

body

obtížnost

Můžete potřebovatAvogadrova konstanta: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Planckova konst.: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ Boltzmannova konstanta: $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ Rychlost světla: $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Ebulioskopická a kryoskopická konst. vody (25 °C):

1 mm Hg = 1 torr = 133,32 Pa

 $K_E = 0,51 \text{ K kg mol}^{-1}$, $K_K = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$ Faradayova konst.: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ Molární hmotnosti (g/mol): H = 1,008, C = 12,01, N = 14,01, O = 16,00, Na = 23,0, Cl = 35,4,
Fe = 55,8, Cu = 63,5, Ag = 107,9

Povrchové napětí vody = 72 mN/m (při 25 °C), 75 mN/m (při 0 °C)

Mechanismus Michaelise a Mentenové: $\frac{d[P]}{dt} = \frac{v_{\max}[S]}{K_M + [S]}$ Chemický potenciál a aktivita: $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$ van 't Hoffova rovnice pro závislost rovnovážné konstanty na teplotě: $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$ Boltzmannova pravděpodobnost: $p \propto e^{-\mathcal{E}/k_B T}$ Hendersonova–Hasselbalchova rovnice: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{c_{\text{base}}}{c_{\text{acid}}}$ van 't Hoffova rovnice pro osmotický tlak: $\Pi = cRT$ Goldmanova rovnice: $\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_{\text{kationty}} P_i c_i^{\text{vpravo}} + \sum_{\text{anionty}} P_i c_i^{\text{vlevo}}}{\sum_{\text{kationty}} P_i c_i^{\text{vlevo}} + \sum_{\text{anionty}} P_i c_i^{\text{vpravo}}}$ Debyeův–Hückelův limitní zákon (I_c je iontová síla): $\ln \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I_c}$ Smoluchowského rovnice: $v = \frac{\epsilon \zeta \mathcal{E}}{\eta}$ Laplaceova–Youngova rovnice: $\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$ Nernstova rovnice: $E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$ Kelvinova rovnice: $\ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = \pm \frac{2\gamma V_m^{(l)}}{RT r}$

Následné reakce 1. řádu

 $(A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C) : c_A = c_{A0} e^{-k_1 t}, c_B = \frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}], c_C = c_{A0} - c_A - c_B$

Výpočty

1. (10 bodů) Projektil do kulometu obsahuje 10 g ochuzeného uranu ^{238}U . Jeho poločas rozpadu je 4,468 Ga (1 Ga = miliarda let). Kolik atomů ^{238}U v projektilu se v průměru rozpadne za sekundu? 4

Řešení:

Látkové množství (použijeme $M = 238 \text{ g mol}^{-1}$): $n = 0,042 \text{ mol}$,

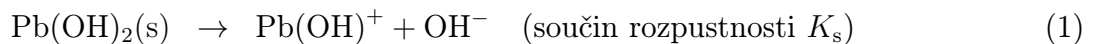
rychlostní konstanta rozpadu: $k = \ln 2 / \tau_{1/2} = 4,9 \cdot 10^{-18} \text{ s}^{-1}$,

celkem částic ^{238}U : $N = nN_A$,

rychlost rozpadu $kN = 124\,377 \text{ s}^{-1}$.

Přibližně 124 tisíc rozpadů za sekundu.

2. (10 bodů) Hydroxid olovnatý je málo rozpustný ve vodě. Rozpouští se ve dvou stupních, 4



Napište podmínky rovnováhy v libovolné formě vhodné k numerickému řešení. Zjednodušení: aktivitní koeficienty jsou jednotkové, koncentraci H^+ lze zanedbat. Rovnice neřešte.

Řešení:

Metoda 1:

Označíme ξ_1 a ξ_2 rozsahy první a druhé reakce.

látko	zač.	v rovnováze	pozn.
Pb(OH)^+	0	$\xi_1 - \xi_2$	příbyde ξ_1 z reakce (1), ubyde ξ_2 z reakce (2)
OH^-	0	$\xi_1 + \xi_2$	příbyde oběma reakcemi
Pb^{2+}	0	ξ_2	příbyde druhou reakcí

Podmínky rovnováhy ($c^{\text{st}} = 1$ – píšu zjednodušeně bez jednotek):

$$K_s = [\text{Pb(OH)}^+][\text{OH}^-], \quad \frac{[\text{OH}^-][\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Pb(OH)}^+]} = K_2$$

Po dosazení a úpravě:

$$(\xi_1 - \xi_2)(\xi_1 + \xi_2) = K_s, \quad (\xi_1 + \xi_2)\xi_2 = (\xi_1 - \xi_2)K_2$$

(dvě rovnice pro dvě neznámé)

Metoda 2:

$$\text{rovnováha (1)} \quad [\text{OH}^-][\text{Pb(OH)}^+] = K_s$$

$$\text{rovnováha (2)} \quad \frac{[\text{OH}^-][\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Pb(OH)}^+]} = K_2$$

$$\text{nábojová bilance} \quad 2[\text{Pb}^{2+}] + [\text{Pb(OH)}^+] = [\text{OH}^-]$$

(tři rovnice pro tři neznámé)

3. (10 bodů) Povrchová energie halitu (NaCl, kuchyňská sůl, kamenná sůl) je přibližně $0,7 \text{ J m}^{-2}$. Jaký výkon musí mít minimálně mlýn, který mele velké kusy halitu na prášek, jestliže rozemele 1 kg halitu za minutu? Hustota halitu je $2,16 \text{ g cm}^{-3}$. Předpokládejte, že prášek se skládá ze stejně velkých krychliček o hraně rovné 0,05 mm. Výkon udejte ve wattech. Proč vychází mnohem méně, než byste čekali? 3

Řešení:

Objem 1 kg halitu: $V = 1 \text{ kg} / 2160 \text{ kg m}^{-3} = 0,000463 \text{ m}^3$,
počet zrněk soli (krychliček): $N = V / (0,05 \text{ mm})^3 = 3,7 \cdot 10^9$,
povrch všech krychliček: $A = N \cdot (0,05 \text{ mm})^2 \cdot 6 = 55,6 \text{ m}^2$,
 $E = 55,6 \text{ m}^2 \cdot 0,7 \text{ J m}^{-2} = 39 \text{ J}$,
 $P = 39 \text{ J} / 60 \text{ s} = \underline{0,65 \text{ W}}$

4. (5 bodů) Povrchové napětí vody je 72 mN/m , povrchové napětí minerálního oleje je 38 mN/m , mezifázové napětí voda–olej je 32 mN/m . Bude se kapka oleje rozestírat po vodní hladině? 2

Řešení: ano, protože $72 > 38 + 32$

5. (5 bodů) Konstanty acidity kyseliny fosforečné H_3PO_4 pro disociaci do 1., 2. a 3. stupně jsou $\text{p}K_{a,1} = 2,14$, $\text{p}K_{a,2} = 7,20$ a $\text{p}K_{a,3} = 12,37$. V jakém poměru musíme smíchat roztok NaOH o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ s roztokem H_3PO_4 o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, aby výsledný roztok měl $\text{pH} = 7,20$? Použijte vhodné aproximace. 3

Řešení:

Pro pufr platí, že pokud $\text{pH} = \text{p}K_a$, obsahuje roztok stejně kyseliny (“acid”) a zásady (“base”). Zde $\text{pH} = \text{p}K_{a,2}$, jde o disociaci z 1. do 2. stupně, tedy “acid” = H_2PO_4^- a “base” = HPO_4^{2-} . Za předpokladu zanedbání ostatních nábojových stavů, autoprotolýzy vody a aproximace nekonečného zředění platí $[\text{NaH}_2\text{PO}_3] = [\text{Na}_2\text{HPO}_3]$. Máme tedy 1,5 Na na jeden PO_4 , a proto $\text{NaOH} : \text{H}_3\text{PO}_4 = 3 : 2$.

Kdyby zadání znělo třeba „aby výsledný roztok měl $\text{pH} = 7,5$ “, použili bychom Hendersonovu–Hasselbalchovu rovnici

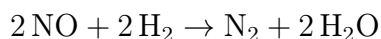
$$\text{pH} = \text{p}K_{a,2} - \log_{10} \frac{[\text{acid}]}{[\text{base}]} \Rightarrow \frac{[\text{acid}]}{[\text{base}]} = 10^{\text{p}K_{a,2} - \text{pH}} = 10^{-0,3} = 0,5 = \frac{[\text{NaH}_2\text{PO}_3]}{[\text{Na}_2\text{HPO}_3]}$$

mícháme tedy 1 díl (roztoku) NaH_2PO_3 a 2 díly Na_2HPO_3 , což je to samé jako $1 \cdot 1 + 2 \cdot 2 = 5$ dílů NaOH a 3 díly H_3PO_4 . Pochopitelně $5 : 3 > 3 : 2$ – nyní máme zásaditější roztok.

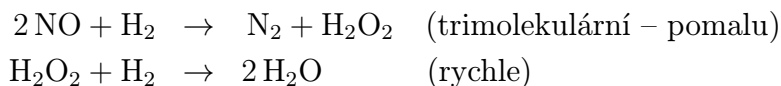
Otázky

6. (5 bodů) Pro reakci probíhající v plynné fázi

5



bylo navržen mechanismus



Napište kinetickou rovnici, která nebude obsahovat koncentraci nestálého peroxidu vodíku.

Řešení:

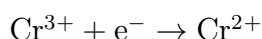
Řídicím dějem je první rovnice, tedy rychlost reakce je

$$r = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2].$$

Následná rovnice probíhá rychle, takže ji nemusíme uvažovat.

7. (5 bodů) Na katodě probíhá ve vodním roztoku reakce

1



Napište obecný výraz pro rovnovážný potenciál této reakce za teploty T pomocí aktivit iontů pro běžný standardní stav.

Řešení:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cr}^{2+}}}{a_{\text{Cr}^{3+}}}$$

8. (5 bodů) Nechť v systému probíhá jedna chemická reakce. Gibbsovu energii systému označme G , reakční Gibbsovu energii (za daného složení) označme $\Delta_r G$ a rozsah reakce ξ . V rovnováze za konstantní teploty a tlaku platí

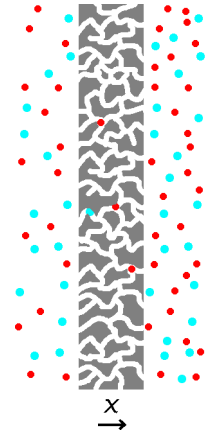
2

- a G jako funkce ξ nabývá maxima
- b $\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi} = 0$
- c $\frac{\partial G}{\partial \xi} = 0$
- d $G = 0$
- e $\Delta_r G$ jako funkce ξ nabývá minima
- f $\Delta_r G = 0$

Řešení: $G(\xi)$ nabývá minima, tedy $\frac{\partial G}{\partial \xi} = 0$. Reakční Gibbsova energie je ovšem definována právě vztahem $\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi}$.

9. (5 bodů) Goldmanova rovnice pro membránový potenciál byla odvozena za následujících předpokladů:

- a Membránou procházejí pouze jednomocné ionty.
- b Elektrický potenciál je v membráně lineární funkcí vzdálenosti x .
- c Koncentrace iontů v membráně jsou lineární funkcí vzdálenosti x .
- d Membránou procházejí pouze neutrální molekuly, které mohou na obou stranách membrány disociovat.
- e Membrána je tenká, takže nehomogenity elektrického pole lze zanedbat.
- f Membránou procházejí pouze kationty.



Řešení: Goldmanova je odvozena pro tenkou membránu, elektrické pole je proto konstantní neboli potenciál lineární funkcí. Rovnice platí pro jednomocné kationty i anionty (rovnice pro vícemocné ionty je složitější).

newpage

10. (5 bodů) Vzácné plyny se za snížené teploty snadno adsorbují na grafitu. Označte správná tvrzení:

- a Entropie adsorbovaného plynu je vyšší než plynu v plynné fázi.
- b Jedná se o chemisorpci.
- c Při desorpci za sníženého tlaku se systém ohřeje.
- d Argon se adsorbuje snáze než xenon.
- e Příčinou adsorpce jsou van der Waalsovy síly.
- f Při zvýšení teploty se část adsorbovaného plynu uvolní.

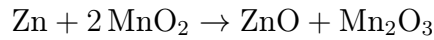
Řešení: Entropie v plynné fázi je jistě vyšší než u adsorbovaného plynu. Při desorpci je systém ochlazuje obdobně jako při vypařování.

11. (5 bodů) Alkalický článek lze vyjádřit schématem

7



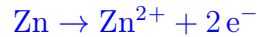
Probíhá v něm celková reakce



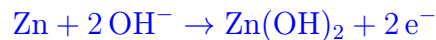
Napište zvlášť reakci na anodě a reakci na katodě:*

Řešení:

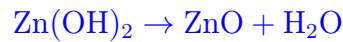
Na anodě se oxiduje zinek,



Toto však není (úplné) řešení, protože Zn^{2+} okamžitě reaguje s přítomným OH^- ,



Podle podmínek může hydroxid zinečnatý dále ztratit vodu,



Dohromady je reakce na anodě:



Obdobně redukci Mn^{IV} na Mn^{III} lze napsat iontově



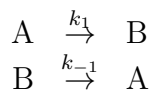
Volné ionty se však v článku prakticky nevyskytují, místo Mn^{4+} reaguje buď MnO_2 a místo Mn^{3+} to je Mn_2O_3 (případně MnOOH). Do rovnice



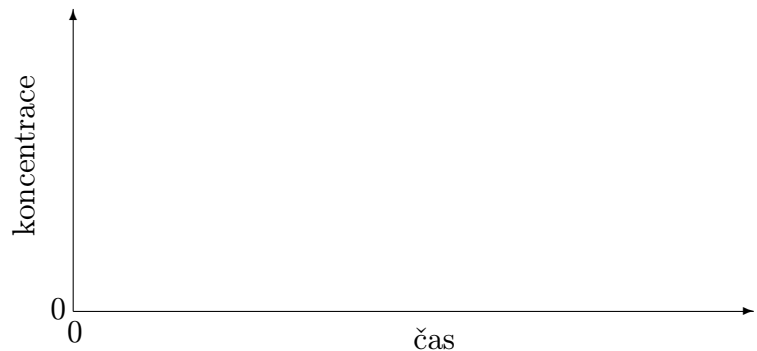
tedy doprava musíme přidat 2OH^- , abychom měli stejný náboj vlevo i vpravo. Doleva pak musíme přidat vodu, aby souhlasil počet kyslíků a vodíků. Souhrnná reakce na katodě:



12. (5 bodů) Nakreslete schematicky závislost koncentrací látek A a B na čase u vratných reakcí typu



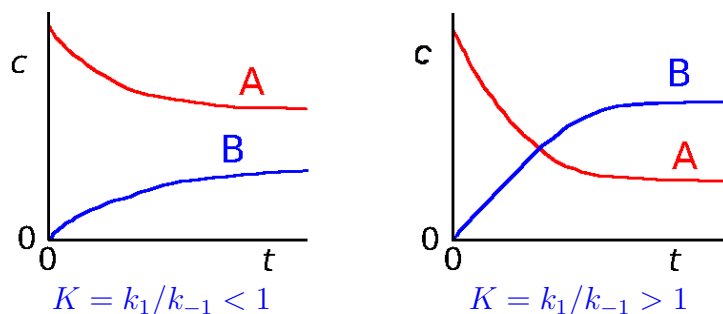
je-li na začátku v reakční směsi pouze látka A.



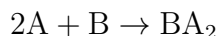
2

Řešení:

*Část oxidů bude ve skutečnosti hydratovaná, Zn(OH)_2 a MnOOH , což nemusíte uvažovat. V systému se však prakticky nevyskytují volné ionty kovů.



13. (5 bodů) Určete celkový řád reakce



která se řídí kinetickou rovnicí

$$\frac{dc_{BA_2}}{d\tau} = k_1 \frac{c_B}{k_2 c_A + k_3}$$

- a) pro tento typ kinetické rovnice není řád definován
 b) 2
 c) 3
 d) 1

Řešení: Řád je definován jen pro kinetické rovnice tvaru $\frac{dc_{BA_2}}{d\tau} = k c_A^\alpha c_B^\beta$.

newpage

14. (5 bodů) Srážením křemičitanu sodného za vhodných podmínek vznikají koloidní částice o velikosti řádově stovky nm. Nalijeme koloidní roztok těchto částic do kyvety a podíváme se proti světlu (např. na vlákno žárovky). Tloušťka kapaliny je taková, abychom vlákno ještě viděli. Jakou barvu bude mít takové vlákno?

- a) světlo se zeslabí, ale jeho barva se nezmění
 b) vlákno bude zbarveno do zelena, v koncentrovanějších roztocích do modrozelená
 c) vlákno bude zbarveno do modra, v koncentrovanějších roztocích do fialova
 d) vlákno bude zbarveno do žluta, v koncentrovanějších koloidních roztocích do oranžova až červena

Řešení: Tyndallův jev resp. Rayleighův rozptyl. Na částicích o velikosti srovnatelné s vlnovou délkou a menších se víc rozptyluje světlo o kratších vlnových délkách, projde proto světlo žluté až červené.

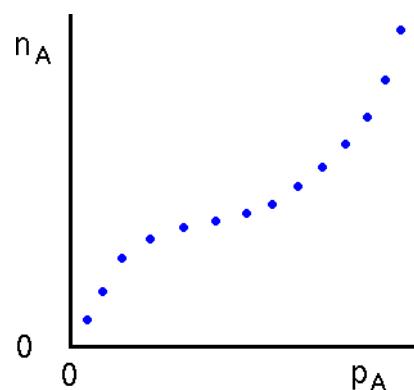
15. (5 bodů) Koncentrační polarizace elektrody je způsobena

- a) pomalou difuzí reaktantů k elektrodě a/nebo produktů od elektrody v elektrolytu
 b) pomalou difuzí iontů v materiálu elektrody
 c) příliš malou koncentrací iontů v elektrolytu
 d) pomalou difuzí elektronů v materiálu elektrody
 e) parazitní reakcí na elektrodě
 f) adsorpcí produktů reakce na elektrodě

Řešení: Je-li difuze pomalá, nestačí se reaktanty ve vrstvě přiléhající k elektrodě doplnit resp. produkty odvést. Dochází k tomu zvláště v případě, jsou-li koncentrace malé (odpověď „příliš malou koncentrací iontů v elektrolytu“ tedy nelze považovat za chybnou). Odpověď „pomalou difuzí iontů v materiálu elektrody“ není standardní podle učebnice, ale není nesmyslná a lze ji také uznat.

16. (5 bodů) Pro popis vpravo uvedené závislosti adsorbovaného množství na tlaku se hodí

- a) izoterma BET
- b) Langmuirova izoterma
- c) Gibbsova izoterma
- d) van 't Hoffova izoterma
- e) Freundlichova izoterma



Řešení: Izoterma BET popisuje adsorpci v několika vrstvách. Adsorpce do prvního plató odpovídá (Langmuirově) adsorpci do první vrstvy, další zvýšení adsorbovaného množství je adsorpce do dalších vrstev.

17. (5 bodů) **?** Často používaný vzoreček pro pH roztoku slabé kyseliny HA (konstanta acidity = K_a) o koncentraci c je

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pc} + \text{p}K_a) \quad (3)$$

kde $\text{p}X = -\log_{10} X$. Předpokládejte, že aktivitní koeficienty jsou jednotkové. Za jakých dalších předpokladů vzoreček platí?

- a) Koncentraci OH^- lze proti H^+ zanedbat.
- b) Koncentrace aniotů kyseliny A^- je mnohem větší než koncentrace H^+ .
- c) Většina kyseliny je v disociované formě.
- d) Rovnováha $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ je posunuta doleva.
- e) Platí $K_a \ll K_w$ (K_w je iontový součin vody).

Řešení: Projděte si odvození pH slabé kyseliny – předpokládali jsme, že roztok je dostatečně kyselý, takže OH^- lze zanedbat, a aproximaci nekonečného zředění. Z toho vyšla rovnice

$$\frac{x^2}{(c-x)c^{\text{st}}} = K_a, \quad x = [\text{H}^+] = [\text{A}^-],$$

která je kvadratická vzhledem k x . Pokud $x \ll c$, přejde na

$$\frac{x^2}{cc^{\text{st}}} = K_a, \quad (4)$$

z čehož okamžitě plyne vzoreček.

bonus 18. (+5 bodů) **?** Platí vzoreček z výše uvedeného příkladu pro následující hodnoty aktivitních koeficientů (za stejných ostatních podmínek)? 7

- a) $\gamma_{\text{HA}} = 1, \gamma_{\text{H}^+} = 1, \gamma_{\text{A}^-} = 1$
- b) $\gamma_{\text{HA}} = 1$ a $\gamma_{\text{H}^+}, \gamma_{\text{A}^-}$ dané Debyeovým–Hückelovým limitním zákonem
- c) $\gamma_{\text{HA}} = 1, \gamma_{\text{H}^+} \neq 1, \gamma_{\text{A}^-} \neq 1, \gamma_{\text{A}^-} \neq \gamma_{\text{H}^+}$ (obecné hodnoty pro ionty)
- d) $\gamma_{\text{HA}} \neq 1, \gamma_{\text{H}^+} \neq 1, \gamma_{\text{A}^-} \neq 1$ (obecné hodnoty)

Řešení:

- a) je původní vzoreček
- b) Rozšíření rov. (4) s aktivitními koeficienty je

$$\frac{\gamma_i^2 x^2}{\gamma_{\text{HA}} c c^{\text{st}}} = K_a$$

Podle Debyeovy–Hückelovy rovnice platí, že aktivitní koeficienty kationtu a aniontu jsou stejné,

$$\ln \gamma_{\text{H}^+} = \ln \gamma_{\text{A}^-} = -Az_i^2 \sqrt{I_c}$$

Pokud také $\gamma_{\text{HA}} = 1$, platí

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+} = -\log_{10}(\gamma_i [\text{H}^+]) = -\log_{10}(\gamma_i x) = -\log_{10} \sqrt{\gamma_{\text{HA}} c c^{\text{st}} K_a},$$

což vede opět k rov. (3).

- c) Z výše uvedeného plyne, že pro $\gamma_{\text{H}^+} \neq \gamma_{\text{A}^-}$ rovnice neplatí.
- d) Rovnice obecně neplatí.

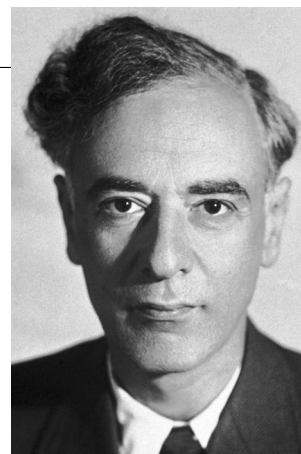
(Celkem 100 bodů, obtížnost = 300.)

Další bonusové otázky

bonus 19. (+5 bodů) DLVO teorie je nazvaná podle čtyř autorů:

- a) Boris Vladimirovič Děrjagin
- b) Lev Davidovič Landau
- c) Evert Verwey
- d) Theodoor Overbeek

Jeden z nich dostal Nobelovu cenu “for his pioneering theories for condensed matter, especially liquid helium.” Který?



3

bonus 20. (+5 bodů) **?** Jste starost(k)ou jistého jihofrancouzského města, které leží v kotlině a v létě má problémy s exhalacemi z aut a se smogem. Jaké stromy zasadíte do parku? 5

- a) bříza
- b) lípa
- c) blahovičnick (eukalyptus)
- d) borovice

Řešení: Z blahovičnicku a borovice se vypařují VOC, které jsou součástí fotochemického smogu. Nejsou proto vhodné.

(Bonusy 15 bodů, obtížnost = 75.)

Zkouškový test z Fyzikální chemie B

10. května 2024

VZOR/1