotina, milióntina atď. pôvodného množstva reaktanta. (Dá sa to povedať aj takto: Za polčas reakcie zreagoje prvá polovica, druhá tretina, tretia štvrtina, deviata desatina, 99. stotina, 999 999. milióntina atď. pôvodného množstva reaktanta.)



**Úloha 5.1.27**

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 5.1.28**

Do rýchlostnej rovnice reakcie 1. poriadku  $\ln \frac{p_A}{p_{0A}} = -k t$

dosadíme parciálny tlak  $p_A$  pomocou vzťahu  $\frac{\Delta p_A}{\nu_A} = \frac{\Delta p}{\sum \nu_i}$ , 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 5.1.29**

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

$$-k = \frac{1}{t} \ln(1 - \alpha_A) = \frac{1}{10} \ln(1 - 0,1) = \frac{1}{t_{1/2}} \ln(1 - 0,5)$$

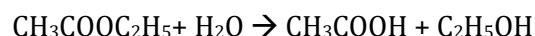
Z tejto rovnice vypočítame čas, za ktorý zreaguje polovica reaktanta, t. j. polčas reakcie

$$t_{1/2} = 10 \cdot \frac{\ln 0,5}{\ln 0,9} = 65,788 \text{ min}$$

Tri štvrtiny reaktanta zreagujú za dvojnásobok polčasu reakcie, t. j. za 131,576 min.

**Úloha 5.1.30**

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:

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -\frac{1}{30} \ln \frac{0,009}{0,010} = 3,512 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

### Úloha 5.1.31

Vyjdeme z rýchlostnej rovnice pre reakcie prvého poriadku

$$\ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -k t$$

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -\frac{1}{6} \ln 0,125 = 0,3465736 \text{ min}^{-1}$$

Polčas reakcie je čas, za ktorý zreaguje polovica reaktanta

$$t_{1/2} = -\frac{1}{k} \ln 0,5 = -\frac{\ln 0,5}{0,3465736} = 2,00 \text{ min}$$

(Rýchlejšie sa k výsledku dostaneme, ak si uvedomíme, že po 6 minútach v sústave zostalo 12,5 % =  $1/8 = 1/2^3$  reaktanta. 6 minút je teda trojnásobkom polčasu reakcie.)

### Úloha 5.1.32

Ak si do rýchlostnej rovnice pre reakciu 1. poriadku

$$\ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -k t$$

dosadíme stupeň premeny reaktanta  $\alpha_A$ :

$$\alpha_A = \frac{c_{0A} - c_A}{c_{0A}} = 1 - \frac{c_A}{c_{0A}}$$

dostaneme ju v tvare  $\ln(1 - \alpha_A) = -k t$

Keď si napíšeme vzťah pre rýchlostnú konštantu pre dva stupne premeny (a dva časy)

$$k = \frac{1}{t_{0,99}} \ln(1 - 0,99) = \frac{1}{t_{0,5}} \ln(1 - 0,5)$$

Umožní nám to vypočítať požadovaný pomer časov

$$\frac{t_{0,99}}{t_{0,5}} = \frac{\ln(0,01)}{\ln(0,5)} = 6,644$$

**Úloha 5.1.33**

Vychádzame z rýchlostnej rovnice pre reakciu 1. poriadku

$$\ln \frac{c_A}{c_{0A}} = \ln(1 - \alpha_A) = -k t$$

Rýchlostná konštanta má hodnotu

$$k = -\frac{1}{t} \ln(1 - \alpha_A) = -\frac{1}{64} \ln(1 - 0,9375) = -\frac{1}{64} \ln(0,0625) = 0,0433217 \text{ min}^{-1}$$

Polčas reakcie je čas, za ktorý zreaguje polovica reaktanta

$$t_{1/2} = -\frac{1}{k} \ln 0,5 = -\frac{\ln 0,5}{0,0433217} = 16,00 \text{ min}$$

(Rýchlejšie sa k výsledku dostaneme, ak si uvedomíme, že  $6,25\% = 1/16 = 1/2^4$ . 64 minút je teda štvornásobkom polčasu reakcie.)

**Úloha 5.1.34**

Vychádzame z rýchlostnej rovnice pre reakciu 1. poriadku

$$\ln \frac{c_A}{c_{0A}} = \ln(1 - \alpha_A) = -k t$$

Rýchlostné rovnice si napíšeme pre oba zadané časy a následne ich od seba odčítame

$$\ln 0,02 = -k t_1 \quad \ln 0,01 = -k t_2$$

$$\ln 0,02 - \ln 0,01 = \ln 2 = k (t_2 - t_1)$$

$$(t_2 - t_1) = t_{1/2} = 1 \text{ hod}$$

$$\ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -k t = -\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t$$

Reakcia teda začala prebiehať

$$t = -\frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -\frac{1}{\ln 2} \ln 0,01 = 6,6438562 \text{ hod pred siedmou večer, resp.}$$

$$t = -\frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -\frac{1}{\ln 2} \ln 0,02 = 5,6438562 \text{ hod pred šiestou večer.}$$

$$6,6438562 \text{ hod} = 6 \text{ hod } 38 \text{ min } 38 \text{ s}$$

Reakčná sústava teda bola vytvorená o 12:21:22 hod.

**Úloha 5.1.35**

Ide o reakciu 1. poriadku prebiehajúcu v ideálnej plynnej fáze, t. j. rýchlosť reakcie  $r = k p_A$

Rýchlostnou rovnicou v integrovanom tvare je klesajúca exponenciála

$$p_A = p_{0A} e^{-k t}$$

Častejšie sa pracuje s rovnicou v logaritmickom tvare

$$\ln p_A = \ln p_{0A} - k t$$

V rovniciach predstavuje  $p_A$  parciálny tlak reaktanta A – t. j. nemerateľnú veličinu, ktorá súvisí s tlakom sústavy vzťahom

$$\frac{\Delta p_A}{\nu_A} = \frac{\Delta p}{\sum \nu_i}$$

ktorý pre reakciu opísanú rovnicou  $A \rightarrow B + C$  má tvar

$$\frac{p_A - p_{0A}}{-1} = \frac{p - p_0}{1}$$

Pretože  $p_{0A} = p_0$ , dostaneme  $p_A = 2p_0 - p$  a teda rýchlostná rovnica má tvar

$$\ln(2p_0 - p) = \ln p_0 - k t$$

Riešenie musíme začať od konca zadania – od výpočtu rýchlostnej konštanty z polčasu reakcie. Pre polčas reakcie platí  $p_A = p_{0A}/2$ , a teda

$\ln(p_{0A}/2) = \ln p_{0A} - k t_{1/2}$  odkiaľ dostaneme vzťah medzi rýchlostnou konštantou a polčasom reakcie  $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ .

Rýchlostná konštanta teda je

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{1 \text{ h}} = 0,69315 \text{ h}^{-1} = 0,01155 \text{ min}^{-1} = 1,9254 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Tlak v reakčnej sústave stúpne o tri štvrtiny, t. j. na  $p = 1,75 p_0$  v čase

$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{(2p_0 - p)}{p_0} = -\frac{1}{0,69315} \ln \frac{2p_0 - 1,75p_0}{p_0} = -\frac{1}{0,69315} \ln 0,25 = 2 \text{ h}$$

Tlak v reakčnej sústave stúpne o tri štvrtiny za dva polčasy reakcie.

(Tento výsledok sa dá získať aj bez výpočtu. Keď z jednej molekuly vznikajú dve, tak v polčase bude tlak o polovicu väčší ako na začiatku a po dvoch polčasoch teda bude ešte o štvrtinu väčší...).

### Úloha 5.1.36

Ide o reakciu 1. poriadku prebiehajúcu v roztoku pri konštantnej teplote (a teda aj v konštantnom objeme).

Rýchlosť reakcie 1. poriadku je  $r = k c_A$

Rýchlostnou rovnicou v integrovanom tvare je klesajúca exponenciála

$$c_A = c_{0A} e^{-k t}$$

Častejšie sa pracuje s rovnicou v logaritmickom tvare

$$\ln c_A = \ln c_{0A} - k t$$

Z tejto rovnice si vyjadríme čas za ktorý počiatočná koncentrácia reaktanta poklesne na štvrtinu počiatočnej hodnoty

$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -\frac{1}{0,01} \ln \frac{0,25 c_{0A}}{c_{0A}} = 138,629 \text{ min} \cong 2 \text{ h } 18 \text{ min } 38 \text{ s}$$

(Ide o dva polčasy tejto reakcie.)

**Úloha 5.1.37**

Danú reakciu 1. poriadku opisuje rýchlostná rovnica  $p_A = p_{0A}e^{-kt}$

Po dvoch minútach v sústave zostalo

$$p_A/p_{0A} = e^{-kt} = e^{-0,010 \cdot 2 \cdot 60} = e^{-1,2} = 0,301194 \quad \text{t. j. } 30,12 \% \text{ reaktanta.}$$

Parciálny tlak reaktanta A  $p_A$  je nemerateľná veličina, ktorá súvisí s tlakom sústavy  $p$  vzťahom

$$\frac{\Delta p_A}{\nu_A} = \frac{\Delta p}{\sum \nu_i}$$

ktorý pre reakciu opísanú rovnicou  $A \rightarrow B + C$  má tvar

$$\frac{p_A - p_{0A}}{-1} = \frac{p - p_0}{1}$$

Pretože  $p_{0A} = p_0$ , dostaneme  $p = 2p_0 - p_A$

$$p = 2p_0 - p_A = 200 - 0,3012 \cdot 100 = 169,88 \text{ kPa}$$

Konečný tlak sa dá vypočítať aj z rýchlostnej rovnice

$$\ln \frac{2p_0 - p}{p_0} = -kt$$

$$\ln \frac{200 - p}{100} = -1,2$$

$$2 - 0,01p = e^{-1,2}$$

$$p = 100 \cdot (2 - e^{-1,2}) = 169,88 \text{ kPa}$$

**Úloha 5.1.38**

Ide o reakciu 1. poriadku prebiehajúcu v ideálnej plynnej fáze. V integrovanej rýchlostnej rovnici

$$\ln \frac{p_A}{p_{0A}} = -kt$$

je  $p_A$  parciálny tlak reaktanta A – t. j. nemerateľná veličina, súvisiaca s tlakom sústavy  $p$  vzťahom

$$\frac{\Delta p_A}{\nu_A} = \frac{\Delta p}{\sum \nu_i}$$

ktorý pre reakciu opísanú rovnicou  $A \rightarrow B + 2C$  má tvar

$$\frac{p_A - p_{0A}}{-1} = \frac{p - p_0}{2}$$

Pretože  $p_{0A} = p_0$ , dostaneme  $p_A = \frac{3p_0 - p}{2}$ , a teda rýchlostná rovnica bude

$$\ln \frac{3p_0 - p}{2p_0} = -kt$$

Rýchlostná konštanta teda má hodnotu

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{3p_0 - p}{2p_0} = -\frac{1}{1} \ln \frac{3p_0 - 2p_0}{2p_0} = -\ln \frac{1}{2} = 0,69315 \text{ hod}^{-1}$$

$$k = 0,011552 \text{ min}^{-1} = 1,925 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

(Tlak v tejto reakčnej sústave stúpol na dvojnásobok za polčas reakcie.)

## 5.2 Reakcie druhého poriadku

### Úloha 5.2.1

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

- ak ide o reakciu 1. poriadku
- ak ide o reakciu 2. poriadku

### Úloha 5.2.2

Rýchlostná konštantá zmydelnenia etylesteru kyseliny octovej (A) hydroxidom sodným (B) pre teplotu  $10^\circ\text{C}$  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

- $c_{\text{OA}} = c_{\text{OB}} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$
- $c_{\text{OA}} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{OB}} = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$

Predpokladajte, že roztoky, v ktorých prebieha zmydelnenie, sa správajú ako nekonečne zriedené.

### Úloha 5.2.3

Sledoval sa priebeh izotermicko-izochorickej reakcie  $A + B \rightarrow P$ . Rýchlostná konštantá 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:

- $c_{\text{OA}} = c_{\text{OB}} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$
- $2 c_{\text{OA}} = c_{\text{OB}} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$

Predpokladajte, že roztoky, v ktorých prebieha táto reakcia sa správajú ako nekonečne zriedené.

### Úloha 5.2.4

Pri experimentálnom stanovení priebehu izotermicko-izochorického zmydelnenia etylesteru kyseliny octovej (A) hydroxidom sodným (B) pri počiatočnej koncentrácii každého z reaktantov  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  zreagovalo 25 % esteru za 14 minút.

- Zistite, koľko percent esteru zreaguje za 1 hodinu, keď počiatočná koncentrácia esteru je  $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$  a počiatočná koncentrácia hydroxidu je  $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ .
- Počiatočná 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  $10^\circ\text{C}$ . Predpokladajte, že roztoky sa správajú ako nekonečne zriedené.

### Úloha 5.2.5

Rýchlostná konštantá dimerizácie etylénu má pri  $623 \text{ K}$  hodnotu  $560 \text{ MPa}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Aký je poriadok tejto reakcie? Aký je tlak v sústave po 1,2 min, ak počiatočný tlak v prítomnosti čistého etylénu bol  $1 \text{ MPa}$ ? Akú hodnotu má vtedy rýchlosť zmeny tlaku etylénu? Aký tlak bude v sústave po prebehnutí reakcie?

## Riešenia úloh

## Úloha 5.2.1

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 5.2.2

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 5.2.3

- 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

$$t = \frac{1}{k_{cA}} \frac{1}{c_{0B} - c_{0A}} \ln \frac{c_{0A}(c_{0B} - x)}{c_{0B}(c_{0A} - x)} = \frac{1}{20 \cdot (0,02 - 0,01)} \cdot \ln \frac{0,01 \cdot (0,02 - 0,005)}{0,02 \cdot (0,01 - 0,005)} = 2,0275 \text{ min}$$

### Úloha 5.2.4

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 stupeň premeny zložiek. Stupeň premeny zložky B  $\alpha_B$  si musíme vyjadriť pomocou  $\alpha_A$ . 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  $\alpha_A$

$$2,381 \cdot 60 = \frac{1}{0,02 - 0,03} \cdot \ln \frac{1 - \alpha_A \cdot 0,03/0,02}{1 - \alpha_A}$$



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  $c_A = c_{0A}/2$

$$\frac{1}{c_A} = \frac{2}{c_{0A}} = \frac{1}{c_{A0}} + k_c t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k c_{0A}} = \frac{1}{2,381 \cdot 0,05} = 8,40 \text{ min}$$

### Úloha 5.2.5

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

$$1/p_A = 1/p_{0A} + k_{pA} t = 1/1 + 560 \cdot 0,02 = 1 + 11,2 = 12,2 \text{ MPa}^{-1} \quad \text{a odkiaľ}$$

$$p_A = 0,08197 \text{ MPa}$$

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

$$p_\infty = p_{0A} - x_\infty/2 = 0,5 \text{ MPa}$$

### 5.3 Stanovenie poriadku chemickej reakcie

Exponenty koncentračných členov rýchlostnej rovnice  $r = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = k c_A^a c_B^b$  (ktoré nazývame parciálne poriadky reakcie voči danej zložke) sa rovnajú stechiometrickým koeficientom chemickej rovnice len pri takzvaných elementárnych reakciách – t. j. reakciách, ktoré prebiehajú v jednom kroku presne v súlade so stechiometrickou rovnicou.

Takýchto reakcií ale nie je veľa. Elementárne reakcie väčšinou predstavujú jednotlivé kroky zložitejších reakčných mechanizmov. A poriadky reakcií voči jednotlivým reaktantom sa stanovujú experimentálne – napr. tak, že sa reakcia nechá prebehnúť viacnásobne s rôznymi počiatočnými koncentraciami reaktantov.

#### Úloha 5.3.1

Pri štúdiu reakcie typu  $A + 2 B \rightarrow P + R$  boli získané tieto hodnoty počiatočných rýchlostí  $r$  (zadaných v  $\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$ ) v závislosti od počiatočných koncentrácií východiskových látok  $c_{0A}$  a  $c_{0B}$  (zadaných v  $\text{mol dm}^{-3}$ )

$c_{0A}$	$c_{0B}$	$r$
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 5.3.2

Priebeh reakcie opisuje stechiometrická rovnica  $A + 2 B \rightarrow 2 P$

V tabuľke sú uvedené rýchlosti tvorby produktu P pri rôznych koncentráciách A a B.

$c_A / \text{mol dm}^{-3}$	$c_B / \text{mol dm}^{-3}$	Rýchlosť / $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$
$3,5 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$
$7,0 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
$7,0 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$

Aké sú hodnoty parciálnych poriadkov reakcie  $a$  a  $b$  v rýchlostnej rovnici  $r = k c_A^a c_B^b$ ?

Aká je hodnota rýchlostnej konštanty tejto reakcie?

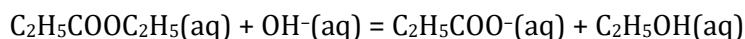
#### Úloha 5.3.3

V tabuľke sú uvedené vybrané rýchlosti reakcie látok A a B. Vypočítajte parciálne poriadky reakcie voči reaktantom A a B a hodnotu rýchlostnej konštanty.

$c_A / \text{mol dm}^{-3}$	$c_B / \text{mol dm}^{-3}$	Rýchlosť / $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$
$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$7,40 \cdot 10^{-9}$
$2,8 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$5,92 \cdot 10^{-8}$
$2,8 \cdot 10^{-1}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$5,92 \cdot 10^{-6}$

**Úloha 5.3.4**

Hydrolýzu etylesteru kyseliny propánovej (*etylpropionátu*) v alkalickom vodnom roztoku vyjadruje chemická rovnica:



Hodnoty počiatkovej rýchlosti sa zistili pre rôzne koncentrácie (v mol dm<sup>-3</sup>). Uvedené sú v nasledujúcej tabuľke:

$c(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5)$	$c(\text{OH}^-)$	Počiatková rýchlosť / (mmol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
0,045	0,300	1,09
0,090	0,300	2,15
0,090	0,150	1,11

Určte parciálne (čiastkové) poriadky reakcie, napíšte pre ňu rýchlostnú rovnicu a vypočítajte rýchlostnú konštantu.

**Úloha 5.3.5**

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  $\text{f}^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{fOH}^{3-}$ . 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 absorbancia (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

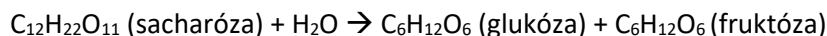
$C_{\text{NaOH}}/\text{mol dm}^{-3}$	A	0,190	0,098
0,3	$t/\text{min}$	0	2
$C_{\text{NaOH}}/\text{mol dm}^{-3}$	A	0,146	0,117
0,1	$t/\text{min}$	0	2

Rýchlosť tejto reakcie sa teda dá vyjadriť vzťahom  $r = k c_{\text{OH}}^a c_f = k_1 c_f$

Vypočítajte hodnoty rýchlostných konštánt  $k_1$  reakcií 1. poriadku. Ukážte, že ide o reakciu 2. poriadku (t. j., že poriadok reakcie  $a$  voči NaOH sa tiež rovná jeden) a vypočítajte rýchlostnú konštantu  $k$  reakcie 2. poriadku.

### Úloha 5.3.6

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 cm<sup>3</sup> roztoku HCl s koncentráciou 1 mol dm<sup>-3</sup>. 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<sup>+</sup>), napriek tomu, že ide o bimolekulovú reakciu



6.1 Aká je počiatočná koncentrácia látkového množstva reaktantov – sacharózy a vody? (Koncentráciu vody stačí vypočítať len približne.)

6.2 Prečo rýchlosť reakcie závisí len od koncentrácie sacharózy (t. j. prečo je to reakcia prvého poriadku)?

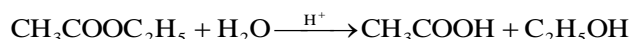
Počiatočný uhol otočenia roviny polarizovaného svetla v polarimetrickej rúrke s dĺžkou 20 cm mal hodnotu  $\alpha_0 = 13,15^\circ$  a po 40 minútach klesol na  $\alpha_t = 10,45^\circ$ . Po prebehnutí reakcie do konca (čo sme dosiahli zahrievaním časti reakčnej zmesi tri štvrté hodiny na 70 °C) bol uhol 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

$$\frac{c_{0A}}{c_A} = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

6.3 Aká je hodnota rýchlostnej konštanty inverzie sacharózy pri 25 °C?

### Úloha 5.3.7

Hydrolyza vodného roztoku etylesteru kyseliny octovej sa často študuje 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 titráciou 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<sup>+</sup> v čase  $t = 0$ ,  $V_t$  je objem roztoku NaOH zodpovedajúci titrácii v čase  $t$  a  $V_\infty$  je objem roztoku NaOH zodpovedajúci času  $t = \infty$  (po úplnom prebehnutí reakcie).

Do Erlenmayerovej banky s objemom 250 cm<sup>3</sup> sa odmerným valcom dáva 200 cm<sup>3</sup> roztoku HCl s koncentráciou 1 mol dm<sup>-3</sup>. Banka sa ponorí do termostatu nastaveného na zvolenú teplotu. Po vytemperovaní obsahu sa do banky pridá 10 cm<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> vzorky do vychladenej vody v titračnej banke (a

Erlenmeyerova banka sa vráti späť do termostatu). Vopred je potrebné mať pripravenú titračnú banku s 50 cm<sup>3</sup> destilovanej vody vychladenej na teplotu 0 až 5 °C.

7.1 Prečo sa vzorka na titráciu takto upravuje (vlieva do vychladenej vody)?

Takto upravená vzorka sa titruje odmerným roztokom NaOH s koncentráciou 0,2 mol dm<sup>-3</sup> na fenolftaleín do slaboružového sfarbenia.

7.2 Koľko mg NaOH treba navážiť pri príprave 500 cm<sup>3</sup> tohto roztoku? ( $M_{\text{NaOH}} = 40,00 \text{ g mol}^{-1}$ )

7.3 Vypočítajte, akú odhadujete počiatočnú spotrebu roztoku NaOH  $V_0$ .

7.4 Vypočítajte, aká by mala byť spotreba roztoku NaOH  $V_\infty$  po prebehnutí reakcie.

Po 45 minútach priebehu reakcie pri teplote 27 °C sa zistila spotreba roztoku NaOH  $V_t = 28,50 \text{ cm}^3$ .

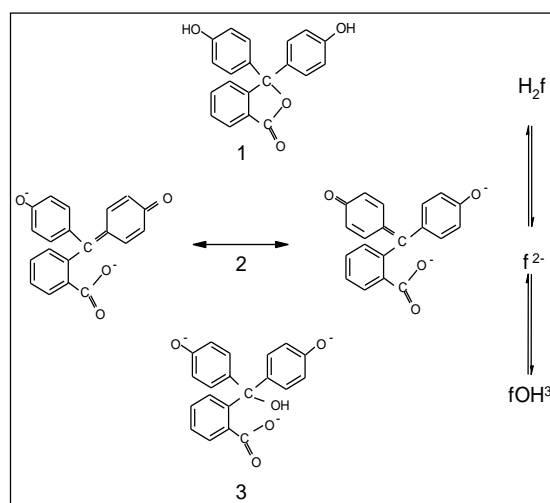
7.5 Pomocou vypočítaných a nameraných hodnôt objemov roztoku NaOH ( $V_0$ ,  $V_t$ ,  $V_\infty$ ) vypočítajte hodnotu rýchlostnej konštanty hydrolyzy etylesteru kyseliny octovej pri teplote 27 °C.

### Úloha 5.3.8

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  $\text{H}_2\text{f}$ . Keď hodnota  $\text{pH}$  stúpa od 8 ku 10, oba fenolické protóny sa odštiepia približne rovnako ľahko a laktónový kruh sa roztvorí, čím dostávame známu ružovočervenú formu (2),  $\text{f}^{2-}$ .

Pri ešte vyššej hodnote  $\text{pH}$  ružová farba pomaly zaniká za vzniku štruktúry (3),  $\text{fOH}^{3-}$ . Všetky farebné zmeny sú obojsmerné. Premena  $\text{H}_2\text{f}$  na  $\text{f}^{2-}$  je extrémne rýchla a je úplne skončená pri  $\text{pH} = 11$ , zatiaľ čo premena  $\text{f}^{2-}$  na  $\text{fOH}^{3-}$  pri vyššom  $\text{pH}$  je dostatočne pomalá na to, aby sa jej rýchlosť dala ľahko merať. Keďže forma  $\text{f}^{2-}$  je intenzívne sfarbená, zmenu  $\text{f}^{2-}$  na  $\text{fOH}^{3-}$  sa dá sledovať meraním zmien absorpcie alkalického roztoku fenolftaleínu.



Reakciu fenolftaleínu v alkalickom roztoku opisuje rovnica  $\text{f}^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{fOH}^{3-}$ .

Ide o elementárnu bimolekulovú reakciu druhého poriadku.

8.1 Napíšte vzťah pre rýchlosť zmeny koncentrácie  $\text{f}^{2-}$  (s rýchlostnou konštantou  $k$ ).

V práci sa používa silne alkalický roztok, obsahujúci len stopy fenolftaleínu, takže koncentrácia  $\text{OH}^-$  prevyšuje koncentráciu  $\text{f}^{2-}$  minimálne  $10^4$ -násobne. V priebehu každého pokusu zostáva teda koncentrácia  $\text{OH}^-$  iónov v podstate konštantná a rýchlostnú rovnicu môžeme prepísať do tvaru

$$r = k_1 c_{\text{f}^{2-}}$$

8.2 Aký je vzťah medzi rýchlostnými konštantami  $k$  a  $k_1$ ?

8.3 Napíšte vzťah pre časovú závislosť koncentrácie  $f^{2-}$ .

Absorbanciu roztoku ako funkciu času meriame na spektrometri pri vlnovej dĺžke maxima absorbancie 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.

8.4 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  $\varepsilon$  a hrúbka vrstvy  $l$  sú v ňom konštantné.)

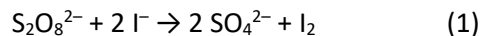
8.5 Napíšte rýchlostnú rovnicu reakcie 1. poriadku (v integrovanom tvare) vyjadrenú pomocou absorbancií reakčného roztoku.

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.

8.6 Určte hodnoty rýchlostných konštant  $k_1$  a  $k$  pre teplotu  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### Úloha 5.3.9

Peroxodisíranový ión je jeden z najsilnejších známych oxidantov, aj keď oxidačná reakcia prebieha relatívne pomaly. Peroxidisíranové 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  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ :

$c_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c_0(\text{I}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	$r_0 / 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
0,0001	0,010	1,1
0,0002	0,010	2,2
0,0002	0,005	1,1

9.1 Napíšte rýchlostnú rovnicu pre uvedenú reakciu.

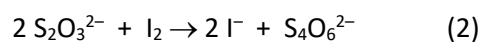
9.2 Napíšte celkový poriadok reakcie a parciálne poriadky uvedenej reakcie.

9.3 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  $42 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

9.4 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



9.5 Napíšte rýchlostnú rovnicu pre reakciu (1) za predpokladu, že v sústave je nadbytok tiosíranových iónov v porovnaní s peroxidisíranovými iónmi a s jodidovými iónmi v roztoku.

**Riešenia úloh****Úloha 5.3.1**

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:

$$\frac{r_2}{r_1} = \left(\frac{c_{A2}}{c_{A1}}\right)^a \left(\frac{c_{B2}}{c_{B1}}\right)^b$$

Z hodnôt zadania v riadku 2 a 1 dostaneme

$$1/0,5 = (0,2/0,2)^a (0,4/0,2)^b \quad \text{t. j.} \quad 2 = 1^a \cdot 2^b; \quad \text{odkiaľ} \quad b = 1$$

Z hodnôt zadania v riadku 2 a 3 dostaneme

$$1/0,25 = (0,2/0,1)^a (0,4/0,4)^b \quad \text{t. j.} \quad 4 = 2^a \cdot 1^b; \quad \text{odkiaľ} \quad a = 2$$

Rýchlostná rovnica má teda tvar

$$r = k c_A^2 c_B$$

**Úloha 5.3.2**

Čiastkové poriadky reakcie  $A + 2 B \rightarrow 2 P$  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:

$$\frac{r_2}{r_1} = \left(\frac{c_{A2}}{c_{A1}}\right)^a \left(\frac{c_{B2}}{c_{B1}}\right)^b$$

V druhom a treťom prípade sa koncentrácia zložky A nezmenila, preto najprv navzájom vydělíme rýchlostné rovnice pre 3. a 2. riadok tabuľky. Dostaneme tak (milióntiny a stotiny v zápise vynechávame, lebo sa vykrátia)

$$\frac{4}{2} = \left(\frac{7}{7}\right)^a \left(\frac{9,2}{4,6}\right)^b$$

Dostaneme tak  $2 = 2^b \quad b = 1$

Z hodnôt zadania v riadku 2 a 1 dostaneme

$$\frac{20}{5} = \left(\frac{7}{3,5}\right)^a \left(\frac{4,6}{2,3}\right)^b$$

teraz už vieme, že  $b = 1$ , a preto

$$4 = 2^a \cdot 2^1 \quad \text{čiže} \quad 2 = 2^a, \quad \text{takže aj} \quad a = 1$$

Rýchlostná rovnica má teda tvar  $r = k c_A c_B$

Tento výsledok platí aj pre podiel tretej a prvej rovnice  $\frac{40}{5} = \left(\frac{7}{3,5}\right)^1 \left(\frac{9,2}{2,3}\right)^1$

Po dosadení koncentrácií a rýchlostí do rýchlostnej rovnice  $r = k c_A c_B$  pre ľubovoľný z troch prípadov dostaneme

$$5,0 \cdot 10^{-7} = k \cdot 3,5 \cdot 10^{-2} \cdot 2,3 \cdot 10^{-2}$$

$$2,0 \cdot 10^{-6} = k \cdot 7,0 \cdot 10^{-2} \cdot 4,6 \cdot 10^{-2}$$

$$4,0 \cdot 10^{-6} = k \cdot 7,0 \cdot 10^{-2} \cdot 9,2 \cdot 10^{-2}$$

$$k = 6,211 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

### Úloha 5.3.3

Rýchlostná rovnica má všeobecný tvar  $r = k c_A^a c_B^b$

Čiastkové poriadky reakcie 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:

$$\frac{r_2}{r_1} = \left(\frac{c_{A2}}{c_{A1}}\right)^a \left(\frac{c_{B2}}{c_{B1}}\right)^b$$

Z hodnôt zadania v riadku 3 a 2 dostaneme

$$\frac{592}{5,92} = \left(\frac{28}{2,8}\right)^a \left(\frac{4,6}{4,6}\right)^b$$

$$100 = 10^a \quad a = 2$$

Z hodnôt zadania v riadku 2 a 1 dostaneme

$$\frac{59,2}{7,40} = \left(\frac{2,8}{1,4}\right)^a \left(\frac{4,6}{2,3}\right)^b$$

teraz už vieme, že  $a = 2$ , a preto

$$8 = 2^2 \cdot 2^b \quad \text{teda } 2 = 2^b \quad \text{teda } b = 1$$

Rýchlostná rovnica má teda tvar  $r = k c_A^2 c_B$

Môžeme si overiť, že tento výsledok platí aj pre podiel tretej a prvej rovnice

$$\frac{5920}{7,40} = \left(\frac{28}{1,4}\right)^2 \left(\frac{4,6}{2,3}\right)^1$$

$$800 = (20)^2 \cdot 2$$

Po dosadení koncentrácií a rýchlostí do rýchlostnej rovnice  $r = k c_A^2 c_B$  pre ľubovoľný z troch prípadov dostaneme

$$7,40 \cdot 10^{-9} = k \cdot (1,4 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 2,3 \cdot 10^{-2}$$

$$5,92 \cdot 10^{-8} = k \cdot (2,8 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 4,6 \cdot 10^{-2}$$

$$5,92 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = k \cdot (2,8 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3})^2 \cdot 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

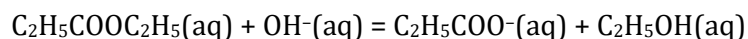


Výsledkom je

$$k = 1,642 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

#### Úloha 5.3.4

Máme stanoviť experimentálnu rýchlostnú rovnicu (s vyčíslenými poriadkami) a vypočítať hodnotu rýchlostnej konštanty pre reakciu



ktorú si zjednodušene zapíšeme ako  $\text{PE} + \text{OH}^- = \text{P}^- + \text{E}$

Priebeh chemickej reakcie opisuje všeobecná rýchlostná rovnica

$$r = k_{\text{exp}} c_{\text{PE}}^a c_{\text{OH}}^b$$

Parciálne poriadky reakcie  $a$  a  $b$  vypočítame z výsledkov merania počiatočných rýchlostí pri rozličných počiatočných koncentráciách reaktantov

$$1,09 \cdot 10^{-3} = k \cdot 0,045^a \cdot 0,30^b \quad (1)$$

$$2,15 \cdot 10^{-3} = k \cdot 0,090^a \cdot 0,30^b \quad (2)$$

$$1,11 \cdot 10^{-3} = k \cdot 0,090^a \cdot 0,15^b \quad (3)$$

Vydelením druhej rovnice prvou dostaneme  $1,9725 = 2^a$  teda  $a \doteq 1$

Vydelením druhej rovnice treťou dostaneme  $1,937 = 2^b$  teda  $b \doteq 1$

Rýchlostná rovnica teda má tvar

$$r = k_{\text{exp}} c_{\text{PE}} c_{\text{OH}}$$

Po dosadení koncentrácií, parciálnych poriadkov a počiatočných rýchlostí do rýchlostnej rovnice dostaneme hodnotu experimentálnej rýchlostnej konštanty:

$$k_{\text{exp}} = 80,86 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ (ako priemer z troch vypočítaných hodnôt)}$$

#### Úloha 5.3.5

Máme chemickú reakciu  $\text{f}^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{fOH}^{3-}$ , ktorej časový priebeh opisuje kinetická rovnica

$$r = k c_{\text{OH}}^a c_{\text{f}}^b$$

Keďže NaOH je vo veľkom nadbytku a vieme (zo zadania), že  $b = 1$ , kinetická rovnica sa zjednoduší na

$$r = k c_{\text{OH}}^a c_{\text{f}}^b = k_1 c_{\text{f}}$$

Máme teda kinetickú rovnicu prvého poriadku, ktorej integráciou dostaneme

$$\ln(c_{0\text{f}}/c_{\text{f}}) = k_1 t$$

Priebeh reakcie sledujeme meraním absorbancie na spektrometri alebo kolorimetri. Keďže  $A = \text{const. } c$ , bude  $c_{0f}/c_f = A_0/A$  a rýchlostnú konštantu  $k_1$  vypočítame z rovnice  $k_1 = \ln(A_0/A)/t$

$$\text{Pre } c_{\text{OH}^-} = 0,30 \text{ mol dm}^{-3} \quad k_1 = \ln(0,190/0,098)/2 = 0,331028 \text{ min}^{-1}$$

$$\text{Pre } c_{\text{OH}^-} = 0,10 \text{ mol dm}^{-3} \quad k_1 = \ln(0,146/0,117)/2 = 0,1107163 \text{ min}^{-1}$$

Tieto hodnoty rýchlostnej konštanty  $k_1 = k c_{\text{OH}}^a$  nám umožnia vypočítať poriadok reakcie voči NaOH. Keďže  $k_{1,1} = k c_{\text{OH},1}^a$  a  $k_{1,2} = k c_{\text{OH},2}^a$ , vydělíme prvú rovnicu druhou

$$k_{1,1}/k_{1,2} = c_{\text{OH},1}^a / c_{\text{OH},2}^a = (c_{\text{OH},1}/c_{\text{OH},2})^a$$

a po zlogaritmovaní a malej úprave si potvrdíme, že poriadok reakcie voči NaOH je ozaj jednotkový

$$a = \frac{\ln \frac{k_{1,1}}{k_{1,2}}}{\ln \frac{c_{\text{OH},1}}{c_{\text{OH},2}}} = \frac{\ln \frac{0,3310283}{0,1107163}}{\ln \frac{0,3}{0,1}} = 0,997 \cong 1$$

Teraz už môžeme vypočítať „pravú“ rýchlostnú konštantu druhého poriadku (pre obe koncentrácie NaOH)

$$k = k_1 / c_{\text{OH}} = 0,3310283/0,3 = 1,1034 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k = k_1 / c_{\text{OH}} = 0,1107163/0,1 = 1,1072 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\text{t. j. } k = 1,105 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

### Úloha 5.3.6

6.1 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)

$$c_{\text{voda}} = 100/(18,02 \cdot 0,1) = 55,5 \text{ mol dm}^{-3}$$

6.2 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  $k_1$ .

6.3 V integrovanej forme má táto rovnica tvar

$$c = c_{0A} e^{-k_1 t} \quad \text{resp.} \quad \ln \frac{c_{0A}}{c_A} = k_1 t$$

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 5.3.7

7.1 Vzorka za zried'uje a ochladí, aby sa spomalil priebeh reakcie.

7.2 500 ml roztoku NaOH s koncentráciou  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  sa pripraví rozpustením

$$m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} M_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} V M_{\text{NaOH}} = 0,2 \cdot 0,5 \cdot 40 = 4,00 \text{ g NaOH}$$

7.3 Na začiatku sa NaOH spotrebuje len na neutralizáciu kyseliny chlorovodíkovej. Spotrebu  $V_{\text{NaOH}}$  vypočítame zo vzťahu (koncentráciu HCl dosadíme v  $\text{mol cm}^{-3}$ )

$$n_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} c_{\text{NaOH}} = V_{\text{titr}} c_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl, titr.}}$$

$$n_{\text{HCl, titr.}} = c_{\text{HCl}} (V_{\text{HCl}}/V) V_{\text{titr.}} = 0,001 \cdot (200/210) \cdot 5 = 0,00476 \text{ mol} = 4,76 \text{ mmol}$$

Počiatočná spotreba roztoku NaOH by teda mala byť

$$V_{0, \text{NaOH}} = n_{\text{HCl, titr.}} / c_{\text{NaOH}} = 4,76 \text{ mmol} / (0,2 \text{ mmol cm}^{-3}) = 23,8 \text{ cm}^3$$

7.4 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:  $\rho_{\text{AcEt}} = m/V = 901/1000 = 0,901 \text{ g cm}^{-3}$ .

$$n_{0, \text{AcEt}} = \frac{m_{0, \text{AcEt}}}{M_{\text{AcEt}}} = \frac{V_{\text{AcEt}} \rho_{\text{AcEt}}}{M_{\text{AcEt}}} = \frac{10 \cdot 0,901}{88,11} = 0,10225854 \text{ mol}, \text{ takže}$$

$$n_{\infty, \text{HAc, titr.}} = n_{0, \text{AcEt}} (V_{\text{titr.}}/V) = 0,10225854 \cdot 5 / 210 = 0,002434727 \text{ mol} = 2,4347 \text{ mmol}$$

Spotreba roztoku NaOH po prebehnutí reakcie  $V_\infty$  by teda mala byť

$$V_{\infty, \text{NaOH}} = (n_{\text{HCl, titr.}} + n_{\infty, \text{HAc, titr.}}) / c_{\text{NaOH}} = (4,76 + 2,4347) / 0,2 = 35,97 \text{ cm}^3$$

7.5 Rýchlostná konštantá hydrolýzy etylesteru kyseliny octovej pri teplote  $27 \text{ }^\circ\text{C}$  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 5.3.8

8.1 Je to reakcia 2. poriadku, preto rýchlosť zmeny koncentrácie  $\text{f}^{2-}$  vyjadruje vzťah

$$r = k c_{\text{f}^{2-}} c_{\text{OH}^-}$$

8.2 Koncentrácia  $\text{OH}^-$  je v priebehu reakcie konštantná, takže

$$k_1 = k c_{\text{OH}^-}$$

8.3 Koncentrácia  $\text{f}^{2-}$  s časom exponenciálne klesá

$$c_{\text{f}^{2-}} = c_{0\text{f}^{2-}} e^{-k_1 t}$$

8.4 Roztok fenoltaleínu je ružový, pretože absorbuje zelené svetlo.

8.5 Do rýchlostnej rovnice reakcie 1. poriadku v integrovanej forme

$$\ln c_A = \ln c_{0A} - k_1 t \quad \text{si dosadíme } A = \varepsilon c l = \text{const. } c$$

Dostaneme

$$\ln A = \ln A_0 - k_1 t \quad (\text{po odlogaritmovaní } A = A_0 e^{-k_1 t})$$

8.6 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 5.3.9

9.1 (Počiatočná) rýchlosť reakcie v súlade s uvedenou rovnicou bude

$$r_0 = k c_0^a (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) c_0^b (\text{I}^-)$$

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  $v_0$  a z hodnôt počiatočných koncentrácií v tabuľke.)

9.2 Celkový poriadok reakcie teda je  $n = a + b = 2$

Hodnotu rýchlostnej konštanty vypočítame z údajov niektorého riadku v tabuľke

$$9.3 \quad k = \frac{r_0}{c_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) c_0(\text{I}^-)} = \frac{1,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{1 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = 0,011 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

9.4 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

$$\ln \frac{1}{2} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{resp.}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{R}{E_a} \cdot \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{T_1}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{8,3145}{42000} \cdot \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{298,15} = 3,218 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad \text{odkiaľ}$$

$$T_2 = 310,87 \text{ K} = 37,72 \text{ }^\circ\text{C}$$

9.5 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.

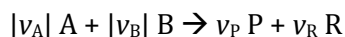
Preto je táto reakcia prvého poriadku (niekedy sa uvádza ako pseudo-prvého poriadku) a rýchlostná rovnica má preto tvar  $r = k' c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$

(Rýchlostná konštantá  $k'$  má samozrejme inú hodnotu ako  $k$  v úlohách 1. – 4., pretože zahŕňa aj konštantnú koncentráciu jodidových iónov.)

## 5.4 Štúdium mechanizmov chemických reakcií

### Úloha 5.4.1

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  $k_{\text{exp}}$  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 dvojkrový 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.

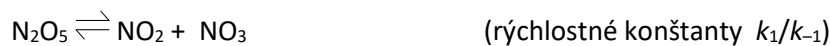
1.4 Pre elementárnu reakciu v plynnej fáze  $H \cdot + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5 \cdot$  závisia rýchlostné konštanty druhého poriadku od teploty takto

$T / K$	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 5.4.2

Pre rozklad  $N_2O_5 \rightarrow 2 NO_2 + \frac{1}{2} O_2$  bol navrhnutý nasledovný mechanizmus



Aplikáciou aproximácie stacionárneho stavu na  $c(NO_3)$  a  $c(NO)$  dokážte, že rýchlosť rozkladu  $N_2O_5$  môžeme opísať rovnicou  $r(N_2O_5) = k c(N_2O_5)$

### Úloha 5.4.3

Predpokladaný mechanizmus reakcie  $A_2 + B_2 \rightarrow 2 AB$  je trojkrokový

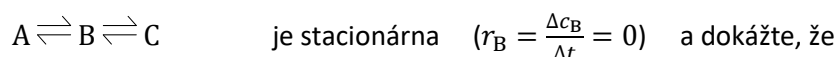


Ukážte, že predpokladanému mechanizmu zodpovedá rýchlostná rovnica

$$r_{AB} = \frac{\Delta c_{AB}}{\Delta t} = k c_{A_2}^{1/2} c_{B_2}^{1/2}; \quad k = k_3 K_1^{1/2} K_2^{1/2} \quad (\text{kde } K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}, K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}})$$

### Úloha 5.4.4

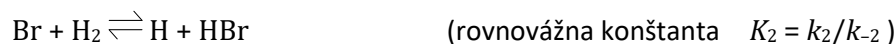
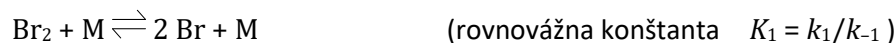
Predpokladajte, že koncentrácia medziproduktu B pri zloženej reakcii



$$r_A = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = \frac{k_1 k_2 c_A - k_{-1} k_{-2} c_C}{k_{-1} + k_2}$$

### Úloha 5.4.5

Mechanizmus reakcie  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2 HBr$  je nasledovný (M je inertná molekula)

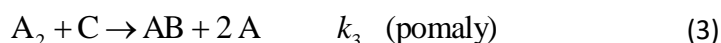
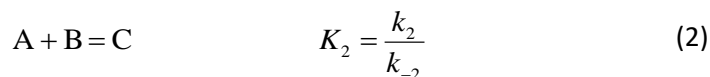
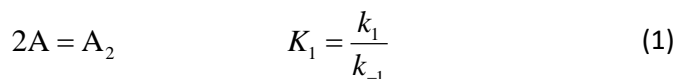


Aplikáciou aproximácie stacionárneho stavu na koncentráciu atómov (radikálov) H a Br dokážte, že

$$r = \frac{\Delta c_{HBr}}{\Delta t} = \frac{2 k_2 c_{H_2} (K_1 c_{Br_2})^{1/2}}{1 + \frac{k_{-2} c_{HBr}}{k_3 c_{Br_2}}}$$

### Úloha 5.4.6

Pre adíciu HCl (A) na propén (B) bol navrhnutý nasledovný mechanizmus (za chemickými rovnicami sú uvedené príslušné rýchlostné konštanty)



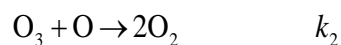
Ukážte, že tento mechanizmus je v súlade s experimentálne zistenou rýchlostnou rovnicou

$$r = \frac{\Delta c_{AB}}{\Delta t} = k c_A^3 c_B$$



**Úloha 5.4.7**

Pre rozklad ozónu bol navrhnutý nasledovný mechanizmus



Zistite, za akých predpokladov sa dá rozklad ozónu opísať rýchlostnou rovnicou

$$r = -\frac{\Delta c_{\text{O}_3}}{\Delta t} = k \frac{c_{\text{O}_3}^2}{c_{\text{O}_2}}$$

**Úloha 5.4.8**

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

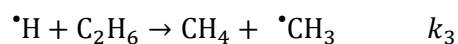
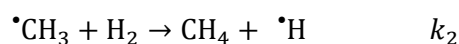


nie je v rozpore s experimentálnou rýchlostnou rovnicou

$$r = \frac{\Delta c_{\text{N}_2\text{O}}}{\Delta t} = k c_{\text{NO}}^2 c_{\text{H}_2}$$

**Úloha 5.4.9**

Pre reakciu  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_4$  sa predpokladá radikálový mechanizmus

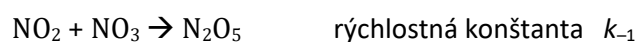


Dokážte, že uvedenému mechanizmu zodpovedá rýchlostná rovnica

$$\frac{\Delta c_{\text{CH}_4}}{\Delta t} = 2K_1^{1/2} k_2 c_{\text{C}_2\text{H}_6}^{1/2} c_{\text{H}_2}$$

**Úloha 5.4.10**

Pre reakciu  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO} \rightarrow 3 \text{NO}_2$  bol navrhnutý tento mechanizmus

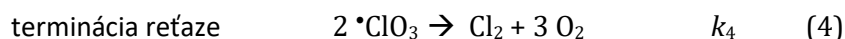
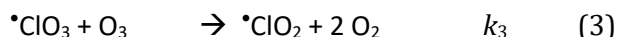
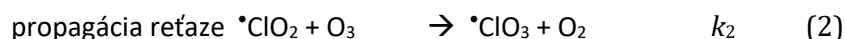
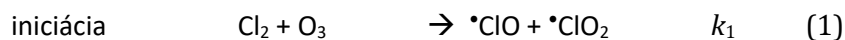


10.1 Zostavte rýchlostnú rovnicu vyjadrujúcu úbytok  $\text{N}_2\text{O}_5$  za použitia predpokladu o konštantnej stacionárnej koncentrácii reaktívneho medziproduktu  $\text{NO}_3$ .

10.2 Ako sa zjednoduší výsledný vzťah, ak sa oxid dusnatý použije vo veľkom nadbytku?

### Úloha 5.4.11

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.

11.1 Odvodte kinetickú rovnicu pre úbytok koncentrácie ozónu s časom. Predpokladajte, že rýchlosť iniciačnej reakcie je v porovnaní s ostatnými reakciami malá.

11.2 Určte poriadok reakcie pre rozklad ozónu, ktorý vyplýva z navrhnutého mechanizmu.

11.3 Vyjadrite experimentálnu rýchlostnú konštantu reakcie ako funkciu rýchlostných konštánt čiastkových krokov.

### Úloha 5.4.12

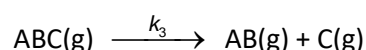
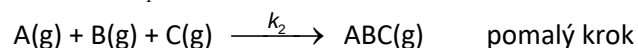
Reakcia v plynnej fáze  $\text{A}_2(\text{g}) + 2 \text{B}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{AB}(\text{g})$  je urýchľovaná katalyzátorom C. Zistilo sa, že hodnota celkovej rýchlostnej konštanty sa s koncentráciou katalyzátora zväčšuje lineárne. Urobili sa nasledovné merania pri 400 K, pričom koncentrácia katalyzátora je  $c_C = 0,050 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Experiment č.	$c_{\text{A}_2} / (\text{mol dm}^{-3})$	$c_{\text{B}} / (\text{mol dm}^{-3})$	Počiatočná rýchlosť / $(\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1})$
1	0,010	0,10	$1,600 \times 10^{-10}$
2	0,010	0,20	$3,200 \times 10^{-10}$
3	0,100	0,20	$1,012 \times 10^{-9}$

12.1 Napíšte rýchlostnú rovnicu pre túto reakciu.

12.2 Vypočítajte hodnotu experimentálnej rýchlostnej konštanty  $k_{\text{exp}}$  pri 400 K.

12.3 Pre túto hypotetickú reakciu sa navrhol nasledovný reakčný mechanizmus:



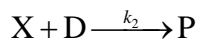
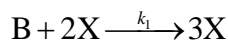
Preverte, či na základe navrhnutého mechanizmu možno odvodiť rýchlostnú rovnicu pre celkovú reakciu.

12.4 Ukážte, že navrhnutý reakčný mechanizmus vyhovuje experimentálne zistenej rýchlostnej rovnici.

**Úloha 5.4.13**

Mnohé chemické reakcie vykazujú nestabilné kinetické správanie. Pri rozličných podmienkach (koncentrácie a teplota) môžu takéto reakcie prebiehať rôznym spôsobom: stabilne, oscilačne alebo chaoticky. Väčšina takýchto reakcií obsahuje autokatalytické elementárne kroky.

Uvažujte jednoduchý reakčný mechanizmus obsahujúci autokatalytický krok



(B a D sú reaktanty, X je medziprodukt a P je produkt).

13.1 Napíšte sumárnu chemickú rovnicu pre tento dvojkrokový mechanizmus. Napíšte rýchlostnú rovnicu pre X.

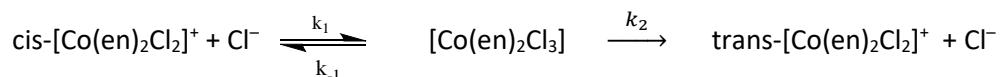
13.2 Odvodte rýchlostnú rovnicu s použitím aproximácie stacionárneho stavu. Určte parciálne poriadky reakcie voči reaktantom B a D a celkový poriadok reakcie.

**Úloha 5.4.14**

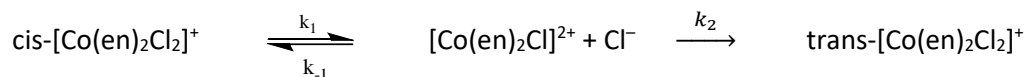
Koordináčne zlúčeniny prechodných kovov podliehajú množstvu rôznych reakcií. Niektoré z týchto reakcií boli dôkladne preštudované a ich mechanizmy sú dobre objasnené. Príkladom je kinetika izomerizácie hexakoordinovaných komplexov. S použitím aproximácie stacionárneho stavu odvodíme rýchlostné rovnice pre dve možné reakčné cesty.

Cis-izomér katiónu  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  (kde en = etyléndiamín) možno premeniť na trans-izomér v prítomnosti chloridových iónov  $\text{Cl}^-$  dvomi možnými mechanizmami:

a) asociačným



b) disociačným



a) Pre každý z uvedených mechanizmov odvodte rýchlostnú rovnicu s použitím aproximácie stacionárneho stavu.

b) Ukážte, ako sa zmenia rýchlostné rovnice v oboch prípadoch, keď budeme uvažovať, že

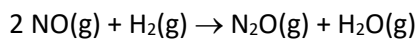
(i) prvý krok mechanizmu je určujúci pre rýchlosť reakcie,

(ii) druhý krok je určujúci pre rýchlosť reakcie.

c) Odvodte rovnicu pre pozorovanú rýchlostnú konštantu,  $k_{\text{exp}}$ , pre každý zo štyroch uvedených prípadov.

**Úloha 5.4.15**

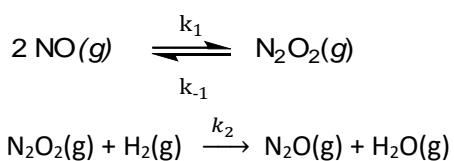
Oxidy dusíka, látky bežne znečisťujúce ovzdušie, sú najmä oxid dusnatý NO a oxid dusičitý NO<sub>2</sub>. Atmosférický oxid dusnatý sa tvorí najmä počas búrok a v motoroch s vnútorným spaľovaním. Pri vysokých teplotách NO reaguje s H<sub>2</sub> za vzniku oxidu dusného N<sub>2</sub>O, ktorý patrí medzi skleníkové plyny.



Kvôli štúdiu kinetiky tejto reakcie pri 820 °C sa merali počiatočné rýchlosti tvorby N<sub>2</sub>O s použitím rozličných počiatočných parciálnych tlakov NO a H<sub>2</sub>.

Pokus	Počiatočný tlak		Počiatočná rýchlosť tvorby N <sub>2</sub> O / (torr s <sup>-1</sup> )
	p <sub>NO</sub> / torr	p <sub>H<sub>2</sub></sub> / torr	
1	120,0	60,0	8,66.10 <sup>-2</sup>
2	60,0	60,0	2,17.10 <sup>-2</sup>
3	60,0	180,0	6,62.10 <sup>-2</sup>

- Stanovte experimentálnu rýchlostnú rovnicu (s vyčíslenými poriadkami) a vypočítajte hodnotu rýchlostnej konštanty.
- Vypočítajte počiatočnú rýchlosť zániku NO, ak 2,00.10<sup>2</sup> torr NO a 1,00.10<sup>2</sup> torr H<sub>2</sub> sa zmiešajú pri 820 °C.
- Pre reakciu NO s H<sub>2</sub> sa navrhol tento mechanizmus:



- Pomocou uvedeného mechanizmu odvodte rýchlostnú rovnicu pre tvorbu N<sub>2</sub>O s použitím aproximácie stacionárneho stavu na medziprodukt.
- Za akých podmienok sa táto rýchlostná rovnica zjednoduší na experimentálne stanovenú rýchlostnú rovnicu, ktorú ste odvodili v časti a)? (Zvolenú odpoveď vyznačte krížikom.)
  - ak  $k_{-1} \ll k_2 p(\text{H}_2)$
  - ak  $k_{-1} \gg k_2 p(\text{H}_2)$
  - ak  $k_{-1} > k_2$
  - ak  $k_1 > k_{-1}$
- Vyjadrite experimentálne stanovenú rýchlostnú konštantu pomocou rýchlostných konštánt  $k_1$ ,  $k_{-1}$  a  $k_2$ .

**Riešenie úloh****Úloha 5.4.1**

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

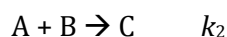
$$k_{\text{exp}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \cong \frac{k_1 k_2}{k_2} = k_1$$

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  $2A \rightarrow C$ , 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 logaritmickej 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

$$\ln A = \ln k + E_A/RT$$

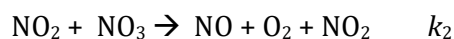
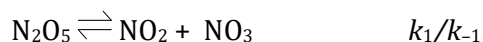
$$= \ln (1,13 \cdot 10^{-12}) + 7908,50 / (8,3145 \cdot 298,15) = -24,318564 \quad \text{alebo}$$

$$= \ln (4,27 \cdot 10^{-12}) + 7908,50 / (8,3145 \cdot 511,15) = -24,318564$$

$$A = 2,745 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

### Úloha 5.4.2

Pre navrhnutý mechanizmus rozkladu  $\text{N}_2\text{O}_5$  na  $\text{NO}_2$  a  $\text{O}_2$



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  $\text{NO}_3$  a  $\text{NO}$ ) 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  $\text{NO}_3$  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 vrátime do rovnice (1) a túto si upravíme podľa potreby, t. j. až do tvaru, ktorý máme dokázať

$$r(\text{N}_2\text{O}_5) = k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) - k_{-1} c(\text{NO}_2) [c(\text{N}_2\text{O}_5) / c(\text{NO}_2)] k_1 / (k_{-1} + 2 k_2) =$$

$$\begin{aligned}
 &= k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) - k_{-1} c(\text{N}_2\text{O}_5) k_1 / (k_{-1} + 2 k_2) = \\
 &= c(\text{N}_2\text{O}_5) k_1 [1 - k_{-1} / (k_{-1} + 2 k_2)] = \\
 &= c(\text{N}_2\text{O}_5) k_1 (k_{-1} + 2 k_2 - k_{-1}) / (k_{-1} + 2 k_2) = \\
 &= c(\text{N}_2\text{O}_5) k_1 2 k_2 / (k_{-1} + 2 k_2) = 2 k_1 k_2 / (k_{-1} + 2 k_2) c(\text{N}_2\text{O}_5) = k c(\text{N}_2\text{O}_5)
 \end{aligned}$$

**Úloha 5.4.3**

Podľa navrhnutého mechanizmu bude rýchlosť celkovej reakcie určovať najpomalšia tretia reakcia

$$r_{AB} = k_3 c_A c_B$$

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

$$r_A = k_1 c_{A_2} - k_{-1} c_A^2 = 0 \quad \text{odkiaľ} \quad c_A^2 = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right) c_{A_2} = K_1 c_{A_2}$$

$$r_B = k_2 c_{B_2} - k_{-2} c_B^2 = 0 \quad \text{odkiaľ} \quad c_B^2 = \left(\frac{k_2}{k_{-2}}\right) c_{B_2} = K_2 c_{B_2}$$

Po dosadení dostaneme rýchlostnú rovnicu v požadovanom tvare

$$r_{AB} = k_3 K_1^{1/2} K_2^{1/2} c(A_2)^{1/2} c(B_2)^{1/2} = k c(A_2)^{1/2} c(B_2)^{1/2}$$

**Úloha 5.4.4**

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

$$r_A = -\Delta c_A / \Delta t = (k_1 k_{-1} c_A + k_1 k_2 c_A - k_1 k_{-1} c_A - k_{-1} k_{-2} c_C) / (k_{-1} + k_2)$$

$$r_A = -\Delta c_A / \Delta t = (k_1 k_2 c_A - k_{-1} k_{-2} c_C) / (k_{-1} + k_2)$$

**Úloha 5.4.5**

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 navrhutej rýchlostnej rovnice, koncentrácie radikálov H a Br vyjadríme využitím aproximácie stacionárneho stavu, čo znamená, že rýchlosť ich tvorby (a zániku) je nulová

$$r_H = \Delta c_H / \Delta t = k_2 c_{Br} c_{H_2} - k_{-2} c_H c_{HBr} - k_3 c_H c_{Br_2} = 0$$

$$r_{Br} = \Delta c_{Br} / \Delta t = k_1 c_{Br_2} c_M - k_{-1} c_{Br}^2 c_M - k_2 c_{Br} c_{H_2} + k_{-2} c_H c_{HBr} + k_3 c_H c_{Br_2} = 0$$

Tieto dve rovnice sčítame, pričom sa nám viacero členov odčíta a dostaneme vzťah

$$k_1 c_{Br_2} c_M - k_{-1} c_{Br}^2 c_M = 0$$

v ktorom  $c_M$  vykrátíme a z ktorého po úprave dostaneme koncentráciu atómov brómu v tvare ( $K_1 = k_1/k_{-1}$ )

$$c_{Br} = (K_1 c_{Br_2})^{1/2}$$

Koncentráciu atómového vodíka dostaneme z jeho rýchlostnej rovnice

$$c_H = k_2 c_{Br} c_{H_2} / (k_{-2} c_{HBr} + k_3 c_{Br_2})$$

Tieto dve koncentrácie dosadíme do rýchlostnej rovnice (a), ktorú upravíme tak, aby sme dostali požadovaný tvar rýchlostnej rovnice

$$\begin{aligned} r_{HBr} = \Delta c(HBr) / \Delta t &= k_2 c_{Br} c_{H_2} - k_{-2} c_H c_{HBr} + k_3 c_H c_{Br_2} = \\ &= k_2 (K_1 c_{Br_2})^{1/2} c_{H_2} - (k_{-2} c_{HBr} - k_3 c_{Br_2}) k_2 c_{Br} c_{H_2} / (k_{-2} c_{HBr} + k_3 c_{Br_2}) = \end{aligned}$$

(dáme na spoločný menovateľ, po čom sa niektoré členy odčítajú:)

$$\begin{aligned} &= \frac{(k_{-2} c_{HBr} + k_3 c_{Br_2}) k_2 (K_1 c_{Br_2})^{1/2} c_{H_2} - (k_{-2} c_{HBr} - k_3 c_{Br_2}) k_2 (K_1 c_{Br_2})^{1/2} c_{H_2}}{k_{-2} c_{HBr} + k_3 c_{Br_2}} = \\ &= \frac{k_2 (K_1 c_{Br_2})^{1/2} c_{H_2} (k_{-2} c_{HBr} - k_{-2} c_{HBr} + k_3 c_{Br_2} + k_3 c_{Br_2})}{k_{-2} c_{HBr} + k_3 c_{Br_2}} = \\ &= \frac{k_2 (K_1 c_{Br_2})^{1/2} c_{H_2} 2 k_3 c_{Br_2}}{k_{-2} c_{HBr} + k_3 c_{Br_2}} \end{aligned}$$

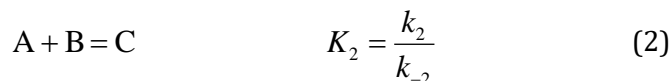
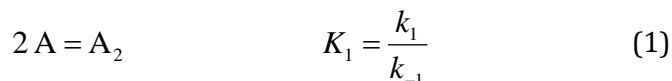
Vydelením čitateľa aj menovateľa  $k_3 c_{Br_2}$  dostaneme rýchlostnú rovnicu v navrhnutom tvare

$$r_{HBr} = \frac{\Delta c_{HBr}}{\Delta t} = \frac{2 k_2 c_{H_2} (K_1 c_{Br_2})^{1/2}}{1 + \frac{k_{-2} c_{HBr}}{k_3 c_{Br_2}}}$$



**Úloha 5.4.6**

V súlade s uvedeným mechanizmom



rýchlosť vzniku chlórpropánu AB určuje najpomalší krok

$$r = \frac{\Delta c_{AB}}{\Delta t} = k_3 c_{A_2} c_C \quad (4)$$

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

$$r = \frac{\Delta c_{AB}}{\Delta t} = k_3 c_{A_2} c_C = k_3 K_1 c_A^2 K_2 c_A c_B = k c_A^3 c_B \quad (7)$$

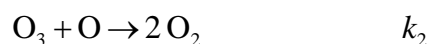
Iný prístup, ktorý sa v tomto prípade dá tiež použiť, sa označuje ako „aproximácia rovnovážneho stavu“. Predpokladá, že v prvých dvoch reakciách sa dosiahne rovnováha, ktorú pomalá tretia reakcia neovplyvňuje. Do rovnice (4) dosadíme príslušné koncentrácie  $c_{A_2}$  a  $c_C$  zo vzťahov pre rovnovážne 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 5.4.7**

Podľa navrhnutého mechanizmu



bude

$$r = -\frac{\Delta c_{\text{O}_3}}{\Delta t} = k_1 c_{\text{O}_3} - k_{-1} c_{\text{O}_2} c_{\text{O}} + k_2 c_{\text{O}_3} c_{\text{O}} \quad (1)$$

Na koncentráciu atómového kyslíka aplikujeme aproximáciu stacionárneho stavu

$$\frac{\Delta c_{\text{O}}}{\Delta t} = k_1 c_{\text{O}_3} - k_{-1} c_{\text{O}_2} c_{\text{O}} - k_2 c_{\text{O}_3} c_{\text{O}} = 0 \quad (2)$$

odtiaľ

$$c_{\text{O}} = \frac{k_1 c_{\text{O}_3}}{k_{-1} c_{\text{O}_2} + k_2 c_{\text{O}_3}}$$

Ak od rovnice (1) odčítame rovnicu (2), pre rýchlosť rozkladu ozónu dostaneme

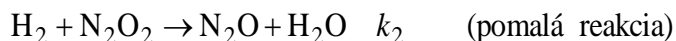
$$r = -\frac{\Delta c_{\text{O}_3}}{\Delta t} = 2k_2 c_{\text{O}_3} c_{\text{O}} = \frac{2k_1 k_2 c_{\text{O}_3}^2}{k_{-1} c_{\text{O}_2} + k_2 c_{\text{O}_3}}$$

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 5.4.8

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  $\text{N}_2\text{O}_2$  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

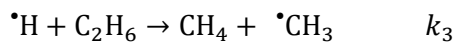
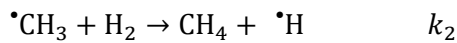
$$r = \frac{\Delta c_{\text{N}_2\text{O}}}{\Delta t} = \frac{k_1 k_2 c_{\text{H}_2} c_{\text{NO}}^2}{k_{-1}} = k c_{\text{H}_2} c_{\text{NO}}^2$$

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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (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 5.4.9

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)

$$k_1 c_{\text{C}_2\text{H}_6} - k_{-1} c_{\text{CH}_3}^2 = 0 \quad (4)$$

$$c_{\text{CH}_3} = \left( \frac{k_1}{k_{-1}} c_{\text{C}_2\text{H}_6} \right)^{1/2}$$

$$c_{\text{H}} = \frac{k_2 c_{\text{CH}_3} c_{\text{H}_2}}{k_3 c_{\text{C}_2\text{H}_6}} \quad \text{Dostaneme tak}$$

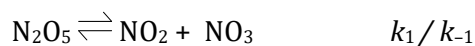
$$\frac{\Delta c_{\text{CH}_4}}{\Delta t} = k_2 \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} c_{\text{C}_2\text{H}_6}^{1/2} c_{\text{H}_2} + \cancel{k_3 c_{\text{C}_2\text{H}_6}} \frac{k_2 c_{\text{H}_2}}{\cancel{k_3 c_{\text{C}_2\text{H}_6}} \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2}} c_{\text{C}_2\text{H}_6}^{1/2}$$

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 5.4.10

10.1 Pre navrhnutý mechanizmus reakcie  $\text{N}_2\text{O}_5$  s  $\text{NO}$



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  $\text{NO}_3$  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 vrátime do rovnice (1) a upravíme si ho

$$r(\text{N}_2\text{O}_5) = -\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5) / \Delta t = k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) - k_{-1} c(\text{NO}_2) k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) / [k_{-1} c(\text{NO}_2) + k_2 c(\text{NO})]$$

$$r(\text{N}_2\text{O}_5) = k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) [1 - k_{-1} c(\text{NO}_2) / [k_{-1} c(\text{NO}_2) + k_2 c(\text{NO})]]$$

$$r(\text{N}_2\text{O}_5) = k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) [k_{-1} c(\text{NO}_2) + k_2 c(\text{NO}) - k_{-1} c(\text{NO}_2)] / [k_{-1} c(\text{NO}_2) + k_2 c(\text{NO})]$$

$$r(\text{N}_2\text{O}_5) = k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) k_2 c(\text{NO}) / [k_{-1} c(\text{NO}_2) + k_2 c(\text{NO})] \quad (5)$$

10.2 Pri nadbytku  $\text{NO}$  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 5.4.11

$$r(\text{O}_3) = -\Delta c(\text{O}_3) / \Delta t = k_1 c(\text{Cl}_2) c(\text{O}_3) + k_2 c(\text{ClO}_2) c(\text{O}_3) + k_3 c(\text{ClO}_3) c(\text{O}_3) \quad (1)$$

$$r(\text{ClO}_2) = \Delta c(\text{ClO}_2) / \Delta t = k_1 c(\text{Cl}_2) c(\text{O}_3) - k_2 c(\text{ClO}_2) c(\text{O}_3) + k_3 c(\text{ClO}_3) c(\text{O}_3) = 0 \quad (2)$$

$$r(\text{ClO}_3) = \Delta c(\text{ClO}_3) / \Delta t = k_2 c(\text{ClO}_2) c(\text{O}_3) - k_3 c(\text{ClO}_3) c(\text{O}_3) - 2 k_4 c^2(\text{ClO}_3) = 0 \quad (3)$$

$$\text{z (2)} \quad k_1 c(\text{Cl}_2) = k_2 c(\text{ClO}_2) - k_3 c(\text{ClO}_3) \quad (4)$$

$$\text{z (3)} \quad [k_2 c(\text{ClO}_2) - k_3 c(\text{ClO}_3)] c(\text{O}_3) - 2 k_4 c^2(\text{ClO}_3) = 0 \quad (5)$$

spojením (2) a (3) alebo (4) a (5) dostaneme

$$k_1 c(\text{Cl}_2) c(\text{O}_3) = 2 k_4 c^2(\text{ClO}_3) \quad \text{a teda}$$

$$c(\text{ClO}_3) = [k_1 c(\text{Cl}_2) c(\text{O}_3) / 2 k_4]^{1/2} \quad (6)$$

11.1 Máme odvodiť vzťah pre rýchlosť úbytku ozónu.

Vrátime 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

$$r(\text{O}_3) = -\Delta c(\text{O}_3) / \Delta t = 2 k_3 [k_1 / (2 k_4)]^{1/2} c^{1/2}(\text{Cl}_2) c^{3/2}(\text{O}_3) \quad (11)$$

11.2 Poriadok reakcie bude súčtom parciálnych poriadkov  $n = 1/2 + 3/2 = 2$

11.3 Experimentálna rýchlostná konštanta  $k_{\text{exp}} = 2 k_3 [k_1 / (2 k_4)]^{1/2}$

### Úloha 5.4.12

12.1 Pribeh chemickej reakcie opisuje všeobecná rýchlostná rovnica

$$r = k_{\text{exp}} c_{\text{A}_2}^a c_{\text{B}}^b$$

Hodnoty parciálnych poriadkov reakcie vypočítame z hodnôt počiatočných rýchlostí pri rôznych počiatočných koncentráciách reaktantov

$$1,600 \times 10^{-10} = k \cdot 0,01^a \cdot 0,1^b \quad (1)$$

$$3,200 \times 10^{-10} = k \cdot 0,01^a \cdot 0,2^b \quad (2)$$

$$1,012 \times 10^{-9} = k \cdot 0,10^a \cdot 0,2^b \quad (3)$$

Vydelením druhej rovnice prvou dostaneme  $2 = 2^b$  teda  $b = 1$

Vydelením tretej rovnice druhou dostaneme  $3,1625 = 10^a$  teda  $a = 1/2$

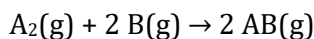
Rýchlostná rovnica teda má tvar

$$r = k_{\text{exp}} c_{\text{A}_2}^{1/2} c_{\text{B}}$$

12.2 Hodnotu rýchlostnej konštanty dostaneme dosadením do jedného z troch experimentálnych zadaní, napr.  $1,600 \cdot 10^{-10} = k \cdot 0,01^{1/2} \cdot 0,1$

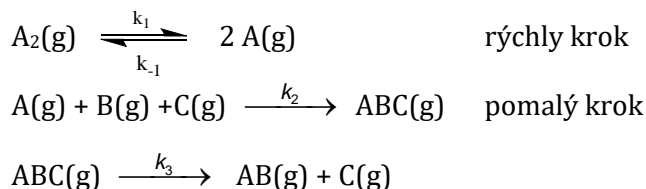
Dostaneme odtiaľ  $k_{\text{exp}} = 1,600 \cdot 10^{-8} \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$

12.3 Navrhnutý mechanizmus musí byť v zhode s rovnicou celkovej reakcie



Keďže s jednou molekulou  $A_2$  majú reagovať dve molekuly B, druhú a tretiu rovnicu navrhnutého mechanizmu vynásobíme dvoma a sčítame s prvou rovnicou. Dostaneme tak rovnicu celkovej reakcie, čo potvrdzuje reálnosť navrhnutého mechanizmu.

#### 12.4 Pre jednotlivé kroky navrhnutého reakčného mechanizmu



napíšeme rýchlostné rovnice

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta c_{A_2}}{\Delta t} &= k_1 c_{A_2} - k_{-1} c_A^2 \\ \frac{\Delta c_A}{\Delta t} &= k_1 c_{A_2} - k_{-1} c_A^2 - k_2 c_A c_B c_C \\ \frac{\Delta c_B}{\Delta t} &= -k_2 c_A c_B c_C \end{aligned}$$

Pre medziprodukty ABC aj katalyzátor C platí stacionárny stav

$$\frac{\Delta c_{ABC}}{\Delta t} = k_2 c_A c_B c_C - k_3 c_{ABC} = -\frac{\Delta c_C}{\Delta t} = 0$$

Z celkovej rovnice reakcie vieme, že

$$r = -\frac{\Delta c_{A_2}}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta c_B}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta c_{AB}}{\Delta t}$$

Keďže prvá rovnováha sa ustáľuje rýchlo, môžeme pre  $c_A$  napísať

$$c_A = \sqrt{k_1 c_{A_2} / k_{-1}}$$

Reaktant B ubúda rýchlosťou

$$\frac{\Delta c_B}{\Delta t} = -k_2 c_A c_B c_C = -k_2 \sqrt{k_1 c_{A_2} / k_{-1}} c_B c_C$$

Rýchlosť reakcie teda je

$$r = k_{\text{exp}} c_{A_2}^{1/2} c_B = -\frac{1}{2} \frac{\Delta c_B}{\Delta t} = \frac{1}{2} k_2 \sqrt{k_1 c_{A_2} / k_{-1}} c_B c_C$$

a rýchlostná konštanta je

$$k_{\text{exp}} = \frac{1}{2} k_2 \sqrt{k_1 / k_{-1}} c_C$$

Navrhnutý mechanizmus je teda v súlade s experimentálnymi výsledkami.

**Úloha 5.4.13**

13.1 Celkovú rovnicu reakcie dostaneme sčítaním oboch rovníc predloženého mechanizmu



Rýchlostná rovnica pre medziprodukt X má tvar

$$\frac{\Delta c_X}{\Delta t} = k_1 c_B c_X^2 - k_2 c_X c_D$$

13.2 Aproximáciu stacionárneho stavu použijeme na medziprodukt X:

$$\frac{\Delta c_X}{\Delta t} = k_1 c_B c_X^2 - k_2 c_X c_D = 0$$

Rýchlostná rovnica pre produkt P má tvar (v ktorom využijeme stacionárny stav)

$$\frac{\Delta c_P}{\Delta t} = k_2 c_X c_D = k_1 c_B c_X^2$$

Koncentrácia medziproduktu X sa dá vyjadriť v tvare

$$c_X = \frac{k_2 c_D}{k_1 c_B}$$

Čím sa dostaneme k výslednej rýchlostnej rovnici (neobsahujúcej medziprodukt)

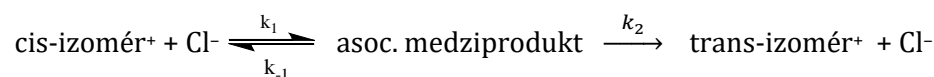
$$\frac{\Delta c_P}{\Delta t} = \frac{k_2^2 c_D^2}{k_1 c_B}$$

Parciálne poriadky reakcie teda majú hodnoty 2 voči D a -1 voči B. Celkový poriadok reakcie je teda 1.

**Úloha 5.4.14**

a) Odvodenie tvaru rýchlostnej rovnice s použitím aproximácie stacionárneho stavu

Asociačný mechanizmus:



$$-\frac{\Delta c_{\text{cis}}}{\Delta t} = k_1 c_{\text{cis}} c_{\text{Cl}} - k_{-1} c_{\text{am}}$$

$$\frac{\Delta c_{\text{am}}}{\Delta t} = k_1 c_{\text{cis}} c_{\text{Cl}} - k_{-1} c_{\text{am}} - k_2 c_{\text{am}}$$

$$\frac{\Delta c_{\text{trans}}}{\Delta t} = k_2 c_{\text{am}}$$

Medziprodukt rýchlo dosiahne stacionárny stav

$$\frac{\Delta c_{\text{am}}}{\Delta t} = k_1 c_{\text{cis}} c_{\text{Cl}} - k_{-1} c_{\text{am}} - k_2 c_{\text{am}} = 0$$

$$\text{Odkiaľ máme } c_{\text{am}} = \frac{k_1 c_{\text{cis}} c_{\text{Cl}}}{(k_{-1} + k_2)}$$

a rýchlosť premeny cis-izoméru na trans-izomér je

$$\frac{\Delta c_{\text{trans}}}{\Delta t} = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2)} c_{\text{cis}} c_{\text{Cl}}$$

Disociačný mechanizmus:



$$-\frac{\Delta c_{\text{cis}}}{\Delta t} = \frac{\Delta c_{\text{trans}}}{\Delta t} = k_1 c_{\text{cis}} - k_{-1} c_{\text{dm}} c_{\text{Cl}}$$

$$\frac{\Delta c_{\text{dm}}}{\Delta t} = k_1 c_{\text{cis}} - k_{-1} c_{\text{dm}} c_{\text{Cl}} - k_2 c_{\text{dm}}$$

$$\frac{\Delta c_{\text{trans}}}{\Delta t} = k_2 c_{\text{dm}} c_{\text{Cl}}$$

Medziprodukt rýchlo dosiahne stacionárny stav

$$\frac{\Delta c_{\text{dm}}}{\Delta t} = k_1 c_{\text{cis}} - k_{-1} c_{\text{dm}} c_{\text{Cl}} - k_2 c_{\text{dm}} c_{\text{Cl}} = 0$$

Odkiaľ máme  $c_{\text{dm}} = \frac{k_1 c_{\text{cis}}}{(k_{-1} + k_2) c_{\text{Cl}}}$

a rýchlosť premeny cis-izoméru na trans-izomér je

$$\frac{\Delta c_{\text{trans}}}{\Delta t} = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2)} c_{\text{cis}}$$

b) Rýchlostné rovnice sa zmenia, keď budeme uvažovať, že

(i) prvý krok mechanizmu je určujúci pre rýchlosť reakcie, t. j. rýchlostné konštanty  $k_1, k_{-1} \ll k_2$

(ii) druhý krok je určujúci pre rýchlosť reakcie – keď  $k_2 \ll k_1, k_{-1}$

Asociačný mechanizmus:

(i)  $\frac{\Delta c_{\text{trans}}}{\Delta t} = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2)} c_{\text{cis}} c_{\text{Cl}} \doteq k_1 c_{\text{cis}} c_{\text{Cl}}$

(ii)  $\frac{\Delta c_{\text{trans}}}{\Delta t} = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2)} c_{\text{cis}} c_{\text{Cl}} \doteq \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 c_{\text{cis}} c_{\text{Cl}} = K_1 k_2 c_{\text{cis}} c_{\text{Cl}}$

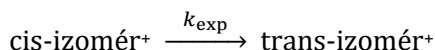
Disociačný mechanizmus:

(i)  $\frac{\Delta c_{\text{trans}}}{\Delta t} = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2)} c_{\text{cis}} \doteq k_1 c_{\text{cis}}$

(ii)  $\frac{\Delta c_{\text{trans}}}{\Delta t} = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2)} c_{\text{cis}} \doteq \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 c_{\text{cis}} = K_1 k_2 c_{\text{cis}}$

c) Odvodte rovnicu pre pozorovanú rýchlostnú konštantu  $k_{\text{exp}}$  pre každý zo štyroch uvedených prípadov.

Ak nevidíme do mechanizmu, ide o izomerizáciu





Rýchlosť reakcie môžeme opísať experimentálnou rovnicou

$$r = -\frac{\Delta c_{\text{cis}}}{\Delta t} = \frac{\Delta c_{\text{trans}}}{\Delta t} = k_{\text{exp}} c_{\text{cis}} \quad \text{a teda} \quad k_{\text{exp}} = \frac{r}{c_{\text{cis}}}$$

pre asociačný mechanizmus

(i) ak je rýchlosť určujúcim krokom prvý krok  $k_{\text{exp}} = k_1 c_{\text{Cl}}$

(ii) ak je rýchlosť určujúcim krokom druhý krok  $k_{\text{exp}} = K_1 k_2 c_{\text{Cl}}$

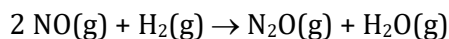
Disociačný mechanizmus:

(i) ak je rýchlosť určujúcim krokom prvý krok  $k_{\text{exp}} = k_1$

(ii) ak je rýchlosť určujúcim krokom druhý krok  $k_{\text{exp}} = K_1 k_2$

### Úloha 5.4.15

- a. Máme stanoviť experimentálnu rýchlostnú rovnicu (s vyčíslenými poriadkami) a vypočítať hodnotu rýchlostnej konštanty pre reakciu



Priebeh chemickej reakcie opisuje všeobecná rýchlostná rovnica

$$r = k_{\text{exp}} p_{\text{NO}}^a p_{\text{H}_2}^b$$

Parciálne poriadky reakcie  $a$  a  $b$  vypočítame z výsledkov merania počiatočných rýchlostí tvorby  $\text{N}_2\text{O}$  s použitím rozličných počiatočných parciálnych tlakov  $\text{NO}$  a  $\text{H}_2$ .

$$8,66 \cdot 10^{-2} = k \cdot 120,0^a \cdot 60,0^b \quad (1)$$

$$2,17 \cdot 10^{-2} = k \cdot 60,0^a \cdot 60,0^b \quad (2)$$

$$6,62 \cdot 10^{-2} = k \cdot 60,0^a \cdot 180,0^b \quad (3)$$

Vydelením prvej rovnice druhou dostaneme  $3,991 = 2^a$  teda  $a = 2$

Vydelením tretej rovnice druhou dostaneme  $3,050 = 3^b$  teda  $b = 1$

Rýchlostná rovnica teda má tvar

$$r = k_{\text{exp}} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}$$

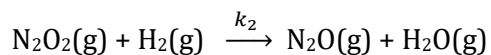
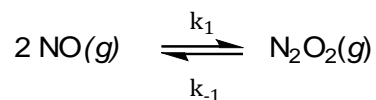
Po dosadení parciálnych tlakov, parciálnych poriadkov a rýchlosti dostaneme hodnotu experimentálnej rýchlostnej konštanty:

$$k_{\text{exp}} = 1,01 \cdot 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (\text{ako približný priemer z troch vypočítaných hodnôt})$$

- b. Rýchlosť zániku  $\text{NO}$  je dvojnásobná (oproti rýchlosti tvorby  $\text{N}_2\text{O}$ ).

$$r_{\text{NO}} = \frac{\Delta p_{\text{NO}}}{\Delta t} = -2 k_{\text{exp}} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2} = -2 \cdot 1,01 \cdot 10^{-7} \cdot 200^2 \cdot 100 = -0,808 \text{ torr s}^{-1}$$

- c. Pre reakciu  $\text{NO}$  s  $\text{H}_2$  sa navrhol tento mechanizmus:



- i.  $\text{N}_2\text{O}$  sa tvorí druhou reakciou

$$\frac{\Delta p_{\text{N}_2\text{O}}}{\Delta t} = k_2 p_{\text{N}_2\text{O}_2} p_{\text{H}_2}$$

do ktorej dosadíme koncentráciu medziproduktu  $\text{N}_2\text{O}_2$  použitím aproximácie stacionárneho stavu

$$\frac{\Delta p_{\text{N}_2\text{O}_2}}{\Delta t} = k_1 p_{\text{NO}}^2 - k_{-1} p_{\text{N}_2\text{O}_2} - k_2 p_{\text{N}_2\text{O}_2} p_{\text{H}_2} = 0$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_2} = \frac{k_1 p_{\text{NO}}^2}{(p_{\text{H}_2} k_2 + k_{-1})}$$

Dostaneme tak

$$\frac{\Delta p_{\text{N}_2\text{O}}}{\Delta t} = \frac{k_1 k_2}{(p_{\text{H}_2} k_2 + k_{-1})} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}$$

- ii. Táto rýchlostná rovnica sa zjednoduší na experimentálne stanovenú rýchlostnú rovnicu v prípade ak

$$\boxed{\times} \text{ ak } k_{-1} \gg k_2 p(\text{H}_2)$$

- iii. vtedy bude mať experimentálne stanovená rýchlostná konštanta vyjadrená pomocou rýchlostných konštánt  $k_1$ ,  $k_{-1}$  a  $k_2$  tvar

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

## 5.5 Vplyv teploty na rýchlosť chemickej reakcie

To, že chemická reakcia prebieha pri zvýšenej teplote rýchlejšie, bolo určite známe už veľmi dávno. Prvé pokusy o kvantitatívny opis teplotnej závislosti boli sformulované asi tak, že pri zvýšení teploty o 10 °C sa rýchlosť reakcie zvýši dvojnásobne až štvornásobne. Koncom 19. storočia teplotnú závislosť opísal švédsky fyzikálny chemik Svante Arrhenius exponenciálou  $k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$ . Zdôvodnenie, prečo rýchlosť chemickej reakcie závisí od teploty, priniesla až zrážková teória (keďže vieme, že kinetická energia častíc závisí od teploty) a nakoniec teória absolútnych reakčných rýchlostí, ktorá zaviedla predstavu o aktivovanom komplexe a tak sa ozrejmil zmysel pojmu aktivačná energia v Arrheniovej rovnici.

Teplotná závislosť rýchlostnej konštanty sa častejšie používa v logaritmickom tvare

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}.$$

Naše úlohy budú vyžadovať len znalosť Arrheniovej rovnice a zručnosť pri počítaní s rovnicami obsahujúcimi exponenciálne alebo logaritmické členy.

### Úloha 5.5.1

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 5.5.2

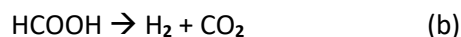
Reakcia 1. poriadku má aktivačnú energiu 105 kJ mol<sup>-1</sup> a frekvenčný faktor 6.10<sup>10</sup> s<sup>-1</sup>. Vypočítajte, pri akej teplote bude polčas tejto reakcie 10 min.

### Úloha 5.5.3

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 5.5.4

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 rovná rýchlosti rozpadu podľa rovnice (b).

### Úloha 5.5.5

Pri teplote 25 °C bola rýchlostná konštanta chemickej reakcie 1. poriadku  $k_1 = 0,01 \text{ s}^{-1}$ . Koľkokrát sa zvýši rýchlostná konštanta pri zvýšení teploty o 10 °C, ak aktivačná energia tejto reakcie má hodnotu 50 kJ mol<sup>-1</sup>? Ak by mala aktivačná energia dvojnásobnú hodnotu (t. j. 100 kJ mol<sup>-1</sup>), na akú hodnotu sa musí zvýšiť teplota, aby sa rýchlostná konštanta zvýšila rovnako?

### Úloha 5.5.6

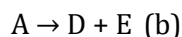
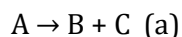
Rýchlostná konštanta danej reakcie sa pri zvýšení teploty z 200 °C na 210 °C zdvojnásobila. Vypočítajte aktivačnú energiu tejto reakcie.

### Úloha 5.5.7

Dve reakcie druhého poriadku majú rovnaký predexponenciálny faktor v Arrheniovej rovnici. Ich aktivačné energie sa líšia o hodnotu 20 kJ mol<sup>-1</sup>. Vypočítajte podiel ich rýchlostných konštánt pri teplote 50 °C.

### Úloha 5.5.8

Katalytický rozklad látky A opisujú rovnice



Pri teplote 500 K rýchlostné konštanty a aktivačné energie uvedených reakcií majú nasledovné hodnoty

$$\text{c) } k_a = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \quad E_a = 50 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\text{d) } k_b = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \quad E_b = 100 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Zistite teplotu, pri ktorej sa rýchlosť rozpadu vyjadrená rovnicou (a) bude rovnať rýchlosti rozpadu vyjadrenej rovnicou (b). Aká bude hodnota rýchlostných konštánt pri tejto teplote?

### Úloha 5.5.9

Americký astronóm Harlow Shapley na observatóriu Mount Wilson po nociach pozoroval hviezdy. Cez deň ho zaujali mravce: sledoval, ako vplýva 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 °C bola priemerná rýchlosť pohybu mravcov 1,10 cm s<sup>-1</sup> a pri teplote 25 °C 2,60 cm s<sup>-1</sup>, použitím Arrheniovej rovnice odhadnite, koľko centimetrov priemerne prebehol za sekundu mravček pri 35 °C.

**Riešenie úloh****Úloha 5.5.1**

Teplotnú závislosť rýchlostnej konštanty vyjadruje Arrheniova rovnica

$$k = A e^{-E_A/RT}, \quad \text{resp. v logaritmickom tvare}$$

$$\ln k = \ln A - E_A/(R T)$$

Polčas reakcie je čas, v ktorom koncentrácia reaktanta poklesla na polovicu počiatočnej hodnoty:  $c_A = c_{0A}/2$ . Rýchlostná rovnica reakcie 1. poriadku  $\ln(c_{0A}/c_A) = k t$  má pre polčas reakcie tvar

$$\ln 2 = k t_{1/2}. \quad \text{Spojením tohto vzťahu s Arrheniovou rovnicou dostaneme}$$

$$\ln k = \ln A - E_A/(R T) = \ln(\ln 2 / t_{1/2}). \quad \text{Pre dve teploty}$$

$$\ln A - E_A/(R T_1) = \ln(\ln 2 / t_{1/2,1}) \quad \ln A - E_A/(R T_2) = \ln(\ln 2 / t_{1/2,2})$$

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

$$\begin{aligned} \ln A &= E_A/(R T_1) + \ln(\ln 2 / t_{1/2,1}) = \\ &= 50139,6587 / (8,3145 \cdot 290) + \ln[(\ln 2)/10] = \end{aligned}$$

$$= 20,794415 - 2,669098 = 18,125317$$

$$A = 7,44261 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$$

**Úloha 5.5.2**

Teplotnú závislosť rýchlostnej konštanty vyjadruje Arrheniova rovnica

$$k = A e^{-E_A/RT}, \quad \text{resp. v logaritmickom tvare}$$

$$\ln k = \ln A - E_A/(R T)$$

Polčas reakcie je čas, v ktorom koncentrácia reaktantu poklesla na polovicu počiatočnej hodnoty:  $c_A = c_{0A}/2$ . Rýchlostná rovnica reakcie 1. poriadku  $\ln(c_{0A}/c_A) = k t$  má pre polčas reakcie tvar

$$\ln 2 = k t_{1/2}. \quad \text{Spojením tohto vzťahu s Arrheniovou rovnicou dostaneme}$$

$$E_A/(R T) = \ln A - \ln k = \ln A - \ln[(\ln 2)/t_{1/2}] = \ln 6 \cdot 10^{10} - \ln[(\ln 2)/600]$$

$$105\,000 / (8,3145 T) = \ln 6 \cdot 10^{10} - \ln[(\ln 2)/600] = 31,5811$$

Odtiaľ  $T = 399,88 \text{ K}$

### Úloha 5.5.3

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

$$\begin{aligned} \ln A &= E_A/(R T_1) + \ln k_1 = 29058,317/(8,3145 \cdot 300) + \ln [-(1/t_1) \ln 0,8] = \\ &= 11,649641 - 4,0336369 = 7,6160042 \end{aligned}$$

$$A = 2030,43 \text{ 27 min}^{-1} = 33,84 \text{ s}^{-1}$$

### Úloha 5.5.4

Máme nájsť teplotu  $T_x$ , pri ktorej budú rýchlostné konštanty oboch reakcií rovnaké

$$k_a = A_a e^{-\frac{E_a}{R T_x}} = k_b = A_b e^{-\frac{E_b}{R T_x}}$$

Do tejto rovnice si za predexponenciálne faktory dosadíme

$$A_i = k_i e^{\frac{E_i}{R T}} \quad \text{s hodnotami } k \text{ pre } T = 509,15 \text{ K}$$

$$k_a e^{\frac{E_a}{R T}} e^{-\frac{E_a}{R T_x}} = k_b e^{\frac{E_b}{R T}} e^{-\frac{E_b}{R T_x}}$$

Túto rovnicu si zlogaritmujeme a upravíme na výpočet  $T_x$

$$\ln k_a + \frac{E_a}{R T} - \frac{E_a}{R T_x} = \ln k_b + \frac{E_b}{R T} - \frac{E_b}{R T_x}$$

$$\ln \frac{k_a}{k_b} = \frac{E_b}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_x} \right) - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_x} \right) = \frac{E_b - E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_x} \right)$$

$$\frac{1}{T_x} = \frac{1}{T} - \frac{R}{E_b - E_a} \ln \frac{k_a}{k_b} = \frac{1}{509,15} - \frac{8,3145}{102560 - 50230} \ln \frac{2,79 \cdot 10^{-3}}{1,52 \cdot 10^{-4}}$$

$$1/T_x = 1,5017 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}, \text{ t. j. } T_x = 665,83 \text{ K}$$

### Úloha 5.5.5

Arrheniovu rovnicu si napíšeme pre dve teploty  $T_1$  a  $T_2$  :

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_A}{R T_1} \qquad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_A}{R T_2}$$

Po vzájomnom odčítaní týchto dvoch rovníc dostaneme:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{50000}{8,3145} \left( \frac{1}{308,15} - \frac{1}{298,15} \right) = 0,654541$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{0,654541} = 1,924$$

Výpočet teploty, pri ktorej sa rovnako zvýši rýchlostná konštanta pri dvojnásobnej hodnote aktivačnej energie

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{E_A} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{298,15} - \frac{8,3145}{100000} 0,654541 = 3,299594623 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$T_2 = 303,0675 \text{ K} = 29,92 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Vidíme, že rýchlostná konštanta je pri vyššej hodnote aktivačnej energie citlivejšia na zmenu teploty.

### Úloha 5.5.6

Arrheniovu rovnicu si napíšeme pre dve teploty  $T_1$  a  $T_2$  :

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_A}{R T_1} \qquad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_A}{R T_2}$$

Po vzájomnom odčítaní týchto dvoch rovníc dostaneme:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Po dosadení známych údajov dostaneme

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{E_A}{8,3145} \left( \frac{1}{483,15} - \frac{1}{473,15} \right) = \ln 2$$

Aktivačná energia tejto reakcie teda je

$$E_A = -\frac{8,3145 \cdot \ln 2}{\left(\frac{1}{483,15} - \frac{1}{473,15}\right)} = 131747,51 \text{ J mol}^{-1}$$

$$E_A = 131,75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Úloha 5.5.7

Arrheniovu rovnicu si napíšeme pre dve reakcie

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_1}{R T} \qquad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_2}{R T}$$

Po vzájomnom odčítaní týchto dvoch rovníc dostaneme:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_2 - E_1}{R T} = -\frac{\Delta E}{R T}$$

Po dosadení známych údajov dostaneme (predpokladáme, že  $E_2 > E_1$ )

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{20000}{8,3145 \cdot 323,15} = -7,4437$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-7,4437} = 5,851 \cdot 10^{-4}, \quad \text{resp.} \quad \frac{k_1}{k_2} = e^{7,4437} = 1709,1$$

Väčšiu hodnotu má rýchlostná konštanta reakcie, ktorá má menšiu hodnotu aktivačnej energie.

### Úloha 5.5.8

Máme nájsť teplotu  $T_x$ , pri ktorej budú rýchlostné konštanty oboch reakcií (a) a (b) rovnaké

$$k_a = A_a e^{-\frac{E_a}{R T_x}} = k_b = A_b e^{-\frac{E_b}{R T_x}}$$

Poznáme hodnoty rýchlostných konštánt a aktivačných energií oboch reakcií pri teplote 500 K. Predpokladáme, že pre obe reakcie ich aktivačné energie a predexponenciálne faktory nezávisia od teploty. Za predexponenciálne faktory oboch reakcií si preto môžeme dosadiť ( $i = a, b$ )

$$A_i = k_i e^{\frac{E_i}{R T}}$$

s hodnotami  $k_i$  pre  $T = 500 \text{ K}$

$$k_a e^{\frac{E_a}{R T}} e^{-\frac{E_a}{R T_x}} = k_b e^{\frac{E_b}{R T}} e^{-\frac{E_b}{R T_x}}$$

Túto rovnicu si zlogaritmujeme a upravíme na výpočet  $T_x$

$$\ln k_a + \frac{E_a}{R T} - \frac{E_a}{R T_x} = \ln k_b + \frac{E_b}{R T} - \frac{E_b}{R T_x}$$

$$\ln \frac{k_a}{k_b} = \frac{E_b}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_x} \right) - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_x} \right) = \frac{E_b - E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_x} \right)$$

$$\frac{1}{T_x} = \frac{1}{T} - \frac{R}{E_b - E_a} \ln \frac{k_a}{k_b} = \frac{1}{500} - \frac{8,3145}{100000 - 50000} \ln \frac{2 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-4}}$$

$$\frac{1}{T_x} = 1,6171 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$



$$T_x = 618,39 \text{ K} = 345,24 \text{ }^\circ\text{C}$$

Pre výpočet hodnôt rýchlostných konštánt pri tejto teplote dosadíme jej hodnotu do pravej alebo ľavej strany prvej rovnice:

$$k_a = A_a e^{-\frac{E_a}{R T_x}} = k_{a500} e^{\frac{E_a}{500,0 R}} e^{-\frac{E_a}{618,39 R}}$$

$$k_b = A_b e^{-\frac{E_b}{R T_x}} = k_{b500} e^{\frac{E_b}{500,0 R}} e^{-\frac{E_b}{618,39 R}}$$

$$k_a = 2 \cdot 10^{-3} e^{\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{500} - \frac{1}{618,39} \right)} = 2 \cdot 10^{-3} e^{\frac{50000}{8,3145} (500^{-1} - 618,39^{-1})} = 0,020000 \text{ min}^{-1}$$

$$k_b = 2 \cdot 10^{-4} e^{\frac{E_b}{R} \left( \frac{1}{500} - \frac{1}{618,39} \right)} = 2 \cdot 10^{-4} e^{\frac{100000}{8,3145} (500^{-1} - 618,39^{-1})} = 0,020000 \text{ min}^{-1}$$

### Úloha 5.5.9

Na opis teplotnej závislosti rýchlosti pohybu mravcov použijeme Arrheniovu rovnicu v tvare  $v = A e^{-E_A/RT}$  (v je rýchlosť v cm s<sup>-1</sup>). Zo zadaných údajov pre dve teploty vypočítame jej parametre  $A$  a  $E_A$  a následne vypočítame hodnotu rýchlosti pre 35 °C.

Vyjdeme z logaritmického tvaru  $\ln v = \ln A - E_A/(RT)$ . Odčítaním pre dve teploty dostaneme

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{odkiaľ}$$

$$E_A = R \ln \frac{v_2}{v_1} / \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 8,3145 \cdot \ln \frac{2,60}{1,10} / \left( \frac{1}{287,65} - \frac{1}{298,15} \right) = 58\,418 \text{ J mol}^{-1}$$

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

$$v = A e^{-E_A/RT} = 4,4596 \cdot 10^{10} e^{-7026,04/308,15} = 5,59 \text{ cm s}^{-1}$$

## 5.6 Zložené reakcie

Pôjde tu len o najjednoduchšie *paralelné reakcie*, pri ktorých stechiometrický koeficient každej reakčnej zložky bude (v absolútnej hodnote) jednotkový.

Poriadkom reakcie sa označuje súčet exponentov v rýchlostnej rovnici. Ako reakciu prvého poriadku označujeme reakciu, ktorej rýchlosť, t. j. časová zmena koncentrácie reaktanta závisí len od koncentrácie jednej zložky ( $r = k c_1^1$ ). *Elementárna reakcia* je taká reakcia, ktorá prebieha v jednom kroku presne v súlade s chemickou rovnicou, ktorá ju opisuje. V skutočnosti väčšina reakcií je súborom elementárnych krokov. Paralelné reakcie predstavujú najjednoduchšiu zloženú reakciu.

Okrem rýchlostnej konštanty sa priebeh reakcie zvykne opisovať aj pomocou *polčasu reakcie* – času, v ktorom koncentrácia reaktantu poklesla na polovicu. Polčas reakcie sa používa najmä pri rádioaktívnom rozpade prvkov, ktorý predstavuje typickú reakciu prvého poriadku.

Pre istotu ešte pripomíname, že vo všetkých úlohách je teplota sústavy stále konštantná.

### Úloha 5.6.1

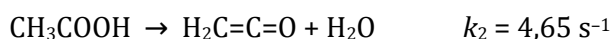
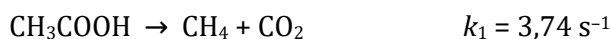
V nádobe s konštantným objemom pri stálej teplote sa látka A rozpadá na dva produkty B a C reakciami 1. poriadku s rýchlostnými konštantami  $k_1$ , resp.  $k_2$



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 5.6.2

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 5.6.3

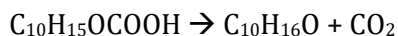
V uzavretej sústave izotermicko-izochoricky prebiehajú paralelné reakcie prvého poriadku



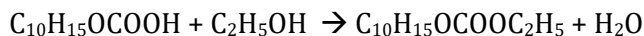
Zistite, v ktorom čase sa koncentrácia látky C rovná polovici koncentrácie látky A, keď sústava na začiatku obsahovala len látku A.

**Úloha 5.6.4**

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 dm<sup>3</sup> roztoku zreagovalo za 10 minút 0,020 mol a súčasne sa uvoľnilo 0,46 g CO<sub>2</sub>. Zistite hodnoty rýchlostných konštánt oboch paralelných reakcií pri uvedenej teplote.

**Úloha 5.6.5**

Izotopy kyslíka s relatívnou atómovou hmotnosťou menšou než 16 vyžarujú β-žiarenie. Ak predpokladáme, že na začiatku máme ekvimolárnu zmes <sup>14</sup>O a <sup>15</sup>O, vypočítajte pomer nuklidov po 10 minútach. Polčasy rozpadov majú hodnoty  $t_{1/2} = 71,0$  s pre <sup>14</sup>O a  $t_{1/2} = 124$  s pre <sup>15</sup>O.

**Úloha 5.6.6**

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.  $c_{0A} = 2 c_{0B}$ ).

**Úloha 5.6.7**

V nádobe s konštantným objemom pri stálej teplote sa látka A rozpadá na dva produkty B a C a súčasne izomerizuje na formu D reakciami 1. poriadku s rýchlostnými konštantami  $k_1$ , resp.  $k_2$



Na začiatku je v sústave prítomný len reaktant A. Aký je pomer koncentrácií produktov B a D? Vypočítajte, kedy sa koncentrácia látky A vyrovná koncentrácii látky B a kedy sa vyrovná koncentrácii látky D.

Vyskúšajte si ešte raz prácu s exponenciálnymi rovnicami. Skúste vypočítať, po akom čase bude  $c_A = c_B + c_C + c_D$ . Pre tento výpočet využite vzťah pre časovú závislosť koncentrácie produktu B

$$c_B = c_{0A} \frac{k_1}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

**Úloha 5.6.8**

Vypočítajte časy, v ktorých sa koncentrácie produktov B, resp. C paralelných reakcií prvého poriadku  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  a  $\text{A} \rightarrow \text{C}$ , vyrovnajú koncentrácii reaktanta A. V počiatočnej reakčnej zmesi bol prítomný iba reaktant A s koncentráciou  $c_{0A} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Rýchlostné konštanty elementárnych reakcií majú hodnoty  $k_1 = 0,1 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,02 \text{ min}^{-1}$ . Aké hodnoty bude mať  $c_A$  v uvedených časoch?

### Úloha 5.6.9

Látka A sa rozpadáva na dva produkty. Ako zistíme, či ide o rozklad danej látky  $A \rightarrow B + C$  alebo či produkty B a C vznikajú paralelne (t. j. reakciami  $A \rightarrow B$ ;  $A \rightarrow C$ )?

### Úloha 5.6.10

Vypočítajte čas, v ktorom sa vyrovnajú koncentrácie produktov B a C paralelných reakcií prvého poriadku  $A \rightarrow B$  a  $A \rightarrow C$ , ak v počiatočnej reakčnej zmesi boli  $c_{0A} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_{0C} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ . Rýchlostné konštanty elementárnych reakcií majú hodnoty  $k_1 = 0,1 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,02 \text{ min}^{-1}$ . Aké budú v tom čase koncentrácie všetkých reakčných zložiek?

### Úloha 5.6.11

V roztoku pri konštantnej teplote prebieha rozklad látky A na dva produkty dvoma paralelnými reakciami prvého poriadku  $A \rightarrow B$  a  $A \rightarrow C$ . Na začiatku boli v sústave látky A a B s koncentraciami  $c_{0A} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , resp.  $c_{0B} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ . Rýchlostné konštanty elementárnych reakcií majú hodnoty  $k_1 = 0,1 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,02 \text{ min}^{-1}$ . Vypočítajte, kedy koncentrácia zložky B dosiahne hodnotu  $c_B = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$ . Aké budú v tom čase koncentrácie všetkých reakčných zložiek?

### Úloha 5.6.12

Izotopy kyslíka  $^{14}\text{O}$  a  $^{15}\text{O}$  vyžarujú  $\beta$ -žiarenie a menia sa na izotopy fluóru. Ak na začiatku máme zmes  $^{14}\text{O}$  a  $^{15}\text{O}$ , v ktorej je pomer izotopov  $^{14}\text{O} / ^{15}\text{O} = 10 : 1$ , vypočítajte kedy budú izotopy v ekvimolárnom pomere. Polčasy rozpadov majú hodnoty  $t_{1/2} = 71,0 \text{ s}$  pre  $^{14}\text{O}$  a  $t_{1/2} = 124 \text{ s}$  pre  $^{15}\text{O}$ .

**Riešenie úloh****Úloha 5.6.1**

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  $c_A = c_B$  z materiálnej bilancie dostaneme

$$c_{0A} = c_A + c_B + c_C = c_A + c_B + (k_2 / k_1) c_B = c_A + c_A + (k_2 / k_1) c_A =$$

$$= c_A (2 + k_2 / k_1) = c_{0A} e^{-kt} (2 + k_2 / k_1)$$

$$1 = e^{-kt} (2 + k_2 / k_1)$$

$$e^{kt} = 2 + k_2 / k_1$$

po zlogaritmovaní tejto rovnice vypočítame čas

$$(k_1 + k_2) t = \ln (2 + k_2 / k_1)$$

$$t = \ln (2 + k_2 / k_1) / (k_1 + k_2) t$$

$$t = \ln (2 + 0,05 / 0,1) / (0,1 + 0,05) = (\ln 2,5) / 0,15 = 6,11 \text{ min}$$

Analogicky vypočítame, kedy sa  $c_A = c_C$

$$c_{0A} = c_A + c_B + c_C = c_A + (k_1 / k_2) c_C + c_C = c_A + (k_1 / k_2) c_A + c_A =$$

$$= c_A (2 + k_1 / k_2) = c_{0A} e^{-kt} (2 + k_1 / k_2)$$

$$1 = e^{-kt} (2 + k_1 / k_2)$$

$$e^{kt} = 2 + k_1 / k_2$$

$$(k_1 + k_2) t = \ln (2 + k_1 / k_2)$$

$$t = \ln (2 + k_1 / k_2) / (k_1 + k_2) t$$

$$t = \ln (2 + 0,1 / 0,05) / (0,1 + 0,05) = (\ln 4) / 0,15 = 9,242 \text{ min}$$

### Úloha 5.6.2

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  $c_{0D} = 0$  a  $c_{0A} \neq 0$ )

$$r_D / r_A = -\Delta c_D / \Delta c_A = c_D / (c_{0A} - c_A) = k_2 / (k_1 + k_2)$$

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 5.6.3

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  $c_{0B} = c_{0C} = 0$ ,  $\Delta c_B = c_B$  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

$$c_{0A} = c_A [ 1 + 1,2 / (2 \cdot 0,5) + 0,5 ] = 2,7 c_A$$

Koncentrácia látky A klesá s časom exponenciálne

$$c_A = c_{0A} e^{-kt}, \quad \text{kde } k = k_1 + k_2 = 1,7 \text{ min}^{-1} \quad \text{a teda}$$

$$c_{0A} = 2,7 c_A = 2,7 c_{0A} e^{-1,7 t}$$

Riešením tejto rovnice vypočítame čas

$$2,7 = c_{0A} e^{1,7 t}$$

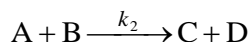
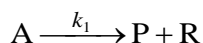
$$\ln 2,7 = 1,7 t$$

$$t = (\ln 2,7) / 1,7 = 0,584 \text{ min}$$

Koncentrácia látky C sa rovná polovici koncentrácie látky A po 0,584 min = 35,4 s

#### Úloha 5.6.4

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 CO<sub>2</sub>, 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

$$k_1 / k_2 = n_R / n_C = n_R / (\Delta n_A - n_R) = 0,0104545 / (0,02 - 0,0104545) = 1,0952381$$

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 5.6.5

Počet atómov nerozpadnutých v čase  $t$  je  $N = N_0 e^{-kt}$

Rozpadové konštanty vypočítame z uvedených polčasov reakcií:  $k = (\ln 2) / t_{1/2}$

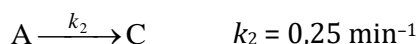
$$k_{14} = (\ln 2) / 71 = 9,76 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad k_{15} = (\ln 2) / 124 = 5,59 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Podiel atómov  $^{14}\text{O}$  a  $^{15}\text{O}$  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 5.6.6

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

$$c_{0A} + c_{0B} + c_{0C} = c_A + c_B + c_C \quad \text{pričom} \quad c_{0B} = \frac{1}{2} c_{0A} \quad \text{a} \quad c_{0C} = 0$$

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:  $r_C = \Delta c_C / \Delta t = k_2 c_A$

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  $c_{0B} = \frac{1}{2} c_{0A}$ . Preto

$$c_C = (c_C - \frac{1}{2} c_{0A}) k_2 / k_1 \quad [\text{alebo} \quad c_B = (c_B - \frac{1}{2} c_{0A}) k_2 / k_1]$$

$$k_1 c_C = k_2 c_C - \frac{1}{2} c_{0A} k_2, \quad \text{resp.} \quad k_1 c_C - k_2 c_C = -\frac{1}{2} c_{0A} k_2 \quad \text{odkiaľ}$$

$$c_C = \frac{1}{2} c_{0A} k_2 / (k_2 - k_1) = 0,5 \cdot 0,25 / (0,25 - 0,05) c_{0A} = 0,625 c_{0A} = c_B$$

Dosadením týchto údajov do materiálovej bilancie dostaneme

$$c_{0A} + \frac{1}{2} c_{0A} = 1,5 c_{0A} = c_A + c_B + c_C = c_A + 0,625 c_{0A} + 0,625 c_{0A} = c_A + 1,25 c_{0A}$$

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

$$t = -\ln(0,25) / (k_1 + k_2) = -\ln(0,25) / 0,30 = 4,621 \text{ min}$$



**Úloha 5.6.7**

Ide o dve paralelné reakcie. Pre rýchlosti zániku reaktanta A, resp. tvorby produktov B, C a D platí

$$r_A = (k_1 + k_2) c_A \quad r_B = r_C = k_1 c_A \quad r_D = k_2 c_A$$

Produkty B a D v sústave pribúdajú v pomere  $\frac{r_B}{r_D} = \frac{k_1}{k_2}$  a keďže na začiatku tam produkty neboli, v celom priebehu reakcie bude platiť aj  $\frac{c_B}{c_D} = \frac{k_1}{k_2}$ .

Hľadáme okamih, kedy bude  $c_A = c_B$ . Keďže na začiatku bol v sústave len reaktant A a z jednej jeho molekuly vzniká prvou reakciou po jednej molekule B a C a druhou reakciou jedna molekula D, súčet koncentrácií látok A, B a D je stále rovnaký  $c_{0A} = c_A + c_B + c_D$ . Koncentrácia reaktanta teda je

$$c_A = c_{0A} - c_B - c_D = c_{0A} - c_B - \frac{k_2}{k_1} c_B = c_{0A} - c_A - \frac{k_2}{k_1} c_A$$

Dostaneme tak rovnicu

$$c_A \left( 2 + \frac{k_2}{k_1} \right) = c_A \frac{2k_1 + k_2}{k_1} = c_{0A}$$

Koncentrácia reaktanta A s časom exponenciálne klesá

$$c_A = c_{0A} e^{-(k_1+k_2)t}$$

Spojením posledných dvoch vzťahov dostaneme

$$c_A = c_{0A} e^{-(k_1+k_2)t} = c_{0A} \frac{k_1}{2k_1 + k_2}$$

Z tejto rovnice potrebujeme vypočítať čas

$$e^{-(k_1+k_2)t} = \frac{k_1}{2k_1 + k_2}$$

preto ju musíme zlogaritovať

$$\ln(e^{-(k_1+k_2)t}) = -(k_1 + k_2)t = \ln\left(\frac{k_1}{2k_1 + k_2}\right)$$

a dostaneme tak čas, v ktorom  $c_A = c_B$

$$t = -\frac{1}{k_1 + k_2} \ln\left(\frac{k_1}{2k_1 + k_2}\right) = -\frac{1}{0,15} \ln\frac{0,10}{0,25} = 6,1086 \text{ min}$$

Rovnaký výpočet si zopakujeme ešte raz; hľadáme teraz, kedy bude  $c_A = c_D$ .

Vychádzame opäť zo vzťahu  $c_{0A} = c_A + c_B + c_D$ . Do koncentrácie reaktanta si dosadíme pomer koncentrácií produktov a vzťah  $c_A = c_D$

$$c_A = c_{0A} - c_B - c_D = c_{0A} - \frac{k_1}{k_2} c_D - c_D = c_{0A} - \frac{k_1}{k_2} c_A - c_A$$

Dostaneme tak rovnicu

$$c_A \left( 2 + \frac{k_1}{k_2} \right) = c_A \frac{k_1 + 2k_2}{k_2} = c_{0A}$$

Spojíme dva vzťahy  $c_A$  pre koncentráciu reaktanta A

$$c_A = c_{0A} e^{-(k_1+k_2)t} = c_{0A} \frac{k_2}{k_1 + 2 k_2}$$

a po zlogaritmovaní rovnice

$$e^{-(k_1+k_2)t} = \frac{k_2}{k_1 + 2 k_2}$$

vypočítame čas, v ktorom  $c_A = c_D$

$$t = -\frac{1}{k_1 + k_2} \ln\left(\frac{k_2}{k_1 + 2 k_2}\right) = -\frac{1}{0,15} \ln \frac{0,05}{0,20} = 9,242 \text{ min}$$

Nakoniec ešte vypočítame, po akom čase bude  $c_A = c_B + c_C + c_D$ . Vopred vieme, že nám musí vyjsť kratší čas ako oba doteraz vypočítané, lebo pôjde o väčšiu koncentráciu.

Stále platí  $c_B = c_C$  a tiež  $\frac{c_B}{c_D} = \frac{k_1}{k_2}$

$$c_A = c_B + c_B + \frac{k_2}{k_1} c_B = \left(2 + \frac{k_2}{k_1}\right) c_B = \frac{2 k_1 + k_2}{k_1} c_B = 2,5 c_B$$

Dosadíme časovú závislosť  $c_A$  a  $c_B$  a následne aj hodnoty rýchlostných konštánt

$$c_A = c_{0A} e^{-(k_1+k_2)t} = 2,5 c_B = 2,5 c_{0A} \frac{k_1}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

$$e^{-(k_1+k_2)t} = \frac{2,5 k_1}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

$$e^{-0,15 t} = \frac{2,5}{1,5} (1 - e^{-0,15 t})$$

$$e^{-0,15 t} = \frac{5}{3} - \frac{5}{3} e^{-0,15 t}$$

$$\frac{8}{3} e^{-0,15 t} = \frac{5}{3}$$

$$e^{-0,15 t} = \frac{5}{8}$$

$$-0,15 t = \ln(5/8)$$

$$t = -\frac{\ln(5/8)}{0,15} = 3,133 \text{ min}$$

### Úloha 5.6.8

Ide o dve paralelné reakcie. Pre ich rýchlosti zániku A, resp. tvorby B a C platí

$$r_A = (k_1 + k_2) c_A \quad r_B = k_1 c_A \quad r_C = k_2 c_A$$

Koncentrácia látky A teda klesá s časom exponenciálne

$$c_A = c_{0A} e^{-(k_1+k_2)t}$$

Produkty B a C v sústave pribúdajú v pomere  $\frac{r_B}{r_C} = \frac{k_1}{k_2}$  a keďže na začiatku reakcie v sústave bol iba reaktant A, bude stále platiť  $\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_1}{k_2}$

Keďže z jednej molekuly A vzniká vždy jedna molekula B alebo jedna molekula C, súčet koncentrácií všetkých troch látok bude stále rovnaký (a rovný  $c_{0A}$ ):

$$c_{0A} = c_A + c_B + c_C = c_A e^{(k_1+k_2)t}$$

Máme vypočítať, kedy bude  $c_B = c_A$  a kedy bude  $c_C = c_A$

$$1. c_B = c_A; \text{ dosadíme tiež } c_C = \frac{k_2}{k_1} c_B = \frac{k_2}{k_1} c_A$$

$$c_A + c_A + \frac{k_2}{k_1} c_A = c_A \left( 2 + \frac{k_2}{k_1} \right) = c_A e^{(k_1+k_2)t}$$

po dosadení rýchlostných konštánt a zlogaritmovaní rovnice dostaneme

$$\left( 2 + \frac{0,02}{0,1} \right) = e^{(0,1+0,02)t}$$

$$\ln 2,2 = 0,12 t$$

$$c_B = c_A \text{ v čase}$$

$$t = \frac{\ln 2,2}{0,12} = 6,57 \text{ min}$$

$$\text{Vtedy bude } c_A = c_{0A} e^{-(k_1+k_2)t} = 0,1 e^{-0,12 \cdot 6,57} = 0,04546 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$2. c_C = c_A; \text{ dosadíme tiež } c_B = \frac{k_1}{k_2} c_C = \frac{k_1}{k_2} c_A$$

$$c_A + \frac{k_1}{k_2} c_A + c_A = c_A \left( 2 + \frac{k_1}{k_2} \right) = c_A e^{(k_1+k_2)t}$$

po dosadení rýchlostných konštánt a zlogaritmovaní rovnice dostaneme

$$\left( 2 + \frac{0,1}{0,02} \right) = e^{(0,1+0,02)t}$$

$$\ln 7 = 0,12 t$$

$$c_C = c_A \text{ v čase}$$

$$t = \frac{\ln 7}{0,12} = 16,22 \text{ min}$$

$$\text{Vtedy bude } c_A = c_{0A} e^{-(k_1+k_2)t} = 0,1 e^{-0,12 \cdot 16,22} = 0,01428 \text{ mol dm}^{-3}$$

### Úloha 5.6.9

Ak ide o rozklad látky na dva produkty  $A \rightarrow B + C$ , oba produkty budú mať stále rovnakú koncentráciu (a súčet ich molárnych hmotností musí byť rovný molárnej hmotnosti reaktanta). Ak by išlo o plynné látky, tlak v sústave by rástol.

Ak sa látka mení na dva produkty dvoma reakciami  $A \rightarrow B$  a  $A \rightarrow C$ , budú koncentrácie produktov stúpať v pomere rýchlostných konštánt oboch reakcií (čo určite nebude 1:1). Molárne

hmotnosti všetkých troch látok budú rovnaké. Ak by išlo o plynné látky, tlak v sústave by sa nemenil.

### Úloha 5.6.10

Ide o dve paralelné reakcie. Pre ich rýchlosti zániku A, resp. tvorby B a C platí

$$r_A = (k_1 + k_2) c_A \quad r_B = k_1 c_A \quad r_C = k_2 c_A$$

Produkty B a C v sústave pribúdajú v pomere  $\frac{r_B}{r_C} = \frac{k_1}{k_2}$  a v celom priebehu reakcie bude platiť

$$\frac{c_B - c_{0B}}{c_C - c_{0C}} = \frac{k_1}{k_2}. \text{ Hľadáme okamih, kedy bude } c_B = c_C.$$

Zo vzťahu

$$c_B = c_C = \frac{k_1}{k_2} (c_C - c_{0C})$$

sa koncentrácia produktu C dá vypočítať:

$$c_C = \frac{k_1 c_{0C}}{k_1 - k_2} = \frac{0,1 \cdot 0,02}{0,08} = 0,025 \text{ mol dm}^{-3} = c_B$$

Potrebuje dopočítať už len hodnotu  $c_A$ . Keďže z jednej molekuly A vzniká vždy jedna molekula B alebo jedna molekula C, súčet koncentrácií všetkých troch látok je stále rovnaký

$$c_{0A} + c_{0B} + c_{0C} = c_A + c_B + c_C$$

$$c_A = c_{0A} + c_{0C} - c_B - c_C = 0,1 + 0,02 - 0,025 - 0,025 = 0,07 \text{ mol dm}^{-3}$$

Koncentrácia reaktanta s časom exponenciálne klesá

$$c_A = c_{0A} e^{-(k_1 + k_2) t}$$

a na vypočítanú hodnotu poklesne po čase

$$t = -\frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -\frac{1}{0,12} \ln \frac{0,07}{0,1} = 2,9723 \text{ min}$$

### Úloha 5.6.11

Ide o dve paralelné reakcie. Pre ich rýchlosti zániku A, resp. tvorby B a C platí

$$r_A = (k_1 + k_2) c_A \quad r_B = k_1 c_A \quad r_C = k_2 c_A$$

Koncentrácia látky A klesá s časom exponenciálne

$$c_A = c_{0A} e^{-(k_1 + k_2) t}$$

Produkty B a C v sústave pribúdajú v pomere  $\frac{r_B}{r_C} = \frac{k_1}{k_2}$ , v celom priebehu reakcie bude platiť

$$\frac{c_B - c_{0B}}{c_C - c_{0C}} = \frac{k_1}{k_2}$$

Keďže z jednej molekuly A vzniká vždy jedna molekula B alebo jedna molekula C, súčet koncentrácií všetkých troch látok bude stále rovnaký

$$c_{0A} + c_{0B} + c_{0C} = c_A + c_B + c_C$$

$$c_{0A} + c_{0B} = c_A + c_B + \frac{k_2}{k_1}(c_B - c_{0B})$$

$$0,1 + 0,02 = c_A + 0,04 + \frac{0,02}{0,1}(0,04 - 0,02)$$

$$0,12 = c_A + 0,044$$

$$c_A = 0,076 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_A = c_{0A} e^{-(k_1+k_2)t} \quad \text{t. j.} \quad 0,076 = 0,1 e^{-0,12 t}$$

$$\ln 0,76 = -0,12 t$$

$$t = 2,287 \text{ min}$$

$$c_C = \frac{k_2}{k_1}(c_B - c_{0B}) = \frac{0,02}{0,1}(0,04 - 0,02) = 0,004 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{alebo } c_C = c_{0A} + c_{0B} - c_A - c_B = 0,1 + 0,02 - 0,076 - 0,04 = 0,004 \text{ mol dm}^{-3}$$

### Úloha 5.6.12

Počet nezmenených atómov v čase  $t$  je  $N = N_0 e^{-kt}$

Do rýchlostných konštánt dosadíme zadané polčasy rozpadov

$$k = (\ln 2) / t_{1/2}$$

$$k_{14} = (\ln 2) / 71 = 9,76 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad k_{15} = (\ln 2) / 124 = 5,59 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Podiel nuklidov  $^{14}\text{O}$  a  $^{15}\text{O}$  bol na začiatku 10 a keďže ľahší izotop sa rozkladá rýchlejšie, po chvíli sa bude pomer nuklidov rovnať jeden (a ďalej bude rýchlo klesať)

$$N(^{14}\text{O})/N(^{15}\text{O}) = N_0(^{14}\text{O})/N_0(^{15}\text{O}) e^{-k(14)t} / e^{-k(15)t} = 10 \cdot e^{-k(14)t} / e^{-k(15)t} = 1$$

$$e^{-k(14)t} / e^{-k(15)t} = e^{k(15)t - k(14)t} = 0,1$$

$$e^{[k(15) - k(14)]t} = 0,1$$

$$[k(15) - k(14)]t = \ln 0,1$$

Hľadaný čas je

$$t = \frac{\ln 0,1}{(5,59 - 9,76) \cdot 10^{-3}} = 552,18 \text{ s} = 9,20 \text{ min}$$

## 5.7 Chemická kinetika – testy

### Úloha 5.7.1

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

- Rýchlostná konštanta chemickej reakcie
  - je konštanta úmernosti v rýchlostnej rovnici.
  - nezávisí od koncentrácie reagujúcich látok.
  - nezávisí od teploty.
- Rozmer rýchlostnej konštanty
  - je rovnaký pre všetky chemické reakcie.
  - 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
  - klesá lineárne s časom.
  - rastie lineárne s koncentráciou východiskovej zložky.
  - sa s časom nemení.
  - nezávisí od koncentrácie východiskovej zložky.
- Rozklad oxidu dusičného v roztoku chloridu uhličitého pri 45 °C prebieha ako reakcia prvého poriadku s polčasom 15 min. Pri týchto podmienkach klesne koncentrácia  $\text{N}_2\text{O}_5$  z pôvodnej hodnoty  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  na hodnotu  $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$  behom
  - 30 min
  - 45 min
  - 60 min
- Izotopy kyslíka s atómovou hmotnosťou menšou než 16 vyžarujú  $\beta$ -žiarenie. Ak predpokladáme, že máme ekvimolárnu zmes  $^{14}\text{O}$  a  $^{15}\text{O}$ , vypočítajte pomer nuklidov po 1 hodine. Polčasy rozpadov majú hodnoty  $t_{1/2} = 71,0 \text{ s}$  pre  $^{14}\text{O}$  a  $t_{1/2} = 124 \text{ s}$  pre  $^{15}\text{O}$ .
- Ak sa rýchlosť reakcie s časom nemení (je konštantná), ide o reakciu
  - nultého poriadku.
  - prvého poriadku.
  - druhého poriadku.

**Úloha 5.7.2**

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 5.7.3

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  $\cdot$  čas $^{-1}$ ].
8. Rýchlostná konštanta má rozmer [čas $^{-1}$ ].
9. Rýchlostná konštanta má rozmer [koncentrácia $^{-1}$   $\cdot$  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 5.7.1**

Správne odpovede sú:

1. Rýchlostná konštanta chemickej reakcie
  - a) je konštanta úmernosti v rýchlostnej rovnici.
  - b) nezávisí od koncentrácie reagujúcich látok.
2. Rozmer rýchlostnej konštanty
  - 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
  - b) rastie lineárne s koncentráciou východiskovej zložky ( $r = k c_A$ ).
5. Koncentrácia  $N_2O_5$  klesne z  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  na hodnotu  $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$  behom
  - b) 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

$$k t = \ln(c_0/c) \text{ s využitím vzťahu } t_{1/2} = (\ln 2)/k$$

$$t = \ln(c_0/c)/k = t_{1/2} \ln(c_0/c) / (\ln 2) = 15 \cdot \ln(2/0,25) / (\ln 2) = 45 \text{ min}$$

6. Počet atómov nerozpadnutých v čase  $t$  je  $N = N_0 e^{-k t}$

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  $^{14}\text{O}$  a  $^{15}\text{O}$  bude

$$N(^{14}\text{O})/N(^{15}\text{O}) = e^{-k(14)t} / e^{-k(15)t} = e^{-0,00976 \cdot 3600} / e^{-0,00559 \cdot 3600} = 3,02 \cdot 10^{-7}$$

7. Ak je rýchlosť reakcie konštantná, ide o reakciu
  - a) nultého poriadku ( $r = k c^0 = k$ )

### Úloha 5.7.2

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  $x = p - p_{0A} = 500 - 400 = 100$  mm Hg.

Parciálny tlak nerozloženého sulfurylchloridu je teda  $p_A = 300$  mm Hg. Nerozloženého teda ostalo  $300/400 = 0,75 = 75\%$  sulfurylchloridu.

3. Poriadok reakcie  
c) je totožný s molekulárnou 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 5.7.3

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...

## 6 Literatúra

1. ATKINS P. W. *Fyzikálna chémia*. Bratislava : Oxford/STU 1999 (1. a 3. časť).
2. BISKUPIČ, S., KELLÖ, V., STAŠKO, A., VAVRA, J. *Fyzikálna chémia 1 a 2*. Bratislava : Alfa 1991.
3. BISKUPIČ, S., KOVAŘÍK, P., LISÝ, J. M., VALKO, L. *Príklady a úlohy z fyzikálnej chémie I a II*. Bratislava : STU 1996.
4. KELLÖ, V., TKÁČ, A. *Fyzikálna chémia*. Bratislava : Alfa/SNTL 1967 – 1976 (3 vydania).
5. LISÝ, J. M., VALKO, L. *Príklady a úlohy z fyzikálnej chémie*, Bratislava : Alfa/SNTL 1979.
6. REGULI, J. *Fyzikálna chémia pre bakalárske štúdium*. 2. vydanie. Trnava : TYPI Universitatis Tyrnaviensis, 2017. 290 str. ISBN 978-80-568-0017-1.
7. REGULI, J. *Riešené úlohy z fyzikálnej chémie pre kategóriu A Chemickej olympiády*. Trnava : TYPI Universitatis Tyrnaviensis, 2014. 358 str. ISBN 978-80-8082-782-3.
8. Učebné texty z fyzikálnej chémie a príklady z fyzikálnej chémie na <http://ufch.vscht.cz/studium/literatura> alebo na [www.vscht.cz/eso](http://www.vscht.cz/eso).



Ján Reguli

# ZBIERKA RIEŠENÝCH ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Vydala  
Pedagogická fakulta Trnavskej univerzity v Trnave  
v roku 2020.

ISBN: 978-80-568-0335-6

EAN: 9788056803356