

Toto je covidová verze vzorového testu. V případě normální výuky bude test obsahovat méně výpočtů a bude trvat 90 minut.

**Můžete potřebovat**

Avogadrova konstanta:  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmannova konstanta:  $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Planckova konstanta:  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

Rychlost světla:  $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

1 mm Hg = 1 torr = 133,3 Pa

Ebulioskopická konstanta vody =  $0,51 \text{ K kg mol}^{-1}$

Kryoskopická konstanta vody =  $1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$

Barometrická rovnice:  $p = p_0 \exp(-hMg/RT)$

Adiabatický děj ideálního plynu:  $pV^\kappa = \text{const}$ ,  $\kappa = C_{pm}/C_{Vm}$

Redlichova–Kwongova rovnice  $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2}V_m(V_m + b)}$

Tlakový viriálový rozvoj:  $V_m = \frac{RT}{p} + B + (C - B^2)\frac{p}{RT} + \dots$

Gibbsův fázový zákon:  $\nu = k - f + 2 - C$

Chemický potenciál a aktivita:  $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$

Clapeyronova rovnice:  $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{fáz. rovn.}} = \frac{\Delta_{\text{fáz}}H_m}{T\Delta_{\text{fáz}}V_m}$

Clausiova–Clapeyronova rovnice:  $\frac{1}{p^s} \left(\frac{dp^s}{dT}\right)_{\text{fáz. rovn.}} = \frac{\Delta_{\text{výp/subl}}H_m}{RT^2}$

Ideální roztok (1)+(2) nad pevným (1):  $\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_{\text{tání}}H_{m,1}}{RT^2}$

1. (4 body) V solném dole v USA jsme našli krystal krychlového tvaru. Změřili jsme hranu krychle dostupným měřítkem – viz obrázek. Váha byla naštěstí digitální a ukázala 0.60 oz (*avoirdupois ounce*). Vypočítejte hustotu krystalu v jednotkách  $\text{kg m}^{-3}$ .

1 in = 2,54 cm

1 oz = 28,349523 g



3

**Řešení:** Nejmenší dílek na měřítku je  $1/16''$ ,  
hrana krychle je  $3/4'' + 1/32'' = 25/32'' = 0,78125 \text{ in} = 0,01984375 \text{ m}$ .

Hmotnost =  $0,60 \cdot 28,349523 \text{ g} = 0,01701 \text{ kg}$

Hustota =  $0,01701 \text{ kg} / (0,01984375 \text{ m})^3 = 2177 \text{ kg/m}^3$

2. (4 body) Je destilována směs toluenu, *p*-xyleny a vody. Kolik fází, složek a skupenství obsahuje vařák destilační aparatury, ve kterém je uvedená kapalná směs v rovnováze s příslušnými parami? Toluén a *p*-xylen se vzájemně mísí; s vodou jsou tyto látky nemísitelné. Vzduch neuvažujte.

1

fáze:

složky:

skupenství:

**Řešení:** 3(voda, organika, směs par), 3 (toluén, xylen, voda), 2 (kapalné a plynné)

3. (4 body) Do tlakové nádoby obsahující jeden mol vzduchu bylo za vyšší teploty vstříknuto 18 g vody. Všechna voda v systému se vypařila do plynné fáze a tlak se ustálil na hodnotě 180 kPa. Jaký je za daných podmínek parciální tlak vodní páry v systému?

2

**Řešení:** Vodní páry je také 1 mol, tedy parciální tlaky obou složek jsou stejné a  $p_{\text{pára}} = 90 \text{ kPa}$ .

4. (10 bodů) Na Rysech (2503 m nad mořem, teplota  $7^\circ\text{C}$ ) jsme vypili láhev vína (Rizling rýnský suchý, ročník 2018, oblast Malokarpatská, objem fľaše 0,75 L) a prázdnou láhev opět zazátkovali. Po návratu k Popradskému plesu (teplota vody  $7^\circ\text{C}$ , 1494 m nad mořem) jsme láhev ponořili do vody hrdlem dolů, nechali vyrovnat teploty a láhev odzátkovali. Do láhve natekla voda. Láhev jsme pomalu vyzdvihovali z vody a v okamžiku, kdy byla vnitřní hladina rovna vnější hladině (tj. tlak vzduchu v láhvi se rovnal atmosférickému tlaku) jsme ji zazátkovali. Podle aplikace Aladin byl ten den atmosférický tlak 999 mbar (rozumí se na hladině moře, pro přepočítání na jinou nadmořskou výšku použijte barometrickou formuli<sup>a</sup> pro teplotu  $7^\circ\text{C}$ ). Střední molární hmotnost vzduchu je  $29 \text{ g mol}^{-1}$ . Tlak nasycených par vody a ethanolu zanedbejte. Otázka: kolik vody nateklo do láhve?

5



<sup>a</sup>V meteorologii se používají přesnější vzorce beroucí v úvahu proměnnou teplotu

**Řešení:**

teplota (Rysy a pro barometrickou rovnici):  $T = 280,15 \text{ K}$

tlak Rysy ( $h_2 = 2503 \text{ m}$ ):  $p_R = p_0 \exp(-h_2 M g / RT) = 73594,4 \text{ Pa}$

množství vzduchu v láhvi:  $n = p_R V / RT = 0,02369633 \text{ mol}$

tlak pleso ( $h_1 = 1494 \text{ m}$ ):  $p_P = p_0 \exp(-h_1 M g / RT) = 83242,8 \text{ Pa}$

objem vzduchu u plesa:  $V_P = nRT / p_P = 0,66307 \text{ L}$

objem vody  $V - V_P = 0,087 \text{ L}$

---

5. (4 body) Do balonku jsme dali trochu sody a octa. Objem balonku se po dokončení reakce zvětšil o 5 L. Atmosférický tlak je 1 bar. Předpokládejte, že děje probíhají adiabaticky. Zvýšení tlaku způsobené pružnou gumovou blánou balonku i její elastickou energii zanedbejte. Jak se změnila

- a) vnitřní energie systému (balonek a gumová blána),
- b) entalpie systému?

**Řešení:**  $\Delta U = -p\Delta V = -500 \text{ J}$ .

$\Delta H = 0$ , protože objemová práce už je v entalpii zahrnuta.

Nebo:  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = 0$

---

6. (4 body) Viriálová stavová rovnice je

$$z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots$$

Co platí pro koeficienty?

- Ⓐ  $B, C$  atd. jsou funkcí teploty.
- b  $B, C$  atd. jsou funkcí tlaku.
- c 1 odpovídá interakci dvojic molekul,  $B$  trojic, atd.
- Ⓓ  $B$  odpovídá interakci dvojic molekul,  $C$  trojic molekul, atd.
- e  $B, C$  pro ideální plyn jsou nenulové konstanty, jinak závisí na teplotě.
- f  $B$  odpovídá odpudivým interakcím (vyloučený objem),  $C$  přitažlivým interakcím,  $D$  a další kombinacím těchto interakcí.

**Vysvětlení:** Za odpověď „ $B, C$  pro ideální plyn jsou nenulové konstanty, jinak závisí na teplotě.” se udílí  $-1$  bod.

---

7. (4 body) **?** Parciální derivace  $(\partial H/\partial T)_p$  u ideálního plynu a koná-li se jen objemová práce

- a je vždy záporná
- b je nulová
- c může být kladná i záporná
- Ⓓ je vždy kladná

**Vysvětlení:** Je to izobarická tepelná kapacita, která musí být kladná. Za špatnou odpověď je  $-1$  bod.

---

8. (8 bodů) Kabinu lodi Enterprise prorazil meteorit. Během několika sekund se Spockovi podařilo díru ucpat palcem, nicméně tlak klesl na dvě třetiny původního. Pak si Spock všiml, že mu je zima. Vypočtete, o kolik se v kabině ochladilo, jestliže v kabině byl vzduch ( $\kappa = 1,4$ ) o teplotě  $25^\circ\text{C}$  a tlaku 1 bar. Předpokládejte, že únik vzduchu proběhl adiabaticky.

**Řešení:**

$$pV^\kappa = p(nRT/p)^\kappa \propto p^{1-\kappa}T^\kappa = \text{konst} = p_0^{1-\kappa}T_0^\kappa$$
$$T = T_0(p_0/p)^{(1-\kappa)/\kappa} = 0,8906 \cdot T_0 = 265,5 \text{ K} = \underline{-7,6^\circ\text{C}}$$

---

bonus 9. (+4 body) O kolik % vzduchu přišla loď Enterprise?

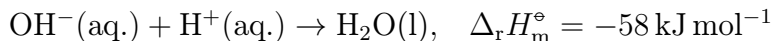
**Řešení:** Tlak po ohřátí na původní teplotu:

$$p' = pT_0/T = \frac{2}{3}p_0T_0/T = 0,749$$

Tlak je (za stejné teploty) úměrný množství. Unikla čtvrtina vzduchu.

10. (8 bodů) „Neutralizační teplo“ je standardní reakční entalpie reakce

2



Odhadněte (tj. vypočítejte za vhodných zjednodušení) teplotu roztoku, který vznikne smícháním stejných objemů 0,1 M roztoku kyseliny sírové a 0,2 M roztoku hydroxidu sodného. Teplota obou roztoků je 25 °C. Specifická tepelná kapacita vody je 4,2 J K<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>.

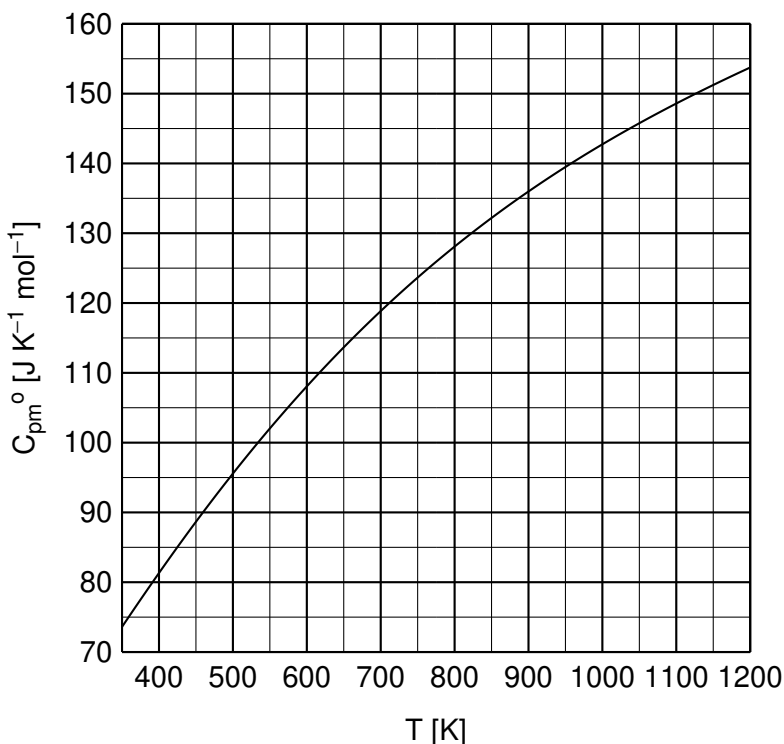
**Řešení:** Smícháme litr + litr, hmotnost je  $m = 2 \text{ kg}$ , zreagovalo  $n = 0,2 \text{ mol H}^+$  a stejné množství OH<sup>-</sup>. Bilance:

$$0 = \Delta_r H_m^\circ \cdot n + m C_{\text{sp}} \Delta T$$
$$\Delta T = \frac{58 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot 0,2 \text{ mol}}{2 \text{ kg} \cdot 4,2 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}} = \underline{1.38 \text{ K}}$$

11. (8 bodů) Stanovte změnu molární entropie par ethanolu v ideální plynné fázi při ohřátí z teploty 500 K na 1000 K. Použijte data z obrázku.

4

Hodnocení (v případě správného postupu): přesnost v intervalu (1,5 %, 2 %) = 10 bodů, horší/lepší o 0,5 % = -/+ 1 bod. Nehleďte přesné (a složité) řešení, stačí aproximace!



**Řešení:**

Aproximujeme integrál

$$\Delta S = \int_{500 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} \frac{C_{p,m}(T)}{T} dT$$

Data bereme z grafu okometricky:

**metoda 1** Jeden bod uprostřed (aka obdélníkové pravidlo, doporučeno):

$$C_{p,m}(750 \text{ K})/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 123 \text{ (z grafu)}$$

$$\Delta S/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 123/750 \times (1000 - 500) = \underline{82} \text{ (chyba 0,9\%)}$$

**metoda 2** lichoběžníkové pravidlo (pracnější a méně přesné, ale stále vyhovující):

$$C_{p,m}(500 \text{ K})/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 96 \text{ (z grafu)}$$

$$C_{p,m}(1000 \text{ K})/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 143 \text{ (z grafu)}$$

$$\Delta S/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \frac{1}{2}(96/500 + 143/1000) \cdot (1000 - 500) = \underline{83,75} \text{ (chyba 1,2\%)}$$

**metoda 3** Simpsonovo pravidlo (obecně přesnější, zde ale zbytečně – největší chyba vzniká odečítáním z grafu):

$$\Delta S/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \frac{1}{6}(96/500 + 4 \cdot 123/750 + 143/1000) \cdot (1000 - 500) = \underline{82,58} \text{ (chyba 0,2\%)}$$

Graf byl nakreslen podle Shomateovy rovnice publikované na NIST, přesná hodnota je  $\Delta S/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 82,772$

---

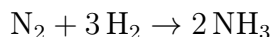
12. (4 body) Seřadte látky **dusík, neon, rtuť, diamant** podle hodnoty molární entropie od nejmenší k největší za běžných podmínek (teplota okolo 25 °C, atmosférický tlak): 3

$$S(\quad) < S(\quad) < S(\quad) < S(\quad)$$

**Řešení:** růst chaosu: diamant (s) < rtuť (l) < neon (g) < dusík (g, víc stupňů volnosti)

---

13. (8 bodů) Standardní reakční entalpie reakce syntézy amoniaku (Haberův proces) 2



za teploty 300 K je  $-92,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Vypočtete standardní reakční entalpii této reakce za teploty 600 K. Střední molární tepelné kapacity v intervalu teplot (300, 600) K jsou

látko (g)	$C_{pm} [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$
H <sub>2</sub>	29
N <sub>2</sub>	29
NH <sub>3</sub>	41

**Řešení:**

$$\Delta_r C_{pm} / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 2 \cdot 41 - 29 - 3 \cdot 29 = -34$$

$$\Delta_r H_m(600 \text{ K}) = \Delta_r H_m(300 \text{ K}) + \int_{300 \text{ K}}^{600 \text{ K}} \Delta_r C_{pm} dT = -102200 \text{ J mol}^{-1}$$

Povšimněte si, že pro vodík a dusík je tepelná kapacita  $\frac{7}{2}R$  ve shodě s ekvipartičním principem. Pro amoniak by měla být  $4R$ , ale je větší, protože molekula již dost vibruje.

---

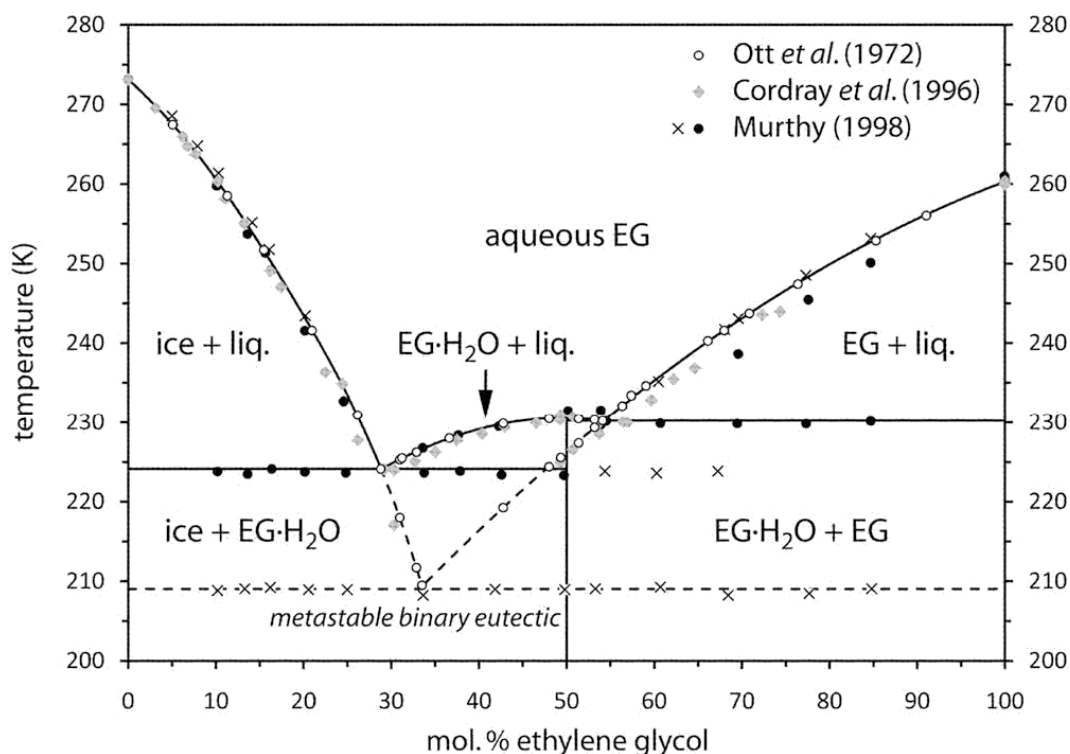
14. (4 body) Kritická teplota methanu je 191 K. Kterou metodou (metodami) lze methan zkapalnit? 2

- (a) Expanzí tryskou (škrcením) s protiproudým chlazením vstupujícího stlačeného methanu
- b Izotermickým stlačením za chlazení vodou o teplotě 20 °C
- (c) Izoentropickou expanzí s protiproudým chlazením vstupujícího stlačeného methanu

**Vysvětlení:** 20 °C je nad kritickou teplotou, takže při stlačování vzrůstá hustota, nedochází však ke kondenzaci. Inverzní teplota je zhruba pětinasobkem kritické, což je s velkou rezervou nad 20 °C, škrcením se tedy plyn ochlazuje a při protiproudém chlazení ho lze zkapalnit. Izoentropickou expanzí lze ochladit a zkapalnit každý plyn.

15. (10 bodů) Na obrázku vidíte diagram kondenzovaných fází vody a ethylenglykolu (EG) za standardního tlaku [DOI: 10.1063/1.3668311].

2



Data pro led: molární entalpie tání =  $6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $M = 18 \text{ g mol}^{-1}$

Data pro bezvodý tuhý ethylenglykol: molární entalpie tání =  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $M = 80 \text{ g mol}^{-1}$

Předpokládejte, že entalpie tání nezávisí na teplotě.

Otázky:

- a) Jaká je teplota tání čistého ethylenglykolu?

**Řešení:** 260 (nebo 261) K

- b) Označte globální složení odpovídající krystalu monohydrátu ethylenglykolu. Jaká je jeho teplota tání?

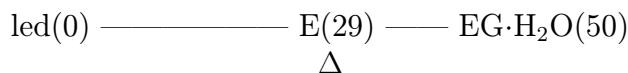
**Řešení:** 50 %, 230 (nebo 231) K

- c) Označte eutektický bod, ve kterém je v rovnováze tento monohydrát, led a kapalina. Jaké je složení kapaliny v tomto bodě?\*

**Řešení:** 29 %, 224 K

- d) Máte kapalinu o tomto eutektickém složení a směs ochladíte pomalu (aby vznikl systém v rovnováze) na teplotu 200 K. Jaké bude složení heterogenní směsi, kterou dostanete? Uveďte ve hmotnostních % obou složek.

**Řešení:** 29 % EG



$$x_{\text{led}} = (50 - 29)/50 = 0,42, \quad x_{\text{EG}\cdot\text{H}_2\text{O}} = 0,58$$

$$w_{\text{led}} = \frac{18 \cdot 0,42}{18 \cdot 0,42 + 80 \cdot 0,58} = 0,14, \quad w_{\text{EG}\cdot\text{H}_2\text{O}} = 0,86$$

\*Kapalina o tomto složení s dalšími aditivy se používá jako chladicí kapalina např. v automobilech.

- e) Předpokládejte, že voda a ethylenglykol tvoří ideální kapalnou směs, a vypočítejte teplotu tání pevného bezvodého ethylenglykolu v kapalině o složení 80 mol.% ethylenglykolu a 20 mol.% vody.

**Řešení:**

$$\ln x_1 = \frac{\Delta_{\text{tání}} H_m}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_{\text{tání}}} - \frac{1}{T} \right) \Rightarrow T = \frac{1}{1/T_{\text{tání}} - R \ln x / \Delta_{\text{tání}} H_m} = 248 \text{ K}$$

16. (4 body) Systém je uzavřen v termostatu v pevné nádobě (konstantní objem). V systému probíhá samovolně chemická reakce, jejímž následkem je zvýšení koncentrace produktu, jeho občasná nukleace a krystalizace. Co můžeme s jistotou říci o systému? 2

Gibbsova energie systému:

- a klesá
- b roste
- c zůstává konstantní
- d nelze určit druh změny

Helmholtzova energie systému:

- a klesá
- b roste
- c zůstává konstantní
- d nelze určit druh změny

Entropie systému:

- a klesá
- b roste
- c zůstává konstantní
- d nelze určit druh změny

**Vysvětlení:** Za konstantní teploty (systém je v termostatu) a objemu při nerovnovážných dějích (jako je nukleace) Helmholtzova energie systému klesá; teplota a objem jsou přirozené proměnné tohoto potenciálu. O Gibbsově energii a entropii nelze nic říct.

Kdyby byl konstantní tlak místo objemu, platilo by obdobné tvrzení pro Gibbsovu energii.

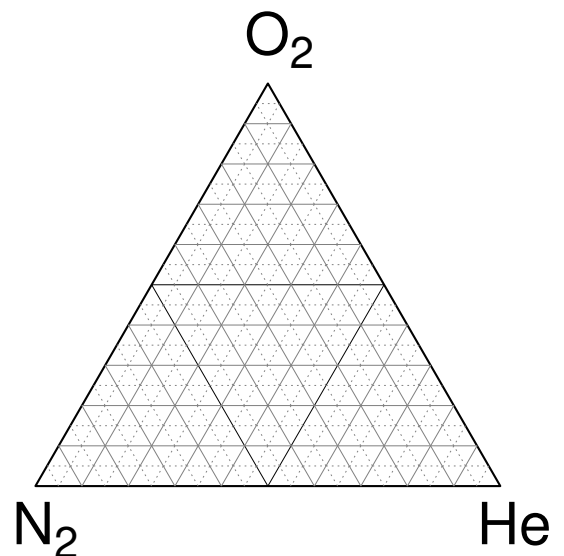
Kdyby probíhal děj adiabaticky, entropie by rostla.

17. (4 body) Určete aktivitu kyslíku ve vzduchu při celkovém tlaku 90 kPa a teplotě 298 K. Standardním stavem je čistý ideální plyn za teploty soustavy a tlaku 100 kPa. Předpokládejte, že vzduch se chová jako ideální plyn a je složen z 20 mol.% kyslíku a 80 mol.% dusíku. 2

**Řešení:**

$$a_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\text{st}}} = \frac{0,2 \cdot 90 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} = 0,18$$

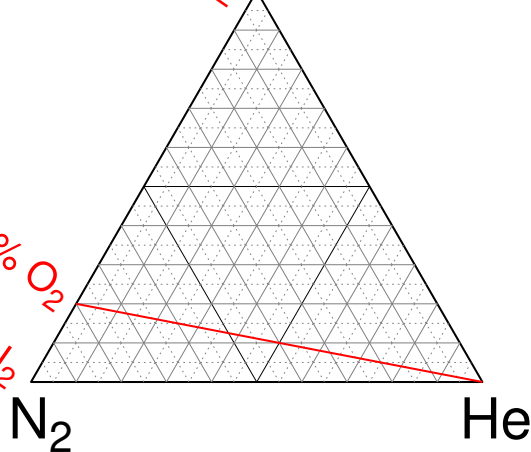
18. (4 body) Aparatura naplněná plynným heliem nebyla těsná a postupně do ní vnikal vzduch (80 % dusíku a 20 % kyslíku) a unikalo helium. Nakreslete do diagramu čáru, po které se může pohybovat složení plynu v aparatuře.



2

Řešení:

80 % N<sub>2</sub> + 20 % O<sub>2</sub>  
100 % N<sub>2</sub>



19. (4 body) Běžný led (označovaný jako „led Ih“) plave na kapalně vodě. Jeho teplota tání tudíž s rostoucím tlakem: 3

- a nelze rozhodnout – může růst i klesat
- b klesá**
- c se nemění
- d roste

Vysvětlení:

1. Podle Clapeyronovy rovnice:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{\text{fáz. rovn.}} = \frac{T \Delta_{\text{fáz}} V_m}{\Delta_{\text{fáz}} H_m} < 0$$

Objem vody je totiž menší než stejného množství ledu, tedy  $\Delta_{\text{fáz}} V_m = \Delta_{\text{tání}} V_m < 0$ , a dále platí  $\Delta_{\text{tání}} H_m > 0$ .

2. Podle Le Chatelierova(-Braunova) principu: Při zvýšení tlaku je zvýhodněn celkový menší objem systému, tedy méně ledu a více vody (tání). Teplota klesne, aby tuto změnu vyrovnala (tj. voda opět zmrzla).

(Celkem 100 bodů, obtížnost = 262.)

### Další bonusové otázky

bonus 20. (+4 body) „Objemová práce“ se anglicky řekne: 1

- a pressure work
- b volume work
- c pressure-volume work**
- d piston work
- e bulk work
- f hard work

bonus 21. (+4 body) Součinitel lineární tepelné roztažnosti ledu je  $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Hustota ledu za teploty  $0^\circ\text{C}$  je  $917 \text{ kg m}^{-3}$ . Jaká je hustota ledu za teploty  $-33^\circ\text{C}$ ? 2

Řešení: Hustota je nepřímo úměrná objemu, objem je úměrný lineárnímu rozměru na třetí:

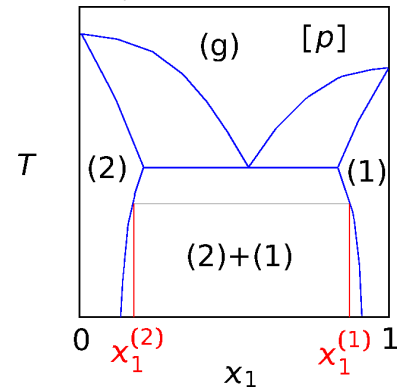
$$\begin{aligned} \frac{\rho}{\text{kg m}^{-3}} &= \frac{917}{[1 + 5,5 \cdot 10^{-5} \cdot (-33)]^3} \\ &\approx \frac{917}{1 - 3 \cdot 5,5 \cdot 10^{-5} \cdot 33} \\ &\approx 917 \cdot (1 + 3 \cdot 5,5 \cdot 10^{-5} \cdot 33) \\ &\doteq 922 \text{ kg m}^{-3} \end{aligned}$$

bonus 22. (+4 body) Kapaliny (1) a (2) jsou omezeně mísitelné. Aktivitní koeficienty vzhledem ke standardnímu stavu čisté kapaliny za teploty a tlaku směsi označíme  $\gamma_i^{(j)}$ , kde  $i = 1,2$  označuje 4



složku a  $j = 1, 2$  označuje fázi; fáze (1) je bohatší na složku 1. Obdobně  $x_i^{(j)}$  označuje molární zlomek složky  $i$  ve fázi ( $j$ ). Co obecně platí?

- a)  $\gamma_i^{(j)} > 1$  pro všechna  $i, j$
- b)  $\gamma_1^{(j)} = \gamma_2^{(j)}$  pro  $j = 1, 2$
- c)  $\gamma_i^{(j)} < 1$  pro všechna  $i, j$
- d)  $\gamma_i^{(1)} = \gamma_i^{(2)}$  pro  $i = 1, 2$
- e)  $x_i^{(1)} \gamma_i^{(1)} = x_i^{(2)} \gamma_i^{(2)}$  pro  $i = 1, 2$
- f)  $x_1^{(j)} = x_2^{(j)}$



**Vysvětlení:** Jsou-li kapaliny omezeně mísitelné, molekuly se „nemají rády“, doplňková Gibbsova energie je kladná, a to samé platí pro parciální chemický potenciál (= parciální molární Gibbsova energie). Aktivitní koeficienty  $\gamma_i = \exp(\mu_i^E/RT) > 1$ . Takové kapaliny při varu tvoří heterogenní azeotrop.

$x_i \gamma_i = a_i$  (aktivita), která je v obou fázích stejná. Důležité je, že používáme pro látku  $i$  v obou fázích stejný standardní stav. Pozor: Aktivity téže látky v rovnováze se liší, jestliže pro fáze (třeba plynnou a roztok) používáme různé standardní stavy.

$x_1^{(j)} = x_2^{(j)}$  by znamenalo  $x_1^{(j)} = x_2^{(j)} = 1/2$ , což může náhodou nastat, ne však obecně; pak by i platilo  $\gamma_1^{(j)} = \gamma_2^{(j)}$ . Optické antipody mají v roztoku za stejné koncentrace stejné aktivitní koeficienty, tam ale nelze čekat rozmíšení.

(Bonusy 16 bodů, obtížnost = 48.)