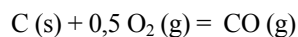


1. Při teplotě 600 °C je v uzavřené nádobě o objemu 100 dm³ smícháno 10 mol pevného uhlíku ($V_m = 6 \text{ cm}^3/\text{mol}$) s 50 molů vzduchu (složení 80 mol.% dusíku a 20 mol.% kyslíku).

a) Vypočítejte parciální tlaky kyslíku a dusíku za těchto podmínek a celkový tlak v nádobě.

b) Jak se změní parciální tlak O₂ a celkový tlak v nádobě, pokud pro O₂ platí van der Waalsova stavová rovnice s konstantami $a=0,138 \text{ Pa}\cdot\text{m}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b=3,186 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$.

c) Jak se celkový tlak změní, pokud 40% uhlíku zreaguje s kyslíkem podle rovnice?



(Všechny plynné složky se v tomto případě chovají jako ideální plyny)

Řešení:

a) Oba plyny se chovají jako ideální plyny, platí Daltonův zákon pro jejich směs

$$n_{N_2} = 50 \cdot 0,8 = 40 \text{ mol}, \quad n_{O_2} = 50 \cdot 0,2 = 10 \text{ mol}$$

$$V_g = 100 - 10 \cdot 0,006 = 100 \text{ dm}^3$$

$$P_{N_2} = n_{N_2} \cdot \frac{RT}{V_g} = 40 \cdot \frac{8,314 \cdot (273 + 600)}{100 \cdot 10^{-3}} = \underline{2903248,8 \text{ Pa}}$$

$$P_{O_2} = n_{O_2} \cdot \frac{RT}{V_g} = 10 \cdot \frac{8,314 \cdot 873}{100 \cdot 10^{-3}} = \underline{725812,2 \text{ Pa}}$$

$$P = P_{O_2} + P_{N_2} = \underline{3629061,0 \text{ Pa}}$$

b) Dusík se chová jako ideální plyn, kyslík jako reálný, platí Daltonův zákon pro jejich směs

$$V_{mO_2} = \frac{V_g}{n_{O_2}} = \frac{100 \cdot 10^{-3}}{10} = 10^{-2} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

$$P_{O_2} = \frac{RT}{V_{mO_2} - b} - \frac{a}{V_{mO_2}^2} = \frac{8,314 \cdot 873}{10^{-2} - 3,186 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,138}{(10^{-2})^2} = \underline{726752 \text{ Pa}}$$

$$P = P_{O_2} + P_{N_2} = 2903248,8 + 726752 = \underline{3630000,8 \text{ Pa}}$$

c) Všechny plynné složky se chovají jako ideální plyny, platí Daltonův zákon pro směs

$$\xi = \frac{\Delta n}{\nu} = \frac{\Delta n_C}{1} = \frac{\Delta n_{O_2}}{0,5} = \frac{\Delta n_{CO}}{1} = \frac{0,4 \cdot 10}{1} = 4 \text{ mol} > 0$$

ξ je rozsah reakce (vždy větší než 0)-vyjadřuje stechiometrii, ν je stechiometrický koeficient

Δn označuje zreagovaná látková množství výchozích látek nebo vzniklá látková množství produktů

	Počátek reakce	Konec reakce
C	10 mol	10 - $\Delta n_C = 10 - \xi = 6 \text{ mol}$
O ₂	10 mol	10 - $\Delta n_{O_2} = 10 - 0,5\xi = 8 \text{ mol}$
CO	0 mol	$\Delta n_{CO} = \xi = 4 \text{ mol}$
N ₂	40 mol	40 mol

$$P = \sum_g n_g \cdot \frac{RT}{V_g} = (n_{O_2} + n_{CO} + n_{N_2}) \cdot \frac{RT}{V_g} = \frac{(8 + 4 + 40) \cdot 8,314 \cdot 873}{100 \cdot 10^{-3}} = \underline{3774223,44 \text{ Pa}}$$

2. Molární tepelnou kapacitu vodní páry ve stavu ideálního plynu vystihuje v teplotním intervalu 300-1000 K vztah

$$C_{pm} = 31,63 + 5,083 \cdot 10^{-3} T + 4,957 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ [J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

Vypočítejte teplo a práci, změnu vnitřní energie, entalpie a entropie, je-li jeden mol vodní páry převeden z počátečního tlaku $P_1=200 \text{ kPa}$ a objemu $V_1=10 \text{ dm}^3$ na objem $V_2=20 \text{ dm}^3$ následujícími způsoby:

a) izobaricky

b) izotermicky a vratně

c) izotermicky a nevratně proti vnějšímu tlaku $P_0=100$ kPa

Řešení: a) Proces s ideálním plynem za konstantního tlaku [$P=P_1=P_2$]

$$w = -P(V_2 - V_1) = -200 \cdot 10^3 \cdot (20 \cdot 10^{-3} - 10 \cdot 10^{-3}) = -2000J$$

$$T_1 = \frac{PV_1}{nR} = \frac{200 \cdot 10}{1 \cdot 8,314} = 240,558K, \quad T_2 = \frac{PV_2}{nR} = \frac{200 \cdot 20}{1 \cdot 8,314} = 481,12K$$

$$q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{pm} d'T = n \left(A \cdot (T_2 - T_1) + \frac{B}{2} \cdot (T_2^2 - T_1^2) + \frac{C}{3} \cdot (T_2^3 - T_1^3) - D \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right)$$

$$q_p = \Delta H = 1 \left(31,63 \cdot (481,12 - 240,56) + \frac{5,083 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (481,12^2 - 240,56^2) + \frac{4,957 \cdot 10^{-6}}{3} \cdot (481,12^3 - 240,56^3) \right) = 8211,15 J$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{pm}}{T} d'T = n \left(A \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + B(T_2 - T_1) + \frac{C}{2} (T_2^2 - T_1^2) - \frac{D}{2} (T_2^{-2} - T_1^{-2}) \right)$$

$$\Delta S = 1 \left(31,63 A \ln \left(\frac{481,12}{240,558} \right) + 5,083 \cdot 10^{-3} (481,12 - 240,558) + \frac{4,957 \cdot 10^{-6}}{2} (481,12^2 - 240,558^2) - 0 \right) = 23,578 J/K$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - p\Delta V = \Delta H - nR\Delta T = 8211,15 - 1 \cdot 8,314(481,12 - 240,558) = 6211,12 J$$

Konstanty A,B,C,D použité při výpočtu q_p se získají srovnáním obecného výrazu pro C_{pm} se zadáním

$$C_{pm} = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^{-2} = 31,63 + 5,083 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,957 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + (-0) \cdot T^{-2}$$

b) Vratný proces s ideálním plynem za konstantní teploty [$T=T_1$, rev.]

Pro izotermní procesy (vratné i nevratné) se vnitřní energie ani entalpie ideálního plynu nemění

$$w = -q = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1 \cdot 8,314 \cdot 240,558 \cdot \ln \frac{20}{10} = -1386,259J$$

$$q = -w = 1386,29J$$

$$\Delta U = \Delta H = 0 J \quad (id. plyn)$$

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 1 \cdot 8,314 \cdot \ln \left(\frac{20 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} \right) = 5,763 J/K = \frac{q}{T} = \frac{1386,29}{240,558} = 5,763 J/K$$

c) Nevratný proces za konstantní teploty s ideálním plynem [$T=T_1$, irrev]

$$w = -P_0(V_2 - V_1) = -100 \cdot 10^3 \cdot (20 \cdot 10^{-3} - 10 \cdot 10^{-3}) = -1000J$$

$$q = -w = 1000J$$

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

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 1 \cdot 8,314 \cdot \ln \left(\frac{20}{10} \right) = 5,763 J/K \neq \frac{q}{T} = \frac{1000}{240,558} = 4,157 J/K$$

3. Jeden mol ideálního plynu expandoval adiabaticky z počátečního stavu $P_1=200$ kPa, $V_1=20$ dm³ na konečný objem $V_2=40$ dm³ těmito způsoby:

a) vratně

b) nevratně proti vnějšímu tlaku 83,267 kPa

Vypočítejte v obou případech vykonanou práci, změnu vnitřní energie, entalpie a entropie. Molární tepelná kapacita uvažovaného plynu je $C_{pm}=29$ J mol⁻¹ K.

Řešení: a) Vratná adiabatická expanze s ideálním plynem [$q=0$, rev]

$$c_{vm} = A' = 29 - 8,314 = 20,686 \text{ J / K / mol}$$

$$\kappa = \frac{c_{pm}}{c_{vm}} = \frac{29}{20,686} = 1,402 \approx 1,4$$

$$w = -\frac{P_1 V_1^\kappa}{-\kappa + 1} \cdot [V_2^{-\kappa+1} - V_1^{-\kappa+1}] = \frac{-200 \cdot 10^3 \cdot (20 \cdot 10^{-3})^{1,4}}{-1,4+1} \cdot [(40 \cdot 10^{-3})^{-0,4} - (20 \cdot 10^{-3})^{-0,4}] = \underline{\underline{-2421,42 \text{ J}}}$$

Vzorec pro výpočet práce mohou použít pouze pro vratnou adiabatickou expanzi

$$T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} = \frac{200 \cdot 20}{1 \cdot 8,314} = 481,12 \text{ K}$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\kappa = 200 \cdot \left(\frac{20}{40} \right)^{1,4} = 75,786 \text{ kPa} \quad \rightarrow T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{75,786 \cdot 40}{1 \cdot 8,314} = 364,62 \text{ K}$$

Rovnice pro výpočet tlaku platí pouze pro vratnou adiabatickou expanzi,

stavová rovnice ideálního plynu platí pro jakýkoliv ideální plyn

výpočet vykonané práce na základě první věty termodynamické pro adiabatický proces ideálního plynu

Výpočet změny vnitřní energie, entalpie a entropie:

$$w = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{vm} dT = n A' (T_2 - T_1) = 1 \cdot 20,686 \cdot (364,62 - 481,12) = \underline{\underline{-2409,92 \text{ J}}}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + nR\Delta T = -2409,92 + 1 \cdot 8,314 \cdot (364,62 - 481,12) = \underline{\underline{-3378,50 \text{ J}}}$$

$$\Delta S = 0 \text{ J / K / mol} \quad [q=0, rev.]$$

Rovnice pro výpočet práce na základě změny vnitřní energie lze použít pro vratný i nevratný adiabatický proces s ideálním plynem.

Rozdíl při výpočtu práce podle různých vzorců je dán zaokrouhlením

b) Nevratná adiabatická expanze ideálního plynu do konečného stavu $P_2 = P_0 = 83,267 \text{ kPa}$ [$q=0$, irrev]

$$w = \Delta U = n \cdot c_{vm} (T_2 - T_1) = -P_0 (V_2 - V_1) = -83,267 \cdot (40 - 20) = \underline{\underline{-1665,34 \text{ J}}}$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{83,267 \cdot 40}{1 \cdot 8,314} = 400,61 \text{ K}$$

$$w = 1 \cdot 20,686 \cdot (400,61 - 481,12) = \underline{\underline{-1665,43 \text{ J}}}$$

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T = -1665,34 + 1 \cdot 8,314 \cdot (400,61 - 481,12) = \underline{\underline{-2334,7 \text{ J}}}$$

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + nA' \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = 1 \cdot 8,314 \cdot \ln \left(\frac{40}{20} \right) + 1 \cdot 20,686 \cdot \ln \left(\frac{400,61}{481,12} \right) = 1,975 \text{ J / K}$$

Pro výpočet změn entropie byl použit obecný vztah závislosti entropie na T a V .

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \stackrel{id. plyn}{=} nC_{vm} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Integrace byla provedena nejprve za konstantní teploty T_1 z objemu V_1 na objem V_2 a poté při konstantním objemu V_2 z teploty T_1 na objem T_2 .

4. Vypočítejte změnu vnitřní energie, entropie a Gibbsovy energie při izotermické expanzi 1 molu methanu z tlaku 10 MPa na 0,1 MPa při teplotě 200 K, chová-li se methan jako ideální plyn. $C_{vm} = 23,032 \text{ J/K/mol}$

Řešení: Ze spojené formulace první a druhé věty termodynamické pro uzavřený systém a vratný proces (nevratnou izotermní expanzi probíhající mezi stejnými tlaky popíšeme vratným procesem probíhajícím mezi stejným počátečním a konečným stavem).

$$\Delta U = \Delta H = 0J [T]$$

$$\Delta S = {}^{[T]} nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -nR \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = -1 \cdot 8,314 \cdot \ln \left(\frac{0,1}{10} \right) = \underline{38,287J / K}$$

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP \stackrel{[T]}{=} V \cdot dP \stackrel{ideá \ln i \text{ plyn}}{=} nRT \frac{dP}{P}$$

$$\Delta G = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} = 1 \cdot 8,314 \cdot 200 \cdot \ln \frac{0,1}{10} = \underline{-7657,5J} \quad \Delta G \stackrel{[T]}{=} -T\Delta S = -200 \cdot 38,287 = \underline{-7657,5J}$$

5. Vypočítejte změnu entropie a entalpie při izotermním fázovém přechodu



při 273,15 K (vratný děj) a při 268,15 K (nevratný děj)

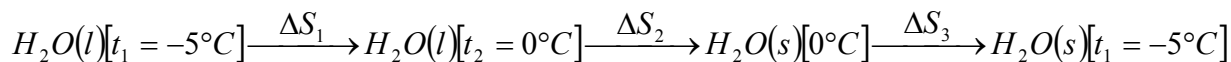
Entalpie tání ledu při 0 °C je 6009 J/mol, molární tepelná kapacita za konstantního tlaku $C_{Pm}=75,36 \text{ J/K/mol}$ u podchlazené vody a 37,68 J K⁻¹/mol u ledu. Jaká je změna Gibbsovy energie pro tání ledu při teplotě 0 °C.

Řešení: a) U vratného děje lze k výpočtu použít 2. větu termodynamickou $dq = T \cdot dS$

$$\Delta S_{rev} = \frac{q_P}{T_{tání}} = \frac{\Delta H_{tání}}{T_{tání}} = -\frac{6009}{273,2} = \underline{-21,99J / K / mol}$$

$$\Delta H = \Delta H_{tání} (t = 0^\circ\text{C})$$

b) ΔS u irrev. děje vyjádřit pomocí ΔS hypotetických rev. dějů, kterými se lze dostat z počátečního do konečného stavu



$$\Delta S_1 = n \cdot A_{voda} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \cdot 73,56 \cdot \ln \frac{273,2+0}{273,2-5} = 1,392J / K / mol$$

$$\Delta S_2 = \Delta S_{rev} = -21,99J / K / mol$$

$$\Delta S_3 = nA_{led} \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right) = 1 \cdot 37,68 \cdot \ln \frac{273,2-5}{273,2+0} = -0,696J / K / mol$$

$$\Delta S_{irr} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 1,392 - 21,99 - 0,696 = \underline{-21,294J / K / mol}$$

Protože neznáme entalpii tání ledu při -5°C, použijeme stejný postup jako při výpočtu entropie:

$$\Delta H_1 = n \cdot A_{voda} \cdot (T_2 - T_1) = 1 \cdot 73,56 \cdot (273,2 - 268,2) = 367,8J$$

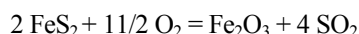
$$\Delta H_2 = \Delta H_{rev} = 1 \cdot -6009 = -6009J$$

$$\Delta H_3 = nA_{led} (T_1 - T_2) = 1 \cdot 37,68 \cdot (268,2 - 273,2) = -188,4J$$

$$\Delta H_{irr} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 367,8 - 6009 - 188,4 = \underline{-5829,6J}$$

6. Vypočítejte teplo, změnu entropie a Gibbsovy energie doprovázející za teploty 25 °C a tlaku 101,3 kPa přeměnu 10 molu FeS₂ na Fe₂O₃ a SO₂. Slučovací tepla Fe₂O₃, SO₂, FeS₂ a O₂ jsou rovna -825,51, -296,81 a -171,54 [kJ/mol], absolutní entropie jsou rovny 87,35, 248,11, 52,88 a 205,15 [J/K/mol], Gibbsovy slučovací energie jsou -743,56, -300,14, -160,07 [kJ/mol].

Řešení:



$$q = \xi \cdot \Delta H_r = \xi \cdot \left[\sum_{prod} (v\Delta H_{sl})_{prod} - \sum_{vých} (v\Delta H_{sl})_{vých} \right] =$$

$$= \xi \cdot [4 \cdot \Delta H_{sl}(\text{SO}_2) + 1 \cdot \Delta H_{sl}(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 2 \cdot \Delta H_{sl}(\text{FeS}_2) - 5,5 \cdot \Delta H_{sl}(\text{O}_2)]$$

$$q = \frac{10}{2} \cdot [4 \cdot (-296,81) + 1 \cdot (-825,51) - 2 \cdot (-171,54) - 5,5 \cdot 0] = \underline{-8348,35kJ}$$

$$\Delta S = \xi \cdot \Delta S_r = \xi \cdot [4 \cdot S^0(SO_2) + 1 \cdot S^0(Fe_2O_3) - 2 \cdot S^0(FeS_2) - 5,5 \cdot S^0(O_2)] =$$

$$= \frac{10}{2} \cdot [4 \cdot (248,11) + 1 \cdot (87,35) - 2 \cdot (52,88) - 5,5 \cdot 205,15] = \underline{-771,475 J / K}$$

$$\Delta G = \xi \cdot \Delta G_r = \xi \cdot [4 \cdot \Delta G_{sl}(SO_2) + 1 \cdot G_{sl}(Fe_2O_3) - 2 \cdot \Delta G_{sl}(FeS_2) - 5,5 \cdot \Delta G_{sl}(O_2)] =$$

$$= \frac{10}{2} \cdot [4 \cdot (-300,14) + 1 \cdot (-743,56) - 2 \cdot (-160,07) - 5,5 \cdot 0] = \underline{-8119,9 kJ}$$

Podle rovnice $\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -8348,35 + (298,15 \cdot 0,771475) = \underline{-8118,33 kJ}$

7. Na základě izobarických reakčních tepel následujících reakcí (všechny látky jsou uvažovány v plynném stavu při 25 °C s výjimkou uhlíku)

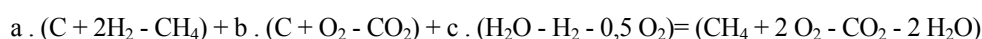
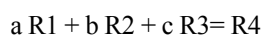


vypočítejte reakční teplo pro spalování zemního plynu podle reakce

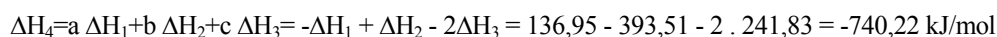
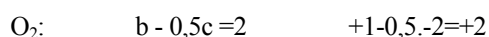
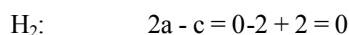
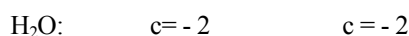
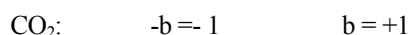
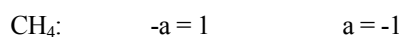


Řešení:

S využitím Hessova principu lze ze známých reakčních tepel vypočítat teplo další reakce.



Bilance koeficientů u jednotlivých reaktantů



8. Určete závislost reakčního tepla na teplotě pro reakci



a vypočítejte teplo potřebné na rozložení 100 mol CaCO₃ při 1000 K



Řešení:

Použije se Kirchhoffovo pravidlo pro závislost reakčního tepla na teplotě v integrální formě

$$\Delta H_r[T] = \Delta H_r^0(300K) + \Delta A \cdot (T - 300) + \frac{\Delta B}{2} \cdot (T^2 - 300^2) + \frac{\Delta C}{3} \cdot (T^3 - 300^3) - \Delta D \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300} \right)$$

$$\Delta A = 1 \cdot A(CO_2) + 1 \cdot A(CaO) - 1 \cdot A(CaCO_3) = 31,7 + 43,69 - 69,38 = 6,01 J/K/mol$$

analogicky $\Delta B = 1 \cdot 0,027 + 1 \cdot 0,039 - 1 \cdot 0,063 = 0,003 J/K^2/mol$

Na základě zadání lze teplotní závislost tepelných kapacit všech reaktantů vyjádřit ve tvaru

$$C_{Pm}^0 = A + B \cdot T + 0 \cdot T^2 + 0 \cdot T^3, \text{ tj. koeficienty } \Delta C = 0 \text{ J/K}^3/\text{mol} \text{ a } \Delta D = 0 \text{ J/K}^{-1}/\text{mol}$$

Obecnou závislost reakčního tepla na teplotě pak vyjádří rovnice:

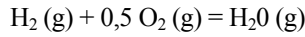
$$\Delta H_r[T] = 180000 + 6,01 \cdot (T - 300) + \frac{0,003}{2} \cdot (T^2 - 300^2)$$

Pro teplotu 1000 K dostaneme

$$\Delta H_r(1000) = 180000 + 6,01 \cdot (1000 - 300) + \frac{3 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (1000^2 - 300^2) = 185572 \text{ J/mol}$$

$$q = \xi \cdot \Delta H_r = 100 \cdot 185572 = 18557200 \text{ J} = 18,557 \text{ MJ}$$

9. Při spálení vodíku za tlaku 101,3 kPa a T=300 K podle reakce



se uvolní 240 kJ/mol.

Určete, jaké teploty bude dosaženo při reakci 2 mol vodíku s 1,5 mol. kyslíku a 6 mol dusíku za adiabatických podmínek. Vodík, kyslík i dusík přicházejí do reaktoru s teplotou 300 K, spálení vodíku proběhne ze 100%.

$$C_{Pm}(\text{O}_2) = C_{Pm}(\text{N}_2) = C_{Pm}(\text{H}_2) = 34 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, C_{Pm}(\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

Řešení:

Výpočet adiabatické teploty reakce, kdy teplo uvolněné reakcí při 300 K slouží k ohřátí všech reaktantů na T_{ad}

$$\xi \cdot \Delta H_r(300) + \int_{300}^{T_{ad}} (n_{\text{H}_2} \cdot C_{Pm}(\text{H}_2) + n_{\text{O}_2} \cdot C_{Pm}(\text{O}_2) + n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{Pm}(\text{H}_2\text{O}) + n_{\text{N}_2} \cdot C_{Pm}(\text{N}_2)) \cdot dT = 0$$

	n(P)[mol]	n(K)[mol]	
H ₂ :	2	2 - 2 = 0	ξ = 2mol
O ₂ :	1,5	1,5 - 0,5 · ξ = 1,5 - 0,5 · 2 = 0,5mol	
H ₂ O:	0	ξ = 2mol	
N ₂ :	6	6mol	

P označuje stav na počátku a K na konci reakce

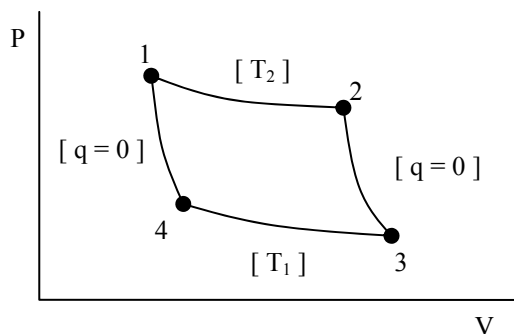
$$2 \cdot (-240000) + 0 \cdot 34 \cdot (T_{ad} - 300) + 0,5 \cdot 34 \cdot (T_{ad} - 300) + 2 \cdot 40 \cdot (T_{ad} - 300) + 6 \cdot 34 \cdot (T_{ad} - 300) = 0$$

$$T_{ad} - 300 = \frac{2 \cdot 240000}{0,5 \cdot 34 + 2 \cdot 40 + 6 \cdot 34} = 1594,7 \text{ K} \rightarrow T_{ad} = 1894,7 \text{ K}$$

10. Pracovní látka tepelného stroje, který pracuje ve vratném Carnotově cyklu mezi teplotami 25 °C a 500 °C, je dusík. Vypočítejte účinnost tohoto stroje, práci vykonanou jedním molem plynu za jeden cyklus, teplo odebrané horkému zásobníku a teplo předané chladnějšimu, jestliže víte, že maximální a minimální tlak v systému během cyklu mají hodnoty 1 MPa a 0,01 MPa. Předpokládejte, že se dusík řídí stavovou rovnicí ideálního plynu a jeho tepelná kapacita $C_{Vm}^0 = 20,785 \text{ J/mol/K}$ nezávisí na teplotě.

Řešení:

Vratný Carnotův cyklus s ideálním plynem jako pracovní látkou,



- 1) $P_1 = 1 \text{ MPa}$
- 2) $P_2 = ?$
- 3) $P_3 = 0,01 \text{ MPa}$
- 4) $P_4 = ?$

- $T_2 = 773 \text{ K}$
- $T_2 = 773 \text{ K}$
- $T_1 = 298 \text{ K}$
- $T_1 = 298 \text{ K}$

$$\eta = \frac{-w}{q_2} = \frac{q_2 + q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{773 - 298}{773} = 0,614$$

$$\kappa = \frac{20,785 + 8,314}{20,785} = 1,4$$

$$p_2 = p_3 \cdot \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{\kappa}{1-\kappa}} = 0,01 \cdot \left(\frac{298}{773}\right)^{\frac{1,4}{0,4}} = 0,281 \text{ MPa}$$

$$p_4 = p_1 \cdot \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{\kappa}{1-\kappa}} = 1 \cdot \left(\frac{773}{298}\right)^{\frac{1,4}{0,4}} = 0,0356 \text{ MPa}$$

$$w_2 = RT_2 \ln \frac{p_2}{p_1} = 8,314 \cdot 773 \cdot \ln \frac{0,281}{1} = -8158,1 \text{ J} = -q_2$$

$$w_1 = RT_1 \ln \frac{p_4}{p_3} = 8,314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{0,0356}{0,01} = 3145,9 \text{ J} = -q_1$$

$$w = w_1 + w_2 = -8158,1 + 3145,9 = -5012,2 \text{ J}$$

11. Dokažte, že pro reálný plyn řídící se van der Waalsovou stavovou rovnicí, lze fugacitu vyjádřit vztahem

$$RT \ln f = pV_m - RT \ln(V_m - b) - \frac{a}{V_m} + RT \ln RT - RT$$

Návod: vztah $RT \ln f = pV_m - RT \ln(V_m - b) - \frac{a}{V_m} + RT \ln RT - RT$ upravte využitím pravidla o derivování součinu $d(pV_m) = p dV_m + V_m dp$

Řešení: Fugacita je definována rovnicemi $[T] \quad RT \ln f = pV_m$ a $f = P$ při $V \rightarrow \infty$. Pak platí

$$RT \cdot d \ln f = d(p \cdot V_m) - p \cdot dV_m = d(p \cdot V_m) - \frac{R \cdot T}{(V_m - b)} \cdot dV_m + \frac{a}{V_m^2} \cdot dV_m$$

$$RT \ln f = p \cdot V_m - RT \ln(V_m - b) - \frac{a}{V_m} + konst$$

$$V_m \rightarrow \infty \quad P \cdot V_m = RT \quad f \rightarrow p$$

$$RT \ln p = RT - RT \ln V_m + 0 + konst \quad p \rightarrow 0 \text{ Pa}$$

$$konst = RT \ln(p \cdot V_m) - RT$$

$$RT \ln f = pV_m - RT \ln(V_m - b) - \frac{a}{V_m} + RT \ln RT - RT$$

12. Určete aktivitu dusíku ve vzduchu (dvousložková směs, dusík složka 1), pokud se jeho parciální tlak rovná 20,265 kPa. Předpokládejte, že dusík se chová jako ideální plyn.

Řešení: Podle definice je u plynných směsí aktivita určena vztahem (standardní vztah čistá plynná složka za teploty systému a tlaku 101,325 kPa)

$$a_i = P_i / 101,325$$

tedy $a_1 = 20,265 / 101,325 = 0,20$

13. Jaká je aktivita pentanu v kapalné směsi butan(1)- pentan (2) – hexan (3) při teplotě 22 °C a tlaku 102 kPa, je-li molární zlomek pentanu 0,3 a směs se chová jako ideální roztok.

Řešení: Podle definice je u plynných směsí aktivita určena vztahem (standardní stav čistá kapalná složka za teploty systému a tlaku a tlak systému)

$$a_i = x_i \gamma_i \quad \text{Pro ideální roztok } \gamma_i = 1$$

tedy $a_2 = 0,3$

14. Pro směs CO₂ (1) – H₂ (2) při teplotě 30 °C a tlaku 2 Mpa platí pro molární objem vztah

$$V_m = 1260,19 - 119 x_1^2 + 14 x_2^2 - 2 x_1 x_2 \quad [\text{cm}^3 / \text{mol}],$$

kde x_1, x_2 jsou molární zlomky příslušných složek. Určete parciální molární objem oxidu uhličitého ve směsi obsahující 90 mol.% této složky.

Řešení: Vyjdeme z definice parciálního molárního objemu složky (1)

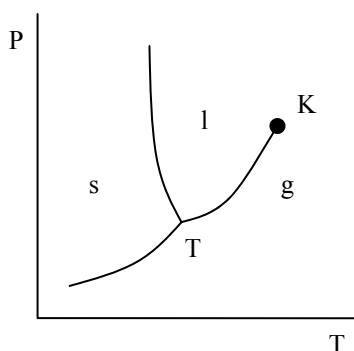
$$\begin{aligned}\bar{V}_1 &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \left(\frac{\partial (nV_m)}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = V_m + n \left(\frac{\partial V_m}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \\ &= V_m + n \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2} \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} + n \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1} \left(\frac{\partial x_2}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \\ &= V_m + n(-238x_1 - 2x_2) \left(\frac{n_2}{n^2} \right) + n(28x_2 - 2x_1) \left(-\frac{n_2}{n^2} \right) = V_m - (238x_1 + 2x_2)x_2 - (28x_2 - 2x_1)x_2\end{aligned}$$

Po dosazení $x_1 = 0,9$ dostaneme $V_m = 1163,76 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a parciální molární objem oxidu uhličitého je $1142,22 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

15. V trojném bodě vody při teplotě $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ je rovnovážný tlak par 611 Pa . Vypočítejte teplotu tání ledu pod tlakem 10 MPa , znáte-li pro trojný bod $\Delta H_{\text{tání}} = 6,009 \text{ kJ/mol}$, molární objem kapalné fáze je $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ molární objem ledu je $19,63 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\Delta H_{\text{tání}}/\Delta V_{\text{tání}}$ nezávisí na teplotě.

Řešení: Podle Clausiovy rovnice popisující rovnováhu dvou kondenzovaných fází o jedné složce

$$\begin{aligned}\frac{\Delta T_t}{\Delta p} &= \frac{T_t \cdot \Delta V_t}{\Delta H_t} = \frac{(273,15 + 0,01) \cdot (18 \cdot 10^{-6} - 19,63 \cdot 10^{-6})}{6009} = -7,4 \cdot 10^{-8} \text{ K/Pa} \\ \Delta T_t &= -7,4 \cdot 10^{-8} \cdot 10 \cdot 10^6 = \underline{-0,74 \text{ K}}\end{aligned}$$



16. Vypočítejte teplotu varu 1-butanolu při tlaku $2,7 \text{ kPa}$, znáte-li $T_{\text{ntv}} = 390,88 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{výp}}(T_{\text{ntv}}) = 43,29 \text{ kJ/mol}$.

Jaký tlak vychází pro tuto teplotu z Antoineovy rovnice ?

$$\log p^0 [\text{kPa}] = 6,54172 - 1336,026/(t[^\circ\text{C}] + 176,802).$$

Řešení: Podle Clausiovy-Clapeyronovy rovnice popisující rovnováhu kapalné a plynné fáze s jednou složkou

$$\begin{aligned}\ln \frac{p_2^0}{p_1^0} &= -\frac{\Delta H_{\text{výp}}}{R} \cdot \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \\ T_1 &= T_{\text{nbv}} = 390,88 \text{ K} \rightarrow P_1 = 101,3 \text{ kPa} \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H_{\text{výp}}} \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{390,88} - \frac{8,314}{43290} \cdot \ln \frac{2,7}{101,3} = 0,003254 \text{ K}^{-1} \\ T_2 &= 307,27 \text{ K} \rightarrow t_2 = 34,12 \text{ }^\circ\text{C} \\ \log p^0 &= 6,54172 - \frac{1336,026}{t + 176,802} = 0,2075 \rightarrow \underline{p^0 = 1,61 \text{ kPa}}\end{aligned}$$

Rozdíl mezi zadaným tlakem $2,7 \text{ kPa}$ a tlakem vypočteným z Antoineovy rovnice je dán tím, že Antoineova rovnice uvažuje závislost výparného tepla na teplotě (derivate $\ln p^0$ podle absolutní teploty není u této rovnice konstanta).

17. U směsi benzen (1)-cyklohexan (2) při $t=77,7\text{ }^\circ\text{C}$ určete tlak a složení parní fáze při nichž začne vřít směs o složení $x_1=0,7$, chová-li se kapalná fáze jako ideální roztok a jako regulární roztok s konstantou $b=0,35$ nezávislou na tlaku. $P_1^0=94,1\text{ kPa}$, $P_2^0=92,4\text{ kPa}$ při teplotě $77,7\text{ }^\circ\text{C}$. Jaké je složení azeotropické směsi při tomto tlaku?

Řešení: Fázová rovnováha kapalina-pára v dvousložkovém systému s parní fází, kde se obě složky chovají jako ideální plyny a platí Daltonův zákon, kapalná fáze je jednak ideální roztok, tj. platí Raoultův zákon a jednak reálný roztok

Ideální roztok: aktivitní koeficienty $\gamma_1=1$ a $\gamma_2=1$

$$P = P_1^0 \cdot x_1 + P_2^0 \cdot x_2 = 94,1 \cdot 0,7 + 92,4 \cdot (1 - 0,7) = \underline{93,59\text{ kPa}}$$

$$y_1 = \frac{P_1^0 \cdot x_1}{P} = \frac{94,1 \cdot 0,7}{93,59} = \underline{0,704}$$

Reálný roztok: $\gamma_1 \neq 1$ a $\gamma_2 \neq 1$

$$\ln \gamma_1 = bx_2^2 = 0,35 \cdot (1 - 0,7)^2 = 0,0315 \rightarrow \gamma_1 = 1,032$$

$$\ln \gamma_2 = bx_1^2 = 0,35 \cdot 0,7^2 = 0,1715 \rightarrow \gamma_2 = 1,187$$

$$P = P_1^0 \cdot x_1 \cdot \gamma_1 + P_2^0 \cdot x_2 \cdot \gamma_2 = 94,1 \cdot 0,7 \cdot 1,032 + 92,4 \cdot 1,187 \cdot 0,3 = \underline{100,88\text{ kPa}}$$

$$y_1 = \frac{P_1^0 \cdot x_1 \cdot \gamma_1}{P} = \frac{94,1 \cdot 0,7 \cdot 1,032}{100,82} = \underline{0,674}$$

Azeotropický bod

V azeotropickém bodě platí

$$x_1 = y_1 \text{ a } x_2 = y_2 \text{ . Pak } P = P_1^0 \cdot \gamma_1 = P_2^0 \cdot \gamma_2$$

Logaritmováním poslední rovnice dostaneme

$$\ln\left(\frac{P_1^0}{P_2^0}\right) = \ln(\gamma_2) - \ln(\gamma_1) = b(x_1^2 - x_2^2) = b(2x_1 - 1)$$

Poslední rovnice umožňuje vypočítat $x_1 = \underline{0,526}$

18. Henryho konstanta pro rozpustnost oxidu uhličitého ve vodě má při teplotách $0\text{ }^\circ\text{C}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ hodnoty $7,427 \cdot 10^7$ a $1,635 \cdot 10^8\text{ Pa}$. Vypočítejte jaký je molární zlomek CO_2 při těchto teplotách.

Řešení: Fázová rovnováha plyn-roztok, kde kapalná fáze je ideální roztok a plyn je ideální plyn

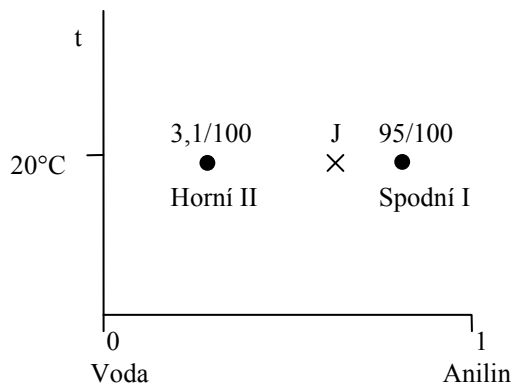
$$P_i = H_i \cdot x_2 \quad P_i = P_{\text{atm}} = 101,325\text{ kPa}$$

$$0^\circ\text{C}: x_2 = \frac{101,325 \cdot 10^3}{7,427 \cdot 10^7} = \underline{1,363 \cdot 10^{-3}}$$

$$25^\circ\text{C}: x_2 = \frac{101,325 \cdot 10^3}{1,635 \cdot 10^8} = \underline{6,196 \cdot 10^{-4}}$$

19. Anilin (1) a voda (2) za laboratorní teploty tvoří dvě kapalně fáze. Při $20\text{ }^\circ\text{C}$ je ve 100 g spodní fáze 5 g vody a ve 100 g horní fáze 3,1 g anilinu. Určete množství a složení koexistujících fází v systému připraveného smícháním 10 g vody a 100 g anilinu.

Řešení: Fázová rovnováha dvou kapalných fází se dvěma složkami. Obě fáze musí mít stejnou teplotu. Platí pákové pravidlo



$$x_1' = \frac{100-5}{100} = 0,95$$

$$x_1'' = \frac{3,1}{100} = 0,031$$

$$x_1^J = \frac{100}{10+100} = 0,909$$

$$m_{II}(x_1^J - x_1'') = m_I(x_1' - x_1^J)$$

$$\frac{m_{II}}{m_I} = \frac{0,95 - 0,909}{0,909 - 0,031} = 0,0467$$

$$m_I + m_{II} = m_I \cdot (1 + 0,0467) = 100 + 10$$

$$m_I = \frac{110}{1,046} = 105,2g$$

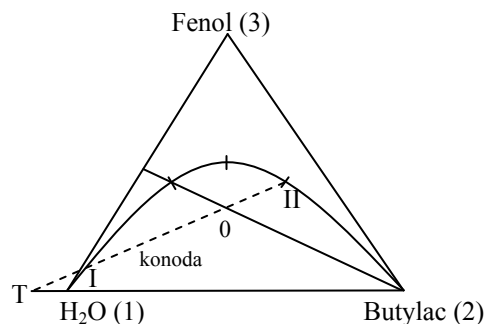
20. Fenol (3) se z odpadních vod extrahuje butylacetátem (2). Rozdělovací konstanta fenolu mezi butylacetát (2) a vodu (1) má při teplotě 30 °C hodnotu 1122 (vyjádřeno pomocí hmotnostních zlomků). Jestliže odpadní voda obsahuje 1.96 % hmot. fenolu, vypočtete jak se tato koncentrace sníží po jednom a po třech přidáních 100 g butylacetátu k 1000 g odpadní vody.

Řešení: Fázová rovnováha dvou kapalných fází v systému o tří složkách. Platí Nernstova rovnice

$$K = \frac{x_3''}{x_3'}$$

$$x_3' = x_3^0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{m''}{m'} \cdot K}$$

$$x_3^n = x_3^0 \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{m''}{m'} \cdot K\right)^n}$$



$$n = 1 \quad x_3^0 = 0,0196$$

$$x_3^{(1)} = 0,0196 \cdot \frac{1}{1 + \frac{100}{1000} \cdot 1122} = 1,73 \cdot 10^{-4}$$

$$n = 3 \quad x_3^{(3)} = 0,0196 \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{100}{1000} \cdot 1122\right)^3} = 1,35 \cdot 10^{-8}$$

21. Normální teplota tuhnutí vodného roztoku o koncentraci 5,423 hm% je rovna -0,388 °C. Vypočtete molární hmotnost látky, je-li pro vodu $\Delta H_{\text{tání}} = 6,009$ a $\Delta H_{\text{vyp}} = 40,65$ [kJ/mol]. Jaká bude teplota varu tohoto roztoku?

Řešení: Koligativní vlastnosti v rovnovážném systému roztoku netěkavé složky a tuhého rozpouštědla (kryoskopie)

$$\Delta T_t = K_K \frac{n_2}{m_1} = \frac{RT_t^2 M_1}{\Delta H_t} \frac{m_2}{M_2 m_1}$$

$$m_2 = m \cdot 0,05423 \quad m_1 = m \cdot (1 - 0,05423)$$

$$M_2 = \frac{8,314 \cdot 273,2^2 \cdot 18 \cdot 10^{-3}}{0,388 \cdot 6009} \frac{m \cdot 0,05423}{m \cdot (1 - 0,05423)} = 0,275 \text{ kg/mol} = 275 \text{ g/mol}$$

Teplota varu (ebulioskopie)

$$\Delta T_v = K_E \frac{n_2}{m_1} = \frac{RT_v^2 M_1}{\Delta H_v} \frac{m_2}{M_2 m_1} = \frac{8,314(273,2+100)^2 18 \cdot 10^{-3}}{40650} \frac{0,05423}{0,275(1-0,05423)} = 0,107^\circ$$

Teplota varu bude 100,107°C.

22. Při teplotě 36,5 °C mají lidská krev a vodný roztok NaCl o koncentraci 0,155 mol/l stejný osmotický tlak. Za předpokladu, že molekuly NaCl jsou v roztoku úplně disociovány, vypočítejte osmotický tlak lidské krve.

Řešení:
$$\pi = c_2 \cdot RT = \frac{2 \cdot 0,155}{10^{-3}} \cdot 8,314 \cdot (273,2 + 36,5) = 0,798 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

23. Při teplotě 800 K a za atmosferického tlaku byl 1 mol grafitu smíchán s 0.5 mol CO₂, 0.3 mol CO a 1 mol N₂. Zjistěte, jakým směrem bude probíhat reakce



je-li zadáno

	$[G^0(800 \text{ K}) - H^0(298 \text{ K})]/T$ [J/K/mol]	$\Delta H_{sl}^0(298 \text{ K})$ [kJ/mol]
CO (g)	-208,572	-110,53
CO ₂ (g)	-228,865	-393,51
C (grafit)	-10,263	0

Řešení: Reakční izoterma ΔG_{ri} udává směr průběhu reakce

$$\begin{aligned} \Delta G_{ri} &= \frac{dG_r}{d\xi} = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{\prod_{prod} (a^v)_{prod}}{\prod_{vych} (a^v)_{vych}} = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{a_C^1 \cdot a_{CO_2}^1}{a_{CO}^2} = \\ &= \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{1 \cdot \frac{P_{CO_2}}{101,3}}{\frac{P_{CO}^2}{101,3^2}} = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{n_{CO_2}}{n_{CO}^2} \left(\frac{P}{101,3 \Sigma n_g} \right)^{1-2} \end{aligned}$$

	n(P)[mol]
C	1
CO ₂	0,5
CO	0,3
N ₂	1

$$\begin{aligned} \Sigma n_g &= n_{CO} + n_{CO_2} + n_{N_2} = \\ &= 0,3 + 0,5 + 1 = 1,8 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\Delta G_r^0 = \left[\sum_{prod} (v \cdot GF)_{prod} - \sum_{vych} (v \cdot GF)_{vych} \right] \cdot T + \Delta H_r(298K)$$

$$\Delta H_r(298K) = \sum_{prod} (v \cdot \Delta H_{sl})_{prod} - \sum_{vych} (v \cdot \Delta H_{sl})_{vych}$$

$$\Delta H_r(298K) = 1 \cdot \Delta H_{sl}(CO_2) + 1 \cdot \Delta H_{sl}(C) - 2 \cdot \Delta H_{sl}(CO) = -393,51 + 0 - 2 \cdot (-110,53) = -172,45 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_r^0 &= [1 \cdot GF(CO_2) + 1 \cdot GF(C) - 2 \cdot GF(CO)] \cdot T + \Delta H_r(298K) = \\ &= [-228,865 - 10,263 - 2 \cdot (-208,572)] \cdot 800 - 172450 = -30127,2 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{ri} = -30127,2 + 8,314 \cdot 800 \cdot \ln \frac{0,5}{0,3^2} \cdot \left(\frac{101,3}{101,3 \cdot 1,8} \right)^{-1} = -14812,246 \text{ J}$$

Záporná hodnota reakční izotermie znamená, že reakce probíhá ve směru disociace CO. Pokud by hodnota byla kladná, probíhala by reakce ve směru tvorby CO.

24. Etanol přechází působením koncentrované kyseliny sírové na diethylether a vodu podle rovnice



Jsou-li zadány hodnoty $\Delta G_{sl}^0(298 \text{ K})$ pro $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l})$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} (\text{l})$ a $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$, které jsou -174,76, -118,41 a -237,17 [kJ/mol], vypočítejte rovnovážnou konstantu této reakce při 298 K a složení rovnovážné směsi při této teplotě.

Řešení: Chemická rovnováha v systému s kapalnými složkami, výpočet rovnovážné konstanty z termod. dat a rovn. složení

$$K_a = \frac{\prod_{\text{prod}} (a^v)_{\text{prod}}}{\prod_{\text{vych}} (a^v)_{\text{vych}}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^1 a_{\text{ether}}^1}{a_{\text{EtOH}}^2} \stackrel{id.smes}{=} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{ether}}}{n_{\text{EtOH}}^2} \cdot \left(\frac{1}{\sum n_l} \right)^{1+1-2}$$

	n(P)[mol]	n(R)[mol]
EtOH	1	1-2ξ
Ether	0	ξ
H ₂ O	0	ξ

$$K_a = \frac{\xi^2}{(1-2\xi)^2} \rightarrow \sqrt{K_a} = \frac{\xi}{1-2\xi}$$

$$\xi \cdot [1 + 2 \cdot \sqrt{K_a}] = \sqrt{K_a}$$

$$-RT \ln K_a = \Delta G_r^0 = \sum_{\text{prod}} (\nu \cdot \Delta G_{sl}^0)_{\text{prod}} - \sum_{\text{vych}} (\nu \cdot \Delta G_{sl}^0)_{\text{vych}} = \Delta G_{sl}^0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta G_{sl}^0(\text{Ether}) - 2 \cdot \Delta G_{sl}^0(\text{EtOH}) =$$

$$= -237,17 - 118,41 + 2 \cdot 174,76 = \underline{-6,06 \text{ kJ/mol}}$$

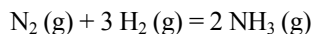
$$\ln K_a = \frac{-(-6060)}{8,314 \cdot 298} = 2,446$$

$$K_a = 11,54 \quad \sqrt{K_a} = 3,397$$

$$\xi = \frac{3,397}{1 + 2 \cdot 3,397} = \underline{0,436}$$

Ethanol	1 - 2 · 0,436 = 0,128 mol
Ether	0,436 mol
H ₂ O	0,436 mol

25. Reakce přípravy amoniaku probíhá při 600 K a P=20 MPa podle rovnice



Za těchto podmínek bylo zjištěno, že z 1 molu dusíku a 3 molů vodíku vzniklo 1,418 molu amoniaku. Po zvýšení tlaku na 30 MPa měla reakční směs složení 61,16 mol.% NH₃, 29,13 mol.% H₂ a 9,71 mol.% N₂. Vypočítejte rovnovážnou konstantu této reakce za uvedených podmínek a srovnajte ji s hodnotou vypočítanou z $\Delta G_r^0 = 31,650 \text{ kJ/mol}$

Řešení: Chemická rovnováha v systému s plynnými složkami, výpočet rovnovážné konstanty z rovnovážného složení

1. Je zadáno látkové množství vzniklého amoniaku 1,418 mol a tedy rozsah reakce $\xi = 1,418/2 \text{ mol}$.

$$K_a = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3} \stackrel{id.chovani}{=} \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{H}_2}^3} \cdot \left(\frac{P}{101,3 \cdot (n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3})} \right)^{2-3-1}$$

	n(P)[mol]	n(R)[mol]
N ₂	1	1 - ξ = 0,291 mol
H ₂	3	3 - 3ξ = 0,873 mol
NH ₃	0	2ξ = 1,418 mol

$$K_a = \frac{1,418^2}{0,291 \cdot 0,873^3} \cdot \left[\frac{20000 \text{ [kPa]}}{101,3 \cdot (0,291 + 0,873 + 1,418)} \right]^{-2} = 1,776 \cdot 10^{-3}$$

2. Je známo složení rovnovážné směsi v molárních zlomcích

$$K_a = \frac{y_{NH_3}^2}{y_{N_2} \cdot y_{H_2}^2} \cdot \left(\frac{P}{101,3} \right)^{-2} = \frac{0,6116^2}{0,0971 \cdot 0,2913^3} \cdot \left(\frac{30000}{101,3} \right)^{-2} = 1,777 \cdot 10^{-3}$$

$$\ln K_a = -\frac{\Delta G_r^0}{RT} = -\frac{31650}{8,314 \cdot 600} = -6,345 \quad \rightarrow \quad K_a = 1,756 \cdot 10^{-3}$$

26. U reakce



je známo, že reakční teplo při teplotě 298 K je rovno 252,84 kJ/mol a změna entropie při této teplotě je 183,17 J/K/mol. Jsou-li molární tepelné kapacity FeSO₄ (s), FeO (s) a SO₃ (g) nezávislé na teplotě a rovny 106,2, 57,83 a 76,08 J/K/mol určete rozkladný tlak oxidu siřového při teplotě 1258 K

Řešení: Chemická rovnováha v systému s nemísitelnými pevnými složkami (pak jejich aktivity = 1) a plynným SO₃

$$K_a = \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{FeSO}_4}} \cdot a_{\text{SO}_3} = \frac{P_{\text{SO}_3}}{101,3}$$

$$-RT \ln K_a = \Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0 \quad [T]$$

$$\Delta H_r^0(T) = \Delta H_r^0(298) + \Delta A \cdot (T - 298) + \frac{\Delta B}{2} \cdot (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta C}{3} \cdot (T^3 - 298^3) - \frac{\Delta D}{1} \cdot (T^{-1} - 298^{-1})$$

$$\Delta S_r^0(T) = \Delta S_r^0(298) + \Delta A \cdot \ln \frac{T}{298} + \Delta B \cdot (T - 298) + \frac{\Delta C}{2} \cdot (T^2 - 298^2) - \frac{\Delta D}{2} \cdot (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta B = \Delta C = \Delta D = 0 [a.u.]$$

$$\Delta A = 76,08 + 57,83 - 106,2 = 27,71 \text{ J / K / mol}$$

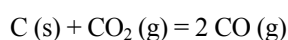
$$\Delta H_r(1278) = 252840 + 27,71 \cdot (1258 - 298) = 279441,6 \text{ J / mol}$$

$$\Delta S_r(1200) = 183,17 + 27,71 \cdot \ln \frac{1258}{298} = 223,078 \text{ J / K / mol}$$

$$\Delta G_r(1200) = 279441,6 - 1258 \cdot 223,078 = -1190,524 \text{ J / mol}$$

$$\ln K_a = -\frac{-1190,524}{8,314 \cdot 1258} = 0,1138 \quad \rightarrow \quad K_a = 1,121 \rightarrow P_{\text{SO}_3} = 1,121 \cdot 101,3 = 113,56 \text{ kPa}$$

27. Oxid uhličitý se za teploty 1000 K a za atmosférického tlaku vede přes vrstvu koksu. Rovnovážná konstanta reakce



má při této teplotě hodnotu 1,7458 ($f^* = 101,3 \text{ kPa}$). Vypočítejte

a) kolik molů koksu zreaguje při stechiometrickém dávkování koksu a CO₂

b) kolik molů CO₂ je třeba na úplné zreagování 1 mol koksu

Řešení: Chemická rovnováha v systému s jednou pevnou složkou (aktivita =1) a dvěma plynnými složkami

	n(P)[mol]	n(R)[mol]	
	C	a - ξ	$\sum n_g = b + \xi$
	CO ₂	b - ξ	
a)	CO	2 ξ	

$$K_a = \frac{n_{CO}^2}{n_{CO_2}} \cdot \left(\frac{P}{101,3 \cdot \sum n_g} \right)^{2-1} = \frac{4 \cdot \xi^2}{b - \xi} \cdot \frac{1}{b + \xi} = \frac{4 \cdot \xi^2}{b^2 - \xi^2}$$

$$\xi^2 \cdot [4 + K_a] = b^2 \cdot K_a$$

$$b = 1 \text{ mol} \rightarrow \xi^2 = 1 \cdot \frac{1,7458}{4 + 1,7458} = 0,306 \quad \rightarrow \quad \underline{\xi = 0,554 \text{ mol}}$$

b) Pro úplné zreagování C je $\xi \approx 1$ (velmi malé množství C musí v reakční směsi zůstat, jinak nelze mluvit o chemické rovnováze v systému)

$$\xi = 1 \quad \rightarrow \quad K_a = \frac{4}{b^2 - 1}$$

$$b^2 = 1 + \frac{4}{K_a} = 1 + \frac{4}{1,7458} = 3,291 \quad \rightarrow \quad \underline{b = 1,812 \text{ mol}}$$

28. Při radiochemickém rozboru ostatků patřících údajně Břetislavu I, který vládl od roku 1034 do své smrti roku 1055, byl stanoven obsah izotopu ¹⁴C roven 1,02 · 10⁻¹³ mol.%. Přirozený výskyt izotopu ¹⁴C v živém přírodním materiálu je 1,1 · 10⁻¹³ mol.% a zůstává po dobu posledních deseti tisíce let přibližně konstantní. Poločas rozpadu izotopu je 5568 let. Určete, zda stáří vzorku odpovídá době Břetislava I.

Řešení: Radioaktivní rozpady jsou procesy 1. řádu a tedy platí

$$\ln \frac{c_0}{c_A} = k\tau \quad k\tau_{0,5} = \ln 2$$

$$c_0 = 1,1 \cdot 10^{-13} \text{ mol} / \text{dm}^3, \quad c_A = 1,02 \cdot 10^{-13} \text{ mol} / \text{dm}^3$$

$$k = \frac{\ln 2}{5568} = 1,245 \cdot 10^{-4} \text{ rok}^{-1}$$

$$\tau = \frac{1}{1,245 \cdot 10^{-4}} \cdot \ln \frac{1,1 \cdot 10^{-13}}{1,02 \cdot 10^{-13}} = \underline{606,5 \text{ roku}}$$

Doba staří vzorku je příliš krátká, aby odpovídala době Břetislava I

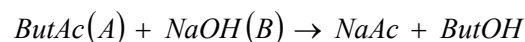
29. Při teplotě 38 °C probíhá reakce zmýdelnění butylacetátu s NaOH jako jednosměrná reakce s řádem 1 vzhledem k butylacetátu i vzhledem k NaOH. Rychlostní konstanta této reakce je 0,039 dm³ · mol⁻¹ / s. Vypočtěte

a) koncentraci butylacetátu po 20 min, jsou-li výchozí koncentrace obou složek stejné rovné 0,02 mol/dm³.

b) koncentraci butylacetátu po 3 min, je-li výchozí koncentrace butylacetátu rovna 0,02 mol/dm³ a NaOH 0,01 M.

c) koncentraci butylacetátu po 2 min, je-li výchozí koncentrace butylacetátu 0,02 mol/dm³ a NaOH 1 M.

Řešení:



$$r = k \cdot c_{\text{ButAc}}^1 \cdot c_{\text{NaOH}}^1$$

a) Pro stejné výchozí koncentrace platí integrovaná kinetická rovnice 2. řádu ve tvaru

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{a} = k\tau \quad \rightarrow \quad \frac{1}{c_A} = \frac{1}{0,02} + 0,039 \cdot 20 \cdot 60 = 96,8 \text{ dm}^3 / \text{mol}$$

$$c_A = \underline{0,0103 \text{ mol} / \text{dm}^3}$$

b) Pro různé výchozí koncentrace platí integrovaná kinetická rovnice ve tvaru

$$\ln \frac{a \cdot (b-x)}{b \cdot (a-x)} = (b-a) \cdot k\tau \rightarrow \frac{b-x}{a-x} = \frac{b}{a} \cdot e^{(b-a)k\tau} = z$$

$$x \cdot (z-1) = a \cdot z - b$$

$$z = \frac{0,01}{0,02} \cdot e^{-(0,02-0,01) \cdot 0,039 \cdot 3 \cdot 60} = 0,4661, \quad x = \frac{0,02 \cdot 0,4661 - 0,01}{0,4661 - 1} = 0,0012699$$

$$a-x = \underline{0,0187 \text{ mol} / \text{dm}^3}$$

c) Pokud výchozí koncentrace jedné složky (B) převyšuje mnohokrát výchozí koncentraci složky A, tj. $b \gg a$, $b-x \approx b$ použije se integrovaná rychlostní rovnice pro reakci pseudomonomolekulární ve tvaru

$$\ln \frac{a}{a-x} = b \cdot k\tau$$

$$a-x = a \cdot e^{-b \cdot k\tau} = 0,02 \cdot e^{-1 \cdot 0,039 \cdot 2 \cdot 60} = \underline{0,00018558 \text{ mol} / \text{dm}^3}$$

Přesný výpočet podle postupu z bodu b) dává

$$z = \frac{1}{0,02} \cdot e^{(1-0,02) \cdot 0,039 \cdot 2 \cdot 60} = 4907,024, \quad x = \frac{0,02 \cdot 4907,024 - 1}{4907,024 - 1} = 0,0198 \text{ mol} / \text{dm}^3$$

$$a-x = \underline{1,9975 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \text{dm}^3}$$

30. Methylamin se při vyšších teplotách rozkládá podle rovnice



Reakce je za těchto podmínek jednosměrná a prvního řádu vzhledem k methylaminu. Platí-li pro teplotní závislost rychlostní konstanty rovnice

$$k = 3,3 \cdot 10^{11} \exp\left[-\frac{29190}{T}\right] \quad [\text{s}^{-1}]$$

vypočtete při jaké teplotě zreaguje 25% methylaminu za 1000 s. Jaká je aktivační energie této reakce?

Řešení:

Reakce 1. řádu.: počáteční koncentrace není zadána, její hodnotu lze volit

$$\ln \frac{c_0}{c_A} = k\tau$$

$$c_0 = 1 \text{ mol} / \text{dm}^3 \quad c_A = c_0 - \xi = 1 - 0,25 = 0,75 \text{ mol} / \text{dm}^3$$

$$k = \frac{\ln \frac{1}{0,75}}{1000} = 2,877 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln k = \ln 3,3 \cdot 10^{11} - \frac{29190}{T} = \ln 2,877 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{29190}{T} = \ln 3,3 \cdot 10^{11} - \ln 2,877 \cdot 10^{-3} = \ln \frac{3,3 \cdot 10^{11}}{2,877 \cdot 10^{-3}} = 32,373 \rightarrow T = \frac{29190}{32,373} = \underline{901,67 \text{ K}}$$

$$\frac{E_A}{RT} = \frac{29190}{T} \rightarrow E_A = 29190 \cdot 8,314 = \underline{242685,7 \text{ J}}$$

31. Katalytický rozklad kyseliny mravenčí probíhá zároveň dvěma následujícími elementárními reakcemi



Jsou-li při 500 K známy hodnoty rychlostních konstant $k_1 = 3,745 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a $k_2 = 1,545 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ vypočtete kolik HCOOH zreaguje za 1 hodinu podle reakce (I)

Řešení: Pro reakce bočné (konkurenční) platí následující kinetické rovnice

$$\frac{dx_1}{d\tau} = k_1 \cdot (a - x_1 - x_2)$$

$$x_1 = \frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_2} \cdot \left[1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau} \right] = \frac{3,745 \cdot 10^{-5}}{3,745 \cdot 10^{-5} + 1,545 \cdot 10^{-6}} \left[1 - e^{-(3,745 \cdot 10^{-5} + 1,545 \cdot 10^{-6})3600} \right] = \underline{0,126 \text{ mol} / \text{dm}^3}$$

32. Rozklad plynného paraldehdu (pA) na plynný acetaldehyd (A) lze vyjádřit celkovou stechiometrickou rovnicí $pA \rightarrow 3A$. Při 260 °C byla naměřena následující kinetická data

Čas [h]	0	1	2	3	4	∞
C(pA) [mol/m ³]	3,001	1,895	1,218	0,767	0,496	0
Reakční rychlost $r = -dC(\text{pA})/d\tau$ [mol/(m ³ h)]	1,321	0,892	0,564	0,361	0,181	0

Poslední řádek tabulky, reakční rychlost, byl získán numerickou derivací s využitím dat prvních dvou řádků.

Pomocí metody nejmenších čtverců byla těmito daty proložena přímka popsána rovnicí $\ln r = A + B \ln C(\text{pA})$, kde pro konstanty A a B byly nalezeny hodnoty $A = -0,84 \pm 0,05$, $B = 1,08 \pm 0,07$. Určete řád reakce a rychlostní konstantu za předpokladu, že rychlost reakce rozkladu pA není ovlivněna acetaldehydem.

Řešení: Při určování řádu reakce diferenciatní metodou s využitím následující rovnice

$$r = -\frac{dC(\text{pA})}{d\tau} = k \cdot C(\text{pA})^\alpha \quad \ln r = \ln k + \ln C(\text{pA}) \cdot \alpha = A + B \cdot \ln C(\text{pA})$$

Porovnáním posledního výrazu s přímkou proloženou daty v tabulce se získá

$$A = \ln k \quad \rightarrow \quad k = \exp(A) = \exp(-0,84) = 0,432 \text{ s}^{-1} \quad B = \alpha \cong 1$$

33. Pro rozklad paraldehdu (pA) na acetaldehyd (A) byla naměřena následující kinetická data

a - Poč. konc. pA [mol/m ³]	1,5	0,948	0,609
Poločas $\tau_{0,5}$ [h]	1,58	1,6	1,57

Proložení těchto dat metodou nejmenších čtverců přímkou popsanou rovnicí $\ln \tau_{0,5} = A + B \ln \mathbf{a}$ byly získány hodnoty konstant A a B : $A = 0,46 \pm 0,008$, $B = 0,01 \pm 0,02$. Určete řád reakce a rychlostní konstantu při této teplotě.

Řešení: Pro určení řádu reakce z naměřených poločasů reakce u reakce n-tého řádu platí vztahy

$$\frac{1}{-n+1} \cdot \left[\frac{2^{n-1}}{a^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = k\tau_{0,5} \quad \rightarrow \quad \frac{2^{n-1} - 1}{a^{n-1} \cdot (-n+1)} = k\tau_{0,5}$$

$$\ln \tau_{0,5} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{(1-n) \cdot k} - (n-1) \cdot \ln a \xrightarrow{n=1} \ln \left[\frac{\ln 2}{k} \right]$$

Porovnáním poslední rovnice s rovnicí přímky proložené daty v tabulce vychází

$$n-1 \approx 0 \rightarrow n = 1$$

$$\ln \tau_{0,5} = \ln \left[\frac{\ln 2}{k} \right] = 0,46 \quad \frac{\ln 2}{k} = 1,584 \quad \rightarrow \quad \underline{k = 0,437 \text{ s}^{-1}}$$

34. Metylamin se při vyšších teplotách rozkládá podle rovnice



Tato reakce je jednosměrná reakce 1. řádu vzhledem k metylaminu. Rychlostní konstanta při 600 °C je $k=0,001 \text{ s}^{-1}$.

1. Vypočtete jaký je při této teplotě tlak ve vsádkovém reaktoru o objemu 1 m³ reaguje-li metylamin půl hodiny a bylo-li do reaktoru nadávkováno 10 mol metylaminu. Jaký je rozsah reakce?

2. Jaký je objem reaktoru ideálně míchaného pracujícího při tlaku $P=101,3 \text{ kPa}$, dávkuje-li se do reaktoru 20 mol metylaminu za 1h a požadujeme-li stejný rozsah reakce.

Řešení:

1. Pro výše uvedenou reakci a vsádkový reaktor lze napsat látkovou bilanci ve tvaru

	n(P)[mol]	n(τ)[mol]
CH ₃ NH ₂	10	10-ξ
HCN	0	ξ
H ₂	0	0,5·ξ
Σn _g	10	10+0,5·ξ

Pro změnu molární koncentrace metylaminu s časem platí integrovaná rychlostní rovnice reakce 1. řádu :

$$\ln \frac{c_0(MA)}{c(MA)} = \ln \frac{\frac{n_0(MA)}{V_r}}{\frac{n(MA)}{V_r}} = k \cdot \tau \rightarrow (10 - \xi) = 10 \cdot e^{-k \cdot \tau} = 10 \cdot e^{-0,001 \cdot 0,5 \cdot 3600} = 1,653 \text{ mol}$$

$$\xi = 8,347 \text{ mol}$$

$$p = \sum n_g \frac{RT}{V_r} = (10 - \xi + \xi + 0,5 \cdot \xi) \frac{RT}{V_r} = (10 + 0,5 \cdot 8,347) \frac{8,314 \cdot (600 + 273)}{1} = 102,873 \text{ Pa}$$

2. Pro ideálně míchaný reaktor jsou látková množství v předchozí bilanční tabulce nahrazena průtoky složek (x označuje rozsah reakce za jednotku času)

	n(P)[mol/h]	n(V)[mol/h]
CH ₃ NH ₂	20	20-x=20-8,347=11,653
HCN	0	x=8,347
H ₂	0	0,5·x=0,5·8,347=4,1735

Platí rovnice pro vsádkový reaktor $\Sigma n_g = 20 + 0,5 \cdot x = 24,1735 \text{ mol/h}$

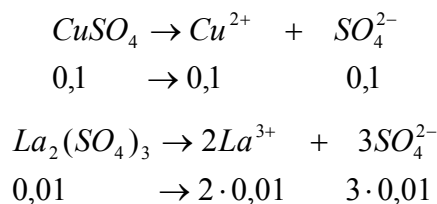
$$V_r = \frac{\dot{n}_0(MA) - \dot{n}(MA)}{r(V)} = \frac{\dot{n}_0(MA) - \dot{n}(MA)}{k \cdot c(MA)} = \frac{\dot{n}_0(MA) - \dot{n}(MA)}{k \cdot \frac{\dot{n}(MA)}{V}} = \frac{\dot{n}_0(MA) - \dot{n}(MA)}{k \cdot \frac{\dot{n}(MA)}{\Sigma n_g \cdot RT} P}$$

$$V_r = \frac{(20 - 11,653)}{0,001 \cdot \frac{11,653}{24,1735 \cdot 8,314 \cdot 873} \cdot 101300} = 0,345 \text{ m}^3$$

Pro stejný rozsah reakce i zreagované množství metylaminu za 1 h, je třeba si 3x menší ideálně míchaný reaktor než reaktor vsádkový.

35. Jaký je střední aktivitní koeficient CuSO_4 ve vodném roztoku při 25°C je-li jeho koncentrace rovna $0,1 \text{ mol/dm}^3$ a je-li v roztoku přítomen i $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ o koncentraci $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Jaký je aktivitní koeficient síranu lantanitého v roztoku?

Řešení: Oba sírany jsou solí a tedy ve vodě silné elektrolyty, tj. jsou plně disociovány na ionty



Iontová síla roztoku je

$$\begin{aligned} I &= 0,5 \cdot [c(\text{Cu}^{2+}) \cdot 2^2 + c(\text{La}^{3+}) \cdot (+3)^2 + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot (-2)^2] = \\ &= 0,5 \cdot [0,1 \cdot 4 + 2 \cdot 0,01 \cdot 9 + 0,1 \cdot 4 + 3 \cdot 0,01 \cdot 4] \cdot 1000 = 550 \text{ mol/m}^3 \end{aligned}$$

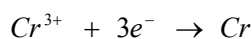
$$\ln \gamma_{\pm}(\text{CuSO}_4) = -0,0371 \cdot |2 \cdot (-2)| \frac{\sqrt{550}}{1 + 0,0313 \cdot \sqrt{550}} = -2,007$$

$$\ln_{\pm}(\text{La}_2(\text{SO}_4)_3) = -0,0371 \cdot |3 \cdot (-2)| \frac{\sqrt{550}}{1 + 0,0313 \cdot \sqrt{550}} = -3,011$$

$$\underline{\gamma_{\pm}(\text{CuSO}_4) = 0,134, \quad \gamma_{\pm}(\text{La}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,049}$$

36. Vypočítejte kolik molů Cr se vyloučilo na Pt elektrodě průchodem proudu $1,204 \text{ A}$ po dobu 26 minut .

Řešení: Na elektrodě probíhá elektrodová reakce (redukce)



Počet molů elektronů zjistíme z náboje prošlého roztokem a náboje neseného 1 mol elektronů tj. $F=96484 \text{ C/mol}$. Pak podle Faradayova zákona elektrolýzy platí:

$$n_{\text{Cr}} = \frac{n_e}{3} = \frac{Q}{3F} = \frac{I \cdot \tau}{3F} = \frac{1,204 \cdot 26 \cdot 60}{3 \cdot 96487} = \underline{6,49 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

37. Pro kyselinu octovou s koncentrací $0,1 \text{ mol/dm}^3$ byl při 25°C zjištěn z vodivostních měření stupeň disociace $0,0137$.

a) Vypočítejte disociační konstantu této kyseliny.

b) Jak se změní stupeň disociace kyseliny octové (zvětší se nebo se zmenší) po přidání NaCl do roztoku?

Řešení: a) Kyselina octová je slabý elektrolyt se stupněm disociace $\alpha < 1$. Jde o výpočet rovnovážné konstanty disociace na základě znalosti rovnovážného složení u systému, kde je nutno uvažovat střední aktivitní koeficient $\gamma_{\pm} \neq 1$. Disociaci lze popsat



$$K_d = \frac{c_r[\text{H}^+] \cdot c_r[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c_r[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \gamma_{\pm}^2 = \frac{c_p \cdot \alpha^2}{c_0 \cdot (1 - \alpha)} \cdot \gamma_{\pm}^2$$

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_p \cdot \alpha \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_p \cdot (1 - \alpha)$$

Střední aktivitní koeficient kyseliny octové vypočteme na základě iontové síly roztoku:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{\text{ionty}} c_i z_i^2 = 0,5 \cdot [c(H^+) \cdot 1^2 + c(CH_3COO^-) \cdot (-1)^2] = 0,5[c_p \alpha + c_p \alpha] =$$

$$= c_p \alpha = 0,1 \cdot 1000 \cdot 0,0137 = 1,37 \text{ mol} / \text{m}^3$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -0,03712 \cdot |1 \cdot (-1)| \cdot \frac{\sqrt{1,37}}{1 + 0,0313 \cdot \sqrt{1,37}} = -0,042 \rightarrow \gamma_{\pm} = e^{-0,042} = 0,959$$

$$K_d = \frac{0,1 \cdot 0,0137^2}{1 \cdot (1 - 0,0137)} \cdot 0,959^2 = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

Při výpočtech iontové síly se zanedbává příspěvek iontů H^+ a OH^- vzniklých disociací vody k její hodnotě (jsou řádu 10^{-7} M).

b) NaCl jako sůl je ve vodě silný elektrolyt, proto je úplně disociována. Na^+ a Cl^- ionty budou zvyšovat hodnotu iontové síly a podle Debye-Huckelova vztahu budou tak snižovat hodnotu středního aktivitního koeficientu kyseliny octové. To znamená, že se zvýší koncentrace iontů vzniklých disociací kyseliny octové, aby hodnota konstanty disociace zůstala stejná.

38. Vypočítejte pH roztoku CH_3COOH s koncentrací $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Disociační konstanta kyseliny je $1,75 \cdot 10^{-5}$.

Řešení: V tomto případě jde o výpočet stupně disociace (rovnovážného složení) ze známé hodnoty rovnovážné konstanty disociace. Je nutné uvažovat střední aktivitní koeficient, který na rovnovážném složení závisí, a tím se matematické řešení stává složitější. Jeden z postupů využívá tzv. zdánlivé disociační konstanta K_z definované vztahem

$$K_z = \frac{K_d}{\gamma_{\pm}^2} = \frac{c_r \alpha^2}{1 - \alpha}$$

a z ní se stupeň disociace určí dle rovnic

$$\alpha^2 = \frac{K_z}{c_r} - \frac{K_z}{c_r} \alpha \rightarrow \alpha = \frac{-K_z + \sqrt{K_z^2 + 4K_z c_r}}{2 c_r}$$

Při řešení se postupuje ve dvou krocích.

I. Určí se iontová síla roztoku z předpokladu, že k ní přispívají pouze ionty vzniklé disociací silných elektrolytů přítomných v roztoku u nichž známe koncentrace. V našem případě žádný silný elektrolyt v roztoku není, tedy iontová síla je 0 mol/m^3 a tedy střední aktivitní koeficient disociované CH_3COOH je jednotkový. Pak $K_z = K_d$

$$\alpha = \frac{-1,75 \cdot 10^{-5} + \sqrt{1,75^2 \cdot 10^{-10} + 4 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 0,01} = 0,041$$

$$c_r [H^+] = c_r \alpha = c_r [CH_3COO^-] = 4,1 \cdot 10^{-4}$$

$$c[H^+] = c^* \cdot c_r [H^+] = 1 \cdot 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \text{dm}^3 = c[CH_3COO^-]$$

II. Na základě těchto vypočtených koncentrací se určí nová, přesnější, iontová síla roztoku, z ní střední aktivitní koeficient a nová hodnota K_z podle vztahů

$$I = 0,5 \cdot [2 \cdot 4,1 \cdot 10^{-4}] \cdot 1000 = 0,41 \text{ mol} / \text{m}^3$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -0,0371 \cdot |1 \cdot (-1)| \cdot \sqrt{0,41} = -0,0238$$

$$\gamma_{\pm} = 0,976 \rightarrow \gamma_{\pm}^2 = 0,954 \rightarrow K_z = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,954} = 1,834 \cdot 10^{-5}$$

Použitím postupu popsaném v kroku I. se vypočte nová koncentrace $c(H^+)$ a pH

$$\alpha = \frac{-1,834 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{1,834^2 \cdot 10^{-10} + 4 \cdot 1,834 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 0,01} = \underline{0,0419}$$

$$c_r[H^+] = c_r \cdot \alpha = 0,01 \cdot 0,0419 = 4,19 \cdot 10^{-4}$$

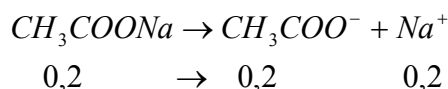
$$a[H^+] = c_r(H^+) \cdot \gamma_{\pm} = 4,19 \cdot 10^{-4} \cdot 0,976 = 4,089 \cdot 10^{-4}$$

$$pH = -\log[a(H^+)] = \underline{3,39}$$

V tomto případě lze prakticky stejnou hodnotu pH vypočítat i použitím hodnoty $c_r(H^+) = 4,1 \cdot 10^{-4}$ určené v kroku I a $\gamma_{\pm} = 1$.

39. Jaké pH bude mít roztok obsahující původně 0,2 mol/dm³ octanu sodného a 0,1 mol/dm³ kyseliny octové, je-li v něm kyselina HCl o koncentraci 0,01 mol/dm³. $K_d(CH_3COOH) = 1,75 \cdot 10^{-5}$

Řešení: 1. Původní roztok - Jde o směs silného elektrolytu, octanu sodného, a slabého elektrolytu, kyseliny octové.



Přibližnou hodnotu iontové síly roztoku a střední aktivitní koeficienty elektrolytů v roztoku lze určit dle vztahů, kde uvažujeme pouze ionty ze silných elektrolytů a zanedbáme hydrolyzu octanového aniontu.

$$I = 0,5[c(Na^+) \cdot 1^2 + c(CH_3COO^-) \cdot (-1)^2] = 0,5[0,2 + 0,2] \cdot 1000 = 200 \text{ mol} / \text{m}^3$$

$$\ln \gamma_{\pm}(CH_3COOH) = \ln \gamma_{\pm}(H_2O) = -0,0371 |1 \cdot (-1)| \frac{\sqrt{200}}{1 + 0,0313 \sqrt{200}} = -0,364 \rightarrow \gamma_{\pm} = 0,695$$

Koncentrace iontů s uvažováním hydrolyzy určíme z konstanty hydrolyzy octanu sodného tj. ze vztahů

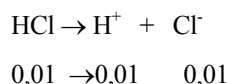
$$\begin{aligned} K_h &= \frac{K_{H_2O}}{K_d} \approx \frac{c_r[CH_3COOH] \cdot c_r[OH^-]}{c_r[CH_3COO^-]} \\ c_r(CH_3COO^-) &= 0,2 - \alpha \quad c_r(OH^-) = 10^{-7} + \alpha, \quad c_r(CH_3COOH) = 0,1 + \alpha, \\ K_h &\approx \frac{(0,1 + \alpha)(10^{-7} + \alpha)}{0,2 - \alpha} = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,714 \cdot 10^{-10} \rightarrow c_r(OH^-) = 1,143 \cdot 10^{-9} \end{aligned}$$

Při výpočtu α z poslední rovnice bylo využito zjednodušení $0,1 + \alpha = 0,1$ ($0,2 - \alpha = 0,2$)

$$\begin{aligned} pH &= \log[a(H^+)] = 14 - \log[a(OH^-)] = 14 - \log[c_r(OH^-) \cdot \gamma_{\pm}(HOH)] = \\ &= 14 - \log[1,143 \cdot 10^{-9} \cdot 0,695] = \underline{4,90} \end{aligned}$$

Další zpřesňování hodnoty iontové síly zahrnutím koncentrací OH^- a H^+ není nutné

2. Roztok octanu sodného, kyseliny octové a kyseliny chlorovodíkové. HCl ve vodě je silný elektrolyt



H^+ vzniklé disociací HCl se částečně vážou na CH_3COO^- a vytvoří nedisociovanou CH_3COOH . Výsledkem je pH roztoku prakticky stejné jako u původního roztoku. Platí

$$\begin{aligned} c_r(Na^+) &= 0,2, \quad c_r(H^+) = 0,01 - \alpha, \quad c_r(CH_3COO^-) = 0,2 - \alpha, \\ c_r(Cl^-) &= 0,01, \quad c_r(CH_3COOH) = 0,1 + \alpha \end{aligned}$$

Podobně jako v části 1, použijeme pro odhad iontové síly pouze koncentrace iontů ze silných elektrolytů (HCl, octan sodný) a zanedbáme vliv hydrolyzy octanového aniontu.

$$I = 0,5 \cdot [c(\text{Na}^+) \cdot 1^2 + c(\text{H}^+) \cdot 1^2 + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot (-1)^2 + c(\text{Cl}^-) \cdot (-1)^2] =$$

$$= 0,5 \cdot [0,2 + 0,01 + 0,2 + 0,01] \cdot 1000 = 210 \text{ mol} / \text{m}^3$$

$$\ln \gamma_{\pm}(\text{HOH}) = -0,0371 |1(-1)| \frac{\sqrt{210}}{1 + 0,0313\sqrt{210}} = -0,037 \rightarrow \gamma_{\pm} = 0,691$$

Platí dále

$$K_h \approx \frac{(0,1 + \alpha)(0,01 - \alpha)}{0,2 - \alpha} = \frac{0,11(0,01 - \alpha)}{0,19 + (0,01 - \alpha)} = 5,714 \cdot 10^{-10} \rightarrow 0,01 - \alpha = 9,87 \cdot 10^{-9}$$

tj. $\alpha=0,01$. (prakticky veškeré hydroniové ionty z HCl jsou vázány na octanový aniont. Využitím této hodnoty lze předcházející řešení zpřesnit jako

$$pH = \log[a(\text{H}^+)] = 14 - \log[c_r(\text{OH}^-) \cdot \gamma_{\pm}(\text{HOH})] = 14 - \log[9,87 \cdot 10^{-10} \cdot 0,691] = 4,83$$

pH se změnilo jen zanedbatelně, což je princip tlumivých roztoků. I v tomto případě byl zanedbán příspěvek iontů vzniklých disociací vody.

40. Specifická vodivost nasyceného roztoku Ag_2CO_3 má hodnotu $2,8124 \cdot 10^{-3} \text{ S/m}$, specifická vodivost použité vody je $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ S/m}$. Vypočítejte koncentraci rozpuštěného Ag_2CO_3 a jeho součin rozpustnosti ($\lambda^0(0,5\text{CO}_3^{2-})=6,93 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2/\text{mol}$ a $\lambda^0(\text{Ag}^+)=6,19 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2/\text{mol}$.)

Řešení: Uhličitán stříbrný jako sůl je v roztoku úplně disociován a přispívá k jeho vodivosti spolu s ionty H^+ a OH^- vzniklých disociací vody. Koncentrace všech iontů je velmi malá, proto lze považovat jejich pohyb za nezávislý a lze pracovat s vodivostmi za nekonečného zředění

$$\kappa(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = \kappa(\text{roztoku}) - \kappa(\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 2,8124 \cdot 10^{-3} - 1,9 \cdot 10^{-4} = 2,6224 \cdot 10^{-3} \text{ S/m}$$

$$\Lambda\left(\frac{\text{Ag}_2\text{CO}_3}{2}\right) = \frac{\kappa(\text{Ag}_2\text{CO}_3)}{|z^+ \cdot \nu^+| \cdot c(\text{Ag}_2\text{CO}_3)} = \frac{2,6224 \cdot 10^{-3}}{|1 \cdot 2| \cdot c(\text{Ag}_2\text{CO}_3)} = \Lambda^0(\text{Ag}^+) + \Lambda^0(0,5\text{CO}_3^{2-})$$

$$c(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = \frac{2,6224 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot (6,19 \cdot 10^{-3} + 6,93 \cdot 10^{-3})} = \frac{0,1999}{2} \text{ mol} / \text{m}^3 \cong 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \text{dm}^3$$

$$\text{Ag}_2\text{CO}_3 (\text{roztok}) \rightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-}$$

$$c_r \quad \quad \quad \rightarrow 2c_r \quad \quad c_r$$

$$K_s = c_r(\text{Ag}^+)^2 \cdot c_r(\text{CO}_3^{2-}) \cdot \gamma_{\pm}^3 = (2c_r)^2 \cdot c_r \cdot \gamma_{\pm}^3$$

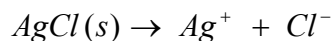
$$I = \frac{1}{2} \cdot [c(\text{Ag}^+) \cdot 1^2 + c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot (-2)^2] = \frac{1}{2} \cdot [2 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4}] \cdot 1000 = 0,3 \text{ mol} / \text{m}^3$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -0,0371 \cdot |1 \cdot (-2)| \cdot \sqrt{0,3} = -0,0406 \rightarrow \gamma_{\pm} = 0,960 \quad \gamma_{\pm}^3 = 0,885$$

$$K_s = (2 \cdot 1 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (1 \cdot 10^{-4}) \cdot 0,885 = \underline{3,54 \cdot 10^{-12}}$$

41. Jaká je rozpustnost AgCl ve vodě, v roztoku 0,01 M KCl a v roztoku 0,01 M KNO₃. $K_s(\text{AgCl})=1,778 \cdot 10^{-10}$

Řešení: Podobně jako u příkladů výpočtu stupně disociace kyselin jde o výpočty rovnovážného složení roztoku, kde se uvažuje střední aktivitní koeficient AgCl, a proto se použije zdánlivý součin rozpustnosti K_{ZS} tohoto silného elektrolytu.



$$K_s = c_r(Ag^+) \cdot c_r(Cl^-) \cdot \gamma_{\pm}^2 \rightarrow K_{zs} = \frac{K_s}{\gamma_{\pm}^2} = c_r(Ag^+) \cdot c_r(Cl^-)$$

1. Roztok AgCl ve vodě (AgCl jako sůl je silný elektrolyt a je v roztoku úplně disociován)

Kromě AgCl, jehož koncentraci ve vodě neznáme, není v roztoku žádný jiný silný elektrolyt a tedy první aproximace iontové síly je $I=0 \text{ mol/m}^3$ a $\gamma_{\pm}=1$. Pak $K_{zs}=K_s$

$$c_r(Ag^+) = \sqrt{K_{zs}} = \sqrt{\frac{1,778 \cdot 10^{-10}}{1^2}} = 1,333 \cdot 10^{-5} \rightarrow c_r(Ag^+) = c_r(Cl^-) = \underline{1,333 \cdot 10^{-5} \text{ M}}$$

Na základě těchto koncentrací určíme novou hodnotu iontové síly a střední aktivitní koeficient

$$I = \frac{1}{2} \cdot [1,333 \cdot 10^{-5} + 1,333 \cdot 10^{-5}] \cdot 1000 = 1,333 \cdot 10^{-2} \text{ mol/m}^3$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -0,0371 \cdot |1 \cdot (-1)| \cdot \sqrt{1,333 \cdot 10^{-2}} = -0,00428$$

$$\gamma_{\pm} = 0,995 \quad \gamma_{\pm}^2 = 0,991 \rightarrow K_{zs} = \frac{1,778 \cdot 10^{-10}}{0,991} = 1,794 \cdot 10^{-10}$$

$$c_r(Ag^+) = \sqrt{1,794 \cdot 10^{-10}} = \underline{1,339 \cdot 10^{-5}}$$

Je zřejmé, že další oprava iontové síly není nutná

2. KCl jako sůl je silný elektrolyt a je v roztoku plně disociován a zvyšuje koncentraci Cl



$$0,01 \rightarrow 0,01 \quad 0,01$$

$$I \approx \frac{1}{2} \cdot [c(K^+) \cdot 1^2 + c(Cl^-) \cdot (-1)^2] = \frac{1}{2} \cdot [0,01 + 0,01] \cdot 1000 = 10 \text{ mol/m}^3$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -0,0371 \cdot |1 \cdot (-1)| \cdot \frac{\sqrt{10}}{1 + 0,0313 \cdot \sqrt{10}} = -0,1068 \rightarrow \gamma_{\pm} = 0,899$$

$$K_{zs} = \frac{K_s}{\gamma_{\pm}^2} = \frac{1,778 \cdot 10^{-10}}{0,899^2} = 2,2 \cdot 10^{-10}$$

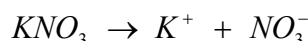
Při prvním odhadu iontové síly byl zanedbán příspěvek iontů z AgCl, jejichž koncentrace neznáme.

$$K_{zs} = c_r(Ag^+) \cdot [c_r(Cl^-) + 0,01] = x_r \cdot [x_r + 0,01] \approx x_r \cdot 0,01$$

$$x_r = c_r(Ag^+) = 2,2 \cdot 10^{-8}$$

Ani v tomto případě další zpřesnění iontové síly nejsou zapotřebí. Je zřejmé, že koncentrace Ag^+ iontů ve vodě se zmenšila

3. KNO_3 jako sůl je v roztoku úplně disociován, zvyšuje hodnotu iontové síly a tedy a snižuje hodnotu γ_{\pm} . Aby hodnota součinu rozpustnosti zůstala stejná (závisí jen na teplotě, popř. velmi málo na tlaku), musí se zvýšit koncentrace Ag^+



$$0,01 \rightarrow 0,01 \quad 0,01$$

$$I \approx \frac{1}{2} \cdot [c(K^+) \cdot 1^2 + c(NO_3^-) \cdot (-1)^2] = \frac{1}{2} \cdot [0,01 \cdot 1 + 0,01 \cdot 1] \cdot 1000 = 10 \text{ mol/m}^3$$

$$\gamma_{\pm} = 0,899 \quad \gamma_{\pm}^2 = 0,808$$

$$K_{zs} = \frac{K_s}{\gamma_{\pm}^2} = 2,2 \cdot 10^{-10} = x_r^2 \rightarrow \underline{\underline{c_r(Ag^+) = x_r = 1,483 \cdot 10^{-5}}}$$

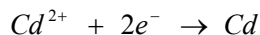
Ani zde není nutné opravovat hodnoty iontové síly zahrnutím příspěvků iontů Ag^+ a Cl^- vzniklých disociací AgCl.

42. Vypočítejte elektromotorické napětí článku popsaného schématem

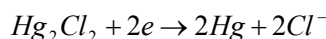


$$E^0(\text{KAL}) = 0,268 \text{ V}, E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,401 \text{ V a } T=298 \text{ K}$$

Řešení: Jde o dva poločlánky oddělené solným můstkem a lze tedy zanedbat difuzní potenciál. Redukční potenciály jsou



$$E_l = E^0(\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}) - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{1}{a_{\text{Cd}^{2+}}}$$



$$E_p = E^0(\text{KAL}) - \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-}^2$$

$$E = E_p - E_l$$

$$\text{Levý: } I = \frac{1}{2} \cdot [c_{\text{Cd}^{2+}} \cdot 2^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot (-2)^2] = \frac{1}{2} \cdot [0,02 \cdot 4 + 0,02 \cdot 4] \cdot 1000 = 80 \text{ mol} / \text{m}^3$$

$$\ln \gamma_{\pm}(\text{CdSO}_4) = -0,0371 \cdot |2 \cdot (-2)| \cdot \frac{\sqrt{80}}{1 + 0,0313 \cdot \sqrt{80}} = -1,037 \rightarrow \gamma_{\pm} = 0,354$$

$$a(\text{Cd}^{2+}) = c_r(\text{Cd}^{2+}) \cdot \gamma_{\pm}(\text{CdSO}_4) = 0,02 \cdot 0,354 = 7,08 \cdot 10^{-3}$$

$$E_{\text{levý}} = -0,401 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96487} \cdot \ln(7,08 \cdot 10^{-3}) = \underline{-0,465 \text{ V}}$$

$$\text{Pravý: } I = \frac{1}{2} \cdot [c_{\text{K}^+} \cdot 1^2 + c_{\text{Cl}^-} \cdot (-1)^2] = \frac{1}{2} \cdot [0,01 + 0,01] \cdot 1000 = 10 \text{ mol} / \text{m}^3$$

$$\ln \gamma_{\pm}(\text{KCl}) = -0,0371 \cdot |1 \cdot (-1)| \cdot \frac{\sqrt{10}}{1 + 0,0313 \cdot \sqrt{10}} = -0,107 \rightarrow \gamma_{\pm} = 0,899$$

$$a(\text{Cl}^-) = c_r(\text{Cl}^-) \cdot \gamma_{\pm}(\text{KCl}) = 0,01 \cdot 0,899 = 8,99 \cdot 10^{-3}$$

$$E_{\text{pravý}} = 0,268 - \frac{8,314 \cdot 298}{96487} \cdot \ln(8,99 \cdot 10^{-3}) = \underline{0,389 \text{ V}}$$

$$E = 0,389 - (-0,465) = \underline{0,854 \text{ V}}$$

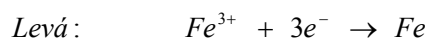
43. Při studiu galvanického článku



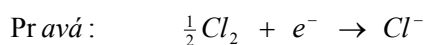
bylo při 25 °C zjištěno elektromotorické napětí 1,5515 V.

Určete střední aktivitní koeficient FeCl_3 . Znáte $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0,036 \text{ V}$, $E^0(0,5\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$

Řešení: Obě elektrody jsou ponořeny do roztoku FeCl_3 , na pravé probíhá redukce, na levé oxidace. Rovnice poločlánků jsou



$$E_l = E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}) - \frac{RT}{3F} \ln \frac{1}{a(\text{Fe}^{3+})}$$



$$E_p = E^0(0,5\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) - \frac{RT}{1 \cdot F} \ln \frac{a(\text{Cl}^-)}{a(\text{Cl}_2)^{0,5}}$$

$$\begin{aligned}
E &= E^0(0,5Cl_2 / Cl^-) - E^0(Fe^{3+} / Fe) - \frac{RT}{F} \ln \frac{c(Cl^-)}{a(Cl_2)^{0,5}} - \frac{RT}{3F} \ln a(Fe^{3+}) = \\
&= E_p^0 - E_l^0 - \frac{RT}{3F} \ln \frac{a(Cl^-)^3 a(Fe^{3+})}{a(Cl_2)^{1,5}} = E_p^0 - E_l^0 - \frac{RT}{3F} \cdot \ln \frac{a_{\pm}^4(FeCl_3)}{\left(\frac{P_{Cl_2}}{101,3}\right)^{1,5}} \\
1,5515 &= 1,36 - (-0,036) - \frac{8,314 \cdot 298}{3 \cdot 96487} \cdot \ln \frac{a_{\pm}(FeCl_3)^4 l}{\left(\frac{101,3}{101,3}\right)^{1,5}} \\
1,5515 - 1,36 - 0,036 &= -\frac{8,314 \cdot 298}{3 \cdot 96487} \cdot \ln a_{\pm}(FeCl_3)^4 \\
-18,16746 &= \ln a_{\pm}^4(FeCl_3) \\
a_{\pm}^4 &= 1,288 \cdot 10^{-8} = c_r(Fe^{3+}) \cdot c_r(Cl^-)^3 \cdot \gamma_{\pm}^4 = c_r \cdot (3c_r)^3 \cdot \gamma_{\pm}^4 = 27 \cdot c^4 \cdot \gamma_{\pm}^4 \\
\gamma_{\pm}^4 &= 0,04771 \rightarrow \underline{\gamma_{\pm} = 0,467}
\end{aligned}$$