

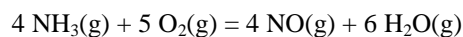
1.-4. cvičení

Téma: – **Chemická kinetika**

K čemu je to dobré:

- popis časového průběhu dějů ve všech oblastech chemie

1. Určete, jaké vztahy platí mezi rychlostmi vzniku a ubývání jednotlivých složek reakce v jednotkovém objemu



$$\left[-\frac{dc_{\text{NH}_3}}{d\tau} = -\frac{4}{5} \frac{dc_{\text{O}_2}}{d\tau} = \frac{dc_{\text{NO}}}{d\tau} = \frac{4}{6} \frac{dc_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau} \right]$$

2. Reakce v ideálním plynném systému $\text{A}_2(\text{g}) + 3 \text{B}_2(\text{g}) = 2 \text{AB}_3(\text{g})$ probíhá při teplotě 860 K v reaktoru o objemu 5 dm^3 . V okamžiku, kdy zreagovalo 75 % látky A_2 , se látkové množství této složky mění rychlostí $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$. Vycházíme-li ze stechiometrické směsi složek A_2 a B_2 o celkovém počátečním tlaku 100 kPa, určete, jakou rychlostí se mění:

- a) molární koncentrace všech reakčních složek,
- b) parciální tlaky všech složek,

$$\left[-\frac{dc_{\text{A}_2}}{d\tau} = 4 \cdot 10^{-5}; -\frac{dc_{\text{B}_2}}{d\tau} = 1.2 \cdot 10^{-4}; +\frac{dc_{\text{AB}_3}}{d\tau} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1} \right]$$

$$\left[-\frac{dp_{\text{A}_2}}{d\tau} = 0,286; -\frac{dp_{\text{B}_2}}{d\tau} = 0,858; +\frac{dp_{\text{AB}_3}}{d\tau} = 0,572 \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \right]$$

3. Rozklad látky R probíhá při teplotě 358 K jako nevratná reakce. Pro rychlostní rovnici, vyjadřující rychlost reakce jako časový úbytek koncentrace látky R v závislosti na okamžité koncentraci látky R, má rychlostní konstanta hodnotu $3,6 \cdot 10^{-5} (\text{mol dm}^{-3})^{-1/2} \text{ s}^{-1}$. Jaký je řád této reakce? Zjistěte, jaká je počáteční rychlost reakce při koncentraci $c_{\text{R}0} = 200 \text{ mol m}^{-3}$, vyjádřená v jednotkách (a) s ; mol ; dm^3 , (b) h ; kmol ; cm^3 .

$$[1,5; \left[-\left(\frac{dc_{\text{R}}}{d\tau} \right)_0 = 3,22 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} = 1,159 \cdot 10^{-8} \text{ kmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1} \right]]$$

4. Kinetiku jednosměrné reakce v plynné fázi $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$ lze popsat rovnicí

$$r = k_c \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}$$

kde r je rychlost reakce vyjádřená úbytkem látkového množství kyslíku v molech v objemu 1 m^3 za jednu sekundu a c_{NO} a c_{O_2} jsou okamžité koncentrace oxidu dusnatého a kyslíku v mol m^{-3} a rychlostní konstanta k_c má při teplotě 303 K hodnotu $2,65 \cdot 10^{-2} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Najděte rychlostní konstantu pro vyjádření závislosti rychlosti reakce, dané přírůstkem parciálního tlaku oxidu dusičitého (v Pa) za jednu sekundu, na parciálních tlacích reagujících látek (v Pa). Předpokládejte, že stavové chování reagujících plynů je možno popsat stavovou rovnicí ideálního plynu.

$$\left[k_p = 2k_c / (RT)^2 = 8,352 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \right]$$

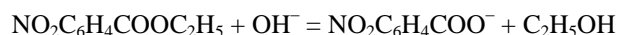
5. Reakce $\text{A} \rightarrow \text{produkty}$ proběhne za 45 minut ze třiceti procent. Za jak dlouho zreaguje 78% výchozí látky, je-li reakce (a) nultého, (b) prvního řádu?

$$[117 \text{ min}; 191 \text{ min}]$$

6. Látka B se při 400 K rozkládá v nádobě konstantního objemu jednosměrnou reakcí prvního řádu podle stechiometrické rovnice $1B(g) = 1C(g) + 1D(g)$. Vypočítejte hodnotu rychlostní konstanty tohoto rozkladu, jestliže při počátečním tlaku 50 kPa byl po sedmi minutách reakce zjištěn tlak 71 kPa. Na počátku byla v nádobě přítomna pouze čistá látka B. Předpokládejte ideální chování plynů.
[0,07782 min⁻¹]
7. Látka B se při 400 K rozkládá v nádobě konstantního objemu jednosměrnou reakcí druhého řádu podle stechiometrické rovnice $1B(g) = 1C(g) + 1D(g)$. Vypočítejte hodnotu rychlostní konstanty tohoto rozkladu, jestliže při počátečním tlaku 50 kPa byl po sedmi minutách reakce zjištěn tlak 71 kPa. Na počátku byla v nádobě přítomna pouze čistá látka B. Předpokládejte ideální chování plynů.
[2,069.10⁻³ kPa⁻¹ min⁻¹ pro tlakovou kinetickou rovnici resp. 6,8806 dm³mol⁻¹min⁻¹ pro koncentrační vyjádření]
8. Poločas rozkladu peroxidu vodíku, $H_2O_2(l) = H_2O(l) + \frac{1}{2} O_2(g)$, při teplotě 0°C je 11 min. Reakce je prvního řádu. Vypočítejte objem kyslíku (za standardních podmínek), který se uvolní ze 200 g peroxidu po 10 minutách. Objem je konstantní.
[30,8 dm³]
9. Při teplotě 7°C byl pro reakci v kapalně fázi, $C_2H_5ONa + C_2H_5I = C_2H_5OC_2H_5 + NaI$, při stejných počátečních koncentracích výchozích složek, 0,205 mol dm⁻³, naměřen poločas 609,8 min. Reakce je prvního řádu vzhledem ke každé z reagujících složek (celkově druhého řádu). Vycházíme-li opět ze stejných počátečních koncentrací obou výchozích složek, 0,16 mol dm⁻³, vypočítejte za jak dlouho po jejich slítí bude koncentrace $C_2H_5OC_2H_5$ v reakční směsi 0,0376 mol dm⁻³. Objem je konstantní.
[4 h]
10. Zmýdelnění ethylacetátu alkáliemi ve vodném roztoku je poměrně rychlá reakce druhého řádu (prvního řádu vzhledem k esteru, prvního řádu vzhledem k hydroxidu, stechiometrie typu $1A + 1B \rightarrow$ produkty); zpětná reakce je zanedbatelná. Pro rychlostní konstantu udává literatura vztah

$$\log k_c = -\frac{1780}{T} + 7,54 \cdot 10^{-3} \cdot T + 5,83$$
kde k_c je rychlostní konstanta v jednotkách dm³, mol, min, T je absolutní teplota v K. Vypočítejte čas potřebný ke zmýdelnění 98% esteru při teplotě 40°C, je-li počáteční koncentrace ethylacetátu 2 g dm⁻³ a počáteční koncentrace NaOH 0,05 mol dm⁻³.
[22,73 s]
11. Plynná látka se rozkládá jednosměrnou reakcí podle rovnice $AB_3(g) = \frac{1}{2} A_2(g) + \frac{3}{2} B_2(g)$. Určete řád reakce za předpokladu, že víte, že se jedná buď o nultý, první nebo druhý řád a rychlostní konstantu ze závislosti okamžité koncentrace AB_3 na čase naměřené při teplotě 433 K (vychází se z čistého AB_3):
- | | | | | |
|------------------------------------|-----|-----|------|-------|
| τ (min) | 0 | 5 | 15 | 35 |
| c_{AB_3} (mol dm ⁻³) | 6,6 | 3,3 | 1,65 | 0,825 |
- Objem je konstantní. Na pravé straně diferenciální rychlostní rovnice vystupuje pouze koncentrace výchozí látky.
[2; $k=0,03$ dm³mol⁻¹min⁻¹]
12. (Nebude v průběžných testech) Disociace sulfurylchloridu SO_2Cl_2 na oxid siřičitý a chlor byla sledována při teplotě 279,2°C měřením celkového tlaku při konstantním objemu s těmito výsledky:
- | | | | | | | |
|--------------|-------|-----|-----|-------|-------|----------|
| τ (min) | 110,7 | 125 | 140 | 155,9 | 171,8 | ∞ |
| p (kPa) | 405 | 415 | 425 | 435 | 445 | 594,2 |
- V čase $\tau \rightarrow \infty$ se veškerý SO_2Cl_2 rozložil na SO_2 a Cl_2 . Ověřte, zda uvedená data odpovídají reakci prvního řádu. Vypočítejte rychlostní konstantu a poločas reakce. Na začátku byl v reaktoru pouze čistý sulfurylchlorid
[ano, je to první řád; $k=4,03 \cdot 10^{-3}$ min⁻¹; $\tau_{1/2}=172$ min]

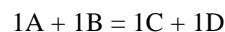
13. Pro hydrolyzu ethylnitrobenzoátu hydroxylovými ionty,



byl při teplotě 15 °C a při stejných počátečních koncentracích obou výchozích složek, 0,05 mol dm⁻³, naměřen poločas 245,4 s. Při stejné teplotě byly počáteční koncentrace zvýšeny na 0,15 mol dm⁻³ a poločas klesl na 81,8 s. Stanovte celkový řád reakce a vypočítejte rychlostní konstantu. Objem je konstantní.

[2; $k=0,0815 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]

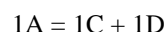
14. Pro reakci,



byl při teplotě 15 °C a při stejných počátečních koncentracích obou výchozích složek, 0,05 mol dm⁻³, naměřen čas na zreagování 25% výchozí látky 245,4 s. Při stejné teplotě byly počáteční koncentrace zvýšeny na 0,15 mol dm⁻³ a čas na zreagování 25% původního množství výchozí látky klesl na 81,8 s. Stanovte řád reakce a vypočítejte rychlostní konstantu. Objem je konstantní.

[2; $k=0,0272 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]

15. Jaké poločasy reakce zjistíme u reakce,



při teplotě 25 °C při počáteční koncentraci výchozí látky, 0,05 mol dm⁻³ a při počáteční koncentraci výchozí látky, 0,15 mol dm⁻³, jestliže se jedná o reakci třetího řádu a hodnota rychlostní konstanty je 0,35 (dm³ mol⁻¹)²s⁻¹? Objem je konstantní.

[1714 s; 191 s]

16. Z údajů v tabulce s hodnotami okamžité rychlosti reakce pro dvě různé hodnoty okamžitých koncentrací látky A určete řád reakce a hodnotu rychlostní konstanty. Jedná se o reakci 1A --> Produkty. V diferenciální rychlostní rovnici je na pravé straně pouze koncentrace výchozí látky.

$c_A \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$10^2 (dc_A/d\tau) (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ s}^{-1})$
0,09	15,9
0,03	12,3

[řád reakce 0,234; $k=0,2793 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{(1-0,234)} \text{ s}^{-1}$]

17. V systému probíhá rozklad látky A na produkty. Při prvním pokusu byla počáteční koncentrace 6 mol.dm
- ⁻³
- po 10 sekundách byla zjištěna aktuální koncentrace 5,985 mol.dm
- ⁻³
- . Při druhém pokusu s počáteční koncentrací 7 mol.dm
- ⁻³
- byla po deseti sekundách zjištěna koncentrace 6,971 mol.dm
- ⁻³
- . Zjistěte řád reakce a hodnotu rychlostní konstanty. Předpokládejte, že derivace lze s dostatečnou přesností nahradit diferencemi. Za hodnoty okamžitých koncentrací dosazujte průměr počáteční koncentrace a koncentrace po 10 sekundách.

[řád 4,3; $k=6,803 \cdot 10^{-7} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-3,3} \text{ s}^{-1}$]

18. (Nebude v průběžných testech) Analýza kinetických dat získaných sledováním rozkladu plynného acetaldehydu při teplotě 518°C v uzavřeném reaktoru, naplněném na začátku čistým acetaldehydem o tlaku 328,9 kPa, poskytla v závislosti na stupni přeměny hodnoty reakční rychlosti, vyjádřené změnou stupně přeměny acetaldehydu za jednotku času, které jsou uvedeny v následující tabulce:

α	$10^2 (d\alpha/d\tau) (\text{s}^{-1})$	α	$10^2 (d\alpha/d\tau) (\text{s}^{-1})$
0,03	1,57	0,20	1,07
0,05	1,50	0,24	0,96
0,09	1,38	0,30	0,82
0,13	1,265	0,35	0,70

Řád reakce a rychlostní konstanta by se měly stanovit statistickým zpracováním všech dat. Pro jednoduchost stanovte řád reakce a hodnotu rychlostní konstanty řešením soustavy dvou rovnic o dvou neznámých s tím, že použijete řádky pro stupeň přeměny 0,13 a 0,2. Vypočtený řád reakce zaokrouhlete. Předpokládejte ideální chování plynné fáze.

[2; $k=0,334 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$; NÁVOD: vyjděte z diferenciální rychlostní rovnice vyjádřené koncentracemi a vyjádřete okamžitou koncentraci pomocí počáteční koncentrace a stupně přeměny. po té se ještě počáteční koncentrace určí ze stavové rovnice ideálního plynu a pak už lze aplikovat postup jako v příkladech 16 a 17]

19. K nasycenému roztoku látky B byla přidána látka S v koncentraci 1 mol dm^{-3} . V roztoku probíhá reakce $B + S = R$. Nasycený roztok je po celou dobu reakce v rovnováze s nadbytkem látky B v čistém, nerozpuštěném stavu - koncentrace látky B je udržována na konstantní hodnotě $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Řád reakce vzhledem ke složce B je 0,5. Stanovte řád reakce vzhledem ke složce S za předpokladu, že se jedná o první nebo druhý řád a vypočítejte hodnotu rychlostní konstanty (nezapomeňte na rozměr!). Objem je konstantní.

čas (min)	úbytek koncentrace látky S (mol dm^{-3})	čas (min)	úbytek koncentrace látky S (mol dm^{-3})
0	0	90	0,277
30	0,103	130	0,375
60	0,195		

[1; $k=0,00295 \text{ (mol.dm}^{-3}\text{)}^{-0,5} \text{ min}^{-1}$]

20. Reakce $A + 2 B = R$ je tak pomalá, že rychlost reakce je možno změřit s postačující přesností ještě dříve, než se vlivem probíhající reakce stačí výrazněji změnit složení reagující soustavy. Je tedy možno předpokládat, že reakční rychlost byla změřena při prakticky konstantních koncentracích reakčních složek, rovných koncentracím počátečním. Při teplotě 327 K byla naměřena tato data (a a b jsou počáteční koncentrace složek A a B, $(dy/d\tau)_0$ je počáteční rychlost reakce, vyjádřená úbytkem složky A v mol dm^{-3} za minutu):

$a \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	1	1	2
$b \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	1	4	4
$10^3 (dy/d\tau)_0 \text{ (mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}\text{)}$	1	8	16

Stanovte: (a) řády reakce vzhledem ke složkám A a B, (b) celkový řád reakce, (c) diferenciální kinetickou rovnici pro uvedenou reakci, (d) hodnotu rychlostní konstanty a její rozměr.

[1; 1,5; $k=0,001 \text{ (mol.dm}^{-3}\text{)}^{-1,5} \text{ min}^{-1}$]

21. Vypočítejte maximální relativní odchylku (v procentech) v určení rychlostní konstanty při kinetickém měření prováděném při 100°C , když chyba v určení teploty je v rozmezí plus mínus 1°C (ostatní zdroje chyb zanedbejte). Aktivační energie studované reakce má hodnotu 60 kJ mol^{-1} .

[5,3 %]

22. Rychlostní konstanta jednosměrné reakce $A = R + 2 S$ má při teplotě 400 K hodnotu $5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Aktivační energie této reakce je 50 kJ mol^{-1} . Určete: (a) kolik procent látky A se rozloží při teplotě 400 K za dobu 50 minut, (b) na jakou teplotu je třeba zahřát látku A, aby se za stejnou dobu rozložilo desetinásobné množství látky A než při teplotě 400 K.

[2,47%; 477,1 K]

23. Zjistěte, při jaké teplotě je třeba provádět reakci druhého řádu, která probíhá ve vodném roztoku podle schématu $2A(\text{aq}) = 4 B(\text{aq}) + 1 C(\text{aq})$, aby reakční směs obsahovala za 3 minuty od počátku reakce $0,4 \text{ mol/dm}^3$ složky B. Počáteční koncentrace látky A je $0,3 \text{ mol/dm}^3$. Vycházíme-li při teplotě 278 K ze stejné hodnoty počáteční koncentrace A v systému, zreaguje za 120 s 25 % původně přítomné složky A. Aktivační energie je v uvažovaném oboru teplot konstantní a má hodnotu 99 kJ mol^{-1} . Předpokládejte ideální chování. Objem je konstantní.

[287,3 K; vzhledem k tomu, že objem je konstantní, lze v látkové bilanci pracovat s molárními koncentracemi]

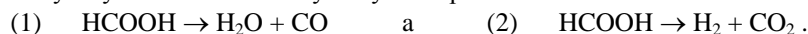
24. Látka A reaguje dvěma jednosměrnými reakcemi prvního řádu na látky B a C:

- (1) $A \rightarrow B$ (rychlostní konstanta k_1)
 (2) $A \rightarrow C$ (rychlostní konstanta k_2)

Na počátku obsahoval reaktor o konstantním objemu čistou látku A. Po 10 minutách od počátku reakce obsahovala reakční směs 56 mol.% A a 11 mol.% B. Zjistěte složení směsi (v mol.%) po dalších 20 minutách. Vypočítejte hodnoty obou rychlostních konstant.

[$k_1=0,0145 \text{ min}^{-1}$; $k_2=0,0435 \text{ min}^{-1}$; 17,6 mol % A; 20,6 mol % B]

25. Katalytický rozklad mravenčí kyseliny může probíhat zároveň dvěma reakcemi v plynné fázi:



Při teplotě 510 K mají rychlostní konstanty hodnoty $k_1 = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $k_2 = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Jejich aktivační energie, $E_{a1} = 50,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $E_{a2} = 102,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ je možno považovat za konstantní. Najděte teplotu, při které bude rozkladem kyseliny mravenčí vznikat ekvimolární směs vodní páry, oxidu uhelnatého, vodíku a oxidu uhličitého.

[669,2 K]

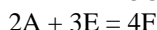
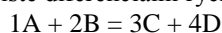
26. Látka A reaguje ve vodném roztoku dvěma jednosměrnými reakcemi prvního řádu na látky B a C:



Na počátku byla v rozpouštědle rozpuštěna čistá látka A. Po 5 minutách od počátku reakce obsahovala reakční směs $0,85 \text{ mol/dm}^3$ látky A, $0,15 \text{ mol/dm}^3$ látky B a $0,25 \text{ mol/dm}^3$ látky C. Zjistěte složení směsi (molární koncentrace) po dalších 25 minutách. Vypočítejte hodnoty obou rychlostních konstant. Objem je konstantní.

[$k_1=0,02548 \text{ min}^{-1}$; $k_2=0,03058 \text{ min}^{-1}$; A: $0,2093 \text{ mol/dm}^3$; B: $0,4995 \text{ mol/dm}^3$; C: $0,8325 \text{ mol/dm}^3$]

27. Napište diferenciální rychlostní rovnice pro všechny složky v simultánních jednosměrných reakcích



jestliže na pravých stranách rychlostních rovnic vystupují koncentrace výchozích látek (ne produktů) a řády vůči složkám se shodují s hodnotami stechiometrických koeficientů.

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A c_B^2 + 2k_2 c_A^2 c_E^3$$

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A c_B^2 + k_2' c_A^2 c_E^3$$

$$-\frac{dc_B}{2d\tau} = k_1 c_A c_B^2$$

$$-\frac{dc_B}{2d\tau} = k_1 c_A c_B^2$$

$$\frac{dc_C}{3d\tau} = k_1 c_A c_B^2$$

$$\frac{dc_C}{3d\tau} = k_1 c_A c_B^2$$

$$\frac{dc_D}{4d\tau} = k_1 c_A c_B^2$$

$$\frac{dc_D}{4d\tau} = k_1 c_A c_B^2$$

$$-\frac{dc_E}{3d\tau} = k_2 c_A^2 c_E^3$$

$$-\frac{dc_E}{d\tau} = 1,5k_2' c_A^2 c_E^3$$

$$\frac{dc_F}{4d\tau} = k_2 c_A^2 c_E^3$$

$$\frac{dc_F}{d\tau} = 2k_2' c_A^2 c_E^3$$

[lze také např. , kde $k_2' = 2k_2$. První řešení striktně

dodržuje definici reakční rychlosti se zahrnutím stechiometrického koeficientu, ale i druhá možnost poskytne správný kvantitativní popis. Samozřejmě nehrozí, že by studenti museli v testech tyto diferenciální rovnice řešit]

28. Izomerace *cis*-1,2-dimethylcyklopropanu na *trans*-izomer je při teplotě 453°C oboustranně reakcí prvního řádu. Pro uvažovanou reakci byly získány tyto experimentální údaje:

τ (s)	0	225	∞
podíl <i>cis</i> -formy (%)	100	62,3	30,0

Vypočítejte rovnovážnou konstantu úhrnné reakce a rychlostní konstanty přímé a zpětné reakce.

[$K=7/3$; $k_1=2,41 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $k_2=1,03 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$]

29. V systému ideálních plynů probíhá při teplotě 815,6 K v reaktoru o konstantním objemu reakce $\text{R(g)} \rightleftharpoons \text{S(g)}$. Přímá i zpětná reakce jsou prvního řádu. Standardní změna Gibbsovy energie při této teplotě je rovna $4,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Rychlostní konstanta zpětné reakce má hodnotu $2,909 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Při studiu kinetiky této reakce byla do reaktoru uvedena počáteční směs, která obsahovala 9 mol látky R a 3 mol dusíku (tj. inertu) v 1 m^3 . Vypočítejte jaký byl obsah složky S v reagující směsi (v mol.%) po 21 minutách od počátku reakce. Jaké je složení rovnovážné směsi?

[15 mol % S; v rovnováze 25 mol % S, 50 mol % R a 25 mol % inertu]

30. (nebude v testu) V systému probíhá při teplotě 303 K v reaktoru o konstantním objemu reakce $\text{A(l)} + \text{B(l)} \rightleftharpoons \text{C(l)} + \text{D(l)}$. Přímá i zpětná reakce jsou prvního řádu vzhledem ke každé ze složek (celkově v obou

případech druhý řád). Hodnoty obou rychlostních konstant jsou za dané teploty stejné a je to $2,909 \cdot 10^{-2} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \text{ min}^{-1}$. Do reaktoru byla nadávkována počáteční směs, která obsahovala 5 mol látky A a 5 mol látky B v 1 dm^3 . Vypočítejte jaký byl obsah složky C v reagující směsi (v mol.%) po 5 minutách od počátku reakce. Jaké je složení rovnovážné směsi? Jaká je hodnota rovnovážné konstanty?

[hodnota rovnovážné konstant je 1; po 5 minutách $1,916 \text{ mol/dm}^3$ látky C, tj $19,2 \text{ mol } \%$, stejně D a po $30,8 \text{ mol } \%$ A a B ; v rovnováze všech složek stejně $25 \text{ mol } \%$; NÁVOD:

$-\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{dy}{d\tau} = k_1 c_A c_B - k_2 c_C c_D = k_1 c_A c_B - k_1 c_C c_D = k_1 (c_A^0 - y)^2 - k_1 y^2$ kde členy s druhou mocninou se vyruší a pak je integrace po separaci proměnných snadná]

31. Látka A se rozkládá v plynné fázi dle schématu: $1A \longrightarrow 1B \longrightarrow 1C$. Obě následné reakce jsou prvního řádu. V literatuře jsou pro rychlostní konstanty při 18°C udány tyto hodnoty: $k_1 = 8,220 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ a $k_2 = 2,466 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$. Určete složení reagující směsi v molárních procentech v čase 100 h od počátku reakce v uzavřeném reaktoru o konstantím objemu. Určete čas, kdy je dosaženo maximální koncentrace látky B.

[$74,385 \text{ mol.} \%$ A, $23,724 \text{ mol.} \%$ B, $1,891 \text{ mol.} \%$ C; $468,5 \text{ h}$]

- 31 b) Látka A se rozkládá v roztoku dle schématu: $1A \longrightarrow 1B \longrightarrow 1C$. Obě následné reakce jsou prvního řádu. V literatuře jsou pro rychlostní konstanty při 18°C udány tyto hodnoty: $k_1 = 8,220 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ a $k_2 = 2,466 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$. Určete koncentrace látek v čase 100 h od počátku reakce v uzavřeném reaktoru o konstantím objemu. Počáteční koncentrace látky A je $0,24 \text{ mol/dm}^3$. Určete čas, kdy je dosaženo maximální koncentrace látky B. Lze ze zadaných údajů určit složení v molárních procentech?

[$0,1785 \text{ mol/dm}^3$ látky A, $0,0569 \text{ mol/dm}^3$ látky B, $0,0045 \text{ mol/dm}^3$ látky C, $468,5 \text{ h}$; nejsou údaje o rozpouštědle, molární procenta pro roztok nelze vypočítat (pouze molární procenta pro směs tvořenou rozpuštěnými látkami)]

32. Látka A se rozkládá dle schématu: $1A \longrightarrow 1B \longrightarrow 2C$. Obě následné reakce jsou prvního řádu. V literatuře je pro rychlostní konstantu k_2 při 25°C udána hodnota $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Určete složení reagující směsi v molárních procentech v čase 2 h od počátku reakce v uzavřeném reaktoru o konstantím objemu. Na začátku se vycházelo pouze z čisté látky A o koncentraci 6 mol/dm^3 . V čase dvě hodiny bylo v reaktoru zjištěno $4,8 \text{ mol/dm}^3$ látky A. Určete čas, kdy je dosaženo maximální koncentrace látky B.

[$1,155 \text{ mol/dm}^3$ látky B, $0,09 \text{ mol/dm}^3$ látky C, tzn. $79,4 \text{ mol.} \%$ A, $19,1 \text{ mol.} \%$ B, $1,5 \text{ mol.} \%$ C; $14,8 \text{ h}$; Pozn. je třeba dát pozor u vyjádření koncentrace látky C, kde je na rozdíl od předešlého příkladu stechiometrický koeficient 2. Vyjádření množství látek A a B je stejné jako u předchozího příkladu, protože jejich množství jsou na množství látky C nezávislá]

33. Při sledování fotolýzy plynného jodovodíku, $2 \text{ HI(g)} = \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$, vyvolané účinkem světla o vlnové délce $253,7 \text{ nm}$, bylo zjištěno, že absorpcí energie 307 J se rozloží $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol HI}$. Vypočítejte kvantový výtěžek této fotoreakce.

[2]

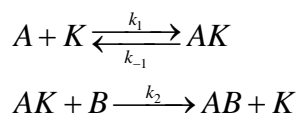
34. Kvantový výtěžek tvorby ethylenu z dipropylketonu (z jedné molekuly ketonu vzniká jedna molekula ethylenu) při světle vlnové délky 313 nm je $\phi = 0,21$. Kolik molekul a kolik molů ethylenu se bude tvořit za sekundu při ozařování vzorku lampou o výkonu 50 W , poskytující světlo zmíněné vlnové délky. Předpokládejte, že veškeré světlo je vzorkem absorbováno.

[$1,653 \cdot 10^{19} \text{ molekul/s}$; $2,745 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$]

35. Jednosměrná reakce probíhá podle schématu $1A + 1B + 1C \longrightarrow \text{Produkty}$. Pokud byly všechny počáteční koncentrace rovny 2 mol/dm^3 , byla experimentálně určena počáteční rychlost reakce $-(dc_A/d\tau)_0 = 0,15 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Při druhém experimentu za jinak stejných podmínek byly všechny počáteční koncentrace rovny 4 mol/dm^3 a počáteční rychlost byla $-(dc_A/d\tau)_0 = 0,35 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Molární hmotnost látky A je 65 g/mol . Vypočítejte celkový řád reakce a hodnotu rychlostní konstanty (pozor na jednotky počáteční reakční rychlosti).

[$n=1,2224$; $k=9,89 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/dm}^3)^{-0,2224} \text{ s}^{-1}$]

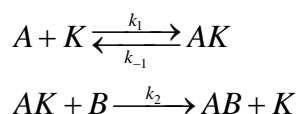
36. Reakce $A+B \rightarrow AB$ probíhající v kapalně fázi je homogenně katalyzovaná katalyzátorem K. Předpokládejte platnost mechanismu



Vypočítejte koncentraci látek A a AB ve směsi po 20 minutách, jestliže hodnoty rychlostních konstant jsou $1 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-1}\text{s}^{-1}$, $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a $11.58 \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-1}\text{s}^{-1}$ (sled k_1, k_{-1}, k_2). Vzhledem k tomu, že hodnota rychlostní konstanty k_2 je o hodně větší než hodnoty zbylých dvou konstant, předpokládejte, že meziprodukt je van't Hoffova typu. Počáteční koncentrace látek A i B je 5 mol/dm^3 , Objem je konstantní. Počáteční koncentrace katalyzátoru je $0,13 \text{ mol/dm}^3$.

[4,923 a $0,077 \text{ mol/dm}^3$]

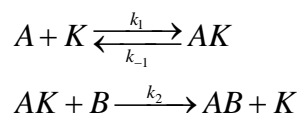
37. Reakce $A+B \rightarrow AB$ probíhající v kapalně fázi je homogenně katalyzovaná katalyzátorem K. Předpokládejte platnost mechanismu



Vypočítejte koncentraci látek A a AB ve směsi po 200 minutách, jestliže hodnoty rychlostních konstant jsou $1 \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-1}\text{s}^{-1}$, 80 s^{-1} a $1,158 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-1}\text{s}^{-1}$ (sled k_1, k_{-1}, k_2). Počáteční koncentrace látek A i B je $0,1 \text{ mol/dm}^3$, Vzhledem k tomu, že hodnoty rychlostní konstanty k_2 a členu $k_1 c_A$ jsou o hodně nižší než hodnoty k_{-1} předpokládejte, že meziprodukt je Arrheniova typu. Objem je konstantní. Počáteční koncentrace katalyzátoru je $0,13 \text{ mol/dm}^3$. Kolik procent původně přítomné látky za 200 minut A zreagovalo?

[0,0978 resp. $0,0022 \text{ mol/dm}^3$; 2,2 %]

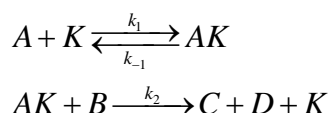
38. Reakce $A+B \rightarrow AB$ probíhající v kapalně fázi je homogenně katalyzovaná katalyzátorem K. Předpokládejte platnost mechanismu



Vypočítejte koncentraci látek A a AB ve směsi po 20 minutách, jestliže hodnoty rychlostních konstant jsou $100 \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-1}\text{s}^{-1}$, $0,8 \text{ s}^{-1}$ a $1,158 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-1}\text{s}^{-1}$ (sled k_1, k_{-1}, k_2). Počáteční koncentrace látek A i B je 5 mol/dm^3 , Vzhledem k tomu, že hodnota členu $k_1 c_A$ je o hodně vyšší než hodnota rychlostní konstanty k_2 a hodnota k_{-1} předpokládejte, že koncentrace aktivovaného komplexu je neměnná a je rovna počáteční koncentraci volného katalyzátoru. Objem je konstantní. Počáteční koncentrace katalyzátoru je $0,013 \text{ mol/dm}^3$. Kolik procent původně přítomné látky A za 20 minut zreagovalo?

[$c_A = 4,174 \text{ mol/dm}^3$ $c_{AB} = 0,826 \text{ mol/dm}^3$; 16,5 %]

39. Jaká musí být analytická koncentrace katalyzátoru. aby koncentrace produktu AB po 30 minutách od začátku reakce byla $0,5 \text{ mol/dm}^3$? Reakce $A+B \rightarrow AB$ probíhající v kapalně fázi je homogenně katalyzovaná katalyzátorem K. Předpokládejte platnost mechanismu

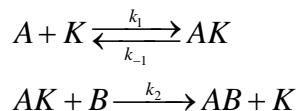


Hodnoty rychlostních konstant jsou $200 \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-1}\text{s}^{-1}$, 1 s^{-1} a $2 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-1}\text{s}^{-1}$ (sled k_1, k_{-1}, k_2). Počáteční koncentrace látky A je 5 mol/dm^3 a látky B 7 mol/dm^3 , Vzhledem k tomu, že hodnota členu $k_1 c_A$ je o hodně vyšší než hodnota rychlostní konstanty k_2 a hodnota k_{-1} předpokládejte, že koncentrace

aktivovaného komplexu je neměnná a je rovna počáteční koncentraci volného katalyzátoru. Objem je konstantní.

[0,00206 mol/dm³]

40. Reakce $A+B \rightarrow AB$ probíhající v kapalně fázi je homogenně katalyzovaná katalyzátorem K. Předpokládejte platnost mechanismu



Hodnoty rychlostních konstant jsou $1 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-1}\text{s}^{-1}$, $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a $11,58 \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-1}\text{s}^{-1}$ (sled k_1, k_{-1}, k_2). Vzhledem k tomu, že hodnota rychlostní konstanty k_2 je o hodně větší než hodnoty zbylých dvou konstant, předpokládejte, že meziprodukt je van't Hoffova typu. Vypočítejte čas, za který koncentrace produktu dosáhne $0,25 \text{ mol/dm}^3$. Počáteční koncentrace látky A je 5 mol/dm^3 a látky B 8 mol/dm^3 , Objem je konstantní. Počáteční koncentrace katalyzátoru je $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

[5129 s]

41. Kolik μg enzymu má být přidáno k 15 cm^3 roztoku, který obsahuje $0,168 \text{ mmol}$ substrátu, aby za 40 s od počátku reakce zreagovalo 35% původně přítomného substrátu? Molární hmotnost enzymu je 38 kg mol^{-1} , rychlostní konstanta rozpadu enzymového aktivovaného komplexu je $k_3 = 0,8 \cdot \text{s}^{-1}$. Michaelisova konstanta pro tento systém má hodnotu $K_M = 2,13 \text{ mmol dm}^{-3}$.

[0,086 g; je třeba použít integrovanou rovnici s oběma členy; pokud by se předpokládal nultý řád, chyba by byla 19% , pokud zcela chybně 1. řád, tak by chyba byla 81%]

42. Jaká bude koncentrace substrátu po 3 minutách od začátku reakce? Počáteční koncentrace substrátu je 6 mol/dm^3 , analytická koncentrace enzymu je $0,005 \text{ mol/dm}^3$. Rychlostní konstanta rozpadu enzymového aktivovaného komplexu je $k_2 = 0,8 \cdot \text{s}^{-1}$. Michaelisova konstanta pro tento systém má hodnotu $K_M = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$. Předpokládejte, že koncentrace substrátu je stále o hodně větší než hodnota K_M .

[5,28 mol/dm³; pokud by se numericky řešila přesná rovnice, výsledek by byl 5,2806]

43. Jaká bude koncentrace substrátu po 30 minutách od začátku reakce? Počáteční koncentrace substrátu je $0,1 \text{ mol/dm}^3$, analytická koncentrace enzymu je $0,005 \text{ mol/dm}^3$. Rychlostní konstanta rozpadu enzymového aktivovaného komplexu je $k_2 = 0,8 \cdot \text{s}^{-1}$. Michaelisova konstanta pro tento systém má hodnotu $K_M = 10 \text{ mol dm}^{-3}$. Předpokládejte, že koncentrace substrátu je zanedbatelná vůči hodnotě K_M .

[0,0487 mol/dm³; pokud by se numericky řešila přesná rovnice, výsledek by byl 0,0489, rozdíl tedy pouze $0,5\%$]

44. Za jak dlouho poklesne koncentrace substrátu na polovinu? Počáteční koncentrace substrátu je 1 mol/dm^3 , analytická koncentrace enzymu je $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Rychlostní konstanta rozpadu enzymového aktivovaného komplexu je $k_2 = 0,8 \cdot \text{s}^{-1}$. Michaelisova konstanta pro tento systém má hodnotu $K_M = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, tzn. koncentrace substrátu je srovnatelná s hodnotou Michaelisovy konstanty.

[149,1 s]

45. Při počáteční koncentraci substrátu $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ po 30 minutách od začátku reakce poklesne koncentrace substrátu na polovinu původní hodnoty. Michaelisova konstanta pro tento systém má hodnotu $K_M = 10 \text{ mol dm}^{-3}$, a proto se dá při tomto prvním experimentu předpokládat, že koncentrace substrátu je zanedbatelná vůči hodnotě K_M . Určete, za jak dlouho poklesne koncentrace na polovinu, pokud počáteční koncentrace substrátu je 10 mol/dm^3 . Při tomto druhém experimentu jsou tedy hodnoty Michaelisovy konstanty a koncentrace substrátu srovnatelné. Teplota a koncentrace enzymu jsou u obou experimentů stejné. Objem je konstantní.

[51,64 min]

46. (Inhibice – nebude v testech) Při experimentu vždy se stejnou koncentrací enzymu byly v závislosti na koncentraci inhibitoru (I) a substrátu (S) naměřeny následující reakční rychlosti v v $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$.

$c_I [\text{mmol/dm}^3]$	$c_S [\text{mmol/dm}^3]$			
	1	2	3	5
0	0.13	0.182	0.209	0.238
2	0.058	0.097	0.126	0.164
4	NA	0.067	0.09	0.0125

Určete, o jaký typ inhibice se jedná.

[Řešení (teorie včetně rovnic viz. materiály prof. Kolafy):

Stačí zakreslit závislosti $1/v$ na $1/c_S$ pro různé koncentrace inhibitoru a porovnat s průběhem závislosti $1/v$ na $1/c_S$ pro nulovou koncentraci inhibitoru. Vzhledem k tomu, že se přímky sbíhají na svislé ose pro c_S rovno nule, jedná se o kompetitivní inhibici (s inhibitorem reaguje volný enzym, aktivovaný komplex s inhibitorem nereaguje). Viz typové přímky na náčrtku v materiálech prof. Kolafy..

Pokud se chce určit K_M a $v_{\max} = k_2 c_{E0}$, určí se to ze závislosti $1/v$ na $1/c_S$ pro nulovou koncentraci inhibitoru.

Je to možné udělat regresí všech experimentálních dat z prvního řádku čísel v tabulce nebo méně přesně řešením soustavy dvou rovnic o dvou neznámých pro dva vybrané experimentální body : např.

$$v = \frac{v_{\max}}{K_M / c_S + 1}$$

$$0,130 = \frac{v_{\max}}{K_M / 1 + 1}$$

$$0,182 = \frac{v_{\max}}{K_M / 2 + 1}$$

Řešením soustavy těchto dvou rovnic vyjde $K_M = 1,333 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $v_{\max} = 0,303 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$.

Hodnotu K_I potažmo alfa můžeme určit z experimentálních bodů pro nenulové koncentrace inhibitoru. Nejlépe by pak bylo udělat průměr z hodnot pro různé koncentrace substrátu a inhibitoru. Např.

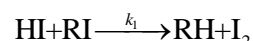
$$v = \frac{v_{\max}}{\alpha K_M / c_S + 1}$$

$$0,126 = \frac{v_{\max}}{\alpha K_M / 3 + 1} = \frac{0,3}{1,3\alpha / 3 + 1}$$

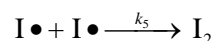
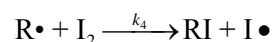
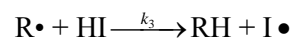
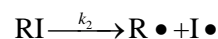
$$\alpha = 3,187$$

A z této hodnoty alfa určíme $K_I = 1,1$.]

47. (Reakční mechanismus – nebude v testech) Při reakci jodovodíku s alkyljodidy vzniká uhlovodík a jod. Reakce probíhá současně dvěma způsoby. První cestou je přímá interakce jodovodíku s alkyljodidem:



Paralelně vznikají produkty reakce ještě dalším mechanismem:



kde $\text{R} \bullet$ a $\text{I} \bullet$ jsou nestálé meziproducty. Odvoďte vztah pro rychlost tvorby uhlovodíku RH.

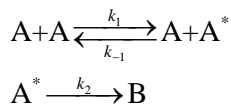
$$\left[\frac{dc_{\text{RH}}}{d\tau} = \left(k_1 + \frac{k_2 k_3}{k_3 c_{\text{HI}} + k_4 c_{\text{I}_2}} \right) c_{\text{HI}} c_{\text{RI}} \right]; \text{ pro reaktivní meziproducty se využije princip ustáleného stavu,}$$

vyjádří se koncentrace reaktivních meziproductů a to dosadí do rovnice pro $dc_{\text{RH}}/d\tau$

$$\frac{dc_{RH}}{d\tau} = k_1 c_{HI} c_{RI} + k_3 c_{HI} c_{R\bullet}$$

$$\frac{dc_{R\bullet}}{d\tau} = 0 = k_2 c_{RI} - k_3 c_{HI} c_{R\bullet} - k_4 c_{I_2} c_{R\bullet}$$

48. Látka A se rozkládá na produkty (stechiometrie reakce je $1A \rightarrow 1B$) Lindemannovým mechanismem (nepružnými srážkami dochází k aktivaci molekul), který lze rozepsat



Počáteční koncentrace látky A je 10 mol/dm^3 . Hodnoty rychlostních konstant jsou $100 \text{ (mol/dm}^3)^{-1} \text{ s}^{-1}$, $150 \text{ (mol/dm}^3)^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 12 min^{-1} (sled k_1, k_{-1}, k_2). Vypočítejte, za jak dlouho koncentrace poklesne na 6 mol/dm^3 . Tam, kde je to opodstatněné, zanedbejte jednu rychlostní konstantu vzhledem k řádově vyšší hodnotě jiné rychlostní konstanty.

[3,8 s; Pozor na jednotky u k_2 , po převodu je to $0,2 \text{ s}^{-1}$.

použije se předpoklad ustáleného stavu $\frac{dc_{A^*}}{d\tau} = 0 = k_1 c_A^2 - k_{-1} c_A c_{A^*} - k_2 c_{A^*}$, odkud se vyjádří koncentrace

aktivovaných molekul $c_{A^*} = \frac{k_1 c_A^2}{k_2 + k_{-1} c_A}$. Tato získaná rovnice se dosadí do kinetické diferenciální rovnice pro

produkt $\frac{dc_B}{d\tau} = k_2 c_{A^*}$, kam se ještě dosadí $\frac{dc_B}{d\tau} = -\frac{dc_A}{d\tau}$ (platí za ustáleného stavu). Získá se kinetická rovnice

$-\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{k_2 k_1 c_A^2}{k_2 + k_{-1} c_A}$, kde lze vzhledem k hodnotám rychlostních konstant zanedbat k_2 ve jmenovateli a

získáme $-\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{k_2 k_1 c_A}{k_{-1}}$. Tato rovnice odpovídá formálně kinetice prvního řádu a lze ji snadno integrovat

postupem, který znáte. Z integrovaného tvaru $\ln \frac{c_A^{\text{poč}}}{c_A} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} \tau$ se snadno vypočte potřebný čas.]

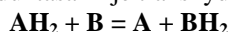
5.-7. cvičení

Chemické rovnováhy v roztocích elektrolytů

K čemu je to dobré:

- popis rovnováh v roztocích kyselin, zásad a jejich solí
- příprava roztoků o požadovaném pH a iontové síle
- popis dějů v živých organismech
- zajištění konstantního pH v systému s probíhající reakcí (pufry)
- ovlivňování rozpustnosti látek v kapalině (vsolování, vysolování)

1. Jednou z reakcí katalyzovaných oxido-reduktasami je transhydrogenace typu



Při koncentracích 0,02 mol AH_2 a 5 mmol B v 1 dm^3 počáteční směsi (roztoku) je při teplotě 25,5°C v rovnovážné směsi obsaženo 3 mol.% BH_2 (uvažují se pouze rozpuštěné složky účastnící se reakce, rozpouštědlo ne).

(a) Vypočítejte rovnovážnou konstantu při této teplotě pro standardní stav nekonečné zředění, $c_{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, za teploty a tlaku soustavy. Aktivitní koeficienty považujte za jednotkové.

(b) Vypočítejte, kolik substrátu AH_2 (v mmol dm^{-3}) zbude v rovnovážné směsi, jestliže výchozí směs obsahuje stejná množství obou substrátů AH_2 a B, 0,04 mol dm^{-3} .

(c) Vypočítejte reakční teplo transhydrogenace jestliže víte, že při teplotě 33°C a stejných počátečních koncentracích, 65 mmol dm^{-3} , obsahuje rovnovážná směs 9,75 mmol A v 1 dm^3 .

(d) Určete, kterým směrem půjde reakce, jestliže hodnoty okamžitých koncentrací při teplotě 25,5°C jsou 0,04, 0,005, 0,028 a 0,007 mol/ dm^3 (v pořadí AH_2 , B, A a BH_2). Jak to bude v případě koncentrací 0,4, 0,8, 0,005 a 0,007?

[(a) $K_1 = 6,8755 \cdot 10^{-3}$; (b) $c_{\text{AH}_2} = 0,03694 \text{ mol dm}^{-3}$; (c) $\Delta_r H^0 = 153100 \text{ J mol}^{-1}$; (d) $\Delta G = 12315 \text{ J/mol}$ zprava doleva; $\Delta G = -10281 \text{ J/mol}$ zleva do prava]

2. Do 5 litrů vody bylo přidáno 5 ml čisté kapalné jednosytné kyseliny HA (molární hmotnost 103 g/mol, hustota 1,2 g/ml). Vypočítejte pH tohoto roztoku slabé kyseliny HA, jestliže hodnota její disociační konstanty je $1,84 \cdot 10^{-4}$ pro standardní stav 1 mol/ dm^3 . Teplota systému je 298,15 K. Kolik procent kyseliny disociovalo? Předpokládejte ideální chování. Ověřte, zda je možné pracovat s předpokladem, že koncentrace vodíkových iontů je o hodně vyšší než koncentrace OH^- iontů a neuvažovat iontový součin vody či nikoliv. Hodnoty aktivitních koeficientů pokládejte za jednotkové.

[pH=2,86; 11,8% zdisociovalo; iontový součin vody není třeba uvažovat]

3. Jaká musí být analytická celková koncentrace jednosytné kyseliny HA, aby vzniklý roztok měl pH 6,5 ? Hodnota disociační konstanty je $5,74 \cdot 10^{-11}$ pro standardní stav 1 mol/ dm^3 . Kolik procent kyseliny disociovalo? Teplota je 298,15 K. Výpočet proveďte jednak za předpokladu, že lze neuvažovat iontový součin vody, jednak přesně. Okomentujte rozdíl. Hodnoty aktivitních koeficientů pokládejte za jednotkové.

[$c = 1,568 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ přesným výpočtem, $c = 1,743 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ zjednodušeným výpočtem (předpoklady jako u př. 1), tzn. o 11,1 % vyšší hodnota u méně přesného výpočtu v porovnání se správnou hodnotou; zdisociovalo 0,018 % - oběma způsoby]

4. Jaká musí být analytická celková koncentrace jednosytné kyseliny HA, aby vzniklý roztok měl pH 6,5 ? Hodnota disociační konstanty je $5,74 \cdot 10^{-5}$ pro standardní stav 1 mol/ dm^3 . Kolik procent kyseliny disociovalo? Teplota je 298,15 K. Výpočet proveďte jednak za předpokladu, že lze neuvažovat iontový součin vody, jednak přesně. Okomentujte rozdíl. Hodnoty aktivitních koeficientů pokládejte za jednotkové.

[$c = 2,862 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ přesným výpočtem, $c = 3,18 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ zjednodušeným výpočtem (předpoklady jako u př. 1), tzn. o 11,1 % vyšší hodnota; 99,45% zdisociovalo – stejné oběma způsoby]

5. Jaké je pH vody při 0°C a při 100°C ? Hodnoty iontového součinu vody jsou $0,114 \times 10^{-14}$ při 0°C resp. $51,3 \cdot 10^{-14}$ při 100°C

[7,47 resp. 6,14]

6. Roztok, který obsahuje $0,001 \text{ mol/dm}^3$ kyseliny octové a $0,001 \text{ mol/dm}^3$ další jednosytné kyseliny, má $\text{pH} = 3,77$. Určete disociační konstantu druhé kyseliny. Předpokládejte ideální roztok a standardní stav elektrolytu $c^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$. Disociační konstanta kyseliny octové je $1,75 \cdot 10^{-5}$.
[$K_{\text{HA}} = 1,405 \cdot 10^{-5}$]
7. Jaké je pH vodného roztoku amoniaku při 25°C ? Analytická celková koncentrace rozpuštěného amoniaku je $0,002 \text{ mol/dm}^3$. Hodnota rovnovážné konstanty hydrolýzy amoniaku je $1,8 \cdot 10^{-5}$ pro standardní stav 1 mol/dm^3 . Hodnota disociační konstanty pro konjugovanou kyselinu (tedy NH_4^+) je $5,56 \cdot 10^{-10}$. Hodnoty aktivitních koeficientů pokládejte za jednotkové. Hodnota iontového součinu vody je při dané teplotě 10^{-14} . Kolik procent amoniaku je hydrolyzováno?
[10,26; 9,1 %]
8. Jaké je pH vodného roztoku piperidinu při 25°C ? Analytická celková koncentrace rozpuštěného piperidinu je $0,001 \text{ mol/dm}^3$. Hodnota disociační konstanty pro konjugovanou kyselinu (tedy $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2^+$) je $7,52 \cdot 10^{-12}$ pro standardní stav 1 mol/dm^3 . Hodnoty aktivitních koeficientů pokládejte za jednotkové. Hodnota iontového součinu vody je při dané teplotě 10^{-14} .
[10,82]
9. Kolik mililitrů piperidinu musíte při 25°C přidat do 2 l vody, aby vznikl roztok s $\text{pH} 11,5$? Hodnota rovnovážné konstanty hydrolýzy piperidinu je $1,33 \cdot 10^{-3}$ pro standardní stav 1 mol/dm^3 . Hodnota disociační konstanty pro konjugovanou kyselinu (tedy $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2^+$) je $7,52 \cdot 10^{-12}$ pro standardní stav 1 mol/dm^3 . Hodnoty aktivitních koeficientů pokládejte za jednotkové. Hodnota iontového součinu vody je při dané teplotě 10^{-14} . Hustota kapalného piperidinu je při dané teplotě $0,862 \text{ g/ml}$ a sumární vzorec $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$. Předpokládejte, že přidáním piperidinu se celkový objem roztoku nezmění. Kolik procent piperidinu je hydrolyzováno?
[$c=0,01068 \text{ mol/dm}^3$; $V=2,1 \text{ ml}$; 29,6 %]
10. Jaká bude celková analytická koncentrace amoniaku ve vodném roztoku při 25°C , pokud bude $\text{pH} 10$? Hodnota disociační konstanty pro konjugovanou kyselinu (tedy NH_4^+) je $5,56 \cdot 10^{-10}$ pro standardní stav 1 mol/dm^3 . Hodnoty aktivitních koeficientů pokládejte za jednotkové. Hodnota iontového součinu vody je při dané teplotě 10^{-14} . Kolik procent amoniaku je hydrolyzováno?
[$c=6,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; 15,25 %]
11. Jaké je pH vodného roztoku hydroxidu sodného s analytickou koncentrací $0,005 \text{ mol/dm}^3$ při 25°C ? Hodnoty aktivitních koeficientů pokládejte za jednotkové. Hodnota iontového součinu vody je při dané teplotě 10^{-14} . Kolik procent hydroxidu je disociováno? Předpokládá se ideální chování.
[11,7; 100% - silná zásada]
12. Jaké je pH vodného roztoku kyseliny sírové s analytickou koncentrací $0,0005 \text{ mol/dm}^3$ při 25°C ? Hodnoty aktivitních koeficientů pokládejte za jednotkové. Hodnota iontového součinu vody je při dané teplotě 10^{-14} . Kolik procent kyseliny je disociováno? Výpočet proveďte a) za předpokladu, že všechna kyselina disociuje do druhého stupně, b) disociace v 1 stupni je kompletní a hodnota disociační konstanty pro druhý stupeň je $1,2 \cdot 10^{-2}$. Předpokládá se ideální chování.
[a) $\text{pH}=3$; 100% - silná kyselina; b) $\text{pH}=3,26$; 92,6% disociuje do druhého stupně]

13. Kolik molů a kolik gramů stoprocentní kyseliny dusičné je potřeba přidat do 5 m³ vody, aby pH vodného roztoku při 25°C byl 3,5? Hodnoty aktivitních koeficientů pokládejte za jednotkové. Hodnota iontového součinu vody je při dané teplotě 10⁻¹⁴. Kolik procent kyseliny je disociováno?
[1,58 mol; 99,6 g; 100% - silná kyselina]
14. Při měření pH roztoku methylaminu ve vodě při teplotě 30,1°C bylo zjištěno, že roztok o koncentraci 0,002 mol dm⁻³ má pH hodnotu 10,87. Vypočítejte konstantu kyselosti iontu CH₃NH₃⁺ a rovnovážnou konstantu hydrolýzy methylaminu (pro standardní stav nekonečné zředění, c_{st} = 1 mol dm⁻³). Iontový součin vody při teplotě 30,1°C má hodnotu 1,484.10⁻¹⁴. Aktivitní koeficienty považujte za jednotkové.
[K_{BH⁺} = 1,103.10⁻¹¹ (pokud by se počítalo s iontovým součinem 1.10⁻¹⁴, vyšla by chybná hodnota 2,29.10⁻¹¹), K_{dis} = 1,345.10⁻³]
15. Jaké je pH vodného roztoku NaOH, který byl při teplotě 17°C připraven (a) zředěním 1 cm³ roztoku NaOH o koncentraci 1.10⁻⁴ mol dm⁻³ na objem 10 dm³ (b) zředěním 1 cm³ roztoku NaOH o koncentraci 0,1 mol dm⁻³ na objem 10 dm³? Je možno v obou případech zanedbat protolýzu vody? Při teplotě 17°C má iontový součin vody hodnotu 5,83.10⁻¹⁵ (standardní stav nekonečné zředění, c_{st} = 1 mol dm⁻³). Předpokládejte, že aktivitní koeficienty jsou rovny jedné. Jaké je pH neutrální čisté vody při dané teplotě?
[pH čisté vody za dané teploty je 7,117; (a) pH = 7,146; (b) pH = 9,234; autoprotolýzu vody je možno zanedbat u roztoku (b). Při neuvažování autoprotolýzy vody a tedy za předpokladu, že koncentrace OH⁻ iontů je rovna koncentraci Na⁺ iontů by v případě (a) vyšlo nesmyslně kyselé pH = 6,234]
16. Rozpuštěním 0,096 mol octanu sodného v 800 cm³ roztoku kyseliny octové o koncentraci 0,1 mol dm⁻³ byl připraven pufr. Disociační konstanta kyseliny octové pro standardní stav nekonečné zředění, c_{st} = mol.dm⁻³, má hodnotu 1,78 . 10⁻⁵.
(a) Jaké je pH tohoto pufru?
(b) Jak se změní pH přidáním 2 cm³ HCl o koncentraci 4 mol dm⁻³ (objemovou změnu zanedbejte)?
(c) Jaká bude změna v pH, jestliže v uvedeném pufru rozpustíme 8 mmol NaOH?
(d) Jaké je pH roztoku kyseliny octové o koncentraci 0,1 mol dm⁻³? Na jakou hodnotu by se dostalo pH, jestliže do 0,8 l tohoto roztoku by se přidalo 2 cm³ HCl o koncentraci 4 mol dm⁻³ (objemovou změnu zanedbejte)?
Aktivitní koeficienty pokládejte za jednotkové. Koncentraci H⁺ iontů vzhledem ke koncentraci soli resp. kyseliny lze zanedbat (v součtech či rozdílech, ne při násobení !!!!).
[(a) pH = 4,83; (b) pH = 4,75; (c) pH = 4,91; (d) pH = 2,88; po přidavku HCl pH=1,99]
17. Jaké je pH vodného roztoku amoniaku při 25°C? Analytická celková koncentrace rozpuštěného amoniaku je 0,2 mol/dm³. Hodnota rovnovážné konstanty hydrolýzy amoniaku je 1,8.10⁻⁵ pro standardní stav 1 mol/dm³. Hodnota disociační konstanty pro konjugovanou kyselinu (tedy NH₄⁺) je 5,56.10⁻¹⁰. Hodnota iontového součinu vody je při dané teplotě 10⁻¹⁴. Z uvedeného roztoku amoniaku byl vytvořen pufr tím, že do jednoho litru roztoku bylo přidáno 10 g chloridu amonného.
(a) Jaké je pH původního roztoku amoniaku?
(b) Jaké je pH vzniklého pufru?
(c) Jak se změní pH přidáním 5 cm³ HCl o koncentraci 4 mol dm⁻³ (objemovou změnu zanedbejte)?
(d) Jaká bude změna v pH, jestliže v uvedeném pufru rozpustíme 10 mmol NaOH?
Aktivitní koeficienty pokládejte za jednotkové. Koncentraci OH⁻ iontů vzhledem ke koncentraci soli resp. kyseliny lze zanedbat (v součtech či rozdílech, ne při násobení !!!!).
[(a) pH = 11,28; (b) pH = 9,285; (c) pH = 9,19; (d) pH = 9,33]
18. Vypočítejte pH roztoku octanu sodného o koncentraci 0,1 mol/dm³ při teplotě 298,15 K. Hodnota iontového součinu vody je 10⁻¹⁴, hodnota disociační konstanty kyseliny octové je 1,78.10⁻⁵ pro stejný standardní stav 1 mol/dm³ a stejnou teplotu. Aktivitní koeficienty pokládejte za jednotkové.
[pH = 8,87]
19. Jaká musí být analytická celková molární koncentrace roztoku octanu dvojmocného kovu M, aby pH roztoku bylo při teplotě 298,15 K rovno 9,00? Hodnota iontového součinu vody je 10⁻¹⁴, hodnota disociační konstanty kyseliny octové je 1,78.10⁻⁵ pro stejný standardní stav 1 mol/dm³ a stejnou teplotu. Aktivitní koeficienty pokládejte za jednotkové. Hydroxid M(OH)₂ považujte pro výpočet za silnou zásadu.
[c=0,089 mol/dm³]

20. Vypočítejte pH roztoku chloridu amonného o koncentraci 1 mol/dm^3 při teplotě $298,15 \text{ K}$. Hodnota iontového součinu vody je 10^{-14} , hodnota rovnovážné konstanty hydrolýzy amoniaku je $1,8 \cdot 10^{-5}$ pro stejný standardní stav 1 mol/dm^3 a stejnou teplotu. Hodnota disociační konstanty pro konjugovanou kyselinu (tedy NH_4^+) je $5,56 \cdot 10^{-10}$. Aktivitní koeficienty pokládejte za jednotkové.

[pH=4,63]

21. Jaká musí být analytická celková molární koncentrace roztoku síranu amonného, aby pH roztoku bylo při teplotě $298,15 \text{ K}$ rovno $4,50$? Hodnota iontového součinu vody je 10^{-14} , hodnota rovnovážné konstanty hydrolýzy amoniaku je $1,8 \cdot 10^{-5}$ pro stejný standardní stav 1 mol/dm^3 a stejnou teplotu. Hodnota disociační konstanty pro konjugovanou kyselinu (tedy NH_4^+) je $5,56 \cdot 10^{-10}$. Aktivitní koeficienty pokládejte za jednotkové.

[c= $1,8 \text{ mol/dm}^3$; v reálné situaci by bylo třeba ověřit, zda lze takový roztok připravit]

22. Při teplotě 20°C vypočítejte střední aktivitní koeficient a střední aktivitu $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$ (málo rozpustná sůl) v nasyceném vodném roztoku, jehož molalita při této teplotě je $1,04 \cdot 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$. Konstanta limitního Debyeova-Hückelova zákona A při této teplotě má hodnotu $1,167 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$. Standardní stav: $\underline{m}^{\text{st}} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$. Jaká je hodnota součinu rozpustnosti?

[$\gamma_{\pm} = 0,9727$, $a_{\pm} = 2,5805 \cdot 10^{-6}$ ($I = 1,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$); $K_s = 1,144 \cdot 10^{-28}$]

23. Sraženina jodičnanu olovnatého má být při teplotě 25°C promývána:

- (a) čistou vodou, nebo
- (b) roztokem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, nebo
- (c) roztokem KIO_3 o koncentraci $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$.

Za předpokladu, že všechny roztoky jsou ideální, vypočítejte rozpustnost $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ pro všechny tyto případy a zvolte promývací roztok tak, aby ztráty sraženiny byly co nejmenší. Součin rozpustnosti jodičnanu olovnatého je $2,6 \times 10^{-13}$ ($c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$). Ionový součin vody neuvažujte – pokud to lze, tak nakonec rozhodněte, zda je tento předpoklad opodstatněný. Hydrolýzu rovněž neuvažujte. Tam kde to je opodstatněné, zanedbávejte hodnotu rozpustnosti $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ vůči koncentraci přidané soli.

[(a) $4,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; (b) $1,14 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$; (c) $1,04 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$; nejvýhodnější je promývání roztokem KIO_3 . Koncentraci H^+ a OH^- iontů lze vzhledem ke koncentraci ostatních iontů zanedbat]

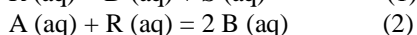
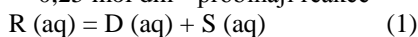
24. Sraženina jodičnanu olovnatého má být při teplotě 25°C promývána:

- (a) čistou vodou, nebo
- (b) roztokem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, nebo
- (c) roztokem KIO_3 o koncentraci $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$.

Za předpokladu platnosti Debye-Hückelova zákona, vypočítejte rozpustnost $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ pro všechny tyto případy a zvolte promývací roztok tak, aby ztráty sraženiny byly co nejmenší. Součin rozpustnosti jodičnanu olovnatého je $2,6 \times 10^{-13}$ ($c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$). Konstanta v Debye-Hückelově vztahu pro přirozený logaritmus je $1,1762 \text{ dm}^{1,5} \cdot \text{mol}^{-0,5}$. Neuvažujte iontový součin vody. Tam kde to je opodstatněné, zanedbávejte hodnotu rozpustnosti $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ vůči koncentraci přidané soli.

[(a) $4,13 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; (b) $4,47 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$; (c) $1,26 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$; nejvýhodnější je promývání roztokem KIO_3 .]

25. V roztoku, který na počátku obsahuje látku A v koncentraci $c_{A0} = 0,07 \text{ mol dm}^{-3}$ a látku R v koncentraci $c_{R0} = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ probíhají reakce



Rovnovážná směs látek A, R, B, D a S obsahovala 20 mol. % D a 22 mol. % B (procenta se týkají pouze látek vystupujících v uvedených rovnicích, rozpouštědlo se neuvažuje). Vypočítejte rovnovážné konstanty obou reakcí pro standardní stav nekonečné zředění, $c_{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Aktivitní koeficienty mohou být považovány za jednotkové. Kolik je stupeň přeměny látek A a R?

[$K_1 = 0,0508$; $K_2 = 2,364$; $\alpha = 0,496$ u látky R a $0,6286$ u látky A]

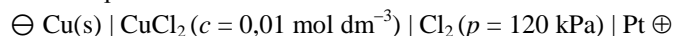
26. Dvojsytná kyselina disociuje ve vodném roztoku do dvou stupňů. Hodnota iontového součinu vody za dané teploty je $5 \cdot 10^{-15}$. Analytická koncentrace kyseliny je $0,05 \text{ mol/dm}^3$, v rovnováze je přítomno $0,025 \text{ mol/dm}^3$ aniontu HA^- a $0,010 \text{ mol/dm}^3$ aniontu A^{2-} . Určete pH a hodnoty disociačních konstant pro oba stupně. Roztok se chová ideálně.

[$K_1 = 0,075$; $K_2 = 0,018$; pH=1,35]

8. cvičení

Elektrochemické články

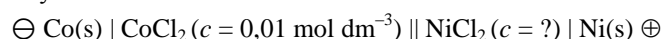
1. Vypočítejte elektromotorické napětí článku



při teplotě 25°C. Standardní redukční potenciály jsou 0,337 V pro měďnatou elektrodu a 1,36 V pro chlorovou elektrodu. Aktivitní koeficienty pokládejte za jednotkové. Standardní stav pro $\text{Cl}_2(\text{g})$: ideální plyn při teplotě soustavy a $p^\circ = 101,3 \text{ kPa}$. Předpokládejte ideální stavové chování chloru za daných podmínek.

[1,185 V]

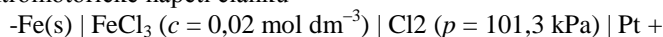
2. Vypočítejte, jaká musí být koncentrace nikelnaté soli v článku



aby se jeho polarita obrátila? Teplota článku je 25°C. Předpokládejte ideální roztok (jednotkové aktivitní koeficienty). Hodnoty standardních redukčních potenciálů jsou -0,227 V pro kobaltnatou elektrodu a -0,250 V pro nikelnatou elektrodu.

[1,22.10⁻³ mol/dm³]

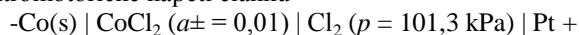
3. Elektromotorické napětí článku



má při teplotě 25°C hodnotu 1,5018 V. Má-li standardní redukční potenciál chlorové elektrody hodnotu 1,36 V, vypočítejte standardní redukční potenciál elektrody Fe^{3+}/Fe . Předpokládejte, že za daných podmínek se chlor chová jako ideální plyn a aktivity složek v roztoku je možno nahradit koncentracemi. Standardní stav pro chlor je ideální plyn při teplotě soustavy a $p^\circ = 101,3 \text{ kPa}$.

[$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = -0,036 \text{ V}$]

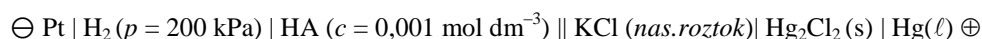
4. Stanovte elektromotorické napětí článku



při teplotě 25°C. Předpokládejte, že chlor se chová jako ideální plyn (standardní stavu: ideální plyn při teplotě soustavy a $p^\circ = 101,3 \text{ kPa}$). Standardní redukční potenciály jsou -0,277 V pro kobaltnatou elektrodu a 1,36 V pro chlorovou elektrodu.

[1,814 V]

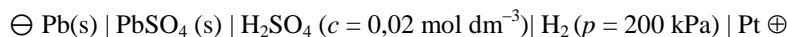
5. Jaká je hodnota disociační konstanty jednosytné slabé kyseliny HA (pro standardní stav $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), jestliže rovnovážné napětí článku



je 0,4333 V při teplotě 25°C. Aktivitní koeficienty považujte za rovny jedné. Potenciál nasycené kalomelové elektrody je 0,2438 V. Vodík se za daných podmínek chová jako ideální plyn. Standardní stav pro vodík je ideální plyn při teplotě soustavy a $p^\circ = 101,3 \text{ kPa}$.

[$K = 6,42 \cdot 10^{-3}$]

6. Vypočítejte hodnotu středního aktivitního koeficientu v roztoku kyseliny sírové o koncentraci 0,02 mol/l, jestliže hodnota elektromotorického napětí článku je 0,1951 V



při teplotě 25°C. Vodík se při uvedených podmínkách chová jako ideální plyn (standardní stav $p^\circ = 101,3 \text{ kPa}$). Standardní redukční potenciál sírano-olovnaté elektrody je -0,359 V.

[0,562]

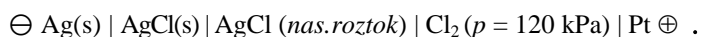
7. Do zředěného roztoku kyseliny chlorovodíkové ve vodě byla ponořena vodíková elektroda (sycená pod tlakem vodíku 125 kPa; standardní stav $p^\circ = 101,3 \text{ kPa}$) a roztok byl spojen solným můstkem s nasycenou kalomelovou elektrodou (katoda, její potenciál je 0,2503 V). Elektromotorické napětí takto vzniklého článku bylo při teplotě 15°C rovno 0,39 V. Určete pH roztoku kyseliny chlorovodíkové.

[pH = 2,4]

8. S použitím údajů v tabulkách standardních elektrodových potenciálů vypočítejte součin rozpustnosti AgSCN při teplotě 25°C. Hodnota standardního redukčního potenciálu AgSCN/Ag/SCN– elektrody je +0,095 V a stříbrné elektrody 0,799 V.

[$K_{\text{AgSCN}} = 1,257 \cdot 10^{-12}$]

9. Pro stanovení součinu rozpustnosti chloridu stříbrného ve vodě byl sestaven článek



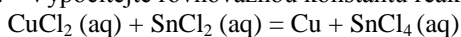
Při teplotě 22°C mělo elektromotorické napětí tohoto článku hodnotu 1,14 V. Určete součin rozpustnosti AgCl víte-li, že standardní redukční potenciál stříbrné elektrody má při uvedené teplotě hodnotu +0,795 V, standardní redukční potenciál chlorové elektrody je +1,358 V. Předpokládejte ideální chování chloru (standardní stav ideální plyn při teplotě soustavy a $p^\circ = 101,3 \text{ kPa}$). Návod: Určete standardní redukční potenciál chlorido stříbrné elektrody a pak postupujte jako v předchozím příkladě 8.

[$K_{\text{AgCl}} = 1,527 \cdot 10^{-10}$]

10. Jestliže do roztoku modré skalice ponoříme železné hřebíky, vylučuje se na nich kovová měď. Z tabelovaných hodnot vypočítejte rovnovážnou konstantu této reakce při teplotě 25°C. Standardní redukční potenciál měďnaté elektrody Cu^{2+}/Cu je 0,337V a železnaté elektrody Fe^{2+}/Fe -0,441V.

[$K = 2,01 \cdot 10^{26}$]

11. Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce



při teplotě 25°C. Předpokládejte, že látky jsou rozpuštěny a disociovány. Standardní redukční potenciál elektrody $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ je 0,150V a měďnaté elektrody Cu^{2+}/Cu je 0,337V.

[$K = 2,1 \cdot 10^6$]

12. Roztok nikelnatých solí, určený pro galvanické poniklování kovových předmětů, je znečištěn příměsí chloridu kobaltnatého v koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Pod jakou hodnotu nesmí klesnout koncentrace nikelnatých iontů v roztoku, aby poniklování, prováděné při teplotě 25°C, bylo dokonalé? Předpokládejte, že se roztok solí chová ideálně. Standardní redukční potenciál elektrody Ni^{2+}/Ni je -0,250V a kobaltnaté elektrody Co^{2+}/Co je -0,277V.

[$c_{\text{NiCl}_2} = 0,01222 \text{ mol dm}^{-3}$]

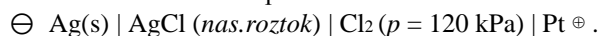
13. Standardní elektromotorické napětí článku



je lineární funkcí teploty. Při teplotě 25°C má hodnotu 0,1928 V a při teplotě 40°C hodnotu 0,1956 V. Vypočítejte slučovací entalpii Hg_2I_2 při teplotě 25°C. Slučovací entalpie AgI při této teplotě je $-62,38 \text{ kJ mol}^{-1}$.

[$\Delta H_{\text{sl}}^\circ (\text{Hg}_2\text{I}_2) = -98,3 \text{ kJ mol}^{-1}$]

14. Pro stanovení součinu rozpustnosti chloridu stříbrného ve vodě byl sestaven článek



Při teplotě 22°C mělo elektromotorické napětí tohoto článku hodnotu 1,14 V. Určete součin rozpustnosti AgCl víte-li, že standardní redukční potenciál stříbrné elektrody má při uvedené teplotě hodnotu +0,795 V, standardní redukční potenciál chlorové elektrody je +1,358 V. Předpokládejte ideální chování chloru (standardní stav ideální plyn při teplotě soustavy a $p^\circ = 101,3 \text{ kPa}$). Pozn.: předpokládejte, že roztok AgCl je "téměř" nasycený, to znamená, že na stříbrné elektrodě probíhá oxidace stříbrných iontů na kovové stříbro, ale z hlediska výpočtu lze s dostatečnou přesností předpokládat, že roztok je nasycený. Výsledek a postup porovnejte s řešením u příkladu 17.

[$K_{\text{AgCl}} = 1,527 \cdot 10^{-10}$]

9. cvičení

Boltzmannova pravděpodobnost

vyuka_cviceni_2prt_fkch-xx=1(1).pdf - Adobe Reader

Soubor Úpravy Zobrazení Okna Nápověda

Otevřít 190% Nástroje Vyplnit a podepsat Poznámka

<http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/kolafa/N403016.html> fkch-xx=1/1

$e = 1.6021765 \times 10^{-19} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
 $h = 6.626069 \times 10^{-34} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$
 $c = 299792458 = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
 $m_e = 9.1093821 \times 10^{-31} = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
 $N_A = 6.0221418 \times 10^{23} = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 $k = 1.3806488 \times 10^{-23} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
 $R = 8.3144621 = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

1. Boltzmannova pravděpodobnost

Molekula má třikrát degenerovaný vzbuzeňavý stav ležící

$DE = 0.12 = 0.12 \text{ eV}$ nad nedegenerovaným základním stavem. Kolik % molekul je za teploty $T = 500 = 500 \text{ K}$ ve vzbuzeňavém stavu? % 9.21

$DE = DE \cdot e = 1.923 \times 10^{-20} \text{ J}$
 $Q = 1 + 3 \cdot \exp(-DE/k/T) = 1.185$
 $p = 3 \cdot \exp(-DE/k/T) / Q \cdot 100 = 15.62 \%$

$DE = DE \cdot e = 1.923 \times 10^{-20} \text{ J}$
 $Q = 1 + 3 \cdot \exp(-DE/k/T) = 1.185$
 $p = 3 \cdot \exp(-DE/k/T) / Q \cdot 100 = 15.62 \%$

2. Boltzmannova pravděpodobnost

Za jisté koncentrace ligandu G je obsazeno 5 % vazebných míst A a 10 % vazebných míst B. Jaký je rozdíl energií (přesněji Gibbsových energií) vazby ligandu na oba receptory? Teplota je $T = 300 = 300 \text{ K}$.

a) Uvažujte Boltzmannovu pravděpodobnost
 b) Uvažujte rovnováhy $G + A \rightarrow GA$ a $G + B \rightarrow GB$, vypočítejte podíl rovnovážných konstant těchto reakcí a z nich rozdíl Gibbsových energií.
 c) Proč se oba výsledky liší?

$-R \cdot T \cdot \ln(10/5) = \text{inverzí vztahu pro boltzmannův faktor} = -1729 \text{ J mol}^{-1}$
 $KGA = 0.05 / 0.95 \text{ ! } G + A \rightarrow GA = 0.05263$
 $KGB = 0.1 / 0.9 \text{ ! } G + B \rightarrow GB = 0.1111$
 $DG = -R \cdot T \cdot \ln(KGB/KGA) = -1864 \text{ J mol}^{-1}$

3. Entropie

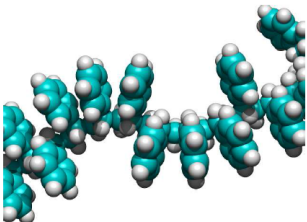
Předpokládejte, že v budoucnu nám vývoj nanotechnologií umožní skladovat informaci pomocí konformací ataktického polystyrenu

$DG = -R \cdot T \cdot \ln(K_{GB}/K_{GA}) = -1864 \text{ J mol}^{-1}$

3. Entropie

Předpokládejte, že v budoucnu nám vývoj nanotechnologií umožní skladovat informaci pomocí konformací ataktického polystyrenu.

- Jaká hmotnost polystyrenu je ideálně potřeba k zápisu 1 PB (peta = $1 \cdot 10^{15}$)?
- Jaká je informační entropie (na jeden článek řetězce, v molárních jednotkách)?
- Jaká energie je minimálně potřeba k zápisu 1 PB za teploty 300 K? (Chemickou energii syntézy řetězce neuvažujte.)
- Jakou minimální energii bychom potřebovali, kdybychom informaci zapisovali pomocí kopolymeru polystyrenu (80 mol. %) a akrylonitrilu (20 mol. %)?



(v) T. J. 8.8-10¹⁵ bitů (p) 1.7

$N = 8e15$! počet bitů = $8e+15$

$N \cdot M(C_2H_3C_6H_5)/N_A$! a) hmotnost N článků = $1.384e-06 \text{ g}$

$S_b = R \cdot \ln 2$! b) entropie/mol článků = $5.763 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$W = N \cdot k \cdot \ln 2 \cdot 300$! c) $\Delta G = W = 2.297e-05 \text{ J}$

W ! d) stejnou, protože informační entropie je stejná = $2.297e-05 \text{ J}$

9-10. cvičení

Transportní vlastnosti

a) Vodivost

Trocha teorie:

anoda – elektroda, kde probíhá oxidace (- v galv. článku, + v elektrolyzátoru); katoda – elektroda, kde probíhá redukce (+ v galv. článku, - v elektrolyzátoru)

schéma galvanického článku anoda – levá elektroda, katoda – pravá elektroda

Faradayův zákon: $n = \frac{Q}{zF} = \frac{I\tau}{zF}$;

Odpor, vodivost roztoků elektrolytů: $\rho = \frac{1}{\kappa}$; $\kappa = \frac{k}{R}$; $\lambda = \frac{\kappa}{c}$; $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}$ (pro nízké c);

Kohlrauschův zákon: $\lambda^\infty = \nu_+ \lambda_{+}^\infty + \nu_- \lambda_{-}^\infty = z_+ \nu_+ \lambda_{+,e}^\infty + z_- \nu_- \lambda_{-,e}^\infty$

1. Určete molární vodivosti roztoků pěti anorganických sloučenin o koncentraci $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, jejichž konduktivita byla zjišťována měřením odporu vodivostní nádoby, naplněné měřeným roztokem s těmito výsledky:

KCl	470 Ω	HCl	160 Ω	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	120 Ω
CuSO_4	346 Ω	CaCl_2	304 Ω	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	83 Ω

Nádobka byla kalibrována pomocí $0,02 \text{ molárního}$ roztoku KCl, ($\kappa = 0,2765 \text{ S m}^{-1}$). Měrnou vodivost vody zanedbejte.

$[\lambda(\text{CuSO}_4) = 0,01878, \lambda(\text{CaCl}_2) = 0,02137, \lambda(\text{HCl}) = 0,04061, \lambda(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6) = 0,05415, \lambda(\text{La}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,07829 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}]$

2. Odpor vodivostní nádoby, naplněné roztokem chloridu draselného o molalitě $0,02 \text{ mol kg}^{-1}$ je 230Ω . Konduktivita tohoto roztoku je $0,2765 \text{ S m}^{-1}$. Jaký odpor naměříte, naplníte-li tuto nádobku nasyceným roztokem síranu strontnatého? Konduktivitu vody zanedbejte. Předpokládejte, že střední aktivitní koeficient je roven jedné. Součin rozpustnosti síranu strontnatého je $2,8 \cdot 10^{-7}$ ($c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) Limitní molární vodivost strontnatého kationtu je $0,0119 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ a síranového aniontu $0,01596 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$.

$[4314 \Omega]$

3. Odpor vodivostní nádoby, naplněné roztokem chloridu draselného o molalitě $0,02 \text{ mol kg}^{-1}$ je 230Ω . Konduktivita tohoto roztoku je $0,2765 \text{ S m}^{-1}$. Jaký odpor naměříte, naplníte-li tuto nádobku nasyceným roztokem síranu strontnatého? Konduktivita použité vody je $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$. Předpokládejte, že střední aktivitní koeficient je roven jedné. Součin rozpustnosti síranu strontnatého je $2,8 \cdot 10^{-7}$ ($c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) Limitní molární vodivost strontnatého kationtu je $0,0119 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ a síranového aniontu $0,01596 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$.

$[4270 \Omega]$

4. Nasycený roztok jodidu olovnatého má při teplotě 25°C konduktivitu $3,82 \cdot 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$, konduktivita použité vody je $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$. Limitní molární vodivosti mají hodnoty

$$\lambda^\infty(\text{Pb}^{2+}) = 0,0139 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}, \lambda^\infty(\text{I}^-) = 0,00769 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}.$$

Vypočítejte součin rozpustnosti ($c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) za předpokladu, (a) že střední aktivitní koeficient je roven jedné, (b) střední aktivitní koeficient lze určit z limitního Debye-Hückelova zákona, (c) střední aktivitní

koeficient lze určit z Debye-Hückelova zákon ve tvaru $\ln \gamma_{\pm} = -A z_A z_K \frac{\sqrt{I}}{1 + a \sqrt{I}} + b z_A z_K I$ s hodnotami $a = 1$ a

$b = 0$. Konstanta v Debye-Hückelově vztahu pro přirozený logaritmus je $1,1762 \text{ dm}^{1,5} \text{ mol}^{-0,5}$. Iontový součin vody zanedbejte.

$[8,76 \cdot 10^{-9}; 5,64 \cdot 10^{-9}]$

5. Vodný roztok kyseliny benzoové o koncentraci $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ měl konduktivitu $3,302 \cdot 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$. Konduktivita použité vody byla $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$. Za předpokladu, že aktivitní koeficient nedisociované kyseliny je možno pokládat

za jednotkový a že pro střední aktivitní koeficient iontů lze použít Debyeovův-Hückelův limitní vztah ($A = 1,1762 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}$), vypočítejte rovnovážnou konstantu disociace kyseliny benzoové. Limitní molární vodivosti iontů ($\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$) jsou: $\lambda^\infty(\text{H}^+) = 0,03497$, $\lambda^\infty(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 0,00323$.

$$[K = 7,56 \times 10^{-5} (\alpha = 0,08602 ; \gamma_{\pm} = 0,96609)]$$

6. V 1 dm^3 vody o konduktivitě $5,32 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ bylo za teploty 25°C a tlaku 101 kPa rozpuštěno 200 cm^3 amoniaku. Za uvedených podmínek je možno předpokládat ideální chování plynného amoniaku. Vzniklý roztok měl konduktivitu $1,079 \cdot 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$. Vypočítejte disociační konstantu amoniaku (aktivitní koeficienty považujte za jednotkové). Limitní molární vodivosti iontů ($\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$) jsou: $\lambda^\infty(\text{NH}_4^+) = 0,00737$, $\lambda^\infty(\text{OH}^-) = 0,01976$. Iontový součin vody má hodnotu 10^{-14} . Použijte obě vyjádření K - pro disociaci NH_3 i pro reakci konjugované kyseliny.

$$[K = 1,84 \cdot 10^{-5}; 5,44 \cdot 10^{-10}]$$

7. Nasycený vodný roztok málo rozpustného síranu trojmocného kovu $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ má v použité vodivostní nádobce odpor 10000Ω . Měrná vodivost použité vody je $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$. Vodivostní nádoba byla kalibrována roztokem KCl o koncentraci $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Známa měrná vodivost kalibračního roztoku KCl je $0,1402 \text{ S m}^{-1}$ (tato hodnota v sobě nezahrnuje vodivost vody) a byl v něm naměřen odpor 420Ω . Limitní molární vodivosti iontů jsou ($\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$): $\lambda^\infty(\text{M}^{+3}) = 0,00498$, $\lambda^\infty(1/3\text{M}^{+3}) = 0,00166$, $\lambda^\infty(\text{SO}_4^{-2}) = 0,01596$, $\lambda^\infty(1/2\text{SO}_4^{-2}) = 0,00798$. Za předpokladu, že aktivitní koeficienty jsou jednotkové, vypočítejte součin rozpustnosti ($c^{\text{st}} = 1 \text{ mol/dm}^3$). Kolik by vyšel iontový součin, pokud by se neuvažovala konduktivita vody?

$$[K = 1,035 \cdot 10^{-18}; 1,188 \cdot 10^{-18}]$$

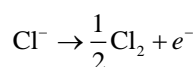
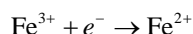
8. Molární vodivost roztoku NH_4Cl o koncentraci $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ má při teplotě 25°C hodnotu $0,0129 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$. Převodové číslo kationtu v tomto roztoku je $0,4907$. Vypočítejte absolutní rychlost chloridového iontu pro případ, že vzdálenost elektrod ve vodivostní nádobce je $5,5 \text{ cm}$ a napětí mezi elektrodami činí 7 V . Je možno předpokládat platnost zákona o nezávislém putování iontů.

$$[v_A = 8,67 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}]$$

9. Limitní molární vodivost kyseliny máselné má při teplotě 25°C hodnotu $3,823 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$, limitní molární vodivost vodíkového kationtu je $0,03497 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$. Za předpokladu, že střední aktivitní koeficient je roven jedné, vypočítejte limitní molární vodivost aniontu $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$ a převodová čísla iontů při nekonečném zředění.

$$[\lambda^\infty(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-) = 0,00326 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}, t_K = 0,9147, t_A = 0,0853]$$

10. Roztok FeCl_3 o molalitě $4,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ byl elektrolyzován v Hittorfově přístroji. Po elektrolýze měla molalita FeCl_3 roztoku v katodové části přístroje hodnotu $3,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ a molalita vzniklého FeCl_2 byla $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$. Vypočítejte převodová čísla Fe^{3+} a Cl^- iontů. Na katodě a anodě probíhají následující děje:



$$[t_K = 0,456; t_A = 0,544]$$

b) Difúze**Difuze**

$$J_i = \frac{dn_i}{A d\tau} = u_i c_i$$

$$1. \text{Fickův zákon: } J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial y}; \quad 2. \text{Fickův zákon: } \frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2};$$

$$u_{i,\text{dif}} = -\frac{k_B T}{f_i c_i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial y} \right)_{T,p}; \quad \text{Einsteinova rovnice: } D_i = \frac{k_B T}{f_i}; \quad \text{Einsteinova- Stokesova rovnice } D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i}$$

$$c_i(y, \tau) = \frac{n_0}{A(\pi D_i \tau)^{1/2}} \exp\left(-\frac{y^2}{4D_i \tau}\right) \quad (\text{je to rovnice pro konkrétní uspořádání systému !})$$

1. Jakou hodnotu má difuzní koeficient kulovitých částic bílkoviny o molární hmotnosti 68 kg.mol⁻¹ při teplotě 302 K a tlaku 99,3 kPa v rozpouštědle, které má hustotu 0,834 g.cm⁻³ a viskozitu 0,932 mPa.s? Hustota bílkoviny je 1,228 g cm⁻³. Jaký je poloměr částice?
[D = 8,5×10⁻¹¹ m² s⁻¹ (r = 2,8×10⁻⁹ m)]

2. U pevných částic tvaru protáhlého paraboloidu, které difundují v kapalném disperzním prostředí o hustotě 0,934 g cm⁻³ a viskozitě 0,8346 mPa s, byla při teplotě 21°C pro difuzní koeficient naměřena hodnota D = 8,6·10⁻⁷ cm² s⁻¹. Vypočítejte
 (a) koeficient tření uvedených částic,
 (b) efektivní poloměr částic, tj. poloměr kulovitých částic, které by difundovaly stejným způsobem jako studované nekulovité částice,
 (c) odhadněte hmotnost jedné částice a hmotnost jednoho molu dispergovaných částic. Hustota částice je 1,13 g cm⁻³.
[(a) f = 4,72·10⁻¹¹ kg s⁻¹ (b) r_{ef} = 3·10⁻⁹ m, (c) m = 1,278·10⁻²² kg, M = 76,96 kg mol⁻¹]

3. Při teplotě 23,2°C a tlaku 0,1 MPa byla pro micely jisté látky v kapalném rozpouštědle o viskozitě 1,13 mPa s a hustotě 0,922 g cm⁻³ zjištěna hodnota difuzního koeficientu 4,8·10⁻¹¹ m² s⁻¹. Micely jsou velké kulovité koloidní částice hustoty 1022,1 kg m⁻³. Vypočítejte
 (a) průměr částice, (b) hmotnost jednoho molu částic studované látky.
[(a) d = 8 nm; (b) M = 165 kg mol⁻¹]

4. Membrána o ploše 200 cm² odděluje dva prostory. Na jedné straně je prostor o objemu 5 dm³, kde je roztok látky A v rozpouštědle B, koncentrace látky A je 5 mol/dm³. Druhým prostorem kontinuálně proudí čisté rozpouštědlo B, do kterého difunduje látka A. Látka A je z tohoto proudu kvantitativně zachytávána a bylo zjištěno, že za 10 minut prodifundovalo 0,015 molu látky A. Vypočítejte hodnotu difuzního koeficientu za předpokladu, že koncentrační profil membránou je lineární, koncentrace v membráně na straně roztoku je rovna koncentraci látky v roztoku a koncentraci u membrány na straně 2. prostoru je možné považovat za nulovou. Koncentraci v prvním prostoru považujte za konstantní. Tloušťka membrány je 1 mm.
[2,5·10⁻¹⁰ m²s⁻¹]

5. Cíla o celkovém objemu 200 ml je rozdělena přepážkou na dva oddělené prostory o stejném objemu. V přepážce je membrána o ploše 10 cm^2 a tloušťce 0,2 mm. V levém prostoru je na počátku 100 ml roztoku látky A v rozpouštědle B o koncentraci $0,1 \text{ mol/dm}^3$. V pravém prostoru je na počátku čisté rozpouštědlo B. Vypočítejte, za jak dlouho projde z levého oddílu do pravé části s původně čistým rozpouštědlem 5 procent obsahu látky A. Hodnota difúzního koeficientu je $7,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Předpokládejte:

- ustálený stav
- koncentrační profil v membráně je úsečka začínající a končící na hodnotách koncentrací v jednotlivých prostorech cely
- oba prostory jsou ideálně promíchávané
- difúzní koeficient je konstanta
- objemy kapaliny v jednotlivých částech jsou konstantní
- tloušťka membrány se nemění
- zádrž v membráně zanedbatelná, rozpouštědlo membránou neprochází

[3,9 hodiny – řešení viz samostatný soubor na webové adrese http://hovorka.stepan.sweb.cz/fyzchem/magistri/difuze_pr_5.pdf]

11-14. cvičení - Membránové jevy, koligativní vlastnosti, fázová rozhraní, adsorpce, disperzní systémy, sedimentace)

a) Membránové jevy (včetně osmotického tlaku, který je koligativní vlastností)

Donnanovy rovnováhy: $(c_K)_I^{z_A} \cdot (c_A)_I^{z_K} = (c_K)_II^{z_A} \cdot (c_A)_II^{z_K}$

osmotický tlak: $\pi = \sum_i c_i RT$; $\Delta\pi = RT \left(\sum_i c_i^{II} - \sum_i c_i^I \right)$;

$$\pi = RT \cdot \left(\frac{c_{w2}}{M_2} + B \cdot c_{w2}^2 + C \cdot c_{w2}^3 + \dots \right) \text{ kde } c_{w2} = c_2 M_2; \quad \bar{M}_N = \frac{RT}{\lim_{c_{w2} \rightarrow 0} (\pi / c_{w2})}$$

1. Z vodného roztoku vysokomolekulárního elektrolytu $P^{18+}(Br^-)_{18}$ (v roztoku je zcela disociován) o koncentraci $0,003 \text{ mol dm}^{-3}$, který obsahuje ještě NaBr v koncentraci $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, je třeba odstranit část tohoto nízkomolekulárního elektrolytu. Roztok byl oddělen semipermeabilní membránou, která nepropouští vysokomolekulární ionty P^{18+} , od stejného objemu čisté vody. Kolik procent NaBr přejde po ustavení rovnováhy do oddělení, které původně obsahovalo čistou vodu? Jaká je hodnota membránového potenciálu? Teplota je $298,15 \text{ K}$ a je konstantní.
[78,723 %; -0,0336 V]
2. Z vodného roztoku vysokomolekulárního elektrolytu $P^{18+} (SO_4)_9$ (v roztoku je zcela disociován) o koncentraci $0,003 \text{ mol dm}^{-3}$, který obsahuje ještě Na_2SO_4 v koncentraci $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, je třeba odstranit část tohoto nízkomolekulárního elektrolytu. Roztok byl oddělen semipermeabilní membránou, která nepropouští vysokomolekulární ionty P^{18+} , od stejného objemu čisté vody. Kolik procent Na_2SO_4 přejde po ustavení rovnováhy do oddělení, které původně obsahovalo čistou vodu? Teplota je $298,15 \text{ K}$ a je konstantní.
[61,9 %]
3. Při stanovení osmotického tlaku koloidního roztoku o koncentraci $2,2 \text{ g/dm}^3$ při $26,7^\circ\text{C}$ se hladina roztoku v osmometrické trubici ustavila ve výšce $h = 1,3 \text{ cm}$. Hustota roztoku je 984 kg/m^3 . Rozpuštěná látka v roztoku nedisociuje. Vypočítejte osmotický tlak roztoku. Za předpokladu že pro osmotický tlak platí van'Hoffova rovnice vypočítejte molární hmotnost rozpuštěné látky.
[(a) $\pi = 125,49 \text{ Pa}$, (b) $M = 43,70 \text{ kg mol}^{-1}$]
4. Při stanovení osmotického tlaku koloidního roztoku o koncentraci $2,2 \text{ g/dm}^3$ při $26,7^\circ\text{C}$ se hladina roztoku v osmometrické trubici ustavila ve výšce $h = 3,9 \text{ cm}$. Hustota roztoku je 984 kg/m^3 . Vypočítejte osmotický tlak roztoku. Za předpokladu že pro osmotický tlak platí van'Hoffova rovnice určete, na kolik částic disociuje zkoumaná látka, jestliže molární hmotnost rozpuštěné látky je $43,70 \text{ g/mol}$.
[(a) $\pi = 376,5 \text{ Pa}$, (b) 3]

b) Koligativní vlastnosti (bez osmotického tlaku, který je u membránových procesů)**Koligativní vlastnosti** (dolní index 1 označuje rozpouštědlo, 2 rozpuštěnou složku)

Zvýšení bodu varu: $\Delta T = K_E m_2$, kde $K_E = \frac{RT_1^2 M_1}{\Delta_{\text{vyp}} H_1}$; Snížení bodu tání: $\Delta T = K_K m_2$, kde $K_K = \frac{RT_1^2 M_1}{\Delta_{\text{tání}} H_1}$

- 3,64 g organické netěkavé látky rozpuštěné ve 400 g chloroformu ($M = 119,38 \text{ g mol}^{-1}$) sníží jeho tlak nasycené páry při teplotě 15°C o 55 Pa. Vypočítejte tlak páry nad tímto roztokem a molární hmotnost rozpuštěné látky, jestliže roztok se chová ideálně. Konstanty Antoineovy rovnice (dekadický logaritmus tlaku v kPa, teplota ve stupních Celsia) jsou $A=6,23638$; $B=1232,79$; $C=230,213$.
 $[p_1 = 16,124 \text{ kPa (tenze z Antoineovy rovnice} - 55 \text{ Pa)}; M_2 = 318,43 \text{ g mol}^{-1}]$
- Jaké snížení tlaku par bude vykazovat roztok 18,04 g mannitu ($M = 182,17 \text{ g/mol}$) ve 100 g vody při 20°C . Tlak nasycených par čisté vody při 20°C je 2,345 kPa.
 $[x_M = 0,01753], \Delta p = 41,1 \text{ Pa}$.
- Ebulioskopická konstanta vody je přibližně $0,5 \text{ K kg mol}^{-1}$. Vypočítejte při jaké teplotě bude za standardního tlaku vřít roztok, který vznikl rozpuštěním 1 mol NaCl v 1 kg vody.
 $[101^\circ\text{C}]$
- Určete molární hmotnost nedisociující látky, jestliže bod varu jejího roztoku v oktanu je při tlaku 101,325 kPa $126,1^\circ\text{C}$. Normální bod varu oktanu je $125,64^\circ\text{C}$ a hodnota jeho molární výparné enthalpie při této teplotě je $34,41 \text{ kJ/mol}$. Roztok vznikl rozpuštěním 10 g látky v 1200 g oktanu.
 $[79,5 \text{ g/mol}]$
- Při jaké teplotě zamrzne $0,3 \text{ dm}^3$ vody ($M = 18,016 \text{ g mol}^{-1}$, hustota $0,9992 \text{ g cm}^{-3}$), oslazené 33 g sacharózy ($M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342,3 \text{ g mol}^{-1}$). Entalpie tání čisté vody je 6009 J mol^{-1} .
 $[t_{\text{tání}} = -0,6^\circ\text{C}, (K_K = 1,86, m_2 = 0,3216 \text{ mol kg}^{-1})]$
- $0,44 \text{ g}$ sloučeniny AB_2 ($M = 76 \text{ g mol}^{-1}$) bylo rozpuštěno ve 200 g vody. AB_2 je slabý elektrolyt, ve vodném roztoku uvedené koncentrace je z 80% disociován. Při jaké teplotě roztok začne tuhnout? Kryoskopická konstanta vody má hodnotu $1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$.
 $[t_{\text{tání}} = -0,14^\circ\text{C}]$

c) Fázová rozhraní, adsorpce**Fázová rozhraní**

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i; \quad dH = TdS + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i;$$

$$dF = -SdT - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i; \quad dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p};$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{T,p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_T + \gamma = -T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_A + \gamma = Q^s + \gamma$$

Teplotní závislost povrchového napětí (Eötvösova rovnice): $\frac{d}{dT}(\gamma V_m^{2/3}) = -k$

Laplaceova-Youngova rovnice: $p^i - p^e = \gamma \frac{dA}{dV} = \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ (kulovitá částice: $p^i - p^e = \frac{2\gamma}{r}$)

Kelvinova rovnice: $RT \ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = \pm \frac{2\gamma M}{\rho r}$ + kapka, – vnitřek bubliny

$$RT \ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = - \frac{2\gamma M}{\rho R} \cos \Theta \quad \text{pro tenkou kapiláru o kruhovém průřezu}$$

úhel smáčení na tuhé podložce: $\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta$

$$\text{smáčecí teplo } \Delta_{\text{sm}} H = A \left[T \cdot \cos \theta \cdot \left(\frac{\partial \gamma_{lg}}{\partial T} \right)_{A,p} + T \cdot \gamma_{lg} \cdot \left(\frac{\partial \cos \theta}{\partial T} \right)_{A,p} - \gamma_{lg} \cdot \cos \theta \right]$$

chování pevné částice v rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází ($V_{\text{těleso}} \cdot \rho^{(s)} - V_{\text{ponor}} \cdot \rho^{(l)} \cdot g = -\gamma_{lg} \cdot L \cdot \cos \theta$)

Rozestírací koeficient: $S_{A/B} = W_a - W_k = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB}$; $W_k = 2 \gamma_A$; $W_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$

Povrchové filmy: $\pi = \gamma_{\text{rozpouštědlo}} - \gamma$; $\pi(A_m - \sigma_m) = RT$

$$\text{Gibbsova adsorpční isoterma: } \Gamma_{2,1} = - \frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln a_2} \right)_{T,p} = - \frac{a_2}{RT} \left(\frac{d\gamma}{da_2} \right)_{T,p}; \quad \Gamma_{2,1} = \frac{1}{A} \left(n_2^s - \frac{n_2}{n_1} n_1^s \right)$$

měření povrchového a mezifázového napětí: kapilární elevace: $\gamma_{lg} = \frac{h \rho g R_c}{2 \cos \theta}$

$$\text{vyvažování destičky: } F = 2(d+t)\gamma \cos \theta \approx 2d\gamma$$

$$\text{max. přetlak v bublině } p = h \rho g + \frac{2\gamma}{r}$$

$$\text{vážení kapky: } V(\rho_1 - \rho_2)g\Phi = 2\pi R\gamma$$

$$\text{odtrhávání prstence: } \gamma = \frac{F}{4\pi \cdot r_p} \cdot \phi$$

Langmuirova adsorpční isoterma: $a = a_m \frac{bp}{1+bp}$; Freundlichova adsorpční isoterma $a = kp^{1/n}$;

$$\text{Izoterma BET: } a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{\text{rel}}}{(1 - p_{\text{rel}}) \cdot [1 + (C-1)p_{\text{rel}}]}; \quad C = \exp \left(- \frac{Q_{\text{ads}} - Q_{\text{kond}}}{RT} \right)$$

binární směs:

$$\Omega_2 = n^{\text{celk}} (x_2^{\text{celk}} - x_2^{\text{roztok}}) = n^{\text{povrch}} (x_2^{\text{povrch}} - x_2^{\text{roztok}}) = n_2^{\text{povrch}} x_1^{\text{roztok}} - n_1^{\text{povrch}} x_2^{\text{roztok}} = x_1^{\text{roztok}} \left(n_2^{\text{povrch}} - n_1^{\text{povrch}} \frac{n_2^{\text{roztok}}}{n_1^{\text{roztok}}} \right);$$

Freundlichův typ: $\Omega_2 = k_1 \cdot c_2^\alpha \cdot c_1 - k_2 \cdot c_1^\beta \cdot c_2$ (místo c_i mohou být x_i – konstanty numericky jiné)

Langmuirův typ: $\Omega_2 = a_2 \frac{b_2 c_2}{1 + b_2 c_2} c_1 - a_1 \frac{b_1 c_1}{1 + b_1 c_1} c_2$ (místo c_i mohou být x_i – konstanty numericky jiné)

Diferenciální adsorpční teplo: $\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_a = - \frac{Q_{\text{dif}}(a)}{RT^2}$; integrální adsorpční teplo: $Q_{\text{int}}(a) = \frac{1}{a} \int_0^a Q_{\text{dif}}(a) da$

$$\text{Elektrická dvojvrstva: } - \frac{\sigma_1}{\sigma_0} = \frac{\sqrt{I}}{k + \sqrt{I}}; \quad V = V_0 \exp(-x/l); \quad \ell = \left(\frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_o \cdot k_B \cdot T}{e^2 \cdot \sum(z_i^2 v_{io})} \right)^{1/2} = \frac{\text{konst.}}{I^{1/2}}$$

$$\text{Elektroforéza a sedimentační potenciál: } u_i = \frac{v}{E} = C \cdot \frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_o}{\eta} \cdot \zeta; \quad U_{\text{sed}} = C \cdot \frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_o \cdot \zeta \cdot N}{\eta \cdot \kappa} \cdot V_{\text{částice}} \cdot (\rho - \rho_o) \cdot g \cdot \Delta h$$

$$\text{Elektroosmóza a potenciál proudění: } \dot{V} = \frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_o \cdot \zeta \cdot I}{\eta \cdot \kappa}; \quad U_p = \frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_o \cdot \zeta \cdot p}{\eta \cdot \kappa}$$

1. Vypočítejte Laplaceho tlak (přetlak) a hodnotu tlaku nasycených par kapaliny u kapky v páře a bubliny v kapalině. Hustota kapaliny je 0,9 g/ml, teplota 293 K, molární hmotnost kapaliny 120 g/mol, povrchové napětí má hodnotu 40 mN/m. Hodnota tlaku nasycených par nad rovinným povrchem zkoumané kapaliny je 3 kPa. průměr kapky i bubliny je $4 \cdot 10^{-4}$ mm.
[kapka: 400 kPa; 3,07 kPa; bublina: 400 kPa, 2,94 kPa]
2. Vypočítejte Laplaceho tlak (přetlak) a hodnotu tlaku nasycených par kapaliny u kapaliny v kapiláře kruhového průřezu o poloměru 0,1 mm. Uvažujte nejdříve, že hodnota smáčecího úhlu je 60° a v druhé variantě 120° . Hustota kapaliny je 0,9 g/ml, teplota 293 K, molární hmotnost kapaliny 120 g/mol a povrchové napětí má hodnotu 40 mN/m. Hodnota tlaku nasycených par nad rovinným povrchem zkoumané kapaliny je 3 kPa. Vypočítejte rovněž pro obě varianty, do jaké výšky kapalina v kapiláře vystoupí (nebo o kolik poklesne).
[a) 400 Pa; 3 kPa; „šplh“ 4,53 cm; b) 400 Pa, 3 kPa, pokles 4,53 cm]
3. Vypočítejte Laplaceho tlak (přetlak) u kapaliny, která stoupá mezi dvě rovné desky, které jsou od sebe vzdáleny 0,2 mm. Hodnota smáčecího úhlu je 60° . Hustota kapaliny je 0,9 g/ml, teplota 293 K, molární hmotnost kapaliny 120 g/mol a povrchové napětí má hodnotu 40 mN/m. Hodnota tlaku nasycených par nad rovinným povrchem zkoumané kapaliny je 3 kPa. Vypočítejte dále, do jaké výšky kapalina mezi deskami vystoupí (nebo o kolik poklesne).
[a) 200 Pa; „šplh“ 2,26 cm;]
4. Vypočítejte, jaká bude rozpustnost pevných, přibližně kulových částecek tuhé fáze, jestliže její měrný povrch je $810\,000\text{ m}^2/\text{g}$. Hodnota mezifázového napětí kapalina/tuhá fáze je 58 mN/m, molární hmotnost tuhé látky je 110 g/mol. Teplota je udržována konstantní a má hodnotu 298 K. Rozpustnost pro velké částice (povrch bez zakřivení) je 5 g/dm^3 . Hustota kapaliny je 0,823 g/ml, hustota tuhé fáze je 1500 kg/m^3 .
[13,6 g/dm³]
5. Kapalina má při teplotě 310 K hodnotu povrchového napětí 21,5 mN/m. Kapka této kapaliny na rovném povrchu pevné látky S1 je charakterizována smáčecím úhlem 128° . Vypočítejte adhezní a kohezní práci a hodnotu rozestíracího koeficientu za uvedené teploty.
[8,26 mJ/m², 43 mJ/m², -34,74 mJ/m²]
6. Při teplotě 20°C má povrchové napětí brombenzenu hodnotu 35 mN m^{-1} , jeho hustota je $1,495\text{ g cm}^{-3}$. Mezifázové napětí voda - brombenzen má hodnotu 39 mN m^{-1} . Povrchové napětí vody je $72,75\text{ mN m}^{-1}$. Rozestírá se brombenzen po povrchu vody, nebo zůstane ve formě kapky? Brombenzen je zcela nemísitelný s vodou. Předpokládejte, že kapka je tak malá, že ji povrchové síly udrží na hladině.
[$S_{B/V} = -1,25\text{ mN m}^{-1} < 0 \Rightarrow$ brombenzen se nerozestírá]
7. Při teplotě 25°C má povrchové napětí hexanu hodnotu $17,9\text{ mN m}^{-1}$, jeho hustota je $0,655\text{ g cm}^{-3}$. Mezifázové napětí voda - hexan má hodnotu $50,4\text{ mN m}^{-1}$. Povrchové napětí vody je $72,0\text{ mN m}^{-1}$. Rozestírá se hexan po povrchu vody, nebo zůstane ve formě kapky? Hexan je zcela nemísitelný s vodou.
[$S_{B/V} = 3,7\text{ mN m}^{-1} > 0$ hexan se rozestírá]
8. Koncentrační závislost povrchového napětí vodných roztoků povrchově aktivní látky byla při teplotě 25°C vyjádřena rovnicí
$$\gamma = 7,2 \cdot 10^{-2} - 6,445 \cdot 10^{-3} \cdot c_2 + 1,14 \cdot 10^{-3} \cdot c_2^2$$

kde c_2 je koncentrace rozpuštěné látky v mol dm^{-3} , γ povrchové napětí v N m^{-1} . Rovnice platí v koncentračním intervalu 0-5 mol/dm³. Odvoďte vztah pro závislost relativní Gibbsovy adsorpce, $\Gamma_{2,1}$, na koncentraci. Jaká je hodnota relativní Gibbsovy adsorpce pro koncentraci 1 mol/dm³?
[$\Gamma_{2,1} = 2,6 \cdot 10^{-6} \cdot c_2 - 9,2 \cdot 10^{-7} \cdot c_2^2$; 1,68.10⁻⁶ mol/m²]
9. Při studiu adsorpce plynného uhlovodíku na pevném adsorbentu bylo zjištěno, že závislost rovnovážného adsorbovaného množství na rovnovážném tlaku je možno dobře vystihnout Langmuirovou izotermou. Aby se na původně čistém povrchu adsorbentu vytvořila úplně obsazená monovrstva adsorbátu, musí se na 1 g pevné látky naadsorbovat 0,4516 g plynného uhlovodíku. Konstanta b v adsorpční izotermě má hodnotu $0,025\text{ kPa}^{-1}$. Vypočítejte kolik gramů uhlovodíku se adsorbuje na adsorbentu při pokusu, kdy na počátku

byl v evakuované aparatuře adsorbent o hmotnosti 23 g a v rovnováze se tlak uhlovodíku v aparatuře ustálil na hodnotě 38 kPa.

$$[\Delta m = 5,06 \text{ g } (a = 0,22 \text{ g}_{\text{uhlovodík}}/\text{g}_{\text{adsorbent}})]$$

10. Hmotnost ethylenu adsorbovaného na jednom gramu aktivního uhlí v závislosti na parciálním tlaku ethylenu v plynné fázi vystihuje Langmuirova isoterma. Při teplotě 25°C byly naměřeny následující hodnoty adsorbovaného množství:

p_E (MPa)	0,1	1
a (g _E /g _{uhlí})	0,05	0,12

Určete při jakém tlaku ethylenu bude povrch aktivního uhlí zaplněn právě z 50 %.

$$[p = 184,2 \text{ kPa}]$$

11. Vypočítejte kolik gramů plynu o molární hmotnosti 86 g mol⁻¹ se odstraní adsorpcí na 56 g silikagelu, jestliže rovnovážný tlak v aparatuře je 37 kPa. Při předchozích pokusech bylo při rovnovážném tlaku $p_1 = 27,5 \text{ kPa}$ naměřeno adsorbované množství $a_1 = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g}_{\text{adsorbent}}$, při rovnovážném tlaku $p_2 = 52 \text{ kPa}$ adsorbované množství $a_2 = 3,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g}_{\text{adsorbent}}$. Pro popis adsorpční rovnováhy vyhovuje Freundlichova izoterma. Teplota všech pokusů byla 52°C.

$$[\Delta m = 16,34 \text{ g na } 56 \text{ g silikagelu } (1/n = 0,303, k = 1,136 \cdot 10^{-3}, a_3 = 3,3916 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}_{\text{adsorbent}})]$$

12. Adsorpce plynného uhlovodíku byla studována při různých teplotách a konstantním adsorbovaném množství. Při teplotě 45,6°C a rovnovážném tlaku 39 Pa bylo zjištěno, že na 11 g pevného adsorbentu se naadsorbovalo 2,6 g uhlovodíku. Při teplotě 86°C bylo stejného obsazení povrchu dosaženo při rovnovážném tlaku 0,16 kPa. Vypočítejte

(a) diferenciální adsorpční teplo při tomto obsazení povrchu,

(b) rovnovážný tlak, který se při stejném obsazení povrchu ustaví při teplotě 118°C

$$[Q_{\text{dif}}(a) = -33,256 \text{ kJ mol}^{-1}, p = 398 \text{ Pa}]$$

13. Při adsorpci kyseliny octové z vodného roztoku aktivním uhlím bylo při rovnovážné koncentraci kyseliny $(c_2)_A = 0,0181 \text{ mol dm}^{-3}$ adsorbováno $(\Omega_2)_A = 4,66 \cdot 10^{-4} \text{ molu}$ kyseliny na 1 g uhlí, při rovnovážné koncentraci $(c_2)_B = 0,8827 \text{ mol dm}^{-3}$ se na 1 g uhlí naadsorbovalo $(\Omega_2)_B = 2,479 \cdot 10^{-3} \text{ molu}$ kyseliny. Za předpokladu, že adsorpci kyseliny octové na aktivním uhlí je možno popsat Freundlichovou izotermou (voda se neadsorbuje), vypočítejte

(a) konstanty Freundlichovy rovnice

(b) výchozí koncentraci při pokusu, při němž bylo 400 cm³ protřepáno s 50 g aktivního uhlí a byla zjištěna rovnovážná koncentrace 0,3 mol dm⁻³.

$$[(a) n = 0,43; k = 2,616 \cdot 10^{-3} \text{ mol (g}_{\text{uhlí}})^{-1}; (b) c_2^0 = 0,495 \text{ mol dm}^{-3}]$$

14. Specifický povrch vzorku aktivního uhlí byl zjišťován adsorpcí z roztoku methylenové modři. Z roztoku se adsorbuje pouze jedna složka, methylenová modř, a adsorpční data jsou dobře popsána Langmuirovou izotermou. Molekula methylenové modři zaujímá v monovrstvě plochu 0,62 nm². Bylo zjištěno, že

(1) po protřepání 100 cm³ roztoku o počáteční koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ s 1 g aktivního uhlí byla rovnovážná koncentrace roztoku $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$,

(2) jestliže byly použity 2 g aktivního uhlí, byla zjištěna rovnovážná koncentrace $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

Vypočítejte specifický povrch adsorbentu.

$$[A_{\text{sp}} = 4,48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}]$$

d) Disperzní systémy, sedimentace**Disperzní systémy**

$$F_W(r) = \frac{d m(r)}{m \cdot d r}; \quad \int_0^{\infty} F(r) d r = 1; \quad Q(r) = \int_r^{\infty} F(r) d r = 1 - \int_0^r F(r) d r = 1 - I(r); \quad \frac{d I(r)}{d r} = F(r);$$

$$\frac{d Q(r)}{d r} = -F(r)$$

sedimentace

$$V_i \rho_i g - V_i \rho_0 g - f_i u_{i, \text{sed}} = 0; \quad y_i = u_{i, \text{sed}} \tau - \text{v gravitačním poli v ustáleném stavu}$$

$$V_i \omega^2 x_i \rho_i - V_i \omega^2 x_i \rho_0 - f_i u_{i, \text{sed}} = 0; \quad u_{i, \text{sed}} = \frac{dx_i}{d\tau} = \frac{V_i \omega^2 x_i}{f_i} (\rho_i - \rho_0) - \text{v odstředivém poli v ustáleném stavu}$$

$$\text{Stokesova rovnice: } f_i = 6\pi\eta_0 r_i - \text{pro kulové částice}$$

$$\text{sedimentační koeficient: } s = \frac{V_i}{f_i} (\rho_i - \rho_0) = \frac{MD_i}{RT} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right)$$

$$\text{sedimentační rovnováha v gravitačním poli: } u_{i, \text{sed}} = u_{i, \text{dif}}; \quad \frac{V_i g}{f_i} (\rho_i - \rho_0) = - \frac{D_i}{c_i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial y} \right)_{T, p};$$

$$\ln c = - \frac{Mg}{RT} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) y + \text{konst}$$

$$\text{sedimentační rovnováha v odstředivém poli: } u_{i, \text{sed}} = u_{i, \text{dif}}; \quad \frac{V_i \omega^2 x}{f_i} (\rho_i - \rho_0) = + \frac{D_i}{c_i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{T, p};$$

$$\ln c = \frac{M \omega^2}{2RT} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) x_i^2 + \text{konst}$$

1. Difuzní koeficient neizometrických částic o hustotě $1,29 \text{ g cm}^{-3}$ v disperzním prostředí o hustotě 1007 kg m^{-3} má při teplotě 315 K hodnotu $2,56 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Jakou rychlostí budou tyto částice sedimentovat v gravitačním poli? Hmotnost jednoho molu disperzního podílu je 58 kg mol^{-1} .

$$[u_{\text{sed}} = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}]$$

2. Po ustavení sedimentační rovnováhy ve sloupci koloidní disperze při teplotě 293 K byla zjišťována hmotnostní koncentrace dispergované látky v různých výškách. Dispergované částice mají tvar tyčinek a jejich hustota je 3,6 krát větší než hustota disperzního prostředí. Bylo zjištěno, že koncentrace ve výšce 15 cm byla 1,05 násobkem koncentrace ve výšce 40 cm . Jaká je hmotnost jednoho molu dispergovaných částic?

$$[M = 67,1 \text{ kg mol}^{-1}]$$

3. Koloidní sol je při teplotě 295 K odstředován v ultracentrifuze s otáčkami $n_{\text{ot}} = 45000 \text{ min}^{-1}$. Disperzní prostředí solu má hustotu $0,91 \text{ g cm}^{-3}$, viskozitu $1,002 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Molární objem dispergovaných částic je $5,8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, jejich hustota $1,43 \text{ g cm}^{-3}$ a pro difúzní koeficient byla za daných podmínek zjištěna hodnota $4,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. (a) Jaká je rychlost sedimentace ve vzdálenosti 15 cm od osy otáčení? (b) Vypočítejte sedimentační koeficient.

$$[a) u_{\text{sed}} = 1,925 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}, b) s = 5,78 \cdot 10^{-13} \text{ s}]$$

4. Molární hmotnost koloidního polymeru byla určována metodou sedimentační rovnováhy v ultracentrifuze při teplotě 20°C. Při otáčkách $n_{\text{ot}} = 17\,500 \text{ min}^{-1}$ bylo pozorováno rovnovážné rozložení koncentrací podél kyvety. Experimentální data byla vyjádřena rovnicí

$$\ln c_w = 54,6723 \cdot x^2 - 1,5872$$

kde c_w je koncentrace (g dm^{-3}), která byla naměřena ve vzdálenosti x (m) od osy rotace. Hustota disperzního prostředí byla 1,09 krát menší než hustota koloidních částic. Stanovte hmotnost jednoho molu koloidních částic.

$$[M=0,961 \text{ kg.mol}^{-1}]$$