

## Transzportfolyamatok

F64. Egy duplafalú ablak üvegeinek távolsága 5,00 cm. Mekkora a hőátadás sebessége vezetés útján egy 25,0 °C hőmérsékletű, meleg szobából a -10 °C-os környezetbe az ablak 1,00 m<sup>2</sup> felületén keresztül? A levegőre  $\kappa = 0,0241 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  273,0 K-en és 1,00 atm nyomáson.

A hővezetést leíró összefüggés:

$$J(\text{energia}) = -\kappa \frac{dT}{dz} \approx -\kappa \frac{T_2 - T_1}{\Delta z} = -0,0241 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \frac{25^\circ\text{C} - (-10^\circ\text{C})}{0,0500 \text{ m}} = 16,87 \text{ J/m}^2/\text{s}, \text{ így}$$

az 1,00 m<sup>2</sup> felületre jutó hőátadás érték =  $J(\text{energia}) \cdot A = 16,87 \text{ J/m}^2/\text{s} \cdot 1,00 \text{ m}^2 = \mathbf{16,87 \text{ J/s}}$ .

F65. Manométert kapcsoltunk kisnyomású nitrogéngázt tartalmazó üvegbúrához. A gázt kiengedtük egy kicsi lyukon keresztül és a manométerben a folyadékszint 18,5 s alatt 65,1 cm magasságról 42,1 cm magasságra csökkent. Ha egy fluorozott szénhidrogénnel végeztük a kísérletet, akkor ugyanilyen nyomásváltozáshoz 82,3 s-ra volt szükség. Számítsuk ki az utóbbi gáz moláris tömegét.

A Graham-féle effúziós törvény: effúzió sebessége  $\propto \frac{1}{\sqrt{M}}$ . Mivel az adott nyomáscsökkenéshez szükséges idő fordítottan arányos az effúzió sebességével, így  $\frac{1}{t} \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$  azaz  $t \propto \sqrt{M}$  és  $\frac{t_1}{t_2} = \frac{\sqrt{M_1}}{\sqrt{M_2}}$ . Így tehát ha ismerjük a két effúziós időt ( $t_1$  és  $t_2$ ), valamint az egyik gáz moláris tömegét ( $M_1$ ), akkor a másik gáz moláris tömege kiszámolható:

$$M_2 = M_1 \cdot \frac{t_2^2}{t_1^2} = 28,02 \text{ g/mol} \cdot \frac{(82,3 \text{ s})^2}{(18,5 \text{ s})^2} = \mathbf{555 \text{ g/mol}}$$

F66. Számítsuk ki a levegő viszkozitását 293,15 K hőmérsékleten a kinetikus gázelmélet alapján. Legyen  $\sigma = 0,40 \text{ nm}^2$ . Mekkora az elmélet hibája? (A kísérleti érték 182  $\mu\text{P}$ .)

A kinetikus gázelmélet szerint  $\eta = \frac{m\bar{c}}{3 \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma}$  és  $\bar{c} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$ . (Ezeknek a képleteknek a használatánál ügyelni kell, hogy mindent SI mértékegységben írjunk be.) A levegő átlagos moláris tömege 29 g/mol, azaz egy db átlagos levegőmolekula tömege:  $m = \frac{\bar{M}}{N_A} = 4,816 \cdot 10^{-23} \text{ g}$

$$= 4,816 \cdot 10^{-26} \text{ kg}, \text{ azaz: } \bar{c} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 293,15 \text{ K}}{\pi \cdot 4,816 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}} = 462,6 \text{ m/s} \text{ és}$$

$$\eta = \frac{m\bar{c}}{3 \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma} = \frac{4,816 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot 462,6 \text{ m/s}}{3 \cdot \sqrt{2} \cdot 4 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2} = \mathbf{1,313 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} = 131,3 \mu\text{P}}$$

Ez a kísérletileg meghatározott adattól **27,8%-kal kisebb**:  $\frac{131,3 - 182}{182} \cdot 100 = -27,8\%$ .

F67. Egy 4,0 mm átmérőjű, 7,9 g cm<sup>-3</sup> sűrűségű acélgolyó esési ideje 1,0 m vastagságú, 1,1 g cm<sup>-3</sup> sűrűségű olajrétegen át 55 s. Számítsuk ki az olaj viszkozitását poise-ban.

A test körül lamináris áramlás van (mivel elegendően kis sebességgel mozog). Ebben az esetben a rá ható erők eredője 0. Ezek az erőhatások a következők (nyíllal jelölöm, hogy melyik merre hat):

- Stokes-erő ( $\uparrow$ ):  $F_{Stokes} = 6\pi\eta r v$
- gravitációs erő ( $\downarrow$ ):  $F_{gravitáció} = \rho_{szilárd} \cdot V \cdot g$
- felhajtóerő ( $\uparrow$ ):  $F_{felhajtó} = \rho_{folyadék} V \cdot g$

Mivel az eredőjük 0, így  $F_{Stokes} + F_{felhajtó} = F_{gravitáció}$ . Ebből, valamint a gömb térfogatát megadó egyenletből ( $V = 4/3 \pi r^3$ ) levezethető a sebességet megadó képlet:

$$v = \frac{2g}{9\eta} (\rho_{szilárd} - \rho_{folyadék}) r^2. \text{ Ebbe kell most már beírni a feladat adatait SI-mértékegységben:}$$

$$\frac{1,0 \text{ m}}{55 \text{ s}} = \frac{2 \cdot 9,81 \text{ m/s}^2}{9\eta} (7900 \text{ kg/m}^3 - 1100 \text{ kg/m}^3) (0,002 \text{ m})^2, \text{ így } \eta = 3,26 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} = \mathbf{32,6 \text{ P.}}$$

F68. Híg cukoroldatot 10,00 cm hosszú csőben helyezünk el úgy, hogy a koncentrációban lineáris gradienst hozunk létre: a kezdeti koncentráció a cső bal szélén  $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ , a jobb szélén pedig  $0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$ . A kísérletet 298 K hőmérsékleten végezzük. Számítsa ki a kémiai potenciál gradienséből származó, a részecskéket mozgásba hozó termodinamikai erőt a cső közepén, a kísérlet kezdeti pillanatában.

A koncentrációgradiensből származó termodinamikai erő:  $F' = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{p,t}$  (ahol  $x$  a távolság).

Ugyanakkor  $\mu = \mu^\theta + RT \ln a$ , így  $F' = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{p,t} = -RT \left(\frac{\partial \ln a}{\partial x}\right)_{p,t} = -\frac{RT}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)_{p,t}$ , és mivel a

koncentráció és aktivitás híg oldatoknál gyakorlatilag megegyezik, így  $F' \approx -\frac{RT}{c} \left(\frac{\Delta c}{\Delta x}\right)_{p,t}$ . A

koncentráció a cső közepén ( $c$ )  $0,0750 \text{ mol/dm}^3$ , a koncentrációkülönbség a cső két vége között ( $\Delta c$ ) pedig  $-0,0500 \text{ mol/dm}^3$  (a koncentráció balról jobbra csökken, ezért negatív).

Ezeket az adatokat beírva a képletbe:  $F' = -\frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{0,0750 \text{ M}} \left(\frac{-0,0500 \text{ M}}{0,1 \text{ m}}\right) =$

$\mathbf{1,65 \cdot 10^4 \text{ N/mol}}$  (a pozitív előjel balról jobbra érvényes).

F69. Koncentrált szaharóoldatot (5,0 g cukor/5,0 cm<sup>3</sup> víz) öntünk egy 5,0 cm átmérőjű hengerbe. Az oldatra 1,0 liter vizet rétegezzük óvatosan úgy, hogy keveredés nem történik. A diffúzió hatását figyelembe véve (a gravitációs tértől eltekintünk) számítsa ki a koncentrációt a rétegtől 5,0 cm magasságban

- 10 másodperc,
- 10 perc,
- 10 óra és
- 1,0 év elteltével. A cukor moláris tömege  $342 \text{ g mol}^{-1}$ , a diffúziós együtthatója pedig  $5,216 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Fick II. törvényének a megoldása erre a határfeltételre:  $c = \frac{n_0 e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{A(\pi Dt)^{1/2}}$ . A benne szereplő

mennyiségek:

$$n_0 = \frac{m}{M} = \frac{5 \text{ g}}{342 \text{ g/mol}} = 0,01462 \text{ mol}$$

$$A = r^2 \pi = (0,025 \text{ m})^2 \cdot \pi = 1,963 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

Az időt ( $t$ ) minden esetben s-ban kell megadni, így az értéke 10 s (a), 600 s (b), 36000 s (c) és 31557600 s (d). A képletbe helyettesítve az  $c$  értéke  $0 \text{ mol/m}^3$  (a),  $0 \text{ mol/m}^3$  (b),  $3,399 \cdot 10^{-12} \text{ mol/m}^3 = 3,399 \cdot 10^{-15} \text{ mol/dm}^3$  (c) és  $31,5 \text{ mol/m}^3 = 0,0315 \text{ mol/dm}^3$  (d). (Tehát a diffúzió nagyon-nagyon lassú!)

F70. Számítsuk ki a szaharózmolekula effektív sugarát vízben,  $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, ha a diffúziós együtthatója  $5,20 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , a víz viszkozitása pedig  $1,00 \text{ cP}$ .

A feladat megoldásához a Stokes–Einstein-egyenletet kell használni:  $D = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{6\pi\eta a}$ , amit

$$\text{átrendezve: } a = \frac{kT}{6\pi\eta D} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 298,15 \text{ K}}{6 \cdot \pi \cdot 0,00100 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 5,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} = 4,200 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 420 \text{ pm.}$$

## Elektrolitoldatok vezetése

F71. A  $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú kálium-klorid-oldat moláris fajlagos vezetése  $298,15 \text{ K}$  hőmérsékleten  $129 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . A mérőcellába töltve  $28,44 \text{ } \Omega$  ellenállást mérünk. A  $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú hangyasav-oldat ellenállását ugyanebben a cellában  $444 \text{ } \Omega$ -nak mértük. Számítsa ki a hangyasav  $pK_a$  értékét. A hangyasav végtelen híg oldatbeli moláris fajlagos vezetése ezen a hőmérsékleten:  $\Lambda_m^0 = 404,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

A cellaállandót a következő képletekkel számolhatjuk ki:  $\Lambda_m = \frac{1000\kappa}{c}$ , illetve  $\kappa = \frac{C}{R}$ . Ezeket

átrendezve:  $C = \frac{\Lambda_m c R}{1000} = \frac{129 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \cdot 0,100 \text{ mol/dm}^3 \cdot 28,44 \text{ } \Omega}{1000 \text{ cm}^3/\text{dm}^3} = 0,3669 \text{ cm}^{-1}$ . Mivel a

hangyasavat is ugyanebben a cellában mérjük, így a cellaállandó ott is ugyanennyi, így aztán:

$$\Lambda_m = \frac{1000C}{Rc} = \frac{1000 \text{ cm}^3/\text{dm}^3 \cdot 0,3669 \text{ cm}^{-1}}{444 \text{ } \Omega \cdot 0,025 \text{ mol/dm}^3} = 33,05 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}.$$

A disszociációfok ebből számolható:  $\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} = \frac{33,05 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{404,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}} = 0,0818$ ; ebből pedig a

savi disszociációs állandó:  $K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = 1,82 \cdot 10^{-4}$ , így  $pK_a = -\lg K_a = \mathbf{3,74}$ .

F72. A szulfátion ionmozgékonyasága  $298,15 \text{ K}$ -en vizes oldatban  $u = 8,29 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ . Becsülje meg az ion hidrodinamikai sugarát. A híg vizes oldat viszkozitása  $1 \text{ cP}$  (azaz  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

$$u = \frac{ze}{f} = \frac{ze}{6\pi\eta a}, \text{ amiből a hidrodinamikai sugár kifejezhető: } a = \frac{ze}{6\pi\eta u}.$$

SI-mértékegységben kell behelyettesíteni (ahol  $e$  1 db elektron töltése, így

$$e = F/N_A = 96485 \text{ C} / 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}), \text{ azaz:}$$

$$a = \frac{ze}{6\pi\eta u} = \frac{2 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{6\pi \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 8,29 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}} = \mathbf{2,05 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 205 \text{ pm}}.$$

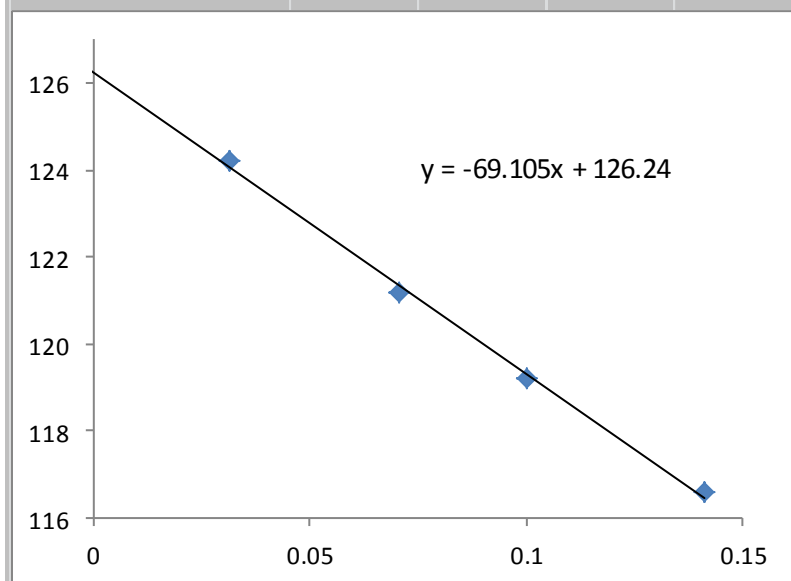
F73. A következő adatok  $\text{NaI}(aq)$ -ra vonatkoznak  $298,15 \text{ K}$ -en:

$c / (\text{mol dm}^{-3})$	0,00100	0,00500	0,0100	0,0200
$\Lambda_m / (\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$	124,2	121,2	119,2	116,6

Határozza meg a végtelen híg oldat moláris fajlagos vezetését.

A Kohlrausch-törvény alapján az  $\Lambda_m$  értékeket kell  $\sqrt{c}$  függvényében ábrázolni; ekkor egyenest kapunk, aminek a tengelymetszete  $\Lambda_m^0$ :  $\mathbf{126,24 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$ . Az alábbi ábráról lehet leolvasni:

$c / (\text{mol dm}^{-3})$	0.001	0.005	0.01	0.02
$\Lambda_m / (\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$	124.2	121.2	119.2	116.6
$\sqrt{c}$	0.03162	0.07071	0.1	0.14142



*Megjegyzés: Így lehet kísérletileg meghatározni erős elektrolitok végtelen híg oldatbeli moláris fajlagos vezetését.*

F74. A kálium-klorid, a kálium-nitrát és az ezüst-nitrát végtelen híg oldatának vezetése rendre 149,9, 145,0 és 133,4 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> 25,0 °C-on. Mennyi az ezüst-klorid végtelen híg oldatának vezetése ezen a hőmérsékleten?

Az ionok független vándorlásának Kohlrausch-féle törvényét használjuk, azaz  $\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$ . Ezt az itt megadott négy sóra alkalmazva:

$$\Lambda_m^0(\text{KCl}) = 149,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} = \lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} \quad (1)$$

$$\Lambda_m^0(\text{KNO}_3) = 145,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} = \lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-} \quad (2)$$

$$\Lambda_m^0(\text{AgNO}_3) = 133,4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} = \lambda_{\text{Ag}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-} \quad (3)$$

$$\Lambda_m^0(\text{AgCl}) = \lambda_{\text{Ag}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} \quad (4)$$

Mivel (4) = (1) + (3) – (2), így  $\Lambda_m^0(\text{AgCl}) = \Lambda_m^0(\text{KCl}) + \Lambda_m^0(\text{AgNO}_3) - \Lambda_m^0(\text{KNO}_3) = 149,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} + 133,4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} - 145,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} = \mathbf{138,3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$ .

*Megjegyzés: Rosszul oldódó sók végtelen híg oldatbeli moláris fajlagos vezetését így lehet csak meghatározni/kiszámolni, nem pedig úgy mint a jól oldódó elektrolitokét (F73), mert ezekből a rosszul oldódó sókból nem tudunk „normális” koncentrációjú (10<sup>-2</sup> – 10<sup>-3</sup> M) oldatot készíteni.*

F75. Milyen hányadát szállítja a lítiumion az átfolyó áramnak 25,0 °C-os vizes lítium-bromid-oldatban? A lítium- és a bromidion mozgékonyasága e hőmérsékleten rendre 4,01 · 10<sup>-4</sup> és 8,09 · 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> V<sup>-1</sup>.

Az átviteli szám szimmetrikus (1:1) elektrolitra:

$$t_+ = \frac{u_{\text{Li}^+}}{u_{\text{Li}^+} + u_{\text{Br}^-}} = \frac{4,01 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}}{4,01 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} + 8,09 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}} = \mathbf{0,3314 = 33,14\%}$$

F76. Híg ezüst-nitrát-oldat elektrolízisekor a katódon 0,4256 g ezüst vált le. Az elektrolízis előtt a katódtér adott térfogatában 1,4332 g, az elektrolízis után pedig 1,1384 g ezüst-kloridot csaptunk le. Számoljuk ki az ezüstionok átviteli számát. Az ezüst relatív atomtömege 107,87, a klóré 35,45.

A katódon leváló Ag anyagemennyisége:  $n_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}} = \frac{0,4256 \text{ g}}{107,87 \text{ g/mol}} = 3,945 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

Az elektrolízis előtt és után a katódtér adott térfogatában lévő AgCl anyagemennyisége:

$$n_{\text{AgCl}(\text{el})} = \frac{m_{\text{AgCl}(\text{el})}}{M_{\text{AgCl}}} = \frac{1,4332 \text{ g}}{143,32 \text{ g/mol}} = 0,010000 \text{ mol};$$

$$n_{\text{AgCl}(\text{ut})} = \frac{m_{\text{AgCl}(\text{ut})}}{M_{\text{AgCl}}} = \frac{1,1384 \text{ g}}{143,32 \text{ g/mol}} = 0,007007943 \text{ mol}; \text{ tehát } \Delta n_{\text{AgCl}} = n_{\text{AgCl}(\text{el})} - n_{\text{AgCl}(\text{ut})} =$$

$2,056935 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ . Ebből az átviteli szám (mivel a katódtérben végbemenő változásokból mindig

az anion átviteli számát tudjuk meghatározni):  $t_{\text{NO}_3^-} = \frac{\Delta n_{\text{AgCl}}}{n_{\text{Ag}}} = \frac{2,056935 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{3,945 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = 0,5214$  és

$$t_{\text{Ag}^+} = 1 - t_{\text{NO}_3^-} = \mathbf{0,4786}.$$

F77. Átviteli számot határozunk meg Hittorf módszerével. Az átviteli számot mérő készülékben sósavoldatot elektrolizálunk platina elektródok között. A katódtér 0,177 g kloridiont tartalmazott az elektrolízis előtt, és 0,149 g-ot az elektrolízis után. A sorbakapcsolt ezüst-coulombméterben 0,5016 g ezüst vált le az elektrolízis ideje alatt. Számoljuk ki a hidrogén- és a kloridionok átviteli számát.

Hittorf módszere szerint az elektrolizáló cellát három részre osztjuk, és  $I \cdot t$  töltést vezetünk át rajta. Ekkor  $I \cdot t / (z_+ \cdot F)$  kation semlegesítődik a katódon, de csak  $t_+ [I \cdot t / (z_+ \cdot F)]$  számú fog a katódtérbe vándorolni. A kationok mennyisége a következőképpen számolható:

$$\frac{(t_+ - 1) \cdot I \cdot \Delta t}{z_+ \cdot F} = - \frac{t_- \cdot I \cdot \Delta t}{z_- \cdot F}$$

Tehát a katódtérben mérhető koncentrációváltozából az anionok átviteli száma számolható.

A katódon  $\Delta n_{\text{Cl}^-} = \frac{\Delta m_{\text{Cl}^-}}{M_{\text{Cl}^-}} = \frac{0,177 \text{ g} - 0,149 \text{ g}}{35,45 \text{ g/mol}} = 7,89844 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ; a coulombméterben

$n_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}} = \frac{0,5016 \text{ g}}{107,87 \text{ g/mol}} = 4,650 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ . Ezekből  $t_{\text{Cl}^-} = \frac{\Delta n_{\text{Cl}^-}}{n_{\text{Ag}}} = \mathbf{0,170}$  és  $t_{\text{H}^+} = 1 - t_{\text{Cl}^-} =$

**0,830**.

F78. Sósav és lítium-klorid határfelületének mozgási sebességét mérjük vizes oldatban. Az 1,00 cm átmérőjű csőben a határfelület 22,0 perc alatt 15,0 cm-rel mozdult el, ha az áram 11,54 mA. Mekkora az oxóniumion átviteli száma, ha a sósav koncentrációja  $0,01065 \text{ mol dm}^{-3}$ ?

A mozgó határfelületek módszere az egyik legpontosabb módszer az átviteli szám meghatározásához. Az átviteli számot a következő képlettel számolhatjuk:

$$t_{\text{H}^+} = \frac{z \cdot c \cdot V \cdot F}{I \cdot \Delta t} = \frac{z \cdot c \cdot (r^2 \cdot \pi \cdot h) \cdot F}{I \cdot \Delta t} = \frac{1 \cdot 0,01065 \text{ mol/m}^3 \cdot (0,005 \text{ m})^2 \cdot \pi \cdot 0,15 \text{ m} \cdot 96485 \text{ C/mol}}{0,01154 \text{ A} \cdot (22 \cdot 60 \text{ s})} =$$

**0,7947**.