

Rozsah chemickej reakcie

Všetky tu uverejnené stechiometrické výpočty vychádzajú z definičného vzorca pre rozsah chemickej reakcie

$$d\xi = \frac{dn(A)}{\nu(A)} \Leftrightarrow \Delta\xi = \frac{\Delta n(A)}{\nu(A)} \quad (1)$$

Tento vzorec vyjadruje, že zmena rozsahu chemickej reakcie $\Delta\xi$ je závislá od zmeny látkového množstva ľubovoľného reaktantu/produktu $\Delta n(A)$. Teda na oboch stranách rovnice sa musí vyskytovať symbol zmeny (Δ)! Táto dôležitá konvencia sa častokrát porušuje, preto – aby sme sa vyhli nepresnostiam – dohodneme sa na pravidlách používania tohto vzťahu vo výpočtoch.

● Časový úsek, za ktorý došlo k uvažovanej zmene látkového množstva $\Delta n(A)$ nemusí vo všeobecnosti začínať v čase, keď začala samotná reakcia. Ak napr. reakcia začne presne na poludnie, ale my zmeriame množstvo reaktantu o druhej a potom o tretej hodine poobede, vieme len povedať aká je zmena látkového množstva $\Delta n(A)$ počas sledovanej hodiny. Nevieme však povedať, aký je celkový rozsah reakcie. Nevieme to preto, lebo nevieme, aký bol rozsah reakcie na začiatku časového úseku, ktorý nás zaujíma, tj. o druhej hodine poobede. Podobne, ak niekomu dáme napr. jedno euro, vieme len, že ma o euro viac, ale nevieme, koľko má spolu peňazí, lebo nevieme, koľko mal predtým, než nás stretol. V našich výpočtoch takmer stále predpokladáme, že reakciu začneme sledovať keď „naštartuje“, teda vieme, že na začiatku sledovaného časového úseku bol rozsah chemickej reakcie nulový, $\xi_{\text{začiatok}} = 0$. Potom ale zmena rozsahu reakcie, ktorá je definične rovná rozdielu rozsahov na konci a začiatku sledovaného úseku, bude rovná konečnému rozsahu v danom čase

$$\Delta\xi = \xi_{\text{koniec}} - \xi_{\text{začiatok}} = \xi_{\text{koniec}} - 0 \text{ mol} = \xi_{\text{koniec}}$$

Len za tohto predpokladu, môžeme symbol $\Delta\xi$ nahradiť vo výpočtoch symbolom ξ_{koniec} , resp. novým, kratším, symbolom $\xi \equiv \xi_{\text{koniec}}$.

● Ďalšia nepresnosť pri používaní rovn. 1 býva spojená so stechiometrickým koeficientom $\nu(A)$. Ten je definične kladný pre produkty, ale záporný pre reaktanty. Ak napr. na začiatku reakcie máme 3 móly reaktantu A, tak $n(A)_{\text{začiatok}} = 3 \text{ mol}$. Ak všetok tento reaktant zreaguje, teda na konci reakcie žiaden nezostane, tak $n(A)_{\text{koniec}} = 0 \text{ mol}$ a zmena látkového množstva reaktantu je podľa definície

$$\Delta n(A) = n(A)_{\text{koniec}} - n(A)_{\text{začiatok}} = 0 \text{ mol} - 3 \text{ mol} = -3 \text{ mol}$$

teda záporná – reaktantu totiž ubudlo. Ak by reaktant A nemal záporný stechiometrický koeficient, bola by zmena rozsahu chemickej reakcie, vypočítaná podľa reaktantu, tiež záporná (rovn. 1). To je ale nezmysel, lebo reakcia „beží“, tj. zväčšuje svoj rozsah a preto zmena rozsahu $\Delta\xi$ musí byť vždy kladná.

Podobne, ak budeme mať vypočítať látkové množstvo reaktantu A, potrebného na reakciu, za predpokladu, že všetok reaktant počas reakcie má zreagovať, použijeme definičný vzťah 1 v tvare $\Delta n(A) = \Delta\xi \nu(A)$ a z neho potom vypočítame látkové množstvo $n(A)_{\text{začiatok}}$, označované skrátene ako $n(A) \equiv n(A)_{\text{začiatok}}$

$$\Delta n(A) = n(A)_{\text{koniec}} - n(A)_{\text{začiatok}} \Leftrightarrow n(A) \equiv n(A)_{\text{začiatok}} = n(A)_{\text{koniec}} - \Delta n(A) = 0 \text{ mol} - \Delta n(A) = -\Delta\xi \nu(A)$$

Práve tu sa robí chyba pri výpočtoch; stechiometrický koeficient reaktantov sa píše kladný a potom záporné znamienko z poslednej rovnice sa neuvádza, veď „každý vie, že látkové množstvo je kladné“.

● Aby sme uvedené chyby viac neopakovali a aby sme nemuseli používať dva rôzne vzťahy pre reaktanty a produkty, budeme používať univerzálny vzťah

$$n(A) = \xi |\nu(A)|$$

využívajúci vlastnosti absolútnej hodnoty, že zápornému číslu zmení znamienko a kladné a kladné číslo ponechá nezmenené. Pritom majme na pamäti, že $n(A)$ v uvedenom univerzálnom vzorci znamená látkové množstvo reaktantu na začiatku reakcie, resp. produktu na konci reakcie.

● Vyššie spomenuté skutočnosti možno zhrnúť v krátkosti takto:

$$\xi_{\text{začiatok}} = 0 \Leftrightarrow \Delta\xi = \xi_{\text{koniec}} - \xi_{\text{začiatok}} = \xi_{\text{koniec}} \equiv \xi$$

pre reaktanty:

$$\nu(\text{A}) < 0 \Leftrightarrow |\nu(\text{A})| = -\nu(\text{A}) > 0$$

$$n(\text{A})_{\text{koniec}} = 0 \Leftrightarrow \Delta n(\text{A}) = n(\text{A})_{\text{koniec}} - n(\text{A})_{\text{začiatok}} = -n(\text{A})_{\text{začiatok}} \equiv -n(\text{A})$$

$$\Leftrightarrow n(\text{A}) = -\Delta n(\text{A}) = -\Delta\xi \nu(\text{A}) = -\xi \nu(\text{A}) = \xi |\nu(\text{A})|$$

pre produkty:

$$\nu(\text{A}) > 0 \Leftrightarrow |\nu(\text{A})| = \nu(\text{A}) > 0$$

$$n(\text{A})_{\text{začiatok}} = 0 \Leftrightarrow \Delta n(\text{A}) = n(\text{A})_{\text{koniec}} - n(\text{A})_{\text{začiatok}} = n(\text{A})_{\text{koniec}} \equiv n(\text{A})$$

$$\Leftrightarrow n(\text{A}) = \Delta n(\text{A}) = \Delta\xi \nu(\text{A}) = \xi \nu(\text{A}) = \xi |\nu(\text{A})|$$

$\Rightarrow n(\text{A}) = \xi |\nu(\text{A})|$ pre reaktanty aj produkty.

Jednotky fyzikálnych veličín

Každú fyzikálnu veličinu X možno vyjadriť ako súčin jej **číselnej hodnoty** $\{X\}$ a jej **jednotky** $[X]$. Pritom číselná hodnota reprezentuje kvantitu (tj. koľko?) a jednotka kvalitu (tj. čoho?) fyzikálnej veličiny. Bezrozmerným veličinám sa prisudzuje jednotka „1“.

Napr. ak termodynamická teplota je $T = 100 \text{ K}$, tak potom $\{T\} = 100$ a $[T] = \text{K}$. Niekedy sa (nesprávne) označuje hranatou zátvorkou samotná jednotka, napr. $[K]$, čo je chybou.

Pri vyjadrovaní matematických operácií s fyzikálnymi veličinami musíme brať do úvahy nie len operácie s ich číselnými hodnotami, ale takisto aj s ich jednotkami. Jednotka je vo svete vedy rovnako dôležitá ako jej číselná hodnota. Pri bežných rýchlych výpočtoch „na zdrap papiera“ samozrejme jednotky neuvádzame, ale vo všetkých iných exaktných výpočtoch ich uvádzať musíme! Pritom jednotky musia byť **konzistentné**, tj. ľudovo povedané, nemôžeme „spočítať hrušky s jablkami“.

Ako príklad dokážeme konzistentnosť jednotiek stavovej rovnice ideálneho plynu.

$$[p] = \text{Pa} = \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2} \quad [V] = \text{m}^3 \quad [n] = \text{mol} \quad [T] = \text{K}$$

$$[R] = \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \text{ lebo } \text{J} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$$

Potom

$$[p][V] = [n][R][T]$$

$$(\text{Pa}) \cdot (\text{m}^3) = (\text{mol}) \cdot (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \cdot (\text{K})$$

$$\text{Pa m}^3 = \text{J}$$

$$(\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}) \cdot (\text{m}^3) = (\text{kg m}^2 \text{s}^{-2})$$

$$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$$

$$1 = 1 \quad \text{q.e.d.}$$

Je užitočné zapamätať si vzťah $\mathbf{J = Pa m}^3$, z ktorého vyplýva dôležitý záver:

Ak v stavovej rovnici udávame tlak v Pa, musíme objem udávať v m^3 .
Ak v stavovej rovnici udávame tlak v kPa, musíme objem udávať v dm^3 .