

TRANSPORTNÍ JEVY LÁTEK (Řešení)

Úkol č. 2.1

Srážkový průřez σ je pro molekulu dusíku N_2 ($M = 28.02 \text{ g mol}^{-1}$) roven hodnotě 0.43 nm^2 . Vypočtete střední volnou dráhu λ při tlaku 1 bar a teplotě $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Dále vypočtete střední rychlost \bar{c} a difúzní koeficient D . Jaká je viskozita η při stejné teplotě? [$\lambda = 66.56 \text{ nm}$, $\bar{c} = 470.65 \text{ m s}^{-1}$, $D = 1.566 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $\eta = 180.0 \cdot 10^{-7} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Pa s)}$]

Řešení: Tlak p má hodnotu 1 bar, tj. 10^5 Pa , $k = 1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Srážkový průřez σ převedeme na základní jednotky: $\sigma = 0.43 \text{ nm}^2 = 0.43 \cdot (10^{-9})^2 \text{ m}^2$

Střední volnou dráhu λ vypočteme dle vztahu $\lambda = \frac{kT}{\pi d^2 p \sqrt{2}} = \frac{kT}{\sigma p \sqrt{2}}$

Střední rychlost (opakování) vypočteme podle $\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

Difúzní koeficient pro plynné látky je definován vztahem $D = \frac{1}{2} \bar{c} \lambda$

Viskozitu pak vypočteme jako $\eta = D \frac{pM}{RT}$, kde M je molární hmotnost v kg mol^{-1}

Úkol č. 2.2 (Knudsenova metoda a efúze)

Nasycený tlak par p -chlornitrobenzenu ($M = 157.5 \text{ g mol}^{-1}$) byl při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ určován Knudsenovou metodou. Aparatura byla kalibrována rtuť ($M = 200.6 \text{ g mol}^{-1}$) při $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (tlak nasycených par rtuťi při této teplotě je 21.0 Pa). Doba potřebná na uniknutí 0.1 g Hg přitom byla 10 min . Doba potřebná na uniknutí $0.01 \text{ g } p\text{-chlornitrobenzenu}$ při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ byla 6.94 min . Určete tlak nasycených par uvedené látky. [$A_0 = 2.441 \text{ mm}^2$, $p = 3.09 \text{ Pa}$]

Řešení: Molární hmotnosti vyjádříme v kg mol^{-1} , hmotnostní úbytky v kg a časové intervaly v sekundách; převod jednotky $\text{m}^2 = (10^2)^2 \text{ cm}^2 = (10^3)^2 \text{ mm}^2$

Při řešení využijeme tohoto vztahu $p = \sqrt{\frac{2\pi RT}{M} \frac{\Delta m}{A_0 \Delta t}}$, kdy nejprve vypočteme plochu otvoru, kterým částice rtuťi proletí při kalibraci za daných podmínek (tj. $90 \text{ }^\circ\text{C}$ a 21 Pa) a poté vypočteme tenzi (tlak) par při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Úkol č. 2.3 (Vztah mezi iontovou pohyblivostí a vodivostí)

Při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ vypočtete difúzní koeficient D , molární iontová vodivost λ_+ a hydrodynamický poloměr a pro ion NH_4^+ ve vodném roztoku o viskozitě $0.891 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, známe-li iontovou pohyblivost $u = 7.63 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ [$D = 1.96 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $\lambda_- = 7.36 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$, $a = 125 \text{ pm}$]

Řešení: Faradayova konstanta $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, jednotku coulomb C lze vyjádřit jako $[J V]$.

Pro výpočet difúzního koeficientu využijeme Einsteinova vztahu $D = \frac{uRT}{zF}$, kde $z = 1$

Molární iontová vodivost λ_+ pro ion NH_4^+ lze vypočítat jako $\lambda_+ = zu_+F$

Hydrodynamický poloměr a je pak roven $\frac{kT}{6\pi\eta D}$

Úkol č. 2.4

Jaká je limitní molární vodivost KCl a ZnCl₂ při teplotě 25 °C, jestliže známe iontové pohyblivosti u pro K⁺ rovno $7.62 \cdot 10^{-8}$, pro Zn²⁺ $5.47 \cdot 10^{-8}$ a pro Cl⁻ rovno $7.91 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$? [pro KCl $A_m^0 = 14.98 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$, pro ZnCl₂ $A_m^0 = 25.82 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$]

Řešení: Faradayova konstanta $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, jednotku coulomb C lze vyjádřit jako [J V].

Vztah mezi limitní molární vodivostí a pohyblivostí lze vyjádřit $A_m^0 = (z_+ u_+ v_+ + z_- u_- v_-) F$, kde $v_+ = v_- = 1$ pro KCl a $v_+ = 1, v_- = 2$ pro ZnCl₂

Úkol č. 2.5 (Konduktometrie)

Jakou odporovou konstantu C má vodivostní nádobka, jestliže při kalibračním měření s roztokem 1M KCl, jehož měrná vodivost κ má hodnotu $0.11187 \text{ S cm}^{-1}$ při teplotě 25 °C, byl naměřen odpor 178.9Ω ? [$G = 5.5900 \cdot 10^{-3} \text{ S}$, $C = 20.01 \text{ cm}^{-1}$]

Řešení: Vodivost vypočítáme jako $G = \frac{1}{R}$, kde R je odpor Ω ; $\Omega^{-1} = \text{S}$ (Siemens)

Ze vztahu pro měrnou vodivost κ lze vypočíst odporovou konstantu nádoby $\kappa = CG \rightarrow C = \frac{\kappa}{G}$

Úkol č. 2.6

Limitní iontová vodivost iontu K⁺ ve vodě při teplotě 25 °C je 73.5 a iontu SO₄²⁻ 160.0 S cm² mol⁻¹. Jaká je limitní molární vodivost K₂SO₄ při téže teplotě? [$A_m^0 = 307.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$]

Řešení: $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, tedy v_+ (pro K⁺) = 2 a v_- (pro SO₄²⁻) = 1

Využijeme tzv. Kohlrauschova zákona nezávislého putování iontů $A_m^0 = v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-$, kde λ značí limitní iontové vodivosti pro daný ion.

Úkol č. 2.7

Vypočtete stupeň disociace α a disociační konstantu K_a kyseliny mravenčí při 25 °C, jestliže v jejím 0.1 M roztoku byla naměřena specifická vodivost $1.67 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Molární iontové vodivosti jsou pro H⁺ 349.7 a pro HCOO⁻ 54.6 S cm² mol⁻¹ [$A_m = 16.7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $A_m^0 = 404.3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\alpha = 0.0413$ (4.13 %), $K_a = 1.78 \cdot 10^{-4}$, $pK_a = 3.75$]

Řešení: Nejprve je třeba vypočítat molární vodivost elektrolytu dle vztahu $A_m = \frac{\kappa}{c}$, kde c je molární koncentrace v mol cm⁻³.

Poté použijeme zákon stejně jako v předchozím příkladu $A_m^0 = v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-$, kde $v_+ = v_- = 1$

Pro stupeň disociace α využijeme vztahu $A_m = A_m^0 \alpha \rightarrow \alpha = \frac{A_m}{A_m^0}$

Disociační konstantu pak vypočteme podle Ostwaldova zředovacího zákona $K_a = \frac{c \alpha^2}{A_m^0 (A_m^0 - A_m)}$

resp. $K_a = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha}$, kde c je v mol dm⁻³

Domácí úkol č. 2.8

Odpovězte následující dotazy:

- 1) Co vyjadřuje tok?
- 2) Proč se ve Fickově zákoně objevuje záporné znaménko?
- 3) S přenosem které veličiny je spojena viskozita?

Domácí úkol č. 2.9

Molární vodivost roztoku elektrolytu o koncentraci 0.0655 M je $156.3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Jaký je měrný specifický odpor v $\Omega \text{ m}$? [$0.9768 \Omega \text{ m}$]

Domácí úkol č. 2.10

Roztok, který získáme rozpuštěním 0.7456 g KCl v 1000 cm^3 vody má měrnou vodivost $1413 \mu\text{S cm}^{-1}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (používá se ke kalibraci). Jaká je molární vodivost tohoto roztoku? [$14.13 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$]