VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE
FAKULTA CHEMICKO-INŽENÝRSKÁ

PŘÍKLADY Z FYZIKÁLNÍ CHEMIE II

Doc. Ing. Lidmila Bartovská, CSc.
a kolektiv

PRAHA
2002

Anotace:

Předkládaná skripta navazují na látku přednášenou na VŠCHT Praha ve druhém semestru základního kurzu *Fyzikální chemie*. Obsahují příklady a úlohy, dovolující procvičit látku, která je obsahem kapitol *Kinetická teorie ideálního plynu*, *Elektrochemie*, *Chemická kinetika*, *Fázové rovnováhy*, *Vlastnosti atomů a molekul*, *Fázová rozhraní* a *Disperzní soustavy*. Skripta poskytují materiál jak pro práci na seminářích, tak pro samostatnou domácí přípravu. Tomu je přizpůsobena i skladba jednotlivých kapitol. Každá obsahuje řešené příklady, které mají nejen seznámit uživatele s postupem výpočtu, ale i objasnit volbu určitého postupu a popř. přiblížit praktický dosah řešeného problému. Následují úlohy k procvičování. V záhlaví každé úlohy je uvedena informace o obtížnosti úlohy (od jednoho do čtyř černých bodů vedle čísla úlohy) a dále typovou specifikaci řešeného problému s odkazem na vzorový příklad. Poslední částí kapitoly jsou výsledky jednotlivých úloh, k nimž jsou pro usnadnění kontroly zvoleného postupu většinou připojeny i některé mezivýsledky a vysvětlivky. V poslední části skript jsou uvedeny tabulky, obsahující data potřebná k řešení fyzikálně chemických úloh daného typu.

Členové autorského kolektivu:

Ing. Michal Bureš, CSc.
Doc. Ing. Pavel Chuchvalec, CSc.
Prof. Ing. Josef Novák, CSc.
Ing. Josef Šobr, CSc.
Doc. Ing. Milan Zábranský, CSc.

© Lidmila Bartovská, 2002

ISBN 80-7080-469-6

NA ÚVOD

Předkládaná Sbírka příkladů je určena k procvičování látky přednášené na VŠCHT ve druhém semestru základního kurzu Fyzikální chemie. V souladu s přednášenou látkou a skripty „Fyzikální chemie II" je i sbírka příkladů členěna do sedmi kapitol. Rovněž použitá symbolika je stejná jako ve skriptech „Fyzikální chemie II" a ve sbírce příkladů z Fyzikální chemie I.

Učební text poskytuje materiál jak pro práci na seminářích, tak pro samostatnou domácí přípravu. Tomu je přizpůsobena i skladba jednotlivých kapitol. Každá obsahuje řešené příklady, které mají nejen seznámit uživatele s postupem výpočtu, ale i objasnit volbu určitého postupu a popř. přiblížit praktický dosah řešeného problému. Následují úlohy k procvičování. V záhlaví každé úlohy je uvedena informace o obtížnosti úlohy (od jednoho do čtyř černých bodů vedle čísla úlohy) a dále typovou specifikaci řešeného problému s odkazem na vzorový příklad. Poslední částí kapitoly jsou výsledky jednotlivých úloh, k nimž jsou pro usnadnění kontroly zvoleného postupu většinou připojeny i některé mezivýsledky a vysvětlivky. V poslední části skript jsou uvedeny tabulky, obsahující data potřebná k řešení fyzikálně chemických úloh daného typu. V některých úlohách nejsou totiž uvedena všechna k výpočtu potřebná data; zbytek je třeba vyhledat v těchto tabulkách.

Doufáme, že Vám tato skripta budou dobrým pomocníkem při studiu fyzikální chemie. Za upozornění na faktické chyby, či jiné nedostatky, které při používání textu zjistíte, předem děkujeme.

Autoři

OBSAH

7. ZÁKLADY KINETICKÉ TEORIE A TRANSPORTNÍ JEVY

7.1 Maxwellovo rozdělení rychlostí molekul 7
7.2 Výpočet nejpravděpodobnější, střední a střední kvadratické rychlosti molekul 8
7.3 Výpočet střední volné dráhy 9
7.4 Stanovení tlaku nasycených par Knudsenovou metodou 9
7.5 Výpočet počtu vzájemných srážek molekul 10
7.6 Výpočet srážkového průměru z viskozity plynu 11
7.7 Určení koeficientu samodifuze a tepelné vodivosti z viskozity 11
ÚLOHY 12
VÝSLEDKY 13

8. ELEKTROCHEMIE

TRANSPORTNÍ JEVY V ROZTOCÍCH ELEKTROLYTŮ
8.1 Faradayův zákon 15
8.2 Převodová čísla I 16
8.3 Převodová čísla II 18
8.4 Stanovení molární elektrické vodivosti 19
8.5 Absolutní rychlosti iontů 19
8.6 Stanovení součinu rozpustnosti z vodivostních měření 20
8.7 Výpočet disociační konstanty z vodivostních měření 22

GALVANICKÉ ČLÁNKY
8.8 Výpočet standardního redukčního potenciálu 24
8.9 Stanovení středního aktivitního koeficientu z elektromotorického napětí článku 25
8.10 Výpočet rovnovážné konstanty z elektromotorického napětí článku 26
8.11 Stanovení pH roztoku z elektromotorického napětí článku 27
8.12 Použití galvanického článku k měření disociační konstanty slabé kyseliny 27
8.13 Výpočet součinu rozpustnosti ze standardních elektrodových potenciálů 28
8.14 Chemický článek s oxidačně-redukční reakcí 29
8.15 Koncentrační články s převodem 30
8.16 Elektrolýza směsi kovů 33
8.17 Teplotní závislost standardního elektromotorického napětí 34
ÚLOHY 35
VÝSLEDKY 42

9. CHEMICKÁ KINETIKA

9.1 Různé vyjádření reakční rychlosti a rychlostní konstanty 47
9.2 Reakce prvního řádu, radioaktivní rozpad 48
9.3 Reakce druhého řádu 49
9.4 Stanovení řádu reakce integrální metodou; popis kinetiky reakce pomocí aditivní vlastnosti 50
9.5 Stanovení řádu reakce metodou poločasů 52
9.6 Stanovení dílčího řádu reakce diferenciální metodou 53
9.7 Stanovení řádu reakce pomocí Ostwaldovy izolační metody 54
9.8 Teplotní závislost rychlostní konstanty 56
9.9 Bočné reakce 56
9.10 Vratné reakce 58
9.11 Následné reakce 59
9.12 Kinetika složité řetězové reakce 61
9.13 Kvantový výtěžek fotoreakce 62
9.14 Řetězové reakce vyvolané zářením 63
9.15 Řešení průtočného izotermického ideálně míchaného reaktoru 64
9.16 Řešení průtočného izotermického reaktoru s pístovým tokem 65
9.17 Homogenní katalýza - acidobázická katalýza 66
ÚLOHY 68
VÝSLEDKY 78

10. FÁZOVÉ ROVNOVÁHY

10.1 Aplikace Gibbsova fázového 84
10.2 Vliv tlaku na teplotu tání. ΔS a ΔG tuhnutí 84
10.3 Výpočet teploty varu z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice 85
10.4 Výpočet výparného tepla ze závislosti tlaku nasycených par na teplotě 86
10.5 Výpočet trojného bodu 87
10.6 Výpočet rovnovážných složení kapaliny a páry za konstantní teploty u směsi, která se řídí Raoultovým zákonem 88

10.7 Výpočet normální teploty varu směsi 90
10.8. Určení aktivitních koeficientů a aktivit složek na základě údajů o rovnováze kapalina-pára 91
10.9. Aplikace závislosti aktivitních koeficientů na složení u systému s azeotropickým bodem 92
10.10 Kombinace Clausiovy-Clapeyronovy rovnice s látkovou bilancí 94
10.11 Aplikace Raoultova zákona na ternární směsi 95
10.12 Výpočet Henryho konstanty, Bunsenova a Ostwaldova absorpčního koeficientu z experimentálních dat 96
10.13 Odhad rozpustnosti plynu při jeho podkritické teplotě 97
10.14 Výpočet rozpouštěcí entalpie ze závislosti rozpustnosti plynu na teplotě 97
10.15 Vliv solí na rozpustnost plynu 98
10.16 Výpočet koncentrace CO_2 ve vodě v sifonové láhvi 99
10.17 Použití pákového pravidla u rovnováhy ℓ-ℓ v binárním systému 100
10.18 Výpočet teploty varu a složení parní fáze při přehánění vodní parou 100
10.19 Aplikace závislosti aktivitního koeficientu na složení u omezeně mísitelných látek 102
10.20 Extrakce fenolu z vody butylacetátem 103
10.21 Výpočet rozpustnosti naftalenu v benzenu 104
10.22 Vzájemná rozpustnost naftalenu a benzenu, výpočet eutektické teploty 104
10.23 Vliv neideálního chování kapalné fáze na rozpustnost látek 105
10.24 Závislost rozpustnosti KCl ve vodě na teplotě 106
10.25 Vzájemná rozpustnost ve směsi KCl+NaCl+H_2O 106
10.26 Výpočet koligativních vlastností 108
10.27 Výpočet stupně disociace z ebulioskopických údajů 109
ÚLOHY 110
VÝSLEDKY 124

11. STRUKTURA A VLASTNOSTI MOLEKUL

11.1 Neumannovo - Koppovo pravidlo 131
11.2 Parachor 131
11.3 Molární refrakce 132
11.4 Výpočet polarizovatelnosti nepolární molekuly 133
11.5 Výpočet dipólového momentu plynné látky 134
11.6 Výpočet dipólového momentu kapalné látky 135
11.7 Výpočet vlnové délky hmotnostních vln 137
11.8 Částice v krabici 138
11.9 Atomová spektra 139
11.10 Rentgenová spektra 140
11.11 Rotační spektra 140
11.12 Výpočet silové konstanty molekuly z vibračního spektra 141
11.13 Výpočet disociační entalpie z vibračního spektra 142
ÚLOHY 143
VÝSLEDKY 146

12. FÁZOVÁ ROZHRANÍ A KOLOIDNÍ CHEMIE

FÁZOVÁ ROZHRANÍ
12.1 Youngova-Laplaceova rovnice, kapilární elevace a deprese 149
12.2 Kelvinova rovnice - tlak páry nad zakřiveným rozhraním....150
12.3 Rovnováha tuhá fáze-kapalina....150
12.4 Rovnováha mezi třemi kapalnými fázemi....151
12.5 Kondenzovaný povrchový film 152
12.6 Plynný povrchový film 153
12.7 Adsorpce na pohyblivých rozhraních - definice relativní adsorpce....154
12.8 Adsorpce z plynné fáze na tuhém povrchu....156
12.9 Adsorpce z roztoků na tuhých adsorbentech 157
ÚLOHY 158
VÝSLEDKY 162

13. DISPERZNÍ SOUSTAVY

13.1 Rozdělovací funkce....163
13.2 Rychlost sedimentace v gravitačním poli....164
13.3 Sedimentační rovnováha v gravitačním poli 164
13.4 Rychlost sedimentace v ultracentrifuze....166
13.5 Sedimentační rovnováha v ultracentrifuze 167
13.6 Osmotický tlak koloidních systémů....168
13.7 Membránové rovnováhy....169
13.8 Membránová hydrolýza 170
13.9 Viskozita disperzních systémů....171
ÚLOHY 173
VÝSLEDKY 175

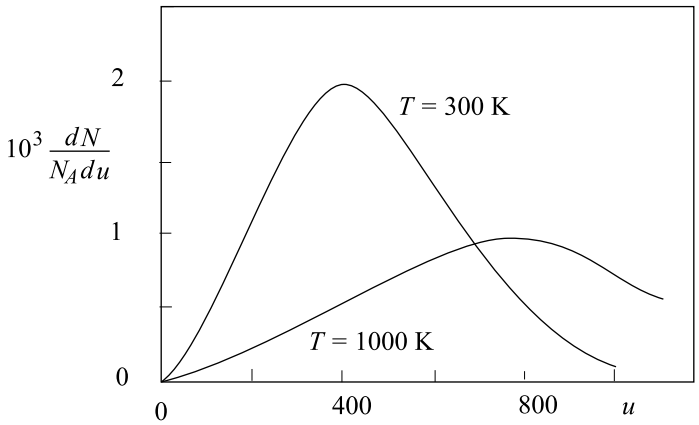
TABULKY

Tabulka I Základní fyzikální konstanty 177
Tabulka II Standardní atomové hmotnosti prvků....178
Tabulka III Limitní molární vodivosti iontů....181
Tabulka IV Teplotní závislost potenciálu kalomelové elektrody....181
Tabulka V Standardní redukční elektrodové potenciály při 25°C
Elektrody prvého druhu 182
Tabulka VI Standardní redukční elektrodové potenciály při 25°C
Elektrody druhého druhu 183
Tabulka VII Standardní redukční elektrodové potenciály při 25°C
Oxidačně redukční elektrody....184
Tabulka VIII Kritické veličiny látek....185
Tabulka IX Konstanty Antoineovy rovnice....187
Tabulka X Hodnoty příspěvků k molárnímu objemu při 20°C....189
Tabulka XI Hodnoty příspěvků k molární refrakci při 20°C....189
Tabulka XII Hodnoty příspěvků k parachoru 189

7. ZÁKLADY KINETICKÉ TEORIE A TRANSPORTNÍ JEVY

7.1 Maxwellovo rozdělení rychlosti molekul

Na obr.7.1 jsou zakresleny dvě křivky, které znázorňují Maxwellovo rozdělení rychlostí molekul dusíku pro teploty 300 a 1000 K. Na základě tohoto pravděpodobnostního rozdělení určete při teplotě 300 K:
a) počet molekul v jednom molu, které mají rychlost molekul 500 m.s^{-1} (přesně), b) počet molekul, které mají rychlost 299 až 300 m.s^{-1}, c) počet molekul (přibližně), které mají rychlost 600 až 800 m.s^{-1}, d) plochu pod křivkou, která přísluší teplotě 300 K.



Obrázek 7.1: Maxwellovo rozdělení rychlosti molekul dusíku při 300 a 1000 K

Řešení: a) Maxwellovo rozdělení molekulárních rychlostí má tvar

$$\frac{dN}{N_A} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi \boldsymbol{R} T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{Mu^2}{2\boldsymbol{R}T}\right] u^2 du, \tag{7.1}$$

kde dN označuje počet molekul, které mají v jednom molu rychlost u, ostatní symboly mají obvyklý význam. Z tohoto vztahu vyplývá, že frakce molekul, která má zcela určitou rychlost musí být nulová ($u = \text{konst.}$, $du = 0$).

b) Pro $du = 1$ m.s^{-1} a $u = 300$ m.s^{-1} dostaneme z rovnice (7.1)

$$\begin{aligned} dN &= 4 \cdot 3{,}1416 \cdot 6{,}022.10^{23} \left(\frac{0{,}02801}{2 \cdot 3{,}1416 \cdot 8{,}314 \cdot 300}\right)^{3/2} \times \\ &\times \exp\left[-\frac{0{,}02801 \cdot 300^2}{2 \cdot 8{,}314 \cdot 300}\right] \cdot 300^2 \cdot 1 = 9{,}817.10^{20} \text{ molekul.} \end{aligned}$$

c) Ze vztahu (7.1) vypočítáme hodnoty $dN/(N_A du)$ pro rychlosti 600, 700 a 800 m.s^{-1} a dostaneme následující hodnoty:

u/ m. s^{-1}	600	700	800
$[dN/(N_A du)]$/s.m^{-1}	$1{,}432.10^{-3}$	$0{,}9397.10^{-3}$	$0{,}5288.10^{-3}$

Lichoběžníkovým pravidlem určíme ΔN:

$$\begin{aligned}\Delta N &= N_A \int_{600}^{800} \frac{dN}{N_A du} du \doteq \\ &\doteq N_A \cdot 10^{-3} \left(\frac{1{,}432 + 0{,}9397}{2} + \frac{0{,}9397 + 0{,}5288}{2} \right) 100 = \\ &= N_A \cdot 0{,}1299 = 7{,}83.10^{22} \,\text{molekul}\end{aligned}$$

(tj. asi 13 %).

d) Tato plocha je dána integrálem

$$\int_0^\infty \left(\frac{dN}{N_A du} \right) du = N_A^{-1} \int_0^\infty dN = 1\,.$$

7.2 Výpočet nejpravděpodobnější, střední a střední kvadratické rychlosti molekul

> Určete nejpravděpodobnější $\hat{u}$, střední $\overline{u}$ a střední kvadratickou u_{kv} rychlost molekul dusíku při $T = 300$, 500, 1000 a 1500 K. Určete rovněž střední kinetickou energii 1 molekuly a 1 mol molekul. Předpokládejte Maxwellovo rozdělení rychlostí molekul.

Řešení: Tyto rychlosti jsou dány vztahy

$$\hat{u} = \sqrt{\frac{2\boldsymbol{R}T}{M}}, \qquad \overline{u} = \sqrt{\frac{8\boldsymbol{R}T}{\pi M}}, \qquad u_{kv} = \sqrt{\frac{3\boldsymbol{R}T}{M}}\,. \tag{7.2}$$

Například pro střední rychlost molekul při $T = 300$ K bude platit vztah

$$\overline{u} = \left(\frac{8.8{,}3144.300}{3{,}1416.0{,}02801} \right)^{1/2} = 476{,}2\,\mathrm{m.\,s^{-1}}\,.$$

Tabulka 7.1: Vypočítané hodnoty rychlostí a energií

T/K	300	500	1000	1500
$\hat{u}$/m.s^{-1}	422,0	544,8	770,4	943,6
$\overline{u}$/m.s^{-1}	476,2	614,7	869,3	1064,7
u_{kv}/m.s^{-1}	516,8	667,2	943,6	1155,6
$10^{20} \cdot \varepsilon$/J (na 1 molekulu)	0,6213	1,035	2,071	3,106
E/J.mol^{-1}	3741,3	6235,3	12471	18706

Ostatní hodnoty rychlostí jsou uvedeny v tab.7.1. Střední kinetická energie jedné molekuly je dána vztahem

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m u_{kv}^2 = \frac{3}{2} \frac{\boldsymbol{R}T}{N_A} = \frac{1{,}5 \cdot 8{,}314 \cdot 300}{6{,}022.10^{23}} = 6{,}213.10^{-21}\,\mathrm{J(na\ 1\ molekulu)}\,.$$

Střední kinetická energie jednoho molu molekul bude mít hodnotu

$$E = N_A \varepsilon = \frac{3}{2} \boldsymbol{R}T = 3741{,}3\,\mathrm{J.\,mol^{-1}}\,.$$

7.3 Výpočet střední volné dráhy

> "Molekulám vzduchu" můžeme přisoudit srážkový průměr rovný $\sigma = 0{,}37$ nm. Vypočítejte střední volnou dráhu "molekul vzduchu" při teplotě 300 K za tlaku 100 kPa a 10 Pa. Dále určete tlak, při němž bude za stejné teploty střední volná dráha molekul 0,5 cm.

Řešení: Střední volná dráha ℓ je dána vztahem

$$\ell = \frac{\boldsymbol{R}T}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 N_A\, p}\ . \tag{7.3}$$

Pro vzduch při tlaku 100 kPa a teplotě 300 K dostaneme

$$\ell = \frac{8{,}3144 \cdot 300}{\sqrt{2} \cdot 3{,}1416 \cdot 0{,}37^2.10^{-18} \cdot 6{,}022.10^{23} \cdot 10^5} = 6{,}810.10^{-8}\,\mathrm{m}\,.$$

Při tlaku 10 Pa bude střední volná dráha $6{,}81.10^{-4}$ m = 0,0681 cm.

Ze vztahu (7.3) pro $\ell = 0{,}5\,\mathrm{cm}$ plyne hodnota tlaku

$$p = \frac{\boldsymbol{R}T}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 N_A \ell} = \frac{8{,}3144 \cdot 300}{\sqrt{2} \cdot 3{,}1416 \cdot 0{,}37^2.10^{-18} \cdot 6{,}022.10^{23} \cdot 0{,}005} = 1{,}362\,\mathrm{Pa}\,.$$

7.4 Stanovení tlaku nasycených par Knudsenovou metodou

> Vypočítejte tlak nasycených par rtuti při $20\,^o\mathrm{C}$ z měření Knudsenovou metodou. Doba potřebná na uniknutí 1 mg rtuti činila $\tau = 1700$ s, plocha otvoru byla $A = 1\ \mathrm{mm}^2$.

Řešení: Při Knudsenově metodě vycházíme z toho, že počet nárazů molekul Z na stěnu o ploše A za čas τ je dán vztahem

$$Z = \frac{1}{4} A\tau\overline{u}\frac{N_A}{V_m} = \frac{A\tau N_A p}{\sqrt{2\pi M \boldsymbol{R}T}}, \tag{7.4}$$

kde V_m je molární objem plynu za dané teploty a tlaku a $\overline{u}$ je střední rychlost molekul, zbývající symboly již mají obvyklý význam. Při vlastním pokusu určíme počet nárazů na plochu A (danou velikostí otvoru) za čas τ z úbytku hmotnosti Δm v systému

$$Z\ = \frac{\Delta m}{M} N_A\,. \tag{7.5}$$

Spojením této rovnice se vztahem (7.4) získáme pro tlak $p = p^{\oslash}$ vztah (7.6) a hodnotu

$$\begin{aligned} p^{\oslash} &= \Delta m \left(\frac{2\pi \boldsymbol{R}T}{M}\right)^{1/2} \frac{1}{A\tau} = \\ &= 1.10^{-6} \left(\frac{2 \cdot 3{,}1416 \cdot 8{,}3144 \cdot 293{,}15}{0{,}2008}\right)^{1/2} \frac{1}{1.10^{-6} \cdot 1700} = 0{,}1624\,\mathrm{Pa}\,. \end{aligned} \tag{7.6}$$

7.5 Výpočet počtu vzájemných srážek molekul

Pro ekvimolární směs plynů A a B při teplotě 300 K a molárních koncentracích $c_A = c_B = 0{,}01$ mol.dm^{-3} vypočítejte:
a) počet srážek Z_A vybrané molekuly A s jinými molekulami A za 1 sekundu,
b) celkový vzájemný počet srážek Z_{AA} mezi molekulami A a A (za 1 s),
c) celkový vzájemný počet srážek Z_{AB} mezi molekulami A a B (za 1 s),
d) látkové množství sloučeniny AB, které by vzniklo za 1 s za předpokladu, že látky A a B spolu reagují a jedna z 10^{11} srážek je úspěšná a vede ke vzniku molekuly AB.
Při výpočtu použijte tyto hodnoty: $\sigma_A = 0{,}3$ nm, $\sigma_B = 0{,}4$ nm, $M_A = 30$ g.mol^{-1}, $M_B = 40$ g.mol^{-1}.

Řešení: a) Počet srážek jedné vybrané molekuly A je dán relací

$$Z_A = \frac{\overline{u}}{\ell} = 4\sigma_A^2 c_A N_A \sqrt{\frac{\pi \boldsymbol{R} T}{M_A}}, \tag{7.7}$$

z níž po dosazení získáme hodnotu

$$\begin{aligned} Z_A &= 4 \cdot 0{,}3^2.10^{-18} \cdot 0{,}01.10^3 \cdot 6{,}022.10^{23} \left(\frac{8{,}3141 \cdot 300 \cdot 3{,}1416}{0{,}03}\right)^{1/2} = \\ &= 1{,}108.10^9\,\mathrm{s}^{-1}\,. \end{aligned}$$

b) Celkový počet srážek mezi molekulami A je dán vztahem ($n_A = N_A c_A$)

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} Z_A (c_A.10^3 N_A) = 3{,}336.10^{33}\,\mathrm{s}^{-1}\,.$$

c) Nejdříve vypočítáme σ_{AB} a $\overline{u}_{AB}^2$ podle vztahů

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}, \qquad \overline{u}_{AB}^2 = 8\boldsymbol{R}T\frac{M_A + M_B}{\pi M_A M_B}. \tag{7.8}$$

Dosazením zadaných hodnot obdržíme:

$$\begin{aligned} \sigma_{AB} &= \frac{0{,}3 + 0{,}4}{2} = 0{,}35\,\mathrm{nm}\,, \\ \bar{u}_{AB}^2 &= \frac{8\boldsymbol{R}T(M_A + M_B)}{\pi M_A M_B} = \frac{8 \cdot 8{,}3144 \cdot 300(0{,}03 + 0{,}04)}{3{,}1416 \cdot 0{,}03 \cdot 0{,}04} = 3{,}706.10^5\,\mathrm{m}^2.\,\mathrm{s}^{-2}\,. \end{aligned}$$

Vzájemný počet srážek srážek mezi nestejnými molekulami vypočteme ze vztahu

$$\begin{aligned} Z_{AB} &= \pi\sigma_{AB}^2 (c_A N_A)(c_B N_A)\bar{u}_{AB} = \\ &= 3{,}1416 \cdot 0{,}35^2.10^{-18}(0{,}01 \cdot 1000 \cdot 6{,}022.10^{23})^2 \cdot (3{,}706.10^5)^{1/2} = \\ &= 8{,}496.10^{33}\,\mathrm{s}^{-1} \end{aligned} \tag{7.9}$$

d) Celkový počet srážek mezi molekulami A a B je $8{,}496.10^{33}$ za 1 sekundu. Počet úspěšných srážek[1] vedoucích ke vzniku sloučeniny AB je $8{,}496.10^{33}/10^{11} = 8{,}496.10^{22}$, což představuje vznik 0,014 molu látky AB za 1 s.

[1] Aby mohly molekuly A a B zreagovat, musí mít určitou minimální energii a musí být splněno určité prostorové uspořádání molekul před srážkou. Proto ne každá srážka mezi molekulami vede ke vzniku molekuly AB.

7.6 Výpočet srážkového průměru z viskozity plynu

> Dynamická viskozita dusíku při teplotě 1000 K je $\eta = 41{,}6.10^{-6}$ Pa.s. Určete srážkový průměr σ molekul dusíku.

Řešení: Pro viskozitu plynu z jednoduché kinetické teorie vyplývá vztah

$$\eta = \frac{1}{2}\mathcal{N} m \bar{u} \ell = \frac{1}{\pi\sigma^2 N_A}\sqrt{\frac{\boldsymbol{R}TM}{\pi}}, \tag{7.10}$$

kde $\mathcal{N}$, m, ℓ udávají počet molekul v objemové jednotce, jejich hmotnost a jejich střední volnou dráhu. Z této rovnice získáme pro druhou mocninu srážkového průměru hodnotu

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \left(\frac{\boldsymbol{R}TM}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{\pi\eta N_A} = \\ &= \left(\frac{8{,}3144 \cdot 1000 \cdot 0{,}02801}{3{,}1416}\right)^{1/2} \frac{1}{3{,}1416 \cdot 41{,}6.10^{-6} \cdot 6{,}022.10^{23}} = \\ &= 1{,}094.10^{-19}\,\mathrm{m}^2\,, \end{aligned} \tag{7.11}$$

a odtud

$$\sigma = 3{,}31.10^{-10}\,\mathrm{m} = 0{,}331\,\mathrm{nm}\,.$$

7.7 Určení koeficientu samodifuze a tepelné vodivosti z viskozity

> Pro kyslík byla při 0 ^{o}C za normálního tlaku zjištěna dynamická viskozita $1{,}9.10^{-5}$ Pa.s. Určete koeficient samodifúze D_{11} a tepelné vodivosti λ kyslíku při 0 ^{o}C a tlaku 100 kPa. Vypočítané hodnoty porovnejte s hodnotami $D_{11} = 1{,}90.10^{-5}$ m^2.s^{-1} a $\lambda = 2{,}45.10^{-2}$ W.m^{-1}K^{-1}. Kyslíkovou molekulu považujte za tuhý rotor.

Řešení: Z hodnoty dynamické viskozity a pomocí (7.11) vypočítáme

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \frac{1}{\pi\eta N_A}\left(\frac{\boldsymbol{R}TM}{\pi}\right)^{1/2} = 1{,}338.10^{-19}\,\mathrm{m}^2\,, \\ \sigma &= 0{,}3656.10^{-9}\,\mathrm{m} \end{aligned}$$

Koeficient samodifuze je určen relací

$$D_{11} = \frac{\boldsymbol{R}T}{\pi\sigma^2 N_A p}\left(\frac{\boldsymbol{R}T}{\pi M}\right)^{1/2}, \tag{7.12}$$

z níž po dosazení zadaných a vypočtených hodnot získáme

$$\begin{aligned} D_{11} &= \frac{8{,}314.273{,}15}{3{,}1416.1{,}338.10^{-19}.6{,}022.10^{23}.10^5}\left(\frac{8{,}314.273{,}15}{3{,}1416.0{,}032}\right)^{1/2} = \\ &= 1{,}348.10^{-5}\,\mathrm{m}^2.\,\mathrm{s}^{-1}\,. \end{aligned}$$

Tepelnou vodivost nejsnáze určíme ze vztahu $\lambda = \eta C_{v,spec}$, přičemž tepelnou kapacitu C_{vm} vypočítáme podle ekvipartičního teorému

$$C_{v,spec} = \frac{C_{vm}}{M} = \frac{5}{2}\frac{\boldsymbol{R}}{M} = \frac{20{,}78}{0{,}032} = 649{,}4\,\mathrm{J.\,kg^{-1}\,K^{-1}}\,.$$

Tepelná vodivost je potom rovna

$$\lambda = 1{,}90.10^{-5}.649{,}4 = 1{,}23.10^{-2}\,\mathrm{W.m^{-1}}K^{-1}\,.$$

Shodu vypočítaných hodnot s teoretickými můžeme v tomto případě považovat za poměrně uspokojivou.

ÚLOHY

1. • Střední a střední kvadratická rychlost; Př. 7.2

Vypočtěte střední a střední kvadratickou rychlost částic u souboru, v němž se pohybuje 5 částic rychlostí 200 m/s, 8 částic rychlostí 300 m/s, 6 částic rychlostí 400 m/s a 1 částice rychlostí 500 m/s.

2. • Střední a střední kvadratická rychlost; Př. 7.2

Vypočtěte střední rychlosti molekul H_2 a N_2 při teplotě 700 K.

3. •• Počet nárazů na stěnu, Př. 7.4

Povrch lidského těla je asi 2 m^2. Vypočtěte počet nárazů molekul vzduchu (20 mol.% O_2, 80 mol.% N_2) na povrch lidského těla za 1 sekundu při teplotě 25 ^{o}C za normálního barometrického tlaku.

4. •• Knudsenova metoda; Př. 7.4

Při kalibraci přístroje na stanovení tlaku nasycených par Knudsenovou metodou bylo zjištěno, že doba potřebná na uniknutí 1 mg Hg při teplotě 100 ^{o}C je 8,6 s. V literatuře se uvádí tlak nasycených par rtuti 0,273 torr při 100 ^{o}C . Určete průřez otvoru v aparatuře. (760 torr = 101325 Pa, molární hmotnost rtuti je 200,6 g/mol).

5. •• Knudsenova metoda; Př. 7.4

Nasycený tlak par p-chlornitrobenzenu (M=157,5 g/mol) byl při 25 ^{o}C určován Knudsenovou metodou. Aparatura byla kalibrována rtutí (M=200,6 g/mol) při 90 ^{o}C (tlak nasycených par rtuti při této teplotě je 21,0 Pa). Doba potřebná na uniknutí 0,1 g Hg přitom byla 10 min. Doba potřebná na uniknutí 0,01 g p-chlor-nitrobenzenu při teplotě 25 ^{o}C byla 6,94 min. Určete tlak nasycených par uvedené látky.

6. • Efuze plynu; Př. 7.4

Nádoba o objemu 2 dm^3 obsahuje 15 g ideálního plynu o tlaku 0,304 MPa. Vypočtěte, za jak dlouho unikne 2% plynu otvorem o ploše 10^{-4} cm^2.

7. • Střední volná dráha molekul; Př. 7.3

Srážkový průměr vodíku je σ = 0,276 nm. Vypočtěte, jaká bude střední volná dráha molekul vodíku při tlaku 100 Pa a teplotě : a) 300 K, b) 1300 K.

8. • Střední volná dráha molekul; Př. 7.3

Při molekulové destilaci se snažíme, aby molekuly se dostaly z teplejší stěny na studenou bez vzájemných srážek. Tlak v aparatuře má být takový, aby střední volná dráha byla větší než minimální vzdálenost stěn. Metodou molekulární destilace má být přečištěn difenylether. Vzdálenost vyhřívané a chlazené desky je 1 mm a destilace má probíhat při teplotě 150 ^{o}C . Srážkový průměr difenyletheru je 0,75 nm. Vypočtěte maximální možný tlak v aparatuře.

9. • • • Počet srážek nestejných molekul; Př. 7.5

U plynné směsi N_2 ($x_{N_2} = 0{,}25$) a H_2 ($x_{H_2} = 0{,}75$) vypočtěte počet srážek mezi nestejnými molekulami N_2 a H_2 při teplotě $T = 700\,\mathrm{K}$ a tlaku a) $p_1 = 0{,}1\,\mathrm{MPa}$, b) $p_2 = 10\,\mathrm{MPa}$. Srážkové průměry obou molekul uvažujte $\sigma_{H_2} = 0{,}275\,\mathrm{nm}$, $\sigma_{N2} = 0{,}375\,\mathrm{nm}$.

10. • Výpočet srážkového průměru z viskosity ; Př. 7.6

U oxidu uhelnatého byla při $0\,^oC$ zjištěna viskozita 16,8 μ Pa s. Určete na základě tohoto údaje srážkový průměr molekul CO.

11. • • Výpočet tepelné vodivosti; Př. 7.7

V plynové chromatografii se používá čidlo jehož funkce je založena na odlišné tepelné vodivosti nosného plynu (vodík nebo helium) a detekovaného plynu. Určete tepelné vodivosti a jejich poměr u vodíku a oxidu uhličitého při 400 K. Těmto plynům na základě viskozity lze přisoudit srážkové průměry σ_{H_2}=0,216 nm a σ_{CO_2} =0,460 nm. Tepelné kapacity při teplotě 400 K mají hodnoty (v J/(mol·K)): $C^o_{pm}(\mathrm{H_2})$= 29,19, $C^o_{pm}(CO_2)$=41,33.

12. • • Závislost tepelné vodivosti na tlaku; Př. 7.3,7.7

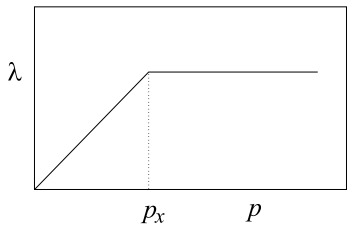
Z kinetické teorie vyplývá, že tepelná vodivost ideálního plynu nezávisí na tlaku (podobně jako viskozita). Vysvětlete, proč se Dewarovy nádoby (termosky) evakuují a to pokud možno na co nejnižší tlak. S pomocí údajů v př.7.3 určete jakého minimálního tlaku musí být dosaženo, aby evakuace měla význam. Uvažujte vnitřní vzdálenost stěn Dewarovy nádoby 5 mm.

13. • Výpočet koeficientu samodifuze; Př. 7.7

Vypočtěte koeficient samodifuze pro helium při standardních podmínkách a za předpokladu, že srážkový průměr je σ=0,218 nm.

VÝSLEDKY

1. $\overline{u} = \frac{5\cdot200+8\cdot300+6\cdot400+1.500}{5+8+6+1} = 315\,\mathrm{m/\,s}$,
   $u_{kv} = \sqrt{\frac{5\cdot200^2+8\cdot300^2+6\cdot400^2+1\cdot500^2}{20}} = 326{,}2\,\mathrm{m/\,s}$.
2. $\overline{u}_{H_2} = 2711{,}4\,\mathrm{m/\,s}$, $\mathrm{N_2}\ldots$ 727,3 m/s.
3. $Z = \frac{2\cdot1\cdot6{,}022.10^{23}\cdot101325}{\sqrt{2}\cdot3{,}141\cdot8{,}314\cdot298{,}15}\left[\frac{0{,}2}{\sqrt{0{,}032}} + \frac{0{,}8}{\sqrt{0{,}028}}\right] = 5{,}767.10^{27}/\,\mathrm{s}$
4. $p = 36{,}4\,\mathrm{kPa}$, $A = \frac{\Delta m}{\tau p}\sqrt{2\pi \boldsymbol{R}T/M} = 0{,}93.10^{-6}\,\mathrm{m^2} = 0{,}93\,\mathrm{mm^2}$.
5. $p = \frac{\Delta m}{\tau A}\sqrt{2\pi \boldsymbol{R}T/M} \longrightarrow p_2 = 3{,}09\,\mathrm{Pa}$.
6. $Z = \frac{A\tau.N_A.p}{\sqrt{2\pi M \boldsymbol{R}T}} \longrightarrow \frac{Z}{N_A} = \Delta n = \frac{A\tau p}{\sqrt{2\pi M \boldsymbol{R}T}} = 0{,}02\,\frac{pV}{\boldsymbol{R}T}$
   $\tau = \frac{0{,}02}{A}\sqrt{2\pi mV/p} = \frac{0{,}02}{10^{-8}}\sqrt{2.10^{-3}.2.3{,}14.15.10^{-3}/(0{,}304.10^6)} = 49{,}80\,s$.
7. $\ell = \frac{\boldsymbol{R}T}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 N_A p} = \frac{8{,}314.300}{1{,}414.3{,}14.(0{,}276.10^{-9})^2.6{,}022.10^{23}.100} = 122{,}4.10^{-6}\,\mathrm{m}$, $\ell(1300) = 530{,}6.10^{-6}\,\mathrm{m}$.
8. $p = \boldsymbol{R}T/[\sqrt{2}\pi\sigma^2 N_A \ell] = 2{,}34\,\mathrm{Pa}$.
9. a) $c_{H_2} = 12{,}88\,\mathrm{mol/\,m^3}$, $c_{N_2} = 4{,}296\,\mathrm{mol/\,m^3}$, $\sigma_{H_2,N_2} = 0{,}235\,\mathrm{nm}$, $\overline{u}_{H_2,N_2} = 2817{,}7\,\mathrm{m}/s$, $Z_{H_2,N_2} = 0{,}1877.10^{35}/\,\mathrm{s}$; *b*) $Z_{H_2,N_2} = 1{,}877.10^{38}/\,\mathrm{s}$.



Obrázek 7.2: Závislost tepelné vodivosti na tlaku

10. $\eta = \frac{1}{\pi\sigma^2 N_A}\sqrt{\boldsymbol{R}TM/\pi}$, $\sigma^2 = \frac{1}{\pi\eta N_A}\sqrt{\boldsymbol{R}TM/\pi} = 14{,}15.10^{-20}\,\mathrm{m}^2$, σ=0,3762 nm.

11. H_2: $C^o_{vm} = 20{,}87\,\mathrm{J/(mol{\cdot}K)}$, $C^o_{v,sp} = 10355\,\mathrm{J/(\,kg\,K)}$, $C^o_{v,sp}(CO_2) = 750{,}14\,\mathrm{J/(\,kg\,K)}$,
$H_2:$ $\eta = \frac{1}{\pi\sigma^2 N_A}\sqrt{\boldsymbol{R}TM/\pi} = 16{,}2.10^{-6}\,\mathrm{Pa.\,s}$, $\lambda = \eta C^o_{v,spec} = 0{,}1677$ W/(m K),
CO_2: $\eta = 17{,}05.10^{-6}\,\mathrm{Pa.\,s}$, $\lambda = 0{,}01279$ W/(m K),
$\lambda_{H_2}/\lambda_{CO_2} = 13{,}1$

12. Vztah pro tepelnou vodivost byl odvozen za předpokladu, že přenos energie se provádí vzájemnými srážkami. Jakmile je vzdálenost stěn srovnatelná se střední volnou dráhou přestává tento vztah platit. Závislost tepelné vodivosti na tlaku je schematicky naznačena na obr.7.2. Při tlaku p_x je střední volná dráha právě rovna vzdálenosti stěn. Pro vzdálenost stěn 5 mm činí tento tlak 1,3 Pa. Pokud tudíž nedosáhneme při evakuaci nižšího tlaku, nemá smysl ji provádět.

13. $D_{11} = 0{,}5\,\overline{u}\;\ell = \frac{\boldsymbol{R}T}{\pi\sigma^2 N_{Ap}}\sqrt{\frac{\boldsymbol{R}T}{\pi M}} = 105{,}97.10^{-6}\,\mathrm{m}^2/\,\mathrm{s}.$

.

8. ELEKTROCHEMIE

TRANSPORTNÍ JEVY V ROZTOCÍCH ELEKTROLYTŮ

8.1 Faradayův zákon

Při elektrolýze síranu chromitého byl do série k elektrolyzéru s inertními elektrodami zapojen ampérmetr a coulometr na stříbro. Během elektrolýzy, která trvala 26 minut, se v coulometru na stříbro vyloučilo 2,1 g stříbra. Ampérmetr ukazoval 1,15 A.

a) Zjistěte, je-li údaj ampérmetru správný.
b) Vypočítejte, kolik gramů chromu se vyloučí na katodě elektrolyzéru.
c) Jaký objem plynu se vyvine na anodě elektrolyzéru (měřeno při teplotě 24,1°C a tlaku 96,5 kPa?
d) Kolik molů síranu chromitého se za uvedenou dobu rozloží?

Ř e š e n í

a) Proud procházející obvodem vypočteme z hmotnosti stříbra, vyloučeného v coulometru na stříbro. Pro elektrolýzu iontu s nábojem z_i platí Faradayův zákon:

$$\frac{m}{M} = \frac{I \cdot \tau}{|z_i| F} \quad , \tag{1}$$

kde I je proud procházející obvodem (A), τ je čas (s), z_i počet elementárních nábojů na iontu (kationtu K nebo aniontu A) elektrolyzované soli, m hmotnost vyloučeného stříbra (g), M jeho molární hmotnost (g mol^{-1}) a F je Faradayův náboj (96485,34 C mol^{-1}). Pro vylučování iontu Ag^+ platí

$$I = \frac{m_{\mathrm{Ag}} \cdot F \cdot z_K}{M_{\mathrm{Ag}} \cdot \tau} = \frac{2{,}1 \cdot 96484{,}6 \cdot 1}{107{,}87 \cdot 26 \cdot 60} = \underline{1{,}204 \text{ A}} \quad . \tag{2}$$

Údaj ampérmetru, I_a = 1,15 A, není tedy přesný; od správné hodnoty 1,204 A se liší o 4,5 %.

b) Pro vylučování Cr^{3+} ($z_K = 3$) platí

$$m_{\mathrm{Cr}} = \frac{M_{\mathrm{Cr}} \cdot I \cdot \tau}{z_K \ F} = \frac{51{,}996 \cdot 1{,}204 \cdot 26 \cdot 60}{3 \cdot 96484{,}6} = \underline{0{,}337 \text{ g}} \ . \tag{3}$$

c) Na anodě se vybíjejí ionty SO_4^{2-}, které dále reagují s vodou podle rovnice

$$SO_4^{2-} + H_2O = H_2SO_4 + ½\ O_2 + 2\ e^- \ . \tag{4}$$

Po 26 minutách se vyloučí

$$n_{\mathrm{SO_4^{2-}}} = \frac{I \cdot \tau}{|z_A| F} = \frac{1{,}204 \cdot 26 \cdot 60}{2 \cdot 96484{,}6} = 9{,}733 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \ . \tag{5}$$

Ze stechiometrie reakce (4) plyne

$$n_{\mathrm{O_2}} = \frac{1}{2} n_{\mathrm{SO_4^{2-}}} = 4{,}867 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \ ,$$

a

$$V = \frac{n_{\mathrm{O_2}} \cdot \boldsymbol{R} \cdot T}{p} = \frac{4{,}867 \cdot 10^{-3} \cdot 8{,}314 \cdot 297{,}25}{96{,}5} = \underline{0{,}125 \text{ dm}^3} \quad . \tag{6}$$

d) Látkové množství $Cr_2(SO_4)_3$, které se rozloží, je rovněž dáno Faradayovým zákonem:

$$n_{\mathrm{Cr_2(SO_4)_3}} = \frac{n_{\mathrm{Cr}}}{\nu_{\mathrm{K}}} = \frac{I \cdot \tau}{F \cdot z_K \cdot \nu_K} = \frac{1{,}204 \cdot 26 \cdot 60}{96484{,}6 \cdot 2 \cdot 3} = \underline{3{,}244 \cdot 10^{-3} \text{mol}} \quad . \tag{7}$$

8.2 Převodová čísla I

V Hittorfově přístroji s inertními elektrodami byl elektrolyzován 0,1 molální roztok chloridu lanthanitého. Po skončení elektrolýzy vážil katodový roztok 52 g a obsahoval 1,1 g $LaCl_3$. Během pokusu se na anodě vyvinulo 39,4 cm^3 chloru (měřeno při teplotě 22°C a tlaku 98,1 kPa).

a) Stanovte převodová čísla iontů La^{3+} a Cl^-.
b) Vypočítejte molalitu $LaCl_3$ v anodovém roztoku, který po elektrolýze vážil 60 g.
c) Kolik cm^3 roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,25 mol/dm^3 je třeba na neutralizaci katodového roztoku?
d) Kolik mědi se vyloučilo v sériově zapojeném coulometru na měď?

Ř e š e n í : Na elektrodách probíhají děje:

na katodě $\quad {}^1\!/_3\ La^{3+} + e^- + H_2O \rightarrow {}^1\!/_3\ La(OH)_3 + {}^1\!/_2\ H_2 \qquad (1)$

na anodě $\quad Cl^- \rightarrow {}^1\!/_2\ Cl_2 + e^- \qquad (2)$

Projde-li elektrolytem náboj Q (podíl Q/F označíme symbolem n_e), vyloučí se podle Faradayových zákonů na katodě n_e/z_K mol kationtů, na anodě $n_e/|z_A|$ mol aniontů, migrací přejde z katodového prostoru do anodového prostoru $(n_e.t_A)/|z_A|$ mol aniontů a opačným směrem $(n_e.t_K)/z_K$ mol kationtů. Změny koncentrace v katodovém a anodovém prostoru zjistíme z následující bilance:

Katodový prostor (index ^{kat}):

elektrolýzou	$+\ n_e$ mol OH^-
převodem	$+\dfrac{n_e}{z_K}\cdot t_K = \dfrac{n_e}{3}\cdot t_K = \dfrac{n_e}{3}\cdot(1-t_A)$ mol La^{3+} $-\dfrac{n_e}{\lvert z_A\rvert}\cdot t_A = -\,n_e\cdot t_A$ mol Cl^-

celkem

$$\Delta n^{kat} = +n_e(OH^-) + \frac{n_e}{3}(La^{3+}) - \frac{n_e}{3}\cdot t_A(La^{3+}) - n_e\cdot t_A(Cl^-)$$
$$= \frac{n_e}{3}(La(OH)_3) - \frac{n_e}{3}\cdot t_A(LaCl_3) \quad . \qquad (3)$$

Anodový prostor (index ^{an}):

elektrolýzou	$-\,n_e$ mol Cl^-
převodem	$+\,n_e\cdot t_A$ mol Cl^- $-\dfrac{n_e}{3}\cdot t_K$ mol La^{3+}

celkem

$$\Delta n^{an} = -n_e\cdot(1-t_A)(Cl^-) - \frac{n_e}{3}\cdot t_K(La^{3+}) = -\frac{n_e}{3}\cdot t_A(LaCl_3) \quad . \qquad (4)$$

a) *Výpočet převodových čísel*

1. Výpočet změny koncentrace katodového roztoku

Z bilance (3) plyne, že látkové množství $LaCl_3$ v katodovém prostoru se změnilo o

$$\Delta(n_{LaCl_3})^{kat} = (n_{LaCl_3})^{kat} - (n_{LaCl_3})^{kat}_{poč} = -\frac{n_e}{3}\cdot t_A \ \text{mol}\ LaCl_3 \quad . \qquad (5)$$

Látkové množství $LaCl_3$ (M_2 = 245,269 g mol^{-1}) v katodovém prostoru před elektrolýzou vypočteme z molality ($\underline{m_2} = n_2/m_1$; m_1 je hmotnost vody v kg). Za předpokladu, že změna hmotnosti katodového roztoku během elektrolýzy je zanedbatelná, tedy platí

$$0{,}1 = \frac{(n_{LaCl_3})^{kon}_{poč}}{[52 - (n_{LaCl_3})^{kon}_{poč} \cdot 245{,}269] \cdot 10^{-3}} \quad ; \tag{6}$$

odkud $$(n_{LaCl_3})^{kat}_{poč} = 5{,}0755 \cdot 10^{-3} \text{ mol } LaCl_3 \text{ v 52 g roztoku} \; . \tag{7}$$

Látkové množství $LaCl_3$ v katodovém prostoru po elektrolýze

$$(n_{LaCl_3})^{kat} = \frac{1{,}1}{245{,}269} = 4{,}4849 \cdot 10^{-3} \text{ mol } LaCl_3 \text{ v 52 g roztoku} \quad . \tag{8}$$

Pak $$\Delta(n_{LaCl_3})^{kat} = 4{,}4849 \cdot 10^{-3} - 5{,}0755 \cdot 10^{-3} = \underline{-5{,}906 \cdot 10^{-4} \text{ mol } LaCl_3} \quad . \tag{9}$$

2. Stanovení n_e - celkového náboje prošlého elektrolytem

Náboj, který projde během pokusu elektrolytem, stanovíme z množství chloru, vyvinutého na anodě. Při T = 295,15 K a p = 98,1 kPa bylo naměřeno V = 0,0394 dm^3 chloru, tedy

$$n_{Cl_2} = \frac{p \cdot V}{\boldsymbol{R}T} = \frac{98{,}1 \cdot 0{,}0394}{8{,}314 \cdot 295{,}15} = 1{,}5751 \cdot 10^{-3} \text{ mol} . \tag{11}$$

Podle Faradayova zákona (pro Cl_2 je $|z_A| = 2$) je

$$n_{Cl_2} = \frac{Q}{|z_A|F} = \frac{n_e}{|z_A|} \; . \tag{10}$$

Pak $$n_e = |z_A| \cdot n_{Cl_2} = 2 \cdot 1{,}5751 \cdot 10^{-3} = \underline{3{,}15 \cdot 10^{-3}} \; . \tag{12}$$

3. <u>Převodová čísla</u>

Převodové číslo aniontu Cl^- získáme dosazením do rovnice (5):

$$t_A = \frac{-3 \cdot \Delta(n_{LaCl_3})^{kat}}{n_e} = \frac{-3 \cdot (-5{,}906 \cdot 10^{-4})}{3{,}15 \cdot 10^{-3}} = \underline{0{,}562} \tag{13}$$

a pro převodové číslo kationtu La^{3+} platí

$$t_K = 1 - t_A = 1 - 0{,}562 = \underline{0{,}438}$$

b) *Výpočet molality anodového roztoku*

Projde-li systémem n_e = 3,15.10^{-3} F, změní se podle vztahu (4) látkové množství soli v anodovém roztoku, který má hmotnost 60 g, o hodnotu

$$\Delta(n_{LaCl_3})^{an} = (n_{LaCl_3})^{an} - (n_{LaCl_3})^{an}_{poč} = -\frac{3{,}15 \cdot 10^{-3}}{3} \cdot 0{,}438 = -4{,}599 \cdot 10^{-4} \text{ mol } LaCl_3 \tag{14}$$

odkud vypočteme látkové množství $LaCl_3$ v anodovém roztoku po elektrolýze:

$$(n_{LaCl_3})^{an} = \Delta(n_{LaCl_3})^{an} + (n_{LaCl_3})^{an}_{poč} = -4{,}599 \cdot 10^{-4} + \frac{0{,}1 \cdot 60}{(1000 + 0{,}1 \cdot 245{,}269)} =$$
$$= 5{,}396 \cdot 10^{-3} \text{ mol } LaCl_3 \text{ v 60 g anodového roztoku} . \tag{15}$$

Pro molalitu anodového roztoku dostaneme

$$(\underline{m}_{LaCl_3})^{an} = \frac{5{,}396 \cdot 10^{-3}}{(60 - 5{,}396 \cdot 10^{-3} \cdot 245{,}269) \cdot 10^{-3}} = \underline{0{,}092 \text{ mol kg}^{-1}} \; . \; . \tag{16}$$

c) *Neutralizace katodového roztoku*

Pro látkové množství $La(OH)_3$, které vznikne v katodovém prostoru, z bilance (3) plyne

$$n_{La(OH)_3} = \frac{n_e}{3} = \frac{3{,}15 \cdot 10^{-3}}{3} = 1{,}05 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad . \tag{17}$$

Na jeho neutralizaci roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,25 mol dm^{-3} je zapotřebí

$$n_{HCl} = 3\, n_{La(OH)_3} = 0{,}25 \cdot V_{HCl} \quad , \tag{18}$$

$$V_{HCl} = \frac{3 \cdot 1{,}05 \cdot 10^{-3}}{0{,}25} = \underline{12{,}6 \text{ cm}^3} \, .$$

d) *Množství mědi vyloučené v sériově zapojeném coulometru na měď*

Roztokem prošlo $n_e = Q/F = 3{,}15.10^{-3}$ mol. Podle Faradayova zákona platí

$$m_{Cu} = \frac{M_{Cu} \cdot Q}{F \cdot z_A} = \frac{63{,}546 \cdot 3{,}15 \cdot 10^{-3}}{96484{,}6 \cdot 2} = \underline{0{,}104 \text{ g}}$$

8.3 Převodová čísla II

Roztok $FeCl_3$ o molalitě 4,3 mol kg^{-1} byl elektrolyzován mezi platinovými elektrodami. Po elektrolýze měla molalita $FeCl_3$ roztoku v katodové části Hittorfova přístroje hodnotu 3,24 mol kg^{-1} a molalita $FeCl_2$ hodnotu 1,25 mol kg^{-1}. Vypočítejte převodová čísla t_K a t_A iontů Fe^{3+} a Cl^- za předpokladu, že:

na katodě probíhá redukce $\quad Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$, (1)

a na anodě vzniká plynný chlor: $\quad Cl^- \rightarrow Cl_2 + e^-$. (2)

Ř e š e n í:

Bilance pochodů v katodovém prostoru:

elektrolýzou	$-\, n_e$ mol Fe^{3+} $+\, n_e$ mol Fe^{2+} ,
převodem	$+\, ⅓\, n_e.t_A$ mol Fe^{3+} $-\, n_e.t_A$ mol Cl^- .

Celková změna koncentrace v katodovém prostoru:

$$\Delta n^{kat} = -\, n_e\,(FeCl_3) + n_e\,(FeCl_2) + ⅓\; n_e.t_K\,(FeCl_3) =$$
$$= \; n_e\,(⅓\; t_K - 1)\,(FeCl_3) + n_e\,(FeCl_2) \quad . \tag{3}$$

Jako základ výpočtu zvolíme takové množství roztoku, které obsahuje 1 kg vody. Z bilanční rovnice (3) plyne, že látkové množství $FeCl_2$, které vzniknou v katodovém prostoru, je rovno n_e, které projde roztokem:

$$n_e = n_{FeCl_2} = 1{,}25 \text{ mol} \quad . \tag{4}$$

Látkové množství $FeCl_3$, připadající na 1 kg vody v katodovém prostoru se během elektrolýzy změní o

$$\Delta n_{FeCl_3} = 3{,}24 - 4{,}3 = -1{,}06 \text{ mol/kg} \quad .$$

Podle bilance (3) $\quad n_e.\,(⅓\; t_K - 1) = -1{,}06 \;\Rightarrow\; t_K = \underline{0{,}456}$,

$$t_A = 1 - 0{,}456 = \underline{0{,}544} \, .$$

8.4 Stanovení molární elektrické vodivosti

Při měření konduktivity roztoku síranu lanthanitého o koncentraci 0,01 mol dm^{-3} byl odpor vodivostní nádobky 68 Ω, při kalibraci nádobky pomocí roztoku chloridu draselného o koncentraci 0,01 mol dm^{-3} měl naměřený odpor hodnotu 327 Ω. Vypočítejte molární a ekvivalentovou elektrickou vodivost měřeného roztoku. Konduktivita roztoku KCl (c = 0,01 mol dm^{-3}) je 0,1413 S m^{-1}, konduktivita použité vody $1{,}6.10^{-5}$ S m^{-1}.

Ř e š e n í

Nejprve vypočítáme konduktivitu síranu lanthanitého v roztoku. Platí

$$\kappa_{\text{roztok}} = \kappa_{\text{KCl}} \cdot \frac{R_{\text{KCl}}}{R_{\text{roztok}}} = 0{,}1413 \cdot \frac{327}{68} = 0{,}6795 \text{ S m}^{-1} \quad , \tag{1}$$

kde

$$\kappa_{\text{roztok}} = \kappa_{\text{La}_2(\text{SO}_4)_3} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}} \quad . \tag{2}$$

Protože je konduktivita použité vody o několik řádů menší nežli konduktivita roztoku, je možné její vliv zanedbat a konduktivitu samotného síranu lanthanitého nahradit konduktivitou roztoku.

Síran lanthanitý disociuje podle rovnice

$$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\ \text{La}^{3+} + 3\ \text{SO}_4^{2-} \quad . \tag{3}$$

Pro molární vodivost rozpuštěného elektrolytu platí

$$\lambda\left(\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\right) = \frac{\kappa}{1000\,c} = \frac{0{,}6795}{1000 \cdot 0{,}01} = \underline{6{,}795 \cdot 10^{-2}\ \text{S m}^2\ \text{mol}^{-1}}\,, \tag{4}$$

kde κ je konduktivita roztoku (S m^{-1}) a c je koncentrace $La_2(SO_4)_3$ v roztoku (mol dm^{-3}).

Ekvivalentová vodivost, s níž se setkáme ve starší literatuře, je dána vztahem

$$\lambda\left(\tfrac{1}{6}\,\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\right) = \frac{1}{z_K\ \nu_K} \cdot \frac{\kappa}{1000\,c} = \frac{1}{z_A\ \nu_A} \cdot \frac{\kappa}{1000\,c}$$

$$= \frac{1}{3 \cdot 2} \cdot \frac{0{,}6795}{1000 \cdot 0{,}01} = 1{,}1325 \cdot 10^{-2}\ \text{S m}^2\ \text{mol}^{-1} \tag{5}$$

8.5 Absolutní rychlosti iontů

Převodové číslo iontu Na^+ ve vodném roztoku NaClo koncentraci 0,01 mol dm^{-3} je 0,392. Molární vodivost tohoto roztoku při teplotě 25°C má hodnotu 0,0119 S m^2 mol^{-1}. Jaká bude absolutní rychlost sodného iontu v uvedeném roztoku v přístroji, v němž jsou elektrody při napětí 5 V vzdáleny 6 cm? Předpokládejte, že platí zákon o nezávislém putování iontů.

Ř e š e n í

Molární vodivost iontu. λ_i, (i je K pro kation, A pro anion) je úměrná jeho pohyblivosti u_i a velikosti náboje z_i:

$$\lambda_i = u_i\,|z_i|\,F \tag{1}$$

Pohyblivost iontu je definována jako jeho rychlost v při jednotkovém potenciálním spádu E/ℓ = 1 V/m (kde E je napětí a ℓ vzdálenost mezi elektrodami)

$$u_i = v_i\,(\ell/E) \tag{2}$$

Pro molární vodivost silného elektrolytu platí

$$\lambda = \nu_K \lambda_K + \nu_A \lambda_A = \nu_K u_K z_K F + \nu_A u_A |z_A| F ; \tag{3}$$

a s přihlédnutím k podmínce elektroneutrality, $\nu_K z_K = \nu_A |z_A|$ dostaneme

$$\lambda = (u_K + u_A) \nu_K z_K F \tag{4}$$

Z rovnic (1) a (4) plyne

$$\frac{\lambda_K}{\lambda} = \frac{u_K}{u_K + u_A} \cdot \frac{1}{\nu_K} = \frac{t_K}{\nu_K} \tag{5}$$

Máme dáno převodové číslo kationtu, t_K = 0,392 a molární vodivost roztoku o koncentraci 0,01 mol dm^{-3}, λ = 0,0119 S m^2 mol^{-2}. Pro absolutní rychlost kationtu dostaneme spojením rovnic (1), (2) a (5) vztah

$$\upsilon_K = u_K \cdot \frac{E}{\ell} = \frac{\lambda_K E}{z_K F \ell} = \frac{t_K \lambda E}{\nu_K z_K F \ell} \tag{6}$$

Pro NaCl je ν_K = 1, z_K = 1 a tedy

$$\upsilon_K = \frac{0{,}392 \cdot 0{,}0119 \cdot 5}{96484{,}6 \cdot 6 \cdot 10^{-2}} = \underline{4{,}03 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}} \tag{7}$$

Pro anion platí obdobný vztah

$$\upsilon_A = u_A \cdot \frac{E}{\ell} = \frac{\lambda_A E}{|z_A| F \ell} = \frac{t_A \lambda E}{\nu_A |z_A| F \ell} \tag{8}$$

8.6 Stanovení součinu rozpustnosti z vodivostních měření

Konduktivita nasyceného roztoku uhličitanu stříbrného má hodnotu 0,0028124 S m^{-1}, konduktivita použité vody byla 1,9.10^{-4} S m^{-1}. Vypočítejte součin rozpustnosti uvedené soli.

Ř e š e n í

Disociace uhličitanu stříbrného probíhá podle rovnice

$$Ag_2CO_3 = 2\,Ag^+ + CO_3^{2-} \tag{1}$$

Protože je rozpustnost této látky ve vodě velmi malá, můžeme její nasycený roztok ve vodě považovat za nekonečně zředěný. Proto je možné nahradit molární vodivost nasyceného roztoku uhličitanu stříbrného jeho molární vodivostí při nekonečném zředění, dostupnou podle Kohlrauschova zákona z limitních molárních vodivostí jednotlivých iontů:

$$\lambda^\infty(Ag_2CO_3) = 2\lambda^\infty(Ag^+) + \lambda^\infty(CO_3^{2-}) \tag{2}$$

V tab.III nalezneme tyto hodnoty limitních molárních vodivostí iontů:

$$\lambda^\infty(Ag^+) = 0{,}00619 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \quad , \lambda^\infty(CO_3^{2-}) = 0{,}01386 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

a podle rovnice (2) vypočteme

$$\lambda^\infty(Ag_2CO_3) = 2 \cdot 0{,}00619 + 0{,}01386 = 0{,}02624 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Pro molární vodivost tohoto velmi zředěného roztoku lze předpokládat, že $\lambda^\infty \cong \lambda$ a tedy

$$\lambda^{\infty}(Ag_2CO_3) \cong \lambda(Ag_2CO_3) = \frac{\kappa}{1000 \cdot c_{Ag_2CO_3}} \tag{3}$$

Konduktivita rozpuštěné soli je v tomto případě poměrně malá a nelze zanedbat konduktivitu rozpouštědla (vody). Proto platí

$$\kappa_{Ag_2CO_3} = \kappa_{roztok} - \kappa_{voda} = 0,002814 - 0,00019 = 0,002624 \text{ S m}^{-1} \tag{4}$$

Pro molární koncentraci rozpuštěné látky tedy dostaneme

$$c_{Ag_2CO_3} = \frac{0,002624}{1000 \cdot 0,02624} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \tag{5}$$

Pro součin rozpustnosti uhličitanu stříbrného platí rovnice

$$K_{Ag_2CO_3} = a^2_{Ag^+} \cdot a_{CO_3^{2-}} = \gamma^2_{Ag^+} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}} \cdot \left(\frac{c_{Ag^+}}{c^o}\right)^2 \cdot \frac{c_{CO_3^{2-}}}{c^o} = \gamma^3_{\pm} \cdot 4 \cdot \left(\frac{c_{Ag_2CO_3}}{c^o}\right)^3 \tag{6}$$

kde $c^o = 1$ mol dm^{-3} je standardní koncentrace.

a) *Výpočet za předpokladu že aktivitní koeficienty jsou jednotkové*

Střední aktivitní koeficient položíme roven jedné. Pro součin rozpustnosti pak dostaneme hodnotu

$$K_{Ag_2CO_3} = 4 \cdot (1 \cdot 10^{-4})^3 = \underline{4 \cdot 10^{-12}} \ . \tag{7}$$

b) *Výpočet pro reálný roztok*

Střední aktivitní koeficient vypočítáme z Debyeova-Hückelova limitního zákona (konstanta A má hodnotu 1,1762 mol$^{-1/2}$ kg$^{1/2}$). Při velkých zředěních je molalita prakticky rovna molární koncentraci. Iontová síla I má proto hodnotu

$$I = \frac{1}{2}(2 \cdot 10^{-4} \cdot 1^2 + 1 \cdot 10^{-4} \cdot 2^2) = 3 \cdot 10^{-4} \tag{8}$$

a pro střední aktivitní koeficient dostaneme

$$\ln \gamma_{\pm} = -A \cdot z_K \cdot |z_A| \sqrt{I} = -1,1762 \cdot 2 \cdot 1 \cdot \sqrt{3 \cdot 10^{-4}}$$

$$\gamma_{\pm} = 0,96007 \tag{9}$$

Součin rozpustnosti má pak hodnotu

$$K_{Ag_2CO_3} = 0,96007^3 \cdot 4 \cdot (1 \cdot 10^{-4})^3 = \underline{3,54 \cdot 10^{-12}} \tag{10}$$

Chyba, způsobená zanedbáním aktivitních koeficientů, činí asi 13 %.

8.7 Výpočet disociační konstanty z vodivostních měření

Při měření konduktivity kyseliny octové při teplotě 25°C byly získány tyto hodnoty:

koncentrace c (mol dm^{-3})	konduktivita κ (S m^{-1})	hustota ρ (g cm^{-3})
0 (čistá voda)	$1{,}6.10^{-4}$	0,9970
0,001	$5{,}056.10^{-3}$	0,9970
0,1	$5{,}374.10^{-2}$	0,9979

Jaká je disociační konstanta kyseliny octové (a) za předpokladu, že aktivitní koeficienty jsou rovny jedné, (b) vypočtená s uvážením aktivitních koeficientů?

Ř e š e n í

Kyselina octová disociuje podle rovnice*

$$CH_3COOH = H^+ + CH_3COO^- \qquad (1)$$

Podle látkové bilance disociace (1) platí pro koncentrace složek vztahy

látka	začátek	rovnováha
CH_3COOH (označíme HA)	c	$c(1-\alpha)$
CH_3COO^- (označíme A^-)	0	$c\alpha$
H^+	0	$c\alpha$

kde α je stupeň disociace. Výraz pro rovnovážnou konstantu disociace má tedy tvar

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \cdot \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA} \cdot c^o} = K_\gamma \cdot \frac{c \cdot \alpha^2}{(1-\alpha) \cdot c^o} \quad , \qquad (2)$$

kde c^o je standardní koncentrace (1 mol dm^{-3}). Protože koncentrace obou měřených roztoků je poměrně malá, můžeme považovat aktivitní koeficient nedisociované kyseliny octové (elektroneutrální částice) za jednotkový - na rozdíl od nabitých iontů, kde se neideální chování složky v roztoku uplatní už při nízkých koncentracích. Pro K_γ tedy platí

$$K_\gamma \cong \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-} = \gamma_\pm^2 \quad . \qquad (3)$$

Stupeň disociace slabých elektrolytů a je podle van't Hoffova zákona dán vztahem

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty} \quad , \qquad (4)$$

kde λ je molární vodivost roztoku a λ^∞ jeho molární vodivost při nekonečném zředění. Po dosazení za obě veličiny má uvedený vztah tvar

$$\alpha = \frac{\kappa_{\text{roztok}} - \kappa_{\text{voda}}}{c \cdot [\lambda^\infty(H^+) + \lambda^\infty(CH_3COO^-)]} \qquad (5)$$

(kyselina octová disociuje na jednomocné ionty v poměru 1:1). Hodnoty limitních molárních vodivostí při nekonečném zředění nalezneme v tabulce III:

$$\lambda^\infty(H^+) = 349{,}7.10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \quad ,$$

$$\lambda^\infty(CH_3COO^-) = 40{,}9.10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \quad .$$

*Budeme používat tohoto zjednodušeného zápisu(viz skripta, odst. 8.2.5). Správněji je disociace zapsána

$$CH_3COOH + H_2O = H_3O^+ + CH_3COO^-$$

Pro hodnoty stupně disociace potom dostaneme

$$\alpha_{(c=0,1)} = \frac{5{,}374 \cdot 10^{-2} - 1{,}6 \cdot 10^{-4}}{0{,}1 \cdot 10^{3} \cdot (349{,}7 \cdot 10^{-4} + 40{,}9 \cdot 10^{-4})} = 0{,}013717 \ , \qquad (6)$$

$$\alpha_{(c=0,001)} = \frac{5{,}056 \cdot 10^{-3} - 1{,}6 \cdot 10^{-4}}{0{,}001 \cdot 10^{3} \cdot (349{,}7 \cdot 10^{-4} + 40{,}9 \cdot 10^{-4})} = 0{,}125346 \ . \qquad (7)$$

a) *Výpočet disociační konstanty za předpokladu, že aktivitní koeficienty jsou rovny jedné*

V tomto případě je $K_\gamma = 1$. Po dosazení do vztahu pro rovnovážnou konstantu dostaneme výsledky (označíme hvězdičkou)

$$c = 0{,}1 \qquad K^* = \frac{0{,}1 \cdot 0{,}013717^2}{1 \cdot (1 - 0{,}013717)} = 1{,}9077 \cdot 10^{-5} \ , \qquad (8)$$

$$c = 0{,}001 \qquad K^* = \frac{0{,}001 \cdot 0{,}125346^2}{1 \cdot (1 - 0{,}125346)} = 1{,}7963 \cdot 10^{-5} \ . \qquad (9)$$

b) *Výpočet s aktivitními koeficienty*

Střední aktivitní koeficient disociované kyseliny octové vypočítáme z Debyeova-Hückelova limitního zákona (Fyzikální chemie I, str. 166; při teplotě 25°C je A =1,1762 $\mathrm{kg^{1/2}\ mol^{-1/2}}$)

$$\ln \gamma_{\pm} = - A \, z_K \, | z_A | \sqrt{I} \ , \qquad (10)$$

kde I je iontová síla, která je pro kyselinu octovou dána vztahem

$$I = \tfrac{1}{2} \left(\underline{m} \cdot \alpha \cdot 1^2 + \underline{m} \cdot \alpha \cdot 1^2 \right) = \underline{m} \cdot \alpha \ ; \qquad (11)$$

$\underline{m}$ je molalita. U koncentrace 0,001 mol $\mathrm{dm^{-3}}$ je možné nahradit molality přímo molárními koncentracemi. Pro střední aktivitní koeficient tedy platí

$$\ln \gamma_{\pm} = -1{,}1762 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0{,}001 \cdot 0{,}125346} = -0{,}013168$$

$$\gamma_{\pm} = 0{,}98692 \qquad (12)$$

a rovnovážná konstanta disociace má hodnotu

$$K = K^* \cdot \gamma_{\pm}^2 = 1{,}7963 \cdot 10^{-5} \ . \ 0{,}98692^2 = 1{,}7496 \cdot 10^{-5} \qquad (13)$$

kde K^* je hodnota rovnovážné konstanty disociace, vypočítaná pro předpoklad jednotkových aktivitních koeficientů.

Koncentraci c = 0,1 mol $\mathrm{dm^{-3}}$ přepočítáme na molalitu:

$$\underline{m} = \frac{1000 \cdot c \cdot V}{V \cdot \rho - c \cdot V \cdot M} = \frac{1000 \cdot 0{,}1 \cdot 1}{1 \cdot 997{,}9 - 0{,}1 \cdot 1 \cdot 60} = 0{,}10082 \ \mathrm{mol\ kg^{-1}} \ . \qquad (14)$$

Symbol M značí molární hmotnost rozpuštěné látky (g $\mathrm{mol^{-1}}$), ρ hustotu roztoku (g $\mathrm{dm^{-3}}$) a V objem roztoku ($\mathrm{dm^3}$). Střední aktivitní koeficient je dán vztahem

$$\ln \gamma_{\pm} = -1.1762 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0{,}10082 \cdot 0{,}013717} = -0{,}04374$$

$$\gamma_{\pm} = 0{,}95720 \qquad (15)$$

Rovnovážná konstanta disociace má pak hodnotu

$$K = K^* \cdot \gamma_{\pm}^2 = 1{,}9077 \cdot 10^{-5} \ . \ 0{,}95720^2 = 1{,}7479 \cdot 10^{-5} \qquad (16)$$

Je zřejmé, že s klesající koncentrací roztoku klesá i jeho neidealita. Zanedbání aktivitních koeficientů způsobí v prvém případě chybu ve výpočtu rovnovážné konstanty 9,1%, ve druhém případě chybu pouze 2,7%.

8.8 Výpočet standardního redukčního potenciálu

Článek, sestavený z kalomelové a vodíkové elektrody

$$\ominus \mathrm{Pt} \mid \mathrm{H_2}\,(p = 98\ \mathrm{kPa}) \mid \mathrm{HCl}\,(a_\pm = 0{,}1) \mid \mathrm{Hg_2Cl_2}\,(\mathrm{s}) \mid \mathrm{Hg}(\ell) \oplus$$

má při teplotě 25°C elektromotorické napětí 0,3859 V. Vypočítejte standardní redukční potenciál kalomelové elektrody. Předpokládejte ideální chování vodíku. Standardní stav: ideální plyn za tlaku $p^o = 101{,}325$ kPa.

Ř e š e n í:

Elektromotorické napětí článku je rovno algebraickému součtu všech potenciálových rozdílů v článku. Závislost potenciálů obou elektrod na aktivitách reagujících látek se řídí Nernstovou rovnicí.

Na *levé (záporné) elektrodě* probíhá reakce

$$\mathrm{H_2(g)} \rightarrow 2\ \mathrm{H^+} + 2\ e^- \tag{1}$$

Pro potenciál levé elektrody platí

$$E_\ominus = E^o_{\mathrm{H_2/H^+}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \ln \frac{a^2_{\mathrm{H^+}}}{a_{\mathrm{H_2}}} = -E^o_{\mathrm{H^+/H_2}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \ln \frac{p^o \cdot a^2_{\mathrm{H^+}}}{p_{\mathrm{H_2}}} \quad . \tag{2}$$

Standardní potenciál vodíkové elektrody $E_{\mathrm{H^+/H_2}}$ je nulový, a pro aktivitu vodíku za předpokladu ideálního chování platí

$$a_{\mathrm{H_2}} = f_{\mathrm{H_2}} \big/ f^o = p_{\mathrm{H_2}} \big/ p^o \quad . \tag{3}$$

Pravá (kladná) elektroda je elektrodou druhého druhu. Elektrodové reakci (viz tab. VI)

$$\mathrm{Hg_2Cl_2(s)} + 2e^- \rightarrow 2\ \mathrm{Hg}\ (\ell) + 2\ \mathrm{Cl^-} \tag{4}$$

odpovídá Nernstova rovnice ve tvaru

$$E_\oplus = E^o_{\mathrm{Hg_2Cl_2/Hg/Cl^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \ln \frac{a^2_{\mathrm{Cl^-}} \cdot a^2_{\mathrm{Hg}}}{a_{\mathrm{Hg_2Cl_2}}} = E^o_{\mathrm{Hg_2Cl_2/Hg/Cl^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \ln a^2_{\mathrm{Cl^-}} \quad . \tag{5}$$

Tuhý chlorid rtuťný (kalomel) a kapalná rtuť jsou čisté látky, nemísí se s ostatními složkami v článku. Jsou proto ve svých standardních stavech a jejich aktivita je jednotková. Spojením obou rovnic pro potenciály elektrod dostaneme pro elektromotorické napětí článku vztah[1]

$$E = E_\ominus + E_\oplus = E^o_{\mathrm{Hg_2Cl_2/Hg/Cl^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \ln \frac{a^2_{\mathrm{Cl^-}} \cdot a^2_{\mathrm{H^+}} \cdot p^o}{p_{\mathrm{H_2}}} \quad . \tag{6}$$

Protože pro střední iontovou aktivitu kyseliny chlorovodíkové platí

$$a_\pm = (a_{\mathrm{H^+}} \cdot a_{\mathrm{Cl^-}})^{1/2} \quad , \tag{7}$$

dostaneme z rovnic (6) a (7) pro standardní potenciál kalomelové elektrody

$$E^o_{\mathrm{Hg_2Cl_2/Hg/Cl^-}} = E + \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \ln \frac{a^4_\pm \cdot p^o}{p_{\mathrm{H_2}}} = 0{,}3859 + \frac{8{,}314 \cdot 298{,}15}{2 \cdot 96484{,}6} \cdot \ln \frac{0{,}1^4 \cdot 101{,}325}{98} = \underline{0{,}268\ \mathrm{V}} \tag{8}$$

. Hodnotu střední iontové aktivity elektrolytu získáváme zpravidla z koncentrace elektrolytu, která je experimentálně dostupná, a hodnoty středního aktivitního koeficientu, kterou můžeme vypočítat např. z Debyeova-Hückelova zákona.Tento vztah však platí přesně pouze pro silně zředěné roztoky. Proto se při velmi přesných měřeních zjišťuje hodnota standardního redukčního potenciálu pro různé koncentrace elektrolytu a výsledky se extrapolují na nekonečné zředění.

---

[1] Elektromotorické napětí článkuje možno vyjádřit také jako rozdíl redukčních potenciálů pravého a levého poločlánku:

$$E = \underbrace{\left(E^o_{\mathrm{Hg_2Cl_2/Hg/Cl^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \ln \frac{a^2_{\mathrm{Cl^-}} \cdot a^2_{\mathrm{Hg}}}{a_{\mathrm{Hg_2Cl_2}}}\right)}_{E_{red,\ pravý}} - \underbrace{\left(E^o_{\mathrm{H^+/H_2}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \ln \frac{p_{\mathrm{H_2}}}{a^2_{\mathrm{H^+}}}\right)}_{E_{red,\ levý}}$$

8.9 Stanovení středního aktivitního koeficientu z elektromotorického napětí článku

Článek, sestavený z chlorové elektrody (sycené pod atmosférickým tlakem, p = 101,3 kPa, standardní stav: ideální plyn při teplotě systému a p^o = 101,3 kPa) a elektrody cínové, obsahuje jako elektrolyt chlorid cínatý o molalitě 0,02 mol kg^{-1}. Elektromotorické napětí tohoto článku je při teplotě 25°C rovno 1,65 V. Předpokládejte ideální chování plynného chloru. Vypočítejte střední aktivitní koeficient chloridu cínatého při uvedené koncentraci.

Ř e š e n í

Nejprve vyhledáme v tab. V standardní redukční potenciály obou elektrod:

$$E^o_{\mathrm{Sn^{2+}/Sn}} = -0{,}14\ \mathrm{V} \quad , \quad E^o_{\mathrm{Cl_2/Cl^-}} = 1{,}36\ \mathrm{V} \quad ,$$

Pokud má článek správnou polaritu, je jeho standardní elektromotorické napětí kladné. Proto bude cínová elektroda záporná (podle uzance levá strana ve schematickém zápisu článku vlevo) a chlorová elektroda kladná (pravá strana):

$$\ominus\ \mathrm{Sn(s)}\ |\ \mathrm{SnCl_2}\ (\underline{m} = 0{,}02\ \mathrm{mol\ kg^{-1}})\ |\ \mathrm{Cl_2}\ (p = 101{,}3\ \mathrm{kPa})\ |\ \mathrm{Pt}\ \oplus$$

a pro standardní elektromotorické napětí článku platí

$$E^o = E^o_{\mathrm{Cl_2/Cl^-}} - E^o_{\mathrm{Sn^{2+}/Sn}} = 1{,}36 - (-0{,}14) = 1{,}5\ \mathrm{V} \quad . \tag{1}$$

Na *levé (záporné) elektrodě* probíhá děj

$$\mathrm{Sn\ (s)} \rightarrow \mathrm{Sn^{2+}} + 2\ e^- \tag{2}$$

a pro potenciál elektrody platí

$$E_\ominus = E^o_{\mathrm{Sn/Sn^{2+}}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \ln \frac{a_{\mathrm{Sn^{2+}}}}{a_{\mathrm{Sn}}} = -E^o_{\mathrm{Sn^{2+}/Sn}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \ln a_{\mathrm{Sn^{2+}}} \tag{3}$$

Aktivita tuhého cínu je jednotková (standardní stav). Na *pravé (kladné) elektrodě* probíhá děj

$$\mathrm{Cl_2\ (g)} + 2\ e^- \rightarrow 2\ \mathrm{Cl^-} \tag{4}$$

a odpovídající Nernstova rovnice má tvar

$$E_\oplus = E^o_{\mathrm{Cl_2/Cl^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \ln \frac{a^2_{\mathrm{Cl^-}}}{a_{\mathrm{Cl_2}}} = E^o_{\mathrm{Cl_2/Cl^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \ln a^2_{\mathrm{Cl^-}} \quad . \tag{5}$$

Aktivita plynného chloru je jednotková, protože jeho parciální tlak je roven tlaku standardnímu a je možno předpokládat ideální chování. Pro elektromotorické napětí článku pak platí

$$E = E_\ominus + E_\oplus = -E^o_{\mathrm{Sn^{2+}/Sn}} + E^o_{\mathrm{Cl_2/Cl^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \ln(a^2_{\mathrm{Cl^-}} \cdot a_{\mathrm{Sn^{2+}}})$$

$$= E^o - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \ln(\gamma^2_{\mathrm{Cl^-}} \cdot \underline{m}^2_{\mathrm{Cl^-}} \cdot \gamma_{\mathrm{Sn^{2+}}} \cdot \underline{m}_{\mathrm{Sn^{2+}}}) \quad . \tag{6}$$

Chlorid cínatý disociuje podle rovnice

$$\mathrm{SnCl_2} = \mathrm{Sn^{2+}} + 2\ \mathrm{Cl^-} \tag{7}$$

a pro střední aktivitní koeficient proto platí

$$\gamma_\pm = \left(\gamma_{\mathrm{Sn^{2+}}} \cdot \gamma^2_{\mathrm{Cl^-}}\right)^{1/3} \quad . \tag{8}$$

Po dosazení a úpravě vypočítáme hodnotu středního aktivitního koeficientu:

$$\ln[\gamma^3_\pm \cdot \underline{m} \cdot (2 \cdot \underline{m})^2] = \frac{2F}{\boldsymbol{R}T} \cdot (E^o - E) = \frac{2 \cdot 96484{,}6}{8{,}314 \cdot 298{,}15} \cdot (1{,}5 - 1{,}65) = -11{,}67708 \quad ,$$

$$\gamma_\pm = \sqrt[3]{\frac{\mathrm{e}^{-11{,}67708}}{0{,}02 \cdot 0{,}04^2}} = \underline{0{,}6425} \quad .$$

8.10 Výpočet rovnovážné konstanty z elektromotorického napětí článku

Elektromotorické napětí článku

$$\ominus \text{ Ni(s) | NiCl}_2\,(c = 0{,}02 \text{ mol dm}^{-3}) \text{ | AgCl(s)| Ag(s) } \oplus$$

má při teplotě 25°C hodnotu 0,6053 V. Určete reakci, která v článku probíhá a její rovnovážnou konstantu. Předpokládejte ideální chování elektrolytu ($\gamma_\pm = 1$), standardní stav: ideální roztok o koncentraci $c^o = 1$ mol dm^{-3}.

Ř e š e n í

Na *levé (záporné) elektrodě* probíhá děj

$$\text{Ni (s)} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\,e^- \tag{1}$$

a odpovídající Nernstova rovnice má tvar

$$E_\ominus = E^o_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F}\ln\frac{a_{\text{Ni}^{2+}}}{a_{\text{Ni}}} = -E^o_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F}\ln c_{\text{Ni}^{2+}} \tag{2}$$

(aktivita tuhého niklu je jednotková, vzhledem k ideálnímu chování elektrolytu lze aktivity nahradit koncentracemi). Abychom mohli pochody na obou elektrodách vztáhnout k uvažovanému článku, musí se reakce napsat tak, aby se vyměňoval stejný počet elektronů. Reakce na *pravé (kladné) elektrodě* je proto vyjádřena rovnicí

$$2\text{ AgCl (s)} + 2\,e^- \rightarrow 2\text{ Ag (s)} + 2\text{ Cl}^- \quad . \tag{3}$$

Nernstovu rovnici pro potenciál pravé elektrody pak napíšeme ve tvaru

$$E_\oplus = E^o_{\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{Cl}^-} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F}\ln\frac{a^2_{\text{Cl}^-}\cdot a^2_{\text{Ag}}}{a^2_{\text{AgCl}}} = E^o_{\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{Cl}^-} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F}\ln a^2_{\text{Cl}^-}\ . \tag{4}$$

Úhrnná reakce, probíhající v článku, je součtem obou dílčích dějů na elektrodách:

$$2\text{ AgCl (s)} + \text{Ni} \rightarrow 2\text{ Ag (s)} + \text{NiCl}_2 \tag{5}$$

a elektromotorické napětí celého článku je dáno vztahem

$$E = E_\ominus + E_\oplus = -E^o_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + E^o_{\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{Cl}^-} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F}\ln(c^2_{\text{Cl}^-}\cdot c_{\text{Ni}^{2+}}) \tag{6}$$

z něhož po úpravě a dosazení vypočítáme standardní elektromotorické napětí článku

$$\begin{aligned} E^o &= -E^o_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + E^o_{\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{Cl}^-} = E + \frac{\boldsymbol{R}T}{2F}\ln(c^2_{\text{Cl}^-}\cdot c_{\text{Ni}^{2+}}) \\ &= 0{,}6053 + \frac{8{,}314\cdot 298{,}15}{2\cdot 96484{,}6}\cdot\ln(0{,}04^2\cdot 0{,}02) = 0{,}47235\text{V} \end{aligned} \tag{6}$$

Mezi standardním elektromotorickým napětím článku a změnou standardní Gibbsovy energie reakce, která v článku probíhá, platí rovnice

$$\Delta G^o = -\,z\,F\,E^o = -\,\boldsymbol{R}\,T\ \ln K \quad , \tag{8}$$

kde $z = 2$. Pak

$$\ln K = -\frac{\Delta G^o}{\boldsymbol{R}T} = \frac{zFE^o}{\boldsymbol{R}T} = \frac{2\cdot 96484{,}6\cdot 0{,}47235}{8{,}314\cdot 298{,}15} = 36{,}77114\ ,$$

$$\underline{K = 9{,}322\cdot 10^{15}}\ .$$

8.11 Stanovení pH roztoku z elektromotorického napětí článku

Koncentrace vodíkových iontů ve vodném roztoku kyseliny sírové byla stanovena pomocí chinhydronové elektrody, spojené solným můstkem s nasycenou kalomelovou elektrodou. Při teplotě 40°C bylo naměřeno elektromotorické napětí 0,296 V. Určete pH měřeného roztoku.

Ř e š e n í

Chinhydron je ekvimolární směs chinonu a hydrochinonu; chinon je nenasycený diketon, který se v přítomnosti vodíkových iontů redukuje na hydrochinon (1,4-dihydroxybenzen):

$$C_6H_4O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow C_6H_4(OH)_2 \quad . \tag{1}$$

Obě formy (oxidovaná i redukovaná) jsou prakticky nerozpustné ve vodě. Abychom mohli určit polaritu článku, vyhledáme v tabulkách redukční potenciály obou elektrod:

tab. IV: $E_{kalom.\ nasyc} = 0{,}2438 - 6{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot (40 - 25) = 0{,}23405$ V ,

tab. VII: $E^o_{C_6H_4O_2/C_6H_4(OH)_2} = 0{,}699$ V .

Protože standardní redukční potenciál chinhydronové elektrody je vyšší než redukční potenciál nasycené kalomelové elektrody, bude v uvažovaném článku na chinhydronové elektrodě probíhat redukce (1). Tato elektroda je tedy kladná (vpravo) a kalomelová elektroda záporná (vlevo) a oba prostory jsou spojeny kapalinovým můstkem:

$$\ominus\ Hg(\ell)\ |\ Hg_2Cl_2(s)\ |\ KCl\ (nasyc.)\ ||\ H_2SO_4\ (a_{H+} = ?)|\ chinhydron\ (s)\ |\ Pt\ \oplus$$

Nernstova rovnice pro *pravou (kladnou elektrodu)* má tvar (aktivity tuhých látek jsou jednotkové):

$$E_{\oplus} = E^o_{C_6H_4O_2\,/\,C_6H_4(OH)_2} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \cdot \ln \frac{a_{C_6H_4(OH)_2}}{a_{C_6H_4O_2} \cdot a^2_{H^+}} \,. \tag{2}$$

Pro *levou (zápornou elektrodu)* platí $E_{\oplus} = E_{kalom.\ nasyc}$. Elektromotorické napětí článku je dáno vztahem

$$E = E_{\oplus} + E_{\ominus} = E^o_{C_6H_4O_2\,/\,C_6H_4(OH)_2} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \cdot \ln \frac{1}{a^2_{H^+}} - E_{kalom.nasyc.} \,, \tag{3}$$

z něhož vyjádříme pH roztoku, tj. pH = –log a_{H^+}: (ln 10 · log a_{H^+} = ln a_{H^+})

$$\begin{aligned} pH &= \frac{F}{\ln 10 \cdot \boldsymbol{R} \cdot T} \cdot (\, E^o_{C_6H_4O_2\,/\,C_6H_4(OH)_2} - E - E_{kalom.nasyc.}) = \\ &= \frac{96484{,}6}{\ln 10 \cdot 8{,}314 \cdot 313{,}15} \cdot (0{,}699 - 0{,}296 - 0{,}234) = \underline{2{,}72} \,. \end{aligned} \tag{5}$$

8.12 Použití galvanického článku k měření disociační konstanty slabé kyseliny.

Při měření disociační konstanty kyseliny propionové bylo použito galvanického článku

$$\ominus\ Pt\ |\ H_2\ (p = 101{,}3\ kPa)\ |\ C_2H_5COOH\ (c = 0{,}001\ mol\ dm^{-3})\ ||$$
$$||\ KCl\ (nasyc.)|\ Hg_2Cl_2(s)\ |\ Hg(\ell)\ \oplus$$

Hodnota elektromotorického napětí tohoto článku při 25°C je 0,4782 V. Vypočítejte disociační konstantu kyseliny propionové pro standardní stav roztok o koncentraci $c^o = 1$ mol dm^{-3}, jednotkové aktivitní koeficienty. Předpokládejte ideální chování roztoku a ideální stavové chování vodíku. Standardní stav pro vodík: ideální plyn při teplotě soustavy a $p^o = 101{,}3$ kPa.

Ř e š e n í: Pro disociaci kyseliny propionové (označíme HA) platí relace:

$$a_{\mathrm{HA}} = \frac{c}{c^o}(1-\alpha) \quad , \tag{1}$$

$$a_{\mathrm{A}^-} = a_{\mathrm{H}^+} = \frac{c}{c^o}\alpha \ . \tag{2}$$

Za předpokladu ideálního roztoku je disociační konstanta kyseliny propionové dána vztahem

$$K = \frac{a_{\mathrm{A}^-} \cdot a_{\mathrm{H}^+}}{a_{\mathrm{HA}}} = \frac{c \cdot \alpha^2}{c^o \cdot (1-\alpha)} \quad . \tag{3}$$

Stupeň disociace kyseliny propionové α je možno zjistit z hodnoty pH elektrolytu v článku: Na *levé (záporné) elektrodě* probíhá reakce

$$\mathrm{H_2\ (g)} \rightarrow 2\ \mathrm{H^+} + 2\ e^- \ . \tag{4}$$

Pro potenciál této elektrody za předpokladu ideálního chování vodíku platí

$$E_{\ominus} = -\frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \cdot \ln \frac{a^2_{\mathrm{H}^+}}{p_{\mathrm{H_2}}/p^o} \quad . \tag{5}$$

Pro *pravou (kladnou) elektrodu* platí $E_{\oplus} = E_{kalom.nasyc.} = 0{,}2438$ V (z tab. IV). Elektromotorické napětí článku je dáno vztahem

$$E = E_{\oplus} + E_{\ominus} = E_{kalom.nasyc.} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \cdot \ln\ a^2_{\mathrm{H}^+} \tag{6}$$

odkud

$$\ln a_{\mathrm{H}^+} = -\frac{F}{\boldsymbol{R}T} \cdot (E_{kalom.nasyc} - E) = \frac{96484{,}6}{8{,}314 \cdot 298{,}15} \cdot (0{,}2438 - 0{,}4782) = -9{,}12370 \ ,$$

$$a_{\mathrm{H}^+} = 1{,}0905 \cdot 10^{-4} \quad . \tag{7}$$

Stupeň disociace vypočítáme ze vztahu (2):

$$\alpha = a_{\mathrm{H}^+} \cdot \frac{c^o}{c} = 1{,}0905 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{0{,}001} = 0{,}10905 \ , \tag{8}$$

a dosadíme do vztahu (3) pro disociační konstantu:

$$K = \frac{0{,}001 \cdot 0{,}10905^2}{1 \cdot (1\ -\ 0{,}10905)} = \underline{1{,}335 \cdot 10^{-5}} \ . \tag{9}$$

8.13 Výpočet součinu rozpustnosti ze standardních elektrodových potenciálů

Pomocí hodnot standardních elektrodových potenciálů, uvedených v tabulkách IV až VII vypočítejte součin rozpustnosti síranu rtuťného při teplotě 25°C.

Ř e š e n í

Disociace síranu rtuťného probíhá podle rovnice

$$\mathrm{Hg_2SO_4\ (s) = Hg_2^{2+} + SO_4^{2-}} \tag{1}$$

Součin rozpustnosti síranu rtuťného je dán vztahem

$$K_{\mathrm{Hg_2SO_4}} = a_{\mathrm{Hg_2^{2+}}} \cdot a_{\mathrm{SO_4^{2-}}} \tag{2}$$

Tato rovnice definuje rovnovážnou konstantu disociace (1). Tuhý síran rtuťný je ve svém standardním stavu a jeho aktivita je proto jednotková. Pro součin rozpustnosti tedy platí

$$\ln K_{\mathrm{Hg_2SO_4}} = -\frac{\Delta G^o_1}{\boldsymbol{R}T} \tag{3}$$

kde ΔG_1^o je změna standardní Gibbsovy energie reakce (1). Reakci (1) lze získat kombinací reakcí odpovídajících redukčním reakcím na elektrodách, tj.

$$Hg_2SO_4\,(s) + 2\,e^- = 2\,Hg\,(\ell) + SO_4^{2-} \qquad (4)$$

na kalomelové elektrodě (tab.IV: $E^o_{Hg_2SO_4\,/\,Hg\,/\,SO_4^{2-}} = 0{,}615$ V) a

$$Hg_2^{2+} + 2\,e^- = 2\,Hg\,(\ell) \qquad (5)$$

na rtuťové elektrodě (tab.V: $E^o_{Hg_2^{2+}/Hg} = 0{,}799$ V). Reakce (1) je rozdílem pochodů (4) a (5) a pro změnu standardní Gibbsovy energie reakce (1) tedy platí

$$\Delta G_1^o = \Delta G_4^o - \Delta G_5^o = -z_4 F E_4^o - (-z_4 F E_5^o) =$$
$$= 96484{,}6 \cdot (-2 \cdot 0{,}615 + 2 \cdot 0{,}799) = 35\,506{,}28 \text{ J mol}^{-1} \quad .$$

Součin rozpustnosti síranu rtuťného získáme po dosazení do rovnice (3):

$$\ln K_{Hg_2SO_4} = -\frac{35506{,}33}{8{,}314 \cdot 298{,}15} = -14{,}32387 \quad , \quad \underline{K_{Hg_2SO_4} = 6{,}015 \cdot 10^{-7}}$$

8.14 Chemický článek s oxidačně-redukční reakcí

Roztok obsahující cínaté a číničité ionty byl analyzován pomocí článku

$$\ominus\ Pt \mid Sn^{2+}, Sn^{4+} \parallel KCl\ (nas.roztok) \mid Hg_2Cl_2\,(s) \mid Hg(\ell)\ \oplus$$

Elektromotorické napětí tohoto článku mělo při teplotě 25°C hodnotu 0,01987 V. Vypočítejte, kolik procent cínaté soli bylo zoxidováno.

Ř e š e n í

Na levé elektrodě probíhá oxidace cínatých iontů na číničité:

$$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\,e^- \quad . \qquad (1)$$

Podíl zoxidovaných Sn^{2+} iontů označíme jako x. Koncentrace cínaté soli je potom rovna $c(1-x)$ a koncentrace číničité soli cx. Jestliže předpokládáme ideální chování elektrolytu a nahradíme aktivity molárními koncentracemi (c^o = 1 mol dm^{-3}), je potenciál záporné elektrody dán rovnicí

$$E_\ominus = E^o_{Sn^{2+}\,/\,Sn^{4+}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \ln \frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}} = -E^o_{Sn^{4+}\,/\,Sn^{2+}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \ln \frac{c \cdot x}{c \cdot (1-x)} \qquad (2)$$

V tab. VII najdeme hodnotu $E_{Sn^{4+}|Sn^{2+}} = 0{,}15$ V. Potenciál kladné elektrody je roven redukčnímu potenciálu nasycené kalomelové elektrody (tab.IV: $E_\oplus = E_{kalom.\ nasyc.} = 0{,}2438$ V).

Z elektromotorického napětí článku

$$E = E_\ominus + E_\oplus = E_{kalom.nasyc.} - E^o_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \ln \frac{c \cdot x}{c \cdot (1-x)} \qquad (3)$$

vypočítáme

$$\ln \frac{x}{(1-x)} = \frac{2F}{\boldsymbol{R}T}(E + E^o_{Sn^{4+}\,/\,Sn^{2+}} - E_{kalom.nasyc.})$$
$$= \frac{2 \cdot 96484{,}6}{8{,}314 \cdot 298{,}15}(0{,}087 + 0{,}15 - 0{,}2438) = -0{,}52936$$

$$\underline{x = 0{,}63}$$

Je zoxidováno 63% Sn^{2+} na Sn^{4+}.

8.15 Koncentrační články s převodem

Elektromotorické napětí koncentračního článku

$\ominus$ Pt | H_2 (p)| H_2SO_4 (c_1 = 0,001mol dm^{-3}) ⁝⁝ H_2SO_4 (c_2 = 0,01mol dm^{-3}) | H_2 (p) | Pt $\oplus$

má při teplotě 25 °C hodnotu 0,014 V. Obě vodíkové elektrody jsou syceny pod tlakem 100 kPa. Vypočítejte difuzní potenciál v článku a převodová čísla kationtu a aniontu v roztoku kyseliny sírové za předpokladu úplné disociace kyseliny sírové do prvého i druhého stupně.

Ř e š e n í

V uvedeném koncentračním článku probíhají jako obvykle děje na elektrodách a dochází k převodu iontů. Na rozhraní mezi různě koncentrovanými roztoky elektrolytu (zde kyseliny sírové) se však uskutečňuje difuzní děj a vzniká kapalinový potenciál.

Při průchodu 1 F v *levém poločlánku* ($\ominus$) probíhají tyto děje:

děj	změna látkového množství
elektrodová reakce: ½ H_2 (g) $\rightarrow$ H^+ $(a_{H^+})_1 + e^-$	+ 1 mol H^+ o aktivitě $(a_{H^+})_1$
převod: odejde	$-\frac{t_K}{z_K} = -t_K$ mol H^+ o aktivitě $(a_{H^+})_1$
přijde	$+\frac{t_A}{\lvert z_A \rvert} = +\frac{t_A}{2}$ mol SO_4^{2-} o aktivitě $(a_{SO_4^{2-}})_1$
celkem	$\Delta n^{levý}_{H^+} = 1 - t_K = t_A$ mol H^+ o aktivitě $(a_{H^+})_1$
	$\Delta n^{levý}_{SO_4^{2-}} = \frac{t_A}{2}$ mol SO_4^{2-} o aktivitě $(a_{SO_4^{2-}})_1$

V *pravém poločlánku* ($\oplus$) probíhají tytéž děje, ale s opačným znaménkem:

děj	změna látkového množství
elektrodová reakce: H^+ $(a_{H^+})_2 + e^- \rightarrow$ ½ H_2 (g)	– 1 mol H^+ o aktivitě $(a_{H^+})_2$
převod: odejde	$+\frac{t_K}{z_K} = -t_K$ mol H^+ o aktivitě $(a_{H^+})_2$
přijde	$-\frac{t_A}{\lvert z_A \rvert} = -\frac{t_A}{2}$ mol SO_4^{2-} o aktivitě $(a_{SO_4^{2-}})_2$
celkem	$\Delta n^{pravý}_{H^+} = t_K - 1 = -t_A$ mol H^+ o aktivitě $(a_{H^+})_2$
	$\Delta n^{levý}_{SO_4^{2-}} = -\frac{t_A}{2}$ mol SO_4^{2-} o aktivitě $(a_{SO_4^{2-}})_2$

Úhrnné děje v článku tedy jsou

- přechod t_A mol H^+ o aktivitě $(a_{H^+})_2$ na t_A mol H^+ o aktivitě $(a_{H^+})_1$, (1)
- $0{,}5\,t_A$ mol SO_4^{2-} o aktivitě $(a_{SO_4^{2-}})_2$ na $0{,}5\,t_A$ mol SO_4^{2-} o aktivitě $(a_{SO_4^{2-}})_1$. (2)

Změna Gibbsovy energie, která tyto pochody doprovází, je rovna součtu

$$\Delta G = \Delta G_{H^+} + \Delta G_{SO_4^{2-}} = t_A \cdot \boldsymbol{R}\,T \cdot \ln\frac{(a_{H^+})_1}{(a_{H^+})_2} + \frac{t_A}{2} \cdot \boldsymbol{R}\,T \cdot \ln\frac{(a_{SO_4^{2-}})_1}{(a_{SO_4^{2-}})_2}$$

$$= \frac{t_A}{2} \cdot \boldsymbol{R}T \cdot \ln\frac{(a_{H^+})_1^2 \cdot (a_{SO_4^{2-}})_1}{(a_{H^+})_2^2 \cdot (a_{SO_4^{2-}})_2} \quad . \tag{3}$$

Protože střední iontová aktivita H_2SO_4 je dána vztahem

$$a_\pm = (a_{H^+}^2 \cdot a_{SO_4^{2-}})^{1/3} \quad , \tag{4}$$

dosadíme za součin ($a_{H^+}^2 \cdot a_{SO_4^{2-}}$) třetí mocninu střední iontové aktivity:

$$\Delta G = \frac{t_A}{2} \cdot \boldsymbol{R}\,T \cdot \ln\frac{(a_\pm)_1^3}{(a_\pm)_2^3} \quad . \tag{5}$$

Pro potenciál článku (z = 1) pak platí

$$E = -\frac{\Delta G}{zF} = -\frac{3}{2} \cdot t_A \cdot \frac{\boldsymbol{R}\,T}{F} \cdot \ln\frac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2} \quad . \tag{6}$$

Potenciál článku lze vyjádřit také jako součet potenciálů obou elektrod a difuzního potenciálu:

$$E = E_\ominus + E_\oplus + E_D = -\frac{\boldsymbol{R}\,T}{F} \cdot \ln\frac{(a_{H^+})_1}{a_{H_2}^{1/2}} - \frac{\boldsymbol{R}\,T}{F} \cdot \ln\frac{a_{H_2}^{1/2}}{(a_{H^+})_2} + E_D =$$

$$= -\frac{\boldsymbol{R}\,T}{F} \cdot \ln\frac{(a_{H^+})_1}{(a_{H^+})_2} + E_D \quad , \tag{7}$$

Pro difuzní potenciál z rovnic (6) a (7) dostaneme

$$E_D = -\frac{3}{2} \cdot t_A \cdot \frac{\boldsymbol{R}\,T}{F} \cdot \ln\frac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2} + \frac{\boldsymbol{R}\,T}{F} \cdot \ln\frac{(a_{H^+})_1}{(a_{H^+})_2} \quad . \tag{8}$$

Tento vztah není možno dále zjednodušit, pokud nezavedeme předpoklad, že poměr aktivit iontů H^+ je roven poměru středních iontových aktivit (neplatí ale obecně, že $a_\pm = a_+$ nebo $a_\pm = a_-$!), a pak

$$E_D = (1 - \frac{3}{2} \cdot t_A) \cdot \frac{\boldsymbol{R}\,T}{F} \cdot \ln\frac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2} \quad . \tag{9}$$

Při standardním stavu c^o = 1 mol dm^{-3} pro střední iontovou aktivitu v daném případě platí

$$a_\pm = \gamma_\pm \cdot c_\pm = \gamma_\pm \cdot (c_{H^+}^2 \cdot c_{SO_4^{2-}})^{1/3} =$$

$$= \gamma_\pm \cdot \{(2\,c_{H_2SO_4})^2 \cdot c_{H_2SO_4}\}^{1/3} = \gamma_\pm \cdot \sqrt[3]{4} \cdot c_{H_2SO_4} \quad . \tag{10}$$

a) Výpočet pro *ideální roztok* ($\gamma_\pm = 1$)

$$(c_\pm)_1 = \sqrt[3]{4} \cdot 0{,}001 = 0{,}001587 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$(c_\pm)_2 = \sqrt[3]{4} \cdot 0{,}01 = 0{,}01587 \text{ mol dm}^{-3}$$

Převodové číslo aniontu vypočteme ze vztahu (6)

$$t_A = -\frac{2\,F \cdot E}{3 \cdot \boldsymbol{R}\,T \cdot \ln \dfrac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2}} = -\frac{2 \cdot 96484{,}6 \cdot 0{,}014}{3 \cdot 8{,}314 \cdot 298{,}15 \cdot \ln \dfrac{0{,}001587}{0{,}01587}} = 0{,}158 \quad . \tag{11}$$

Pro převodové číslo kationtu dostaneme

$$t_K = 1 - t_A = 0{,}842 \tag{12}$$

Difuzní potenciál vypočteme z rovnice (9):

$$E_D = \left(1 - \frac{3}{2} \cdot 0{,}158\right) \cdot \frac{8{,}314 \cdot 298{,}15}{96484{,}6} \ln \frac{0{,}001587}{0{,}01587} = \underline{-\ 0{,}045\ \text{V}} \tag{13}$$

b) Výpočet pro *neideální roztok*

Pro obě koncentrace vypočítáme střední aktivitní koeficienty z Debyeova-Hückelova zákona. Ve zředěném roztoku je možno nahradit molality molárními koncentracemi a dostaneme

- pro koncentraci $c_1 = 0{,}001$ mol dm^{-3}

$$I = \tfrac{1}{2}\,(0{,}001 \cdot 4 + 2 \cdot 0{,}001 \cdot 1) = 0{,}003$$

$$\ln \gamma_\pm = -1{,}1762 \cdot 2 \cdot 1 \cdot \sqrt{0{,}003} = -0{,}12885 \quad , \quad \gamma_\pm = 0{,}8791 \tag{14}$$

- pro koncentraci $c_2 = 0{,}01$ mol dm^{-3}

$$I = \tfrac{1}{2}\,(0{,}01 \cdot 4 + 2 \cdot 0{,}01 \cdot 1) = 0{,}03$$

$$\ln \gamma_\pm = -1{,}1762 \cdot 2 \cdot 1 \cdot \sqrt{0{,}03} = -0{,}40745 \quad , \quad \gamma_\pm = 0{,}6654 \tag{15}$$

Pro převodové číslo aniontu pak platí

$$t_A = -\frac{2\,F \cdot E}{3 \cdot \boldsymbol{R}\,T \cdot \ln \dfrac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2}} = -\frac{2 \cdot 96484{,}6 \cdot 0{,}014}{3 \cdot 8{,}314 \cdot 298{,}15 \cdot \ln \dfrac{0{,}001587 \cdot 0{,}8791}{0{,}01587 \cdot 0{,}6654}} = 0{,}1795 \tag{16}$$

Převodové číslo kationtu má hodnotu

$$t_K = 1 - t_A = 0{,}8205 \tag{17}$$

a difuzní potenciál

$$E_D = \left(1 - \frac{3}{2} \cdot 0{,}1795\right) \cdot \frac{8{,}314 \cdot 298{,}15}{96484{,}6} \ln \frac{0{,}001587 \cdot 0{,}8791}{0{,}01587 \cdot 0{,}6654} = \underline{-\ 0{,}038\ \text{V}} \tag{18}$$

Pozn.: Pro *elektromotorické napětí koncentračního článku s převodem*, jehož aktivní složkou je kation [$(a_\pm)_2 > (a_\pm)_1$], je možno odvodit

$$E = t_A \cdot \frac{\nu}{\nu_K} \cdot \frac{\boldsymbol{R}\,T}{z_K \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1} \tag{19}$$

Pro koncentrační článek, jehož aktivní složkou je anion platí

$$E = t_K \cdot \frac{\nu}{\nu_A} \cdot \frac{\boldsymbol{R}\,T}{|z_A| \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1} \tag{20}$$

ν_K (ν_A) je počet kationtů (aniontů) vzniklých disociací z 1 molu elektrolytu, ν ($=\nu_K + \nu_A$) je celkový počet iontů, z_K (z_A) je počet elementárních nábojů na iontu. který je aktivní složkou článku.

Pro *kapalinový (difuzní) potenciál* článku, jehož aktivní složkou je kation, lze rovněž odvodit obecný vztah

$$E_D = (t_A \cdot \frac{\nu}{\nu_K} - 1) \cdot \frac{\boldsymbol{R}\,T}{z_K \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1} \tag{21}$$

a pro článek, jehož aktivní složkou je anion

$$E_D = (1 - t_K \cdot \frac{\nu}{\nu_A}) \cdot \frac{\boldsymbol{R}\,T}{|z_A| \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1} \tag{22}$$

Hodnota kapalinového potenciálu závisí na pohyblivosti iontů. Pokud je rozdíl v pohyblivosti aniontů a kationtů malý, má i kapalinový potenciál malou hodnotu. Proto se k potlačení kapalinového potenciálu používá jako solného můstku roztoků chloridu draselného nebo dusičnanu amonného, jejichž oba ionty mají prakticky stejnou pohyblivost.

8.16 Elektrolýza směsi kovů

Vypočítejte jaká bude koncentrace cínatých iontů v okamžiku, kde se při elektrolýze roztoku obsahujícího chlorid nikelnatý a chlorid cínatý, každý v koncentraci 0,2 mol dm^{-3}, začne vylučovat nikl. Elektrolýza probíhá za teploty 25°C. Předpokládejte, že oba chloridy jsou úplně disociovány. Aktivitní koeficienty považujte za jednotkové.

Ř e š e n í

Vylučování dvojmocného kovu z roztoku probíhá při elektrolýze na katodě podle rovnice

$$\mathrm{Me}^{2+} + 2\,e^- \rightarrow \mathrm{Me} \quad . \tag{1}$$

Tuhý kov Me ve styku se svými ionty Me^{2+} tvoří elektrodu o redukčním potenciálu

$$E = E^o_{\mathrm{Me}^{2+}/\mathrm{Me}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \ln \frac{1}{a_{\mathrm{Me}^{2+}}} \tag{2}$$

(aktivita vylučovaného kovu je jednotková). Aby se z roztoku, obsahujícího ionty Me^{2+} o dané aktivitě, vylučoval kov, je nutné provádět elektrolýzu s napětím rovným minimálně redukčnímu potenciálu této elektrody. Potřebné záporné napětí na katodě závisí na hodnotě standardního redukčního potenciálu E^o a roste s klesající koncentrací kovu v roztoku. V tab.V nalezneme tyto hodnoty standardních redukčních potenciálů:

$$E^o_{\mathrm{Ni}^{2+}/\mathrm{Ni}} = -0{,}25\ \mathrm{V} \quad \text{a} \quad E^o_{\mathrm{Sn}^{2+}/\mathrm{Sn}} = -0{,}14\ \mathrm{V}\ .$$

Z roztoku se tedy vylučuje dříve cín jako kov ušlechtilejší. Jakmile koncentrace iontů Sn^{2+} poklesne na určitou zbytkovou hodnotu, jsou potenciály obou elektrod stejné a z roztoku se začne vylučovat i nikl. V tomto okamžiku platí (aktivity jsme nahradili koncentracemi)

$$E^o_{\mathrm{Sn}^{2+}/\mathrm{Sn}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \cdot \ln \frac{1}{(c_{\mathrm{Sn}^{2+}})_{zb}} = E^o_{\mathrm{Ni}^{2+}/\mathrm{Ni}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F} \cdot \ln \frac{1}{c_{\mathrm{Ni}^{2+}}} \quad . \tag{3}$$

Za stechiometrie plyne, že $c_{\mathrm{Ni}^{2+}} = c_{\mathrm{NiCl}_2} = 0{,}2$ mol dm^{-3} a $(c_{\mathrm{Sn}^{2+}})_{zb} = (c_{\mathrm{SnCl}_2})_{zb}$. Z rovnice (3) dostaneme

$$\ln\ (c_{\mathrm{SnCl}_2})_{zb} = \frac{2F}{\boldsymbol{R}T}\,(E^o_{\mathrm{Ni}^{2+}/\mathrm{Ni}} - E^o_{\mathrm{Sn}^{2+}/\mathrm{Sn}})\ + \ln c_{\mathrm{NiCl}_2}$$

$$= \frac{2 \cdot 96484{,}6}{8{,}314 \cdot 298{,}15}\ (-0{,}25\ +\ 0{,}14)\ +\ \ln 0{,}2\ = -10{,}17263\ ,$$

$$(c_{\mathrm{SnCl}_2})_{zb}\ = 3{,}82 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}\ .$$

V 1 dm^3 roztoku zůstane pouze $3{,}82 \cdot 10^{-5}$ mol iontů Sn^{2+}. Dělení obou kovů je tedy prakticky kvantitativní.

8.17 Termodynamika elektrochemických článků

Teplotní závislost standardního elektromotorického napětí článku

$$\ominus \text{ Fe(s) | } FeSO_4 \text{ , } CuSO_4 \text{ | Cu(s) } \oplus$$

se řídí vztahem $E^o = 0{,}76113 + 5{,}258 \cdot 10^{-5} \cdot T + 1{,}346 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$

(E^o ve V, T teplota v K). Vypočítejte změnu entalpie, entropie a Gibbsovy energie pro reakci probíhající v článku při teplotě 298 K a teplo, které článek vyměňuje s okolím při vratném průběhu.

Ř e š e n í

V článku probíhá reakce

$$Cu^{2+} + Fe = Cu + Fe^{2+} \quad . \tag{1}$$

Změnu standardní Gibbsovy energie pro tuto reakci vypočítáme ze vztahu

$$\Delta G^o = - z\, F\, E^o \ , \tag{2}$$

kde z je počet elektronů, vyměňovaných při reakci. Po dosazení dostaneme pro změnu standardní Gibbsovy energie hodnotu

$$\Delta G^o = - 2 \cdot 96484{,}6 \cdot (0{,}76113 + 5{,}258 \cdot 10^{-5} \cdot 298 + 1{,}346 \cdot 10^{-8} \cdot 298^2) =$$
$$= -150129 \text{ J mol}^{-1} \tag{3}$$

Změnu entropie vypočítáme z rovnice

$$\Delta S^o = - \left(\frac{\partial \Delta G^o}{\partial T} \right)_p = z\, F\, \frac{dE^o}{dT} \tag{4}$$

a po dosazení získáme hodnotu

$$\Delta S^o = 2 \cdot 96484{,}6 \cdot (5{,}258 \cdot 10^{-5} + 2 \cdot 1{,}346 \cdot 10^{-8} \cdot 298) = 11{,}694 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \tag{5}$$

Změnu entalpie vypočítáme z definiční rovnice pro Gibbsovu energii:

$$\Delta H^o = \Delta G^o + T \cdot \Delta S^o = -150129 + 298 \cdot 11{,}694 = -146644 \text{ J mol}^{-1} \tag{6}$$

Teplo, které článek za této teploty vyměňuje s okolím při vratném průběhu, určíme z II. věty termodynamické:

$$Q = T \cdot \Delta S^o = 298 \cdot 11{,}694 \cdot 10^{-3} = 3484{,}8 \text{ J mol}^{-1} \tag{7}$$

Pozn.: V tomto případě není vyměněné teplo rovno změně entalpie, přestože pochod v článku probíhá za stálého tlaku. Rovnice

$$Q = \Delta H \qquad [p] \tag{8}$$

platí za předpokladu, že systém koná pouze objemovou práci. Galvanický článek, v němž probíhá reakce mezi kondenzovanými složkami, objemovou práci nekoná, koná však práci elektrickou.

Ú L O H Y

1. ● Vylučování kovů - Faradayův zákon; Př. 8.1

Stejný náboj, 5789 C, projde při elektrolýze každým z roztoků těchto solí: (a) $AgNO_3$, (b) $CuSO_4$, (c) Na_2SO_4, (d) $Al(NO_3)_3$, (e) $Al_2(SO_4)_3$, (f) Na_3PO_4, (g) $K_4P_2O_7$, (h) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ o koncentraci 0,1 mol dm^{-3} a objemu 1 dm^3. Kolik procent soli bude přitom v jednotlivých případech rozloženo?

2. ● Vylučování kovů - Faradayův zákon; Př. 8.1

Váleček o poloměru 1,5 cm a délce 5 cm je třeba pokrýt vrstvičkou chromu o tloušťce 30 μm.

a) Jak dlouho bude trvat elektrolytické chromování proudem 0,44 A (proudový výtěžek 88%) v elektrolyzéru naplněném vodným roztokem síranu chromitého? Hustota chromu je 7,1 g cm^{-3}.

b) Kolik molů síranu chromitého ubude při elektrolýze z roztoku?

3. ● Vylučování kovů - Faradayův zákon; Př. 8.1

V jednom z románů o agentovi 007 zločinný doktor Goldfinger své oběti elektrolyticky pozlacoval v roztoku chloridu zlatitého. Odhadněte, jak silnou vrstvičkou zlata by stačil tento padouch nanést na tělo Bondovy slečny (plocha povrchu asi 1,6 m^2), kdyby Bond nepřišel v okamžiku, kdy se padouch hotovil zapnout proud, ale zdržel se o pět minut. Padouch používal proudu 1500 A. Hustota zlata je 19,3 g cm^{-3}.

4. ● Vylučování kovů - Faradayův zákon; Př. 8.1

Pro získávání elektrolytické mědi byl navržen elektrolyzér, pracující s proudem 1560 A s účinností 85%.Vypočítejte výkon elektrolyzéru (v kg kovu za hodinu).

5. ● Vylučování kovů - Faradayův zákon; Př. 8.1

Zařízení pro elektrolytickou rafinaci niklu má výkon 2 kg kovu za hodinu. Určete proud, procházející elektrolyzérem. Předpokládejte stoprocentní účinnost elektrolýzy.

6. ● Rozklad H_2SO_4 - Faradayův zákon; Př. 8.1

Roztokem kyseliny sírové procházel proud 2 A po dobu 120 minut. Určete objem třaskavého plynu ($H_2 + ½\,O_2$), vyloučeného za teploty 22°C a tlaku 98 kPa.

7. ● Coulometr na třaskavý plyn - Faradayův zákon; Př. 8.1

Do roztoku chloridu zlatitého byl zaveden stejnosměrný proud. V sériově zapojeném coulometru na třaskavý plyn se při tlaku 96 kPa a teplotě 24°C vyloučilo 42 cm^3 třaskavého plynu. Určete hmotnost vyloučeného zlata. Tlak nasycených vodních par má při uvedené teplotě hodnotu 2,97 kPa.

8. ● Faradayův zákon , elektrická energie; Př. 8.1

Vypočítejte elektrickou energii, potřebnou k vyloučení 1 kg kovového zinku v elektrolyzéru, který pracuje s celkovou účinností 65 % a v němž se zinek vylučuje při napětí 1,2 V.

9. ● Faradayův zákon - elektrolýza za vzniku plynu; Př. 8.1

Při elektrolýze roztoku chloridu sodného v alkalickém prostředí vzniká chlorečnan sodný a vodík. Na anodě při tom probíhá reakce

$$Cl^- + 6\,OH^- \rightarrow ClO_3^- + 3\,H_2O + 6\,e^- \;.$$

a) Jaká reakce, probíhá na katodě?

b) Kolik gramů chlorečnanu sodného a kolik dm^3 vodíku (měřeno při teplotě 25°C a tlaku 101,3 kPa) lze získat při průchodu jednoho Faradayova náboje elektrolyzérem?

10. ● Faradayův zákon - elektrolýza za vzniku plynu; Př. 8.1

Jeden litr roztoku chloridu železitého o koncentraci 1 mol dm^{-3} je elektrolyzován proudem 60 A po dobu 35 minut. Redukce probíhá ve dvou stupních, tj. na ionty Fe^{2+} a dále na kovové železo. Jaká je hmotnost vyloučeného železa?

11. ● Převodová čísla; Př. 8.2

Při teplotě 26,2°C byl Hittorfův přístroj s inertními elektrodami naplněn roztokem, který obsahoval 0,065 mol KOH v 1 dm^3 roztoku. Během elektrolýzy, která trvala 42 minut, se hmotnost katody sériově zapojeného coulometru na měď zvětšila o 80,4 mg (M_{Cu} = 63,54 g mol^{-1}). Po skončení pokusu měl katodový roztok objem 69 cm^3 a jeho analýzou byla zjištěna koncentrace KOH 0,072 mol dm^{-3}. Vypočítejte převodová čísla iontů K^+ a OH^-. Na elektrodách probíhají tyto reakce:

na katodě: $K^+ + e^- + H_2O \rightarrow KOH + ½\ H_2\,(g)$,

na anodě: $OH^- \rightarrow ½\ H_2O + e^- + ¼\ O_2\,(g)$.

12. ● ● ● Převodová čísla; Př. 8.2

Roztok HCl o koncentraci 0,05 mol dm^{-3} byl elektrolyzován mezi inertními elektrodami. V okamžiku, kdy roztokem prošel náboj 413,9 C, byla elektrolýza zastavena. Katodový i anodový roztok byly titrovány roztokem NaOH o koncentraci 0,085 mol dm^{-3}. Katodový roztok vážil 57 g a na jeho neutralizaci bylo spotřebováno 24,8 cm^3 roztoku NaOH. Vypočítejte převodová čísla obou iontů a objem roztoku NaOH, který byl zapotřebí na titraci 86,5 g anodového roztoku. Hustota katodového i anodového roztoku je 1,006 g cm^{-3}. Reakce na elektrodách:

na katodě: $H^+ + e^- \rightarrow ½\ H_2\,(g)$,

na anodě: $Cl^- \rightarrow ½\ Cl_2\,(g) + e^-$.

13. ● ● ● ● Převodová čísla; Př. 8.3

Roztok chloridu číničitého o molalitě 0,613 mol kg^{-1} byl elektrolyticky redukován za vzniku chloridu cínatého. Po dvaceti minutách byla analýzou katodového roztoku zjištěna molalita 0,438 mol kg^{-1} pro $SnCl_4$ a 0,22 mol kg^{-1} pro $SnCl_2$. Jaká hodnota převodového čísla iontu Sn^{4+} plyne z tohoto pokusu? Na katodě jsou redukovány ionty Sn^{4+} na Sn^{2+}, na anodě vzniká plynný chlor.

14. ● Konduktivita a molární vodivost z měrného odporu; Př. 8.4

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

KCl	470 Ω	HCl	160 Ω	$K_4[Fe(CN)_6]$	120 Ω
$CuSO_4$	346 Ω	$CaCl_2$	304 Ω	$La_2(SO_4)_3$	83 Ω

Nádobka byla kalibrována pomocí 0,02 molárního roztoku KCl, (κ=0,2765 S m^{-1}).

15. ● Limitní molární vodivosti, převodová čísla; Př. 8.4

Limitní molární vodivost kyseliny máselné má při teplotě 25°C hodnotu $3{,}823.10^{-2}$ S m^2 mol^{-1}, limitní molární vodivost vodíkového kationtu je 0,03497 S m^2 mol^{-1}. Za předpokladu, že střední aktivitní koeficient je roven jedné, vypočítejte limitní molární vodivost aniontu $CH_3(CH_2)_2COO^-$ a převodová čísla iontů při nekonečném zředění.

16. ● Limitní molární vodivosti, převodová čísla; Př. 8.4

Pomocí údajů v tabulce III stanovte pořadí relativní pohyblivosti aniontů v nekonečně zředěných roztocích těchto kyselin: chlorovodíková, sírová, dusičná, mravenčí, octová.

17. ● Absolutní rychlosti iontů, molární vodivosti, převodová čísla; Př. 8.5

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

18. ● ● Konduktivita, molární vodivost málo rozpustných solí; Př. 8.6

Konduktivita nasyceného roztoku uhličitanu barnatého při 25°C má hodnotu $2{,}588.10^{-3}$ S m^{-1}. Určete limitní molární vodivost barnatého iontu, $\lambda^{\infty}(Ba^{2+})$. Konduktivita použité vody je $1{,}94.10^{-4}$ S m^{-1}, součin rozpustnosti $BaCO_3$ má hodnotu $8{,}1.10^{-9}$ a limitní molární vodivost $\lambda^{\infty}(CO_3^{2-})$ je 0,01386 S m^2 mol^{-1}. Předpokládejte, že střední aktivitní koeficient je roven jedné.

19. ● ● Konduktivita, molární vodivost málo rozpustných solí; Př. 8.6

Odpor vodivostní nádobky, naplněné roztokem chloridu draselného o molalitě 0,02 mol kg^{-1} je 230 Ω. Konduktivita tohoto roztoku je 0,2765 S m^{-1}. Jaký odpor naměříte, naplníte-li tuto nádobku nasyceným roztokem síranu strontnatého? Konduktivitu vody zanedbejte. Předpokládejte, že střední aktivitní koeficient je roven jedné. Součin rozpustnosti síranu strontnatého je $2{,}8\cdot10^{-7}$ (c^o = 1 mol dm^{-3}). Ostatní potřebná data vyhledejte v tab. III.

20. ● ● Konduktivita, molární vodivost málo rozpustných solí; Př. 8.6

Nasycený roztoku jodidu olovnatého má při teplotě 25°C konduktivitu $3{,}82.10^{-2}$ S m^{-1}, konduktivita použité vody je $1{,}8.10^{-4}$ S m^{-1}. Limitní molární vodivosti mají hodnoty

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

Za předpokladu, že střední aktivitní koeficient je roven jedné, vypočítejte součin rozpustnosti.

21. ● ● Konduktivita, molární vodivost, disociační konstanta; Př. 8.7

Vodný roztok kyseliny benzoové o koncentraci 0,01 mol dm^{-3} měl konduktivitu $3{,}302\cdot10^{-2}$ S m^{-1}. Konduktivita použité vody byla $1{,}6.10^{-4}$ S m^{-1}. Za předpokladu, že aktivitní koeficient nedisociované kyseliny je možno pokládat za jednotkový a že pro střední aktivitní koeficient iontů lze použít Debyeovův-Hückelův limitní vztah (A = 1,1762 mol$^{-1/2}$ kg$^{1/2}$), vypočítejte rovnovážnou konstantu disociace kyseliny benzoové. Limitní molární vodivosti iontů (S m^2 mol^{-1}) jsou: $\lambda^{\infty}(H^+) = 0{,}03497$, $\lambda^{\infty}(C_6H_5COO^-) = 0{,}00323$.

22. ● Konduktivita, molární vodivost, disociační konstanta; Př. 8.7

Vypočítejte konduktivitu 0,0002 molárního roztoku kyseliny propionové, jejíž disociační konstanta má hodnotu $1{,}33\cdot10^{-5}$ (standardní stav c^o = 1 mol dm^{-3}). Další potřebné údaje vyhledejte v tab. III. Aktivitní koeficienty považujte za rovny jedné.

23. ● ● ● ● Konduktivita, molární vodivost, disociační konstanta; Př. 8.7

Roztok kyseliny octové má konduktivitu $7{,}13\cdot10^{-3}$ S m^{-1}, konduktivita vody je $1{,}6\cdot10^{-4}$ S m^{-1}. Disociační konstanta kyseliny octové má hodnotu $1{,}75\cdot10^{-5}$. Kolik molů kyseliny obsahuje 1,5 dm^3 roztoku? Další potřebné údaje vyhledejte v tab. III. Předpokládejte, že aktivitní koeficienty jsou rovny jedné.

24. ● ● ● Konduktivita, molární vodivost, disociační konstanta; Př. 8.7

V 1 dm^3 vody o konduktivitě $5{,}32\cdot10^{-4}$ S m^{-1} bylo za teploty 25°C a tlaku 101 kPa rozpuštěno 200 cm^3 amoniaku. Za uvedených podmínek je možno předpokládat ideální chování plynného amoniaku. Vzniklý roztok měl konduktivitu $1{,}079.10^{-2}$ S m^{-1}. Vypočítejte disociační konstantu amoniaku (aktivitní koeficienty považujte za jednotkové). Další potřebné údaje vyhledejte v tab. III.

25. ● ● Výpočet E^o elektrody; $\gamma_{\pm} = 1$; Př. 8.8

Určete standardní redukční potenciál elektrody Cd^{2+}/Cd při teplotě 25°C. Elektromotorické napětí článku

$$\ominus \text{ Cd(s)}|\text{CdSO}_4(c = 0{,}02 \text{ mol dm}^{-3}) \,||\, \text{KCl}(c = 0{,}01 \text{ mol dm}^{-3})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)}|\text{Hg}(\ell) \oplus$$

má při teplotě 25°C hodnotu 0,8386 V, standardní redukční potenciál kalomelové elektrody je 0,268 V. Aktivitní koeficienty považujte za jednotkové.

26. ● ● Výpočet E^o elektrody; $\gamma_\pm = 1$; Př. 8.8

Galvanický článek

$$\ominus \text{ Me(s) | } MeCl_2 \text{ } (c = 0{,}01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ | } Cl_2 \text{ } (p = 180 \text{ kPa}) \text{ | Pt } \oplus$$

má při teplotě 25°C elektromotorické napětí 2,29 V. Určete o jaký kov se jedná. Standardní redukční potenciály jsou uvedeny v tabulce V. Standardní stav pro chlor je ideální plyn při teplotě soustavy a p^o = 101,3 kPa. Za daných podmínek předpokládejte ideální chování chloru. Střední aktivitní koeficienty možno položit rovny jedné.

27. ● ● Výpočet E^o elektrody; $\gamma_\pm = 1$; Př. 8.8

Elektromotorické napětí článku

$$\ominus \text{ Fe(s) | } FeCl_3 \text{ } (c = 0{,}02 \text{ mol dm}^{-3}) \text{ | } Cl_2 \text{ } (p = 101{,}3 \text{ kPa}) \text{ | Pt } \oplus$$

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

28. ● ● Výpočet E článku; $\gamma_\pm = 1$; Př. 8.8

Stanovte elektromotorické napětí článku

$$\ominus \text{ Cd(s) | } CdCl_2 \text{ } (c = 0{,}01 \text{ mol dm}^{-3}) \text{ || HCl } (c = 0{,}01 \text{ mol dm}^{-3}) \text{ | AgCl(s)| Ag(s) } \oplus$$

při teplotě 25°C. Potřebné standardní potenciály vyhledejte v tabulkách V a VI. Aktivitní koeficienty považujte za jednotkové.

29. ● ● Výpočet E článku; $\gamma_\pm = 1$; Př. 8.8

Vypočítejte elektromotorické napětí článku

$$\ominus \text{ Cu(s) | } CuCl_2 \text{ } (c = 0{,}01 \text{ mol dm}^{-3}) \text{ | } Cl_2 \text{ } (p = 120 \text{ kPa}) \text{ | Pt } \oplus$$

při teplotě 25°C. Standardní redukční potenciály nalezněte v tabulce V. Aktivitní koeficienty pokládejte za jednotkové. Standardní stav pro Cl_2(g): ideální plyn při teplotě soustavy a p^o = 101,3 kPa. Předpokládejte ideální stavové chování chloru za daných podmínek.

30. ● ● Výpočet koncentrace elektrolytu z E článku; $\gamma_\pm = 1$; Př. 8.8

Elektromotorické napětí galvanického článku

$$\ominus \text{ Fe(s) | } FeSO_4, H_2SO_4 \text{ | } H_2 \text{ } (p = 130 \text{ kPa}) \text{ | Pt } \oplus$$

má při teplotě 25°C 0,296 V, pH elektrolytu v článku je 3,7. Vypočítejte koncentraci síranu železnatého za předpokladu, že jeho roztok se chová ideálně. Standardní stav pro vodík: ideální plyn při teplotě soustavy a p^o = 101,3 kPa. Předpokládejte, že se vodík za daných podmínek chová jako ideální plyn. Standardní redukční potenciál elektrody Fe^{2+}/Fe má hodnotu –0,441 V.

31. ● ● Výpočet koncentrace elektrolytu z E článku; $\gamma_\pm = 1$; Př. 8.8

Vypočítejte, jaká musí být koncentrace nikelnaté soli v článku

$$\ominus \text{ Co(s) | } CoCl_2 \text{ } (c = 0{,}01 \text{ mol dm}^{-3}) \text{ || } NiCl_2 \text{ } (c = ?) \text{ | Ni(s) } \oplus$$

aby se jeho polarita obrátila? Teplota článku je 25°C. Předpokládejte ideální roztok (jednotkové aktivitní koeficienty). Hodnoty standardních redukčních potenciálu najdete v tabulce V.

32. ● ● Výpočet E článku; dáno $a_\pm$; Př. 8.9

Stanovte elektromotorické napětí článku

$$\ominus \text{ Co(s) | } CoCl_2 \text{ } (a_\pm = 0{,}01) \text{ | } Cl_2 \text{ } (p = 101{,}3 \text{ kPa}) \text{ | Pt } \oplus$$

při teplotě 25°C. Předpokládejte, že chlor se chová jako ideální plyn (standardní stavu: ideální plyn při teplotě soustavy a p^o = 101,3 kPa. Standardní redukční potenciály jsou uvedeny v tab. V.

33. ● ● Výpočet E článku; neideální chování plynů, $a_\pm$

Vypočítejte elektromotorické napětí galvanického článku

$$\ominus \text{ Pt} \mid \text{H}_2\,(p_1 = 10 \text{ MPa}) \mid \text{HCl}\,(a_\pm = 0{,}07) \mid \text{H}_2\,(p_2 = 101{,}3 \text{ kPa}) \mid \text{Pt} \oplus$$

při teplotě 25°C. Standardní stav pro vodík: ideální plyn teplotě soustavy a při p^o = 101,3 kPa. Uvažujte, že vodík za tlaku 10 MPa se nechová ideálně. Kritická teplota vodíku je 33,2 K, kritický tlak 1,297 MPa.

34. ● ● Výpočet E článku; dáno K_{dis} kyseliny; Př. 8.12

Určete elektromotorické napětí článku

$$\ominus \text{ Pt} \mid \text{H}_2\,(p = 101{,}3 \text{ kPa}) \mid \textit{kyselina salicylová}\ (c = 0{,}001 \text{ mol dm}^{-3}) \parallel$$
$$\parallel \text{KCl}\ (\textit{nas.roztok}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2\,(\text{s}) \mid \text{Hg}(\ell) \oplus$$

při teplotě 25°C. Disociační konstanta kyseliny salicylové má hodnotu $1{,}05.10^{-3}$ (standardní stav c^o = 1 mol dm^{-3}). Aktivitní koeficienty považujte za rovny jedné. Potenciál nasycené kalomelové elektrody vyhledejte v tab. IV. Vodík se za daných podmínek chová jako ideální plyn. Standardní stav pro vodík je ideální plyn při teplotě soustavy a p^o = 101,3 kPa.

35. ● ● Výpočet koncentrace elektrolytu z K_{dis} a E článku; Př. 8.12

Koncentrace kyseliny octové ve vodě byla měřena pomocí článku

$$\ominus \text{ Ag(s)} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{KCl}\ (c_1 = 0{,}01 \text{ mol dm}^{-3}) \parallel \text{CH}_3\text{COOH}\ (c_2 = ?) \mid \textit{chinhydron}\ (\text{s}) \mid \text{Pt} \oplus .$$

Elektromotorické napětí tohoto článku má při teplotě 25°C hodnotu 0,1642 V. Určete koncentraci kyseliny octové. Disociační konstanta kyseliny octové je $1{,}75.10^{-5}$(standardní stav c^o = 1 mol dm^{-3}), standardní redukční potenciály jsou uvedeny v tabulkách VI a VII. Při výpočtu předpokládejte ideální roztoky.

36. ● ● Výpočet K_{dis} z E článku; Př. 8.12

Disociační konstanta kyseliny dichloroctové byla měřena pomocí článku

$$\ominus \text{ Pt} \mid \text{H}_2\,(p = 119{,}4 \text{ kPa}) \mid \text{CHCl}_2\text{COOH}\ (c_1 = 0{,}015 \text{ mol dm}^{-3}) \parallel$$
$$\parallel \text{KCl}\ (c_2 = 0{,}1 \text{ mol dm}^{-3}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)} \mid \text{Hg}(\ell) \oplus .$$

Elektromotorické napětí tohoto článku bylo při teplotě 25°C 0,449 V. Určete disociační konstantu kyseliny dichloroctové za předpokladu, že její roztok vykazuje ideální chování. Redukční potenciál kalomelové elektrody vyhledejte v tab. IV. Vodík se při udaném tlaku chová jako ideální plyn (standardní stav p^o = 101,3 kPa).

37. ● ● ● Střední aktivitní koeficient z E článku; Př. 8.9

Určete střední aktivitní koeficient $FeCl_3$ za teploty 25°C. Elektromotorické napětí článku

$$\ominus \text{ Fe(s)} \mid \text{FeCl}_3\ (\underline{m} = 0{,}01 \text{ mol kg}^{-1} \mid \text{Cl}_2\,(p = 101{,}3 \text{ kPa}) \mid \text{Pt} \oplus$$

má hodnotu 1,5515 V, hodnoty standardních elektrodových potenciálů naleznete v tab. V. Předpokládejte ideální stavové chování chloru (standardní stav p^o = 101,3 kPa).

38. ● ● ● Výpočet E článku; $\gamma_\pm \neq 1$; Př. 8.9

Vypočítejte elektromotorické napětí článku

$$\ominus \text{ Pb(s)} \mid \text{PbSO}_4\,(\text{s}) \mid \text{H}_2\text{SO}_4\ (c = 0{,}02 \text{ mol dm}^{-3}) \mid \text{H}_2\,(p = 200 \text{ kPa}) \mid \text{Pt} \oplus$$

při teplotě 25°C. Střední aktivitní koeficient kyseliny sírové vypočítejte z Debyeova-Hückelova limitního vztahu (A = 1,1762 mol$^{-1/2}$ kg$^{1/2}$). Vodík se při uvedených podmínkách chová jako ideální plyn (standardní stav p^o = 101,3 kPa. Ostatní potřebné údaje najdete v tabulkách elektrochemických potenciálů (V až VII).

39. ● ● ● Tlak plynu na elektrodě z E článku; $\gamma_{\pm} \neq 1$; Př. 8.9

Při teplotě 25°C je elektromotorické napětí galvanického článku

$$\ominus \text{ Ni(s) | NiCl}_2\,(c = 0{,}1 \text{ mol dm}^{-3}) \text{ | Cl}_2\,(p = ? \text{ kPa}) \text{ | Pt} \oplus$$

E = 1,741 V. Za předpokladu ideálního chování určete tlak chloru na chlorové elektrodě (standardní stav p^o = 101,3 kPa. Pro střední aktivitní koeficient použijte Debyeův-Hückelův limitní vztah (A = 1,1762 mol$^{-1/2}$ kg$^{1/2}$), standardní redukční potenciály vyhledejte v tabulce V.

40. ● ● Výpočet pH z E článku; Př. 8.11

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

41. ● Součin rozpustnosti ze standardních potenciálů; Př. 8.13

S použitím údajů v tabulkách elektrodových potenciálů (tab. V až VII). vypočítejte součin rozpustnosti AgSCN při teplotě 25°C.

42. ● ● ● Standardní potenciál ze součinu rozpustnosti; Př. 8.13

Rozpustnost bromidu olovnatého ve vodě při teplotě 25°C je 3,82 g v 1 dm^3 roztoku (M = 367 g/mol). Standardní redukční potenciál elektrody Pb^{2+}/Pb má hodnotu –0,126 V. Za předpokladu, že roztok $PbBr_2$ se chová ideálně, vypočítejte z těchto údajů standardní redukční potenciál elektrody druhého druhu $PbBr_2/Pb/Br^-$.

43. ● ● ● Součin rozpustnosti z E článku; Př. 8.13

Pro stanovení součinu rozpustnosti chloridu stříbrného ve vodě byl sestaven článek

$$\ominus \text{ Ag(s) | AgCl(s) | AgCl } (\textit{nas.roztok}) \text{ | Cl}_2\,(p = 120 \text{ kPa}) \text{ | Pt} \oplus \text{ .}$$

Při teplotě 22°C mělo elektromotorické napětí tohoto článku hodnotu 1,14 V. Určete součin rozpustnosti AgCl víte-li, že standardní redukční potenciál stříbrné elektrody má při uvedené teplotě hodnotu +0,795 V, standardní redukční potenciál chlorové elektrody je +1,358 V. Předpokládejte ideální chování chloru (standardní stav ideální plyn při teplotě soustavy a p^o = 101,3 kPa).

44. ● Rovnovážná konstanta ze standardních potenciálů; Př. 8.10

Jestliže do roztoku modré skalice ponoříme železné hřebíky, vylučuje se na nich kovová měď. Z hodnot v tab. V vypočítejte rovnovážnou konstantu této reakce při teplotě 25°C.

45. ● ● Termodynamika reakce v článku; Př. 8.10

Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce

$$CuCl_2 + SnCl_2 = Cu + SnCl_4$$

při teplotě 25°C. Údaje potřebné k výpočtu vyhledejte v tabulkách elektrochemických potenciálů (tab. V až VII).

46. ● Elektrolýza směsi solí dvou kovů; Př. 8.16

Dva dvojmocné kovy, obsažené v roztoku v podobě iontů, se mají od sebe oddělit elektrolýzou. Jaký musí být při teplotě 25°C minimální rozdíl mezi standardními redukčními potenciály obou kovů, aby byla účinnost dělení 99,9% ?

47. ● ● Elektrolýza směsi solí dvou kovů; Př. 8.16

Roztok nikelnatých solí, určený pro galvanické poniklování kovových předmětů, je znečištěn příměsí chloridu kobaltnatého v koncentraci 0,1 mol dm^{-3}. Pod jakou hodnotu nesmí klesnout koncentrace nikelnatých iontů v roztoku, aby poniklování, prováděné při teplotě 25°C, bylo dokonalé? Předpokládejte, že se roztok solí chová ideálně. Použijte dat uvedených v tab. V.

48. ● ● Elektrolýza směsi solí dvou kovů; Př. 8.16

V elektrolyzéru se vylučuje kadmium z roztoku, který na počátku obsahoval síran kademnatý o koncentraci 1 mol dm^{-3} a jako příměs síran železnatý. Jaké je maximální přípustné znečištění, jestliže se má kadmium vyloučit z 99,99% ? Aktivitní koeficienty považujte za jednotkové.

49. ● ● ● ● Koncentrační články s převodem, difúzní potenciál; Př. 8.15

Vypočítejte elektromotorické napětí a difuzní potenciál článku

$$\ominus\ \mathrm{Zn(s)}\ |\ \mathrm{Zn(ClO_4)_2}\ (a_{\pm 2} = 0{,}002)\ \vdots\ \mathrm{Zn(ClO_4)_2}\ (a_{\pm 1} = 0{,}2)\ |\ \mathrm{Zn}\ \oplus$$

při teplotě 25°C. Převodové číslo kationtu Zn^{2+} je 0,41.

50. ● ● ● Koncentrační články s převodem, difúzní potenciál; Př. 8.15

Elektromotorické napětí článku

$$\ominus\ \mathrm{Pt}\ |\ \mathrm{Cl_2}\ (p)|\ \mathrm{HCl}\ (a_{\pm 2} = 0{,}17)\ \vdots\ \mathrm{HCl}\ (a_{\pm 1} = 0{,}0002)\ |\ \mathrm{Cl_2}\ (p)\ |\ \mathrm{Pt}\ \oplus$$

má při teplotě 25°C hodnotu 0,2844 V. Určete difuzní potenciál a převodová čísla v elektrolytu. Chlor se při daných podmínkách chová jako ideální plyn (standardní stav p^o = 101,3 kPa).

51. ● ● Články s redox reakcí; Př. 8.14

V 1 dm^3 vody byl rozpuštěn 1 g chloridu železnatého a 1 g chloridu železitého. Do tohoto roztoku byl při teplotě 25°C ponořen platinový drátek. Vypočítejte redukční potenciál takto vzniklé elektrody. Předpokládejte, že se uvedený roztok chová ideálně. Potřebné údaje vyhledejte v tabulkách V až VII.

52. ● ● Články s redox reakcí; Př. 8.14

Do roztoku titanité soli o koncentraci 0,01 mol dm^{-3} se při teplotě 25°C vháněl vzduch. Jaké složení roztoku lze za předpokladu ideálního roztoku očekávat po ustavení rovnováhy? Potřebné údaje hledejte v tabulkách elektrochemických potenciálů (tab. V až VII)..

53. ● ● Termodynamika reakce v článku; Př. 8.17

Standardní elektromotorické napětí článku

$$\ominus\ \mathrm{Ag(s)}\ |\ \mathrm{AgI(s)}\ |\ \mathrm{AgI}\ (\textit{nas.roztok})\ |\ \mathrm{Hg_2I_2\,(s)}\ |\ \mathrm{Hg}(\ell)\ \oplus$$

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

54. ● ● Termodynamika reakce v článku; Př. 8.17

Teplotní závislost standardního elektromotorického napětí článku, sestaveného z kovových vodičů nikl a měď, ponořených do roztoku obsahujícího chlorid měďnatý a nikelnatý, dána vztahem

$$E^o(T) = 0{,}5999\ -\ 4{,}034\cdot 10^{-8}\cdot T\ -\ \frac{85{,}25}{T^2} \qquad [\mathrm{V, K}]\ .$$

Uveďte reakci, která v článku probíhá a vypočítejte její reakční entalpii při teplotě 310 K.

55. ● ● ● Termodynamika reakce v článku; Př. 8.17

Střední hodnota změny entropie při vzniku jednoho molu tuhého AgCl z prvků ve standardních stavech v teplotním rozmezí 25 – 40°C je ΔS^o_{sl} (AgCl, s) = 57,9 J mol^{-1} K^{-1}. Vypočítejte standardní elektromotorické napětí a elektromotorické napětí při teplotách 25 a 40°C u článku

$$\ominus\ \mathrm{Ag(s)}\ |\ \mathrm{AgCl\ (s)}|\ \mathrm{KCl}\ (c = 0{,}1\ \mathrm{mol\ dm^{-3}})\ |\ \mathrm{Cl_2}\ (p = 250\ \mathrm{kPa})\ |\ \mathrm{Pt}\ \oplus\ .$$

Předpokládejte ideální stavové chování chloru (standardní stav ideální plyn při teplotě soustavy a p^o = 101,3 kPa). Další údaje potřebné k výpočtu vyhledejte v tabulkách elektrochemických potenciálů (tab. V až VII).

V Ý S L E D K Y

1. a) 60 %, b) 30 %, c) 30 %, d) 20 %, e) 10 %, f) 20 %, g) 15 %, h) 5 %
2. a) 5,21 h , b) 12,55 mmol
3. 9,9 μm
4. 1,572 kg mědi za hodinu
5. 1826 A
6. 2,8 dm^3
7. 0,138 g zlata
8. 1,514 kWh ($\mathcal{E} = Q.U$, $Q = 4{,}5415.10^6$ C)
9. a) $6\ Na^+ + 6\ H_2O + 6\ e^- = 6\ NaOH^- + 3\ H_2$

   b) $m_{NaClO_3} = 17{,}74$ g ($n_{ClO_3^-} = Q/(6F)$, $V_{H_2} = 12{,}23\ dm^3$ ($n_{H_2} = 3\ Q/(6F)$
10. m = 8,54 gramů železa. (Pokud vám vyšel výsledek 24,31 g, zapomněli jste, že část prošlého náboje se spotřebovala k redukci zbylé železité soli.)
11. <u>katodový prostor</u>: elektrolýza $+ n_e\ (OH^-)$
    (*bilance*) převod $+ n_e\, t_K\ (K^+) - n_e\, t_A\ (OH^-)$
    $= + n_e\, t_K\ (K^+) - n_e\,(1 - t_K)\ (OH^-)$
    celkem $\Delta n^{kat} = + n_e\, t_K\ (KOH)$

    <u>anodový prostor</u>: elektrolýza $- n_e\ (OH^-)$
    (*bilance*) převod $+ n_e\, t_A\ (OH^-) - n_e\, t_K\ (K^+)$
    $= + n_e\,(1 - t_K)\ (OH^-) - n_e\, t_K\ (K^+)$
    celkem $\Delta n^{an} = - n_e\, t_K\ (KOH)$

    $t_K = \dfrac{\Delta n^{kat}}{n_e} = 0{,}191$, $t_A = 0{,}809$ $\left(\Delta n^{kat} = (n_{KOH})^{kat} - (n_{KOH})^{kat}_{poč} = V^{kat}\ (c^{kat} - c^{kat}_{poč})\right)$
12. <u>katodový prostor</u>: elektrolýza $- n_e\ (H^+)$
    (*bilance*) převod $+ n_e\, t_K\ (H^+) - n_e\, t_A\ (Cl^-)$
    celkem $\Delta n^{kat} = - n_e\, t_A\ (HCl)$

    <u>anodový prostor</u>: elektrolýza $- n_e\ (Cl^-)$
    (*bilance*) převod $+ n_e\, t_A\ (Cl^-) - n_e\, t_K\ (H^+)$
    celkem $\Delta n^{an} = - n_e.\ t_K\ (HCl)$

    $t_A = 0{,}169$; $t_K = 0{,}831$ ($n_e = 4{,}29.10^{-3}$)

    $V_{NaOH} = 8{,}64\ cm^3$

    $(\Delta n^{an} = (n_{HCl})^{an} - (n_{HCl})^{an}_{poč}: \quad -4{,}29 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}831 = V_{NaOH} \cdot 0{,}085 - 0{,}05 \cdot \dfrac{0{,}0865}{1{,}006})$
13. <u>katodový prostor</u>: elektrolýza $- (n_e/2)\ (Sn^{4+}) + (n_e/2)\ (Sn^{2+})$
    (*bilance*) převod $- n_e\, t_A\ (Cl^-) + (n_e/4)\, t_K\ (Sn^{4+})$
    celkem $\Delta n^{kat} = - (n_e/2)\ (SnCl_4) + (n_e/2)\ (SnCl_2) +$
    $+ (n_e/4)\, t_K\ (SnCl_4)$

<u>anodový prostor</u>:	elektrolýza	$-n_e$ (Cl^-)	
(*bilance*)	převod	$-(n_e/4)\,t_K$ (Sn^{4+}) + $n_e\,t_A$ (Cl^-)	
	celkem	$\Delta n^{an} = -(n_e/4)\,t_K$ ($SnCl_4$)	

$t_K = 0{,}409$ $\left((\Delta n_{SnCl_4})^{kat} = -\frac{n_e}{2} + \frac{n_e}{4}\cdot t_K \;;\; n_e = 2\cdot (n_{SnCl_2})^{kat} = 0{,}22\cdot 2 = 0{,}44 \right)$

14. $\lambda(CuSO_4) = 0{,}01878$ S m^2 mol^{-1}, $\lambda(CaCl_2) = 0{,}02137$ S m^2 mol^{-1},
$\lambda(HCl) = 0{,}04061$ S m^2 mol^{-1}, $\lambda(K_4Fe(CN)_6) = 0{,}05415$ S m^2 mol^{-1},
$\lambda(La_2(SO_4)_3) = 0{,}07829$ S m^2 mol^{-1}

15. $\lambda^\infty(C_3H_7COO^-) = 0{,}00326$ S m^2 mol^{-1}, $t_K = 0{,}9147$, $t_A = 0{,}0853$

16.

kyselina	H_2SO_4	HCl	HNO_3	HCOOH	CH_3COOH
$t_A = \lambda/\lambda^\infty$	0,1858	0,1790	0,1696	0,1350	0,1047

17. $u_A = 8{,}67\cdot 10^{-6}$ m s^{-1}

18. $\lambda(Ba^{2+}) = 0{,}01274$ S m^2 mol^{-1} ($\lambda \cong \lambda^\infty$)

19. $R_{SrSO4} = 4313{,}8\ \Omega$ ($\lambda \cong \lambda^\infty$)

20. $S_{PbI2} = 8{,}76.10^{-9}$ ($\lambda \cong \lambda^\infty$)

21. $K = 7{,}56.10^{-5}$ ($\alpha = 0{,}08602$; $\gamma_\pm = 0{,}96609$)

22. $\kappa = 1{,}748.10^{-3}$ S m^{-1}

23. $n = 0{,}003$ mol $\left(c_0 = \frac{K\cdot(1-\alpha)}{\alpha^2} \;,\; \alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty} \;,\; \lambda \cong \frac{\kappa}{c_0\cdot 10^3} \Rightarrow c_0 = 0{,}002 \text{ mol dm}^{-3} \right)$

24. $K = 1{,}84\cdot 10^{-5}$

$\left(\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty} = 0{,}0464 \;,\; \lambda \cong \frac{\kappa}{c_0\cdot 10^3} \;;\; c_0 = \frac{n_{NH_3}}{V_{H_2O}} = \frac{1}{V_{H_2O}}\cdot\frac{p\cdot V_{NH_3}}{\boldsymbol{R}\,T} = 8{,}149\cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \right)$

25. $E^{\boldsymbol{o}}_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}402$ V $\left(= -E - \frac{\boldsymbol{R}T}{F}\cdot\ln\left(\frac{c_{CdSO_4}}{c^o}\right)^{1/2} + E^o_{Hg_2Cl_2/Hg/Cl^-} - \frac{\boldsymbol{R}T}{F}\cdot\ln\frac{c_{KCl}}{c^o} \right)$

$\left(E = -E^o_{Cd^{2+}/Cd} - \frac{\boldsymbol{R}T}{F}\ln a^{1/2}_{Cd^{2+}} + E^o_{Hg_2Cl_2/Hg/Cl^-} - \frac{\boldsymbol{R}T}{F}\ln a_{Cl^-} \;,\; c_{Cd^{2+}} = c_{CdSO_4} \;,\; c_{Cl^-} = c_{KCl} \right)$

26. $E^{\boldsymbol{o}}_{Me^{2+}/Me} = -0{,}763$ V , tedy zinek $\left(E = -E^o_{Me^{2+}/Me} + E^o_{Cl_2/Cl^-} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2F}\cdot\ln\frac{a_{Me^{2+}}\cdot a^2_{Cl^-}}{a_{Cl_2}} \right)$

$\left(a_{Me^{2+}}\cdot a^2_{Cl^-} = (c/c^o)\cdot(2c/c^o)^2 = 4\cdot(c/c^o)^3 \quad ; \quad a_{Cl_2} = f_{Cl_2}/f^o = 180/101{,}3 \right)$

27. $E^{o}_{Fe^{3+}/Fe} = -0{,}036$ V

$$\left(E = -E^{o}_{Fe^{3+}/Fe} + E^{o}_{Cl_2/Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a^{1/3}_{Fe^{3+}} \cdot a^{2}_{Cl^-}}{a^{1/2}_{Cl_2}}\right) \;;\; a_{Cl_2} = f_{Cl_2}/p^o = 1\right)$$

$$\left(a_{Fe^{3+}} \cdot a^3_{Cl^-} = \gamma_{Fe^{3+}} \cdot \frac{c_{Fe^{3+}}}{c^o} \cdot \gamma^3_{Cl^-} \cdot \left(\frac{c_{Cl^-}}{c^o}\right)^3 = \gamma^4_{\pm} \cdot \frac{c}{c^o} \cdot \left(3\,\frac{c}{c^o}\right)^3 = 27 \cdot \left(\frac{c}{c^o}\right)^4 \;;\; \gamma_{\pm} = 1\right)$$

28. $E = 0{,}800$ V

$$\left(E = -E^{o}_{Cd^{2+}/Cd} + E^{o}_{AgCl/Ag/Cl^-} - \frac{RT}{2F}\ln\left(a_{Cd^{2+}} \cdot a^2_{Cl^-}\right) \;;\; a_{Cd^{2+}} = c_{CdCl_2},\; a_{Cl^-} = c_{HCl}\right.$$

29. $E = 1{,}1849$ V $\left(= -E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} + E^{o}_{Cl_2/Cl^-} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Cu^{2+}} \cdot a^2_{Cl^-}}{f_{Cl_2}/f^o}\right)$

$$\left(a_{Cu^{2+}} \cdot a^2_{Cl^-} = \gamma_{Cu^{2+}} \cdot (c_{Cu^{2+}}/c^o) \cdot \gamma^2_{Cl^-} \cdot (c_{Cl^-}/c^o)^2 = \gamma^3_{\pm} \cdot 4(c/c^o)^3\right)$$

30. $c_{FeSO_4} = 0{,}00248$ mol dm^{-3} $\left(E = -E_{Fe^{2+}/Fe} - \frac{RT}{F}\ln\frac{(f_{H_2}/f^o)^{1/2}}{a_{H^+}} - \frac{RT}{2F}\ln a_{Fe^{2+}}\right)$

$$\left(a_{Fe^{2+}} = \gamma_{Fe^{2+}} \cdot (c_{FeSO_4}/c^o) \;;\; \gamma_{Fe^{2+}} = 1 \;;\; a_{H^+} = 10^{-3,7}\right)$$

31. $c_{NiCl_2} = 1{,}222.10^{-3}$ mol dm^{-3} (Polarita se obrátí při $E = 0$)

$$\left(E = -E^{o}_{Co^{2+}/Co} + E^{o}_{Ni^{2+}/Ni} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Co^{2+}}}{a_{Ni^{2+}}} \;;\; a_{Co^{2+}} = \frac{c_{Co^{2+}}}{c^o} \;,\; c_{Co^{2+}} = c_{CoCl_2}\right)$$

32. $E = 1{,}8145$ V $\left(= -E^{o}_{Co^{2+}/Co} + E^{o}_{Cl_2/Cl^-} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Co^{2+}} \cdot a^2_{Cl^-}}{a_{Cl_2}}\right)$

$$\left(a_{Co^{2+}} \cdot a^2_{Cl^-} = a^3_{\pm} \;;\; a_{Cl_2} = f_{Cl_2}/f^o = 1\right)$$

33. $E = 0{,}0602$ V $\left(= -\frac{RT}{F}\ln\frac{\left((f_{H_2})_2/f^o\right)^{1/2}}{\left((f_{H_2})_1/f^o\right)^{1/2}} = -\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{\varphi_2 \cdot p_2}{\varphi_1 \cdot p_1}\right)^{1/2}\right)$

($\varphi_2 = 1$, $\varphi_1 = 1{,}1$ - z generalizovaného diagramu fugacitních koeficientů)

34. $E = 0{,}4333$ V $\left(= E^{nasyc}_{Hg_2Cl_2/Hg/Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}}{a^{1/2}_{H_2}} \;;\; a_{H^+} = 6{,}264 \cdot 10^{-4}\ (\text{z } K_{dis}) \;,\; a_{H_2} = 1\right)$

35. $c_2 = 0{,}0157$ mol dm^{-3} $\left(K_{HAc} = \frac{a^2_{H^+}}{(c_2/c^o - a_{H^+})}\right.$

$$E = -E^{o}_{AgCl/Ag/|Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{Cl^-}} + E^{o}_{Chin} - \frac{RT}{F} \cdot \ln\frac{1}{a_{H^+}}, \quad \Rightarrow \quad a_{H^+} = 5{,}156.10^{-4} \quad (\gamma_{\pm} = 1)$$

$$a_{Cl^-} = c_{KCl}/c^o \quad (\gamma_{\pm} = 1,\; c_{Cl^-} = c_{KCl})$$

36. $K_{dis} = 0{,}0547$ $\left(= \dfrac{a_{H^+}^2}{(c_1/c^o) - a_{H^+}} \right)$

$\left(E = E_{Hg_2Cl_2/Hg/Cl^-} - \dfrac{RT}{F} \ln \dfrac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{1/2}} \quad ; \; a_{H_2} = \dfrac{p_{H_2}}{p^o} = \dfrac{119{,}4}{101{,}3} \Rightarrow a_{H^+} = 0{,}012255 \right)$

37. $\gamma_{\pm} = 0{,}4685$ $\left(E = -E^o_{Fe^{3+}/Fe} + E^o_{Cl_2/Cl^-} - \dfrac{RT}{3F} \ln (a_{Fe^{3+}} \cdot a^3_{Cl^-}) \right)$

kde $a_{Fe^{3+}} \cdot a^3_{Cl^-} = \gamma_{Fe^{3+}} \cdot \underline{m}_{Fe^{3+}} \cdot \gamma^3_{Cl^-} \cdot \underline{m}^3_{Cl^-} = \gamma^4_{\pm} \cdot \underline{m} \cdot (3\underline{m})^3$

38. $E = 0{,}1951$ V $\left(E = -E^o_{PbSO_4/Pb/SO_4^{2-}} - \dfrac{RT}{F} \ln \dfrac{1}{a_{SO_4^{2-}}} - \dfrac{RT}{F} \ln \dfrac{a_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+}} \right)$

$a^2_{H^+} \cdot a_{SO_4^{2-}} = 4 \cdot \gamma^3_{\pm} \cdot (c/c^o)^3$, $\gamma_{\pm} = 0{,}5632$ (z limitního Debyeova-Hückelova vztahu)

39. $p_{Cl_2} = 227{,}9$ kPa $\left(E = -E^o_{Ni^{2+}/Ni} + E^o_{Cl_2/Cl^-} - \dfrac{RT}{F} \ln \dfrac{a_{Cl^-} \cdot a^{1/2}_{Ni^{2+}}}{a^{1/2}_{Cl_2}} \Rightarrow a_{Cl_2} = p_{Cl_2}/p^o \right)$

$a_{Ni^{2+}} \cdot a^2_{Cl^-} = \gamma^3_{\pm} \cdot 4 \cdot (c/c^o)^3$, $\gamma_{\pm} = 0{,}27569$ (z limitního D-H vztahu)

40. pH = 2,4 $\left(E = E_{Hg_2Cl_2/Hg/Cl^-} - \dfrac{RT}{F} \ln \dfrac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{1/2}} \quad ; \quad a_{H_2} = \dfrac{p_{H_2}}{p^o} \right)$

41. $K_{AgSCN} = 1{,}257.10^{-12}$ $\left(RT \ln K_{AgSCN} = -1 \cdot F \, (E^o_{AgSCN/Ag/SCN^-} - E^o_{Ag^+/Ag}) \right)$

42. $E^o_{PbBr_2/Pb/Br^-} = -0{,}284$ V $\left(= \dfrac{RT}{2F} \ln K_{PbBr_2} + E^o_{Pb^{2+}/Pb} \right)$

43. $K_{AgCl} = 1{,}527.10^{-10}$ $\left(\ln K_{AgCl} = (E^o_{AgCl/Ag/Cl^-} - E^o_{Ag^+/Ag}) \dfrac{F}{RT} \right)$

$\left(E^o_{AgCl/Ag/Cl^-} = -E - \dfrac{RT}{F} \ln \dfrac{1}{a_{Cl^-}} + E^o_{Cl_2/Cl^-} - \dfrac{RT}{F} \ln \dfrac{a_{Cl^-}}{a^{1/2}_{Cl_2}} = 0{,}2215 \text{ V} \right)$

44. $K = 2{,}01.10^{26}$ $\left(\ln K = \dfrac{2F}{RT} (E^o_{Cu^{2+}/Cu} - E^o_{Fe^{2+}/Fe}) \right)$

45. $K = 2{,}1.10^6$ $\left(\ln K = -\dfrac{\Delta G^o}{RT} = \dfrac{2 \cdot F \cdot (E^o_{Cu^{2+}/Cu} - E^o_{Sn^{4+}/Sn^{2+}})}{RT} \right)$

46. $\Delta E^o = 0{,}0887$ V $\left(E^o_{M^{2+}/M} - \dfrac{RT}{2F} \cdot \ln \dfrac{1}{a_{M^{2+}}} = E^o_{N^{2+}/N} - \dfrac{RT}{2F} \cdot \ln \dfrac{1}{a_{N^{2+}}} \quad ; \quad \dfrac{a_{M^{2+}}}{a_{N^{2+}}} = \dfrac{99{,}9}{0{,}1} \right)$

47. $c_{NiCl_2} = 0{,}01222$ mol dm^{-3} $\left(E^o_{Co^{2+}/Co} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{Co^{2+}}} = E^o_{Ni^{2+}/Ni} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{Ni^{2+}}} \right)$

$a_{Co^{2+}} = \gamma_{Co^{2+}} \cdot (c_{Co^{2+}} / c^o)$, $c_{Co^{2+}} = c_{CoCl_2}$; $a_{Ni^{2+}} = \gamma_{Ni^{2+}} \cdot (c_{Ni^{2+}} / c^o)$, $c_{Ni^{2+}} = c_{NiCl_2}$

48. $c_{FeSO_4} = 2{,}25 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} $\left(E^o_{Cd^{2+}/Cd} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{Cd^{2+}}} = E^o_{Fe^{2+}/Fe} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{Fe^{2+}}} \right)$

$\left(a_{Cd^{2+}} = \gamma_{Cd^{2+}} \cdot (c_{Cd^{2+}} / c^o) \right.$, $\left. c_{Cd^{2+}} = c_{CdSO_4} = \frac{0{,}01}{100} \cdot (c_{CdSO_4})_{poč} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \right)$

$\left(a_{Fe^{2+}} = \gamma_{Fe^{2+}} \cdot (c_{Fe^{2+}} / c^o) \right.$, $\left. c_{Fe^{2+}} = c_{FeSO_4} \right)$

49. $E = 0{,}1047$ V $\left(= -t_A \cdot \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_\pm)^3_2}{(a_\pm)^3_1} \right)$, $E_D = 0{,}04555$ V $\left(= E + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1} \right)$

50. $E_D = 0{,}1111$ V $\left(= E + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2} \right)$, $t_K = 0{,}8206$, $t_A = 0{,}1794$ $\left(E = t_K \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_\pm)^2_2}{(a_\pm)^2_1} \right)$

51. $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}7647$ V $\left(E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} \right)$

$\left(a_{Fe^{2+}} = \gamma_{Fe^{2+}} \cdot (c_{Fe^{2+}} / c^o), \; c_{Fe^{2+}} = c_{FeCl_2}, \; \gamma_{Fe^{2+}} = 1 \right)$

$\left(a_{Fe^{3+}} = \gamma_{Fe^{3+}} \cdot (c_{Fe^{3+}} / c^o), \; c_{Fe^{3+}} = c_{FeCl_3}, \; \gamma_{Fe^{3+}} = 1 \right)$

52. $c_{Ti^{4+}} = 0{,}00826$ mol dm^{-3}, $c_{Ti^{3+}} = 0{,}00174$ mol dm^{-3} $\left(E^o_{Ti^{4+}/Ti^{3+}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ti^{3+}}}{a_{Ti^{4+}}} = 0 \right)$

53. $\Delta H^o_{sl}(Hg_2I_2) = -98{,}3$ kJ mol^{-1}

($\frac{1}{2}$ $Hg_2I_2 + Ag = Hg + AgI$ $\Delta S^o = 18{,}01$ J K^{-1} mol^{-1}, $\Delta H^o(298{,}15) = -13{,}232$ kJ mol^{-1})

54. $CuCl_2 + Ni = Cu + NiCl_2$ ($E^o = E^o_{Cu^{2+}/Cu} - E^o_{Ni^{2+}/Ni} > 0$), $\Delta H^o = -115{,}42$ kJ mol^{-1}

55. $E^o_{298,15} = 1{,}138$ V ($= E^o_{AgCl/Ag/Cl^-} - E^o_{Cl_2/Cl^-}$ - z tabulek)

$E_{298,15} = 1{,}1496$ V $\left(= E^o_{298,15} + \frac{RT}{F} \ln (p_{Cl_2} / p^o)^{1/2} \right)$

$E^o_{313,15} = 1{,}147$ V $\left(= E^o_{298,15} + \frac{dE^o}{dT} \cdot (313{,}15 - 298{,}15) \right)$

$E_{313,15} = 1{,}1586$ V $\left(= E_{298,15} + \frac{dE^o}{dT} \cdot (313{,}15 - 298{,}15) \right)$

$\left(\frac{dE}{dT} \cong \frac{dE^o}{dT} = \frac{\Delta S^o_{sl(AgCl)}}{F} = -6 \cdot 10^{-4} \text{ V K}^{-1} \right)$

9. CHEMICKÁ KINETIKA

9.1 Různé vyjádření reakční rychlosti a rychlostní konstanty

Kinetika jednosměrné reakce *n*-tého řádu, 2 A(g) → 3 B(g) + C(g), probíhající v reaktoru o konstantním objemu, může být popsána

1) závislostí reakční rychlosti (časové změny rozsahu reakce) vztažené na jednotku objemu (v mol dm^{-3} s^{-1}) na koncentraci A v mol dm^{-3},
2) závislostí rychlosti úbytku koncentrace látky A (v mol dm^{-3} s^{-1}) na koncentraci A v mol dm^{-3},
3) závislostí rychlosti úbytku parciálního tlaku látky A (v kPa^{-1} s^{-1}) na parciálním tlaku A v kPa,
4) závislostí rychlosti přírůstku parciálního tlaku látky B (v kPa^{-1} s^{-1}) na parciálním tlaku A v kPa,

a) Za předpokladu, že všechny plynné složky vykazují ideální chování a reakce probíhá za konstantního objemu, vyjádřete vztahy mezi rychlostní konstantou *k* v rychlostní rovnici ad (1) a ostatními rychlostními konstantami.
Pro jistou reakci tohoto typu, která je druhého řádu, má rychlostní konstanta *k* při teplotě 613 K hodnotu 0,159 dm^3 mol^{-1} s^{-1}. Vypočítejte hodnoty ostatních rychlostních konstant.

b) Vypočítejte rychlostní konstantu *k′* platnou pro závislost reakční rychlosti vztažené na jednotku objemu (v mol dm^{-3} s^{-1}) na koncentraci A v mol dm^{-3} pro případ, že stechiometrickou rovnici zapíšeme ve tvaru A(g) → $^3/_2$ B(g) + $^1/_2$ C(g).

Ř e š e n í:

a) Kinetika reakce 2 A(g) → 3 B(g) + C(g) je zde popsána různým způsobem:

	Diferenciální rychlostní rovnice	Rozměr rychlostní konstanty
(1)	$\frac{dn_A}{(-2)\cdot V\cdot d\tau} = k\cdot c_A^n$,	$[k] = \frac{\text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})^n} = (\text{mol dm}^{-3})^{1-n}\ \text{s}^{-1}$,
(2)	$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_{cA}\cdot c_A^n$,	$[k_{cA}] = \frac{\text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})^n} = (\text{mol dm}^{-3})^{1-n}\ \text{s}^{-1}$,
(3)	$-\frac{dp_A}{d\tau} = k_{pA}\cdot p_A^n$,	$[k_{pA}] = \frac{\text{kPa}\ \text{s}^{-1}}{(\text{kPa})^n} = (\text{kPa})^{1-n}\ \text{s}^{-1}$,
(4)	$+\frac{dp_B}{d\tau} = k_{pB}\cdot p_A^n$,	$[k_{pB}] = \frac{\text{kPa}\ \text{s}^{-1}}{(\text{kPa})^n} = (\text{kPa})^{1-n}\ \text{s}^{-1}$.

Vztah mezi k a k_{cA}

Za konstantního objemu je možno v rovnici (1) psát $dn_A/V = dc_A$ a z porovnání rovnic (1) a (2) dostaneme

$$\frac{(2)}{(1)} : \frac{-\frac{dc_A}{d\tau}}{-\frac{dc_A}{(-2)\ d\tau}} = \frac{k_{cA}\cdot c_A^n}{k\cdot c_A^n} \quad \Rightarrow \quad k_{cA} = 2\,k \tag{5}$$

Pro uvažovanou reakci druhého řádu při teplotě 613 K je

$$k_{cA} = 2\cdot 0{,}159 = \underline{0{,}318\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}}$$

Vztah mezi k a k_{pA}

Rovnice (3) a (1) vydělíme a protože jde o ideální plyny, je možno vyjádřit vztah mezi parciálním tlakem p_A a koncentrací c_A pomocí stavové rovnice ideálního plynu, $p_A = c_A$ ***R*** *T*:

$$\frac{(3)}{(1)} : \frac{-\dfrac{d(c_\mathrm{A}\,\boldsymbol{R}T)}{d\tau}}{\dfrac{dc_\mathrm{A}}{(-2)d\tau}} = \frac{k_{p\mathrm{A}}\cdot(c_\mathrm{A}\,\boldsymbol{R}T)^n}{k\cdot c_\mathrm{A}^n} \Rightarrow k_{p\mathrm{A}} = 2\,k\cdot(\boldsymbol{R}T)^{1-n}. \qquad (6)$$

Pro reakci druhého řádu a $k = 0{,}159\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}$ je

$$k_{p\mathrm{A}} = \frac{2\,k}{\boldsymbol{R}T} = \frac{2\cdot 0{,}159}{8{,}314\cdot 613} = \underline{6{,}24\cdot 10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-1}\ s^{-1}}}\ .$$

$$\left[\frac{\mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}}{\mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}\ K}} = \mathrm{J^{-1}\ dm^3\ \ s^{-1}} = \mathrm{kPa^{-1}\ s^{-1}}\right]$$

Vztah mezi k *a* $k_{p\mathrm{B}}$

získáme porovnáním rovnic (4) a(1). Pro parciální tlak látky B platí stavová rovnice ideálního plynu, $p_\mathrm{B} = (n_\mathrm{B}\,\boldsymbol{R}\,T)/V$ a ze stechiometrie reakce plyne

$$\frac{dn_\mathrm{B}}{3} = \frac{dn_\mathrm{A}}{(-2)} \qquad \Rightarrow \qquad dn_\mathrm{B} = -\frac{3}{2}\,dn_\mathrm{A} \qquad (7)$$

takže přírůstek parciálního tlaku látky B je úměrný úbytku koncentrace látky A:

$$dp_\mathrm{B} = \frac{dn_\mathrm{B}}{V}\cdot\boldsymbol{R}T = -\frac{3}{2}\,\frac{dn_\mathrm{A}}{V}\cdot\boldsymbol{R}T = -\frac{3}{2}\,dc_\mathrm{A}\cdot\boldsymbol{R}T \qquad (8)$$

a pak

$$\frac{(4)}{(1)} : \frac{-\dfrac{3}{2}\dfrac{dc_\mathrm{A}}{d\tau}\cdot\boldsymbol{R}T}{\dfrac{dc_\mathrm{A}}{(-2)\,d\tau}} = \frac{k_{p\mathrm{B}}\cdot(c_\mathrm{A}\cdot\boldsymbol{R}T)^n}{k\cdot c_\mathrm{A}^n} \Rightarrow k_{p\mathrm{B}} = 3\,k\cdot(\boldsymbol{R}T)^{1-n}\ . \qquad (9)$$

Pro uvažovanou reakci druhého řádu při teplotě 613 K je

$$k_{p\mathrm{B}} = \frac{3}{2}\cdot 6{,}24\cdot 10^{-5} = \underline{9{,}36\cdot 10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-1}\ s^{-1}}}\ .$$

$$k_{p\mathrm{A}} = 3\cdot 0{,}159\cdot(8{,}314\cdot 613)^{-1} = \underline{9{,}36\cdot 10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-1}\ s^{-1}}}$$

b) Pro stechiometrický zápis $\mathrm{A(g)} \rightarrow {}^3\!/_2\ \mathrm{B(g)} + {}^1\!/_2\ \mathrm{C(g)}$ má kinetická rovnice tvar

$$\frac{dn_\mathrm{A}}{(-1)\cdot V\cdot d\tau} = k'\cdot c_\mathrm{A}^n \qquad (10)$$

Z porovnání rovnic (10) a (1) pro k' dostaneme

$$k' = \frac{\dfrac{dn_\mathrm{A}}{(-1)\cdot V\cdot d\tau}}{\dfrac{dn_\mathrm{A}}{(-2)\cdot V\cdot d\tau}} = \cdot 2\ k' = 2\cdot 0{,}159 = \underline{0{,}318\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}} \qquad (11)$$

9.2 Reakce prvního řádu, radioaktivní rozpad

Chemická kinetika se významně uplatňuje i při určování stáří archeologických nálezů. Při radiochemickém rozboru ostatků patřících údajně Břetislavu I., který vládl od roku 1034 do své smrti roku 1055, byl stanoven obsah radioaktivního izotopu $^{14}\mathrm{C}$ $1{,}02.10^{-13}$ mol.%. Přirozený výskyt radioaktivního izotopu $^{14}\mathrm{C}$ v živém přírodním materiálu je $1{,}1.10^{-13}$ mol.% a zůstává po dobu posledních deseti tisíc let přibližně konstantní. Poločas rozpadu izotopu $^{14}\mathrm{C}$ je 5 568 let. Určete, zda stáří archeologického nálezu odpovídá hypotéze o Břetislavu I.

Ř e š e n í : Přirozeně radioaktivní látky podléhají přeměně, jejíž kinetika odpovídá chemické reakci prvého řádu **A → produkty**. Rychlostní rovnici lze tedy zapsat ve tvaru

$$-\frac{dc_{\mathrm{A}}}{d\tau} = k_c \cdot c_{\mathrm{A}} . \qquad (1)$$

Separací proměnných a integrací v mezích od $\tau = 0$, $c_{\mathrm{A}} = c_{\mathrm{A0}}$ do $\tau = \tau$, $c_{\mathrm{A}} = c_{\mathrm{A}}$ dostaneme vztah

$$\ln\frac{c_{\mathrm{A0}}}{c_{\mathrm{A}}} = k_c \cdot \tau , \qquad (2)$$

Rychlostní konstantu rozpadu je možno určit z údaje o poločasu reakce. Poločas reakce je definován jako doba, za kterou se koncentrace výchozí látky sníží na polovinu původní hodnoty, $c_A = c_{A0}/2$. Pro poločas reakce lze tedy vztah (2) přepsat do tvaru

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k}\ln\frac{c_{\mathrm{A0}}}{c_{\mathrm{A0}}/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \Rightarrow \quad k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5568} = 1{,}245\cdot 10^{-4}\ \mathrm{rok}^{-1} . \qquad (3)$$

Jak vyplývá ze vztahu (3), nezávisí poločas reakce prvního řádu na počáteční koncentraci. Lze snadno ukázat, že při reakci prvého řádu nezávisí ani jiný zlomkový čas reakce (např. $\tau_{1/4}$, $\tau_{3/4}$) na hodnotě počáteční koncentrace.

Počátek rozpadu izotopu ^{14}C formálně nastává v okamžiku, kdy ustanou přirozené biologické funkce organismu (podle zadání je živý materiál schopen udržovat hladinu izotopu ^{14}C na konstantní výši). Z množství radioaktivního izotopu odpovídajícího počátku rozpadu (živý materiál) a z obsahu určeného v archeologickém vzorku je tedy možno ze vztahů (2) a (3) určit hledanou hodnotu:

$$\tau = \frac{1}{k_c}\ln\frac{c_{\mathrm{A0}}}{c_{\mathrm{A}}} = \frac{1}{1{,}245\cdot 10^{-4}}\ \ln\frac{1{,}1\cdot 10^{-13}}{1{,}02\cdot 10^{-13}} = \underline{600\ \mathrm{let}}$$

Zjištěné stáří zjevně neodpovídá domněnce, že jde o pozůstatky Břetislava I.

9.3 Reakce druhého řádu

Reakce nitroethanu (označíme A) s hydroxidovým iontem (B) je vzhledem k jednotlivým výchozím složkám reakcí prvního řádu:

$CH_3CH_2NO_2(\ell) + OH^-(\ell) \rightarrow H_2O(\ell) + CH_3CHNO_2^-(\ell)$

Hodnota rychlostní konstanty k_c při teplotě 0 °C je 39,1 $dm^3\ mol^{-1}\ min^{-1}$. Vypočítejte čas potřebný k dosažení stupně přeměny nitroethanu 0,9 , jsou-li počáteční koncentrace

a) nitroethanu $c_{\mathrm{A0}} = 0{,}004\ mol/dm^3$, hydroxidu $c_{B0} = 0{,}005\ mol/dm^3$,
b) nitroethanu i hydroxidu $c_{\mathrm{A0}} = c_{\mathrm{B0}} = 0{,}004\ mol/dm^3$.

Ř e š e n í :

a) Rychlostní rovnice pro tuto reakci má tvar (vzhledem ke stechiometrii je $k_{c\mathrm{A}} = k_{c\mathrm{B}} = k_c$)

$$-\frac{dc_{\mathrm{A}}}{d\tau} = k_c \cdot c_{\mathrm{A}} \cdot c_{\mathrm{B}} \qquad (1)$$

Sumárně jde tedy o reakci druhého řádu. Okamžité koncentrace látek *A* a *B* vyjádříme pomocí bilance:

$$c_{\mathrm{A}} = c_{\mathrm{A0}} - x \ , \ dc_{\mathrm{A}} = -dx \quad \text{a} \quad c_{\mathrm{B}} = c_{\mathrm{B0}} - x \ . \qquad (2)$$

Po dosazení do rovnice (1) a integraci dostaneme

$$\tau = \frac{1}{k_c \cdot (c_{\mathrm{A0}} - c_{\mathrm{B0}})}\ln\frac{c_{\mathrm{B0}} \cdot (c_{\mathrm{A0}} - x)}{c_{\mathrm{A0}} \cdot (c_{\mathrm{B0}} - x)} \ . \qquad (3)$$

Pro čas potřebný k dosažení devadesátiprocentní přeměny nitroethanu ($x = 0{,}9\ c_{\mathrm{A0}}$) tedy dostaneme:

$$\tau = \frac{1}{39{,}1\cdot(0{,}004\ -\ 0{,}005)}\ \ln\frac{0{,}005\cdot(0{,}004\ -\ 0{,}9\cdot 0{,}004)}{0{,}004\cdot(0{,}005\ -\ 0{,}9\cdot 0{,}004)} = \underline{26{,}33\ \text{min}}$$

b) Při stejných počátečních koncentracích, $c_{A0} = c_{B0}$ jsou vzhledem ke stechiometrii reakce také okamžité koncentrace obou reagujících složek stejné a rychlostní rovnice pak má tvar

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_c \cdot c_A^2 \ , \qquad (4)$$

Integrací dostaneme

$$\frac{1}{c_{A0} - x} - \frac{1}{c_{A0}} = k_c \cdot \tau \qquad (5)$$

a odtud

$$\tau = \frac{1}{39{,}1}\left(\frac{1}{0{,}004 - 0{,}9\cdot 0{,}004} - \frac{1}{0{,}004}\right) = \underline{57{,}54\ \text{min}}$$

Ukazuje se tedy, že 25-ti procentní přebytek jedné ze složek vzhledem ke stechiometrii reakce způsobil zkrácení času potřebného k dosažení stupně přeměny 0,9 na méně než polovinu!

9.4 Stanovení řádu reakce integrální metodou; popis kinetiky reakce pomocí aditivní vlastnosti

Rozklad fosfanu (označíme A) probíhá při teplotě 950°C podle rovnice
$4\ PH_3\ (g) \rightarrow P_4(g) + 6\ H_2(g)$
Kinetika reakce byla sledována měřením celkového tlaku v uzavřeném reaktoru, který na počátku reakce obsahoval směs fosfanu s inertním plynem o molárním zlomku inertního plynu 0,1305. Byla naměřena tato data:

τ (min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
p (kPa)	15,33	17,73	19,56	20,95	22,00	22,80	23,40	23,87	24,22

Stanovte řád reakce a rychlostní konstantu. Předpokládejte ideální chování plynné fáze.

Ř e š e n í : Při experimentálním sledování kinetiky chemických reakcí se často uplatňují fyzikálně chemické metody, jimiž se stanovuje změna vhodné aditivní vlastnosti soustavy nebo vlastnosti některé reagující látky. Vhodnou aditivní vlastností umožňující sledovat průběh chemické reakce může být např. konduktivita roztoku, optická otáčivost nebo tlak. Je patrné, že tlak lze uvažovat jako aditivní vlastnost pouze u reakcí s nenulovým $\Sigma\nu_i$, které probíhají v plynné fázi při konstantním objemu.

Kinetiku uvedené reakce je možno popsat diferenciální rovnicí v termínech tlaků (p_A je okamžitý tlak fosfanu):

$$-\frac{dp_A}{d\tau} = k_p \cdot p_A^n \ , \qquad (1)$$

jejíž integrací pro různé řády reakce n dostaneme:

pro 1. řád	pro 2. řád	pro 3. řád
$\underbrace{\ln\frac{p_{A0}}{p_A}}_{Y_1} = k_{p1}\cdot\tau$ (2)	$\underbrace{p_A^{-1} - p_{A0}^{-1}}_{Y_2} = k_{p2}\cdot\tau$ (3)	$\underbrace{p_A^{-2} - p_{A0}^{-2}}_{Y_3} = k_{p2}\cdot 2\cdot\tau$ (4)

Průběh reakce byl sledován měřením celkového tlaku p; je tedy třeba vyjádřit p_A pomocí p. Na počátku (τ = 0), kdy se v reaktoru nachází směs fosfanu (A) a inertního plynu (I) o molárních zlomcích $x_A = 0{,}8695$, $x_I = 0{,}1305$, platí

$$p_0 = p_{A0} + p_{I0} = 15{,}33\ \text{kPa} \quad ; \quad p_{A0} = x_A \cdot p_0 = 0{,}8695\cdot 15{,}33 = 13{,}33\ \text{kPa}$$
$$p_{I0} = p_0 - p_{A0} = 15{,}33 - 13{,}33 = 2\ \text{kPa}$$

V čase τ je celkový tlak roven součtu okamžitých tlaků jednotlivých složek, které vyjádříme z látkové bilance za předpokladu platnosti stavové rovnice ideálního plynu:

$$c_A = c_{A0} - x \qquad p_A = (c_{A0} - x)\,\boldsymbol{R}T = p_{A0} - \Delta p \quad (\Delta p = x\,\boldsymbol{R}T) \tag{5}$$

$$c_{P4} = 0{,}25\,x \qquad p_{P4} = 0{,}25\,\Delta p \tag{6}$$

$$c_{H2} = 1{,}5\,x \qquad p_{H2} = 1{,}5\,\Delta p \tag{7}$$

$$p_I = p_{I0} \tag{8}$$

$$p = p_{A0} + p_{I0} + 0{,}75\,\Delta p = p_0 + 0{,}75\,\Delta p \tag{9}$$

(x je látkové množství fosfanu zreagované v jednotce objemu za čas τ, Δp úbytek parciálního tlaku fosfanu). Odtud vyjádříme

$$\Delta p = \tfrac{4}{3}(p - p_{A0} - p_{I0}) \tag{10}$$

a dosadíme do rovnice (5)

$$p_A = p_{A0} - \tfrac{4}{3}(p - p_{A0} - p_{I0}) = \tfrac{1}{3}(7p_{A0} - 4p + 4p_{I0}) \tag{11}$$

Hodnoty p_A, vypočtené podle rovnice (11) z hodnot celkového tlaku, naměřených pro jednotlivé časy, jsou uvedeny ve druhém sloupci následující tabulky. V dalších třech sloupcích jsou uvedeny vypočtené hodnoty levých stran integrovaných kinetických rovnic (2), (3) a (4) pro prvý, druhý a třetí řád, označené jako Y_1, Y_2 a Y_3.

τ (min)	p_A (kPa)	Y_1	Y_2	Y_3	$10^2\,k_{p1}$ (min^{-1})	$10^3\,k_{p2}$ ($\text{kPa}^{-1}\,\text{min}^{-1}$)	$10^3\,k_{p3}$ ($\text{kPa}^{-1}\,\text{min}^{-1}$)
0	13,33	0,0000	0,0000	0,0000			
10	10,13	0,2745	0,0237	0,0041	2,7452	2,3698	0,2059
20	7,69	0,5501	0,0550	0,0113	2,7505	2,7510	0,2821
30	5,84	0,8259	0,0963	0,0237	2,7529	3,2104	0,3954
40	4,44	1,1001	0,1504	0,0452	2,7503	3,7594	0,5647
50	3,37	1,3751	0,2217	0,0824	2,7502	4,4343	0,8242
60	2,57	1,6461	0,3141	0,1458	2,7435	5,2348	1,2148
70	1,94	1,9256	0,4396	0,2592	2,7509	6,2794	1,8512
80	1,48	2,2002	0,6022	0,4530	2,7503	7,5273	2,8311

Řád reakce a rychlostní konstantu stanovíme (a) početně, (b) graficky.

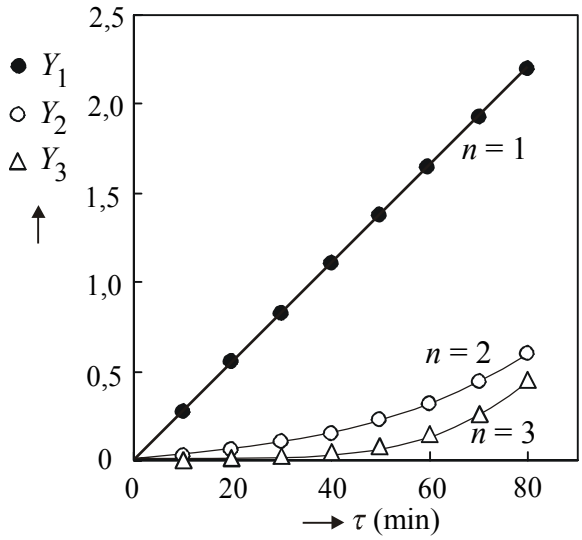
a) Poslední tři sloupce předcházející tabulky uvádějí hodnoty rychlostních konstant k_{p1}, k_{p2} a k_{p3}, vypočtených pro jednotlivé časy z rovnic (2), (3) a (4). Je vidět, že experimentální data vyhovují předpokladu, že reakce je prvého řádu, neboť hodnoty k_{p1} jsou prakticky konstantní, zatímco hodnoty k_{p2} a k_{p3} s časem stoupají. Lze tedy usoudit, že rozklad fosfanu je reakce prvého řádu s průměrnou hodnotou rychlostní konstanty

$$k_{p1} = \underline{0{,}0275\ \text{min}^{-1}}.$$

b) Pro jednotlivé řády sestrojíme graf Y proti τ (viz obr. 9.1). Pro správný řád reakce dostaneme přímku, která prochází počátkem. V tomto případě je to závislost Y_1 na τ, popsaná rovnicí

$$Y_1 = 0{,}0275 \cdot \tau,$$

z níž porovnáním s rovnicí (2) plyne pro rychlostní konstantu hodnota $k_{p1} = \underline{0{,}0275\ \text{min}^{-1}}$.



Obr. 9.1
Stanovení řádu reakce integrální metodou

9.5 Stanovení řádu reakce metodou poločasů

Reakce $2\ NO(g) + 2\ H_2(g) = N_2(g) + 2\ H_2O(g)$
byla studována s ekvimolární směsí oxidu dusnatého a vodíku při různých počátečních tlacích směsi. Byla naměřena tato závislost poločasu reakce na počátečním tlaku:

p_0 (kPa)	50	45,4	38,4	33,2	32,4	26,9
$\tau_{1/2}$ (min)	95	102	140	180	176	224

Vypočítejte celkový řád reakce a rychlostní konstantu (udejte rozměr!)

Ř e š e n í : Výchozí směs je ekvimolární; počáteční tlaky obou složek jsou tedy stejné, $(p_{NO})_0 = (p_{H2})_0$ (označíme p_{A0}) a totéž platí pro okamžité tlaky $p_{NO} = p_{H2}$ (označíme p_A). Kinetika reakce n-tého řádu (s výjimkou reakce prvního řádu) pro tento případ je popsána diferenciální rovnicí

$$-\frac{dp_A}{d\tau}\left(=-\frac{dp_{NO}}{d\tau}=-\frac{dp_{H2}}{d\tau}\right)=k_p\cdot p_{NO}^{\alpha}\cdot p_{H_2}^{\beta}=k_p\cdot p_A^n\ , \qquad (1)$$

kde $n = \alpha + \beta$ je celkový řád reakce a k_p rychlostní konstanta, pro níž vzhledem ke stechiometrii reakce platí $k_p = k_{p(NO)} = k_{p(H_2)}$. Integrací dostaneme

$$k_p\cdot\tau=\frac{1}{n-1}\left[p_A^{1-n}-p_{A0}^{1-n}\right] \qquad (2)$$

Pro poločas $\tau_{1/2}$, kdy $p_A = 0{,}5\ p_{A0}$, pak z rovnice (2) vyplývá

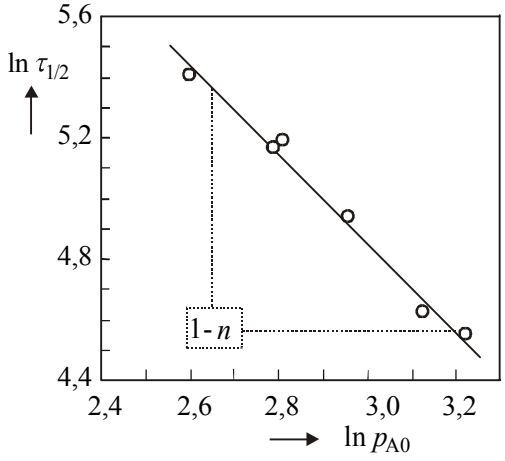
$$\tau_{1/2}\ =\ \frac{2^{n-1}\ -\ 1}{k_p\cdot(n-1)}\cdot p_{A0}^{1-n} \qquad (3)$$

Po zlogaritmování dostaneme přímkovou závislost mezi $\ln\tau_{1/2}$ a $\ln p_{A0}$

$$\ln\tau_{1/2}\ =\ \ln\left[\frac{2^{n-1}\ -\ 1}{k_p\cdot(n-1)}\right]+(1-n)\cdot\ln p_{A0} \qquad (4)$$

Z uvedených experimentálních údajů vypočteme $\ln\tau_{1/2}$ a $\ln p_{A0}$ (pro ekvimolární směs je $p_{A0} = 0{,}5\ p_0$). Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce a grafu na obr. 9.2:

$\tau_{1/2}$ (min)	p_{A0} (kPa)	$\ln\tau_{1/2}$	$\ln p_{A0}$
95	25	4,5539	3,2189
102	22,7	4,6250	3,1224
140	19,2	4,9416	2,9549
180	16,6	5,1930	2,8094
176	16,2	5,1705	2,7850
224	13,45	5,4116	2,5990



Obr. 9.2 *Stanovení řádu reakce metodou poločasů*

Z těchto hodnot vypočteme např. metodou nejmenších čtverců konstanty lineární závislosti

$$\ln\ \tau_{1/2} = 9{,}355 - 1{,}502\cdot\ln p_{A0} \qquad (5)$$

Porovnáním rovnic (4) a (5) dostaneme

$$\ln\left[\frac{2^{n-1}-1}{k_p\cdot(n-1)}\right] = 9{,}355 \qquad \text{a} \qquad 1-n = 1{,}502 \tag{6}$$

Z hodnoty směrnice přímky vypočítáme řád reakce,

$$n = 1-(-1{,}502) = \underline{2{,}5}\ ,$$

a z úseku hodnotu rychlostní konstanty:

$$k_p = \frac{2^{1,5}-1}{e^{9,355}\cdot(2{,}5-1)} = \underline{1{,}055\cdot10^{-4}\ (\text{kPa})^{-1,5}\ \text{min}^{-1}}$$

9.6 Stanovení řádu reakce diferenciální metodou

Rozklad látky A v plynné fázi byl sledován při teplotě 50°C a byla získána závislost okamžité koncentrace látky A na čase:

τ (s)	c_A (mol/dm^3)	τ (s)	c_A (mol/dm^3)	τ (s)	c_A (mol/dm^3)
40	0,037	220	0,028	404	0,023
70	0,035	320	0,025	642	0,019

Počáteční koncentrace látky A byla 0,04 mol/dm^3. Stanovte řád reakce a rychlostní konstantu.

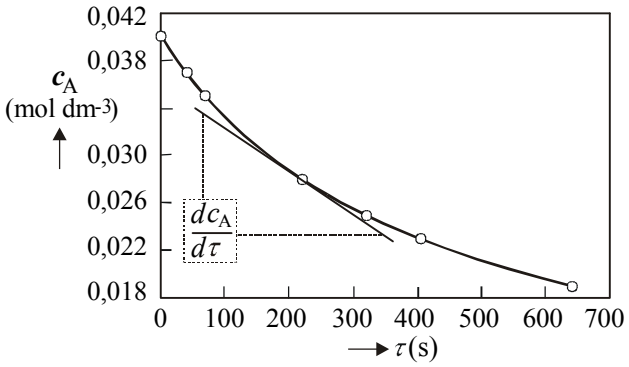
Ř e š e n í : Diferenciální kinetickou rovnici

$$r = -\frac{dc_A}{d\tau} = k_c\cdot c_A^n \tag{1}$$

lze linearizovat zlogaritmováním

$$\ln r = \ln k_c + n\cdot\ln c_A \tag{2}$$

Řád reakce je pak dán směrnicí přímkové závislosti (2), rychlostní konstanta jejím absolutním členem. Hodnoty okamžité rychlosti, ($r = -dc_A/dt$) odečteme pro zvolené hodnoty okamžitých koncentrací jako hodnoty směrnic tečen ke křivce $c_A = f(\tau)$.



Obr. 9.3
Odečítání okamžité reakční rychlosti

Příklad stanovení okamžité rychlosti při koncentraci 0,028 mol dm^{-3}:

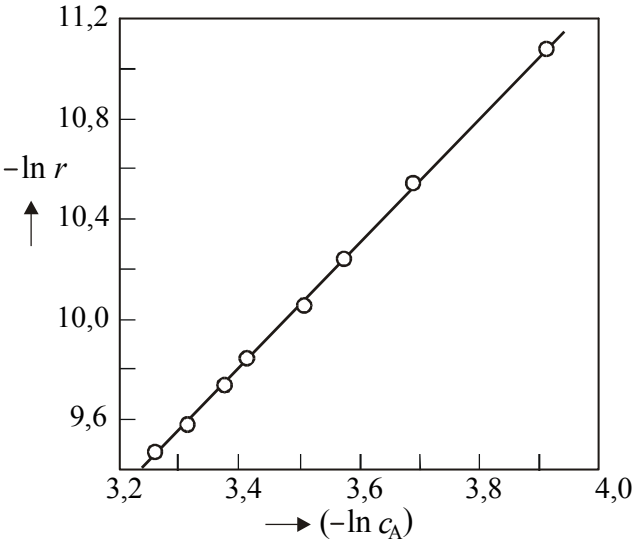
$$\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{0{,}0302-0{,}0257}{157{,}4-284} = -3{,}56\cdot10^{-5}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

Takto získané hodnoty okamžitých reakčních rychlostí jsou uvedeny v následující tabulce:

c_A (mol dm^{-3})	$r = (-\text{d}c_A/\text{d}\tau)$ (mol dm^{-3} s^{-1})	$-\ln c_A$	$-\ln r$
0,0385	$7{,}70.10^{-5}$	3,2571	9,4717
0,0305	$6{,}90.10^{-5}$	3,3104	9,5814
0,0342	$5{,}90.10^{-5}$	3,3755	9,7380
0,0330	$5{,}30.10^{-5}$	3,4113	9,8452
0,0300	$4{,}30.10^{-5}$	3,5066	10,0543
0,0280	$3{,}56.10^{-5}$	3,5756	10,2432

0,0250	$2{,}64.10^{-5}$	3,6889	10,5421
0,0200	$1{,}54.10^{-5}$	3,9120	11,0811

Logaritmy okamžitých rychlostí pak byly vyneseny proti odpovídajícím logaritmům koncentrací (obr. 9.4). Závislost je přímková, popsaná rovnicí



$$\ln r = -1{,}4011 + 2{,}475.\ln c_A,$$

jejíž parametry byly vypočteny z hodnot uvedených v tabulce metodou nejmenších čtverců. Porovnáním této rovnice se vztahem (2) pro řád reakce plyne

$$n = 2{,}4735 \cong 2{,}5.$$

a pro rychlostní konstantu

$$\ln k_{cA} = -1{,}4011$$

$$k_{cA} = 0{,}246\ \mathrm{dm^{4,5}\ mol^{-1,5}\ s^{-1}}$$

Obr. 9.4 *Grafické znázornění rovnice (2)*

9.7 Stanovení dílčího řádu reakce pomocí Ostwaldovy izolační metody

Reakce A + B + D = R byla studována Ostwaldovou izolační metodou. Při stanovení řádu reakce vzhledem k složce A s počátečními koncentracemi látek A, B a D o hodnotách

$$c_{A0} = 0{,}01\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}\ ,\ c_{B0} = 5\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}\ ,\ c_{D0} = 6\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

byla získána tato experimentální data:

τ (s)	119	180	330	400
podíl zreagované složky A (%)	30	42	63	70

Při dalších pokusech bylo zjištěno, že řád reakce vzhledem ke složce B je $\beta = 1{,}5$ a řád reakce vzhledem ke složce D je $\delta = 0{,}5$. Z uvedených údajů vypočítejte:
a) řád reakce vzhledem ke složce A,
b) celkový řád reakce
c) průměrnou hodnotu rychlostní konstanty a její rozměr

Ř e š e n í

a) Při Ostwaldově izolační metodě se pokus uspořádá tak, aby počáteční koncentrace určité zvolené složky (v tomto případě složky A) byla velmi malá ve srovnání s koncentracemi ostatních složek. V průběhu reakce je pak poměrná změna koncentrace této složky mnohem větší než u kterékoli z ostatních složek. V důsledku toho lze alespoň v počátečním stadiu reakce pokládat koncentrace složek B a D za prakticky konstantní a rovné jejich počátečním hodnotám*. Kinetickou rovnici

* Jiný způsob, jak udržovat koncentraci jedné z výchozích látek konstantní, je použít nasycený roztok této látky, který je po celou dobu reakce v rovnováze s nadbytkem téže látky v čistém, nerozpuštěném stavu. K podobné situaci jako při izolační metodě dochází u těch reakcí v roztocích, kdy jednou z výchozích složek je rozpouštědlo. Např. při hydrolýze esterů

$$R_1COOR_2 + H_2O = R_1COOH + R_2OH$$

je koncentrace esteru mnohem nižší než koncentrace vody jako rozpouštědla. Reakce se řídí kinetickou rovnicí,

$$\frac{dy}{d\tau} = k \cdot (c_{A0} - x)^{\alpha} \cdot (c_{B0} - x)^{\beta} \cdot (c_{D0} - x)^{\delta} \qquad (1)$$

je proto možno s dobrou přesností napsat ve tvaru

$$\frac{dy}{d\tau} = k \cdot (c_{A0} - x)^{\alpha} \cdot c_{B0}^{\beta} \cdot c_{D0}^{\delta} = k_{\alpha} \cdot (c_{A0} - x)^{\alpha} \qquad (2)$$

Formálně tedy tuto reakci považujeme za reakci řádu α. Experimentální data nyní porovnáme s rovnicí (2), integrovanou za předpokladu, že je prvního, druhého a třetího řádu vzhledem ke složce A:

první řád $$(k_{\alpha})_1 = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_{A0}}{c_{A0} - x} \qquad (3)$$

druhý řád $$(k_{\alpha})_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{c_{A0} \cdot (c_{A0} - x)} \qquad (4)$$

třetí řád $$(k_{\alpha})_3 = \frac{2}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{(c_{A0} - x)^2} - \frac{1}{c_{A0}^2} \right) \qquad (5)$$

Výsledky výpočtů jsou shrnuty v následující tabulce:

τ (s)	$10^3\ (k_a)_1$ (s^{-1})	$(k_a)_2$ ($dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$)	$(k_a)_3$ ($dm^6\ mol^{-2}\ s^{-1}$)
119	2,997	0,360	174,9
180	3,026	0,402	219,2
330	3,013	0,516	382,0
400	3,010	0,583	505,6

Příklad výpočtu: pro $\tau = 119$ s , $c_{A0} = 0{,}01$ mol dm^{-3} , $x = 0{,}3.0{,}01 = 0{,}003$ mol dm^{-3}

$$(k_{\alpha})_1 = \frac{1}{119} \cdot \ln \frac{0{,}01}{0{,}01 - 0{,}003} = 2{,}997 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$$

$$(k_{\alpha})_2 = \frac{0{,}003}{119 \cdot 0{,}01 \cdot (0{,}01 - 0{,}003)} = 0{,}360\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

$$(k_{\alpha})_3 = \frac{2}{119} \left[\frac{1}{(0{,}01 - 0{,}003)^2} - \frac{1}{0{,}01^2} \right] = 174{,}9\ dm^6\ mol^{-2}\ s^{-1}$$

Stejně postupujeme při výpočtu pro ostatní časové údaje. Z tabulky vyplývá, že $(k_a)_1$ zůstává konstantní, kdežto $(k_a)_2$ a $(k_a)_3$ v průběhu reakce mění svou hodnotu. Uvažovaná reakce je tedy prvního řádu vzhledem ke složce A ($\alpha = 1$).

b) Reakční rychlost uvažované reakce je dána kinetickou rovnicí

$$\frac{dy}{d\tau} = k \cdot (c_{A0} - x) \cdot (c_{B0} - x)^{1,5} \cdot (c_{D0} - x)^{0,5} \qquad (6)$$

Celkový řád reakce je dán součtem exponentů u koncentrací na pravé straně kinetické rovnice:

$$n = \alpha + \beta + \gamma = 1 + 1{,}5 + 0{,}5 = \underline{3}$$

Uvažovaná reakce je celkově třetího řádu.

---

která je vzhledem k esteru prvního řádu, přičemž prakticky konstantní koncentraci vody lze zahrnout do rychlostní konstanty:

$$-\frac{dc_{R_1COOR_2}}{d\tau} = k_2 \cdot c_{R_1COOR_2} \cdot c_{H_2O} = k_1 \cdot c_{R_1COOR_2}$$

c) Z hodnot konstant $(k_a)_1$, (viz tabulka) vypočítáme průměrnou hodnotu $3{,}012.10^{-3}$ s^{-1}. Z rovnice (2) vyplývá, že $k_\alpha = k \cdot c_{A0}^{\beta} \cdot c_{D0}^{\delta}$ Odtud

$$k = \frac{k_\alpha}{c_{A0}^{\beta} \cdot c_{D0}^{\delta}} = \frac{3{,}012 \cdot 10^{-3}}{5^{1{,}5} \cdot 6^{0{,}5}} = \underline{1{,}1 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{dm^6\ mol^{-2}\ s^{-1}}}$$

9.8 Teplotní závislost rychlostní konstanty

Kinetika rozkladu plynného jodovodíku byla studována v teplotním intervalu 556 až 781 K. Bylo zjištěno, že rychlostní konstanty mají tyto hodnoty:

při $T_1 = 556$ K $\quad k_{c1} = 3{,}517.10^{-7}$ $\mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}$
při $T_2 = 781$ K $\quad k_{c2} = 3{,}954.10^{-2}$ $\mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}$

Z těchto údajů vypočítejte aktivační energii rozkladu jodovodíku, předexponenciální faktor Arrheniovy rovnice a hodnotu rychlostní konstanty při teplotě 650 K.

Ř e š e n í : Teplotní koeficient rychlostní konstanty je dán Arrheniovou rovnicí

$$\frac{d \ln k}{d T} = \frac{E^*}{\boldsymbol{R} T^2} \ . \qquad (1)$$

Arrheniova rovnice, integrovaná za předpokladu, že aktivační energie E^* zůstává v daném teplotním intervalu konstantní, může být napsána v různých tvarech:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E^*}{\boldsymbol{R}} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad ; \quad \ln k = -\frac{E^*}{\boldsymbol{R}} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad ; \quad k = A \cdot e^{-E^*/\boldsymbol{R}T} \ . \qquad (2)$$

Aktivační energii vypočteme pomocí dvou zadaných hodnot při teplotách T_1 a T_2

$$E^* = \frac{\boldsymbol{R} \cdot \ln \dfrac{k_{c2}}{k_{c1}}}{\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}} = \frac{8{,}314 \cdot \ln \dfrac{3{,}954 \cdot 10^{-2}}{3{,}517 \cdot 10^{-7}}}{\dfrac{1}{556} - \dfrac{1}{781}} = \underline{186610\ \mathrm{J\ mol^{-1}}} \ .$$

Pro výpočet předexponenciálního faktoru A použijeme jedné ze zadaných dvojic hodnot rychlostní konstanta–teplota:

$$A = k_{c1} \cdot \exp\left(+ \frac{E^*}{\boldsymbol{R}T} \right) = 3{,}517 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{186610}{8{,}314 \cdot 556} \right) = \underline{1{,}1975 \cdot 10^{11}\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}} \ .$$

9.9 Bočné reakce

d-Kamfokarboxylová kyselina odštěpuje za zvýšené teploty oxid uhličitý a přechází na kafr:

$C_{10}H_{15}OCOOH = C_{10}H_{16}O + CO_2$. (1)

V prostředí absolutního ethanolu dochází zároveň také k esterifikaci:

$C_{10}H_{15}OCOOH + C_2H_5OH = C_{10}H_{15}OCOOC_2H_5 + H_2O$. (2)

Rozklad 200 cm^3 roztoku kyseliny v prostředí absolutního ethanolu byl sledován titrací pravidelně odebíraných vzorků (vždy po 20 cm^3 reakční směsi) roztokem $Ba(OH)_2$ o koncentraci 0,05 mol dm^{-3} (spotřeba V cm^3) a absorpcí vznikajícího oxidu uhličitého v roztoku hydroxidu draselného. Výsledky získané při teplotě 98 °C jsou uvedeny v následující tabulce. Za použití těchto údajů určete řád reakcí (1) a (2). Předpokládejte, že zpětné reakce jsou prakticky zanedbatelné.

τ (min)	V (cm^3)	m(CO$_2$) (g)	τ (min)	V (cm^3)	m(CO$_2$) (g)
0	20,00	–	40	8,74	0,2482
10	16,26	0,0841	60	5,88	0,3045
20	13,25	0,1545	80	3,99	0,3556
30	10,68	0,3095			

Řešení:

Vzhledem ke stechiometrii reakce (1) budeme předpokládat, že odštěpování oxidu uhličitého bude pravděpodobně probíhat jako reakce prvního řádu. Esterifikace d-kamfokarboxylové kyseliny podle rovnice (2) sice odpovídá bimolekulárnímu mechanismu, ale protože ethanol je jako rozpouštědlo ve značném přebytku, je možno tuto reakci s dobrou aproximací považovat za pochod pseudomonomolekulární. Vzhledem k těmto skutečnostem je tedy možno považovat rozklad d-kamfokarboxylové kyseliny za dvě bočné reakce prvního řádu. Abychom ověřili správnost této úvahy, musíme vyhodnotit rychlostní konstanty obou pochodů.

Reakce (1) a (2) lze tedy schematicky zapsat jako dvě bočné reakce prvního řádu typu

$$\mathrm{A} = \mathrm{B} + \mathrm{D}\ , \qquad (1') \qquad \text{a} \qquad \mathrm{A} = \mathrm{R} + \mathrm{S}\ . \qquad (2')$$

kde A = $C_{10}H_{15}OCOOH$, B = $C_{10}H_{16}O$, D = CO_2, R = $C_{10}H_{15}OCOOC_2H_5$, S = H_2O. Označíme-li látkové množství d-kamfokarboxylové kyseliny (látky A), které zreaguje v objemové jednotce v čase τ reakcí (1) jako x_1 a látkové množství látky A, které zreaguje v objemové jednotce v čase τ reakcí (2) jako x_2, jsou koncentrace jednotlivých látek v čase τ dány bilancí

$$c_\mathrm{A} = c_{\mathrm{A}0} - x_1 - x_2\ , \quad (3), \qquad c_\mathrm{B} = c_\mathrm{D} = x_1\ , \quad (4) \qquad c_\mathrm{R} = c_\mathrm{S} = x_2\ . \quad (5)$$

Pro rychlosti vzniku produktů platí diferenciální rychlostní rovnice:

$$\frac{dc_\mathrm{B}}{d\tau} = \frac{dc_\mathrm{D}}{d\tau} = \frac{dx_1}{d\tau} = k_1 \cdot (c_{\mathrm{A}0} - x_1 - x_2)\ , \qquad (6)$$

$$\frac{dc_\mathrm{R}}{d\tau} = \frac{dc_\mathrm{S}}{d\tau} = \frac{dx_2}{d\tau} = k_2 \cdot (c_{\mathrm{A}0} - x_1 - x_2)\ , \qquad (7)$$

kde k_1 a k_2 jsou rychlostní konstanty reakcí (1) a (2).

Pro úhrnnou rychlost obou dějů, tj. rychlost ubývání látky A, pak dostaneme

$$-\frac{dc_\mathrm{A}}{d\tau} = \frac{d(x_1 + x_2)}{d\tau} = (k_1 + k_2) \cdot (c_{\mathrm{A}0} - x_1 - x_2) \qquad (8)$$

a po integraci

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_{\mathrm{A}0}}{c_{\mathrm{A}0} - x_1 - x_2}\ . \qquad (9)$$

Z rovnic (6) a (7) vyplývá pro podíl rychlostních konstant vztah

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2}\ . \qquad (10)$$

Z rovnice (10) je zřejmé, že v případě bočných reakcí stejných reakčních řádů zůstává poměr (x_1/x_2) konstantní. Proto rovnice (10) představuje kritérium, které umožňuje určit, zda daná soustava simultánních reakcí probíhá jako děje následné, nebo děje bočné - *toto kritérium je použitelné jen tehdy, jsou-li reakce téhož řádu*! Z rovnic (9) a (10) je možno vypočítat konstanty obou bočných pochodů.

Příklad výpočtu:

počáteční koncentrace kyseliny je $c_{\mathrm{A}0} = \dfrac{20 \cdot 0{,}05 \cdot 2}{20} = 0{,}1$ mol dm^{-3} ,

koncentrace kyseliny v čase $\tau = 10$ min $c_\mathrm{A} = c_{\mathrm{A}0} - x_1 - x_2 = \dfrac{16{,}26 \cdot 0{,}05 \cdot 2}{20} = 0{,}0813$ mol dm^{-3}.

Podle rovnice (9) platí $$k_1 + k_2 = \frac{1}{10} \cdot \ln \frac{0{,}1}{0{,}0813} = 2{,}07 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \,. \qquad (11)$$

Hmotnost oxidu uhličitého vzniklého v čase $\tau = 10$ min z 200 cm^3 roztoku kyseliny je 0,0841 g, tj. látkové množství

$$n_{CO_2} = \frac{0{,}0841}{44{,}01} = 1{,}91 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Toto množství oxidu uhličitého odpovídá úbytku koncentrace d-kamfokarboxylové kyseliny v objemu 200 cm^3 reakcí (1), tedy x_1:

$$x_1 = \frac{n_{CO_2}}{V} = \frac{1{,}91 \cdot 10^{-3}}{200 \cdot 10^{-3}} = 9{,}55 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \,.$$

Množství kyseliny, které bylo ve stejné době esterifikováno reakcí (2), x_2, vypočteme z bilanční rovnice (3)

$$x_2 = c_{A0} - x_1 - c_A = 0{,}1 - 0{,}00955 - 0{,}0813 = 0{,}00915 \text{ mol dm}^{-3} \,.$$

Pro poměr rychlostních konstant obou pochodů tedy platí

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{9{,}55 \cdot 10^{-3}}{9{,}15 \cdot 10^{-3}} = 1{,}044 \,. \qquad (12)$$

Simultánním řešením rovnic (11) a (12) dostaneme hodnoty obou rychlostních konstant:

$$k_1 = 0{,}0106 \text{ min}^{-1} \quad \text{a} \quad k_2 = 0{,}0101 \text{ min}^{-1} \,.$$

Stejným způsobem byly získány pro další hodnoty času výsledky, které jsou shrnuty v následující tabulce:

τ (min)	$k_1 + k_2$ (min^{-1})	k_1 / k_2	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})
10	0,0207	1,044	0,0106	0,0101
20	0,0206	1,081	0,0107	0,0099
30	0,0209	1,049	0,0107	0,0102
40	0,0207	1,010	0,0104	0,0103
60	0,0204	0,961	0,0100	0,0104
80	0,0202	1,020	0,0102	0,0100

Z tabelovaných údajů vyplývá, že reakce (1) a (2) probíhají skutečně podle předpokladu jako jednosměrné reakce prvního řádu. Průměrná hodnota rychlostní konstanty odštěpování oxidu uhličitého reakcí (1) je $k_1 = 0{,}0104$ min^{-1} a průměrná hodnota rychlostní konstanty esterifikace je $k_2 = 0{,}0102$ min^{-1}.

9.10 Vratné reakce

Byla studována rychlost esterifikace 56,6%ního vodného roztoku ethanolu mravenčí kyselinou, probíhající v prostředí HCl o koncentraci 0,026 mol dm^{-3}. Při teplotě 24,8 °C byla stanovena hodnota rychlostní konstanty přímé reakce, $k_1 = 1{,}85.10^{-3}$ min^{-1}, a pro pochod opačný při téže teplotě $k_2 = 1{,}76.10^{-3}$ min^{-1}. Jestliže se esterifikuje ethanol s uvedenou koncentrací při teplotě 24,8 °C mravenčí kyselinou s počáteční koncentrací 0,07 mol dm^{-3} (v uvedeném prostředí kyseliny chlorovodíkové) stanovte:

a) rovnovážnou konstantu uvedeného děje,
b) podíl kyseliny mravenčí, který bude v rovnováze přeměněn na mravenčan ethylnatý,
c) dobu potřebnou k tomu, aby bylo dosaženo 90% rovnovážné přeměny.

Ř e š e n í : Esterifikace ethanolu mravenčí kyselinou probíhá podle rovnice

$$C_2H_5OH + HCOOH \rightleftarrows HCOOC_2H_5 + H_2O\ . \qquad (1)$$

V daném případě probíhá reakce (1) v nadbytku 56,5%ního ethanolu. Množství ethanolu a vody je proti množství mravenčí kyseliny tak velké, že relativní změny jejich koncentrací v průběhu reakce jsou téměř zanedbatelné. Můžeme tedy oba dílčí pochody, tj. esterifikaci i zmýdelnění, považovat za pseudomonomolekulární děje. Rychlost reakce (1) je pak dána vztahem

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 \cdot (c_{A0} - x) - k_2 \cdot x\ , \qquad (2)$$

kde x je látkové množství mravenčí kyseliny, které zreagovalo v objemové jednotce za dobu τ, a zároveň látkové množství esteru, které za stejnou dobu vzniklo v jednotce objemu, c_{A0} je počáteční koncentrace mravenčí kyseliny (= 0,07 mol dm^{-3}) a k_1 a k_2 jsou rychlostní konstanty obou pseudomonomolekulárních dějů. Z hlediska termodynamiky jsou všechny reakce obousměrné a teoreticky bychom k popisu jejich kinetiky měli vždy použít rovnice typu (2). Prakticky však musíme z rovnovážného popisu vycházet pouze tehdy, jestliže jsou rychlostní konstanty obou reakcí řádově blízké nebo reakce probíhá v blízkosti rovnovážného stavu. V ostatních případech zpětnou reakci zpravidla zanedbáváme.

a) Když reakce (1) dosáhne rovnováhy ($x = x_{rov}$), platí, že celková rychlost reakce je nulová,

$$\left(\frac{dx}{d\tau}\right)_{rov} = k_1 \cdot (c_{A0} - x_{rov}) - k_2 \cdot x_{rov} = 0 \qquad (3)$$

a odtud vyplývá

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_{rov}}{c_{A0} - x_{rov}} = K_c \qquad (4)$$

kde x_{rov} je rovnovážná přeměna mravenčí kyseliny v mol dm^{-3}, $(dx/d\tau)_{rov}$ je rychlost reakce v rovnováze. Poměr rychlostních konstant protisměrných pochodů představuje při zvoleném standardním stavu c^o = 1 mol dm^{-3} rovnovážnou konstantu uvažované reakce

$$.K_c = 1{,}85 \cdot 10^{-3}/1{,}76 \cdot 10^{-3} = \underline{1{,}051}$$

b) Dosadíme-li nyní do rovnice (4) hodnotu počáteční koncentrace c_{A0} = 0,07 mol dm^{-3}, získáme hodnotu rovnovážné přeměny x_{rov} = 0,0359 mol dm^{-3}. Podíl mravenčí kyseliny, který je v rovnováze přeměněn na mravenčan ethylnatý pak je

$$100 \cdot 0.0359/0{,}07 = \underline{51{,}3\ \%}$$

c) Ze vztahu (4) vyjádříme k_2 pomocí k_1 a dosadíme do rovnice (2):

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 \cdot (c_{A0} - x) - \frac{k_1}{K_c} \cdot x = k_1 \cdot \left(c_{A0} - x \cdot \frac{K_c + 1}{K_c}\right)\ . \qquad (5)$$

Integrací rovnice (5) získáme pro čas τ, potřebný k tomu, aby z původního množství kyseliny mravenčí c_{A0} (mol dm^{-3}) zreagovalo x (mol dm^{-3}), vztah

$$\tau = \frac{K_c}{k_1 \cdot (K_c + 1)} \ln \frac{K_c \cdot c_{A0}}{K_c \cdot c_{A0} - x \cdot (K_c + 1)}\ . \qquad (6)$$

Má být dosaženo 90% rovnovážné přeměny, tj. $x = 0{,}9 \cdot x_{rov} = 0{,}9 \cdot 0{,}0359$ mol dm^{-3}. Čas k tomu potřebný vypočteme z rovnice (6):

$$\tau = \frac{1{,}051}{1{,}85 \cdot 10^{-3} \cdot 2{,}051} \ln \frac{1{,}051 \cdot 0{,}07}{1{,}051 \cdot 0{,}07 - 0{,}9 \cdot 0{,}03587 \cdot 2{,}051} = 637{,}8\ \text{min} = \underline{10{,}63\ \text{h}}$$

9.11 Následné reakce

Látka A se rozkládá podle schématu

$$A \rightarrow B \quad (1) \quad , \quad B \rightarrow R \quad (2)$$

Rychlostní konstanty těchto následných dějů mají hodnoty $k_1 = 3.10^{-3}$ s^{-1} a $k_2 = 1{,}5.10^{-3}$ s^{-1}. Předpokládejte, že na počátku byla v systému čistá složka A.

a) Vypočítejte složení reakční směsi v mol.% po 15 minutách od počátku reakce.
b) Zjistěte, zda koncentrace meziproduktu B v tomto okamžiku stoupá nebo klesá.
c) Vypočítejte maximální koncentraci meziproduktu B a čas, v němž je této maximální koncentrace dosaženo.

Ř e š e n í :

a) Pro změnu koncentrace látky A s časem platí

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 \cdot c_A \,, \quad \text{po integraci} \quad c_A = c_{A0} \cdot \exp(-k_1 \cdot \tau) \tag{3}$$

kde c_{Ao} a c_A jsou koncentrace látky A v čase $\tau = 0$ a v čase τ. Pro změnu koncentrace látky B s časem platí

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_B \tag{4}$$

Integrací (metodou variace konstant – viz skripta nebo Breviář) získáme vztah pro časovou závislost koncentrace meziproduktu B

$$c_B = \frac{k_1 \cdot c_{A0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}) \tag{5}$$

Z látkové bilance $\Sigma c = c_A + c_B + c_R = c_{A0}$ (6)

vyplývá vztah pro časovou závislost koncentrace látky R

$$c_R = c_{A0} \cdot \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1\tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2\tau}\right) \tag{7}$$

Do vztahů (3), (5) a (7) dosadíme

$$k_1 = 3.10^{-3} \text{ s}^{-1}, \quad k_2 = 1{,}5.10^{-3} \text{ s}^{-1}, \quad \tau = 15.60 = 900 \text{ s}$$

a pro okamžité koncentrace jednotlivých látek v čase $\tau = 15$ min dostaneme

$$c_A = 0{,}0672\, c_{A0} \,, \quad c_B = 0{,}3841\, c_{A0} \,, \quad c_R = 0{,}5487\, c_{A0}$$

Vzhledem k látkové bilanci (6) je složení směsi v molárních procentech

6,72 mol.% A, 38,41 mol.% B a 54,87 mol.% R.

b) Ze znaménka derivace $dc_B/d\tau$, která představuje směrnici křivky $c_B = c_B(\tau)$ zjistíme, zda koncentrace meziproduktu s časem roste nebo klesá:

$$\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot c_{A0}}{k_2 - k_1}(-k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} + k_2 \cdot e^{-k_2 \cdot \tau}) =$$

$$= \frac{3 \cdot 10^{-3} \cdot c_{A0}}{3 \cdot 10^{-3} - 1{,}5 \cdot 10^{-3}} \left(-3 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-3 \cdot 10^{-3} \cdot 15 \cdot 60} - 1{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-1{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 15 \cdot 60}\right) =$$

$$= -3{,}745 \cdot 10^{-3} \cdot c_{A0}$$

Směrnice křivky $c_B = c_B(\tau)$ je záporná, koncentrace meziproduktu s časem již klesá.

c) Souřadnice maxima časové závislosti koncentrace c_B plynou z podmínky $dc_B/d\tau = 0$.

$$\tau_{\max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{3\cdot10^{-3} - 1{,}5\cdot10^{-3}} \ln \frac{3\cdot10^{-3}}{1{,}5\cdot10^{-3}} = 462\ \text{s} = \underline{7{,}7\ \text{min}}$$

a

$$c_{\text{Bmax}} = c_{\text{Ao}} \cdot \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\left(\frac{k_2}{k_2 - k_1}\right)} = c_{\text{Ao}} \cdot \left(\frac{3\cdot10^{-3}}{1{,}5.\cdot10^{-3}}\right)^{[1{,}5\cdot10^{-3}/(1{,}5\cdot10^{-3} - 3\cdot10^{-3})]} = \underline{0{,}5\ c_{\text{Ao}}}$$

14

9.12 Kinetika složité řetězové reakce

Experimentální studium reakce

$$H_2(g) + Br_2(g) = 2\,HBr(g) \qquad (1)$$

ukázalo, že reakční rychlost se řídí touto poměrně složitou rovnicí*

$$\frac{d[HBr]}{d\tau} = \frac{k_a \cdot [H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}}{k_b + [HBr]/[Br_2]} \qquad (2)$$

kde k_a a k_b jsou konstanty. Z rozboru této rychlostní rovnice vyplývá, že reakce je brzděna vlastním produktem, HBr. V počátečním stadiu po smíšení výchozích látek platí $[HBr]/[Br_2] \ll k_b$, takže se kinetická rovnice zjednoduší na tvar

$$\frac{d\,[HBr]}{d\,\tau} = k' \cdot [H_2] \cdot [Br_2]^{1/2} \qquad (3)$$

který odpovídá řádu reakce 1,5. Byl vysloven předpoklad, že reakce (1) probíhá řetězovým mechanismem, který se skládá z těchto následných kroků:

iniciace	$Br_2 \rightarrow 2\,Br$	(4)
propagace řetězce	$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$	(5)
	$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$	(6)
inhibice řetězce	$H + HBr \rightarrow H_2 + Br$	(7)
terminace řetězce	$2\,Br \rightarrow Br_2$	(8)

Reakce je iniciována atomy bromu, jež vznikají tepelnou disociací (4). Propagační kroky (5) a (6) produkují dvě molekuly HBr a zároveň regenerují atom bromu, který je schopen vstoupit znovu do reakce (5) a způsobit cyklické opakování obou propagačních kroků. Zavedení kroku (7) je zdůvodněno experimentální skutečností, že bromovodík působí na reakci inhibičně. Na základě uvedených faktů sestavte diferenciální rovnici pro rychlost tvorby bromovodíku v závislosti na koncentracích reagujících látek a výsledek konfrontujte s rovnicí (2).

Ř e š e n í

Při odvození kinetické rovnice z navrženého řetězového mechanismu se na reaktivní volné atomy, které musí být přítomny vždy jen ve velmi nízké koncentraci, aplikuje podmínka stacionárního stavu (tj. rychlost vzniku je rovna rychlosti zániku, akumulace je tedy nulová), tzv. Bodensteinův princip. Předpokládáme, že platí**

$$\frac{d\,[Br]}{d\,\tau} = 0 = 2\,r_4 - r_5 + r_6 + r_7 - 2\,r_8 \qquad (9)$$

---

* Výrazy v hranatých závorkách zde budou pro přehlednost používány k označení koncentrací.

** Rychlost r_8 je z praktických důvodů vyjádřena jako rychlost přibývání produktu Br_2, tedy $d[Br_2]/d\tau = k_8[Br]^2$. Proto je rychlost ubývání bromových atomů při terminaci určena výrazem $2r_8$.

$$\frac{d\,[\mathrm{H}]}{d\,\tau} = 0 = r_5 - r_6 - r_7 \qquad (10)$$

Rychlosti jednotlivých kroků jsou dány vztahy

$r_4 = k_4\,[\mathrm{Br_2}]$ (11) $r_7 = k_7\,[\mathrm{H}]\,[\mathrm{HBr}]$ (14)

$r_5 = k_5\,[\mathrm{Br}]\,[\mathrm{H_2}]$ (12) $r_8 = k_8\,[\mathrm{Br}]^2$ (15)

$r_6 = k_6\,[\mathrm{H}]\,[\mathrm{Br_2}]$ (13)

Po dosazení vztahů (11) až (15) do rovnic (9) a (10) dostaneme dvě rovnice o dvou neznámých, [H] a [Br]:

$$2k_4 \cdot [\mathrm{Br_2}] - k_5 \cdot [\mathrm{Br}] \cdot [\mathrm{H_2}] + k_6 \cdot [\mathrm{H}] \cdot [\mathrm{Br_2}] + k_7 \cdot [\mathrm{H}] \cdot [\mathrm{HBr}] - k_8 \cdot [\mathrm{Br}]^2 = 0 \qquad (16)$$

$$k_5 \cdot [\mathrm{Br}] \cdot [\mathrm{H_2}] - k_6 \cdot [\mathrm{H}] \cdot [\mathrm{Br_2}] - k_7 \cdot [\mathrm{H}] \cdot [\mathrm{HBr}] = 0 \qquad (17)$$

jejichž řešením dostaneme vztahy

$$[\mathrm{Br}] = (k_4 / k_8)^{1/2} [\mathrm{Br_2}]^{1/2} \qquad (18)$$

$$[\mathrm{H}] = \frac{k_5 \cdot (k_4 / k_8)^{1/2} \cdot [\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{1/2}}{k_6 \cdot [\mathrm{Br_2}] + k_7 \cdot [\mathrm{HBr}]} \qquad (19)$$

Podíl rychlostních konstant k_4/k_8 má význam rovnovážné konstanty pro disociaci

$$\mathrm{Br_2(g)} = 2\ \mathrm{Br(g)} \qquad (20)$$

Pro rychlost tvorby bromovodíku z uvedeného schématu vyplývá

$$\frac{d[\mathrm{HBr}]}{d\tau} = r_5 + r_6 - r_7 = k_5 \cdot [\mathrm{Br}] \cdot [\mathrm{H_2}] + k_6 \cdot [\mathrm{H}] \cdot [\mathrm{Br_2}] - k_7 \cdot [\mathrm{H}] \cdot [\mathrm{HBr}] \qquad (21)$$

Po dosazení vztahů (18) a (19) za [H] a [Br] do rovnice (21) získáme výraz pro rychlost tvorby bromovodíku za uvedených podmínek

$$\frac{d[\mathrm{HBr}]}{d\tau} = \frac{2k_5 \cdot k_6 \cdot k_4^{1/2}}{k_7 \cdot k_8^{1/2}} \cdot \frac{[\mathrm{H_2}] \cdot [\mathrm{Br_2}]^{1/2}}{k_6 / k_7 + [\mathrm{HBr}]/[\mathrm{Br_2}]} \qquad (22)$$

Tento vztah přesně odpovídá empirické kinetické rovnici (2), a navíc je možno ještě vyjádřit empirické konstanty k_a a k_b pomocí rychlostních konstant jednotlivých kroků řetězového mechanismu reakce

$$k_a = \frac{2k_5 \cdot k_6 \cdot k_4^{1/2}}{k_7 \cdot k_8^{1/2}} \quad \text{a} \quad k_b = \left(\frac{k_6}{k_7}\right)$$

9.13 Kvantový výtěžek fotoreakce

Fotochemický rozklad vodného roztoku monochloroctové kyseliny probíhá podle úhrnné rovnice

$$\mathrm{CH_2ClCOOH + H_2O + } h\nu = \mathrm{CH_2OHCOOH + HCl} \qquad (1)$$

Průběh reakce byl sledován potenciometrickou titrací vznikajícího chloridového iontu a množství absorbované světelné energie bylo měřeno fotoelektrickými články. Při jednom z pokusů byla za 1335 minut ozařování světlem o vlnové délce 253,7 nm absorbována vzorkem o objemu 8,23 $\mathrm{cm^3}$ a koncentraci monochloroctové kyseliny 0,5 mol $\mathrm{dm^{-3}}$ energie 6,113 J. Za tuto dobu vzniklo ve vzorku celkem $4{,}55.10^{-6}$ mol chloridových iontů. Protože kromě fotochemického rozkladu dochází ještě k termické (tj. nefotochemické) reakci, probíhající rovněž podle rovnice (1), byl proveden paralelní pokus za tmy se stejným množstvím vzorku stejné koncentrace a bylo zjištěno, že vlivem chemické reakce se za

těchto podmínek vytvořilo za 1335 minut $4{,}67.10^{-7}$ mol chloridových iontů. Z těchto údajů určete kvantový výtěžek fotochemické reakce (1).

Ř e š e n í : Kvantový výtěžek fotoreakce ϕ je definován jako poměr počtu rozložených molekul k počtu absorbovaných světelných kvant. Pro výpočet veličiny ϕ potřebujeme znát počet molekul monochloroctové kyseliny rozložených vlivem ozařování světlem a počet absorbovaných světelných kvant, obojí vztaženo na stejnou dobu. Množství monochloroctové kyseliny zreagované vlivem světla bylo určeno - s ohledem na stechiometrii reakce (1) - odečtením látkového množství chloridových iontů vzniklých při paralelním pokusu za tmy od celkového množství iontů Cl^- vzniklého při ozařování:

$$n_{Cl^-} = 4{,}55 \cdot 10^{-6} - 4{,}67 \cdot 10^{-7} = 4{,}083 \cdot 10^{-6} \text{ mol},$$

což odpovídá $4{,}083.10^{-6}.6{,}022.10^{23} = 2{,}459.10^{18}$ molekul monochloroctové kyseliny.

Počet absorbovaných světelných kvant určíme jako podíl absorbované světelné energie ($E = 6{,}113$ J) a hodnoty světelného kvanta příslušejícího dané vlnové délce λ. Podle Planckova vztahu pro energii fotonu světla zadané vlnové délky platí

$$\varepsilon = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34} \cdot 2{,}998 \cdot 10^{8}}{253{,}7 \cdot 10^{-9}} = 7{,}83 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

takže počet absorbovaných světelných kvant je

$$\frac{E}{\varepsilon} = \frac{6{,}113}{7{,}83 \cdot 10^{-19}} = 7{,}807 \cdot 10^{18}$$

Pro kvantový výtěžek fotoreakce potom platí

$$\phi = \frac{2{,}459 \cdot 10^{18}}{7{,}807 \cdot 10^{18}} = \underline{0{,}315}$$

9.14 Řetězové reakce vyvolané zářením

Je-li směs vodíku a chloru vystavena účinkům záření v oblasti spojitého spektra molekulárního chloru (při $\lambda < 480$ nm), dochází k mimořádně rychlé reakci za vzniku chlorovodíku. Vysokou hodnotu kvantového výtěžku (10^4 až 10^6) je možno vysvětlit tím, že při tomto pochodu jde o řetězovou reakci, jejímž prvním krokem je disociace chloru

$$\tfrac{1}{2}\ Cl_2 + h\,\nu \rightarrow Cl \qquad (1)$$

Po ní následují další kroky

$$Cl + H_2 = HCl + H \qquad (2)$$

$$H + Cl_2 = HCl + Cl \qquad (3)$$

$$Cl = \tfrac{1}{2}\ Cl_2 \qquad (4)$$

Rychlost prvního děje je dána součinem kvantového výtěžku prvního kroku ϕ_1 a rychlosti absorpce světla I_{abs}, (tj. počtu molů světelných kvant absorbovaných za jednotku času v 1 dm^3 plynné směsi). Reakce (4), která představuje ukončení řetězce, probíhá zjevně na stěnách nádoby. Jsou-li rychlostní konstanty dějů (2) až (4) k_2, k_3 a k_4, odvoďte vztah pro rychlost tvorby chlorovodíku a vztah pro kvantový výtěžek této fotolýzy.

Ř e š e n í: Rychlost tvorby chlorovodíku je dána součtem rychlostí reakcí (2) a (3)

$$\frac{d\,[HCl]}{d\,\tau} = k_2 \cdot [Cl] \cdot [H_2] + k_3 \cdot [H] \cdot [Cl_2] \qquad (5)$$

Koncentrace atomárního chloru a vodíku stanovíme z podmínek stacionárního stavu (Bodensteinův princip):

$$\frac{d\,[\mathrm{Cl}]}{d\,\tau} = 0 = r_1 - r_2 + r_3 - r_4 \tag{6}$$

$$\frac{d\,[\mathrm{H}]}{d\,\tau} = 0 = r_2 - r_3 \tag{7}$$

Z rovnic (6) a (7) vyplývá $r_2 = r_3$ a $r_1 = r_4$ (8) a (9)

Po dosazení za jednotlivé reakční rychlosti

$$k_2 \cdot [\mathrm{Cl}] \cdot [\mathrm{H_2}] = k_3 \cdot [\mathrm{H}] \cdot [\mathrm{Cl_2}] \tag{10}$$

$$\phi_1 \cdot I_{abs} = k_4 \cdot [\mathrm{Cl}] \tag{11}$$

Z rovnic (10) a (11) vyplývají pro koncentrace atomárního chloru a atomárního vodíku vztahy

$$[\mathrm{Cl}] = \frac{\phi_1 \cdot I_{abs}}{k_4} \tag{12}$$

$$[\mathrm{H}] = \frac{k_2 \cdot \phi_1 \cdot I_{abs} \cdot [\mathrm{H_2}]}{k_3 \cdot k_4 \cdot [\mathrm{Cl_2}]} \tag{13}$$

které dosadíme do rychlostní rovnice (5) a získáme vztah pro *úhrnnou rychlost tvorby chlorovodíku* v uvažovaném systému

$$\frac{d[\mathrm{HCl}]}{d\tau} = k_2 \cdot \frac{\phi_1 \cdot I_{abs}}{k_4} \cdot [\mathrm{H_2}] + k_3 \cdot \frac{k_2 \cdot \phi_1 \cdot I_{abs} \cdot [\mathrm{H_2}]}{k_3 \cdot k_4 \cdot [\mathrm{Cl_2}]} \cdot [\mathrm{Cl_2}] = \frac{2k_2 \cdot \phi_1 \cdot I_{abs}}{k_4} \cdot [\mathrm{H_2}]$$

Celkový kvantový výtěžek je poměr mezi rychlostí tvorby chlorovodíku a rychlostí absorpce světla

$$\phi = \frac{d[\mathrm{HCl}]/d\tau}{I_{abs}} = \frac{2k_2 \cdot \phi_1 \cdot I_{abs}}{I_{abs}} \cdot [\mathrm{H_2}] = 2k_2 \cdot \phi_1 \cdot [\mathrm{H_2}]$$

9.15 Řešení průtočného izotermického ideálně míchaného reaktoru

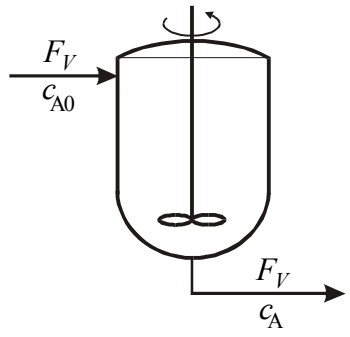
V průtočném ideálně míchaném reaktoru probíhá reakce $\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{P}$, která se při uvažované teplotě řídí rychlostní rovnicí

$$r_\mathrm{A} = -\frac{dc_\mathrm{A}}{d\tau} = 3{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot c_\mathrm{A}^{1{,}5} \quad (\mathrm{mol\,dm^{-3}\,s^{-1}}) \tag{1}$$

Vypočítejte objem reaktoru, v němž bude při nástřiku 20 $\mathrm{dm^3\ h^{-1}}$ směsi o počáteční koncentraci $c_{\mathrm{A}0} = 2\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$ dosaženo stupně přeměny $x = 0{,}8$.

Ř e š e n í

U tohoto typu reaktoru (obr. 9.5) předpokládáme, že v celém jeho objemu je stejná koncentrace, která je totožná s koncentrací na výstupu z reaktoru. Nástřik do reaktoru je okamžitě rozmíchán v celém objemu. Ve všech místech reaktoru probíhá reakce stejnou rychlostí, která odpovídá výstupní koncentraci.



Obr. 9.5 *Schematické znázornění průtočného dokonale míchaného reaktoru*

Látková bilance izotermického reaktoru, v němž probíhá reakce

$$A \rightarrow P$$

rychlostí

$$r_A = k_c \cdot c_A{}^n \,, \qquad (2)$$

zahrnuje v ustáleném stavu tři členy:

vstup $F_V \,.\, c_{A0}$

výstup $F_V \,.\, c_A$

zdroj $-V \cdot r_A$ - zdrojový člen je záporný, neboť látka A reakcí zaniká rychlostí

$$r_A = -\frac{1}{V}\frac{d\, n_A}{d\tau} \qquad (3)$$

V značí objem reaktoru, F_V objem směsi nastřikované do reaktoru za jednotku času, c_{A0} koncentrace výchozí látky A v nástřiku do reaktoru a c_A je výstupní koncentrace A.
Celkovou bilanci lze zapsat ve tvaru

$$F_V \cdot c_{A0} - F_V \cdot c_A - V \cdot r_A = 0 \;, \qquad (4)$$

odkud po úpravě dostaneme

$$\frac{V}{F_V} = \frac{c_{A0} - c_A}{r_A} = \frac{c_{A0} - c_A}{k_c \cdot c_A^n} \;. \qquad (5)$$

Pro řád reakce $n = 1{,}5$, $k_c = 3{,}5.10^{-4}$ (mol dm^{-3})$^{-0,5}$ s^{-1}, $c_{A0} = 2$ mol dm^{-3}, $c_A = 2\,(1 - 0{,}8) = 0{,}4$ mol dm^{-3} a $F_V = 20/3600 = 5{,}55.10^{-3}$ dm^3 s^{-1}, získáme hledaný objem reaktoru

$$V = F_V \cdot \frac{c_{Ao} - c_A}{k_c \cdot c_A^{1,5}} = 5{,}55 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{2 - 0{,}4}{3{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}4^{1,5}} = \underline{100{,}39 \text{ dm}^3} \qquad (6)$$

Pozn.: Rovnice (5) byla odvozena za předpokladu, že objem soustavy se reakcí nemění; pokud by tomu tak nebylo, měnil by se také objemový nástřik F_V. Uvedená rovnice platí tedy p o u z e pro reakce, kde nedochází ke změně počtu molů v plynné fázi, popř. pro kapalné průtočné systémy, kde jsou změny objemu při chemických reakcích zanedbatelně malé. V ostatních případech je třeba vztahovat bilanci na jednotku hmotnosti nástřiku a bilanční rovnice má pak tvar

$$F \cdot n_{A0} - F \cdot n_A - V \cdot r_A = 0 \qquad (7)$$

F zde značí hmotnost směsi nastřikované do reaktoru za jednotku času (např. kg h^{-1}), n_{Ao} a n_A jsou látková množství složky A v jednotce hmotnosti nástřiku na vstupu a na výstupu z reaktoru, r_A je reakční rychlost daná rychlostní rovnicí

$$r_A = -\frac{1}{V}\frac{dn_A}{d\tau} = k_p \cdot p_A^n \;, \quad \text{kde} \quad k_p = \frac{k_c}{(\boldsymbol{R}T)^n} \qquad (8)$$

a pak

$$\frac{V}{F} = \frac{n_{A0} - n_A}{k_p \cdot p_A^n} \quad \text{kde} \quad p_A = \frac{n_A}{\Sigma n} \cdot p \quad \text{a} \quad n_A = n_{A0}\,(1 - \alpha) \qquad (9)$$

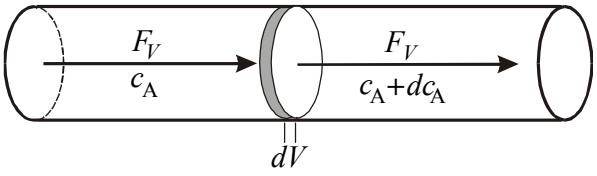
9.16 Řešení průtočného izotermického reaktoru s pístovým tokem

Vypočítejte potřebný objem trubkového reaktoru s pístovým tokem, v němž probíhá reakce **A → P**, popsaná v předchozím příkladu, aby v něm při stejném nástřiku a počáteční koncentraci bylo dosaženo stejného stupně přeměny.

Ř e š e n í

U průtočného reaktoru s pístovým tokem předpokládáme, že všechny částice mají totožnou dobu zdržení. V ustáleném stavu se koncentrační profil v reaktoru nemění s časem a koncentrace je funkcí pouze délkové souřadnice reaktoru. V izotermním případě stačí pro popis reaktoru pouze látková bilance.

Pro elementární úsek reaktoru (obr. 9.6) lze jednotlivé členy bilanční rovnice zapsat ve tvaru



Obr. 9.6 *Objemový element průtočného trubkového reaktoru s pístovým tokem*

vstup: $F_V \cdot c_A$
výstup: $F_V \cdot (c_A + dc_A)$
zdroj: $-dV \cdot r_A$

V ustáleném stavu není třeba uvažovat akumulační člen. F_V je zde nástřik tekutiny do reaktoru (v jednotkách objemu za čas), V objem reaktoru, c_A koncentrace složky A v daném místě reaktoru. Pro bilanci elementárního objemu tedy platí:

$$F_V \cdot c_A - F_V \cdot (c_A + dc_A) - r_A \cdot dV = 0 \quad . \tag{1}$$

Úpravou (za konstantního F_V) získáme vztah

$$-\frac{d\ c_A}{d\ (V / F_V)} = k_c \cdot c_A^n \quad \text{a jeho integrací rovnici} \quad \frac{V}{F_V} = \frac{c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n}}{k_c \cdot (n-1)} \ . \tag{2}$$

Podíl (V/F_V) má rozměr času a představuje dobu zdržení reakční směsi v reaktoru. Po substituci $(V/F_V) = \tau$ je rovnice formálně totožná s matematickým modelem diskontinuálního reaktoru. Pro objem reaktoru pak platí

$$V = 5{,}55 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0{,}4^{-0,5} - 2^{-0,5}}{3{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot (1{,}5-1)} = \underline{27{,}72\ \mathrm{dm}^3}$$

Všimněte si, že k dosažení stejného stupně přeměny je v reaktoru s pístovým tokem zapotřebí mnohem menšího objemu než v případě dokonale míchaného reaktoru.

Pozn.: Také zde je při změně objemu při reakci nutno vztahovat bilanci na jednotku hmotnosti. Bilanční vztahy pak mají tvar

$$F \cdot n_A - F \cdot (n_A + dn_A) - r_A \cdot dV = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dV}{F} = -\frac{dn_A}{r_A} \tag{3}$$

$$\frac{V}{F} = n_{A0} \cdot \int_0^x \frac{dx}{k_p \cdot p_A^n} \tag{4}$$

kde $r_A = -dn_A/(V \,.\, \mathrm{d}\tau) = k_p \,.\, p_A{}^n$ je rychlost reakce, F je hmotnost nástřiku za jednotku času, n_{A0} látkové množství složky A v jednotkové hmotnosti nástřiku na vstupu do reaktoru, x je stupeň přeměny látky A a $n_A = n_{A0}(1-x)$.

9.17 Homogenní katalýza - acidobázická katalýza

Rozklad diazooctanu ethylnatého (označíme D) ve vodném roztoku je reakcí katalyzovanou pouze hydroxoniovým iontem

$$N_2CHCOOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H_3O^+} C_2H_5OCOCH_2OH + N_2$$

Rychlost reakce se řídí rovnicí

$$r_D = -\frac{dc_D}{d\tau} = k \cdot c_{H_3O^+} \cdot c_D$$

V roztoku diazooctanu ethylnatého o koncentraci 0,08 mol dm^{-3} byla za přítomnosti kyseliny dusičné o koncentraci 9.10^{-4} mol dm^{-3} stanovena počáteční reakční rychlost $r_{D0} = 2{,}79.10^{-3}$ mol dm^{-3} min^{-1}. Vypočítejte:

a) rychlostní konstantu k této reakce,
b) počáteční reakční rychlost v roztoku, který obsahuje 0,08 mol dm^{-3} diazooctanu ethylnatého a 1,82 mol dm^{-3} octové kyseliny, jejíž disociační konstanta má za daných podmínek pro standardní stav jednotkové koncentrace (c^o = 1 mol dm^{-3}) hodnotu $1{,}8.10^{-5}$,
c) dobu, za kterou při podmínkách uvedených v bodě (b) zreaguje 30% původně přítomného diazooctanu.

Ř e š e n í: Jde o homogenně katalyzovanou reakci. Koncentrace iontů H_3O^+, které katalyzují uvedený rozklad, zůstává v průběhu reakce konstantní. Uvedený děj tedy můžeme formálně považovat za reakci prvního řádu s rychlostní konstantou k', pro kterou platí

$$k' = k \cdot c_{H_3O^+} \tag{1}$$

a) Kyselina dusičná je silná kyselina, a v roztoku je proto zcela disociována. Koncentrace iontů H_3O^+ je tedy rovna koncentraci přítomné kyseliny. Z hodnoty počáteční reakční rychlosti, počáteční koncentrace diazooctanu a koncentrace kyseliny tak lze určit rychlostní konstantu k

$$k = \frac{r_{Do}}{c_{H^+} \cdot c_{Do}} = \frac{2{,}76 \cdot 10^{-3}}{9 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}08} = \underline{38{,}75\ dm^3\ mol^{-1}\ min^{-1}}$$

b) Octová kyselina je slabá kyselina. Koncentraci volných iontů H_3O^+, které se podílejí na rychlosti reakce, stanovíme ze zadané disociační konstanty pochodu

$$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+. \tag{2}$$

Předpokládáme-li, že soustava tvoří ideální roztok, platí

$$K = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{CH_3COO^-}}{c^o \cdot c_{CH_3COOH}} \tag{3}$$

Jednotlivé koncentrace za disociační rovnováhy vyjádříme pomocí počáteční koncentrace nedisociované kyseliny (CH_3COOH označíme AH), $(c_{AH})_0$, a stupně disociace α a pak

$$K = \frac{(c_{AH})_0 \cdot \alpha \cdot (c_{AH})_0 \cdot \alpha}{c^o \cdot (c_{AH})_0 \cdot (1-\alpha)} = \frac{(c_{AH})_0 \cdot \alpha^2}{c^o \cdot (1-\alpha)} \tag{4}$$

kde c^o = 1 mol dm^{-3}, $(c_{AH})_0$ = 1,82 mol dm^{-3}. Pro stupeň disociace tak dostaneme kvadratickou rovnici, jejíž řešení má tvar

$$\alpha_{1,2} = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4(c_{AH})_0 K}}{2\,(c_{AH})_0} = \frac{-1{,}8 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(1{,}8 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 1{,}82 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 1{,}82} \tag{5}$$

Z výsledků má smysl pouze hodnota α = 0,00314, (kořen α_2 je záporný). Potom platí

$$c_{\mathrm{H_3O^+}} = (c_{\mathrm{AH}})_0 \cdot \alpha = 1{,}82 \cdot 0{,}003 = 5{,}71 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

a $$r_{\mathrm{D0}} = k \cdot c_{\mathrm{H_3O^+}} \cdot c_{\mathrm{D}} = 38{,}75 \cdot 5{,}71 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}08 = \underline{1{,}77 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}\,min^{-1}}}$$

c) Rychlostní rovnici zapíšeme ve tvaru

$$r_{\mathrm{D}} = -\frac{dc_{\mathrm{D}}}{d\tau} = k \cdot c_{\mathrm{H_3O^+}} \cdot c_{\mathrm{D}} = k' \cdot c_{\mathrm{D}} \tag{6}$$

Formálně jde tedy o reakci prvního řádu, pro kterou platí integrální rovnice

$$\ln \frac{c_{\mathrm{D0}}}{c_{\mathrm{D0}} - x} = k' \cdot \tau \tag{7}$$

Čas potřebný k dosažení požadované přeměny $x = 0{,}3\ c_{\mathrm{D0}}$ je potom dán výrazem

$$\tau = \frac{1}{k'} \cdot \ln \frac{c_{\mathrm{D0}}}{c_{\mathrm{D0}} - x} = \frac{1}{38{,}75 \cdot 5{,}71 \cdot 10^{-3}} \cdot \ln \frac{c_{\mathrm{D0}}}{c_{\mathrm{D0}} - 0{,}3 \cdot c_{\mathrm{D0}}} = \underline{1{,}612\ \mathrm{min}}$$

Ú L O H Y

1. ● Různé vyjádření reakční rychlosti; Př. 9.1

Určete, jaké vztahy platí mezi rychlostmi vzniku a ubývání jednotlivých složek reakce

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) = 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

2. ● Různé vyjádření reakční rychlosti; Př. 9.1

V isochorickém systému probíhá reakce 3 M + N = 2R + ½ S , pro niž byla při pokojové teplotě stanovena rychlost $r = d\xi/(V\ d\tau) = 0{,}7$ mol dm^{-3} s^{-1}. Jaké jsou rychlosti tvorby a spotřeby jednotlivých reakčních komponent?

3. ● ● Různé vyjádření reakční rychlosti; Př. 9.1

Reakce v ideálním plynném systému $A_2(g) + 3\ B_2(g) = 2\ AB_3(g)$ probíhá při teplotě 860 K v reaktoru o objemu 5 dm^3. V okamžiku, kdy zreagovalo 75 % látky A_2, se látkové množství této složky mění rychlostí 2.10^{-4} mol min^{-1}. Vycházíme-li ze stechiometrické směsi složek A_2 a B_2 o celkovém počátečním tlaku 100 kPa, určete, jakou rychlostí se mění:
a) molární koncentrace všech reakčních složek,
b) parciální tlaky všech složek,

4. ● Rychlostní konstanta a stechiometrický zápis; Př. 9.1

Průběh reakce $2A + {}^1/_7\ B \rightarrow R$ za konstantního objemu je popsán kinetickou rovnicí

$$r = \frac{dc_A}{(-2)\ d\tau} = k \cdot c_A^{\alpha} \cdot c_B^{\beta}$$

Jaký je vztah mezi rychlostní konstantou k a rychlostní konstantou k', která je konstantou úměrnosti v rychlostní rovnici popisující kinetiku reakce mezi látkami A a B pro případ, že zvolíme zápis $14\ A + B \rightarrow 7\ R$? (Řád reakce se samozřejmě nemění).

5. ● Řád reakce z rozměru rychlostní konstanty; Př. 9.1

Rozklad látky R probíhá při teplotě 358 K jako nevratná reakce. Pro rychlostní rovnici, vyjadřující rychlost reakce jako časový úbytek koncentrace látky R v závislosti na okamžité koncentraci látky R, má rychlostní konstanta hodnotu $3{,}6.10^{-5}$ (mol dm^{-3})$^{-1/2}$ s^{-1}. Jaký je řád této reakce? Zjistěte, jaká je počáteční rychlost reakce při koncentraci $c_{R0} = 200$ mol m^{-3}, vyjádřená v jednotkách (a) s ; mol ; dm^3, (b) h ; kmol ; cm^3.

6. ● ● Přepočet rychlostních konstant a reakční rychlosti; Př. 9.1

Kinetiku jednosměrné reakce v plynné fázi $2\ NO(g) + O_2(g) = 2\ NO_2(g)$ lze popsat rovnicí

$$r = k_c \cdot c_{NO}^2 \cdot c_{O_2}$$

kde r je rychlost reakce vyjádřená úbytkem látkového množství kyslíku v molech v objemu 1 m^3 za jednu sekundu a c_{NO} a c_{O2} jsou okamžité koncentrace oxidu dusnatého a kyslíku v mol m^{-3} a rychlostní konstanta k_c má při teplotě 303 K hodnotu $2{,}65.10^{-2}$ m^6 mol^{-2} s^{-1}. Najděte rychlostní konstantu pro vyjádření závislosti rychlosti reakce, dané přírůstkem parciálního tlaku oxidu dusičitého (v Pa) za jednu sekundu, na parciálních tlacích reagujících látek (v Pa). Předpokládejte, že stavové chování reagujících plynů je možno popsat stavovou rovnicí ideálního plynu.

7. ● ● ● Přepočet rychlostních konstant, diferenciální rychlostní rovnice; Př. 9.1

Mezi látkami D a S probíhá za konstantního objemu reakce $D + {}^3/_2\ S = 2\ R$ mechanismem formálně shodným s touto stechiometrickou rovnicí. Rovnovážná konstanta je tak velká, že reakci můžeme považovat za prakticky jednosměrnou. Rychlostní konstanta reakce má při teplotě 323 K hodnotu $k_{cD} = 0{,}61$ (mol dm^{-3})$^{-3/2}$ s^{-1}. Počáteční koncentrace látky S je 0,5 mol dm^{-3}, počáteční koncentrace látky D je 0,2 mol dm^{-3}. Při teplotě 323 K vypočítejte rychlost reakce vyjádřenou časovou změnou rozsahu reakce v jednotce objemu, $r = d\xi/(V\ d\tau)$: (a) na počátku reakce, (b) v okamžiku, kdy při konstantní teplotě zreagovalo 67% původně přítomné látky D.

8. • Reakce nultého řádu

Nakreslete schematicky závislost koncentrace výchozí látky na čase pro reakci nultého řádu. Vyznačte poločas a čas potřebný k dokončení reakce. Čemu je rovna směrnice a úsek na svislé ose?

9. • Reakce prvého řádu, výpočet času; Př. 9.2

Pro rychlostní konstantu rozkladu divinyletheru na ethylen a acetaldehyd byla při teplotě 530°C zjištěna hodnota 0,3289 s^{-1}. Vycházíme-li z čistého divinyletheru, za jak dlouho od počátku reakce se jeho koncentrace sníží na 10% původní hodnoty?

10. • • Reakce prvého řádu výpočet přeměny; Př. 9.2

Rychlostní konstanta jednosměrné reakce v systému ideálních plynů, A(g) = R(g) + ½ S(g), má při teplotě 337 K hodnotu $k = 3.10^{-2}$ min^{-1}. Kolik procent látky A z původního množství zbude po jednohodinovém zahřívání na 337 K v uzavřeném reaktoru, který na počátku obsahoval čistou látku A?

11. • Reakce nultého a prvého řádu výpočet rychlostní konstanty a času; Př. 9.2

Reakce A → produkty proběhne za 45 minut ze třiceti procent. Za jak dlouho zreaguje 78% výchozí látky, je-li reakce (a) nultého, (b) prvého řádu?

12. • • Reakce prvého řádu, výpočet času, stechiometrické úvahy; Př. 9.2

Tepelný rozklad 2A(g) = 3 R(g), probíhá v uzavřeném reaktoru konstantního objemu. Rychlostní konstanta k_c této reakce má při teplotě 421°C hodnotu $1{,}82 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}. Za jak dlouho od počátku reakce dosáhne okamžitá koncentrace látky R v reagující směsi hodnoty 40krát větší než okamžitá koncentrace látky A?

13. • Reakce prvého řádu, výpočet času; Př. 9.2

"Stáří" vzorků vody nebo vodných roztoků lze zjistit stanovením obsahu radioaktivního tritia, které vzniká v přírodě působením kosmického záření. Vypočítejte stáří vzorku koňaku, který měl proti čerstvě připravenému vzorku desetkrát nižší radioaktivitu. Předpokládejte, že tam, kde byl koňak uschován, nepronikalo kosmické záření. Poločas rozpadu tritia je 12,5 roku.

14. • Reakce prvého řádu v konstantním objemu, popis parciálními tlaky, poločas

Rychlostní konstanta rozkladu oxidu dusičného má hodnotu $4{,}8.10^{-4}$ s^{-1}. Vypočítejte (a) poločas reakce, (b) okamžitý tlak oxidu dusičného v uzavřené nádobě po 10 min od počátku reakce, je-li počáteční tlak oxidu dusičného 70 kPa,?

15. • • Reakce prvého řádu v konstantním objemu, popis celkovým tlakem; Př. 9.2; 9.4

Látka B se při 400 K rozkládá v nádobě konstantního objemu jednosměrnou reakcí prvního řádu podle stechiometrické rovnice B(g) = C(g) + D(g). Vypočítejte hodnotu rychlostní konstanty tohoto rozkladu, jestliže při počátečním tlaku 50 kPa byl po sedmi minutách reakce zjištěn tlak 71 kPa. Na počátku byla v nádobě přítomna pouze čistá látka B. Předpokládejte ideální chování plynů.

16. • • Reakce prvého řádu v konstantním objemu, výpočet celkového tlaku; Př. 9.2; 9.4

Pro rychlostní konstantu rozkladu acetoxypropionanu methylnatého

$$CH_3COOCH(CH_3)COOCH_3\,(g) = CH_3COOH\,(g) + CH_2{=}CHCOOCH_3\,(g)$$

byla při teplotě 609,2 K nalezena hodnota 0,03126 s^{-1}. Rozklad je prováděn při uvedené teplotě v uzavřené nádobě, jejíž objem je 20 dm^3. Tento reaktor obsahoval na počátku 0,4 mol čistého acetoxypropionanu. Za předpokladu ideálního chování plynné fáze vypočítejte:
a) jaké bude složení reakční směsi (v mol.%) po 1,5 min od počátku reakce,
b) počáteční tlak v reaktoru a dále tlak po 1,5 min od počátku reakce.

17. • • • Reakce prvého řádu – stechiometrické úvahy, poločas; Př. 9.2

Nitramid (M = 62,029 g/mol) se v alkalickém prostředí rozkládá reakcí prvého řádu

$$NH_2NO_2\ (aq) = N_2O\ (g) + H_2O\ (\ell)$$

Víte-li, že rozkladem 49,6 mg NH_2NO_2 v uzavřené nádobě, který trval 70 minut, se uvolnilo 6,19 cm^3 suchého N_2O (měřeno při 287 K a 101 kPa), vypočítejte poločas rozkladu nitramidu.

18. • • • • Reakce prvého řádu – stechiometrické úvahy, poločas; Př. 9.2

Poločas rozkladu peroxidu vodíku, $H_2O_2\ (\ell) = H_2O\ (\ell) + ½\ O_2(g)$, při teplotě 0°C je 11 min. Reakce je prvého řádu. Vypočítejte objem kyslíku (za standardních podmínek), který se uvolní ze 200 g peroxidu po 10 minutách.

19. • • • • Reakce prvého řádu – stechiometrické úvahy; Př. 9.2

500 g plynného fosfanu bylo zahříváno po dobu 200 s v uzavřené nádobě na teplotu 672°C. Rychlostní konstanta disociace fosfanu,

$$4\ PH_3\ (g) = P_4\ (g) + 6\ H_2\ (g),$$

má hodnotu $1{,}057.10^{-2}\ s^{-1}$. Disociace probíhá prakticky pouze jedním směrem. Vypočítejte:
a) množství fosforu v gramech, které vzniklo za uvedenou dobu,
b) jaké doby by bylo zapotřebí k rozložení 95% fosfanu při konstantní teplotě 672°C.

20. • • • Reakce prvého řádu, diferenciální a integrální rovnice; Př. 9.2

Pro jednosměrnou reakci prvního řádu $A \rightarrow R$ byla počáteční reakční rychlost $r_0 = (-\ dc_A/d\tau)_0 = 1.10^{-3}$ mol dm^{-3} min^{-1} a po jedné hodině měla okamžitá rychlost hodnotu $r = (-\ dc_A/d\tau) = 2{,}5.10^{-4}$ mol dm^{-3} min^{-1}. Vypočítejte: (a) rychlostní konstantu, (b) poločas reakce, (c) počáteční koncentraci látky A.

21. • • • Reakce prvého řádu, aplikace na matematický problém; Př. 9.2

Použijte kinetického modelu k řešení následujícího problému: Vášní pana Nováka je hra na hracích automatech. Jednou měsíčně přichází se 100 Kč kapesného do herny, hodinu sází, prohraje 25 Kč a odchází domů. Jeho způsob sázení je též stálý - sází vždy částky úměrné hotovosti, kterou má v ruce. Také jeho prohry jsou předpověditelné - jejich rychlost je úměrná jeho hotovosti. Od Nového roku zvýšila manželka panu Novákovi kapesné. Hraje proto nyní hodinu a dvacet minut - domů však odchází jako obvykle se 75 Kč. Kolik dostal přidáno?

22. • Reakce druhého řádu, stejné počáteční. koncentrace; Př. 9.3b

Při teplotě 38°C je možno zmýdelnění butylacetátu hydroxidem sodným považovat za jednosměrnou reakci. Rychlostní konstanta této reakce má při 38°C hodnotu 0,039 $dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$. Jsou-li počáteční koncentrace butylacetátu a hydroxidu sodného stejné, 0,02 mol dm^{-3}, vypočítejte koncentraci butylacetátu po 20 minutách od počátku reakce.

23. • Reakce druhého řádu, stejné počáteční. koncentrace; Př. 9.3b

Při teplotě 7°C byl pro reakci v kapalné fázi, $C_2H_5ONa + C_2H_5I = C_2H_5OC_2H_5 + NaI$, při stejných počátečních koncentracích výchozích složek, 0,205 mol dm^{-3}, naměřen poločas 609,8 min. Reakce je prvého řádu vzhledem ke každé z reagujících složek (celkově druhého řádu). Vycházíme-li opět ze stejných počátečních koncentrací obou výchozích složek, 0,16 mol dm^{-3}, vypočítejte za jak dlouho po jejich slití bude koncentrace $C_2H_5OC_2H_5$ v reakční směsi 0,0376 mol dm^{-3}.

24. • • Reakce druhého řádu, stejné počáteční tlaky

Rychlostní konstanta reakce $A(g) + B(g) = 2\ R(g)$, má hodnotu $k_p = 2{,}95.10^{-5}\ kPa^{-1}\ min^{-1}$. Vypočítejte za jak dlouho klesne tlak látky A v reagujícím systému na 25% původní hodnoty, probíhá-li reakce při teplotě 420 K v nádobě o konstantním objemu 4,89 dm^3, do níž bylo na počátku napuštěno 0,36 mol A a 0,36 mol B.

25. • • • Reakce druhého řádu, různé počáteční. koncentrace; Př. 9.3a

Zmýdelnění ethylacetátu alkáliemi ve vodném roztoku je poměrně rychlá reakce druhého řádu; zpětná reakce je zanedbatelná. Pro rychlostní konstantu udává literatura vztah

$$\log\ k_c = -\frac{1780}{T} + 7{,}54 \cdot 10^{-3} \cdot T + 5{,}83$$

kde k_c je rychlostní konstanta v jednotkách dm^3, mol, min, T je absolutní teplota v K. Vypočítejte čas potřebný ke zmýdelnění 98% esteru při teplotě 40°C, je-li počáteční koncentrace ethylacetátu 2 g dm^{-3} a počáteční koncentrace NaOH 0,05 mol dm^{-3}.

26. • • • Reakce druhého řádu, celkový tlak; Př. 9.4

Oxid dusný se rozkládá v uzavřeném vsádkovém reaktoru při teplotě 1163 K na dusík a kyslík. Počáteční tlak N_2O v reaktoru byl 101,3 kPa. Vypočítejte, za jakou dobu stoupne tlak v reaktoru na 141,3 kPa, probíhá-li rozklad kinetikou druhého řádu, plyny se chovají ideálně a rychlostní konstanta rozkladu má při uvedené teplotě hodnotu $k_{c\mathrm{N_2O}}$ = 0,977 $dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$.

27. • • • • Reakce třetího řádu, stechiometrická výchozí směs

Kinetický průběh reakce A + 2B = D je vyjádřen rychlostní rovnicí

$$-(dc_\mathrm{A}/d\tau) = 2 \cdot 10^{-2} \cdot c_\mathrm{A} \cdot c_\mathrm{B}^2 \quad [\mathrm{mol\,dm^{-3}\ s^{-1}}]$$

Vypočítejte poločas reakce a složení reakční směsi po 2 minutách, jestliže počáteční koncentrace jsou c_{Ao}= 2 mol dm^{-3} a c_{Bo}= 4 mol dm^{-3}.

28. • Řád reakce integrální metodou; Př. 9.4

Při rozkladu peroxidu vodíku ve vodném roztoku na platinovém katalyzátoru byla naměřena tato data ($c_{\mathrm{H_2O_2}}$ je okamžitá koncentrace peroxidu v reakční směsi):

τ (min)	0	11,5	27,1	42,5
$c_{\mathrm{H_2O_2}}$ (g dm^{-3})	23,89	19,3	14,5	10,95

Určete řád reakce a hodnotu rychlostní konstanty.

29. • Řád reakce integrální metodou; Př. 9.4

Plynná látka se rozkládá jednosměrnou reakcí podle rovnice $AB_3(g) = {}^1/_2\ A_2(g) + {}^3/_2\ B_2(g)$. Určete řád reakce a rychlostní konstantu ze závislosti okamžité koncentrace AB_3 na čase naměřené při teplotě 433 K (vychází se z čistého AB_3):

τ (min)	0	5	15	35
$c_{\mathrm{AB_3}}$ (mol dm^{-3})	6,6	3,3	1,65	0,825

30. • • • Řád reakce integrální metodou, popis celkovým tlakem; Př. 9.4

Disociace sulfurylchloridu SO_2Cl_2 na oxid siřičitý a chlor byla sledována při teplotě 279,2°C měřením celkového tlaku při konstantním objemu s těmito výsledky:

τ (min)	110,7	125	140	155,9	171,8	∞
p (kPa)	405	415	425	435	445	594,2

V čase $\tau \to \infty$ se veškerý SO_2Cl_2 rozložil na SO_2 a Cl_2. Ověřte, zda uvedená data odpovídají reakci prvého řádu. Vypočítejte rychlostní konstantu a poločas reakce.

31. • • • Řád reakce integrální metodou, popis celkovým tlakem; Př. 9.4

Rozklad plynné látky B na plynný produkt R může být schematicky vyjádřen stechiometrickou rovnicí $B \to 3\,R$. Rozklad byl sledován při teplotě 260°C měřením změny celkového tlaku v uzavřeném systému v závislosti na čase. Nalezené hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce (τ je reakční doba a p celkový tlak v systému):

τ (h)	0	0,15	0,3	0,5	1,2	∞
p (kPa)	15,2	25,8	29,8	32,6	36,8	45,6

(a) Vypočítejte stupeň přeměny paraldehydu v jednotlivých reakčních časech, (b) zjistěte, zda jde o reakci prvního druhého, nebo třetího řádu, (c) určete hodnotu rychlostní konstanty při 260°C.

32. • • • Řád reakce integrální metodou, popis celkovým tlakem; Př. 9.4

Dimerizace butadienu v plynné fázi byla sledována při konstantní teplotě T měřením časové závislosti celkového tlaku v uzavřeném autoklávu. Vypočítejte řád této reakce a rychlostní konstantu. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce (na počátku byl v nádobě čistý butadien):

τ (min)	0	13,8	16,7	26,0	45,6	74,4
p (kPa)	96,8	87,7	86,2	82,1	75,6	70,0

33. • Řád reakce metodou poločasů; Př. 9.5

Pro hydrolýzu ethylnitrobenzoátu hydroxylovými ionty,

$$NO_2C_6H_4COOC_2H_5 + OH^- = NO_2C_6H_4COO^- + C_2H_5OH$$

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

34. • Řád reakce metodou poločasů; Př. 9.5

Bylo zjištěno, že rozklad AB(g) = ½ A_2 (g) + ½ B_2 (g) při teplotě 780 K má při počátečním tlaku AB 10 kPa poločas 120 minut. Při zvýšení počátečního tlaku AB na 100 kPa se poločas rozkladu snížil na 12 minut. Určete řád a hodnotu rychlostní konstanty tohoto procesu.

35. • • Řád reakce metodou poločasů; Př. 9.5

Pro katalytický rozklad oxidu dusného na zlatě při teplotě 990 °C a počátečním tlaku oxidu dusného $(p_{N2O})_0$ = 27 kPa byla naměřena tato data:

τ (min)	30	52	100
% rozloženého N_2O	32	50	73

Při počátečním tlaku $(p_{N2O})_0$ = 54 kPa byl zjištěn poločas 52 min. Jaký je řád reakce a hodnota rychlostní konstanty?

36. • Řád reakce diferenciální metodou; Př. 9.6

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

α	$10^2\,(d\alpha/d\tau)$ (s^{-1})	α	$10^2\,(d\alpha/d\tau)$ (s^{-1})
0,03	1,57	0,20	1,07
0,05	1,50	0,24	0,96
0,09	1,38	0,30	0,82
0,13	1,26	0,35	0,70

Stanovte řád reakce a hodnotu rychlostní konstanty.

37. • • • Řád reakce diferenciální metodou; Př. 9.6

Reakce typu A + B → produkty byla studována při stejných počátečních koncentracích látek A a B (20 mol m^{-3}) s těmito výsledky (α je stupeň přeměny, čas):

τ (min)	α	τ (min)	α
10,833	0,05	73,095	0,25
23,193	0,10	95,834	0,30
37,396	0,15	123,029	0,35
53,852	0,20	156,005	0,40

Stanovte řád reakce a hodnotu rychlostní konstanty (jednotky: mol, dm^3, s) diferenciální metodou.

38. • Řád reakce zjednodušenou diferenciální metodou

Pro rozklad oxidu dusičného (A) při 340 K byla získána následující závislost koncentrace oxidu dusičného na čase

τ (min)	0	1	2	3	4	5	6
c_A (mol dm^{-3})	1	0,705	0,497	0,349	0,246	0,173	0,122

Vypočítejte řád této reakce, rychlostní konstantu a pomocí zjednodušené diferenciální metody. Za jak dlouho zreaguje polovina původně přítomného oxidu dusičného?

39. • • • Řády reakce vzhledem ke složkám izolační + integrální metodou; Př. 9.7 a 9.4

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

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

40. • • Řády reakce vzhledem ke složkám izolační + obecnou diferenciální metodou; Př. 9.7 a 9.6

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

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

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

41. • • • Řády reakce vzhledem ke složkám izolační + diferenciální metodou; Př. 9.7 a 9.6

Kinetika oxidace amoniaku oxidem dusnatým, 4 NH_3(g) + 6 NO(g) = 5 N_2(g) + 6 H_2O(g), která probíhá prakticky jednosměrně, byla studována metodou počátečních reakčních rychlostí. Při teplotě 994 K byly získány tyto výsledky:

$(p_{NO})_0$ (Torr)	$(p_{NH3})_0$ (Torr)	$10^3\,(dp/d\tau)_0$ (Torr s^{-1})
200	78	1,3
200	207	3,5
67	150	1,4
196	150	2,4

kde $(p_{NH3})_0$ a $(p_{NO})_0$ značí počáteční tlaky NH_3 a NO a $(dp/d\tau)_0$ je počáteční rychlost reakce daná přírůstkem celkového tlaku reagujícího systému za jednotku času.
(a) Určete řád reakce vzhledem k oxidu dusnatému a vzhledem k amoniaku, (b) celkový řád reakce, (c) sestavte diferenciální rovnici pro uvažovanou reakci v termínech tlaků, (d) Vypočítejte průměrnou hodnotu rychlostní konstanty $k_{p\,NH3}$ v jednotkách soustavy SI.

42. • Teplotní závislost, Arrheniova rovnice; Př. 9.8

Vypočítejte relativní odchylku (v procentech) v určení rychlostní konstanty vyvolanou kolísáním teploty o 1°C při kinetickém měření prováděném při 100°C. Aktivační energie studované reakce má hodnotu 60 kJ mol^{-1}.

43. • Teplotní závislost, Arrheniova rovnice; Př. 9.8

V chemické praxi se často používá orientační pravidlo, že "zvýšení teploty o 10°C způsobí zdvojnásobení rychlostní konstanty". Toto pravidlo platí pro danou teplotu pouze pro konkrétní hodnotu aktivační energie. Jakou hodnotu by musela mít aktivační energie hypotetické reakce, aby pro ni toto pravidlo platilo: (a) při zvýšení teploty z 20°C na 30°C, (b) při zvýšení teploty ze 150°C na 160°C.

44. • Teplotní závislost, výpočet konstant Arrheniovy rovnice; Př. 9.8

Z naměřených hodnot rychlostní konstanty pyrolýzy ethylbromidu v závislosti na teplotě,

T (K)	800	833	877	900
k (s^{-1})	0,0361	0,141	0,662	1,410

určete aktivační energii a předexponenciální faktor pro tuto reakci. Předpokládejte, že obě veličiny jsou v uvažovaném teplotním intervalu konstantní.

45. • Teplotní závislost, Arrheniova rovnice; Př. 9.8

Reakce mezi látkami A a B je řádu 1,5 vzhledem k A a řádu 1,5 vzhledem k B. Rychlostní konstanta této reakce má při teplotě 354 K hodnotu $k_c = 2{,}33 \cdot 10^{-2}$ dm^6 mol^{-2} s^{-1}. Aktivační energii E_a = 43 kJ mol^{-1} je možno v rozmezí teplot 300 – 400 K považovat za konstantní. Vypočítejte rychlostní konstantu reakce pro teplotu 386 K.

46. • Teplotní závislost, Arrheniova rovnice; Př. 9.8

Tepelný rozklad daného uhlovodíku je reakcí prvního řádu s aktivační energií 83,14 kJ mol^{-1}. Při teplotě 500 °C byl naměřen poločas 4,3 s. Určete teplotu, při které se rozloží polovina původně přítomného uhlovodíku za dvě sekundy.

47. • • Teplotní závislost, Arrheniova rovnice; Př. 9.8

Rychlostní konstanta jednosměrné reakce A = R + 2 S má při teplotě 400 K hodnotu 5.10^{-4} min^{-1}. Aktivační energie této reakce je 50 kJ mol^{-1}. Určete: (a) kolik procent látky A se rozloží při teplotě 400 K za dobu 50 minut, (b) na jakou teplotu je třeba zahřát látku A, aby se za stejnou dobu rozložilo desetinásobné množství látky A než při teplotě 400 K.

48. • • Teplotní závislost, Arrheniova rovnice; Př. 9.8

Pro teplotní závislost rychlostní konstanty rozkladu methylaminu, udává literatura vztah

$$k = 3{,}3 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{29188}{T}\right) \quad s^{-1}$$

Reakce $CH_3NH_2(g) = HCN(g) + 2\,H_2(g)$ je jednosměrná. Vypočítejte teplotu, při níž za 5 minut od počátku reakce zreaguje 75% původně přítomného methylaminu. Jakou hodnotu má aktivační energie reakce?

49. • • • • Teplotní závislost, Arrheniova rovnice, stechiometrie; Př. 9.8

Zjistěte, při jaké teplotě je třeba provádět reakci druhého řádu, která probíhá podle kinetického schématu A(g) = 2 B(g) + ½ C(g), aby reakční směs obsahovala za 3 minuty od počátku reakce 63,16 mol.% složky B. Vycházíme-li při teplotě 605 K ze stejné počáteční koncentrace A v systému, zreaguje za 120 s 25 % původně přítomné složky A. Aktivační energie je v uvažovaném oboru teplot konstantní a má hodnotu 99 kJ mol^{-1}. Předpokládejte ideální chování plynných složek.

50. • • • Teplotní závislost, Arrheniova rovnice, poločas; Př. 9.8

Jednosměrná reakce $2\,NO(g) + H_2(g) = N_2O(g) + H_2O(g)$ je popsána kinetickou rovnicí

$$\frac{dp_{N_2O}}{d\tau} = k_{p(N_2O)} \cdot p_{NO}^2 \cdot p_{H_2}$$

Údaje o reakci, získané při experimentech za konstantní teploty a objemu, jsou shrnuty v následující tabulce:

Pokus č.	$(p_{NO})_0$ (kPa)	$(p_{H_2})_0$ (kPa)	$\tau_{1/2}$ (s)	T (K)
1	79,97	1,33	19,2	1093
2	79,97	2,66		1093
3	1,33	79,97	830	1093
4	2,66	79,97		1093
5	79,97	1,33	10	1113

a) Doplňte chybějící poločasy reakce se zdůvodněním (předpokládejte, že změna tlaku složky, která je v přebytku, je v průběhu reakce zanedbatelná).
b) Vypočítejte aktivační energii reakce za předpokladu, že v uvažovaném teplotním rozmezí nezávisí na teplotě.

51. • Bočné reakce; Př. 9.9

V roztoku, který na počátku obsahoval pouze složku A probíhají při teplotě 30°C dvě bočné reakce prvého řádu

(1) $A \rightarrow R$ (rychlostní konstanta k_1)
(2) $A \rightarrow M$ (rychlostní konstanta k_2)

Rychlostní konstanta reakce (1) má při těchto podmínkách hodnotu $k_1 = 0{,}006\ min^{-1}$. Po několika minutách od počátku reakce bylo v reakční směsi zjištěno 7,8 mol.% R a 26 mol.% M. Vypočítejte (a) hodnotu rychlostní konstanty reakce (2), (b) složení reakční směsi zjištěné po 20 minutách od počátku reakce.

52. • • Bočné reakce; Př. 9.9

Látka A reaguje dvěma jednosměrnými reakcemi prvého řádu na látky B a C:

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

Na počátku obsahoval reaktor čistou látku A. Po 10 minutách od počátku reakce obsahovala reakční směs 56 mol.% A a 11 mol.% B. Zjistěte složení směsi (v mol.%) po dalších 20 minutách.

53. • • Bočné reakce + teplotní závislost; Př. 9.9

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

(1) $HCOOH \rightarrow H_2O + CO$ a (2) $HCOOH \rightarrow H_2 + CO_2$.

Při teplotě 510 K mají rychlostní konstanty hodnoty $k_1 = 4{,}7.10^{-5}\ s^{-1}$ a $k_2 = 2{,}5.10^{-6}\ s^{-1}$. Jejich aktivační energie, $E_{a1} = 50{,}2\ kJ\ mol^{-1}$ a $E_{a1} = 102{,}5\ kJ\ mol^{-1}$ je možno považovat za konstantní. Najděte teplotu, při které bude rozkladem kyseliny mravenčí vznikat ekvimolární směs vodní páry, oxidu uhelnatého, vodíku a oxidu uhličitého.

54. • Vratné reakce; Př. 9.10

Racemizace opticky aktivního halidu, D-$R_1R_2R_3CX \rightleftarrows$ L-$R_1R_2R_3CX$, je reakce prvního řádu v obou směrech. Rychlostní konstanta přímé reakce má stejnou hodnotu jako rychlostní konstanta reakce zpětné, $k = 1{,}9.10^{-6}\ s^{-1}$. Vypočítejte (a) čas potřebný k uskutečnění reakce v rozsahu 10 %, (b) procentuální díl přeměněného D-halidu po 24 hodinách, je-li na počátku reakce v roztoku přítomen pouze D-halid.

55. • Vratné reakce; Př. 9.10

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

τ (s)	0	225	∞
podíl *cis*-formy (%)	100	62,3	30,0

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

56. • • Vratné reakce – řád reakce integrální metodou; Př. 9.10

Pro reakci, probíhající ve vodném roztoku,

γ-hydroxymáselná kyselina $\rightleftarrows$ γ-butyrolakton + H_2O,

byla získána závislost okamžité koncentrace γ-hydroxymáselné kyseliny na čase, uvedená v připojené tabulce. Ověřte oprávněnost předpokladu, že přímá reakce je prvého řádu a že zpětná reakce probíhá ve vodném roztoku pseudo-monomolekulárně. Určete hodnoty rychlostních konstant reakcí v obou směrech a rovnovážnou konstantu reakce.

τ (s)	c (mol m^{-3})
0	18,23
1260	15,84
3000	13,25
6000	10,25
13200	6,67
∞	4,96

57. • • Vratné reakce, vliv přítomnosti inertu; Př. 9.10

V systému ideálních plynů probíhá při teplotě 815,6 K v reaktoru o konstantním objemu reakce R(g) $\rightleftarrows$ S(g). Přímá i zpětná reakce jsou prvého řádu. Standardní změna Gibbsovy energie při této teplotě je rovna 4,7 kJ mol^{-1}. Rychlostní konstanta zpětné reakce má hodnotu $2{,}909.10^{-2}$ min^{-1}. Při studiu kinetiky této reakce byla do reaktoru uvedena počáteční směs, která obsahovala 9 mol látky R a 3 mol dusíku (tj. inertu) v 1 m^3. Vypočítejte jaký byl obsah složky S v reagující směsi (v mol.%) po 21 minutách od počátku reakce.

58. • Následné reakce; Př. 9.11

Pro následné reakce $A \rightarrow B \rightarrow C$ jsou dány rychlostní konstanty $k_1 = 2{,}96.10^{-4}$ s^{-1} a $k_2 = 8{,}88.10^{-3}$ min^{-1}. Určete čas potřebný k dosažení maximální koncentrace složky B.

59. • Následné reakce; Př. 9.11

Zmýdelnění diacetátu glykolu probíhá jako následné reakce prvního řádu. V literatuře jsou pro rychlostní konstanty při 18°C udány tyto hodnoty: $k_1 = 8{,}220.10^{-7}$ s^{-1} (zmýdelnění do prvního stupně) a $k_2 = 2{,}466.10^{-5}$ min^{-1} (následující zmýdelnění vznikajícího monoacetátu glykolu). Určete složení reagující směsi v molárních procentech v čase 100 h od počátku reakce.

60. • • • Reakční mechanismus; Př. 9.12

Mechanismus rozkladu ozonu za přítomnosti chloru je možno popsat takto:

iniciace	$Cl_2 + O_3 = ClO + ClO_2$	(1)
propagace řetězce	$ClO_2 + O_3 = ClO_3 + O_2$	(2)
	$ClO_3 + O_3 = ClO_2 + 2\,O_2$	(3)
terminace řetězce	$2\,ClO_3 = Cl_2 + 3\,O_2$	(4)

Nestálými meziprodukty jsou radikály ClO_2 a ClO_3. Radikál ClO se rozkládá na prvky, aniž vyvolá řetězovou reakci.

a) Odvoďte kinetickou rovnici pro úbytek koncentrace ozonu s časem. Předpokládejte, že rychlost iniciační reakce je ve srovnání s ostatními reakcemi malá.
b) Určete řád reakce pro rozklad ozonu, který vyplývá z navrženého mechanismu.
c) Vyjádřete zdánlivou rychlostní konstantu reakce jako funkci rychlostních konstant dílčích kroků.

61. • • • Reakční mechanismus; Př. 9.12

Pro reakci $N_2O_5 + NO = 3\,NO_2$ byl navržen tento mechanismus:

$$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3 \quad (1)$$
$$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5 \quad (2)$$
$$NO + NO_3 \rightarrow 2\,NO_2 \quad (3)$$

a) Sestavte rychlostní rovnici vyjadřující úbytek N_2O_5 za použití předpokladu o konstantní stacionární koncentraci reaktivního meziproduktu NO_3.
b) Jak se zjednoduší výsledný vztah, bude-li oxid dusnatý použit ve velkém přebytku?

62. • Kvantový výtěžek fotoreakce; Př. 9.12

Při sledování fotolýzy plynného jodovodíku, $2\,HI(g) = H_2(g) + I_2(g)$, vyvolané účinkem světla o vlnové délce 253,7 nm, bylo zjištěno, že absorpcí energie 307 J se rozloží $1{,}3.10^{-3}$ mol HI. Vypočítejte kvantový výtěžek této fotoreakce.

63. • Kvantový výtěžek fotoreakce; Př. 9.12

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

64. • • • Kvantový výtěžek fotoreakce; Př. 9.12

Počet absorbovaných fotonů lze sledovat aktinometricky. Experimentálně bylo zjištěno, že kvantový výtěžek fotochemického rozkladu oxalátu uranylu při vlnové délce dopadajícího světla $\lambda = 3.10^{-7}$ m byl $\phi = 0{,}57$. Při experimentu, kdy byl ozařování vystaven pouze vzorek oxalátu uranylu, se rozložilo $6{,}201.10^{-3}$ mol oxalátu za 2 hodiny. V dalším experimentu obsahovala měřicí cela aceton. Světlo dopadalo na vzorek 10 hodin, rozložilo se $1{,}4.10^{-3}$ mol acetonu a neabsorbované světlo prošlé celou stačilo dále ještě rozložit $2{,}632.10^{-2}$ mol oxalátu uranylu. Jaký byl kvantový výtěžek rozkladu acetonu?

65. • • • • Mechanismus fotoreakce, kvantový výtěžek; Př. 9.12, 9.13

Pro fotolýzu acetaldehydu byl navržen tento mechanismus:

$$CH_3CHO + h\nu = CH_3 + CHO \quad (1)$$
$$CHO = CO + H \quad (2)$$
$$H + CH_3CHO = H_2 + CH_3CO \quad (3)$$
$$CH_3CO = CH_3 + CO \quad (4)$$
$$CH_3 + CH_3CHO = CH_4 + CH_3CO \quad (5)$$
$$2\,CH_3 = C_2H_6 \quad (6)$$

Nestálé meziprodukty v tomto schématu jsou CHO, CH_3, H a CH_3CO. Rychlost prvního děje je dána součinem $\phi_1.I_{abs}$. Označte rychlostní konstanty dílčích dějů (2) až (6) jako k_2 až k_6 a odvoďte: (a) vztah pro časový přírůstek koncentrace oxidu uhelnatého,
(b) vztah pro kvantový výtěžek této fotolýzy.

66. • • • • Izotermní průtočný reaktor dokonale promíchávaný; Př. 9.15

Rozklad látky A je jednosměrnou reakcí prvního řádu $A \rightarrow B$. Určete objem průtočného dokonale míchaného reaktoru, který je nutný k dosažení 50%ní konverze výchozí látky za těchto podmínek: reakce probíhá při 500°C, rychlostní konstanta rozkladu má při této teplotě hodnotu 8.10^{-3} s^{-1}, nástřik plynné směsi látky A s inertem, obsahující 64 mol.% látky A, je 100 m^3 h^{-1}.

67. • • • • Izotermní průtočný reaktor s pístovým tokem; Př. 9.16

Uhlovodík je přiváděn do trubkového reaktoru s pístovým tokem, kde při teplotě 600°C a tlaku 101,3 kPa reaguje reakcí prvního řádu na příslušný izomer. Rychlostní konstanta reakce

při uvedené teplotě je 0,447 s^{-1}, nástřik uhlovodíku do reaktoru je 4,38 $m^3\ h^{-1}$ (měřeno při 101,3 kPa a 273,15 K). Určete, jakou délku má mít reaktor, aby za daných podmínek bylo při jeho vnitřním průměru 4 cm dosaženo 85%ní konverze výchozí látky.

68. • • • • Acidobázická katalýza; Př. 9.17

Laktonizace kyseliny hydroxyvalerové (označíme HV) v roztoku za katalytického působení HCl se řídí rychlostní rovnicí $-dc_{HV}/d\tau = k \cdot c_{HCl} \cdot c_{HV}$. Rychlostní konstanta reakce

kyselina hydroxyvalerová = *lakton* + H_2O

má při teplotě 25°C hodnotu $k = 0{,}0667\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$.

a) Co můžete soudit z tvaru rychlostní rovnice o povaze uvedené reakce?

b) Vypočítejte poločas reakce, jsou-li počáteční koncentrace $(c_{HV})_0 = 0{,}012\ mol\ dm^{-3}$ a $(c_{HCl})_0 = 0{,}01\ mol\ dm^{-3}$.

c) Při jaké teplotě by se poločas vypočítaný v bodě (a) za jinak nezměněných podmínek zmenšil na polovinu, je-li aktivační energie reakce 84 $kJ\ mol^{-1}$?

69. • • • • Acidobázická katalýza; Př. 9.17

Hydrolýza dané látky je specificky katalyzována hydroxoniovými ionty. Pro rychlostní konstantu hydrolýzy platí vztah $k = k_h \cdot c_{H_3O^+}$, kde $k_h = 4{,}662.10^{-2}\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$. Po rozpuštění látky v 0,001 molárním vodném roztoku kyseliny HA byla stanovena rychlostní konstanta hydrolýzy $k = 3{,}31 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$. Vypočítejte disociační konstantu kyseliny HA pro standardní stav $c^o = 1\ mol\ dm^{-3}$.

V Ý S L E D K Y

1. $-\frac{dc_{NH_3}}{d\tau} = -\frac{4\,dc_{O_2}}{5\,d\tau} = +\frac{dc_{NO}}{d\tau} = +\frac{2\,dc_{H_2O}}{3\,d\tau}$

2. $r_M = -\frac{dn_M}{V\,d\tau} = 2{,}1\ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$, $r_R = \frac{dn_R}{V\,d\tau} = 1{,}4\ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$

   $r_N = -\frac{dn_N}{V\,d\tau} = 0{,}7\ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$, $r_S = \frac{dn_S}{V\,d\tau} = 0{,}35\ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$

3. a) $-\frac{dc_{A_2}}{d\tau} = 4 \cdot 10^{-5}$; $-\frac{dc_{B_2}}{d\tau} = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$; $+\frac{dc_{AB3}}{d\tau} = 8 \cdot 10^{-5}$ s rozměrem $mol\ dm^{-3}\ min^{-1}$

   b) $-\frac{dp_{A_2}}{d\tau} = 0{,}286$; $-\frac{dp_{B_2}}{d\tau} = 0{,}858$; $+\frac{dp_{AB3}}{d\tau} = 0{,}572$ s rozměrem $kPa\ min^{-1}$

4. $k' = 7\,k$

5. $n = 1{,}5$ (z rozměru rychlostní konstanty)

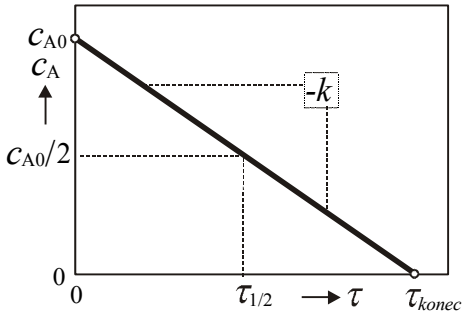
   a) $\left(-\frac{dc_R}{d\tau}\right)_0 = 3{,}22 \cdot 10^{-6}\ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$ b) $\left(\frac{dc_R}{d\tau}\right)_0 = 1{,}159 \cdot 10^{-8}\ kmol\ cm^{-3}\ h^{-1}$

6. $k_p = 2\,k_c/(\boldsymbol{R}T)^2 = 8{,}352\ .\ 10^{-9}\ Pa^{-2}\ s^{-1}$

7. a) $r_0 = -\left(\frac{dc_i}{\nu_i \cdot d\tau}\right)_0 = -\left(\frac{dc_D}{d\tau}\right)_0 = k_{cD} \cdot (c_D)_0 \cdot (c_S)_0^{3/2} = 0{,}0431\ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$

   b) $r = 0{,}00658\ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$ $(c_D = 0{,}066\ mol\ dm^{-3}, c_S = 0{,}299\ mol\ dm^{-3})$

8. $c_A = -k \cdot \tau + c_{A0}$
na svislé ose: směrnice $= -k$, úsek $= c_{A0}$
na vodorovné ose: úsek $\tau_{konec} = c_{A0}/k = 2\ \tau_{1/2}$



Obr. 9.7 *Úloha 8* ►

9. $\tau = 7$ s

10. 16,53 %

11. a) $\tau = 117$ min ($k_c = 0{,}3\ c_{A0}/45$) , b) $\tau = 191$ min ($k_c = 7{,}926.10^{-3}$ min^{-1})

12. $\tau = 15{,}2$ min (rozsah reakce $\xi = (40/83)\ c_{A0}$)

13. $\tau = 41{,}5$ roků

14. a) $\tau_{1/2} = 1444$ s ; b) $p_{N_2O_5} = 52{,}48$ kPa

15. $\dfrac{p}{p_{B0}} = \dfrac{\sum c}{c_{B0}} \Rightarrow \dfrac{c_B}{c_{B0}} = \dfrac{2\ p_{B0} - p}{p_{B0}}$, $k = \dfrac{1}{\tau}\ \ln \dfrac{p_{B0}}{2\ p_{B0} - p} = 0{,}07782$ min^{-1}

16. a) 3,093 mol.% A, 48,454 mol.% B, 48,454 mol.% C ($x = 0{,}0188$ mol dm^{-3})
b) $p_{A0} = p_0 = 101{,}3$ kPa, $p = 196{,}52$ kPa $(= (c_{A0} + x) \cdot \boldsymbol{R}\, T)$

17. $\tau_{1/2} = 122{,}3$ min ($n_{NH_2NO_2} = 5{,}38 \cdot 10^{-4}$ mol, $n_{N_2O} = 2{,}62 \cdot 10^{-4}$ mol, $k_c = 5{,}668 \cdot 10^{-3}$ min^{-1})

18. $V_{O_2} = 30{,}8$ dm^3 , ($k = 0{,}063$ min^{-1}, $n_{O_2} = \xi/2 = 1{,}374$ mol)

19. a) $m_{P4} = 400{,}52$ g P_4 (rozsah reakce $\xi = 3{,}2327$ b) $\tau = 283{,}4$ s

20. a) $k = 0{,}0231$ min^{-1},($\alpha = 1 - r/r_0 = 0{,}25$), b) $\tau_{1/2} = 30$ min,
c) $c_{A0} = 0{,}04328$ mol dm^{-3}

21. 10 Kč ($= c_0 - c$; $k = 4{,}795.10^{-3}$ min^{-1}, $c_0 = 110$ Kč)

22. $c_A = 0{,}01033$ mol dm^{-3}

23. $\tau = 4$ h ($k_c = 0{,}008$ dm^3 mol^{-1} min^{-1})

24. $\tau = 395{,}7$ min $((p_A)_0 = 257$ kPa)

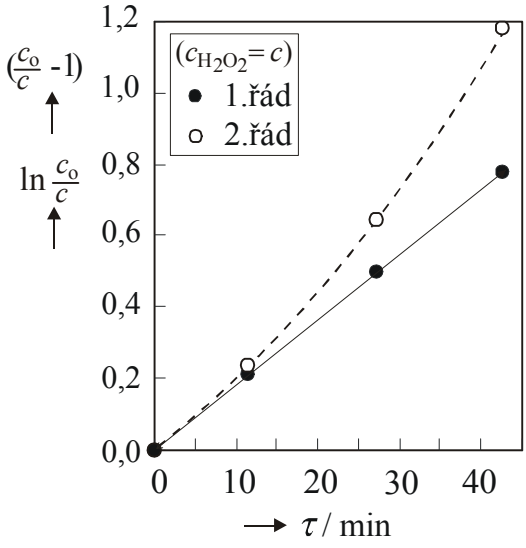
25. $\tau = 22{,}73$ s ($k_c = 321{,}35$ dm^3 mol^{-1} min^{-1}, $(c_{ester})_0 \neq (c_{NaOH})_0$)

26. $\tau = 366{,}9$ s ($p_{N_2O} = 3\ p_0 - 2\ p$)

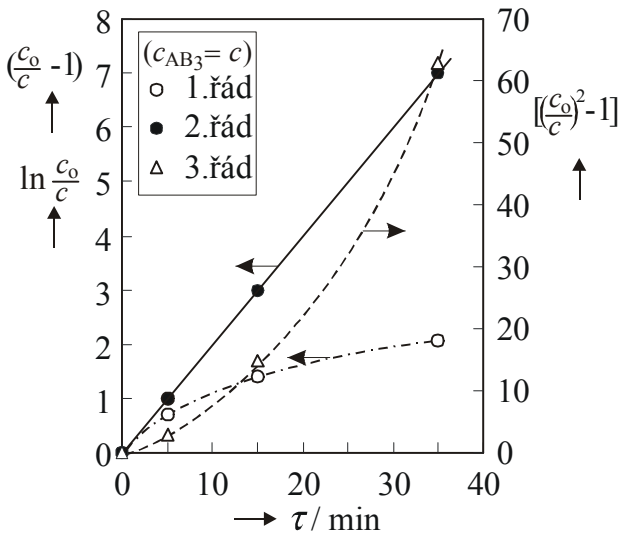
27. $\tau_{1/2} = 4{,}69$ s, 9,24% A; 18,48% B; 72,28% D
S ohledem na počáteční složení platí v každém okamžiku reakce $c_B = 2\, c_A$. Diferenciální kinetická rovnice: $-(dc_A/d\tau) = 2 \cdot 10^{-2} \cdot c_A \cdot (2c_A)^2 = 8 \cdot 10^{-2} \cdot c_A{}^3$

28. $n = 1$ (integrální metodou - obr. 9.8) , $k_c = 0{,}0184$ min^{-1}

29. $n = 2$ (integrální metodou - obr. 9.9) , $k_c = 0{,}0303\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ min^{-1}}$



Obr. 9.8 *Úloha 28*



Obr. 9.9 *Úloha 29*

30. $k = 4{,}03 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min^{-1}}$, $\tau_{1/2} = 172\mathrm{min}$ $\left(p = 2\,p_{A0} - p\right)$

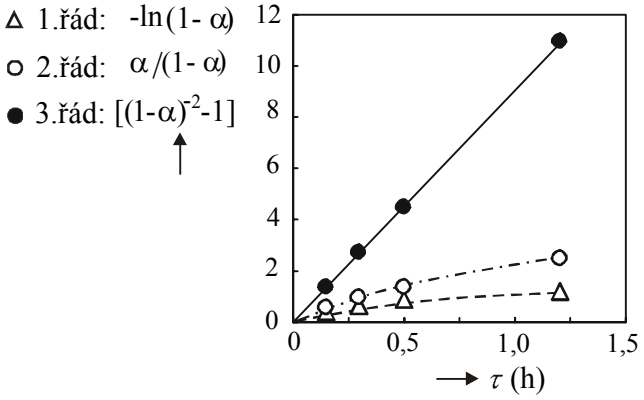
31. a)

τ (h)	α
0,15	0,3487
0,3	0,4803
0,5	0,5724
1,2	0,7105

$p = p_{B0} \cdot (1 + 2\,\alpha)\ \boldsymbol{R}T$
$= p_{B0} \cdot (1 + 2\,\alpha)$

b) $n = 3$ (obr. 9.10)

c) $k_p = 1{,}953 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{kPa^{-2}\ h^{-1}}$



Obr. 9.10 *Úloha 31*

32. $n = 2$, $k_p = 1{,}738.10^{-4}\ \mathrm{kPa^{-1}\ min^{-1}}$ $\left(p_B = 2\,p - p_{B0}\right)$

33. $n = 2$, $k_c = 0{,}0815\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}$

34. $n = 2$, $k = 8{,}333.10^{-4}\ \mathrm{kPa^{-1}\ min^{-1}}$

35. $n = 1$ (poločas nezávisí na počátečním tlaku) , $k = 0{,}0133\ \mathrm{min^{-1}}$

36. $n = 2$, $k_c = 0{,}333\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}$ $\left(\ln(d\alpha/d\tau) = -4{,}0952 + 2\ln(1-\alpha)\right)$

37. $n \cong 2{,}5$, $k_c = 0{,}02924\ (\mathrm{mol\ dm^{-3}})^{-1{,}5}\ \mathrm{s^{-1}}$

Hodnoty směrnic odečtené z grafu α proti τ, tj. hodnoty $d\alpha/d\tau$:

α	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
$10^3(d\alpha/d\tau)$ ($\mathrm{min^{-1}}$)	4,300	3,888	3,376	2,830	2,471	2,019	1,728	1,376

Metodou nejmenších čtverců z dat v tabulce: $\ln(d\alpha/d\tau) = -5{,}2995 + 2{,}5003 \ln(1-\alpha)$

38. $n = 1$, $k = 0{,}3473\ \text{min}^{-1}$, $\tau_{1/2} = 1{,}996\ \text{min}$ (Rychlost reakce při zvolené koncentraci vyjádřete jako rozdíl dvou po sobě jdoucích koncentrací vztažený na příslušný časový interval.)

39. řád vzhledem k S $\sigma = 1$, $k_{cS} = 0{,}00295\ (\text{mol dm}^{-3})^{-1,5}\ \text{min}^{-1}$

40. a) $\alpha = 1, \beta = 1{,}5$, b) $n = \alpha + \beta = 2{,}5$

c) $-\dfrac{dc_A}{d\tau} = k_c \cdot c_A^{1,5} \cdot c_B$, d) $k_{cA} = 1.10^{-3}\ (\text{mol dm}^{-3})^{-1,5}\ \text{min}^{-1}$

41. a) $\alpha = 1, \beta = 0{,}5$, b) $n = \alpha + \beta = 1{,}5$,

c) $-\dfrac{dp_{NH_3}}{d\tau} = +\ 4\dfrac{dp}{d\tau} = k_{p\,NH_3} \cdot p_{NH_3}^{\alpha} \cdot p_{NO}^{\beta} = k_{p\,NH_3} \cdot p_{NH_3} \cdot p_{NO}^{0,5}$

d) $(k_p)_{NH_3} = 1{,}2755.10^{-5}\ \text{kPa}^{-0,5}\ \text{s}^{-1}$ $\left(p_{kPa} = \dfrac{101{,}325}{760}\ p_{Torr}\right)$

42. $\dfrac{\Delta k}{k} \cdot 100 = 5{,}18\%$ $\left(\dfrac{E^*}{\boldsymbol{R}T^2} = \dfrac{d\ln k}{dT} = \dfrac{dk}{k} \cdot \dfrac{1}{T} \cong \dfrac{\Delta k}{k} \cdot \dfrac{1}{\Delta T}\right)$

43. a) $51{,}21\ \text{kJ mol}^{-1}$, b) $105{,}62\ \text{kJ mol}^{-1}$

44. $E = 217{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$, $A = 6{,}031 \cdot 10^{12}\ \text{s}^{-1}$ $\left(\ln k = 29{,}4279 - \dfrac{26173}{T}\right)$

45. $k_{386} = 7{,}823 \cdot 10^{-2}\ \text{dm}^6\ \text{mol}^{-2}\ \text{s}^{-1}$

46. $T = 821{,}8\ \text{K}$

47. a) 2,47 % , b) 477,06 K ($k_2 = 5{,}671 \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$)

48. $T = 915\ \text{K}$, $E^* = 242{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$

49. $T_1 = 640{,}77\ \text{K}$ ($k_2/k_1 = 3$)

50. a) Pokus č.2: $\tau_{1/2} = 19{,}2$ s; klíčová složka je H_2
reakce je prvního řádu vzhledem k H_2, poločas tedy nezávisí na $(p_{H2})_0$
Pokus č.4: $\tau_{1/2} = 415$ s; klíčová složka je NO
reakce je druhého řádu vzhledem k NO, poločas je úměrný $1/(p_{NO})_0$.
b) $E^* = 329{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$

51. a) $k_2 = 0{,}02\ \text{min}^{-1}$ b) 59,452 mol.% A, 9,357 mol.% R, 31,191 mol.% M

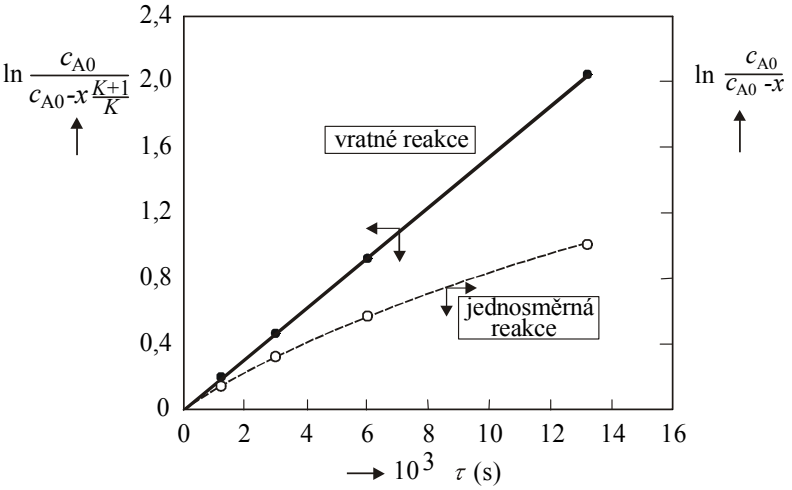
52. 17,552 mol.% A; 20,612 mol.% B; 61,836 mol.% C
($k_1 = 0{,}0145\text{min}^{-1}$, $k_2 = 0{,}0435\ \text{min}^{-1}$)

53. $T = 669{,}2$ K (ekvimolární směs: $c_{H2O} = c_{H2} = c_{CO} = c_{CO2} \Rightarrow k_1 = k_2$)
$A_1.\exp(-E_1/\boldsymbol{R}T) = A_2.\exp(-E_2/\boldsymbol{R}T)$

54. a) $\tau = 16{,}31$ h, b) $\alpha = 0{,}14$

55. $K = 7/3$, $k_1 = 2{,}406.10^{-3}$ s^{-1}, $k_2 = 1{,}031.10^{-3}$ s^{-1}

56. $K = \dfrac{(c_{\text{lakton}})_r}{(c_{\text{kyselina}})_r} = 2{,}6754$ s^{-1},
$k_1 = 1{,}129.10^{-4}$ s^{-1}
$k_2 = 4{,}220.10^{-5}$ s^{-1}



Obr. 9.11 *Úloha 56* ➤

57. 15 mol.% S ($x = 0{,}2$)

58. $\tau_{max} = 1{,}3$ h

59. 74,385 mol.% A, 23,724 mol.% B, 1,891 mol.% B

60. $\dfrac{d\,[ClO_2]}{d\,\tau} = r_1 + r_3 - r_2 = 0$, $\dfrac{d\,[ClO_3]}{d\,\tau} = r_2 - r_3 - r_4 = 0 \Rightarrow r_1 = r_4$, $r_2 = r_3$

z podmínky $r_1 = r_4 \Rightarrow [ClO_3] = \left(\dfrac{k_1}{k_4} \cdot [Cl_2]\ .\ [O_3]\right)^{1/2}$,

a) $-\dfrac{d\,[O_3]}{d\,\tau} = r_1 + r_2 + r_3 = 2\,r_2 = 2\,r_3 = 2\,k_3 \cdot [ClO_3] \cdot [O_3] \qquad (r_1 >> r_2\ , r_3)$

$$= 2\,k_3 \cdot [Cl_2]^{1/2} \cdot [O_3]^{3/2} = 2\,k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} \cdot [Cl_2]^{1/2} \cdot [O_3]^{3/2}$$

b) $n = 0{,}5 + 1{,}5 = 2$, c) $k_{\text{zdánlivá}} = 2\,k_3 \cdot \left(\dfrac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}$

61. a) $\dfrac{d\,[NO_3]}{d\tau} = r_1 - r_2 - r_3 = 0 \Rightarrow [NO_3] = \dfrac{k_1 \cdot [N_2O_5]}{k_2 \cdot [NO_2] + k_3 \cdot [NO]}$

$$-\frac{d\,[N_2O_5]}{d\tau} = r_1 - r_2 = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [N_2O_5]\ .\ [NO]}{k_2 \cdot [NO_2] + k_3 \cdot [NO]}$$

b) pro $k_3 \cdot [\mathrm{NO}] << k_2 \cdot [\mathrm{NO_2}]$: $-\frac{d\,[\mathrm{N_2O_5}]}{d\tau} = k_1 \cdot [\mathrm{N_2O_5}]$

62. $\phi = \frac{N_{\mathrm{HI}}}{N_{\mathrm{světla}}} = \frac{n_{\mathrm{HI}} \cdot N_A}{(E \cdot \lambda)/(h \cdot c)} = 2$

63. $N_{\mathrm{E}} = n_{\mathrm{E}} \cdot N_A = \phi \cdot \frac{E \cdot \lambda}{h \cdot c} = 1{,}654 \,.\, 10^{19}$ molekul s^{-1} , $n_{\mathrm{E}} = 2{,}745 \,.\, 10^{-5}$ mol s^{-1}

64. $\phi_{\mathrm{A}} = 0{,}17$ (U druhého experimentu se světelná kvanta rozdělí mezi aceton a uranyloxalát. Za 10 hodin dopadne 10/2 krát větší počet kvant než na samotný uranyloxalát v 1.pokusu)

65. $\frac{d\,[\mathrm{CH_3}]}{d\,\tau} = r_1 + r_4 - r_5 - r_6 = 0$

$\frac{d\,[\mathrm{CHO}]}{d\,\tau} = r_1 - r_2 = 0$

$\frac{d\,[\mathrm{CH_3CO}]}{d\,\tau} = r_3 - r_4 + r_5 = 0$

$\frac{d\,[\mathrm{H}]}{d\,\tau} = r_2 - r_3 = 0$

$r_1 = r_2 = r_3$

$2\,r_1 = r_6$

odtud ⇓

$[\mathrm{CH_3}] = \left(\frac{2\,\phi \cdot I_{\mathrm{abs}}}{k_6}\right)^{1/2}$

$r_1 - r_4 + r_5 = 0 \quad \Rightarrow \quad r_4 = \phi_1 \cdot I_{\mathrm{abs}} + k_6 \cdot \left(\frac{2\,\phi_1 \cdot I_{\mathrm{abs}}}{k_6}\right)^{1/2} \cdot [\mathrm{CH_3CHO}]$

a) $\frac{d\,[\mathrm{CO}]}{d\tau} = 2\,\phi_1 \cdot I_{abs} + k_5 \cdot \left(\frac{2\,\phi_1 \cdot I_{abs}}{k_6}\right)^{1/2} . [\mathrm{CH_3CHO}]$

b) $\phi = \frac{d\,[\mathrm{CO}]/d\tau}{I_{abs}} = 2\,\phi_1 + k_5 \cdot \left(\frac{2\,\phi_1}{I_{abs} \cdot k_6}\right)^{1/2} \cdot [\mathrm{CH_3CHO}]$

66. $V = 3{,}472$ $\mathrm{m^3}$

67. $\ell = 13{,}13$ m

68. a) Jde o obecnou kyselou katalýzu

b) $-\frac{dc_{\mathrm{HV}}}{d\tau} = k \cdot c_{\mathrm{HCl}} \cdot c_{\mathrm{HV}} = k' \cdot c_{\mathrm{HV}}$, $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = 17{,}32$ min

c) $T_2 = 304{,}4$ K ; $\left((\tau_{1/2})_2 = \frac{(\tau_{1/2})_1}{2} = \frac{\ln 2}{2\,k'(T_1)}\right)$

69. $K = 0{,}001738$

10. FÁZOVÉ ROVNOVÁHY

10.1 Aplikace Gibbsova fázového pravidla

Určete počet stupňů volnosti u dále specifikovaných systémů, které obsahují plynnou, kapalnou a tuhou (tuhý NH_4Cl) fázi. Předpokládejte, že jednotlivé systémy vzniknou :
a) smícháním NH_3, HCl, H_2O v libovolném poměru, b) smícháním H_2O, NH_3 a HCl při molárním poměru NH_3 a HCl 1:1, c) smícháním H_2O a NH_4Cl,
d) smícháním H_2O a NH_4Cl a systém bude udržován při teplotě $25\,^oC$.

Řešení: Podle Gibbsova fázového zákona je počet stupňů volnosti v dán vztahem

$$v = k - f + 2 - C\,, \tag{10.1}$$

kde k je počet složek v systému, f je počet fází a C počet vazných podmínek. Podle zadání jsou v systému tři fáze ($f = 3$).
a) V tomto případě platí $k = 4$ (NH_3,HCl, H_2O, NH_4Cl), $C = 1$ (chemická reakce NH_3+HCl=NH_4Cl) a podle Gibbsova fázového pravidla získáme

$$v = 4 - 3 + 2 - 1 = 2\,.$$

Soustava má tedy dva stupně volnosti, tj. můžeme např. změnit teplotu a tlak (čímž se změní složení plynné a kapalné fáze), nebo teplotu a složení plynné fáze (změní se složení kapalné fáze a tlak) ap. aniž se změní počet fází.
b) Platí $f = 3$, $k = 4$. Protože však existuje ještě vazná podmínka mezi látkovým množstvím NH_3 a HCl je $C = 2$ a dostaneme

$$v = k - f + 2 - C = 4 - 3 + 2 - 2 = 1\,.$$

Má-li počet fází zůstat zachován, můžeme tedy pouze změnit např. teplotu (tlak a složení fází již nezávisle měnit nemůžeme).
c) Tuto variantu můžeme řešit jako případ b) nebo tak, že uvažujeme $k = 2$ (H_2O a NH_4Cl) bez vazné podmínky

$$v = 2 - 3 + 2 = 1\,.$$

Počet stupňů volnosti je stejný jako v předcházejícím případě.
d) Proti předcházejícímu bodu přibývá jedna vazná podmínka a proto

$$v = 2 - 3 + 2 - 1 = 0\,.$$

To znamená, že při $25\,^oC$ nemůžeme měnit tlak ani složení kapalné či parní fáze, aniž některá z fází nevymizela. Pokud bychom např. zvětšili tlak nad hodnotu p_R, kde p_R je rovnovážný tlak, parní fáze vymizí.

10.2 Vliv tlaku na teplotu tání. ΔS a ΔG tuhnutí

Normální teplota tání rtuti je -38,87 ^oC. Za této teploty je hustota její kapalné fáze 13,6537 g.cm^{-3} a tuhé fáze 14,2572 g.cm^{-3}. Teplo tání má hodnotu 11,63 J.g^{-1}. Předpokládejte, že všechny udané hodnoty (mimo teplotu tání) jsou nezávislé na tlaku a teplotě a vypočítejte:
a) teplotu tání rtuti za tlaku 20 MPa, b) hodnoty ΔS a ΔG odpovídající ztuhnutí 1 g kapalné rtuti při teplotě -38,87 ^oC a normálním tlaku.

Řešení: a) Poněvadž jde o fázový přechod $\ell \to s$ (tuhnutí), musíme pro výpočet vlivu

tlaku na teplotu tání (nebo tuhnutí, u čistých látek je to totéž) použít Clapeyronovu rovnici

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}\,. \tag{10.2}$$

Vzhledem k tomu, že se jedná o konečnou změnu tlaku, budeme vycházet z integrované rovnice a z předpokladu, že poměr $\Delta H/\Delta V$ nezávisí na teplotě, resp. na tlaku. Po separaci proměnných a integraci v mezích dostaneme

$$\ln T_2 = \ln T_1 + (p_2 - p_1)\frac{\Delta V_{tuhn,spec}}{\Delta H_{tuhn,spec}}\,, \tag{10.3}$$

kde $\Delta H_{tuhn,spec}$ a $\Delta V_{tuhn,spec}$ představují změnu entalpie a objemu při tuhnutí látky o jednotkové hmotnosti. Pro rtuť za uvedených podmínek platí:

$$\begin{aligned}
T_1 &= T_{nbt} = 234{,}28\,\mathrm{K} \qquad p_1 = 101{,}3.10^3\,\mathrm{Pa} \qquad p_2 = 20.10^6\,\mathrm{Pa};\\
\Delta H_{tuhn,spec} &= -11{,}63\,\mathrm{J.\,g^{-1}} = -11{,}63.10^3\,\mathrm{J.\,kg^{-1}}\\
\Delta V_{tuhn,spec} &= \frac{1}{\varrho_s} - \frac{1}{\varrho_\ell} = \frac{1}{14{,}2572} - \frac{1}{13{,}6537} = -0{,}0031\,\mathrm{cm^3.\,g^{-1}} =\\
&= -3{,}1.10^{-6}\,\mathrm{m^3.\,kg^{-1}}\\
\ln T_2 &= \ln 234{,}28 + \frac{(20.10^6 - 101{,}3.10^3).3.10^{-6}}{11{,}63.10^3} = 5{,}46165\\
T_2 &= 235{,}48\,\mathrm{K} \qquad (t_2 = -37{,}66\,^o\mathrm{C}\,)
\end{aligned}$$

b) Z definiční rovnice entropie a Gibbsovy energie vyplývají vztahy

$$\begin{aligned}
\Delta S_{tuhn,spec} &= \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_{tuhn,spec}}{T_{nbt}} = \frac{-11{,}63}{234{,}28} = -0{,}04964\,\mathrm{K^{-1}\,g^{-1}}\,,\\
\Delta G_{tuhn,spec} &= \Delta H_{tuhn,spec} - T_{nbt}\Delta S_{tuhn,spec} = 0\,.
\end{aligned}$$

10.3 Výpočet teploty varu z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice

> Vypočítejte teplotu varu 1-butanolu při tlaku 20 Torr. K výpočtu použijte hodnoty normální teploty varu T_{nbv} a výparného tepla při normální teplotě varu (760 Torr = 101325 Pa, $T_{nbv} = 390.88\,\mathrm{K}$, $\Delta H_{výp} = 43{,}29\,\mathrm{J/\,mol.}$). Získanou teplotu porovnejte s hodnotou získanou podle Antoineovy rovnice jejíž konstanty jsou uvedeny v tab. IX.

Řešení: K výpočtu změny teploty varu, tj. závislosti $T = f(p)$ pro fázovou přeměnu $\ell \rightarrow g$, použijeme Clausiovu-Clapeyronovu rovnici v integrovaném tvaru (předpokládáme nezávislost výparného tepla na teplotě)

$$\ln\frac{p^\oslash(T_2)}{p^\oslash(T_1)} = \frac{(T_2 - T_1)\Delta H_{výp}}{\boldsymbol{R}T_1T_2}\,, \tag{10.4}$$

kterou pro tento účel upravíme na

$$T_2 = \frac{T_1\Delta H_{výp}}{\Delta H_{výp} - \boldsymbol{R}T_1\ln[p^\oslash(T_2)/p^\oslash(T_1)]}\,. \tag{10.5}$$

Do této rovnice dosadíme uvedená data. Ještě než do této rovnice dosadíme uvedená data, přepočteme tlak $p^\oslash = 20$ Torr na Pa[1] na tlak $p^\oslash(T_2) = 20 \cdot (101325/760) = 2666\,\mathrm{Pa} = 2{,}666\,\mathrm{kPa}$. Dosazením do (10.5) získáme

$$T_2 = \frac{390{,}88.43290}{43290 - 8{,}314.390{,}88 \ln(2666/101325)} = 307{,}0\,\mathrm{K}.$$

Vypočtená teplota varu 1-butanolu za daného tlaku není úplně přesná. Neuvažovali jsme totiž závislost ΔH_{vp} na teplotě a neideální chování parní fáze. Na základě konstant Antoineovy rovnice v tab.IX dostaneme správnější hodnotu

$$\begin{aligned} T &= \frac{B}{A - \log p} - C + 273{,}15 = \\ &= \frac{1136{,}026}{6{,}54172 - \log(2{,}666)} - 176{,}802 + 273{,}15 = 314{,}80\,\mathrm{K}. \end{aligned} \tag{10.6}$$

10.4 Výpočet výparného tepla ze závislosti tlaku nasycených par na teplotě

Tlak nasycených par 2,2-dimethyl-1-butanolu v rozmezí teplot 20 až 120 ^{o}C je dán rovnicí (10.7) (p v Pa).

$$\log p^\oslash = -\frac{4849{,}3}{T} - 14{,}701\ \log T + 50{,}99\,. \tag{10.7}$$

Na základě tohoto vztahu odvoďte závislost molární výparné entalpie uvedené látky na teplotě a tuto veličinu vypočítejte pro 50 ^{o}C . Předpokládejte platnost Clausiovy-Clapeyronovy rovnice.

Řešení: Pro výparné teplo dostaneme z Clapeyronovy rovnice (10.2) vztah

$$\Delta H_{m,vp} = \boldsymbol{R}T^2 \frac{d \ln p^\oslash}{dT} = 2{,}3026\, \boldsymbol{R}T^2 \frac{d \log p^\oslash}{dT}, \tag{10.8}$$

ze kterého ve spojení s rovnicí (10.7) (po derivaci) plyne

$$\Delta H_{m,vp} = \boldsymbol{R}T^2 \left[\frac{11167{,}9}{T^2} - \frac{14{,}701}{T}\right] = 92850 - 122{,}22\,T\ \mathrm{J.mol^{-1}}.$$

Při 50 ^{o}C je pak

$$\Delta H_{m,vp} = 92850 - 122{,}22 \cdot 323{,}15 = 53355\ \mathrm{J.mol^{-1}}\,.$$

[1] V daném případě, kde počítáme s poměrem tlaků p_2/p_1 je zcela libovolné, v jakých jednotkách dosazujeme. Mohli jsme tedy dosadit oba tlaky bez přepočítávání v torr, tj. = 20/760.

10.5 Výpočet trojného bodu

Tlak nasycených par kyanovodíku v závislosti na teplotě je dána vztahem:
pro rovnováhu $s \rightarrow g$

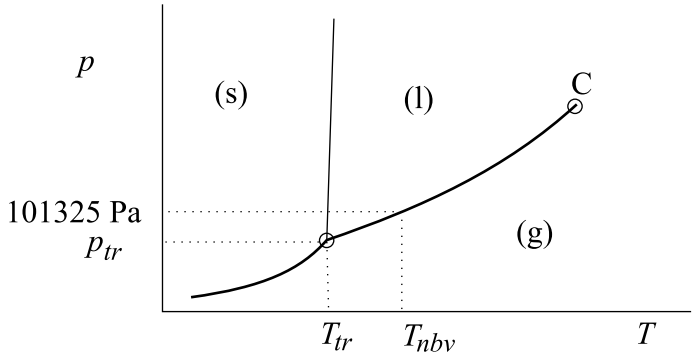
$$\log p^{\oslash} = 11{,}46358 - \frac{1864{,}8}{T} \tag{10.9}$$

a pro rovnováhu $\ell \rightarrow g$

$$\log p^{\oslash} = 9{,}86916 - \frac{1453{,}06}{T} \tag{10.10}$$

kde $p^{\oslash}$ je v Pa. Vypočítejte:
a) teplotu a tlak nasycených par kyanovodíku v trojném bodě, b) sublimační teplo kyanovodíku, c) výparné teplo kyanovodíku, d) teplo tání kyanovodíku, e) normální teplotu varu HCN, f) výparnou entropii HCN a výsledek porovnejte s hodnotou podle Pictetova-Troutonova pravidla.

Řešení: Obě rovnice (10.9) a (10.10) definují rovnováhu mezi fází kondenzovanou (s a ℓ) a fází plynnou (g), při teplotách dostatečně vzdálených od teploty kritické. V trojném bodě koexistují v rovnováze všechny tři fáze: tlak nasycených par nad kapalnou i tuhou fází je tedy při teplotě trojného bodu stejný. Pro lepší představu uvádíme náčrt jednosložkového fázového diagramu v souřadnicích $p - T$ (obr.10.1). Rovnice (10.9) popisuje křivku oddělující oblast tuhé a plynné fáze a rovnice (10.10) křivku mezi fází kapalnou a plynnou. Trojný bod je průsečíkem těchto křivek.



Obrázek 10.1: Fázový diagram v $p - T$ souřadnicích u jednosložkového systému

$$\text{a)} \quad 11{,}46358 - \frac{1864{,}8}{T_{tr}} = 9{,}86916 - \frac{1453{,}06}{T_{tr}}\,,$$

$$T_{tr} = 258{,}2\,\mathrm{K}\,, \qquad t_{tr} = -14{,}9\,^{o}\mathrm{C}\,.$$

Tlak par v trojném bodě vypočítáme dosazením T_{tr} do rovnice (10.9) nebo (10.10):

$$\begin{aligned} \log p_{tr} &= 11{,}46358 - \frac{1864{,}8}{T_{tr}} = 9{,}86916 - \frac{1453{,}06}{T_{tr}}\,, \\ p_{tr} &= 17430\,\mathrm{Pa} = 17{,}43\,\mathrm{kPa}\,. \end{aligned}$$

b,c) Sublimační resp. výparné teplo dostaneme aplikací vztahu (10.8) na relaci (10.9) event. (10.10)

$$\Delta H_{m,subl} = 2{,}303 \cdot 8{,}314 \cdot 1864{,}8 = 35705\,\mathrm{J.mol^{-1}}\,,$$

$$\Delta H_{m,vp} \ = 2{,}303 \cdot 8{,}314 \cdot 1453{,}06 = 27822\,\mathrm{J.mol^{-1}}\,.$$

d) Teplo tání vypočítáme z rovnice

$$\Delta H_{m,tání} = \Delta H_{m,subl} - \Delta H_{m,výp} = 7883\,\mathrm{J.mol^{-1}} = -\Delta H_{m,tuhnutí}\,.$$

e) Normální teplotu varu T_{nbv} zjistíme z rovn. (10.10) popisující rovnováhu $\ell \rightarrow g$, jestliže za $p^{\oslash}$ dosadíme hodnotu normálního tlaku 101325 Pa.

$$T_{nbv} = \frac{1453{,}06}{9{,}86916 - 5{,}0057} = 298{,}77\,\mathrm{K}\,, \qquad t_{nbv} = 25{,}6\,^{o}\mathrm{C}\ .$$

f) Pictetovo-Troutonovo pravidlo říká, že molární výparná entropie při normálním bodu varu má u většiny látek hodnotu 88 až 92 J/(mol·K). Pro kyanovodík získáme z vypočtené hodnoty výparného tepla

$$\Delta S_{výp} = \frac{\Delta H_{m,vp}}{T_{nbv}} = \frac{27822}{298{,}77} = 93{,}1\,.\,\mathrm{J/(mol{\cdot}K)}$$

10.6 Výpočet rovnovážných složení kapaliny a páry za konstantní teploty u směsi, která se řídí Raoultovým zákonem

> Při teplotě 30 °C má pentan(1) tlak nasycených par $p_1^{\oslash} = 81{,}8$ kPa a isopentan(2) $p_2^{\oslash} = 109{,}1$ kPa. Za předpokladu platnosti Raoultova zákona vypočítejte složení směsi těchto látek (hodnotu x_1), která má normální teplotu varu 30 °C, a odpovídající složení parní fáze. Rozhodněte dále, v jaké fázi se nachází směs, která obsahuje 40 mol.% pentanu při teplotě $t = 30\,^{o}\mathrm{C}$ a tlaku a) $p = 95$ kPa a b) 97 kPa. Pokud se směs bude nacházet ve dvoufázové oblasti, určete relativní množství jednotlivých fází.

Řešení: Za předpokladu platnosti Raoultova zákona

$$p = p_1^{\oslash} x_1 + p_2^{\oslash}(1 - x_1), \tag{10.11}$$

bude při normálním bodu varu platit

$$p = 101{,}32 = p_1^{\oslash} x_1 + p_2^{\oslash}(1 - x_1).$$

Molární zlomek první složky x_1 v kapalné fázi je dán relací

$$\begin{aligned} x_1 \ &= \ \frac{p - p_2^{\oslash}}{p_1^{\oslash} - p_2^{\oslash}} = \\ &= \ \frac{101{,}32 - 109{,}1}{81{,}8 - 109{,}1} = 0{,}2855\,. \end{aligned} \tag{10.12}$$

Složení parní fáze udává molární zlomek složky 1 v parní fázi

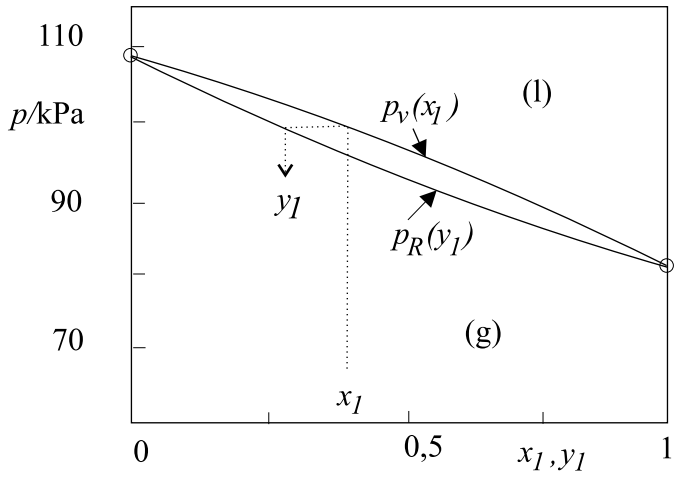
$$\begin{aligned} y_1 \ &= \ \frac{x_1 p_1^{\oslash}}{p} = \\ &= \ \frac{0{,}2855 \cdot 81{,}8}{101{,}32} = 0{,}2305. \end{aligned} \tag{10.13}$$

Směs se bude nacházet v kapalné fázi, pokud platí $p > p_v$, kde p_v je tlak směsi o složení kapalné fáze $x_1 = 0{,}4$ (obr. 10.2). Naproti tomu se směs bude nacházet v plynné fázi, platí-li $p < p_R$, kde p_R je rosný tlak, který odpovídá složení parní fáze $y_1 = 0{,}4$. Platí-li $p_R < p < p_v$, budou v systému obě fáze. Tlak p_v je určen vztahem (10.11)

$$p_v = p_1^{\oslash} x_1 + p_2^{\oslash} x_2 = 0{,}4 \cdot 81{,}8 + 0{,}6 \cdot 109{,}1 = 98{,}18\,\mathrm{kPa}\,.$$

Pro rosný tlak p_R platí vztah (10.14)

$$\begin{aligned} p_R &= \frac{1}{y_1/p_1^{\oslash} + y_2/p_2^{\oslash}} = \\ &= \frac{1}{0{,}4/81{,}8 + 0{,}6/109{,}1} = 96{,}25\,\mathrm{kPa}\,. \end{aligned} \tag{10.14}$$



Obrázek 10.2: Diagram $p - x - y$ u systému pentan(1)+isopentan(2) při 30 °C

Za tlaku $p = 95$ kPa se tedy bude směs nacházet v homogenní plynné oblasti. Za tlaku $p = 97$ kPa dostaneme z rovnic (10.11) a (10.13)

$$x_1 = \frac{97 - 109{,}1}{81{,}8 - 109{,}1} = 0{,}4432\,, \qquad y_1 = \frac{0{,}4332 \cdot 81{,}8}{97} = 0{,}3737\,.$$

Poměr látkových množství kapalné $n^{(\ell)}$ a parní $n^{(g)}$ fáze bude podle pákového pravidla roven

$$\begin{aligned} \frac{n^{(\ell)}}{n^{(g)}} &= \frac{y_1 - N_1}{N_1 - x_1} = \\ &= \frac{0{,}3737 - 0{,}4}{0{,}4 - 0{,}4432} = 0{,}608\,. \end{aligned} \tag{10.15}$$

V této rovnici N_1 představuje celkový molární zlomek složky 1 v systému, tj. v kapalné i parní fázi jako celku.

10.7 Výpočet normální teploty varu směsi

Bylo zjištěno, že systém kumen(1)-butylbenzen(2) se chová podle Raoultova zákona. Vypočítejte teplotu varu směsi obsahující 10 mol.% kumenu a příslušné složení parní fáze za tlaku 101,32 kPa. Tlaky nasycených par čistých látek jsou dány Antoineovými rovnicemi (pro tlak v kPa)

$$\ln p_1^{\oslash} = A_1 - \frac{B_1}{t + C_1} = 13{,}9403 - \frac{3352{,}1}{t + 207}\,, \tag{10.16}$$

$$\ln p_2^{\oslash} = A_2 - \frac{B_2}{t + C_2} = 14{,}0269 - \frac{3618{,}3}{t + 201}\,. \tag{10.17}$$

Načrtněte diagram $t - x - y$.

Řešení: Pro teplotu varu platí vztah (10.11), který si pro naše účely napíšeme ve tvaru

$$p = 101{,}32 = x_1 p_1^{\oslash}(t) + (1 - x_1) p_2^{\oslash}(t)\,. \tag{10.18}$$

Vzhledem k teplotě je tato rovnice nelineární rovnicí a je ji možno řešit různým způsobem. Odhad dolní a horní mezné teploty varu roztoku (při platnosti Raoultova zákona) získáme na základě teplot varu čistých složek. Pro první a druhou složku dostaneme z rovnice

$$t_v = -C + \frac{B}{A - \ln p^{\oslash}}, \tag{10.19}$$

konkrétní hodnoty teplot

$$t_{nbv,1} = t(x_1 = 1) = -207 + \frac{3352{,}1}{13{,}9403 - \ln 101{,}32} = 152{,}59\,^o\mathrm{C}\,,$$
$$t_{nbv,2} = t(x_1 = 0) = 183{,}37\,^o\mathrm{C}\,.$$

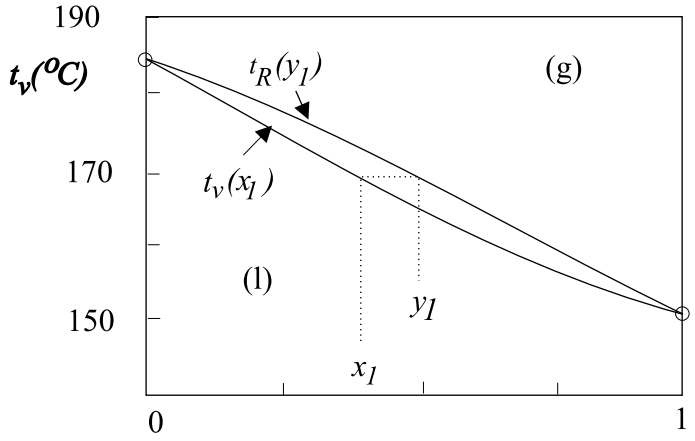
Tyto teploty současně představují koncové body v diagramu $t - x - y$.
Rovnici (10.18) pro $x_1 = 0{,}1$ budeme řešit zkusmo. Výsledky pro několik teplot jsou uvedeny v tabulce:

$t/\,^o\mathrm{C}$	180	179	179,3
$p_1^{\oslash}/\mathrm{kPa}$	196,08	191,73	193,03
$p_2^{\oslash}/\mathrm{kPa}$	92,76	90,47	91,15
p/kPa	103,09	100,60	101,34

Spokojíme-li se s odchylkou 0,02 kPa, můžeme považovat za výslednou hodnotu teploty varu zadané směsi $t_v = 179{,}3\ ^o\mathrm{C}$. Složení parní fáze je určeno vztahem (10.13)

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^{\oslash}}{p} = \frac{0{,}1 \cdot 193{,}03}{101{,}32} = 0{,}1905$$

Schematický náčrt diagramu $t - x - y$ je uveden na obr.10.3.



Obrázek 10.3: Diagram $t-x-y$ systému kumen(1)+butylbenzen(2) za normálního tlaku

10.8 Určení aktivitních koeficientů a aktivit složek na základě údajů o rovnováze kapalina-pára

Tabulka 10.1: Rovnovážná data $\ell - g$ v systému ethanol(1) - voda(2) při teplotě 70 °C

x_1	y_1	$p/$ kPa	x_1	y_1	$p/$ kPa
0	0	31,17	0,401	0,611	66,34
0,062	0,374	48,33	0,593	0,691	70,12
0,194	0,524	60,11	0,680	0,739	71,24
0,252	0,552	62,40	0,810	0,826	72,41
0,334	0,583	64,77	0,943	0,941	72,60
			1	1	72,28

V tab.10.1 jsou uvedeny experimentálně určené hodnoty $p - x_1 - y_1$ platné pro systém ethanol(1) - voda(2) při 70 °C . Na základě těchto dat vypočítejte a vyneste do grafu (v závislosti na x_1): a) aktivitní koeficienty obou složek, b) aktivity obou složek, c) $\mu_i - \mu_i^\bullet$ obou složek. Do grafu $a_i = f(x_1)$ a $\mu_i - \mu_i^\bullet = f(x_1)$ zakreslete též závislost, která odpovídá ideálnímu roztoku ($\mu_i^\bullet$ jsou molární Gibbsovy energie čistých látek v kapalném stavu) za teploty a tlaku soustavy. Je možno k vystižení závislosti aktivitních koeficientů na složení použít vztah

$$\ln \gamma_i = b(1 - x_i)^2 \tag{10.20}$$

platný pro regulární roztok?

Řešení: V případě rovnováhy kapalina-pára počítáme aktivitní koeficienty ze vztahu

$$\gamma_i = \frac{p y_i}{x_i p_i^\oslash} \tag{10.21}$$

Např. pro $x_1 = 0{,}062$ získáme

$$\gamma_1 \;=\; \frac{p y_1}{x_1 p_1^\oslash} = \frac{48{,}33 \cdot 0{,}374}{0{,}062 \cdot 72{,}28} = 4{,}033$$

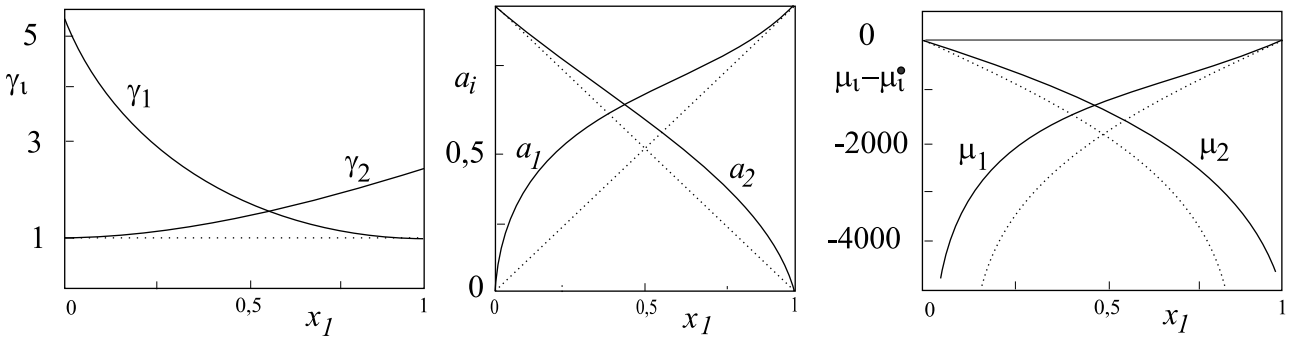
$$\gamma_2 = \frac{py_2}{x_2 p_2^{\oslash}} = \frac{48{,}33(1-0{,}374)}{31{,}77(1-0{,}062} = 1{,}035$$

Aktivity obou složek určíme ze vztahu

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad i = 1{,}2. \tag{10.22}$$

Pro $x_1 = 0{,}062$ obdržíme

$$\begin{aligned} a_1 &= x_1\gamma_1 = 0{,}062 \cdot 4{,}033 = 0{,}250 \\ a_2 &= x_2\gamma_2 = (1-0{,}062)1{,}035 = 0{,}9706 \end{aligned}$$



Obrázek 10.4: Závislost a) aktivitních koeficientů, b) aktivit, c) $\mu_i - \mu_i^{\bullet}$ na složení u systému ethanol(1)+voda(2) při 70 °C (tečkované závislosti odpovídají ideálnímu chování směsi tj. : $\gamma_i = 1$, $a_i = x_i$, $\mu_i = \mu_i^{\bullet} + \boldsymbol{R}T \ln x_i$)

Pro chemický potenciál složky i platí relace

$$\mu_i - \mu_i^{\bullet} = \boldsymbol{R}T \ln a_i = \boldsymbol{R}T \ln x_i\gamma_i, \tag{10.23}$$

z níž pro $x_1 = 0{,}062$ dostaneme

$$\begin{aligned} \mu_1 - \mu_1^{\bullet} &= \boldsymbol{R}T \ln a_1 = 8{,}314 \cdot 343{,}15 \ln 0{,}25 = -3955 \text{ J. mol}^{-1}, \\ \mu_2 - \mu_2^{\bullet} &= \boldsymbol{R}T \ln a_2 = 8{,}314 \cdot 343{,}15 \ln 0{,}9706 = -85{,}1 \text{ J. mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Výsledky pro zbývající složení jsou uvedeny v tab.10.2 a na obr. 10.4.

Vztah (10.20) u tohoto systému nemůžeme použít, protože z tab.10.2 vyplývá, že limitní aktivitní koeficienty mají rozdílné hodnoty, což vztah (10.20) nemůže vystihnout.

10.9 Aplikace závislosti aktivitních koeficientů na složení u systému s azeotropickým bodem

Na základě dále uvedených dat určete u směsi benzen(1)+cyklohexan(2):
a) složení parní fáze při $x_1 = 0{,}70$ a $t = 77{,}7\,^o\text{C}$,
b) složení azeotropické směsi při teplotě $77{,}7\,^o\text{C}$ a tlak v azeotropickém bodě.
Data: $x_1 = 0{,}40$, $y_1 = 0{,}422$, $t = 77{,}7\,^o\text{C}$, $p = 101{,}32$ kPa, $p_1^{\oslash} = 94{,}1$ kPa, $p_2^{\oslash} = 92{,}4$ kPa. Předpokládejte, že uvažovaný systém se v kapalné fázi chová jako regulární roztok, tj. platí relace (10.20).

Řešení: a) Na základě zadaného experimentálního údaje vypočítáme aktivitní koeficienty při $x_1 = 0{,}4$ a z nich parametr b v rovnici (10.20). S použitím získaného parametru určíme aktivitní koeficienty při složení $x_1 = 0{,}70$, tlak i složení parní fáze.

Tabulka 10.2: Vypočítané hodnoty aktivitních koeficientů, aktivit a $\mu_i - \mu_i^\bullet$ (v J/mol) u systému ethanol(1) - voda(2) při 70 ^{o}C

x_1	γ_1	γ_2	a_1	a_2	$(\mu_1 - \mu_1^\bullet)$	$(\mu_2 - \mu_2^\bullet)$
0	(5,36)	1	0	1	$-\infty$	0
0,062	4,033	1,035	0,250	0,9706	-3955	-85,1
0,095	3,387	1,056	0,323	0,955	-3226	-129
0,194	2,243	1,138	0,435	0,917	-2374	-246
0,252	1,887	1,200	0,475	0,897	-2120	-308
0,334	1,559	1,300	0,521	0,866	-1862	-411
0,401	1,396	1,380	0,560	0,826	-1655	-543
0,593	1,130	1,705	0,670	0,694	-1142	-1042
0,680	1,071	1,863	0,728	0,596	-904	-1475
0,810	1,021	2,123	0,827	0,403	-542	-2590
0,943	1,002	2,408	0,945	0,137	-162	-5666
1	1	(2,51)	1	0	0	$-\infty$

Aktivitní koeficienty určíme ze vztahu (10.21), tj.

$$\gamma_1 = \frac{py_1}{x_1 p_1^\oslash} = \frac{101{,}32 \cdot 0{,}422}{94{,}1 \cdot 0{,}4} = 1{,}136, \qquad \gamma_2 = \frac{101{,}32(1-0{,}422)}{92{,}4(1-0{,}4)} = 1{,}056.$$

Parametr b ve vztahu (10.20) bude mít hodnoty

$$(b)_1 = \frac{\ln \gamma_1}{(1-x_1)^2} = \frac{\ln 1{,}136}{(1-0{,}4)^2} = 0{,}354, \qquad (b)_2 = \frac{\ln \gamma_2}{x_1^2} = \frac{\ln 1{,}056}{0{,}4^2} = 0{,}340.$$

Pro další výpočet použijeme hodnotu $b = 0{,}35$. Pro $x_1 = 0{,}7$ dostaneme

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= b x_2^2 = 0{,}35 \cdot 0{,}3^2 = 0{,}0315\,, \qquad \gamma_1 = 1{,}032\,, \\ \ln \gamma_2 &= b x_1^2 = 0{,}35 \cdot 0{,}7^2 = 0{,}1715\,, \qquad \gamma_2 = 1{,}187\,. \end{aligned}$$

Tlak a složení parní fáze určíme podle rovnic (10.24) a (10.25)

$$\begin{aligned} p &= \sum_{i=1}^{k} x_i \gamma_i p_i^\oslash = \qquad (10.24) \\ &= 0{,}7 \cdot 1{,}032 \cdot 94{,}1 + 0{,}3 \cdot 1{,}187 \cdot 92{,}4 = 100{,}88\,\mathrm{kPa}\,, \\ y_1 &= \frac{x_1 \gamma_1 p_1^\oslash}{p} = \qquad (10.25) \\ &= \frac{0{,}7 \cdot 1{,}032 \cdot 94{,}1}{100{,}88} = 0{,}674\,. \end{aligned}$$

b) V azeotropickém bodě z podmínky $y_i = x_i,\ \ i = 1{,}2$ plyne

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{p_2^\oslash}{p_1^\oslash}\,. \qquad (10.26)$$

Po zlogaritmování dostaneme

$$\ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 = \ln \frac{p_2^\oslash}{p_1^\oslash}\,.$$

Dosadíme-li za aktivitní koeficienty ze vztahu (10.20), bude platit

$$b(1-x_{1,az})^2 - bx_{1,az}^2 = b(1-2x_{1,az}) = \ln\frac{p_2^\oslash}{p_1^\oslash}\,.$$

kde $x_{1,az}$ je hledané složení azeotropu. Z poslední rovnice pro $x_{1,az}$ dostaneme

$$x_{1,az} = 0{,}5\left[1 - \frac{\ln(p_2^\oslash/p_1^\oslash)}{b}\right] = 0{,}5\left[1 - \frac{1}{0{,}35}\ln\frac{92{,}4}{94{,}1}\right] = 0{,}526\,.$$

Pro výpočet tlaku v azeotropickém bodě potřebujeme opět znát aktivitní koeficienty γ_i, které určíme z rovn. (10.20)

$$\begin{aligned}\ln\gamma_1 &= 0{,}35(1-0{,}526)^2 = 0{,}0786, \qquad \gamma_1 = 1{,}082,\\ \ln\gamma_2 &= 0{,}35\cdot 0{,}526^2 = 0{,}0968, \qquad \gamma_2 = 1{,}102.\end{aligned}$$

Po dosazení do rovnice (10.24) dostaneme hodnotu

$$p = 0{,}526\cdot 1{,}082\cdot 94{,}1 + 0{,}474\cdot 1{,}102\cdot 92{,}4 = 101{,}8\,\mathrm{kPa}\,.$$

V případě, že tlaky nasycených par složek jsou málo odlišné, může se azeotropický bod vyskytovat i u systémů, které mají malé odchylky od Raoultova zákona.

10.10 Kombinace Clausiovy - Clapeyronovy rovnice s látkovou bilancí

> Z netěkavého kapalného produktu, který obsahuje 80 mol.% ethanolu, je odstraňován ethanol probubláváním roztoku dusíkem. Dusík odchází při 50 ^{o}C a celkovém tlaku 101,32 kPa nasycen ethanolem. Za předpokladu, že dusík i páry ethanolu se chovají podle stavové rovnice ideálního plynu, vypočítejte:
> a) hmotnost ethanolu (g) odstraněného z produktu, jímž probublalo 100 mol dusíku (předpokládejte nekonečný objem roztoku, takže se nemění jeho složení). Skutečný tlak ethanolu p_E je za předpokladu ideálního chování roztoku dán Raoultovým zákonem (10.11).
> b) Kolik gramů kapalného ethanolu lze získat ochlazením této plynné směsi na 20 ^{o}C , zůstane-li celkový tlak nezměněn?
> Tlak nasycených par ethanolu při 20 ^{o}C je 5,846 kPa.

Řešení: Abychom mohli přistoupit k výpočtu, musíme nejdříve vypočítat tlak nasycených par ethanolu při 50 ^{o}C . K tomu použijeme rovnici (10.4) ($\Delta H_{m,vp}$ =38,56 kJ.mol^{-1}). Po dosazení dostaneme

$$\begin{aligned}\ln p^\oslash(323{,}15\,\mathrm{K}) &= \ln 5846 + \frac{(323{,}15-293{,}15)38560}{8{,}314\cdot 293{,}15\cdot 323{,}15} = 10{,}14228\,,\\ p^\oslash(323{,}15\,\mathrm{K}) &= 25394\,\mathrm{Pa} = 25{,}39\,\mathrm{kPa}\,.\end{aligned}$$

a) S použitím stavové rovnice ideálního plynu vypočítáme množství ethanolu (spodní index et) připadající na 100 mol dusíku (index N). Pro parciální tlaky ethanolu a dusíku platí vztahy

$$\begin{aligned}p_{et} &= p_{et}^\oslash x_{et} = 25{,}39\cdot 0{,}8 = 20{,}32\,\mathrm{kPa}\,,\\ p_N &= p_{celkov} - p_{et} = 101{,}32 - 20{,}32 = 81{,}00\,\mathrm{kPa}\,.\end{aligned}$$

Ze stavových rovnic aplikovaných na dusík a ethanol

$$p_{et}V = n_{et}\boldsymbol{R}T\,, \qquad p_NV = n_N\boldsymbol{R}T$$

získáme

$$n_{et} = n_N\frac{p_{et}}{p_N} = 100\frac{20{,}32}{81{,}00} = 25{,}09\,\mathrm{mol} \longrightarrow m_{et} = 1156\,\mathrm{g}\,.$$

b) Podobně postupujeme při teplotě $20\,^o\mathrm{C}$. Je nutno si však uvědomit, že ethanol získaný kondenzací plynné dusíko-alkoholové směsi je čistý a jeho parciální tlak v plynné fázi je rovný tlaku nasycených par, tj.

$$p^{\oslash}_{et}(293{,}15\,\mathrm{K}) = y_{et}p_{celk} \qquad y_{et} = \frac{5{,}846}{101{,}32} = 0{,}0577.$$

Pro molární zlomek ethanolu y_{et} v parní fázi platí

$$y_{et} = \frac{n_{et}}{n_{et}+n_N}\,.$$

Protože látkové množství dusíku se během ochlazení nemění (dusík nekondenzuje), je n_N = 100 mol a z poslední rovnice lze vypočítat n_{et} = 6,123 mol. To odpovídá hmotnosti $m_{et} = n_{et}M_{et}$ = 281,7 g. Ochlazením na $20\,^o\mathrm{C}$ tedy zkondenzuje Δm_{et} = 1156,0 - 281,7 = 874,3 g ethanolu.

10.11 Aplikace Raoultova zákona na ternární směsi

Vypočítejte teplotu varu ternární směsi 1-butanol(1)+ 2-butanol(2)+2-methyl-1-propanol(3) o složení $x_1 = 0{,}302$, $x_2 = 0{,}432$, $x_3 = 0{,}266$ za tlaku p = 101,32 kPa. Získané výsledky porovnejte s experimentálními hodnotami $t = 105{,}9\,^o\mathrm{C}$, $y_1 = 0{,}173$, $y_2 = 0{,}545$, $y_3 = 0{,}282$. Tlaky nasycených par čistých látek jsou dány těmito rovnicemi (t ve $^o\mathrm{C}$, p v kPa):

$$\ln p^{\oslash}_1 = 15{,}1890 - \frac{3133{,}7}{t+178{,}7}\,, \qquad \ln p^{\oslash}_2 = 15{,}1952 - \frac{30226{,}0}{t+186{,}5}\,,$$
$$\ln p^{\oslash}_3 = 14{,}6100 - \frac{2741{,}0}{t+166{,}7}\,.$$

Při výpočtech předpokládejte platnost Raoultova zákona

Řešení: V daném případě aplikujeme Raoultův zákon (10.24) ve tvaru

$$p = x_1p^{\oslash}_1(t) + x_2p^{\oslash}_2(t) + x_3p^{\oslash}_3(t) \tag{10.27}$$

Rovnici (10.27) budeme řešit zkusmo. Volíme postupně několik teplot a hledáme takovou teplotu, při níž pravá strana rovnice (10.27) dosáhne hodnoty zadaného tlaku. V následující tabulce je uvedeno několik mezivýsledků.

$t/\,^o\mathrm{C}$	100	106	106,29	106,26
$p^{\oslash}_1$/kPa	51,68	65,52	66,26	66,18
$p^{\oslash}_2$/kPa	102,85	127,73	129,05	128,91
$p^{\oslash}_3$/kPa	76,14	95,45	96,48	96,37
p/kPa	80,29	100,35	101,42	101,31

Složení parní fáze vypočteme z rovnice (10.13) a dostaneme

$$\begin{aligned} y_1 &= \frac{x_1 p_1^{\oslash}}{p} = \frac{0{,}302 \cdot 66{,}18}{101{,}31} = 0{,}1973\,, \\ y_2 &= 0{,}5497\,, \qquad y_3 = 0{,}2530\,. \end{aligned}$$

Rozdíly mezi experimentálními a vypočtenými hodnotami nasvědčují tomu, že předpoklad platnosti Raoultova zákona není zcela oprávněný.

10.12 Výpočet Henryho konstanty, Bunsenova a Ostwaldova absorpčního koeficientu z experimentálních dat

> Experimentálně bylo zjištěno, že ve 100 g těžké vody(1) se při 30 ^{o}C za parciálního tlaku oxidu uhličitého(2) $p_{CO_2} = p_2 = 1{,}11$ MPa rozpustí 1,24 g CO_2. Na základě tohoto údaje vypočítejte Henryho konstantu, Bunsenův a Ostwaldův absorpční koeficient CO_2 v těžké vodě. Hustota těžké vody je 1,102 g.cm^{-3} (při teplotě 30 ^{o}C).

Řešení: Výpočet provedeme podle rovnice, známé jako Henryho zákon

$$p_2 = K_{H_2}\, x_2. \tag{10.28}$$

Nejdříve však ze zadaných údajů vypočteme molární zlomek CO_2 v kapalné fázi

$$x_2 = \frac{1{,}24/44{,}0}{1{,}24/44{,}0 + 100/20{,}016} = 0{,}00561,$$

který dosadíme do rovnice (10.28) a získáme hodnotu Henryho konstanty

$$K_{H_2} = \frac{p_2}{x_2} = \frac{1{,}11}{0{,}00561} = 197{,}8\,\mathrm{MPa}\,.$$

K výpočtu Bunsenova absorpčního koeficientu α použijeme vztah

$$\alpha = \frac{V_2^o p^o}{V_1^{(\ell)} p_2}\,, \tag{10.29}$$

kde p^o je normální tlak (0,101325 MPa), p_2 je parciální tlak plynu v plynné fázi, $V_1^{(\ell)}$ je objem rozpouštědla. V_2^o je objem absorbovaného CO_2 za normálních podmínek (t^o=0 ^{o}C , $p^o = 0{,}10132$ MPa), který určíme ze stavové rovnice ideálního plynu

$$V_2^o = \frac{n\boldsymbol{R}T^o}{p^o} = \frac{(1{,}24/44{,}0) \cdot 8{,}314 \cdot 273{,}15}{0{,}10132} = 631{,}66\,\mathrm{cm}^3\,.$$

Objem těžké vody, v níž se CO_2 za daných podmínek absorboval je

$$V_1^{(\ell)} = \frac{m}{\varrho} = \frac{100}{1{,}1028} = 90{,}67\,\mathrm{cm}^3\,.$$

Dosazením těchto hodnot do rovnice (10.29) získáme Bunsenův absorpční koeficient

$$\alpha = \frac{V_2^o p^o}{V_1^{(\ell)} p_1} = \frac{631{,}66 \cdot 0{,}10132}{90{,}67 \cdot 1{,}11} = 0{,}636\,.$$

Pro určení Ostwaldova absorpčního koeficientu

$$\beta = \frac{V_2^{(g)}(T,p_2)}{V_1^{(\ell)}} \tag{10.30}$$

je nutno znát objem rozpuštěného plynu za podmínek pokusu $V_2^{(g)}(T,p_2)$, tj. při 30 °C a tlaku 1,11 MPa, který určíme rovněž podle stavové rovnice ideálního plynu

$$V_2^{(g)} = \frac{n\boldsymbol{R}T}{p_2} = \frac{(1{,}24/44{,}0)\,8{,}314 \cdot 303{,}15}{1{,}11} = 64{,}0\,\mathrm{cm}^3\,.$$

Dosadíme-li tento výsledek spolu s již vypočtenou hodnotou objemu těžké vody $V_1^{(\ell)}$ do rovnice (10.30), získáme Ostwaldův absorpční koeficient $\beta = 0{,}706$.

10.13 Odhad rozpustnosti plynu při jeho podkritické teplotě

> Odhadněte rozpustnost propanu(2) v heptanu(1) při teplotě 35 °C a parciálním tlaku propanu $p_2 = 101{,}32$ kPa. Tlak nasycených par propanu při této teplotě je 1181 kPa. Předpokládejte, že kapalná fáze se chová jako ideální roztok. Experimentálně byla zjištěna hodnota $x_2 = 0{,}0942$.

Řešení: Tvoří-li kapalná fáze ideální roztok a je-li plynná složka pod kritickou teplotou, je Henryho konstanta rovna tlaku nasycených par rozpouštěné látky

$$K_{H_2} \overset{id}{=} p_2^{\oslash} = 1181\,\mathrm{kPa}\,.$$

Rozpustnost propanu v heptanu vyjadřuje molární zlomek propanu v kapalné fázi, který určíme podle rovn. (10.28)

$$x_2 = \frac{p_2}{K_{H2}} = \frac{101{,}32}{1181} = 0{,}0858\,.$$

Z porovnání s uvedenou experimentální hodnotou je zřejmé, že tento odhad je možno považovat za velmi uspokojivý.

10.14 Výpočet rozpouštěcí entalpie ze závislosti rozpustnosti plynu na teplotě

> V teplotním rozmezí 20 až 50 °C platí pro rozpustnost propanu(2) v heptanu(1), vyjádřenou molárním zlomkem x_2 při parciálním tlaku propanu p_2 =101,32 kPa vztah
>
> $$\ln x_2 = -7{,}700 + \frac{1650}{T}$$
>
> Na základě tohoto vztahu odvoďte rovnici pro výpočet Henryho konstanty v závislosti na teplotě a určete rozpouštěcí entalpii (teplo) propanu v heptanu.

Řešení: Ze vztahu (10.28)

$$p_2 = x_2 K_{H_2}$$

vyplývá rovnice (pro K_{H_2} v kPa)

$$\ln K_{H_2} = \ln p_2 - \ln x_2 = \ln 101{,}32 + 7{,}700 - \frac{1650}{T} = 12{,}318 - \frac{1650}{T}$$

Rozpouštěcí entalpii $\overline{H}_2 - H_2^{\bullet(g)}$ určíme z rovnice

$$\left(\frac{\partial \ln K_{H2}}{\partial T}\right)_p = -\frac{\overline{H}_2 - H_2^{\bullet(g)}}{\boldsymbol{R}T^2} = \frac{1650}{T^2} \tag{10.31}$$

a dostaneme

$$\overline{H}_2 - H_2^{\bullet(g)} = -1650 \cdot \boldsymbol{R} = -13720\,\mathrm{J.\,mol^{-1}}\,.$$

Z výpočtu je zřejmé, že veličina $\overline{H}_2 - H_2^{\bullet(g)}$ reprezentuje střední hodnotu rozpouštěcí entalpie v daném teplotním intervalu a je na teplotě nezávislá.

10.15 Vliv solí na rozpustnost plynu

Pro teplotní závislost Ostwaldova absorpčního koeficientu β u systému radon + voda se v literatuře uvádí vztah

$$\ln \beta^o = -242{,}2441 + \frac{12682{,}3}{T} + 34{,}7934 \ln T\,. \tag{10.32}$$

Sečenovova konstanta, charakterizující rozpustnost radonu v roztocích NaCl ve vodě, je při teplotě 290 K rovna $K_s = 0{,}60\ \mathrm{dm^3/mol}$. Vypočítejte objem radonu, který se rozpustí v 1 $\mathrm{dm^3}$ 0,5 molárního roztoku NaCl při 290 K a při parciálním tlaku radonu 0,1 MPa. Porovnejte tento výsledek s objemem radonu, který se rozpustí v čisté vodě za stejných podmínek.

Řešení: Dosazením do vztahu (10.32) určíme Ostwaldův koeficient radonu v čisté vodě při teplotě 290 K:

$$\ln \beta^o = -242{,}2441 + \frac{12682{,}3}{290} + 34{,}7934 \ln 290 = -1{,}2375$$

a tedy $\beta^o = 0{,}290$.

Podle Sečenova je možno vliv solí na rozpustnost plynů popsat rovnicí

$$\ln \frac{\beta^o}{\beta} = K_s c_s, \tag{10.33}$$

kde β^o a β udávají Ostwaldovy koeficienty plynu rozpuštěného v čisté vodě a v roztoku soli o molární koncentraci c_s; K_s je příslušná konstanta závislá na plynu, soli a teplotě. Dosazením dostaneme

$$\ln \frac{\beta^o}{\beta} = 0{,}60 \cdot 0{,}50 = 0{,}300\,.$$

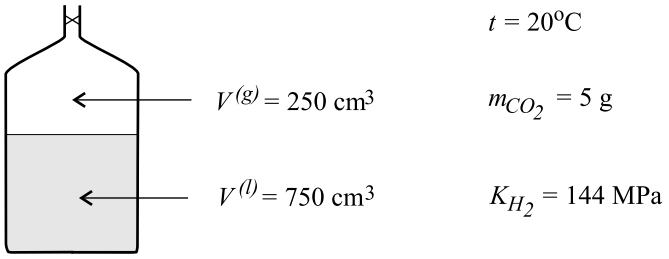
Potom

$$\beta = \beta^o \exp(-K_s c_s) = 0{,}2900 \exp(-0{,}300) = 0{,}215\,.$$

Z definice Ostwaldova absorpčního koeficientu (10.30) vyplývá za uvedených podmínek pro roztok NaCl hodnota $V_{radon}^{(g)} = 0{,}215\,\mathrm{dm^3}$, a pro čistou vodu $V_{radon}^{(g)} = 0{,}290\,\mathrm{dm^3}$.

10.16 Výpočet koncentrace CO_2 ve vodě v sifonové láhvi

V jednolitrové sifonové láhvi je 0,75 dm^3 vody(1) o teplotě 20 ^oC, parní prostor má objem 0,25 dm^3. Vypočítejte hmotnost CO_2 (v g), která se rozpustí ve vodě při přípravě sodovky. Předpokládejte, že z bombičky přejde do sifonové láhve 5 g CO_2(2). Určete rovněž tlak v sifonové láhvi. Henryho konstanta pro rozpustnost CO_2 ve vodě při 20 ^oC je 144 MPa. K výpočtu $p-V-T$ chování oxidu uhličitého v parní fázi použijte stavovou rovnici ideálního plynu.



Obrázek 10.5: Schema sifonové láhve

Řešení: Objem sifonové láhve V zaujímá kapalná fáze o objemu $V^{(\ell)}$ a parní fáze objemu $V^{(g)}$. Oxid uhličitý se rozdělí do obou fází, takže

$$n_{celk} = n_2^{(g)} + n_2^{(\ell)}\,, \tag{10.34}$$

kde n_{celk} je celkové látkové množství CO_2 v sifonové láhvi (obr.10.5). Oxid uhličitý přítomný v parní fázi bude vykazovat parciální tlak

$$p_2^{(g)} = \frac{n_2^{(g)}\boldsymbol{R}T}{V^{(g)}}\,. \tag{10.35}$$

Oxid uhličitý přítomný v kapalné fázi bude vykazovat tlak

$$p_2^{(\ell)} = x_2 K_{H_2} = K_{H_2}\frac{n_2^{(\ell)}}{n_2^{(\ell)} + n_1}\,, \tag{10.36}$$

kde n_1 je látkové množství vody v kapalné fázi. V rovnováze musí být tyto tlaky stejné, tj.

$$\frac{n_2^{(g)}\boldsymbol{R}T}{V^{(g)}} = K_{H_2}\frac{n_2^{(\ell)}}{n_2^{(\ell)} + n_1} \doteq K_{H_2}\frac{n_2^{(\ell)}}{n_1}\,. \tag{10.37}$$

Spojením vztahů (10.37) a (10.34) dostaneme látkové množství

$$n_2^{(\ell)} = \frac{n_c\boldsymbol{R}T/(V - V^{(\ell)})}{\boldsymbol{R}T/(V - V^{(\ell)}) + k_{H_2}/n_1} \tag{10.38}$$

a odtud aktuální hmotnost rozpuštěného CO_2 ($m = nM$)

$$m^{(\ell)} = 44{,}01\frac{5 \cdot 8{,}314 \cdot 293{,}15/(1000 - 750)}{8{,}314 \cdot 293{,}15/(1000 - 750) + 144 \cdot 18/750} = 3{,}69\ \mathrm{g\,CO_2}\,.$$

Parciální tlak CO_2 v láhvi bude

$$p_2 = \frac{n_2^{(g)}\boldsymbol{R}T}{V^{(g)}} = \left(\frac{5 - 3{,}69}{44}\right)\left(\frac{8{,}314 \cdot 293{,}15}{250}\right) = 0{,}29\,\mathrm{MPa} = p_{CO_2}\,.$$

Celkový tlak v láhvi bude

$$p = p_{CO_2} + p_{vzduch} = 0{,}29 + 0{,}1 = 0{,}39\,\mathrm{MPa}\,.$$

10.17 Použití pákového pravidla u rovnováhy kapalina-kapalina v binárním systému

> Systém hexan(1) - methanol(2) je při teplotě 25 ^{o}C omezeně mísitelný a sestává z fáze bohatší na methanol ($\overline{x}_1 = 0{,}2$; $\overline{x}_2 = 0{,}8$), a z fáze bohatší na hexan ($\overline{\overline{x}}_1$= 0,77, $\overline{\overline{x}}_2$= 0,23). Zjistěte kolik methanolu (v g) můžeme za daných podmínek maximálně přidat ke 100 g hexanu, aniž by vznikla druhá fáze. Uvažte, zda smísením 100 g methanolu a 100 g hexanu vznikne heterogenní systém. Pokud ano, určete látkové množství fáze bohatší na methanol.

Řešení: Maximální množství methanolu bude odpovídat roztoku nasycenému methanolem, tj. roztoku o složení $\overline{\overline{x}}_1$= 0,77. Potom platí

$$\overline{\overline{x}}_1 = 0{,}77 = \frac{m_1/M_1}{m_1/M_1 + m_2/M_2}\,,$$

kde $m_1 = 100$ g, $M_1 = 84{,}0$ g.mol^{-1}, $M_2 = 32{,}0$ g.mol^{-1}. Odtud vypočteme požadovanou hmotnost m_2

$$m_2 = m_1 \frac{(1 - \overline{\overline{x}}_1) M_2}{\overline{\overline{x}}_1\, M_1} = 1000 \frac{(1 - 0{,}77)32{,}0}{0{,}77 \cdot 84{,}0} = 11{,}4\,\mathrm{g}\,.$$

Směsi 100 g methanolu a 100 g hexanu odpovídá celkový molární zlomek hexanu

$$N_1 = \frac{100/84}{100/84 + 100/32} = 0{,}276\,.$$

Protože $N_1 \in (0{,}2; 0{,}77)$, bude směs heterogenní. Látkové množství fáze bohatší na methanol, jejíž složení udává hodnota $\overline{x}_1 = 0{,}2$, bude podle pákového pravidla

$$\overline{n} = n \frac{\overline{\overline{x}}_1 - N_1}{\overline{\overline{x}}_1 - \overline{x}_1} = \left(\frac{100}{84} + \frac{100}{32{,}0}\right) \frac{0{,}77 - 0{,}276}{0{,}77 - 0{,}2} = 3{,}74\,\mathrm{mol}\,.$$

Látkové množství fáze bohatší na hexan bude 4,31 - 3,74 = 0,57 mol.

10.18 Výpočet teploty varu a složení parní fáze při přehánění vodní parou

> Vodu(1) a nitrobenzen(2) lze považovat za prakticky nemísitelné kapaliny. Určete teplotu, při které bude heterogenní směs nitrobenzenu a vody destilovat za tlaku 100 kPa. Určete dále složení parní fáze a hmotnost nitrobenzenu, který oddestiluje se 100 g vody. Výparné teplo vody při normálním bodu varu je 40,64 kJ.mol^{-1}, tlak nasycených par nitrobenzenu při 100 ^{o}C je 3 kPa a při 150 ^{o}C 19,8 kPa.

Řešení: Tlak par nad dvěma nemísitelnými kapalinami je určen rovnicí

$$p = p_1^{\oslash}(T) + p_2^{\oslash}(T) = 100\,\mathrm{kPa}\,. \tag{10.39}$$

Tuto rovnici pro neznámou T můžeme řešit zkusmo nebo např. Newtonovou metodou. Protože známe při teplotě 100 ^{o}C tlaky nasycených par obou látek a výsledná teplota nebude od teploty 100 ^{o}C příliš odlišná, je výhodné použít Newtonovu metodu. Jako první aproximaci použijeme 100 ^{o}C . Potom můžeme psát ($T_o = 373{,}15$ K)

$$\begin{aligned} p_1^{\oslash}(T) &= p_1^{\oslash}(T_o)_1 + \frac{dp_1^{\oslash}}{dT}\Delta T = p^{\oslash}(T_o) + p_1^{\oslash}\frac{d\ln p_1^{\oslash}}{dT}\Delta T = \\ &= p_1^{\oslash}(T_o) + p_1^{\oslash}\frac{\Delta H_{vp,1}}{\boldsymbol{R}T_o^2}\Delta T\,. \end{aligned}$$

Analogickou rovnici napíšeme pro druhou látku a po spojení s rovn. (10.39) získáme vztah

$$p = 100 = p_1^{\oslash}(T_o) + p_2^{\oslash}(T_o) + (p_1^{\oslash}\Delta H_{vp,1} + p_2^{\oslash}\Delta H_{vp,2})\frac{\Delta T}{\boldsymbol{R}T_o^2}\,, \tag{10.40}$$

z nějž je možno určit ΔT.

Pro výpočet potřebujeme znát ještě hodnotu ΔH_{vp} nitrobenzenu, kterou určíme ze vztahu (10.8):

$$\Delta H_{vp,2} = 8{,}314 \cdot 373{,}15 \cdot 423{,}15\frac{\ln\frac{19{,}8}{3}}{50} = 49510\,\mathrm{J.\,mol^{-1}}\,.$$

Dosazením tohoto výsledku do rovn. (10.40) dostaneme

$$\begin{aligned} \Delta T &= \frac{(p - p_1^{\oslash} - p_2^{\oslash})\boldsymbol{R}T_o^2}{p_1^{\oslash}\Delta H_{vp,1} + p_2^{\oslash}\Delta H_{vp,2}} = \\ &= \frac{(100 - 101{,}32 - 3)8{,}314 \cdot 373{,}15^2}{101{,}32 \cdot 40640 + 3 \cdot 49510} = -1{,}17\,.\,\mathrm{K} \end{aligned} \tag{10.41}$$

Další aproximací teploty je hodnota 100 - 1,17 = 98,83 ^{o}C . Tlaky nasycených par při této teplotě určíme z integrované Clausiovy-Clapeyronovy rovnice

$$\ln p^{\oslash}(T) = \ln p^{\oslash}(T_1) + \frac{\Delta H_{vp}}{\boldsymbol{R}}\frac{T - T_1}{TT_1}$$

a při teplotě 98,83 ^{o}C získáme hodnoty $p^{\oslash} = 97{,}24$ kPa a $p_2^{\oslash} = 2{,}85$ kPa. Jejich součet s dostatečnou přesností poskytuje hodnotu 100 kPa a není nutno již provádět další krok v Newtonově metodě. Složení parní fáze je dáno vztahem

$$y_2 = \frac{p_2^{\oslash}}{p} = \frac{2{,}85}{100} = 0{,}0285\,, \qquad y_1 = 0{,}9715\,.$$

Hmotnost nitrobenzenu, který oddestiluje se 100 g vody, určíme z molárního zlomku y_2:

$$y_2 = \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1 + m_2/M_2}\,, \tag{10.42}$$

kde $m_1 = 100$ g a M_1 resp. M_2 jsou molární hmotnosti složek. Ze vztahu (10.42) odvodíme

$$m_2 = \frac{m_1 y_2 M_2}{y_1 M_1} = \frac{100 \cdot 0{,}0285 \cdot 123{,}0}{0{,}9715 \cdot 18{,}016} = 200{,}5\,\mathrm{g}\,.$$

10.19 Aplikace závislosti aktivitního koeficientu na složení u omezeně mísitelných látek

Cyklohexan(1) a nitromethan(2) se při teplotě 25 ^{o}C mísí omezeně. Složení koexistujících fází udávají hodnoty $\overline{x}_1 = 0{,}039$ a $\overline{\overline{x}}_1 = 0{,}962$. Na základě těchto údajů vypočítejte
a) parametr b ve vztahu (10.20), platném pro regulární roztok,
b) tlak par v systému obsahujícím 100 g cyklohexanu a 100 g nitromethanu.
Určete, zda systém vykazuje heterogenní azeotrop. Tlaky nasycených par čistých látek při 25 ^{o}C: $p_1^{\oslash} = 13{,}0$ kPa, $p_2^{\oslash} = 4{,}69$ kPa.

Řešení: a) Dosazením zadaného složení $\overline{x}_1 = 0{,}039$ do relace

$$b = \frac{\ln[(1-x)/x]}{1-2x}\,, \tag{10.43}$$

kterou lze získat z rovnovážných podmínek ($\overline{a}_i = \overline{\overline{a}}_i$), dostaneme hodnotu

$$b_{0{,}039} = \frac{\ln[(1-0{,}039)/0{,}039]}{1-2.0{,}039} = 3{,}47\,.$$

Na základě hodnoty $\overline{\overline{x}}_1 = 0{,}962$ získáme obdobným způsobem

$$b_{0{,}962} = \frac{\ln[(1-0{,}962)/0{,}962]}{1-2.0{,}962} = 3{,}49\,.$$

Střední hodnota uvažovaného parametru je $b = 3{,}48$.

b) Smísením 100 g cyklohexanu a 100 g nitromethanu dostaneme směs o hypotetickém složení

$$N_1 = \frac{100/84{,}0}{100/84{,}0 + 100/61{,}04} = 0{,}421,$$

která spadá do heterogenní oblasti, to znamená, že smísením 100 g cyklohexanu a 100 g nitromethanu se vytvoří dvě kapalné fáze.

Pro výpočet tlaku potřebujeme znát aktivitní koeficienty obou složek v jedné fázi. Např. pro $\overline{x}_1 = 0{,}039$ dostaneme z rovn. (10.20)

$$\begin{aligned} \ln\gamma_1 &= b(1-x_1)^2 = 3{,}48(1-0{,}039)^2 = 3{,}2138, \quad & \gamma_1 &= 24{,}87\,, \\ \ln\gamma_2 &= bx_1^2 = 3{,}48\cdot 0{,}039^2 = 0{,}0053\,, & \gamma_2 &= 1{,}0053\,. \end{aligned}$$

Po dosazení těchto výsledků a zadaných údajů určíme z rovnice (10.24)

$$\begin{aligned} p &= \bar{x}_1\gamma_1 p_1^{\oslash} + \bar{x}_2\gamma_2 p_2^{\oslash} = 0{,}039\cdot 24{,}87\cdot 13{,}0 + 0{,}961\cdot 1{,}0053\cdot 4{,}69 = \\ &= 17{,}14\,\text{kPa}\,. \end{aligned}$$

Složení parní fáze určíme podle rovn. (10.13)

$$y_1 = \frac{x_1\gamma_1 p_1^{\oslash}}{p} = \frac{0{,}039.24{,}87.13}{17{,}14} = 0{,}736\,.$$

Protože $y_1 \in (\bar{x}_1, \overline{\overline{x}}_1)$, vykazuje systém heterogenní azeotrop.

10.20 Extrakce fenolu z vody butylacetátem

Fenol(3) se z odpadních vod extrahuje butylacetátem(2). Rozdělovací konstanta fenolu mezi butylacetát(2) a vodu(1) má při teplotě 30 ^{o}C hodnotu vyplývající z rovnice

$$K_N = \frac{(c_3)_B}{(c_3)_V} = 55\,, \tag{10.44}$$

kde $(c_3)_B$, popř. $(c_3)_V$ udává koncentraci fenolu v butylacetátové, popř. vodné fázi v g.dm^{-3}. Jestliže odpadní voda obsahuje 20 g fenolu na 1 dm^3, vypočtěte:
a) Množství butylacetátu, které musíme použít k extrakci, má-li se snížit obsah fenolu na 0,1 % původní hodnoty jednorázovou extrakcí.
b) Kolikrát je nutno provést extrakci s použitím 100 cm^3 butylacetátu, chceme-li rovněž snížit obsah fenolu na 0,1 % původní hodnoty. Vypočítejte také koncentraci fenolu ve vodě po každé extrakci.

Řešení: a) Z látkové bilance a z definice rozdělovacího koeficientu K_N plyne

$$m_1 = m_o \frac{V}{V + K_N V_2}, \tag{10.45}$$

kde m_o označuje hmotnost extrahované látky v původním roztoku o objemu V, V_2 je objem použitého čistého extrakčního činidla, K_N rozdělovací koeficient (Nernstova konstanta), m_1 hmotnost extrahované látky, která zůstává v původním rozpouštědle. V našem případě dosadíme $V = 1$ dm^3, $K_N = 55$, $m_o = 20$ g, $m_1 = 0{,}02$ g a ze vztahu (10.45) získáme

$$V_2 = \frac{V(m_o - m_1)/K_N}{m_1} = \frac{1(20 - 0{,}02)/55}{0{,}02} = 18{,}16\,\mathrm{dm}^3\,.$$

b) Budeme-li extrahovat $i-$krát vždy stejným množstvím čistého extrakčního činidla o objemu V_2, potom v původním rozpouštědle zůstane po $i-$té extrakci fenol o hmotnosti

$$m_i = m_o \left(\frac{V}{V + K_N V_2}\right)^i. \tag{10.46}$$

Použijeme-li k extrakci pokaždé 100 cm^3 butylacetátu, pak počet extrakcí nutný k dosažení zbytkové hmotnosti fenolu $m_i = 0{,}02$ g, bude

$$i = \frac{\ln(m_o/m_i)}{\ln\left(\frac{V+K_N V_2}{V}\right)} = \frac{\ln(20/0{,}02)}{\ln\left(\frac{1+55\cdot 0{,}1}{1}\right)} = 3{,}7\,.$$

Prakticky bude tedy potřeba extrahovat 4 krát, přičemž hmotnost fenolu v odpadní vodě po jednotlivých extrakcích dosáhne hodnot

$$\begin{aligned} m_1 &= m_o \frac{V}{V + K_N V_2} = \frac{20}{1 + 55.0{,}1} = 3{,}076\,\mathrm{g.\,dm}^{-3}\,, \\ m_2 &= m_o \left(\frac{V}{V + K_N V_2}\right)^2 = 0{,}473\,\mathrm{g.\,dm}^{-3}\,, \\ m_3 &= 0{,}0728 \quad \text{a} \quad m_4 = 0{,}0112\,\mathrm{g.\,dm}^{-3}\,. \end{aligned}$$

Spotřeba extrakčního činidla je v tomto případě 18,16/0,40$\doteq 45\times$(!) menší než při jednorázové extrakci.

10.21 Výpočet rozpustnosti naftalenu v benzenu

Za předpokladu, že naftalen(2) tvoří s benzenem(1) ideální roztok a látky jsou v tuhé fázi vzájemně nemísitelné, vypočítejte rozpustnost naftalenu v benzenu při 25 ^{o}C . Normální teplota tání naftalenu je $T_{nbt,2} = 353{,}4$ K a $\Delta H_{tn,2} = 18{,}8$ kJ.mol^{-1}. Vypočítanou hodnotu srovnejte s experimentálně zjištěným údajem $x_2 = 0{,}295$.

Řešení: Vzhledem k tomu, že látky jsou v tuhé fázi navzájem nemísitelné a v kapalné fázi předpokládáme ideální roztok, použijeme k výpočtu vztah

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_{tn,i}(T - T_{nbt,i})}{\boldsymbol{R} T T_{nbt,i}}\,, \tag{10.47}$$

ze kterého po dosazení zadaných hodnot získáme

$$\ln x_2 = \frac{18800(298{,}1 - 353{,}4)}{8{,}314 \cdot 298{,}1 \cdot 353{,}4} = -1{,}187$$

a posléze

$$x_2 = 0{,}305 \qquad x_1 = 0{,}695\,.$$

Malý rozdíl ve vypočtené a experimentální hodnotě rozpustnosti je způsobena tím, že chování kapalné fáze je slabě neideální.

10.22 Vzájemná rozpustnost naftalenu a benzenu, výpočet eutektické teploty

Za předpokladu ideálního chování kapalné fáze vypočítejte vzájemnou rozpustnost benzenu a naftalenu při 0 ^{o}C . Vypočtěte eutektickou teplotu a načrtněte diagram $s-\ell$ tohoto binárního systému (obě látky jsou v tuhé fázi nemísitelné).
Data: benzen(1) $T_{nbt,1} = 278{,}7$ K, $\Delta H_{tn,1} = 9{,}84\,\mathrm{kJ.\,mol^{-1}}$,
naftalen(2) $T_{nbt,2} = 353{,}4$ K, $\Delta H_{tn,2} = 18{,}8\,\mathrm{kJ.\,mol^{-1}}$.

Řešení: Hledané hodnoty získáme dosazením dat, uvedených v zadání, do vztahu (10.47). Molární zlomek naftalenu v roztoku nasyceném naftalenem $\overline{x}_2$, čili rozpustnost naftalenu v benzenu bude

$$\begin{aligned} \ln \overline{x}_2 &= \frac{\Delta H_{tn,2}(T - T_{nbt,2})}{\boldsymbol{R} T T_{nbt,2}} = \frac{18800(273{,}1 - 353{,}4)}{8{,}314.273{,}15.353{,}4} = -1{,}881\,, \\ \overline{x}_2 &= 0{,}152\,, \qquad \overline{x}_1 = 0{,}848\,. \end{aligned}$$

Molární zlomek benzenu v roztoku nasyceném benzenem $\overline{\overline{x}}_1$, čili rozpustnost benzenu v naftalenu určíme analogicky:

$$\begin{aligned} \ln \overline{\overline{x}}_1 &= \frac{\Delta H_{tn,1}(T - T_{nbt,1})}{\boldsymbol{R} T T_{nbt,1}} = \frac{9840(273{,}15 - 278{,}7)}{8{,}314.273{,}15.278{,}7} = -0{,}0870\,, \\ \overline{\overline{x}}_1 &= 0{,}917\,, \qquad \overline{\overline{x}}_2 = 0{,}083\,. \end{aligned}$$

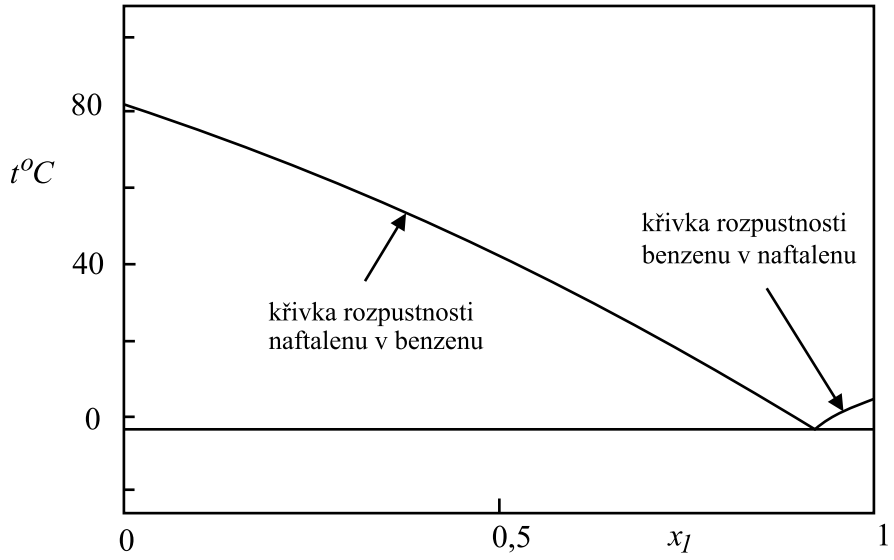
Eutektický bod je dán průsečíkem rozpustnostních křivek (viz obr. 10.6). Při eutektické teplotě musí tedy platit

$$\overline{x}_1 = (1 - \overline{x}_2) = \overline{\overline{x}}_1\,, \quad \text{popř.} \quad \overline{x}_2 + \overline{\overline{x}}_1 = 1 \tag{10.48}$$

Výpočet provedeme tak, že zkusmo volíme teplotu a hledáme takovou, při které bude splněn vztah (10.48). Molární zlomky přitom počítáme podle předcházejících relací. V následující tabulce uvádíme několik mezivýsledků.

T/K	273,1	271	269	269,4
$\bar{x}_2$	0,152	0,143	0,134	0,136
$\bar{\bar{x}}_1$	0,917	0,886	0,858	0,864
$\bar{\bar{x}}_1 + \bar{x}_2$	1,069	1,029	0,992	1,000

Z tabelovaných hodnot je zřejmé, že eutektickému bodu přísluší teplota T_E = 269,4 K (= - 3,7 ^{o}C) a eutektická směs obsahuje 86,4 mol.% benzenu.



Obrázek 10.6: Diagram $s - \ell$ systému benzen(1)+naftalen(2)

10.23 Vliv neideálního chování kapalné fáze na rozpustnost látek

Naftalen tvoří s aromatickými uhlovodíky prakticky ideální směsi. Není tomu tak u směsí naftalenu s jinými uhlovodíky, např. s cyklohexanem. Bylo zjištěno, že nasycený roztok naftalenu v cyklohexanu(1) obsahuje 14,8 mol. % naftalenu(2) při 25 ^{o}C . Na základě tohoto údaje a dat v příkladu 10.22 vypočítejte:
a) aktivitní koeficient naftalenu v nasyceném roztoku,
b) konstantu b ve vztahu (10.20) pro závislost aktivitních koeficientů na složení.

Řešení: Rovnováha mezi čistou $i-$tou tuhou složkou a kapalnou fází, charakterizovaná složením x_i a příslušným aktivitním koeficientem γ_i či její aktivitou a_i, je vystižena vztahem

$$\ln a_i = \ln \gamma_i x_i = \frac{\Delta H_{tn,i}(T - T_{nbt,i})}{\boldsymbol{R} T T_{nbt,i}} \,. \tag{10.49}$$

Z tohoto vztahu dostaneme

$$\begin{aligned} \ln a_2 &= \frac{18800(298{,}1 - 353{,}4)}{8{,}314 \cdot 298{,}1 \cdot 353{,}4} = -1{,}187 \,, \\ a_2 &= 0{,}305 = \gamma_2 \cdot 0{,}148 \,, \qquad \gamma_2 = 2{,}06 \,. \end{aligned}$$

Ze vztahu (10.20) získáme

$$b = \frac{\ln \gamma_2}{x_1^2} = \frac{\ln 2{,}06}{(1-0{,}148)^2} = 0{,}995\,.$$

10.24 Závislost rozpustnosti KCl ve vodě na teplotě

V 1 kg vody(1) se při 25 ^{o}C rozpustí 4,8 mol KCl(2). Diferenciální rozpouštěcí teplo KCl příslušející při této teplotě nasycenému roztoku je $\overline{H}_2 - H_2^{\bullet(s)} = 13{,}65$ kJ.mol^{-1}. Za předpokladu, že se rozpouštěcí teplo nemění s teplotou, vypočítejte rozpustnost KCl při 0 ^{o}C (experimentálně zjištěná hodnota je 3,77 mol KCl v 1 kg vody).

Řešení: Změnu rozpustnosti elektrolytů(2) ve vodě(1) v závislosti na teplotě vystihuje rovnice[2]

$$\frac{d \ln \underline{m}_2}{dT} = \frac{\overline{H}_2 - H^{\bullet(s)}}{\nu \boldsymbol{R} T^2}, \tag{10.50}$$

kde $\overline{H}_2 - H^{\bullet(s)}$ je poslední diferenciální rozpouštěcí teplo, tj. diferenciální rozpouštěcí entalpie příslušející nasycenému roztoku, ν je počet iontů, které vznikají při disociaci daného elektrolytu. Integrací vztahu (10.50) za dříve uvedených předpokladů dostaneme ($\nu = 2$) rovnici

$$\begin{aligned} \ln \frac{\underline{m}_2(T_2)}{\underline{m}_2(T_1)} &= \frac{(\overline{H}_2 - H^{\bullet(s)})(T_2 - T_1)}{\nu \boldsymbol{R} T_1 T_2} = \frac{13650(273{,}1 - 298{,}1)}{2 \cdot 8{,}314 \cdot 273{,}1 \cdot 298{,}1} = -0{,}252\,, \\ \underline{m}_2(T_2) &= 4{,}80.\exp(-0{,}252) = 3{,}73\,\text{mol.\,kg}^{-1}\,. \end{aligned}$$

10.25 Vzájemná rozpustnost v ternární směsi KCl+NaCl+H_2O

Předpokládejte, že chování systému KCl(1) - NaCl(2) - H_2O(3) při 25 ^{o}C vystihuje diagram na obr.10.7. Rovnovážné křivky a,b jsou pro jednoduchost nahrazeny přímkami a bodům N,K,R při 25 ^{o}C odpovídá toto složení (hmotnostní zlomky):

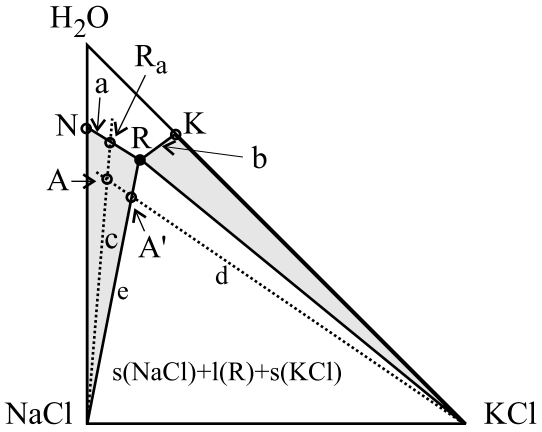
K:	$w_1 = 0{,}27$,	$w_2 = 0{,}00$,	$w_3 = 0{,}73$
N:	$w_1 = 0{,}00$,	$w_2 = 0{,}26$,	$w_3 = 0{,}74$
R:	$w_1 = 0{,}11$,	$w_2 = 0{,}20$,	$w_3 = 0{,}69$

Na základě těchto údajů řešte následující úlohy:
a) Homogenní směs 100 g H_2O, 50 g NaCl a 5 g KCl připravená při vysoké teplotě je ochlazena na teplotu 25 ^{o}C. Kolik gramů NaCl vykrystalizuje při tomto ochlazení
b) Kolik gramů KCl bychom museli k dříve uvedené směsi přidat, abychom při 25 ^{o}C získali kapalnou fázi, jejíž složení odpovídá bodu R?

Řešení: a) Uvedené směsi přísluší složení

$$\begin{aligned} (w_1)_A &= \frac{5}{100+50+5} = 0{,}0323\,, \\ (w_2)_A &= 0{,}3225\,, \qquad (w_3)_A = 0{,}6452\,. \end{aligned}$$

[2]Tato rovnice platí pouze přibližně, zanedbává změnu aktivitních koeficientů se složením.



Obrázek 10.7: $s - \ell$ diagram u systému KCl(1)+NaCl(2)+H_2O(3) při 25 ^{o}C

Na obr.10.7 je tato směs zobrazena bodem A a z obrázku je zřejmé, že tato směs se při teplotě 25 ^{o}C rozpadá na dvě fáze reprezentované čistým NaCl a roztokem R_a. Množství vyloučeného NaCl je úměrné úsečce AR_a, jejíž velikost je dále úměrná rozdílu hmotnostních zlomků některé ze složek i (i = NaCl, KCl, H_2O), které odpovídají koncovým bodům této úsečky. Můžeme tedy psát

$$m_{NaCl} = m_{celk} \frac{(w_i)_{R_a} - (w_i)_A}{(w_i)_{R_a} - (w_i)_{NaCl}}, \tag{10.51}$$

kde m_{celk} je celková hmotnost systému. Pro výpočet je třeba znát složení roztoku R_a, které je možno určit graficky nebo numericky jako průsečík dvou přímek a, c. Přímka c je určena rovnicí

$$w_3 = 0 + \frac{0{,}6452 - 0}{0{,}0322 - 0}(w_1 - 0) = 20{,}04\, w_1\,. \tag{10.52}$$

Přímka a je určena rovnicí

$$w_3 = 0{,}74 + \frac{0{,}69 - 0{,}74}{0{,}11 - 0}(w_1 - 0) = 0{,}74 - 0{,}4545\, w_1\,. \tag{10.53}$$

Řešením rovnic (10.52) a (10.53) získáme složení roztoku R_a

$$\begin{aligned} (w_1)_{R_a} &= \frac{0{,}74}{20{,}04 + 0{,}4545} = 0{,}0361\,, \\ (w_2)_{Ra} &= 0{,}2405\,, \qquad\qquad (w_3)_{R_a} = 0{,}7234\,. \end{aligned}$$

Dosazením do (10.51) získáme ($i = 2$ odpovídá NaCl)

$$m_{NaCl} = \frac{(100 + 50 + 5)(0{,}2405 - 0{,}3226)}{0{,}2405 - 1} = 16{,}75\,\mathrm{gNaCl}\,.$$

b) Množství KCl, které musíme přidat k dané směsi, aby se celkové složení posunulo z bodu A do bodu A', určíme pákovým pravidlem

$$m'_{KCl} = (m_A + m'_{KCl}) \frac{(w_i)_A - (w_i)_{A'}}{(w_i)_A - (w_i)_{KCl}}\,, \tag{10.54}$$

kde $(m_A + m'_{KCl})$ je celková hmotnost systému v bodě A'. Potřebné koordináty bodu A' (složení odpovídající bodu A') určíme opět jako průsečík přímky d a e. Přímka d je určena rovnicí

$$w_3 = 0 + \frac{0{,}6452}{0{,}0322 - 1}(w_1 - 1) = -0{,}6666\, w_1 + 0{,}6666. \tag{10.55}$$

Přímka e je určena rovnicí

$$w_3 = 0 + \frac{0{,}69 - 0}{0{,}11 - 0}(w_1 - 0) = 6{,}27\, w_1. \tag{10.56}$$

Řešením rovnic (10.55) a (10.56) získáme složení systému v bodu A'

$$\begin{aligned} (w_1)_{A'} &= \frac{0{,}6666}{0{,}6666 + 6{,}27} = 0{,}0961\,, \\ (w_2)_{A'} &= 0{,}6023\ , \qquad (w_3)_{A'} = 0{,}3016\,. \end{aligned}$$

Dosazením do (10.54) získáme ($i = 1$ odpovídá KCl)

$$m'_{KCl} = \frac{(155 + m'_{KCl})(0{,}3226 - 0{,}3016)}{0{,}3226 - 0}\,,$$

odkud vyplývá

$$m'_{KCl} = 9{,}47\,\mathrm{g}\,.$$

10.26 Výpočet koligativních vlastností

> Při preparaci nového polypeptidického antibiotika bylo izolováno pouze 2 mg produktu. Molární hmotnost této látky $M = 12500$ g/mol byla stanovena pomocí ultracentrifugy. Ukázalo se však, že bude nutné ověřit tuto hodnotu jinou metodou. Vypočítejte snížení teploty tuhnutí, zvýšení teploty varu, snížení tlaku páry při $20\,^oC$ pro roztok této látky ve vodě a rozhodněte kterou z koligativních vlastností byste doporučili jako ověřovací metodu ke stanovení molární hmotnosti. Své rozhodnutí zdůvodněte.

Řešení: Při výpočtu budeme uvažovat roztok obsahující 2 mg antibiotika v 10 g vody, což je koncentrace dostatečně malá, aby pro ni platily dále uvažované vztahy. Nejdříve vypočteme molalitu antibiotika (B) v roztoku

$$\underline{m}_B = \frac{m_B}{M_B m_A} = \frac{2.10^{-3}}{1{,}25.10^4.10^{-2}} = 1{,}6.10^{-5}\,\mathrm{mol.\,kg^{-1}}\,.$$

Kryoskopie. Podle vztahu

$$\Delta T = K_K \underline{m}_B \tag{10.57}$$

vypočítáme snížení teploty tání. Kryoskopickou konstantu K_K vypočítáme ze vztahu

$$K_K = \frac{\boldsymbol{R} T_{nbt}^2 M}{\Delta H_{tání}}, \tag{10.58}$$

kde $T_{nbt}(= 273{,}15\,\mathrm{K})$ je normální teplota tání, $\Delta H_{tání}(= 6009$ J/mol) je entalpie tání a $M(= 0{,}018016$ kg/mol) je molární hmotnost rozpouštědla (vody). Dosazením dostaneme

$$\begin{aligned} K_K &= \frac{8{,}314 \cdot 273{,}15^2 \cdot 18{,}016}{6009} = 1{,}86\,\mathrm{kg.\,K.\,mol^{-1}}\,, \\ \Delta T &= 1{,}86 \cdot 1{,}6.10^{-5} = 2{,}98.10^{-5}\,\mathrm{K}\,. \end{aligned}$$

Ebulioskopie. Podle vztahu

$$\Delta T = K_E \underline{m}_B \tag{10.59}$$

vypočítáme zvýšení teploty varu. Ebulioskopickou konstantu K_E vypočítáme ze vztahu

$$K_E = \frac{\boldsymbol{R} T_{nbv}^2 M}{\Delta H_{výp}}, \tag{10.60}$$

kde T_{nbv}(= 373,15 K) je normální teplota varu rozpouštědla, $\Delta H_{výp}$(= 40650 J/mol) je výparná entalpie vody při normální teplotě varu a M(= 0,018016 kg/mol) je molární hmotnost rozpouštědla (vody). Dosazením dostaneme

$$\begin{aligned} K_E &= \frac{8{,}314 \cdot 373{,}15^2 \cdot 0{,}018016}{40650} = 0{,}513\,\mathrm{kg.\,K.\,mol^{-1}}\,, \\ \Delta T &= 0{,}513 \cdot 1{,}6.10^{-5} = 0{,}821.10^{-5}\,\mathrm{K}\,. \end{aligned}$$

Snížení tlaku páry. Podle vztahu

$$\Delta p = p^{\oslash} x_B \tag{10.61}$$

vypočítáme snížení tlaku nasycených par nad roztokem, kde $p^{\oslash}$ je tlak nasycených par rozpouštědla a x_B molární zlomek rozpuštěné látky. Voda má při 20 ^{o}C tlak par 2,34 kPa a molární zlomek antibiotika je roven

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \doteq \frac{n_B}{n_A} = \frac{2.10^{-3} \cdot 18}{1{,}25.10^4 \cdot 10} = 2{,}88.10^{-7}\,.$$

Snížení tlaku par bude tudíž rovno $\Delta p = 2{,}34 \cdot 2{,}88.10^{-7} = 6{,}74.10^{-7}$ kPa.

Z vypočítaných koligativních vlastností vodného roztoku polypeptidického antibiotika lze pro ověření molární hmotnosti nelze použít ani jednu metodu (vypočtené změny teploty či tlaku jsou příliš malé. Vhodné by bylo pouze měření osmotického tlaku ($\pi = 39$ Pa). Tato metoda bude probírána v kap. 13.

10.27 Výpočet stupně disociace z ebulioskopických údajů

> Pro roztok 0,241 g mléčné kyseliny $CH_3CHOH.COOH$ v 53,50 g vody bylo zjištěno zvýšení normání teploty varu o 0,0291 ^{o}C. Ebulioskopická konstanta vody je 0,512 kg.K.mol^{-1}. Jaká je zdánlivá molární hmotnost mléčné kyseliny v uvedeném roztoku a jaký je její stupeň disociace?

Řešení: Protože koligativní vlastnosti jsou závislé jen na počtu rozpuštěných částic a v roztoku dochází k disociaci, naměříme jinou molární hmotnost, než odpovídá výpočtu ze sumárního vzorce látky.

Použijeme-li rovn. (10.59) pro ebulioskopii a definiční rovnici molality, dostaneme vztah:

$$\Delta T = K_E \frac{m_B}{(M_B)_{zd} m_A}\,,$$

kde $(M_B)_{zd}$ je zdánlivá hmotnost mléčné kyseliny v uvedeném roztoku. Potom

$$(M_B)_{zd} = \frac{K_E m_B}{\Delta T m_A} = \frac{0{,}512 \cdot 0{,}241.10^{-3}}{0{,}0291 \cdot 53{,}50.10^{-3}} = 7{,}925.10^{-2}\,\mathrm{kg.\,mol^{-1}}\,.$$

Zdánlivá molární hmotnost je 79,25 g.mol^{-1}. Skutečná molární hmotnost mléčné kyseliny vypočítaná z jejího sumárního vzorce je 90 g.mol^{-1}. Stupeň disociace α je definován jako

poměr látkového množství disociovaných molekul k počtu všech molekul před disociací. Vztah mezi zdánlivou molární hmotností a stupněm disociace odvodíme následujícím způsobem:
Mléčná kyselina může disociovat jediným způsobem $HA = H^+ + A^-$. Byla-li počáteční molalita před disociací $\underline{m}_B$, platí pro molalitu jednotlivých částic po dosažení disociační rovnováhy

$$\underline{m}_{HA} = \underline{m}_B(1-\alpha)\,, \qquad \underline{m}_{H^+} = \underline{m}_B\alpha\,, \qquad \underline{m}_{A^-} = \underline{m}_B\alpha\,.$$

Rovnovážné složení roztoku vyjádřené zdánlivou molalitou mléčné kyseliny po její částečné disociaci (je to vlastně látkové množství všech částic vzniklých disociací v 1 kg vody) je $\underline{m}'_B = \underline{m}_B(1-\alpha) + 2\underline{m}_B\alpha = \underline{m}_B(1+\alpha)$. Odtud vyplývá

$$\alpha = \frac{\underline{m}'_B - \underline{m}_B}{\underline{m}_B}.$$

Podle definiční rovnice je molalita nepřímo úměrná molární hmotnosti, která pro $\underline{m}'_B$ odpovídá hodnotě zdánlivé molární hmotnosti $(M_B)_{zd}$ a $\underline{m}_B$ hodnotě $(M_B)_{sk}$, tj. skutečné molární hmotnosti složky B před disociací. Z této poslední úvahy můžeme (po úpravě) odvodit vztah

$$\alpha = \frac{(M_B)_{sk} - (M_B)_{zd}}{(M_B)_{sk}},$$

který použijeme k výpočtu disociačního stupně $\alpha = (90 - 79{,}25)/90 = 0{,}119$.
Kyselina mléčná je v daném roztoku disociována z 11,9%.

ÚLOHY

1. • Gibbsovo fázové pravidlo; Př. 10.1

Určete, kolik stupňů volnosti mají dále uvedené systémy a stanovte proměnné, které těmto stupňům odpovídají: a) voda (kapalná) a vodní pára za standardního atmosférického tlaku, b) voda (kapalná) a vodní pára v rovnováze.

2. • Gibbsovo fázové pravidlo; Př. 10.1

Určete počet stupňů volnosti: a) u binární směsi při normální teplotě varu, b) u ternárního systému voda+heptan+nitromethan, který se při teplotě 25 °C rozpadá na tři kapalné fáze, přičemž v systému je i parní fáze, c) čisté látky v kritickém bodu.

3. • Fázový diagram čisté látky

Plyn lze zkapalnit :
a) jen tehdy, je-li pod kritickou teplotou a při tlaku větším než kritickém, b) tehdy, je-li pod kritickou teplotou, a to tlakem alespoň tak velkým, jako je jeho tlak nasycených par za dané teploty, c) částečně i tehdy, je-li pod kritickou teplotou za tlaku nižšího než je jeho tlak nasycených par. Označte správnou odpověď.

4. • Fázový diagram čisté látky

Tuhá fáze může existovat v oblasti dostatečně vysokých tlaků při teplotách ležících: a) pouze pod normální teplotou tání, b) pouze pod teplotou trojného bodu, c) i nad teplotou trojného bodu, d) ne nad normální teplotou varu, e) i nad kritickou teplotou. Která varianta odpovídá skutečnosti.

5. • Clapeyronova rovnice; Př. 10.2

V trojném bodě vody při teplotě 0,01 °C je rovnovážný tlak par 611 Pa. Vypočítejte teplotu tání ledu za tlaku 10 MPa. K disposici máte následující data pro vodu v trojném bodě: $\Delta H_{tání} = 6{,}009\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, $\varrho^{(\ell)} = 1\,\mathrm{kg/\,dm^3}$, $\varrho^{(s)} = 0{,}917\,\mathrm{kg/\,dm^3}$. Při výpočtu předpokládejte nezávislost $\Delta H_{tání}/\Delta V_{tání}$ na teplotě.

6. • Clapeyronova rovnice; Př. 10.2

Při fázové přeměně rhombické síry v monoklinickou nastává objemová změna $0{,}0126\ \mathrm{dm^3/\,kg}$ a systém přijme teplo 10,45 kJ/kg. Teplota této modifikační přeměny probíhající za normálního tlaku je 95,6 °C. Určete tlak, při němž je tato teplota 97 °C.

7. • Clapeyronova rovnice; Př. 10.2

V okolí normální teploty tání difenylaminu ($t_{nbt} = 53\,^o\mathrm{C}$) se zvýšením tlaku o 0,1 MPa zvýší teplota o 0,027 °C. Vypočítejte molární entalpii tání difenylaminu, je-li tento pochod provázen zvětšením objemu o $95{,}8\ \mathrm{cm^3/\,kg}$. Molární hmotnost difenylaminu je $169{,}2\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$.

8. •• Fázový diagram, Clausiova-Clapeyronova rovnice; Př. 10.3, 10.5

Najděte teplotu a tlak odpovídající trojnému bodu arsenu. Závislost tlaku nasycených par (v kPa) na teplotě (v K) je dána pro kapalný arsen rovnicí
$\log p^{\varnothing} = 5{,}815 - 2460/T$.
Pro tuhý arsen (sublimační rovnováha) platí podobně
$\log p^{\varnothing} = 9{,}925 - 6947/T$.
Dále vypočtěte normální teplotu varu arsenu a entalpii tání. Na základě získaných výsledků načrtněte fázový diagram pro arsen.

9. •• Fázový diagram, Clausiova-Clapeyronova rovnice; Př. 10.3, 10.5

Rovnováhu mezi kapalnou a plynnou fází v jednosložkovém systému tvořeném UF_6 vystihuje vztah
$\ln p^{\varnothing}/\mathrm{atm} = 10{,}730 - 3480{,}5/T$
a mezi tuhou a plynnou fází podobně vztah
$\ln p^{\varnothing}/\mathrm{atm} = 17{,}888 - 5894{,}5/T$.
Na základě těchto relací určete tlak v trojném bodu a teplo tání UF_6 (1 atm=101325 Pa).

10. • Clausiova-Clapeyronova rovnice, Př. 10.3

S použitím dále uvedených údajů, vypočítejte teplotu varu vody při tlaku 80 kPa: a) pomocí Clausiovy-Clapeyronovy rovnice ($t_{nbv} = 100\,^o\mathrm{C}$, $\Delta H_{výp} = 41\,\mathrm{kJ/\,mol}$, b) z Antoineovy rovnice (tab. IX).

11. • Clausiova-Clapeyronova rovnice; Př. 10.3

Tlak nasycených par diethyletheru při 273,15 K je 24,7 kPa a jeho střední specifické výparné teplo mezi teplotami 273 a 310 K má hodnotu 387 kJ/kg. Vypočtěte z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice tlak nasycených par diethyletheru při 306 K.

12. •• Clausiova-Clapeyronova rovnice; Př. 10.3

Papinův hrnec o objemu 4 $\mathrm{dm^3}$ byl naplněn 1 $\mathrm{dm^3}$ vody při 20 °C za tlaku 100 kPa a uzavřen. Jaký je tlak uvnitř hrnce po jeho zahřátí na teplotu 115 °C? Předpokládejte, že z pojistného ventilu neuniklo žádné množství páry či vzduchu, zanedbejte rovněž roztažnost kapalné vody a objemovou změnu kapalné fáze v důsledku vypaření určitého

množství vody. Rovněž zanedbejte vliv rozpustnosti vzduchu ve vodě. Molární výparná entalpie vody při 100 °C je 41 kJ mol^{-1}.

13. ●● Clausiova-Clapeyronova rovnice; Př. 10.3, 10.5

Pro jistou látku v trojném bodě platí: $T_{tr} = 300\,\mathrm{K}$, $p_{tr} = 5\,\mathrm{kPa}$, $V_m^{(s)} = 60\,\mathrm{cm^3\,mol^{-1}}$, $V_m^{(\ell)} = 65\,\mathrm{cm^3\,mol^{-1}}$, $\Delta H_{tání} = 5000\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$, $\Delta H_{výp} = 50000\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$. Určete při jakém tlaku nastává kondenzace této látky při teplotě a) 301 K, b) 299 K.

14. ●● Clausiova-Clapeyronova rovnice, fázový diagram

Autokláv o objemu 1 dm^3 obsahoval a) 0,1 mol n-hexanu, b) 5 mol n-hexanu. Autokláv byl v obou případech zahřát na teplotu 150 °C. Určete tlak uvnitř autoklávu. Normální teplota varu hexanu je 68,74 °C a molární výparná entalpie je 28 850 J mol^{-1}.

15. ●● 2 Clausiova-Clapeyronova rovnice; Př. 10.4

Tlak nasycených par ethylacetátu při t_1=8,5 °C činí $p_1^{\oslash}$=5,33 kPa a při teplotě t_2=41,4 °C je $p_2^{\oslash}$=26,66 kPa. Odhadněte tlak nasycených par ethylacetátu při 85,6 °C.

16. ●●● Clausiova-Clapeyronova rovnice; Př. 10.4

Tlak nasycených par ethylenu v závislosti na teplotě vystihuje rovnice
$\log p^{\oslash}/\,\mathrm{Pa} = 7{,}44829 - 834{,}13/T + 1{,}75\,\log T - 0{,}008375 \cdot T$.
Vyjádřete výparné teplo ethylenu jako funkci teploty a vypočtěte výparnou molární entropii ethylenu při normální teplotě varu. Předpokládejte platnost Clausiovy-Clapeyronovy rovnice.

17. ●● Clausiova-Clapeyronova rovnice; Př. 10.4

Tlak nasycených par tetrahydrofuranu v rozsahu $t \in (0; 80\,^{o}\mathrm{C})$ vystihuje rovnice
$\log p^{\oslash}/\,\mathrm{kPa} = 5{,}92617 - 1101{,}47/(t/\,^{o}\mathrm{C} + 215{,}15)$.
Na základě tohoto vztahu určete výparnou entalpii tetrahydrofuranu při normální teplotě varu za předpokladu:
a) ideálního chování parní fáze a při zanedbání objemu kapaliny,
b) reálného chování parní fáze, přičemž kompresibilitní faktor páry je 0,95 a hustota kapalného tetrahydrofuranu je $\varrho = 0{,}8\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$.

18. ●●● Clausiova-Clapeyronova rovnice, saturační metoda; Př.10.10

Jaký objem vzduchu musí probublat kapalným sirouhlíkem při 96 kPa a 40 °C, aby se odvedlo 30 g CS_2. Výparné teplo sirouhlíku při normální teplotě varu (46,5 °C) je 85,03 cal/g (1 cal=4,184 J). Molární hmotnost sirouhlíku je 76 g mol^{-1}.

19. ●● Látková bilance, saturaní metoda; Př.10.10

Vzduch odsávaný z přípravny rozpouštědel obsahuje 0,1 g toluenu v 1 m^3 (měřeno při 20 °C a tlaku 100 kPa). Bylo navrženo odstraňovat tento toluen kondenzací ochlazením vzduchu na nízkou teplotu. Vypočtěte teplotu, při níž se vyloučí první podíly toluenu. Celkový tlak je 100 kPa. Tlak nasycených par toluenu (M=92 g mol^{-1}) se řídí rovnicí (kPa, °C): $\ln p^{\oslash} = 14{,}01415 - 3106{,}47/(t + 220)$.

20. ●● Látková bilance, saturaní metoda; Př.10.10

Závislost tlaku nasycených par acetonu na teplotě je dána rovnicí
$\log p^{\oslash}/\,\mathrm{kPa} = 6{,}24204 - 1210{,}6/[t/\,^{o}\mathrm{C} + 229]$. Určete, kolik gramů acetonu může maximálně obsahovat 1 m^3 vzduchu za normálního tlaku při teplotě 30 °C a o kolik procent bude hustota vzduchu po nasycení vyšší. M(vzduch) = 28.965 g/mol.

21. • • • Látková a entalpická bilance při odpaření

V tepelně izolované místnosti o rozměrech 5 x 10 x 4 m^3, obsahující vzduch o teplotě 25 ^oC, tlaku 101 kPa a relativní vlhkosti 40%, bylo sušemo prádlo při kterém se vypařilo 500 g vody. Teplo potřebné k vypaření se odebralo přítomnému vzduchu. Určete teplotu a relativní vlhkost vzduchu v místnosti po skončení popsaného děje. Předpokládejte konstantní tlak a eventuální změnu látkového množství vzduchu zanedbejte. Data: $p^{\oslash}(H_2O, 25\,^oC) = 3{,}13$ kPa, $\Delta H_{výp}(25\,^oC) = 44470\,J\,mol^{-1}$, C^o_{pm}(vzduch) = 29 J/(mol·K), $C^o_{pm}(g,H_2O) = 34{,}4$ J/(mol·K).

22. • Definice základních pojmů u rovnováhy kapalina-pára

Azeotropická ekvimolární binární směs vře za tlaku 100 kPa při teplotě 400 K. Lze z tohoto údaje určit složení parní fáze? Tlaky nasycených par čistých látek při uvedené teplotě jsou $p_1^{\oslash}$=50 kPa, $p_2^{\oslash}$=75 kPa.

23. • Výpočet p a y_1 ; Př. 10.6

U směsi hexan(1) + heptan(2) při 70 ^oC vypočítejte tlak a složení parní fáze, která je v rovnováze s kapalnou fází obsahující 50 mol.% hexanu. Předpokládejte platnost Raoultova a Daltonova zákona. Tlaky nasycených par čistých složek při 70 ^oC jsou: $p_1^{\oslash}$=105,4 kPa, $p_2^{\oslash}$=40,5 kPa.

24. • • Raoultův a Daltonův zákon; Př. 10.6

V zásobníku je směs benzenu a toluenu udržovaná na teplotě 100 ^oC. a) Vypočtěte tlak v zásobníku obsahujícím za rovnovážných podmínek 3 mol benzenu a 2 mol toluenu v kapalné fázi. b) Nemá-li tlak v nádobě přesáhnout hodnotu 160 kPa, určete maximálně přípustný obsah benzenu v kapalné fázi. Při teplotě 100 ^oC je tlak nasycených par benzenu 179,2 kPa a toluenu 74,5 kPa. Předpokládejte platnost Raoultova zákona.

25. • • Výpočet p a y_1 ; Př. 10.6

Na základě dále uvedených teplotních závislostí tlaků nasycených par benzenu(1) a toluenu(2) a za předpokladu platnosti Raoultova a Daltonova zákona vypočtěte tlak par a složení parní fáze nad roztokem obsahujícím 60 mol.% benzenu, který vře při teplotě 90 ^oC. Data: $\ln p_1^{\oslash}/\,\text{kPa} = 13{,}88581 - 2788{,}5/(t + 220{,}8)$,
$\ln p_2^{\oslash}/\,\text{kPa} = 13{,}99562 - 3094{,}5/(t + 219{,}4)$.

26. • • Výpočet p a y_1; Př. 10.6

Kapalná směs obsahující 2 mol benzenu a 3 mol toluenu byla zahřáta na teplotu 100 ^oC za vysokého tlaku. Při teplotě 100 ^oC byl tlak postupně snižován až na hodnotu, kdy se objevilo první množství parní fáze. Určete tento tlak a složení parní fáze. Při uvedené teplotě je tlak nasycených par benzenu 179,2 kPa a toluenu 74,17 kPa. Předpokládejte ideální chování kapalné směsi a platnost Daltonova zákona pro parní fázi.

27. • • Výpočet parciálních tlaků; Př. 10.6, 10.10

Vypočtěte jaké maximální množství organických látek (v g) může být obsaženo v 1 m^3 vzduchu při 25 ^oC nad kapalnou směsí, obsahující 40 mol.% tetrachlorethylenu a 60 mol.% acetonu. Předpokládejte ideální chování kapalné směsi a použijte následujících dat.

	M	$\log p^{\oslash}/\,\text{kPa} = A - B/[t/\,^oC + C]$		
	g mol^{-1}	A	B	C
Tetrachlorethylen(1)	165,8	6,1017	1386,9	217,5
Aceton(2)	58	6,24204	1210,6	229

28. • • Výpočet p a x_1 ; Př. 10.6

Určete rosný tlak a složení kapalné fáze systému benzen(1) + toluen(2) při teplotě T=338 K, jestliže parní fáze obsahuje 45 mol.% benzenu. Předpokládejte ideální chování kapalné fáze. Tlaky nasycených par složek mají při uvažované teplotě hodnoty: $p_1^{\oslash} = 61{,}798\,\mathrm{kPa}$, $p_2^{\oslash} = 22{,}388\,\mathrm{kPa}$.

29. • • Výpočet p a y_1 ; Př. 10.6

Na základě dat v příkladu 25 vypočtěte rosný tlak a složení rovnovážné kapalné fáze, která je v rovnováze s parní fází obsahující 60 mol.% benzenu při teplotě 90 °C .

30. • Raoultův a Daltonův zákon; Př. 10.6

Butan má při 25 °C tlak nasycených par 242,8 kPa a propan 941 kPa. Kolik propanu musí být v kapalné směsi, aby systém propan(1) + butan(2) při 25 °C vykazoval tlak 500 kPa? Jaké složení bude mít parní fáze?

31. • • Výpočet T a y_1 ; Př. 10.7

Na základě dat v příkladu 25 vypočtěte teplotu a složení parní fáze odpovídající varu kapalné směsi, která obsahuje 60 mol.% benzenu za tlaku 100 kPa. Počítejte, že nepřesnost v měření tlaku je 0,1 kPa.

32. • • Výpočet T a y_1 ; Př. 10.7

Anilin a nitrobenzen tvoří prakticky ideální roztok. Vypočtěte teplotu varu a složení parní fáze za tlaku 100 kPa u směsi, která obsahuje 90 mol.% anilinu a zbytek nitrobenzenu. Tlaky nasycených par čistých látek určete z Antoineových rovnic:

anilin(1): $\log p^{\oslash}/\,\mathrm{kPa} = 6{,}40627 - 1702{,}80/(t\,^{o}\mathrm{C} + 203{,}0)$,
nitrobenzen(2): $\log p^{\oslash}/\,\mathrm{kPa} = 6{,}22069 - 1732{,}22/(t\,^{o}\mathrm{C} + 200{,}3)$.

33. • • Výpočet T a x_1 ; Př. 10.7

Na základě dat v příkladu 25 vypočtěte teplotu a složení kapalné fáze za tlaku 100 kPa odpovídajícímu rosnému bodu plynné směsi, která obsahuje 60 mol.% benzenu. Předpokládejte, že nepřesnost v určení tlaku je 0,1 kPa.

34. • • Výpočet T a p ;

Na základě dat uvedených v příkladu 25 vypočtěte teplotu a tlak rovnovážných fází, které odpovídají kapalné fázi obsahující 60 mol.% benzenu a plynné fázi obsahující 80 mol.% benzenu (nepřesnost v tlaku uvažujte 0,1 kPa).

35. • • • Výpočet složení kapalné fáze, látková bilance

Při teplotě 80 °C je tlak nasycených par čistého benzenu(1) 100 kPa a čistého toluenu(2) 38,7 kPa. Za předpokladu ideálního chování kapalné i parní fáze systému benzen + toluen vypočítejte: a) Složení kapalné směsi, která vznikla po částečném odpařením kapalné fáze, která obsahovala na počátku 40 mol.% benzenu. Konečný tlak v systému dosahoval 80 % počáteční hodnoty. b) Složení kapalné a plynné fáze poté, kdy do evakuované nádoby byla vpravena kapalná směs obsahující 60 mol.% benzenu. Po dosažení rovnováhy plynná fáze 1/3 z celkového látkového množství v systému.

36. • • • Výpočet p a složení fází při zadané teplotě a tlaku

Při teplotě 130 °C jsou tlak nasycených par benzenu(1), toluenu(2) a $o-$xylenu(3) rovny $p_1^{\oslash} = 378{,}7\,\mathrm{kPa}, p_2^{\oslash} = 170{,}3\,\mathrm{kPa}, p_3^{\oslash} = 68{,}06\,\mathrm{kPa}$. U směsi, která obsahuje 30 mol.%

benzenu, 40 mol.% toluenu a 30 mol.% $o-$xylenu, určete: a) tlak, při němž směs začne vřít a příslušné složení parní fáze, b) tlak, při němž směs začne kondenzovat a složení prvního podílu kondenzované fáze, c) složení koexistujících fází při tlaku 150 kPa.
Předpokládejte platnost Daltonova a Raoultova zákona. Při řešení bodu c) vyjděte ze vztahu $N_i = Vy_i + (1-V)x_i = Vy_i + (1-V)(py_i/p_i^{\oslash})$, kde V je relativní množství parní fáze, N_i je molární zlomek $i-$té složky v původní směsi, která se rozdělí na kapalnou (látkové množství je úměrné $1–V$) a parní fázi (látkové množství je úměrné V).

37. ● ● ● Počet pater u destilační kolony

Ethanol a methanol mají normální teploty varu 78,4 a 64,7 °C. Při 20 °C je tlak nasycených par ethanolu 5,9 kPa a tlak nasycených par methanolu je dvakrát větší. Určete kolik teoretických pater musí mít destilační kolona, chceme-li destilací roztoku, který obsahuje 5 mol.% methanolu, dosáhnout zvýšení obsahu methanolu na 90 mol.%. Předpokládejte, že methanol s ethanolem tvoří ideální směs a relativní těkavost nezávisí na teplotě.

38. ● $p(x)$ křivka u reálného systému

Pro roztoky 1-propanolu(1) a vody(2) se v literatuře uvádějí následující hodnoty parciálních tlaků v závislosti na složení kapalné fáze.

x_1	0	0,02	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1
p_2/Torr	23,76	23,5	23,2	22,3	21,8	21,7	19,9	13,4	8,13	0
p_1/Torr	0	5,05	10,8	13,0	13,6	14,2	15,5	17,8	19,4	21,76

Na základě těchto dat načrtněte závislost parciálních tlaků uvedených složek a celkového tlaku v systému na složení a rozhodněte, zda systém má azeotrop a odhadněte eventuálně jeho složení. Vypočtěte složení parní fáze odpovídající tabelovaným hodnotám x_1. (760 Torr=101,325 kPa.)

39. ● Výpočet aktivitního koeficientu; Př. 10.8

Vodný roztok sacharosy(2) o molalitě $\underline{m}_2$=6 mol/kg vykazuje při teplotě 273,15 K tlak par vody 0,5156 kPa. Čistá voda má při této teplotě tlak nasycených par 0,6105 kPa. Na základě těchto údajů vypočtěte aktivitní koeficient vody v daném roztoku.

40. ● Výpočet aktivitních koeficientů, azeotropický systém; Př.10.8

Azeotropická směs ethanolu a vody, která obsahuje za normálního tlaku 95,6 hm.% ethanolu, vře při teplotě 78,15 °C. Tlaky nasycených par čistých látek za této teploty jsou: $p^{\oslash}$(ethanol)=100,9 kPa, $p^{\oslash}$(voda)=43,86 kPa. Na základě těchto dat :
a) načrtněte $p-x-y$ a $y-x$ diagram při teplotě 78,15 °C,
b) vypočtěte složení azeotropu v molárních procentech a hodnoty aktivitních koeficientů,
c) určete tlak a složení parní fáze, která by odpovídala kapalné směsi o obsahu 95,6 hm.% ethanolu za předpokladu platnosti Raoultova zákona.

41. ● ● Aplikace aktivitních koeficientů; Př.9

Závislost aktivitních koeficientů na složení v systému cyklopentan(1) + chloroform(2) při 25 °C vystihuje vztah $\ln\gamma_i = b\,(1-x_i)^2$ s $b = 0{,}42$. Určete hodnoty: y_1 a p pro x_1 =0,2. Kromě toho zjistěte, zda tento systém při dané teplotě tvoří azeotrop. Tlaky nasycených par čistých složek při 25 °C mají hodnotu $p_1^{\oslash} = 42{,}38\,\mathrm{kPa}$, $p_2^{\oslash} = 26{,}42\,\mathrm{kPa}$.

42. ● Ebulioskopie; Př.10.26

Jaké snížení tlaku par bude vykazovat roztok 18,04 g mannitu ($M = 182{,}17\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$) ve 100 g vody při 20 °C. Tlak nasycených par čisté vody při 20 °C je 2,345 kPa.

43. • Ebulioskopie; Př.10.26

Ebulioskopická konstanta vody je přibližně 0,5 K kg mol^{-1}. Vypočítejte při jaké teplotě bude za standardního tlaku vřít roztok, který vznikl rozpuštěním 1 mol NaCl v 1 kg vody.

44. •• Ebulioskopie; Př.10.26

Přídavek 3,2 g síry do 1000 g sirouhlíku ($K_E = 2{,}50\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$) měl za následek zvýšení bodu varu o $\Delta T = 0{,}031\,\mathrm{K}$. Určete molární hmotnost rozpuštěné síry.

45. • Výpočet Henryho konstanty; Př. 10.12

Při 25 ^{o}C se v 1 dm^3 ethylbenzenu při parciálním tlaku chloru 0,1 MPa rozpustí 1,66 mol Cl_2. Určete Henryho konstantu Cl_2 a jeho rozpustnost v ethylbenzenu (v g/dm^3) při téže teplotě za parciálního tlaku chloru 0,037 MPa. Hustota ethylbenzenu je 0,8626 g cm^{-3}.

46. •• Výpočet Henryho konstanty; Př. 10.12

V následující tabulce jsou uvedeny údaje o rozpustnosti methylchloridu(2) ve vodě(1) při 25 ^{o}C . Na základě těchto údajů vypočtěte Henryho konstantu pro případ, že koncentraci methylchloridu vyjadřujeme: a) molárním zlomkem, b) molalitou. (760 Torr=101325 Pa).

p_2/Torr	205,2	302,7	363,2	573,2	670,4	756,1
$\underline{m}_2$/(mol/kg)	0,0282	0,0423	0,0507	0,0801	0,0938	0,106

47. •• Výpočet absorpčních koeficientů; Př. 10.12

Na základě dat uvedených v příkladu 45 určete Bunsenův a Ostwaldův absorpční koeficient charakterizující rozpustnost Cl_2 v ethylbenzenu.

48. •• Výpočet Ostwaldova absorpčního koeficientu; Př. 10.12

Při měření rozpustnosti oxidu uhličitého v tetrachlormethanu při 25 ^{o}C byly zjištěny následující údaje: navážka tetrachlormethanu 500 g, hmotnost absorbovaného oxidu uhličitého 1,48 g, parciální tlak oxidu uhličitého v plynné fázi 0,1 MPa. Vypočtěte Ostwaldův absorpční koeficient β definovaný vztahem $\beta = V^{(g)}(T,p_i)/V^{(\ell)}$, kde $V^{(g)}(T,p_i)$ je objem rozpuštěného plynu určený podle stavové rovnice ideálního plynu, při teplotě pokusu T a parciálním tlaku plynu v parní fázi p_i a $V^{(\ell)}$ je objem rozpouštědla. M_{CCl_4}=154 g mol^{-1}, $\varrho_{CCl_4} = 1{,}584\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$.

49. • Výpočet rozpustnosti plynu z Henryho zákona; Př. 10.13

Vypočtěte hmotnost chloru (v g) rozpuštěného v 500 g CCl_4 při 20 ^{o}C . Henryho konstanta chloru při této teplotě je 700 kPa. Parciální tlak chloru nad roztokem je 95 kPa.

50. ••• Výpočet množství rozpuštěného plynu; Př. 10.12, 10.13

Kolik g CO_2 je rozpuštěno v 1 dm^3 sodovky při teplotě 15 ^{o}C , je-li Bunsenův absorpční koeficient při této teplotě 1,02. Předpokládejte, že nad sodovkou je parciální tlak CO_2 100 kPa. Jak velký objem plynného CO_2 v cm^3 ($t = 15\,^o$C , $p = 100\,$kPa) bychom museli minimálně vdechnout, pokud bychom chtěli být stejně "občerstveni" jako po vypití 1 dm^3 sodovky?

51. •• Výpočet rozpuštěného dusíku v krvi; Př. 10.12

Potápěčská nemoc je vyvolána tím, že se bublinky dusíku rozpuštěného v krvi uvolňují v důsledku snížení tlaku při rychlém návratu potapěče k hladině a brání krevnímu oběhu. Za předpokladu, že rozpustnost dusíku v krvi je stejná jako ve vodě, vypočtěte objem

dusíku uvolněného z krve (plynný stav; $t = 37\,^oC$, $p = 100\,kPa$) při rychlém návratu potapěče ke hladině z hloubky 60 m. Předpokládejte, že lidské tělo obsahuje 6 dm^3 krve, hustota mořské vody je $\varrho = 1{,}04\,g\,cm^{-3}$ a $K_{H,N_2} = 10000\,MPa$. [3]

52. ●● Výpočet rozpouštěcího tepla; Př. 10.14

Pro rozpustnost helia ve vodě se v literatuře uvádějí následující hodnoty Henryho konstanty v závislosti na teplotě

$t\,^oC$	0	10	20	30	40	50	60	70
$K_{H,He}.10^{-4}/\,MPa$	1,33	1,40	1,45	1,48	1,45	1,40	1,37	1,32

Na základě těchto dat určete střední rozpouštěcí teplo He ve vodě pro teplotní interval: a) 0 až 10 ^oC, b) 60 až 70 ^oC. Určete rovněž teplotu, v jejímž okolí nebude rozpustnost He záviset na teplotě.

53. ●● Vliv teploty a tlaku na rozpustnost plynu; Př. 10.14

Henryho konstanta charakterisující rozpustnost chloru v ethylbenzenu při 25 ^oC je $K_{H2} =$ 590 kPa. Určete rozpustnost chloru v ethylbenzenu při teplotě T_2=409,34 K (normální teplota varu ethylbenzenu), jestliže celkový tlak v systému je 150 kPa. Rozpouštěcí teplo chloru v ethylbenzenu je -19,7 $kJ\,mol^{-1}$ (předpokládejte, že nezávisí na teplotě).

54. ●●● Vliv teploty a tlaku na rozpustnost plynu; Př. 10.14

Za parciálního tlaku oxidu uhličitého p_2=0,1 MPa a při teplotě 0 ^oC se v 1 dm^3 vody rozpustí 1,7 dm^3 CO_2 (měřeno při $t = 0\,^oC$, p=0,1 MPa) a při 25 ^oC se rozpustí 0,83 dm^3 CO_2 (měřeno při $t = 25\,^oC$, p=0,1 MPa). Vypočtěte hmotnost CO_2 (v kg) rozpuštěného v 1 m^3 vody při 50 ^oC a tlaku p_{CO_2}=1 MPa.

55. ●● Výpočet rozpouštěcího tepla u plynu; Př. 10.14

Pro rozpustnost vodíku ve vodě platí v teplotním intervalu 273 až 373 K vztah
$\ln K_H/\,MPa = 177{,}763 - 6993{,}51/T - 26{,}3119 \ln T + 0{,}015043\,T$.
Na základě tohoto vztahu určete teplotu, při níž je rozpustnost vodíku minimální. Při této teplotě také určete molární zlomek vodíku rozpuštěného ve vodě za parciálního tlaku $p_{H_2} = 0{,}1$ MPa.

56. ●● Rozpustnost plynu v solném roztoku; Př. 10.15

Roztok obsahující 0,15 mol NaCl v 1 dm^3 vody se používá jako fyziologická náhrada tělní tekutiny. Henryho konstanta pro rozpustnost kyslíku v čisté vodě při 25 ^oC je $K_{H,O_2} =$ 4410 MPa, Sečenovova konstanta $K_S = 0{,}308\,dm^3\,mol^{-1}$. Vypočtěte o kolik procent je rozpustnost kyslíku v roztoku o $c_{NaCl} = 0{,}15\,mol\,dm^{-3}$ nižší než v čisté vodě.

57. ● Složení koexistujících fází; Př. 10.16

Anilin a voda za laboratorní teploty tvoří dvě kapalné fáze. Při 20 ^oC je ve 100 g spodní fáze 5 g vody. 100 g vrchní fáze obsahuje naproti tomu 3,1 g anilinu. Určete složení koexistujících fází (v hm.%) v systému, který vznikl smícháním 10 g vody a 100 g anilinu.

58. ● Pákové pravidlo; Př. 10.17

Cyklohexan a methanol při teplotách $t < 49\,^oC$ vytváří v určitém koncentračním intervalu heterogenní směs. Při teplotě 40 ^oC obsahuje fáze bohatší na methanol 27 mol.%

[3] K desorpci kyslíku nedochází, protože ten je vázán na hemoglobin.

cyklohexanu. Druhá fáze obsahuje 73,2 mol.% cyklohexanu. Smísíme-li za stejných podmínek 1 mol methanolu a 2 mol cyklohexanu, získáme heterogenní systém? Pokud ano, jaké bude látkové množství fáze bohatší na methanol?

59. • Pákové pravidlo; Př. 10.17

Koexistující kapalné fáze v systému voda(1) + 1-butanol(2) mají při 25 °C složení vyjádřené molárním zlomkem vody $\overline{x}_1 = 0{,}511$ a $\overline{\overline{x}}_1 = 0{,}981$. Zjistěte, zda v systému vzniknou dvě kapalné fáze, jestliže smícháme 100 g vody a 100 g 1-butanolu. Pokud ano, určete jejich látkové množství a hmotnost vody (v g), kterou musíme přidat, aby vymizela butanolová fáze. ($M_{butanol} = 74{,}08\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$).

60. • • • Pákové pravidlo; Př. 10.17

Isobutanol s vodou tvoří při 25 °C heterogenní systém, přičemž ve vodné fázi je 2 mol.% isobutanolu. Druhá koexistující fáze obsahuje 55 mol.% isobutanolu. Vypočtěte látkové množství vody, které musíme při téže teplotě přidat k 1 molu isobutanolu, aby obě fáze měly stejný objem. Hustota vodné fáze je 1 $\mathrm{g\,cm^{-3}}$, hustota isobutanolové fáze je 0,89 $\mathrm{g\,cm^{-3}}$, M(isobutanol)=74 $\mathrm{g\,mol^{-1}}$.

61. • • • Pákové pravidlo; Př. 10.17

O systému 1-butanol(1) + voda(2) je známo, že za normálního tlaku má heterogenní azeotrop. Hodnoty, které tomuto azeotropu odpovídají, jsou: teplota 92,7 °C, složení v první kapalné fázi udává hodnota $\overline{x}_1$=0,022, složení druhé kapalné fáze je dáno molárním zlomkem $\overline{\overline{x}}_1$=0,351, složení plynné fáze určuje hodnota y_1=0,247. Pro heterogenní směs, která vznikla smísením 1 molu butanolu a 4 mol vody a byla uvedena do varu, vypočtěte: a) jaké látkové množství první kapalné fáze bude v systému na počátku bodu varu, b) jak velký objem bude zaujímat parní fáze v okamžiku, kdy jedna z kapalných fází vymizí?

62. • • • Pákové pravidlo; Př. 10.17

Při normální teplotě varu (92,7 °C) se voda(1) a 1-butanol(2) v kapalné fázi omezeně mísí ($\overline{x}_1 = 0{,}649$, $\overline{\overline{x}}_1 = 0{,}978$). Složení heterogenního azeotropu je $y_1 = 0{,}753$. Za normálního tlaku je destilována směs, která obsahuje 100 g vody a 176 g butanolu. Určete: a) látkové množství kapalných fází na počátku destilace, b) která kapalná fáze první vymizí ze systému a jaké látkové množství plynné fáze vznikne.

63. • Přehánění s vodní parou; Př. 10.18

Nemísitelné kapaliny chlorbenzen(2) a voda(1) destilovaly za teploty 90,3 °C. Při této teplotě jsou tlaky nasycených par čisté vody 70 kPa a čistého chlorbenzenu 28 kPa. Určete molární a hmotnostní zlomek chlorbenzenu v páře a atmosférický tlak v době, kdy probíhal experiment.

64. • Přehánění s vodní parou; Př. 10.18

Prakticky nemísitelná směs N,N-diethylanilin(1) + voda(2) vře za tlaku 101,32 kPa při teplotě 99,4 °C. Tlak nasycených par vody při této teplotě je 99,2 kPa. Kolik gramů vody je třeba za daných podmínek k předestilování 100 g N,N-diethylanilinu?

65. • Přehánění s vodní parou; Př. 10.18

Pomocí následujících údajů odhadněte tlak nasycených par kyseliny isovalerové ($C_5H_{10}O_2$), která se nemísí s vodou. Teplota varu heterogenní směsi za normálního tlaku je 98,9 °C. Voda(1) při této teplotě má tlak nasycených par 97,4 kPa. Vypočtěte rovněž složení parní fáze v molárních a hmotnostních procentech.

66. • • Přehánění s vodní parou; Př. 10.18

Surový p-xylen(2) má být vyčištěn destilací s vodní parou. Destilace má probíhat za tlaku 100 kPa. Vypočtěte: a) teplotu, při které bude destilace probíhat, b) množství p-xylenu, které získáme při použití 100 g vodní páry, c) kolik iterací musíme udělat pro určení teploty varu (s přesností na 0,02 °C), vyjdeme-li z teploty 100 °C. Použijte vztahy uvedené v př. 7.21 a tlaky nasycených par počítejte z Antoineových rovnic (°C, kPa): $\ln p_1^{\oslash} = 16{,}28861 - 3816{,}4/(t + 227{,}02)$, $\ln p_2^{\oslash} = 14{,}15581 - 3398{,}08/(t + 217{,}91)$.

67. • • • Aplikace regulárního roztoku; Př. 10.19

Vodná fáze v omezeně mísitelném systému akrylonitril(1) + voda(2) při teplotě 70,6 °C obsahuje 3,6 mol% akrylonitrilu. Za předpokladu, že tento systém se chová jako regulární roztok, vypočtěte tlak par nad tímto roztokem a složení heterogenního azeotropu. Tlaky nasycených par čistých látek mají hodnoty: $p_1^{\oslash} = 79{,}4$ kPa, $p_2^{\oslash} = 32{,}0$ kPa.

68. • • Výpočet aktivitních koeficientů; Př. 10.8, 10.18

Je známo, že azeotropická směs systému:
a) Ethanol(1) + benzen(2) obsahuje 44,8 mol.% ethanolu a má za atmosférického tlaku teplotu varu 68,24 °C ($p_1^{\oslash} = 67{,}5$ kPa, $p_2^{\oslash} = 68{,}9$ kPa). Ethanol a benzen přitom tvoří homogenní směs.
b) Acetonitril(1) + heptan(2) obsahuje 65,5 mol.% acetonitrilu při teplotě 45 °C a tlaku 41,78 kPa. Acetonitril a heptan se jen omezeně mísí a konjugované fáze obsahují 10,2 a 93,7 mol.% acetonitrilu. Tlaky nasycených par čistých látek jsou $p_1^{\oslash} = 27{,}76$ kPa, $p_2^{\oslash} = 15{,}20$ kPa. Určete v obou případech aktivitní koeficienty, které přísluší látkám v kapalné fázi.

69. • Průběh binodální křivky v ternárním systému

O fázové rovnováze v systému voda(1) + glycerin(2) + tert. amylalkohol(3) při teplotě 29 °C jsou známy tyto skutečnosti: Binární systémy voda(1) + glycerin(2) a glycerin(2) + tert.amylalkohol(3) jsou neomezeně mísitelné. Rozpustnost tert. amylalkoholu ve vodě je 18 hm.%, rozpustnost vody v tert.amylalkoholu je 22 hm.%. Při stanovení jednoho bodu binodální křivky bylo zjištěno, že přidáním 1,2 g tert. amylalkoholu k 20 g směsi obsahující 60 hm.% glycerolu a 40 hm.% vody bylo dosaženo zákalu. Po přidání dalších 59 g tert. amylalkoholu se roztok vyčeřil a vytvořil pouze jednu fázi. Určete složení, která odpovídají bodům na binodální křivce a načrtněte kvalitativně průběh binodální křivky.

70. • Průběh binodální křivky v ternárním systému

Vymezte kvalitativně homogenní oblast u systému methanol(1) + nitrobenzen(2) + isooktan(3). Z měření fázové rovnováhy při 15 °C je o tomto systému známo: a) Binární systém methanol(1) + isooktan(3) se omezeně mísí a vzájemná rozpustnost složek je dána hodnotami (hm. zlomky) $w_1^{(\ell_1)} = 0{,}28$, $w_1^{(\ell_2)} = 0{,}93$. b) Binární systém nitrobenzen(2) + isooktan(3) je rovněž omezeně mísitelný a složení rovnovážných fází charakterizují hodnoty $w_2^{(\ell_1)} = 0{,}22$, $w_2^{(\ell_2)} = 0{,}80$. c) Přidáváním isooktanu k roztoku obsahujícímu 65 hm.% nitrobenzenu a 35 hmotn.% methanolu nedošlo k vytvoření dvou kapalných fází.

71. • • • Pákové pravidlo v ternárním systému obsahující tři fáze

Látky A, B, C tvoří při teplotě 25 °C za normálního tlaku tři fáze o složení (molární procenta):

Fáze	x_A	x_B	x_C
I	10	10	80
II	75	10	15
III	5	90	5

Vznikne mícháním 5 mol látky A, 5 mol látky B a 10 mol látky C třífázový systém? Jak bychom určili látková množství fází?

72.• Výpočet Nernstova rozdělovacího koeficientu; Př. 10.20

Jod se v rovnováze rozdělí mezi vodu a tetrachlormethan tak, že tetrachlormethanová fáze obsahuje 16,54 g jodu v 1 dm^3 a vodná fáze 0,1934 g jodu v 1 dm^3. Určete hodnotu Nernstova rozdělovacího koeficientu, je-li definován jako poměr molarit.

73.• Nernstův rozdělovací koeficient, látková bilance; Př. 10.20

Při měření fázové rovnováhy v systému voda + chloroform + jod bylo zjištěno, že rozdělovací koeficient jodu mezi chloroformovou a vodnou fázi při 25 ^{o}C je
$K_{Nx} = (x_{I_2})_{chl.f.}/(x_{I_2})_{vod.f.} = 75$,
kde (x_{I_2}) představuje molární zlomek jodu v příslušné fázi. Za předpokladu vzájemné nerozpustnosti vody a chloroformu vypočtěte rovnovážné složení fází v systému, který vznikne smícháním 180 g vody, 119,4 g chloroformu a 2,538 g jodu.
($M_{CHCl_3} = 119{,}4\,\mathrm{g\,mol}^{-1}$, $M_{I_2} = 253{,}8\,\mathrm{g\,mol}^{-1}$).

74.• Aplikace Nernstova rozdělovacího koeficientu; Př. 10.20

Rozdělovací koeficient I_2 mezi CCl_4 a H_2O je při určité teplotě roven
$K_{Nc} = c_{I_2}(CCl_4)/c_{I_2}(H_2O) = 21$,
kde c_{I_2} udává koncentraci ($\mathrm{mol\,dm}^{-3}$) v příslušné fázi. Jaká bude rovnovážná koncentrace jodu ve vodní fázi, smísíme-li 1 dm^3 vody, 1 dm^3 CCl_4 a 0,22 mol I_2? Předpokládejte úplnou nemísitelnost vody a CCl_4.

75.• Aplikace Nernstova rozdělovacího koeficientu; Př. 10.20

Jod lze v vodného roztoku extrahovat chloroformem. Máme k disposici 1001 g vodného roztoku, který obsahuje 1 g jodu. Chceme snížit obsah jodu na hodnotu 0,001 g na 1000 g vody. Kolik gramů chloroformu musíme použít, chceme-li požadovanou koncentraci dosáhnout po třetím vytřepání. Rozdělovací koeficient jodu mezi chloroformovou a vodnou fázi při 25 ^{o}C je
$K_{Nx} = (x_{I_2})_{chl.f.}/(x_{I_2})_{vodn.f.} = 75$,
kde $(x_{I_2})_B$ představuje molární zlomek jodu v B fázi. Předpokládejte vzájemnou nerozpustnost vody a chloroformu. ($M_{CHCl_3} = 119{,}4\,\mathrm{g\,mol}^{-1}$, $M_{I_2} = 253{,}8\,\mathrm{g\,mol}^{-1}$).

76.•• Aplikace Nernstova rozdělovacího koeficientu; Př. 10.20

Použití benzenu k extrakci fenolu(3) z vody(1) není příliš výhodné vzhledem k nízké hodnotě rozdělovacího koeficientu. Pro diisopropylether(2) a vodu(1) je příslušný rozdělovací koeficient fenolu roven $K_{Nc} = (c_3)_{ether.f.}/(c_3)_{vod.f.} = 28$, kde c_3 je koncentrace fenolu v $\mathrm{mol\,dm}^{-3}$. U odpadní vody, která obsahuje 20 g fenolu v 1 dm^3 se má jeho obsah snížit na 0,01 $\mathrm{g/\,dm}^3$. Určete: a) kolik bychom potřebovali diisopropyletheru na jednorázovou extrakci, b) kolikrát budeme muset provádět extrakci, použijeme-li pokaždé 100 cm^3 diisopropyletheru.

77.• Fázový diagram v binárním systému

Nakreslete schematicky $s - \ell$ diagram systému Pt + Cu. K dispozici máte následující

údaje: normální teplota tání Pt je 1773 °C, Cu je 1083 °C. Při teplotě 1300 °C je směs obsahující 40 hm.% Cu v tuhé fázi v rovnováze se směsí, která obsahuje 82 hm.% Cu v kapalné fázi. U žádné binární směsi nebyla na křivce chladnutí zjištěna prodleva.

78. • Fázový diagram v binárním systému

Načrtněte $s - \ell$ diagram systému Cu + Mg na základě následujících údajů. Oba kovy tvoří dvě sloučeniny Cu_2Mg a $CuMg_2$, které kongruentně tají.
Normální teploty tání:
Cu ...1083 °C; Mg ...651 °C; Cu_2Mg ...797 °C; $CuMg_2$ ... 570 °C.
Složení(mol. % Mg) a teploty eutektických bodů:
$x_{Mg} = 0{,}22;\ t = 730\,^{o}\mathrm{C};\quad x_{Mg} = 0{,}59;\ t = 555\,^{o}\mathrm{C};\quad x_{Mg} = 0{,}85;\ t = 485\,^{o}\mathrm{C}$.
Při kterých složeních zjistíme na křivce chladnutí pouze prodlevu a žádný zlom?

79. • Výpočet rozpustnosti; Př. 10.21

m-Xylen(1) a p-xylen(2) tvoří v kapalné směsi ideální roztok. p-Xylen má vyšší teplotu tání T_{t2}=286,4 K a teplo tání 17100 $\mathrm{J\,mol^{-1}}$. Při teplotě nižší než je T_{t2} je v rovnováze kapalná směs (o složení x_2) s čistým pevným p-xylenem. Vypočtěte složení této kapalné směsi při 0 °C.

80. • Výpočet rozpustnosti; Př. 10.21

Odhadněte látkové množství acetamidu(2), které se rozpustí v 1 mol anilinu(1) při teplotě 25 °C. Předpokládejte ideální chování kapalné fáze. Acetamid má normální teplotu tání 352 K a teplo tání 12,2 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$.

81. •• Výpočet rozpustnosti; Př. 10.21

Jaká minimální hmotnost vody postačuje k rozpuštění 1 kg močoviny při 25 °C? Močovina má normální teplotu tání 132,6 °C a $\Delta H_{tání} = 13{,}61\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, molární hmotnost $M = 60\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$. Předpokládejte, že močovina tvoří s vodou prakticky ideální roztok a že z roztoku se vylučuje čistá.

82. •• Výpočet rozpustnosti; Př. 10.21, 10.22

O glykolu a vodě jsou známa tato data:

Látka	T_{nbt} K	$\Delta H_{tání}$ $\mathrm{J\,mol^{-1}}$	M $\mathrm{g\,mol^{-1}}$
voda(1)	273,1	6006	18
glykol(2)	260,2	11600	62

Kromě toho je známo, že glykol s vodou tvoří prakticky ideální směs. Na základě těchto údajů určete, zda v roztoku obsahujícím 500 g glykolu a 1 kg vody hrozí při ochlazení na teplotu -10 °C nebezpečí vzniku H_2O(s).

83. • Výpočet rozpustnosti; Př. 10.21

Rozpustnost tuhé látky A v benzenu při 25 °C je 20 mol.%. Normální teplota tání látky A je 100 °C. Látka B za stejných podmínek taje při 200 °C. Látky A a B jsou chemicky podobné a můžeme u nich předpokládat stejnou entropii tání. Jaká bude rozpustnost látky B v benzenu při 25 °C? Předpokládejte ideální chování kapalné fáze.

84. • Výpočet rozpouštěcího tepla; Př. 10.21, 10.24

Ve 100 g vody se rozpustí 4,29 g sublimátu ($HgCl_2$) při 0 °C a 6,6 g při 20 °C. Sublimát je ve vodném roztoku prakticky nedisociovaný. Určete jeho molární rozpouštěcí teplo ve vodě.

85. • Výpočet rozpouštěcího tepla; Př. 10.21, 10.24

Rozpustnost tuhého jodu(2) v CCl_2F-$CClF_2$(1) byla měřena při teplotě 5 °C a zjištěna hodnota x_2=0,001, při teplotě 15 °C byla naměřena hodnota $x_2 = 0{,}0016$. Určete pokud možno nejpřesněji rozpustnost jodu (vyjádřenou molárním zlomkem) při teplotě 30 °C.

86. • Výpočet rozpouštěcího tepla; Př. 10.21, 10.24

Rozpustnost šťavelanu sodného ve vodě při 0 °C je 2,67 hm.% a při teplotě 50 °C je 4,34 hm.%. Na základě těchto dat určete rozpouštěcí teplo šťavelanu sodného ve vodě. Vypočtenou hodnotu porovnejte s experimentálně určenou hodnotou 23,0 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$.

87. • Kryoskopie; Př. 10.26

K jednomu molu benzenu ($K_K = 5{,}12\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$) bylo při čtyřech různých pokusech přidáno 0,01 mol: a) bromoformu ($K_K = 14{,}4\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$), b) dioxanu ($K_K = 4{,}63\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$), c) cyklohexanu ($K_K = 20{,}0\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$, d) kafru ($K_K = 37{,}7\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$). U kterého z pokusů bylo dosaženo nejnižší teploty tání směsi?

88. • Kryoskopie; Př. 10.21, 10.26

Kryoskopická konstanta vody je přibližně $K_K = 2\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$. Jaké látkové množství methanolu musíme minimálně přidat k 1 kg vody, aby se nevyloučil led při teplotách $t > -10\,^o\mathrm{C}$?

89. • Kryoskopie; Př. 10.26

Normální teplota tání vodného roztoku obsahujícího 5,423 hm.% jisté látky je $-0{,}388\,^o\mathrm{C}$. Vypočtěte molární hmotnost této látky, je-li kryoskopická konstanta vody $1{,}86\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$.

90. • Kryoskopie; Př. 10.26

Láhev vína (obsahuje asi 10 hm.% ethanolu), ponechaná přes noc na balkoně, praskla. Na jakou hodnotu teplota minimálně poklesla? Kryoskopická konstanta vody je 1,86 K $\mathrm{kg\,mol^{-1}}$.

91. • Kryoskopie; Př. 10.26

Jako náplň chladiče automobilového motoru bylo použito vodného roztoku, který obsahoval 10 hm.% ethylenglykolu(2). Odhadněte teplotu, při které se z této směsi začne vylučovat led. Kryoskopická konstanta vody je 1,86 $\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$.

92. • Kryoskopie; Př. 10.22, 10.26

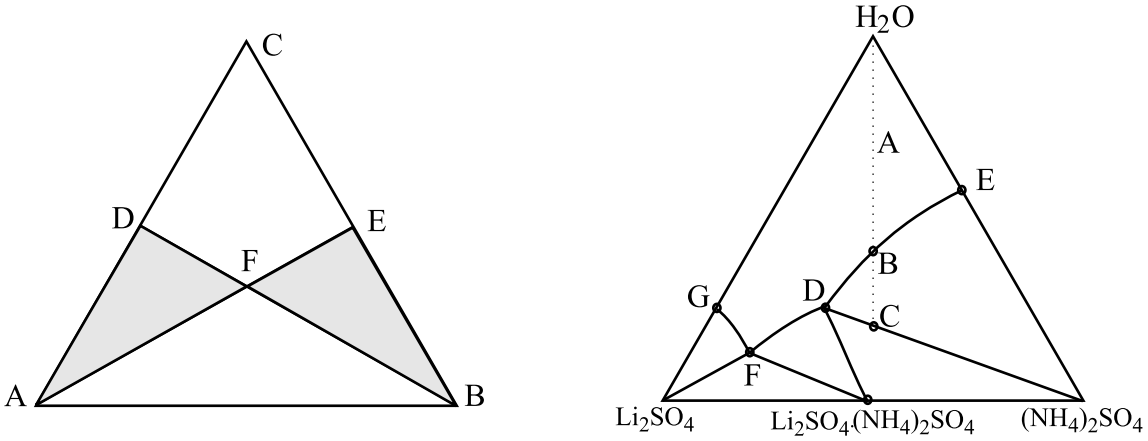
Na základě dat uvedených v příkladu 82 určete minimální teplotu, při které tato směs může existovat v kapalné fázi, a odpovídající složení v molárních i hmotnostních procentech.

93. • Výpočet eutektické teploty; Př. 10.22

Vypočtěte eutektickou teplotu u systému Ga + Zn, znáte-li tato data:
Zn : $T_{nbt} = 692{,}7\,\mathrm{K}$, $\Delta H_{tání} = 7400\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$, Ga : $T_{nbt} = 302{,}9\,\mathrm{K}$, $\Delta H_{tání} = 5590\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$. Předpokládejte, že systém se v kapalné fázi chová ideálně a látky se v tuhé fázi navzájem nemísí. Experimentálně zjištěná hodnota je $T_{eutekt} = 298\,\mathrm{K}$.

94. • • Výpočet aktivitních koeficientů z rozpustnostních dat; Př. 10.23

Kapalná fáze obsahující zinek a cín je při teplotě 600 K v rovnováze s čistým tuhým zinkem. Určete složení kapalné fáze za předpokladu, že se chová jako ideální roztok.



Obrázek 10.8: a) Fázový diagram k úloze č. 97, b) Fázový diagram systému $H_2O(\ell)$+$(NH_4)_2SO_4(2)$+$Li_2SO_4(3)$ - k úloze č. 98

Experimentálně určená hodnota je x_{Zn}=0,46. Na základě tohoto údaje vypočtěte aktivitní koeficient zinku v dané směsi.
Data: Zn: $T_{nbt} = 692{,}7\,\mathrm{K}$, $\Delta H_{tání} = 7400\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$.

95. ● ● ● Termická analýza, entalpická bilance

Jistá směs, která obsahovala 72,9 mol.% látky A, byla podrobena termické analýze. Při uvedeném složení byl zjištěn zlom při teplotě 380 K a prodleva při teplotě 324 K. Před dosažením zlomu na křivce chladnutí klesala teplota rychlostí 5 K/min. Během prodlevy se teplota neměnila po dobu 5 min a 9 sec. Pomocí následujících dat odhadněte složení eutektické směsi. Předpokládejte stejnou rychlost odvodu tepla a nezávislost tepla tání na teplotě.

Látka	T_{nbt} K	$\Delta H_{tání}$ $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	$C_{pm}(\ell)$ J/(mol·K)
A	400	20	200
B	350	10	100

96. ● ● ● Termická analýza, entalpická bilance

U jisté směsi, která obsahovala 72,9 mol.% látky A byla měřena křivka chladnutí a byl zjištěn zlom při teplotě 380 K a prodleva při teplotě 324 K. Před dosažením zlomu na křivce chladnutí klesala teplota rychlostí 5 K/min. Pomocí dále uvedených dat odhadněte, za jakou dobu poklesne teplota na 375 K. Předpokládejte stejnou rychlost odvodu tepla a ideální chování kapalné směsi.

Látka	T_{nbt} K	$\Delta H_{tání}$ $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	$C_{pm}(\ell)$ J/(mol·K)	$C_{pm}(s)$ J/(mol·K)
A	400	20	200	150
B	350	10	100	80

97. ● ● Ternární systém, krystalizace solí; Př. 10.25

Z třísložkového roztoku, obsahujícího dvě soli A a B a vodu C, krystalizují čisté soli A a B. Fázový diagram je znázorněn na obr. 10.8a; čáry AFE a BFD jsou přímky a jsou

výškami rovnostranného trojúhelníka. Použijte jej k řešení následující úlohy, kdy ze směsi obsahující 30 kg látky B a 70 kg látky A je třeba izolovat čistou složku A. Zjistěte: a) kolik kg vody je třeba přidat k uvedenému roztoku obou solí, aby bylo izolováno maximální množství soli A, b) kolik kg čisté složky A se tímto postupem získá a jaké je složení roztoku, které přitom vzniká?

98. ● ● Ternární systém, krystalizace solí; Př. 10.25

Na obr. 10.8b je izotermický a izobarický diagram soustavy $H_2O(1)$ + $(NH_4)_2SO_4(2)$ + $Li_2SO_4(3)$ (v hm.%). Na základě tohoto diagramu určete :
a) homogenní, dvoufázové a třífázové oblasti, b) popište podrobně, k čemu dojde při odpařování roztoku o složení A[$w_1 = 70$, $w_2 = 15$], kolik lze získat čistého síranu amonného z 1 kg roztoku A a kolik musíme odpařit vody, c) vypočtěte maximální množství síranu lithného, které lze přidat k 1 kg roztoku o složení A, aby první tuhou fází, která při vypařování vykrystaluje byl ještě síran amonný.
Souřadnice bodů B, D, E, F: B[$w_1 = 40$, $w_2 = 30$], D[$w_1 = 30$, $w_2 = 27{,}3$], E[$w_1 = 54$, $w_2 = 46$], F[$w_1 = 21$, $w_2 = 14$].

VÝSLEDKY

1. $v = k - f + 2 - C$, a) $v = 1 - 2 + 2 - 1 = 0$ [normální teplota varu] ,
   b) $v = 1 - 2 + 2 = 1$ (T nebo p)

2. $v = k - f + 2 - C$, a) $v = 2 - 2 + 2 - 1 = 1 (p = 101325\,\mathrm{Pa})$,
   b) $v = 3 - 4 + 2 - 1 = 0 (t = 25\,^o\mathrm{C})$,
   c) $v = 1 - 1 + 2 - 2 = 0$, [$C = 2$ $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right) = 0$, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right) = 0$] .

3. b).

4. c), e).

5. [$\Delta V_{tání} = -1{,}629.10^{-3}\,\mathrm{dm^3\,mol^{-1}}$] , $T_2 = 272{,}42\,\mathrm{K}$ $(t = -0{,}73\,^o\mathrm{C})$.

6. $p_2 = 3{,}24\,\mathrm{MPa}$.

7. $\Delta H_{tání} = 19{,}58\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$.

8. $p^{\oslash}_{tr} = 3{,}65\,\mathrm{MPa}$, $T_{tr} = 1091{,}7\,\mathrm{K}$, $\Delta H_{tání} = 85910\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$,
   $T_{nbv} = 645{,}79\,\mathrm{K}$ - hypotétická hodnota. Viz obr. 10.9

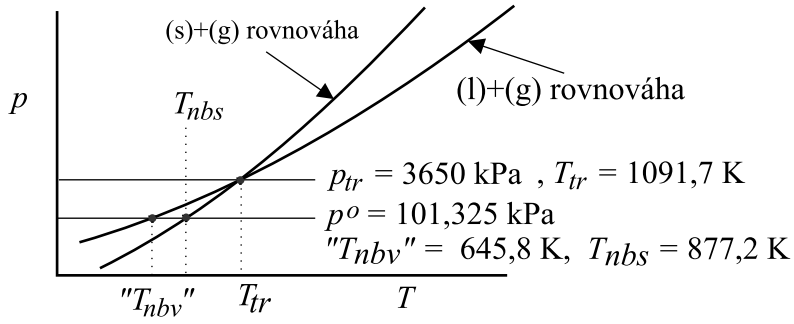
9. [$T_{tr} = 337{,}24\,\mathrm{K}$] , $p_{tr} = 152{,}62\,\mathrm{kPa}$, [$\Delta H_{vp} = 28937\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$,
   $\Delta H_{subl} = 49007\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$] , $\Delta H_{tání} = 20070\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$.

10. a) $T_v = 366{,}53\,\mathrm{K}$, $t_v = 93{,}38\,^o\mathrm{C}$, b) $t_v = 93{,}55\,^o\mathrm{C}$.

11. $p_2 = 95{,}85\,\mathrm{kPa}$ $(M = 74{,}1228)$.

12. [Vzduch $p_2 = 132{,}41\,\mathrm{kPa}$, voda: $p^{\oslash}_1 = 168{,}85\,\mathrm{kPa}$] , $p = 301{,}3\,\mathrm{kPa}$.

13. $T = 301\,\mathrm{K}$: [$\Delta p = 0{,}3342\,\mathrm{kPa}$] , $p = 5{,}334\,\mathrm{kPa}$,
    $T = 299\,\mathrm{K}$: [$\Delta p = 0{,}3670\,\mathrm{kPa}$] , $p = 4{,}632\,\mathrm{kPa}$.



Obrázek 10.9: $p - T$ diagram arsenu

14. $p^{\oslash}(150\,^o\mathrm{C}) = 711{,}5\,\mathrm{kPa}$, a) $p = 351{,}8\,\mathrm{kPa}$,
b) $p = p^{\oslash} = 711{,}5\,\mathrm{kPa}$ (bude tam plynná i kapalná fáze!).

15. [$\Delta H_{výp} = 36040\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$] , $p_3^{\oslash} = 145{,}6\,\mathrm{kPa}$.

16. $\Delta H_{výp} = 15971 + 14{,}55\,T - 0{,}1603\,T^2$.
[Zkusmým řešením pro $p^{\oslash} = 101{,}325\,\mathrm{kPa}$ je $T_{nbv} = 169{,}3\,\mathrm{K}$] ,
$\Delta H_{výp} = 13840\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$, $\Delta S_{výp} = 81{,}75\,\mathrm{J/(mol{\cdot}K)}$.

17. $t_{nbv} = 65{,}80\,^o\mathrm{C}$, [$M = 72\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$] , a) $\Delta H_{výp} = 30692\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$,
b) $\Delta z_v = 0{,}9467$, $\Delta H_v = 29058\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$.

18. [$\Delta H_{výp} = 27038\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$, $p_2^{\oslash} = 82{,}04\,\mathrm{kPa}$, $n_{vzd} = 0{,}06719\,\mathrm{mol}$] , $V_{vzd} = 1{,}8222\,\mathrm{dm^3}$.

19. [$n_{vzd} = 41{,}03\,\mathrm{mol}$, $n_{tol} = 1{,}087.10^{-3}\,\mathrm{mol}$, $y_{tol} = 2{,}649.10^{-5}$,
$p_{tol} = 2{,}65.10^{-3}\,\mathrm{kPa}$] , $t = -64{,}3\,^o\mathrm{C}$.

20. [$p^{\oslash} = 36{,}97\,\mathrm{kPa}$, $m_A = 850{,}7\,\mathrm{g}$, $m_{vzd} = 740{,}42\,\mathrm{g}$,
čistý vzduch $m_{vzd} = 1165{,}8\,\mathrm{g}$] , zvýšení o 36,5%.

21. [$n_{vzd} = 8048\,\mathrm{mol}$, $n_{voda} = 101\,\mathrm{mol}$, $\Delta n_{voda} = 27{,}75\,\mathrm{mol}$] ,
$Q_{výp} = 1234{,}2\,\mathrm{kJ}$, $\Delta T = 5{,}189\,\mathrm{K}$, $t = 19{,}81\,^o\mathrm{C}$ ($p^{\oslash} = 2{,}278\,\mathrm{kPa}$), vlhkost=68,8%.

22. $y_1 = 0{,}5$.

23. $p = p_v = 72{,}95\,\mathrm{kPa}$, $y_1 = 0{,}7224$.

24. a) $x_B = 0{,}6$, $p = p_v = 137{,}32\,\mathrm{kPa}$, ($y_1 = 0{,}7830$), b) $x_B = 0{,}8166$.

25. [$p_1^{\oslash} = 136{,}15\,\mathrm{kPa}$, $p_2^{\oslash} = 54{,}27\,\mathrm{kPa}$] , $p_v = 103{,}40\,\mathrm{kPa}$, $y_1 = 0{,}7900$.

26. $x_B = 0{,}4$, $x_T = 0{,}6$, $p_v = 116{,}15\,\mathrm{kPa}$, $y_B = 0{,}617$.

27. $25\,^o\mathrm{C}$: [$p_1^{\oslash} = 2{,}41\,\mathrm{kPa}$, $p_2^{\oslash} = 29{,}91\,\mathrm{kPa}$] , $p_1 = 0{,}964\,\mathrm{kPa}$, $p_2 = 17{,}95\,\mathrm{kPa}$,
$m_1 = 64{,}5\,\mathrm{g}$, $m_2 = 420{,}0\,\mathrm{g}$, $m_1 + m_2 = 484{,}5\,\mathrm{g\,m^{-3}}$.

28. $p_R = 31{,}4\,\mathrm{kPa}$, $x_1 = 0{,}229$.

29. [$p_1^{\oslash} = 136{,}15\,\mathrm{kPa}$, $p_2^{\oslash} = 54{,}27\,\mathrm{kPa}$] , $p_R = 84{,}91\,\mathrm{kPa}$, $x_1 = 0{,}3742$.

30. $x_1 = 0{,}3684$, $y_1 = 0{,}693$.

31. [$p_1^{\oslash} = 131{,}88\,\mathrm{kPa}$, $p_2^{\oslash} = 52{,}37\,\mathrm{kPa}$] , $t = 88{,}9\,^o\mathrm{C}$, $y_1 = 0{,}7913$.

32. [$p_1^\oslash = 105{,}17\,\mathrm{kPa}$, $p_2^\oslash = 53{,}62\,\mathrm{kPa}$] , $t = 185{,}38\,^o\mathrm{C}$, $y_1 = 0{,}9464$.

33. $t_R = 95{,}36\,^o\mathrm{C}$, [$p_1^\oslash = 158{,}26\,\mathrm{kPa}$, $p_2^\oslash = 64{,}35\,\mathrm{kPa}$] , $x_1 = 0{,}3785$.

34. $t = 73{,}34\,^o\mathrm{C}$, [$p_1^\oslash = 81{,}911\,\mathrm{kPa}$, $p_2^\oslash = 30{,}717\,\mathrm{kPa}$] , $p_v = p_R = 61{,}433\,\mathrm{kPa}$.

35. a) $p = 63{,}22\,\mathrm{kPa}$, $p_{poc.} = 50{,}676\,\mathrm{kPa}$, $x_1 = 0{,}1937$
    b) $x_1 = 0{,}5284$, $p = 71{,}09\,\mathrm{kPa}$, $y_1 = 0{,}7432$.

36. a) $p = 202{,}15\,\mathrm{kPa}$, $y_1 = 0{,}562$, $y_2 = 0{,}337$, $y_3 = 0{,}101$,
    b) $p = 132{,}47\,\mathrm{kPa}$, $x_1 = 0{,}105$, $x_2 = 0{,}311$, $x_3 = 0{,}584$,
    c) Zkusmo: $V = 0{,}713$, $y_1 = 0{,}3628$, $y_2 = 0{,}4142$, $y_3 = 0{,}2230$,
    $x_1 = 0{,}1437$, $x_2 = 0{,}3648$, $x_3 = 0{,}4915$.

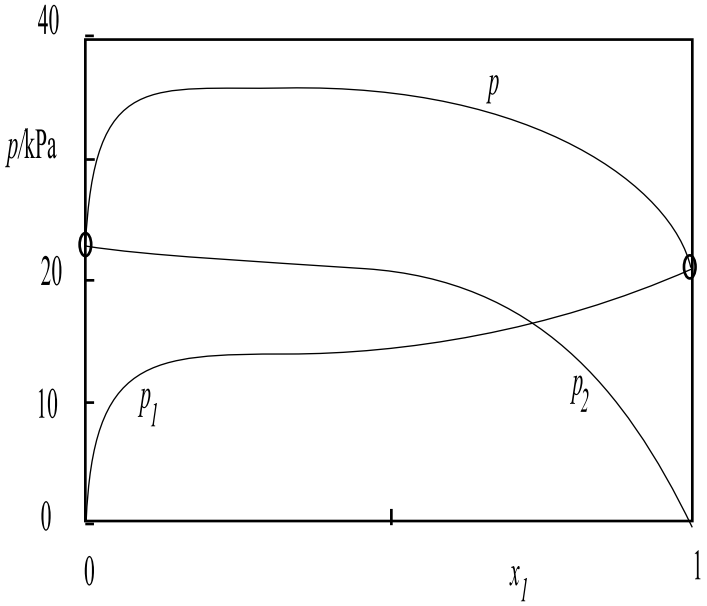
37. [$\alpha = p_1^\oslash / p_2^\oslash = 2$, $y_1^{(n)} = x_1\alpha^n/(x_2 + x_1\alpha^n)$]

patro	1	2	3	4	5	6	7	8
y_1	0,0952	0,1739	0,2962	0,4571	0,6274	0,7711	0,8701	0,9309

38.

x_1	0	0,02	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1
p/Torr	23,76	28,5	34,0	35,3	35,4	35,9	35,4	31,2	27,53	21,76
y_1	0	0,177	0,317	0,368	0,384	0,395	0,437	0,570	0,704	1

Viz obr. 10.10



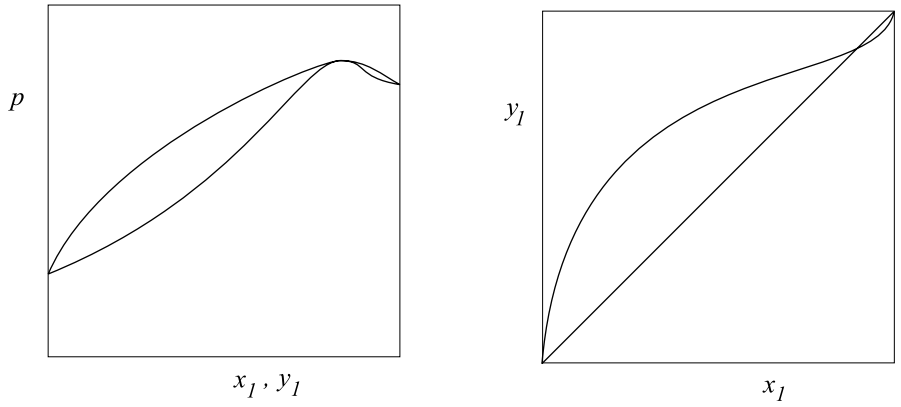
Obrázek 10.10: $p - x$ diagram

39. [$x_2 = 0{,}0976$, $x_1 = 0{,}9024$] , $\gamma_1 = 0{,}9359$.

40. a) závislost $p = p(x)$ bude mít při složení azeotropu maximum. Viz obr. 10.11
    b) $x_1 = 0{,}8945$, $\gamma_1 = 1{,}0042$, $\gamma_2 = 2{,}31$,
    c) $p = 94{,}88\,\mathrm{kPa}$, $y_1 = 0{,}9512$.

41. $\gamma_1 = 1{,}308$, $\gamma_2 = 1{,}017$, $p = 32{,}58\,\mathrm{kPa}$, $y_1 = 0{,}3403$

    [V azeotropu platí rovnice: $\ln\gamma_1 - \ln\gamma_2 = \ln(p_2^\oslash/p_1^\oslash)$
    $\longrightarrow b(1-x)^2 - bx^2 = \ln(p_2^\oslash/p_1^\oslash) \quad \longrightarrow x = 1{,}062$. Azeotrop se netvoří.]



Obrázek 10.11: $p - x - y$ a $y - x$ diagramy

42. [$x_M = 0{,}01753$] , $\Delta p = 41{,}1\,\mathrm{Pa}$.

43. $101\,^o\mathrm{C}$.

44. $\underline{m}_2 = 0{,}0124\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$, $M_2 = 258{,}06\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$.

45. [$x_2 = 0{,}1696$] , $K_H = 0{,}5896\,\mathrm{MPa} = 589{,}6\,\mathrm{kPa}$.
[$x_2 = 0{,}06275$] , $n = 0{,}54396\,\mathrm{mol\,dm^{-3}} = 38{,}62\,\mathrm{g\,dm^{-3}}$.

46.

p_2/Torr	205,2	302,7	363,2	573,2	670,4	756,1
$\underline{m}_2$/(mol/kg)	0,0282	0,0423	0,0507	0,0801	0,0938	0,106
$K_{Hm}.10^{-3}$/(Torr kg mol^{-1})	7,276	7,156	7,163	7,156	7,147	7,133
$x_2.10^4$	5,078	7,616	9,126	14,41	16,87	19,06
K_H/(MPa)	53,88	52,99	53,06	53,03	52,98	52,88

Střední hodnoty: $K_H = 7{,}172.10^3\mathrm{Torr\ kg\,mol^{-1}} = 0{,}9562\,\mathrm{MPa\,kg\,mol^{-1}}$,
$K_{Hx} = 53{,}14\,\mathrm{MPa}$.

47. [$V_2^{(g)}(T_{st},p_2) = 37700\,\mathrm{cm^3}$] , $\alpha = 37{,}7$, [$V_2^{(g)}(T,p_2) = 41150\,\mathrm{cm^3}$] , $\beta = 41{,}15$.

48. [$V_{oxid}^{(g)} = 833{,}8\,\mathrm{cm^3}$, $V^{(\ell)} = 315{,}6\,\mathrm{cm^3}$] , $\beta = 2{,}641$.

49. [$x_2 = 0{,}1357$] , $m_2 = 36{,}19\,\mathrm{g}$ $\mathrm{Cl_2}$.

50. $m_2 = 1{,}98\,\mathrm{g}$, $V_2 = 1077\,\mathrm{cm^3}$.

51. [$h = 0\,\mathrm{m}:$ $p_{N_2} = 0{,}079\,\mathrm{MPa}$, $n_{N_2} = 2{,}633.10^{-3}\,\mathrm{mol}$,
$h = 60\,\mathrm{m}:$ $p_{N_2} = 0{,}5626\,\mathrm{MPa}$, $n_{N_2} = 18{,}75.10^{-3}\,\mathrm{mol}$,
$\Delta n_{N_2} = 16{,}12.10^{-3}\,\mathrm{mol}$] , $V_{N_2} = 415{,}7\,\mathrm{cm^3}$.

52. a) $H_{rozp} = -3300\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$, b) $H_{rozp} = 3534\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$.
Rozpustnost He ve vodě nebude záviset na teplotě v okolí $30\,^o\mathrm{C}$.

53. [$K_{H2}(T_2) = 5109\,\mathrm{kPa}$] , $x_2 = 0{,}009528$.

54. [$0\,^o\mathrm{C}:$ $n_2 = 0{,}0749\,\mathrm{mol}$, $x_2 = 0{,}001348$, $K_{H2}(T_1) = 73{,}48\,\mathrm{MPa}$,
$25\,^o\mathrm{C}:$ $n_2 = 0{,}0324\,\mathrm{mol}$, $x_2 = 0{,}0006016$, $K_{H2}(T_2) = 166{,}2\,\mathrm{MPa}$,
$H_{rozp} = -22105\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$] ,
$50\,^o\mathrm{C}:$ [$K_{H2} = 331{,}3\,\mathrm{MPa}$, $x_2 = 0{,}00302$, $n_2 = 167{,}6\,\mathrm{mol}$] , $m_2 = 7{,}38\,\mathrm{kg}$.

55. $T = 326{,}9\,\mathrm{K}$, [$K_H = 7710\,\mathrm{MPa}$] , $x_{H_2} = 1{,}297.10^{-5}$.

56. [$\ln(K_H/K_H^o) = 0{,}0462$, $(K_H/K_H^o) = 1{,}047$] . Nižší o 4,5%.

57. $\overline{w}_1 = 3{,}1\%$, $\overline{\overline{w}}_1 = 95\%$.

58. Ano. $n = 0{,}4243\,\mathrm{mol}$.

59. [$N_1 = 0{,}8044 \longrightarrow$] 2 fáze; $n_{vod.f.} = 4{,}307\,\mathrm{mol}$, $n_{but.f.} = 2{,}593\,\mathrm{mol}$, $m = 1155{,}6\,\mathrm{g}$ vody.

60. $\overline{x}_1 = 0{,}02$, $\overline{\overline{x}}_1 = 0{,}55$, $V_m(\ell_1) = 19{,}12\,\mathrm{cm^3\,mol^{-1}}$, $V_m(\ell_2) = 54{,}83\,\mathrm{cm^3\,mol^{-1}}$, $n = 5{,}3679\,\mathrm{mol}$ H_2O.

61. a) $n(\ell_1) = 2{,}295\,\mathrm{mol}$. b) Protože celkové složení zapadá do intervalu mezi složení parní fáze a složení první konjugované fáze, vymizí jako první butanolová kapalná fáze. $n^{(g)} = 3{,}955\,\mathrm{mol}$, $V^{(g)} = 118{,}7\,\mathrm{dm^3}$.

62. a) $n^{(\ell_1)} = 6{,}687\,\mathrm{mol}$, $n^{(\ell_2)} = 1{,}238\,\mathrm{mol}$, b) oddestilována bude fáze o složení $\overline{\overline{x}}_1 = 0{,}978$. $n^{(\ell_1)} = 3{,}917\,\mathrm{mol}$, $n^{(g)} = 4{,}008\,\mathrm{mol}$ - toto množství se musí oddestilovat.

63. $y_2 = 0{,}286$, $w_2 = 0{,}7144$, $(M_2 = 112{,}5\,\mathrm{g\,mol^{-1}})$, $p = 98\,\mathrm{kPa}$.

64. [$p_1^{\oslash} = 2{,}12\,\mathrm{kPa}$] , $m_2 = 565{,}3\,\mathrm{g}$.

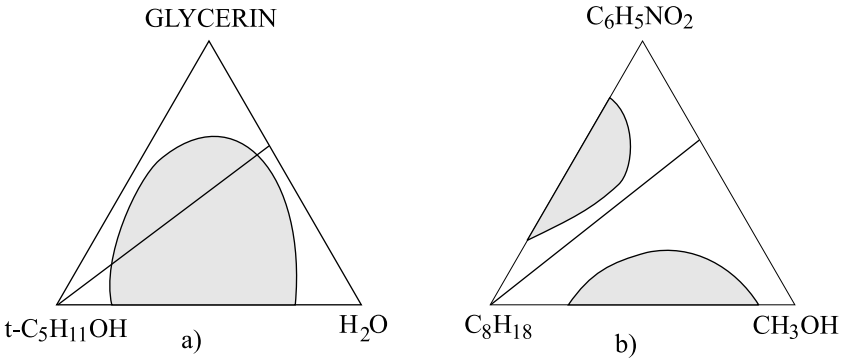
65. [$p_2^{\oslash} = 3{,}92\,\mathrm{kPa}$] , $y_2 = 0{,}0387$, $w_2 = 0{,}1857$.

66. a) [$p_1^{\oslash} = 75{,}702\,\mathrm{kPa}$, $p_2^{\oslash} = 24{,}339\,\mathrm{kPa}$] , $t = 92{,}029\,^o\mathrm{C}$, b) $m_2 = 189{,}47\,\mathrm{g}$. c) 2 iterace.

67. [$b = 3{,}54$, $\gamma_1 = 26{,}8$, $\gamma_2 = 1{,}0045$] , $p = 107{,}6\,\mathrm{kPa}$, $y_1 = 0{,}712$. [Exper. $p = 101{,}3\,\mathrm{kPa}$, $y_1 = 0{,}705$] .

68. a) $x_1 = 0{,}448$, $\gamma_1 = 1{,}501$, $\gamma_2 = 1{,}470$, b) $\overline{x}_1 = 0{,}102$: $\overline{\gamma}_1 = 9{,}66$, $\overline{\gamma}_2 = 1{,}056$, $\overline{\overline{x}}_1 = 0{,}937$: $\overline{\overline{\gamma}}_1 = 1{,}052$, $\overline{\overline{\gamma}}_2 = 15{,}05$.

69. I. bod : $w_3 = 0{,}056$, $w_2 = 0{,}566$, II. bod: $w_3 = 0{,}76$, $w_2 = 0{,}1496$. Viz obr. 10.12a



Obrázek 10.12: a) Rovnováha kapalina - kapalina pro systém voda(1) + glycerol(2) + $C_5H_{11}OH$(3), b) Rovnováha kapalina - kapalina pro systém methanol(1) + nitrobenzen(2) + isooktan(3)

70. Dvě oddělené heterogenní oblasti. Viz obr. 10.12b.

71. [Látková množství jednotlivých fází určíme řešením soustavy:
$n^I + n^{II} + n^{III} = n_c = 20$
$n^I x_A^I + n^{II} x_A^{II} + n^{III} x_A^{III} = n_A = 5$
$n^I x_B^I + n^{II} x_B^{II} + n^{III} x_B^{III} = n_B = 5$ a získáme] :
$n^I = 11{,}346\,\text{mol}$, $n^{II} = 4{,}904\,\text{mol}$, $n^{III} = 3{,}750\,\text{mol}$.

72. $K_{Nc} = 85{,}5$.

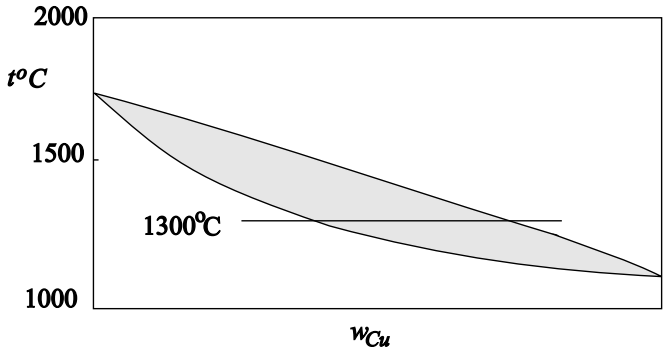
73. [$n_{voda} = 10\,\text{mol}$, $n_{CHCl_3} = 1\,\text{mol}$, $(n_{po})_{I_2} = 0{,}01\,\text{mol}$] ,
$x_{I_2}(\text{vod. f.}) = 1{,}167.10^{-4}$, $x_{I_2}(\text{chl. f.}) = 8{,}753.10^{-3}$.

74. $c_{I_2}(voda) = 0{,}01\,\text{mol}\,\text{dm}^{-3}$.

75. $m = 3\ .\ 795{,}2\,\text{g} = 2385{,}6\,\text{g}$.

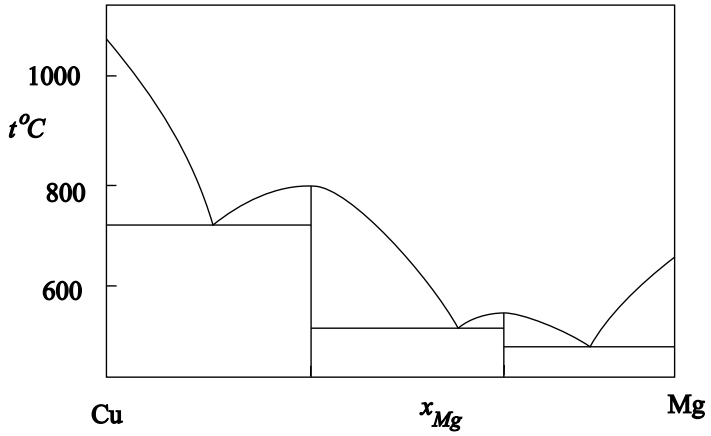
76. a) $V_2 = 71{,}39\,\text{dm}^3$, b) $i \approx 6$, celkem $0{,}6\,\text{dm}^3$

77. Viz obr. 10.13



Obrázek 10.13: $s - \ell$ diagram systému Pt + Cu

78. Viz obr 10.14. Jen prodleva při $x_{Mg} = 0$; 0,22; 0,3333; 0,59; 0,6666; 0,85; 1,0.



Obrázek 10.14: $s - \ell$ diagram systému Cu + Mg

79. $x_2 = 0{,}7058$, $x_1 = 0{,}2942$.

80. [$x_2 = 0{,}471$] , $n_2 = 0{,}8903\,\text{mol}$.

81. [$x_2 = 0{,}2331$] , $m_1 = 987\,\mathrm{g}$ vody.

82. [$x_2 = 0{,}1268$, $x_1 = 0{,}8732$] , $x_1(T = 263\,\mathrm{K}) = 0{,}9042$,
[teplota tání směsi obsahující $x_1 = 0{,}8732$ je $T = 259{,}8\,\mathrm{K} = -13{,}3\,^o\mathrm{C}$] . Nehrozí nebezpečí.

83. [$\Delta H_{tn,A} = 19849\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$, $\Delta H_{tn,B} = 25168\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$] , $x_B = 0{,}02339$.

84. $\Delta H_{rozp} = 14339\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$.

85. [$\Delta H_{rozp} = 31319\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$] , $t = 30\,^o\mathrm{C}$: $x_2 = 0{,}00305$.

86. $\Delta H_{rozp} = 21390\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$.

87. U všech stejně.

88. $n = 5\,\mathrm{mol}$ CH_3OH.

89. $M = 274{,}9\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$.

90. $\underline{m}_{eth} = 2{,}41\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$, $\Delta T = 4{,}48\,\mathrm{K}$, (minimálně -4,5 ^{o}C).

91. [$x_2 = 0{,}0313$, $x_1 = 0{,}9687$] , $\Delta T = 3{,}22\,^o\mathrm{C}$, $t = -3{,}22\,^o\mathrm{C}$.

92. $T_{eutekt} = 225{,}01\,\mathrm{K}$, $x_2 = 0{,}4323$, $x_1 = 0{,}5677$, $w_2 = 0{,}8189$, tj. 81,89 hm.% glykolu.

93. $T = 282\,\mathrm{K}$, $x_{Zn} = 0{,}1539$, $x_{Ga} = 0{,}8483$.

94. $x_{Zn} = 0{,}820$, $\gamma_{Zn} = 1{,}78$.

95. [$C_{pm}(\ell) = 172{,}9\,\mathrm{J/(mol{\cdot}K)}$, rychlost odvodu tepla $Q' = 864{,}5\,\mathrm{J/\,min}$,
při $T = T_{eutekt}$ bylo odvedeno $Q = 4452\,\mathrm{J}$] , $x_A^{(\ell)} = 0{,}243$.

96. [$C_{pm}(\ell) = 172{,}9\,\mathrm{J/(mol{\cdot}K)}$, rychlost odvodu tepla $Q' = 864{,}5\,\mathrm{J/\,min}$,
$T = 375\,\mathrm{K}$: $x_A = 0{,}6783$, $n^s = 0{,}1576\,\mathrm{mol}$, $n^\ell = 0{,}8424\,\mathrm{mol}$,
$Q = -2563{,}3\,\mathrm{J}$] , doba potřebná k odvedení tohoto tepla je 2,965 min.

97. [Bod F: $w_A = w_B = w_c = 1/3$, Průsečík P (průsečík přímky AFE a přímky procházející počátečním složením aměsi A+B a vodou C) : $w_A = 7/13$, $w_B = w_C = 3/13$] ,
a) $m_{voda} = 30\,\mathrm{kg}$, b) $m_A = 40\,\mathrm{kg}$.

98. a) (1)-G-F-D-B-E-(1) - homogenní kapalná oblast;
(2)-E-B-D-C-(2), F-D-Li_2SO_4.$(NH_4)_2SO_4$-F; (3)-G-F-(3) - dvoufázové oblasti,
zbývající jsou třífázové.
b) Složení systému se dude měnit od bodu A k bodu B. Po dosažení bodu B se vyloučí první množství $(NH_4)_2SO_4$. V bodu C se bude v systému nacházet roztok o složení D a čistý $NH_4)_2SO_4$ atd. Lze získat 54,05 g $NH_4)_2SO_4$ a odpařit musíme 594,6 g vody.
c) $m = 84{,}6\,\mathrm{g}$ Li_2SO_4.

11. STRUKTURA A VLASTNOSTI MOLEKUL

11.1. Neumannovo - Koppovo pravidlo

Odhadněte hustotu kyseliny chloroctové při normálním bodu varu.

Řešení: Podle Neumannova-Koppova pravidla je molární objem látek v korespondujících stavech aditivní veličinou, tj. lze jej vypočítat jako součet atomových a skupinových příspěvků podle vzorce

$$V_m = \sum_i N_i [V_m]_i \,, \tag{11.1}$$

Symbol $[V_m]_i$ označuje hodnotu příspěvku k molárnímu objemu a symbol N_i - jeho násobnost. Korespondujícím stavem je i normální bod varu. V našem případě sečteme následující příspěvky (jejich hodnoty nalezneme v tab.X):

3 příspěvky atomu vodíku	$3 \cdot 3{,}7 \,.\, 10^{-6}$ m^3
2 příspěvky atomu uhlíku	$2 \cdot 14{,}8 \,.\, 10^{-6}$ m^3
1 příspěvek atomu chloru	$22{,}2 \,.\, 10^{-6}$ m^3
1 příspěvek ketonického kyslíku (=O)	$7{,}4 \,.\, 10^{-6}$ m^3
1 příspěvek kyselého kyslíku (-O-)	$12{,}0 \,.\, 10^{-6}$ m^3

Molární objem kyseliny chloroctové dostaneme jako součet: $V_m = 82{,}3 \,.\, 10^{-6}$ m^{3}mol^{-1} a z této hodnoty vypočítáme hustotu podle vztahu

$$\varrho = \frac{M}{V_m} = \frac{94{,}498 \,.\, 10^{-3}}{82{,}3 \,.\, 10^{-6}} = 1{,}148.10^3 \text{ kg m}^{-3} \,. \tag{11.2}$$

11.2. Parachor

S použitím parachoru odhadněte hodnotu povrchového napětí cyklohexanu při teplotě 20^{o}C. Hustota kapalného cyklohexanu při této teplotě má hodnotu 0,77855 g cm^{-3}.

Řešení: Parachor je definován vztahem

$$[P] = \frac{M\gamma^{1/4}}{\varrho^{(\ell)} - \varrho^{(g)}} \,. \tag{11.3}$$

Hustotu látky v plynné fázi ϱ_g vyjádříme ze stavové rovnice ideálního plynu:

$$\varrho^{(g)} = \frac{m}{V} = \frac{pM}{\boldsymbol{R}T} \,. \tag{11.4}$$

Za tlak p dosadíme hodnotu tlaku nasycené páry cyklohexanu při teplotě 20^{o}C. Po dosazení a úpravě dostaneme rovnici pro výpočet povrchového napětí:

$$\gamma = \left[\frac{[P]}{M} \left(\varrho^{(\ell)} - \frac{pM}{\mathbf{R}T} \right) \right]^4 \,. \tag{11.5}$$

Hodnotu parachoru můžeme zároveň vypočítat jako součet atomárních a strukturních příspěvků podle vzorce

$$[P] = \sum_i N_i [P]_i \,, \tag{11.6}$$

kde symbol $[P]_i$ opět značí hodnotu příspěvku a symbol N_i - jeho násobnost. Hodnoty příspěvků uvádí tab.XI. Pro molekulu cyklohexanu použijeme tyto příspěvky:

12 příspěvků atomu vodíku	$12 \cdot 30{,}4 \,.\, 10^{-7}$
6 příspěvků atomu uhlíku	$6 \cdot 8{,}5 \,.\, 10^{-7}$
1 příspěvek šestičlenného kruhu	$10{,}8 \,.\, 10^{-7}$

Hodnota parachoru bude součtem těchto hodnot: $[P] = 426{,}6 \,.\, 10^{-7}$ $\mathrm{N}^{1/4}\mathrm{m}^{11/4}\mathrm{mol}^{-1}$. Hustotu kapalného cyklohexanu najdeme v tab.V. v prvním díle Sbírky příkladů a konstanty Antoineovy rovnice v tab. IX :

$$A = 5{,}96662 \,, \qquad B = 1201{,}531 \,, \qquad C = 222{,}647 \,.$$

Z těchto údajů vypočítáme tlak nasycené páry cyklohexanu při teplotě 20^oC:

$$\log p^{\oslash} = 5{,}9662 - \frac{1201{,}531}{222{,}647 + 20} = 1{,}014434678 \,, \qquad p^{\oslash} = 10{,}34 \text{ kPa} \,.$$

Při výpočtu povrchového napětí musíme všechny veličiny dosazovat v základních jednotkách, tj. molární hmotnost v kg mol^{-1} a hustotu v kg m^{-3}. Po dosazení dostaneme výsledek

$$\gamma = \left[\frac{426{,}6 \,.\, 10^{-7}}{84{,}1628 \,.\, 10^{-3}} \left(0{,}77855 \,.\, 10^3 - \frac{10{,}34 \,.\, 10^3 \,.\, 84{,}1628 \,.\, 10^{-3}}{8{,}314 \,.\, 293{,}15} \right) \right]^4 = 24{,}21.10^{-3} \text{ N m}^{-1} \,.$$

11.3. Molární refrakce

> V laboratoři byla zkoumána látka sumárního vzorce C_3H_6O. Při teplotě 20^oC je její hustota 0,855 g cm^{-3} a index lomu 1,4135. Rozhodněte, zdali se jedná o propanal nebo allylalkohol.

Řešení: Propanal má strukturní vzorec CH_3CH_2CHO a vzorec allylalkoholu (1-propen-3-ol) je CH_2=CH-CH_2OH. Obě možné struktury se liší tím, že allylalkohol obsahuje dvojnou vazbu mezi dvěma atomy C. K řešení použijeme molární refrakce. Za správný budeme považovat ten strukturní vzorec, pro který bude molární refrakce, získaná z hustoty a indexu lomu, souhlasit lépe s hodnotou vypočtenou z příspěvků.

Pro molární refrakci platí vzorec

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\varrho} \tag{11.7}$$

a po dosazení (musíme dbát na správné jednotky) získáme

$$R_m = \frac{1{,}4135^2 - 1}{1{,}4135^2 + 2} \frac{58{,}08082 \,.\, 10^{-3}}{0{,}855 \,.\, 10^3} = 16{,}957 \,.\, 10^{-6} \text{ m}^3\text{mol}^{-3} \,.$$

Tuto hodnotu molární refrakce porovnáme s hodnotou vypočtenou příspěvkovým způsobem podle vzorce

$$R_m = \sum_i N_i [R_m]_i \,. \tag{11.8}$$

Hodnoty jednotlivých příspěvků obsahuje tab. XII. Pro obě varianty strukturního vzorce dostaneme

a) Propanal		b) Allylalkohol	
2 příspěvky C	$2 \cdot 2{,}591 \,.\, 10^{-6}$	3 příspěvky C	$3 \cdot 2{,}591 \,.\, 10^{-6}$
5 příspěvků H	$5 \cdot 1{,}028 \,.\, 10^{-6}$	5 příspěvků H	$5 \cdot 1{,}028 \,.\, 10^{-6}$
1 příspěvek $(-CHO)$	$5{,}808 \,.\, 10^{-6}$	1 příspěvek $-OH$	$2{,}546 \,.\, 10^{-6}$
		1 příspěvek = vazby	$1{,}575 \,.\, 10^{-6}$
Součet: $R_m(\mathrm{m^3mol^{-3}})$	$16{,}13 \,.\, 10^{-6}$		$17{,}034 \,.\, 10^{-6}$

Při porovnání těchto hodnot s hodnotou molární refrakce, získanou z hustoty a indexu lomu vyplývá, že zkoumanou látkou je allylalkohol.

11.4. Výpočet polarizovatelnosti nepolární molekuly

Při teplotě 20°C má relativní permitivita benzenu hodnotu 2,3835. Vypočítejte atomový a elektronový příspěvek polarizovatelnosti.

Řešení: Vztah mezi molární polarizovatelností a relativní permitivitou udává Clausiova-Mossottiho rovnice

$$P_m = \frac{\epsilon_r^2 - 1}{\epsilon_r^2 + 2} \frac{M}{\varrho} = \frac{\epsilon_r^2 - 1}{\epsilon_r^2 + 2} V_m \,. \tag{11.9}$$

Pro látky s nulovým permanentním dipólovým momentem platí zároveň vztah

$$P_m = \frac{\mathbf{N_A} \alpha}{3\epsilon_o} \,. \tag{11.10}$$

Celková polarizace nepolární látky je součtem polarizace atomové a elektronové. Elektronový příspěvek molární polarizace je (v oblasti viditelného světla) roven molární refrakci, a tak pro atomový příspěvek platí vztah

$$P_{at} = P_m - R_m \,. \tag{11.11}$$

Nejdříve vypočítáme molární refrakci podle vzorce (11.7). Hodnoty hustoty a indexu lomu obsahuje tab. V v prvním díle Sbírky příkladů ($\varrho = 0{,}87901$ g cm^{-3}, $n_D = 1{,}50112$). Pro molární refrakci tedy získáme

$$R_m = \frac{1{,}5012^2 - 1}{1{,}5012^2 + 2} \frac{78{,}11502 \,.\, 10^{-3}}{0{,}87901 \,.\, 10^3} = 26{,}187 \,.\, 10^{-6} \ \mathrm{m^3 mol^{-1}} \,.$$

Elektronový příspěvek vypočítáme ze vztahu

$$\alpha_{el} = \frac{3 R_m \epsilon_o}{\mathbf{N_A}} = \frac{3 \,.\, 26{,}187 \,.\, 10^{-6} \,.\, 8{,}854188 \,.\, 10^{-12}}{6{,}022045 \,.\, 10^{23}} = 1{,}1551 \,.\, 10^{-39} \ \mathrm{C^2 m^2 J^{-1}} \,. \tag{11.12}$$

Atomový příspěvek polarizovatelnosti vypočítáme analogicky z rozdílu celkové molární polarizovatelnosti a molární refrakce:

$$\begin{aligned}\alpha_{at} &= \frac{3P_{at}\epsilon_o}{\mathbf{N_A}} = \frac{3\epsilon_o}{\mathbf{N_A}}\left(P_m - R_m\right) = \frac{3\epsilon_o}{\mathbf{N_A}}\left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2}\,\frac{M}{\varrho} - R_m\right) = \\ &= \frac{3\,.\,8{,}854188\,.\,10^{-12}}{6{,}022045\,.\,10^{23}}\left(\frac{2{,}3835 - 1}{2{,}3835 + 2}\,\frac{78{,}11502\,.\,10^{-3}}{0{,}87901\,.\,10^{3}} - 26{,}187\,.\,10^{-6}\right) = \\ &= 8{,}208\,.\,10^{-41}\ \mathrm{C^2m^2J^{-1}}\,.\end{aligned} \tag{11.13}$$

11.5. Výpočet dipólového momentu plynné látky

Relativní permitivita plynného dichlormethanu byla měřena při atmosférickém tlaku a různých teplotách. Při teplotě 50 ^{o}C byla zjištěna hodnota 1,0072 a při teplotě 100 ^{o}C hodnota 1,005611. Vypočítejte dipólový moment molekuly a polarizovatelnost molekuly dichlormethanu.

Řešení: U látek s permanentním dipólovým momentem závisí molární polarizovatelnost na teplotě podle Debyeova vztahu

$$P_m = \frac{\mathbf{N_A}}{3\epsilon_o}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3\mathbf{k_B}T}\right)\,, \tag{11.14}$$

kde μ je dipólový moment a $\mathbf{k_B}$ - Boltzmannova konstanta. Pokud známe hodnotu molární polarizovatelnosti při dvou různých teplotách, dostaneme soustavu dvou rovnic o dvou neznámých: α a μ^2. Hodnotu molární polarizovatelnosti vypočítáme z Clausiovy-Mossottiho rovnice (11.9). Molární objem vyjádříme ze stavové rovnice ideálního plynu a získáme vztah

$$P_m = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2}\,\frac{\mathbf{R}T}{p}\,, \tag{11.15}$$

z něhož vypočítáme hodnoty molární polarizovatelnosti při dvou různých teplotách:

$$\begin{aligned}P_m(50\,^o\mathrm{C}) &= \frac{1{,}0072 - 1}{1{,}0072 + 2}\,\frac{8{,}314\cdot 323{,}15}{101325} = 6{,}34845\,.\,10^{-5}\ \mathrm{m^3mol^{-1}} \\ P_m(100\,^o\mathrm{C}) &= \frac{1{,}005612 - 1}{1{,}005612 + 2}\,\frac{8{,}314\cdot 373{,}15}{101325} = 5{,}7169\,.\,10^{-5}\ \mathrm{m^3mol^{-1}}\end{aligned}$$

K výpočtu polarizovatelnosti a dipólového momentu přepíšeme Debyeovu rovnici do tvaru

$$P_m = A + \frac{B}{T}\,, \tag{11.16}$$

kde jsme zavedli označení

$$A = \frac{\mathbf{N_A}\alpha}{3\epsilon_o}\,, \qquad B = \frac{\mathbf{N_A}\mu^2}{9\epsilon_o\mathbf{k_B}}\,.$$

Nyní dosadíme vypočítané hodnoty molární polarizovatelnosti při obou teplotách a dostaneme soustavu dvou rovnic o dvou neznámých:

$$6{,}34845\,.\,10^{-5} = A + \frac{B}{323{,}15}\,, \qquad 5{,}7169\,.\,10^{-5} = A + \frac{B}{373{,}15}\,.$$

Soustava má následující řešení:

$$A = 1{,}63519\,.\,10^{-5}\,, \qquad\qquad B = 0{,}0152309\,.$$

Z konstanty B vypočítáme dipólový moment

$$\begin{aligned} \mu &= \sqrt{\frac{9\epsilon_o \mathbf{k_B} B}{\mathbf{N_A}}} = \\ &= \sqrt{\frac{9\,.\,8{,}854188\,.\,10^{-12}\,.\,1{,}380662\,.\,10^{-23}\,.\,0{,}0152309}{6{,}022045\,.\,10^{23}}} = 5{,}276\,.\,10^{-30}\ \mathrm{C\ m} \end{aligned} \tag{11.17}$$

a z konstanty A vypočítáme polarizovatelnost

$$\alpha = \frac{3\epsilon_o A}{\mathbf{N_A}} = \frac{3.8{,}854188\,.\,10^{-12}\,.\,1{,}63519\,.\,10^{-5}}{6{,}022045\,.\,10^{23}} = 7{,}237\,.\,10^{-40}\ \mathrm{C^2\ m^2 J^{-1}}\,.$$

Pokud bychom znali hodnotu relativní permitivity pouze při jedné teplotě, museli bychom předem vypočítat elektronovou a atomovou část molární polarizovatelnosti. Elektronová část je rovna molární refrakci a její hodnotu vypočítáme příspěvkovým způsobem podle vztahu (11.8). Hodnota atomového příspěvku k molární polarizovatelnosti se obvykle aproximuje jako určitý podíl polarizovatelnosti elektronové (5 až 10 %); v našem případě budeme počítat s hodnotou 10 %. Debyeovu rovnici (11.14) upravíme do tvaru

$$\mu = \sqrt{\frac{(P_m - 1{,}1R_m)9\epsilon_o \mathbf{k_B} T}{\mathbf{N_A}}}\,. \tag{11.18}$$

Molární refrakci vypočítáme z příspěvků, jejichž hodnoty najdeme v tab.XI:

1 příspěvek atomu uhlíku	$1\,.\,2{,}591\,.\,10^{-6}$
2 příspěvky atomu vodíku	$2\,.\,1{,}028\,.\,10^{-6}$
2 příspěvky atomu chloru	$2\,.\,5{,}844\,.\,10^{-6}$

Sečtením dostaneme hodnotu $R_m = 16{,}335\,.\,10^{-6}$ $\mathrm{m^3 mol^{-1}}$. Po dosazení vypočítaných hodnot molární polarizovatelnosti při obou teplotách získáme následující hodnoty dipólového momentu:

$$\mu(50\,^o\mathrm{C}) = 5{,}184\,.\,10^{-30}\ \mathrm{C\ m}\,, \qquad\qquad \mu(100\,^o\mathrm{C}) = 5{,}17\,.\,10^{-30}\ \mathrm{C\ m}$$

Výpočet atomové a elektronové části molární polarizovatelnosti příspěvkovým způsobem není samozřejmě zcela přesný, a proto jsou pro dvě různé teploty hodnoty dipólového momentu poněkud rozdílné.

11.6. Výpočet dipólového momentu kapalné látky

Při studiu dipólového momentu chlorbenzenu byly měřeny hustoty a relativní permitivity roztoku chlorbenzenu v benzenu při teplotě 20^{o}C. Hustota čistého chlorbenzenu při této teplotě je 1,107 g $\mathrm{cm^{-3}}$ a index lomu má hodnotu 1,5251.

Vypočítejte dipólový moment chlorbenzenu. Naměřená data jsou uvedena v následující tabulce:

$x_{Chlorbenzen}$	ϱ / g cm^{-3}	ϵ_o
0,00	0,879	2,2829
0,01	0,8815	2,3205
0,02	0,8838	2,3563
0,04	0,8884	2,4259
0,06	0,8929	2,4949
0,08	0,8975	2,5637

Řešení: Molární polarizovatelnost je dána Debyeovou rovnicí (11.14). Tato rovnice platí pouze pro systém, kde nedochází k interakcím mezi molekulami (např. u plynu za nízkého tlaku). V kapalné fázi tento předpoklad samozřejmě splněn není. V našem případě však studujeme roztok polární látky v nepolárním rozpouštědle, a platnost Debyeovy rovnice bude tedy záviset na interakcích mezi molekulami chlorbenzenu. Při malých koncentracích chlorbenzenu v roztoku je tato interakce malá a je možno předpokládat, že bude pro nekonečně malou koncentraci nulová. Do Debyeovy rovnice budeme proto dosazovat hodnotu P_m chlorbenzenu, extrapolovanou na nekonečné zředění.

Molární polarizovatelnost roztoku je dána hodnotami molární polarizovatelnosti rozpouštědla a rozpuštěné látky. Pro zředěné roztoky můžeme přepokládat aditivitu molární polarizace, kterou zároveň určíme z relativní permitivity

$$P_{sm} = x_1 P_1 + x_2 P_2 = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\varrho} \,. \tag{11.19}$$

Indexem 1 označíme benzen a indexem 2 chlorbenzen. Pro molární polarizovatelnost chlorbenzenu potom platí vztah

$$P_2 = \left[\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\varrho} - x_1 P1 \right] / x_2 \,, \tag{11.20}$$

kde $M = x_1 M_1 + x_2 M_2$ je molární hmotnost směsi ($M_1 = 78{,}115\,\mathrm{g/\,mol}, M_2 = 112{,}56\,\mathrm{g/\,mol}$). Rovnice (11.20) vyjadřuje molární polarizovatelnost chlorbenzenu jako funkci koncentrace; tuto závislost budeme extrapolovat na nekonečné zředění.

Nyní vypočítáme molární polarizovatelnost čistého benzenu:

$$P_1 = \frac{2{,}2829 - 1}{2{,}2829 + 2} \frac{78{,}11502 \,.\, 10^{-1}}{0{,}879.10^3} = 26{,}6195 \,.\, 10^{-5}\ \mathrm{m^3 mol^{-1}} \,. \tag{11.21}$$

V následující tabulce uvádíme některé mezivýsledky výpočtu.

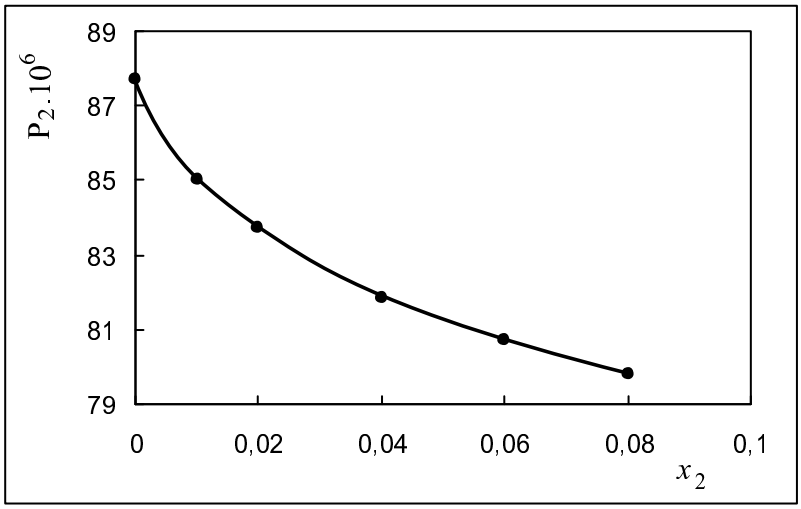
x_2	$M_{sm} \,.\, 10^3$ / kg mol^{-1}	$P_{sm} \,.\, 10^6$ / m^3 mol^{-1}	$P_2 \,.\, 10^6$ / m^3 mol^{-1}
0,01	78,459	27,204	85,019
0,02	78,804	27,761	83,709
0,04	79,493	28,828	81,834
0,06	80,182	29,865	80,721
0,08	80,871	30,874	79,806

Extrapolaci molární polarizovatelnosti na nekonečné zředění provedeme graficky. Závislost P_2 na molárním zlomku chlorbenzenu je znázorněna na obr. 11.1. Hodnotu P_2, extrapolovanou na nekonečné zředění, odečteme z grafu:

$$P_2^{\infty} = 87{,}7\,.\,10^{-6}\ \mathrm{m}^3\ \mathrm{mol}^{-1}\,. \tag{11.22}$$

Pro výpočet dipólového momentu přepíšeme Debyeovu rovnici (11.14) do tvaru

$$P_m = \frac{\mathbf{N_A}\alpha}{3\epsilon_o} + \frac{\mu^2}{9\epsilon_o \mathbf{k_B} T}\,. \tag{11.23}$$



Obrázek 11.1: Závislost molární polarizovatelnosti P_2 chlorbenzenu rozpuštěného v benzenu

První člen v této rovnici je roven součtu atomové a elektronové části molární polarizovatelnosti. Elektronová část je rovna molární refrakci, kterou vypočítáme ze vztahu

$$R_m = \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{\varrho} = \frac{1{,}5251^2-1}{1{,}5251^2+2}\,\frac{112{,}56005\,.\,10^{-3}}{1{,}107\,.\,10^3} = 31{,}166\,.\,10^{-6}\ \mathrm{m}^3\ \mathrm{mol}^{-1}\,. \tag{11.24}$$

Hodnotu atomové části molární polarizovatelnosti budeme aproximovat jako 10 % části elektronové. Pro dipólový moment potom dostaneme

$$\begin{aligned}
\mu &= \sqrt{\frac{(P_2^{\infty} - 1{,}1 R_m) 9\epsilon_o \mathbf{k_B} T}{\mathbf{N_A}}} = \\
&= \sqrt{\frac{(87{,}7 - 1{,}1\,.\,31{,}166)\,.\,10^{-6})\,.\,9\,.\,8{,}854188\,.\,10^{-12}\,.\,1{,}380662\,.\,10^{-23}.298{,}15}{6{,}022045\,.\,10^{23}}}\,. \\
&= 5{,}35\,.\,10^{-30}\ \mathrm{C\ m}\,.
\end{aligned} \tag{11.25}$$

11.7. Výpočet vlnové délky hmotnostních vln

Vypočítejte vlnovou délku hmotnostní vlny, která odpovídá elektronu urychlenému napětím 15 kV.

Řešení: Urychlující napětí U dodá elektronu kinetickou energii

$$E_{kin} = \mathbf{e}\,U \tag{11.26}$$

pro kterou platí zároveň vztah

$$E_{kin} = \frac{1}{2}\,\mathbf{m_e}\,v^2\,. \tag{11.27}$$

Za hmotnost elektronu bychom měli správně dosadit nikoliv hmotnost klidovou, ale hodnotu s relativistickou korekcí. Výpočet provedeme obojím způsobem.

a) Výpočet bez korekce. Za hmotnost elektronu dosadíme jeho klidovou hmotnost. Po úpravě dostaneme pro rychlost elektronu hodnotu

$$v = \sqrt{\frac{2\,\mathbf{e}\,U}{\mathbf{m_e}}} = \sqrt{\frac{2\,.\,1{,}602189\,.\,10^{-19}\,.\,15\,.\,10^3}{9{,}109534\,.\,10^{-31}}} = 7{,}2639\,.\,10^7\ \mathrm{m\ s^{-1}}\,.$$

Pro vlnovou délku hmotnostních vln platí vztah

$$\lambda = \frac{\mathbf{h}}{\mathbf{m_e}v} = \frac{6{,}626176\,.\,10^{-34}}{9{,}109534\,.\,10^{-31}\,.\,7{,}2639\,.\,10^7} = 1{,}0014\,.\,10^{-11}\ \mathrm{m}\,. \tag{11.28}$$

b) Výpočet s relativistickou korekcí. Pro hmotnost částice o klidové hmotnosti m_o, pohybující se rychlostí v, platí vztah

$$m = \frac{m_o}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}\,. \tag{11.29}$$

Po dosazení do vztahu pro kinetickou energii elektronu dostaneme

$$v^2 = \frac{2\,\mathbf{e}\,U}{\mathbf{m_e}}\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \tag{11.30}$$

a po úpravě rezultuje rovnice pro hledanou rychlost v:

$$v^4 + \frac{4U^2\,\mathbf{e}^2}{\mathbf{m_e}^2\mathbf{c}^2}v^2 - \frac{4U^2\,\mathbf{e}^2}{\mathbf{m_e}^2} = 0\,. \tag{11.31}$$

Po dosazení a substituci $x = v^2$ získáme kvadratickou rovnici

$$x^2 + 3{,}0976792\,.\,10^{14}x - 2{,}7840541\,.\,10^{31} = 0$$

a jejím řešením hledanou rychlost elektronu $v = 7{,}15807\,.\,10^7$ m s^{-1}. Pro vlnovou délku hmotnostních vln potom platí

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{\mathbf{h}}{\mathbf{m_e}v}\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \\ &= \frac{6{,}626176\,.\,10^{-34}}{9{,}109534\,.\,10^{-31}\,.\,7{,}15807\,.\,10^7}\sqrt{1 - \left(\frac{7{,}15807\,.\,10^7}{2{,}997924\,.\,10^8}\right)^2} = 9{,}8679\,.\,10^{-12}\ \mathrm{m}\,.\end{aligned} \tag{11.32}$$

Zanedbání relativistické korekce způsobí chybu okolo 1,5 %.

11.8. Částice v krabici

Atom helia se pohybuje v jednorozměrné krabici o délce 1 nm. Vypočítejte energii základního stavu atomu. Jaké teplotě by tato energie odpovídala, pokud by platil ekvipartiční princip ?

Řešení: Pro energii částice v jednorozměrné krabici platí vztah

$$E_n = \frac{n^2\mathbf{h^2}}{8ma^2}\,, \tag{11.33}$$

kde n je translační kvantové číslo, m - hmotnost částice, $\mathbf{h}$ - Planckova konstanta a symbol a označuje délku krabice. Hmotnost atomu helia vypočítáme podle vztahu

$$m_{He} = \frac{M_{He}}{\mathbf{N_A}} = \frac{4{,}0026\,.\,10^{-3}}{6{,}022045\,.\,10^{23}} = 6{,}6465793\,.\,10^{-27}\ \mathrm{kg/atom}\,. \tag{11.34}$$

Po dosazení dostaneme hodnotu energie pro základní stav ($n = 1$):

$$E_1 = \frac{1^2\,.\,(6{,}626176\,.\,10^{-34})^2}{8\,.\,6{,}6465793\,.\,10^{-27}\,.\,(1\,.\,10^{-9})^2} = 8{,}2573\,.\,10^{-24}\ \mathrm{J}\,.$$

Podle ekvipartičního principu je translační energie molekuly dána vztahem

$$E_{tr} = \frac{3}{2}\,\mathbf{k_B}\,T\,, \tag{11.35}$$

kde $\mathbf{k_B}$ je Boltzmannova konstanta. Na jeden stupeň volnosti (tj. pohyb v jednom směru) připadne hodnota

$$E_{tr} = \frac{1}{2}\,\mathbf{k_B}\,T\,. \tag{11.36}$$

Z tohoto vztahu vypočítáme hledanou teplotu:

$$T = \frac{2E_{tr}}{\mathbf{k_B}} = \frac{2\,.\,8{,}2573\,.\,10^{-24}}{1{,}380662\,.\,10^{-23}} = 1{,}196\ \mathrm{K}\,. \tag{11.37}$$

11.9. Atomová spektra

Vypočtěte ionizační potenciál atomu vodíku v základním stavu. Rydbergova konstanta pro atom vodíku je rovna $1{,}096775.10^7\mathrm{m}^{-1}$.

Řešení: Ionizační potenciál je definován jako napětí, které je nutné k přechodu elektronu ze stavu s kvantovým číslem n do stavu s kvantovým číslem ∞:

$$U\mathbf{e} = \Delta E_{n\to\infty}\,. \tag{11.38}$$

Po dosazení Planckova vztahu dostaneme rovnici mezi ionizačním potenciálem a vlnočtem odpovídajícího spektrálního přechodu:

$$U\mathbf{e} = \mathbf{hc}\tilde{\nu}_{n\to\infty}\,. \tag{11.39}$$

Pro vlnočet spektrální čáry ve spektru atomu vodíku nebo podobného útvaru platí

$$\tilde{\nu} = \mathbf{R}_\infty Z^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)\,, \tag{11.40}$$

kde $\mathbf{R}_\infty$ je Rydbergova konstanta, Z - náboj jádra, n_1 a n_2 značí kvantová čísla stavů, mezi nimiž se přechod děje. V našem případě je $n_2 = \infty$, $n_1 = 1$, $Z = 1$. Pro ionizační potenciál tedy platí rovnice

$$U = \frac{\mathbf{hc}\,\mathbf{R}_\infty}{\mathbf{e}}\,. \tag{11.41}$$

Po dosazení dostaneme ionizační potenciál

$$U = \frac{6{,}626176\,.\,10^{-34}\,.\,2{,}997924\,.\,10^{8}\,.\,1{,}096775\,.\,10^{7}}{1{,}602189\,.\,10^{-19}} = 13{,}6\ \mathrm{V}\,.$$

11.10. Rentgenová spektra

Vlnová délka čáry L_α v rengtenovém spektru niobu má hodnotu 0,57125 nm a ve spektru rhodia je vlnová délka odpovídající čáry 0,4588 nm. Vypočítejte, jakou vlnovou délku lze očekávat ve spektru india.

Řešení: Pro vlnočet čáry v rentgenovém spektru platí vztah

$$\tilde{\nu} = \mathbf{R}_\infty (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) , \tag{11.42}$$

kde Z je atomové číslo prvku a σ - konstanta, charakteristická pro danou sérii. Pro určitou čáru jsou konstantní i kvantová čísla n_1, n_2 a rovnici (1) lze upravit do tvaru

$$\sqrt{\tilde{\nu}} = aZ - b\,, \tag{11.43}$$

kde a, b jsou konstanty charakteristické pro danou čáru. Hodnoty těchto konstant zjistíme z vlnových délek čar niobu a rhodia. Dostaneme dvě rovnice o dvou neznámých

$$\sqrt{\frac{1}{0{,}57125\,.\,10^{-9}}} = 41\,a - b\,, \qquad \sqrt{\frac{1}{0{,}4588\,.\,10^{-9}}} = 45\,a - b\,,$$

které mají následující řešení:

$$a = 1211{,}659\,, \qquad b = 7838{,}479\,.$$

Vlnovou délku čáry ve spektru india zjistíme ze vztahu

$$\lambda = \frac{1}{(\tilde{\nu}^{1/2})^2} = \frac{1}{(aZ - b)^2} = \frac{1}{(1211{,}659\,.\,49 - 7838{,}479)^2} = 0{,}37656 \text{ nm}\,. \tag{11.44}$$

11.11. Rotační spektra

Molekula chlorovodíku byla studována s použitím spekter v daleké infračervené oblasti. Rotačnímu přechodu mezi kvantovými čísly $J = 1$ a $J = 2$ odpovídal pás o vlnočtu 42,3506 cm^{-1} přechodu mezi kvantovými čísly $J = 3$ a $J = 4$ pás o vlnočtu 84,6112 cm^{-1}. Vypočítejte mezijadernou vzdálenost.

Řešení: Pro rotační energii tuhé dvouatomové molekuly platí vztah

$$E_J = \mathbf{hc}BJ(J+1)\,, \tag{11.45}$$

kde J značí rotační kvantové číslo a B - rotační konstantu molekuly, definovanou vztahem

$$B = \frac{\mathbf{h}}{8\pi^2 \mathbf{c} I} = \frac{\mathbf{h}}{8\pi^2 \mathbf{c} \mu r^2}\,. \tag{11.46}$$

V této rovnici symbol μ označuje redukovanou hmotnost molekuly [1] a r je mezijaderná vzdálenost. Použitím Planckova vzorce a úpravou rovnice (11.45) dostaneme pro vlnočet rotačního pásu vztah

$$\tilde{\nu} = B[J_2(J_2+1) - J_1(J_1+1)]\,. \tag{11.47}$$

[1] Nezaměňovat s dipólovým momentem - pro obě veličiny se používá téhož symbolu.

Z naměřených hodnot vypočítáme rotační konstanty:

$$B(1 \to 2) = \frac{42{,}3566}{2\,.\,3 - 1\,.\,2} = 10{,}58915 \text{ cm}^{-1}\,, \qquad B(3 \to 4) = \frac{84{,}6112}{4\,.\,5 - 3\,.\,4} = 10{,}5764 \text{ cm}^{-1}\,.$$

Vypočítáme redukovanou hmotnost molekuly (hodnoty M musíme dosazovat v kg mol^{-1}):

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{M_H M_{Cl}}{M_H + M_{Cl}} \frac{1}{\mathbf{N_A}} = \\ &= \frac{1{,}00797\,.\,10^{-3}\,.\,35{,}453\,.\,10^{-3}}{1{,}00797\,.\,10^{-3} + 35{,}453\,.\,10^{-3}} \frac{1}{6{,}022045\,.\,10^{23}} == 1{,}62753\,.\,10^{-27} \text{ kg}\,. \end{aligned} \tag{11.48}$$

Použitím těchto hodnot vypočítáme mezijadernou vzdálenost (rotační konstanty dosazujeme v m^{-1}):

$$\begin{aligned} r(1 \to 2) &= \sqrt{\frac{\mathbf{h}}{8\pi^2 \mathbf{c} \mu B(1 \to 2)}} = \\ &= \sqrt{\frac{6{,}626176\,.\,10^{-34}}{8\pi^2\,.\,2{,}997924\,.\,10^{8}\,.\,1{,}62753\,.\,10^{-27}\,.\,1058{,}915}} = 1{,}2754\,.\,10^{-10} \text{ m}\,. \end{aligned}$$

Analogicky dostaneme $r(3 \to 4) = 1{,}2752\,.\,10^{-10}$ m.

11.12. Výpočet silové konstanty molekuly z vibračního spektra

Vlnočet fundamentální vibrace v molekule oxidu uhelnatého má hodnotu 2169,813 cm^{-1}. Vypočítejte silovou konstantu v molekule.

Řešení: Pro silovou konstantu vibrace ve dvouatomové molekule platí vztah

$$\kappa = 4\pi^2 \mathbf{c}^2 \tilde{\nu}_o^2 \mu\,, \tag{11.49}$$

kde $\tilde{\nu}_o$ je vlnočet fundamentální vibrace molekuly a μ - její redukovaná hmotnost. Pro redukovanou hmotnost molekuly oxidu uhelnatého platí vztah (11.48)

$$\mu = = \frac{12{,}0112\,.\,10^{-3}\,.\,15{,}9994\,.\,10^{-3}}{12{,}0112\,.\,10^{-3} + 15{,}9994\,.\,10^{-3}} \frac{1}{6{,}022045\,.\,10^{23}} = 1{,}139262\,.\,10^{-26} \text{ kg}\,.$$

Pro silovou konstantu dostaneme potom následující hodnotu (vlnočet dosazujeme v m^{-1} a hmotnost v kg):

$$\kappa = 4\pi^2 (2{,}997924\,.\,10^{8})^2\, 216981{,}3^2\,.\,1{,}139262\,.\,10^{-26} = 1903{,}1 \text{ N m}^{-1}\,.$$

11.13. Výpočet disociační enthalpie z vibračního spektra

V infračerveném spektru molekuly bromovodíku v plynné fázi byly naměřeny pásy, které odpovídají přechodům z nejnižší vibrační hladiny ($v = 0$):

v	λ/nm
$0 \to 1$	3907
$0 \to 2$	1989

Za předpokladu, že lze závislost vibrační energie molekuly na vibračním kvantovém čísle vyjádřit rozvojem s kvadratickým členem, vypočítejte vlnočet fundamentální vibrace molekuly, anharmonický člen v rozvoji pro vibrační energii a disociační enthalpii plynného bromovodíku.

Řešení: Reálná molekula nekmitá harmonicky, ale její molekulové vibrace jsou ve skutečnosti anharmonické. Vibrační energie molekuly proto závisí i na vyšších mocninách vibračního kvantového čísla v. Pokud se omezíme na kvadratickou závislost, pro energii anharmonického dvouatomového oscilátoru platí vztah

$$E = \mathbf{hc}\tilde{\nu}_o(v + 1/2) - \mathbf{hc}\tilde{\nu}_o x_e(v + 1/2)^2 \,, \tag{11.50}$$

kde $\tilde{\nu}_o$ je vlnočet fundamentální vibrace molekuly a symbol $\tilde{\nu}_o x_e$ značí anharmonický vibrační člen. Pokud použijeme Planckova vzorce, z rovnice (11.50) dostaneme pro vlnočet vibračního přechodu ze základního stavu vztah

$$\tilde{\nu}_{0\to v} = (\tilde{\nu}_o - \tilde{\nu}_o x_e)v - \tilde{\nu}_o x_e v^2 \,. \tag{11.51}$$

Hodnoty vlnových délek, získaných experimentem, přepočítáme na vlnočty:

$$\tilde{\nu}_{1\to 0} = \frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{3907\,.\,10^{-9}} = 2559{,}5 \text{ cm}^{-1} \,, \qquad \tilde{\nu}_{2\to 0} = 5027{,}65 \text{ cm}^{-1} \,.$$

Po dosazení do vztahu (11.51) získáme soustavu dvou rovnic o dvou neznámých

$$\tilde{\nu}_o - 2\tilde{\nu}_o x_e = 2559{,}5 \,, \qquad 2\tilde{\nu}_o - 6\tilde{\nu}_o x_e = 5027{,}65$$

a jejím řešením vypočteme vlnočet fundamentální vibrace molekuly a anharmonický člen:

$$\tilde{\nu}_o = 2650{,}85 \text{ cm}^{-1} \,, \qquad \tilde{\nu}_o x_e = 45{,}675 \text{ cm}^{-1} \,.$$

Protože vibrace v molekule jsou anharmonické, nemůže hodnota vibračního kvantového čísla růst donekonečna, ale při určité hodnotě nastává disociace molekuly na atomy. Pro tuto limitní hodnotu vibračního kvantového čísla platí

$$\left(\frac{dE}{dv}\right)_{v_{lim}} = 0 \,. \tag{11.52}$$

Dosazením ze vztahu (11.50) získáme rovnici pro limitní vibrační kvantové číslo v_{lim}:

$$v_{lim} = \frac{\tilde{\nu}_o - \tilde{\nu}_o x_e}{2\tilde{\nu}_o x_e} \,. \tag{11.53}$$

Disociační enthalpie molekuly je rozdíl mezi energií molekuly v limitním vibračním kvantovém čísle v_{lim} a základním stavem (tj. stavem, kde $v = 0$). Kombinací rovnic (11.50) a (11.53) a přepočtem na jeden mol látky dostaneme pro disociační enthalpii rovnici

$$\Delta H_{dis} = \mathbf{N_A}\,\frac{\mathbf{hc}(\tilde{\nu}_o - \tilde{\nu}_o x_e)^2}{4\tilde{\nu}_o x_e}\,. \tag{11.54}$$

Po dosazení (abychom získali disociační energii v konzistentních jednotkách, musíme dosazovat vlnočty v m^{-1}) vypočítáme hodnotu hodnotu ΔH_{dis}:

$$\begin{aligned}\Delta H_{dis} &= 6{,}022045\,.\,10^{23}\,.\,\frac{6{,}626176\,.\,10^{-34}\,.\,2{,}997924\,.\,10^{8}(265085 - 4567{,}5)^2}{4\,.\,4567{,}5} = \\ &= 444000\ \mathrm{J\ mol^{-1}}\,.\end{aligned}$$

ÚLOHY

1. • Odhad hustoty; Př.11.1

Odhadněte hustotu těchto látek při normálním bodu varu: brommethan, anilin, kyselina propionová, 1-butanthiol, chlorbenzen.

2. •• Odhad povrchového napětí; Př.11.2

S použitím parachoru odhadněte povrchové napětí při teplotě 20^{o}C u těchto látek: heptan, 1-butanol, kyselina octová, benzen, diethylether.

3. •• Odhad povrchového napětí; Př.11.2

Odhadněte povrchové napěti cyklohexanu při normálním bodu varu (118,75^{o}C). K výpočtu použijte tabulky příspěvků k parachoru a molárnímu objemu.

4. • Výpočet indexu lomu; Př.11.3

Odhadněte index lomu plynného chlorethylenu za teploty 298 K a atmosférického tlaku.

5. •• Použití molární refrakce ke stanovení struktury látky; Př.11.3

Nasycený alifatický uhlovodík má hustotu 0,6603 g cm^{-3} a index lomu 1,3751. Zjistěte, o jaký uhlovodík se jedná.

6. • Výpočet polarizovatelnosti; Př.11.4

Relativní permitivita kapalného cyklohexanu má při teplotě 20^{o}C hodnotu 2,0865. Vypočítejte elektronovou a atomovou polarizovatelnost této látky.

7. • Výpočet relativní permitivity; Př.11.4

Molekula 1,4-dioxanu má nulový permanentní dipólový moment. Při teplotě 20^{o}C je hustota této látky 1,035 g cm^{-3} a index lomu 1,423; atomová polarizovatelnost činí $1{,}23\,.\,10^{-40}$ $\mathrm{C^2m^2J^{-1}}$. Vypočítejte relativní permitivitu této látky.

8. • Výpočet dipólového momentu; Př.11.5

Relativní permitivita plynného chlorethanu má při teplotě 50^{o}C a atmosférickém tlaku hodnotu 1,01092. Vypočítejte dipólový moment molekuly chlorethanu. Předpokládejte, že atomová část molární polarizovatelnosti činí 10 % části elektronové.

9. • • Výpočet dipólového momentu; Př.11.5

Molární polarizovatelnost plynného chlormethanu při teplotě 298 K činí $8{,}9503 \,.\, 10^{-5}$ m^3mol^{-1}. Vypočítejte dipólový moment této látky. Elektronovou polarizovatelnost vypočítejte z tabulek; předpokládejte, že atomová polarizovatelnost činí 10 % polarizovatelnosti elektronové.

10. • • • Výpočet dipólového momentu; Př.11.5

Byla měřena relativní permitivita sulfanu v závislosti na teplotě při atmosférickém tlaku a byly zjištěny tyto hodnoty: při 25^oC $\epsilon_r = 1{,}003439$, při 100^oC $\epsilon_r = 1{,}002384$. Vypočítejte dipólový moment a polarizovatelnost molekuly sulfanu.

11. • • Výpočet polarizovatelnosti; Př.11.5

Molární polarizovatelnost chlormethanu má při teplotě 30^oC a atmosférickém tlaku hodnotu $8{,}83 \,.\, 10^{-5}$ m^3 mol^{-1}. Dipólový moment chlormethanu má hodnotu $6{,}471 \,.\, 10^{-30}$ C m. Vypočítejte polarizovatelnost molekuly chlormethanu.

12. • • • Výpočet dipólového momentu v roztoku; Př.11.6

Molární polarizovatelnost roztoku ethanolu v tetrachlormethanu, extrapolovaná na nekonečné zředění, má při teplotě 25^oC hodnotu $75{,}36 \,.\, 10^{-6} m^3 mol^{-1}$. Vypočítejte dipólový moment ethanolu. Index lomu ethanolu má při uvedené teplotě hodnotu 1,3596 a hustota je 0,7859 g cm^{-3}. Předpokládejte, že hodnota atomové části molární polarizovatelnosti činí 10 % části elektronové.

13. • • • Výpočet dipólového momentu v roztoku; Př.11.6

Molární polarizovatelnost roztoku nitrobenzenu v benzenu má za teploty 20^oC při extrapolaci na nekonečné zředění hodnotu $3{,}786 \,.\, 10^{-4}$ m^3mol^{-1}. Elektronová část molární polarizovatelnosti nitrobenzenu má za uvedených podmínek hodnotu $32{,}59 \,.\, 10^{-6}$ m^3mol^{-1} a atomová část polarizovatelnosti je $3{,}26 \,.\, 10^{-6}$ m^3mol^{-1}. Vypočítejte dipólový moment molekuly nitrobenzenu.

14. • • • Výpočet relativní permitivity kapalné látky; Př.11.6

Molekula 1-butanolu má dipólový moment $\mu = 6{,}037 \,.\, 10^{-30}$ C m a polarizovatelnost $\alpha = 1{,}052 \,.\, 10^{-40}$ $C^2m^2J^{-1}$. Vypočítejte relativní permitivitu této látky při teplotě 25^oC, je-li její hustota 0,8075 g cm^{-3}.

15. • Výpočet vlnové délky hmotných vln; Př.11.7

Pro konstrukci elektronového mikroskopu je požadována rozlišovací schopnost $5 \,.\, 10^{-10}$ m. Zjistěte, jakým napětím je třeba urychlit elektrony, jestliže má být vlnová délka hmotnostní vlny aspoň 50krát menší než rozměr sledovaného objektu. Relativistickou korekci zanedbejte.

16. • • • Výpočet vlnové délky hmotných vln; Př.11.7

Elektron se pohybuje rychlostí $2 \,.\, 10^8$ m s^{-1}. Určete, jaké chyby se dopustíte zanedbáním relativistické korekce při výpočtu vlnové délky hmotnostní vlny elektronu.

17. • Výpočet vlnové délky hmotných vln; Př.11.7

Elektron byl urychlen napětím 200 kV. Určete vlnovou délku odpovídající hmotnostní vlny.

18. • Částice v krabici; Př.11.8

Molekula dusíku se pohybuje v jednorozměrné krabici délky $8\,.\,10^{-8}$ m. Vypočítejte vlnovou délku záření, které odpovídá přechodu z první na druhou energetickou hladinu.

19. • • • Částice v krabici; Př.11.8

Vypočítejte průměrné translační kvantové číslo molekul kyslíku za atmosférického tlaku. Předpokládejte, že se tyto molekuly pohybují mezi dvěma srážkami rovnoměrně přímočaře. Teplota plynu je 0^oC, kolizní průměr molekuly kyslíku má hodnotu 0,36 nm.

20. • Spektrum atomu vodíku; Př.11.9

Vypočítejte vlnovou délku, vlnočet a kmitočet prvních dvou přechodů u Lymanovy a Balmerovy série ve spektru atomu vodíku. Dále vypočítejte, jaký energetický rozdíl odpovídá uvedeným přechodům.

21. • • Spektrum atomu vodíku; Př.11.9

Vypočítejte ionizační potenciál deuteria v základním stavu.

22. • Spektrum atomu vodíku; Př.11.9

Vypočítejte vlnovou délku, kmitočet a vlnočet základního přechodu ve spektru iontu Li^{2+}.

23. • • Spektrum atomu vodíku; Př.11.9

Vypočítejte, jak se změní vlnočet prvního přechodu Balmerovy série ve spektru deuteria a tritia ve srovnání s vodíkem.

24. • • Spektrum atomu vodíku; Př.11.9

Vlnočet hrany jedné série ve spektru atomu vodíku má hodnotu 4387,1 cm^{-1}. Zjistěte, o kterou sérii jde.

25. • • Spektrum atomu vodíku; Př.11.9

V infračerveném emisním spektru atomu vodíku byly nalezeny čáry o vlnočtech 2467,74 cm^{-1} a 3802,25 cm^{-1}. Určete, do které série tyto čáry náleží.

26. • Rentgenová spektra; Př.11.10

Vlnová délka čáry L_α v rentgenovém spektru atomu uranu je 0,09087 nm a vlnová délka téhož přechodu u neptunia činí 0,08869 nm. Vlnová délka téže čáry u neznámého prvku má hodnotu 0,8659 nm. Zjistěte, o jaký prvek jde.

27. • Rentgenová spektra; Př.11.10

Pro vlnovou délku přechodu K_α v rentgenovém spektru praseodymu a promethia uvádějí tabulky hodnoty 0,03434 nm a 0,0319 nm. Vypočítejte vlnovou délku téhož přechodu u samaria.

28. • Výpočet mezijaderné vzdálenosti v molekule; Př.11.11

Při měření spektra plynného fluorovodíku v daleké infračervené oblasti byl pro přechod $J = 0 \rightarrow J = 1$ nalezen 41,8 cm^{-1}. Vypočítejte mezijadernou vzdálenost v molekule.

29. • Výpočet mezijaderné vzdálenosti v molekule; Př.11.11

Při měření mikrovlnných spekter molekuly ClO bylo zjištěno, že rotačnímu přechodu $J = 2 \rightarrow J = 3$ odpovídá pás o kmitočtu $1{,}116\,.\,10^5$ MHz. Vypočítejte mezijadernou vzdálenost v molekule.

30. • • Výpočet mezijaderné vzdálenosti v molekule; Př.11.11

V rotačním spektru molekuly chlorovodíku byl naměřen pás o vlnočtu 20,6 cm^{-1}. Jakou bude mít hodnotu vlnočet tohoto pásu, jestliže v molekule chlorovodíku nahradíme vodík deuteriem ? Předpokládejte, že mezijaderná vzdálenost se nezmění.

31. • Rotační spektra; Př.11.11

Mezijaderná vzdálenost v molekule chloridu draselného je 0,2667 nm. Vypočítejte vlnovou délku, kmitočet a vlnočet, které odpovídají rotačnímu přechodu $J = 5 \rightarrow J = 4$.

32. • Vibrační spektra; Př.11.12

Vlnočet fundamentální vibrace v molekule CS má hodnotu 1285,05 cm^{-1}. Vypočítejte silovou konstantu vibrace.

33. • Vibrační spektra; Př.11.12

Silová konstanta v molekule kyslíku má hodnotu 1176,8 N m^{-1}. Vypočítejte vlnovou délku, vlnočet a kmitočet fundamentální vibrace v molekule.

34. • • Vibrační spektra; Př.11.12

Vlnočet fundamentální vibrace v molekule chlorovodíku má hodnotu 2990,9 cm^{-1}. Jakou hodnotu lze očekávat u deuterovaného derivátu za předpokladu, že se silová konstanta vibrace nezmění ?

35. • • Výpočet disociační enthalpie z vibračního spektra; Př.11.13

Silová konstanta vibrace v molekule oxidu dusnatého má hodnotu 1595,9 N m^{-1} a anharmonický člen v rozvoji pro vibrační energii činí 14,187 cm^{-1}. Vypočítejte disociační enthalpii látky.

36. • • Výpočet anharmonicity vibračního spektra; Př.11.13

Vlnočet fundamentální vibrace v molekule bromovodíku má hodnotu 2648,97 cm^{-1} a disociační energie molekuly je 448,4 kJ mol^{-1}. Vypočítejte anharmonický člen v rozvoji pro vibrační energii.

37. • • • Výpočet disociační enthalpie z vibračního spektra; Př.11.13

Ve spektru fluorovodíku byly zjištěny tyto vlnočty vibračních přechodů:
$0 \rightarrow 1$ 3958 cm^{-1}, $0 \rightarrow 2$ 11334 cm^{-1}.
Vypočítejte vlnočet fundamentální vibrace, silovou konstantu vibrace, anharmonický člen a disociační energii fluorovodíku.

VÝSLEDKY

1. Brommethan 1,4357 g cm^{-3}, anilin 0,7438 g cm^{-3}, kyselina propionová 0,8614 g cm^{-3}, 1-butanthiol 0,7405 g cm^{-3}, chlorbenzen 0,8692 g cm^{-3}.

2. Heptan 19,24 mN m^{-1}, 1-butanol 27,73 mN m^{-1}, kyselina octová 33,74 mN m^{-1}, benzen 29,37 mN m^{-1}, diethylether 16,54 mN m^{-1}.

3. $\gamma(20^oC) = 23{,}83$ mN m^{-1}; $\gamma(T_{nbv}) = 12{,}78$ mN m^{-1}.

4. 1,00096.

5. Jde o hexan.
6. Elektrická: $1{,}223 \,.\, 10^{-39}$ $C^2m^2J^{-1}$; atomární: $4{,}519 \,.\, 10^{-41}$ $C^2m^2J^{-1}$.
7. 2,21.
8. $6{,}8 \,.\, 10^{-30}$ C m.
9. $6{,}47 \,.\, 10^{-30}$ C m.
10. $\alpha = 4{,}028 \,.\, 10^{-40}$ $C^2m^2J^{-1}$, $\mu = 3{,}21 \,.\, 10^{-30}$ C m.
11. $5{,}583 \,.\, 10^{-40}$ $C^2m^2J^{-1}$
12. $5{,}77 \,.\, 10^{-30}$ C m.
13. $13{,}54 \,.\, 10^{-30}$ C m.
14. 10,17.
15. 15 kV.
16. 34,2 %.
17. $2{,}26553 \,.\, 10^{-12}$ m.
18. 359,2 m.
19. $a = 6{,}4637 \,.\, 10^{-8}$ m; $n = 2761{,}8$.
20. Výsledky jsou v tabulce:

n_1	n_2	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	$\lambda \,.\, 10^7$ m	$\nu \,.\, 10^{15}$ Hz	$\Delta E \,.\, 10^{18}$ J
2	1	82258,15	1,21568	2,4660	1,634
3	1	97491,44	1,02573	3,0751	2,376
3	2	15232,99	6,56470	0,4567	0,303
4	2	20564,54	4,86274	0,6165	0,409

21. $R_\infty = 1{,}097099 \,.\, 10^7$ m^{-1}; $U = 13{,}602$ V.
22. $\tilde{\nu} = 987523{,}2$ cm^{-1}, $\lambda = 10{,}12634$ nm, $\nu = 29{,}6052 \,.\, 10^{15}$ Hz.
23. Vodík: 15233 cm^{-1}, deuterium: 15237 cm^{-1}, tritium: 15239 cm^{-1}.
24. $n_1 = 5$, Pfundova série.
25. $n_1 = 4$, Brackettova série.
26. $Z = 94$, plutonium.
27. 0,030766 nm.
28. 0,0918 nm.
29. 0,15696 nm.

30. 10,5 cm^{-1}.

31. $\tilde{\nu}$ = 1,2746 cm^{-1}, λ = 7,84557 mm, ν = 38,211 Hz.

32. 850,17 N m^{-1}.

33. $\tilde{\nu}$ = 1580,1 cm^{-1}, λ = 6,3278 μm, $\nu = 4{,}737 \,.\, 10^{13}$ Hz.

34. 2143,7 cm^{-1}.

35. 2294,2 N m^{-1}.

36. 753,18 kJ mol^{-1}.

37. 45,217 cm^{-1}.

38. $\tilde{\nu}_o$ = 4138 cm^{-1}, $\tilde{\nu}_o x_e$ = 90 cm^{-1}, κ = 965,7 N m^{-1}, ΔH_{dis} = 544,5 kJ mol^{-1}.

12. FÁZOVÁ ROZHRANÍ

12.1 Youngova-Laplaceova rovnice, kapilární elevace a deprese

Kapalina hustoty 1,2502 g cm^{-3}, která má při teplotě 27 °C povrchové napětí 47 mN m^{-1}, vystoupila ve skleněné kapiláře o vnitřním průměru D = 0,28 mm do výše 16 mm nad hladinu kapaliny v nádobě.

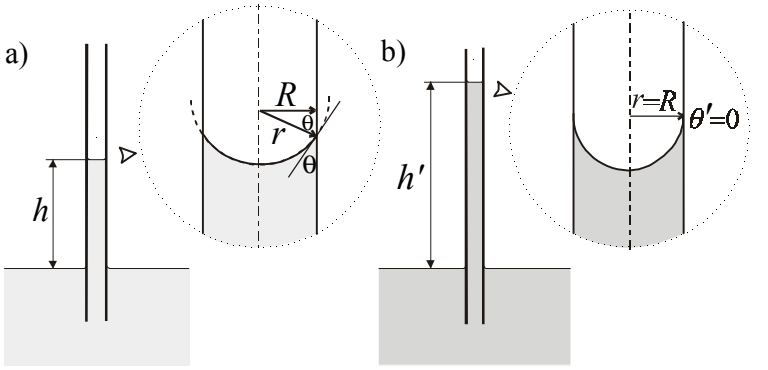
a) Vypočítejte úhel smáčení.

b) Do jaké výšky by v této kapiláře vystoupila kapalina stejné hustoty a povrchového napětí, která však dokonale smáčí sklo?

Ř e š e n í:

To, zda kapalina ve skleněné kapiláře stoupá nebo klesá, závisí na tom, jak velké jsou kohezní síly působící mezi molekulami kapaliny v poměru k adhezním silám působícím mezi kapalinou a stěnami kapiláry. Tyto síly určují úhel smáčení θ, který svírá povrch kapaliny se stěnami kapiláry. Kapalina vytváří v kapiláře meniskus, jehož tvar je možno považovat zhruba za kulový vrchlík. Mezi je poloměrem menisku r a poloměrem kapiláry R pak platí

$$\cos\theta = \frac{R}{r} \qquad (1)$$



Obr. 12.1 *Kapilární elevace*

Je-li $\theta < 90$ °, kapalina povrch tuhé látky smáčí, vytvoří se konvexní meniskus. Pod zakřiveným povrchem je tlak p_1 nižší než tlak p_2 nad ním a proto kapalina vystoupí v kapiláře do takové výše h, že hydrostatický tlak právě vyrovná rozdíl $p_2 - p_1$:

$$p_2 - p_1 = \frac{2\,\gamma}{r} = h \cdot \mathbf{g} \cdot (\rho_2 - \rho_1) \qquad (2)$$

kde γ je mezifázové napětí (pro rozhraní kapalina-plyn povrchové napětí), ρ_1 je hustota tekutiny nad kapalinou, ρ_2 hustota kapaliny a **g** je tíhové zrychlení. S přihlédnutím ke vztahu (1) pak platí

$$2 \cdot \gamma \cdot \cos\theta = h \cdot \mathbf{g} \cdot (\rho_2 - \rho_1) \cdot R \qquad (3)$$

Je-li $\theta > 90$ °, kapalina stěny kapiláry nesmáčí a nastává deprese - meniskus kapaliny v kapiláře se ustaví ve vzdálenosti h pod hladinou kapaliny s rovinným povrchem.

a) Úhel smáčení vypočteme ze vztahu (3). Všechny veličiny dosadíme v jednotkách SI soustavy: poloměr kapiláry $R = D/2$ = 0,14 mm = 1,4.10^{-4} m, výšku sloupce kapaliny h = 16 mm = 0,016 m, její povrchové napětí γ = 47 mN m^{-1} = 0,047 N m^{-1} a hustotu ρ (= ρ_2) = 1,2502 g cm^{-3} = 1250,2 kg m^{-3}. Hustota plynu nad kapalinou v kapiláře je proti hustotě kapaliny zanedbatelně malá.

$$\cos\theta = \frac{h \cdot \mathbf{g} \cdot \rho \cdot R}{2 \cdot \gamma} = \frac{0{,}016 \cdot 9{,}81 \cdot 1250{,}2 \cdot 1{,}4 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 0{,}047} = 0{,}29226$$

$$\underline{\theta = 73°}$$

b) Protože druhá kapalina dokonale smáčí materiál kapiláry, je $\theta = 0$, $\cos\theta = 1$ a $r = R$:

$$h' = \frac{2 \cdot \gamma}{\mathbf{g} \cdot \rho \cdot R} = \frac{2 \cdot 0{,}047}{9{,}81 \cdot 1250{,}2 \cdot 1{,}4 \cdot 10^{-4}} = \underline{0{,}0547\text{m}}$$

12.2 Kelvinova rovnice - tlak páry nad zakřiveným rozhraním

Vypočítejte, o kolik procent se liší tlak páry kapaliny nad zakřiveným rozhraním (p_r) a) ve skleněné kapiláře o poloměru 1 mm, b) ve formě kulovité kapičky o poloměru 1 mm od tlaku nasycené páry této kapaliny při teplotě 30 °C ($p^{\varnothing}$). Povrchové napětí uvažované kapaliny při této teplotě je 56 mN/m, její hustota 0,72 g cm^{-3}, molární hmotnost 187 g mol^{-1} a úhel smáčení je prakticky nulový.

Ř e š e n í:

a) Pro tlak páry nad konvexně zakřiveným rozhraním o poloměru křivosti r (obr. 12.1a) platí Kelvinova rovnice ve tvaru

$$\ln \frac{p_r}{p^{\phi}} = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot M}{r \cdot \rho \cdot \boldsymbol{R}\, T} \tag{1}$$

kde p_r je tlak páry nad zakřiveným rozhraním, $p^{\varnothing}$ tlak nasycené páry, která je rovna tlaku páry nad rovinným rozhraním (p_{∞},), T = 303,15 K, γ = 0,056 N m^{-1}, M = 0,187 kg/mol, ρ = 720 kg m^{-3}, a mezi poloměrem křivosti r a poloměrem kapiláry R (= 1.10^{-6} m) platí $r = R/\cos\theta = R$ ($\theta = 0°$). Pak

$$\ln\frac{p_r}{p^{\phi}} = -\frac{2 \cdot 0{,}056 \cdot 0{,}187}{1 \cdot 10^{-6} \cdot 720 \cdot 8{,}314 \cdot 303{,}15} = -0{,}011541$$

$$p_r = 0{,}988525 \cdot p^{\phi} \tag{1}$$

Tlak páry nad zakřiveným rozhraním v kapiláře je *nižší* o

$$\frac{p_r - p^{\phi}}{p^{\phi}} \cdot 100 = \frac{0{,}988525 \cdot p^{\phi} - p^{\phi}}{p^{\phi}} \cdot 100 = \underline{-1{,}15\ \%} \tag{2}$$

než tlak páry nad rovinným rozhraním.

b) Pro tlak páry nad kapkou o poloměru r platí

$$\ln\frac{p_r}{p^{\phi}} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot M}{r \cdot \rho \cdot \boldsymbol{R}\, T} = \frac{2 \cdot 0{,}056 \cdot 0{,}187}{1 \cdot 10^{-6} \cdot 720 \cdot 8{,}314 \cdot 303{,}15} = 0{,}011541$$

$$p_r = 1{,}0116 \cdot p^{\phi} \tag{3}$$

Nad kapkou je tlak páry *vyšší* o

$$\frac{p_r - p^{\phi}}{p^{\phi}} \cdot 100 = \frac{1{,}0116 \cdot p^{\phi} - p^{\phi}}{p^{\phi}} \cdot 100 = \underline{+1{,}16\ \%} \tag{4}$$

12.3 Rovnováha tuhá fáze-kapalina

Jaký tvar zaujme kapka kapaliny (a) o povrchovém napětí γ_A = 45 mN m^{-1} ,
(b) o povrchovém napětí γ_B = 18 mN m^{-1}
na tuhé podložce, jejíž povrchová energie má hodnotu γ_s = 28,5 mJ m^{-2}? Pro mezifázová napětí kapalina-tuhá fáze byly nalezeny hodnoty γ_A = 67,5 mN m^{-1} a γ_B = 19,2 mN m^{-1}, vše při teplotě 25 °C.

Ř e š e n í

Kapka kapaliny, umístěná na tuhém povrchu, zaujme polohu podle obr. 12.2a nebo 12.2b. V rovnováze platí

$\gamma_s = \gamma_\ell \cdot \cos\theta + \gamma_{s\ell}$

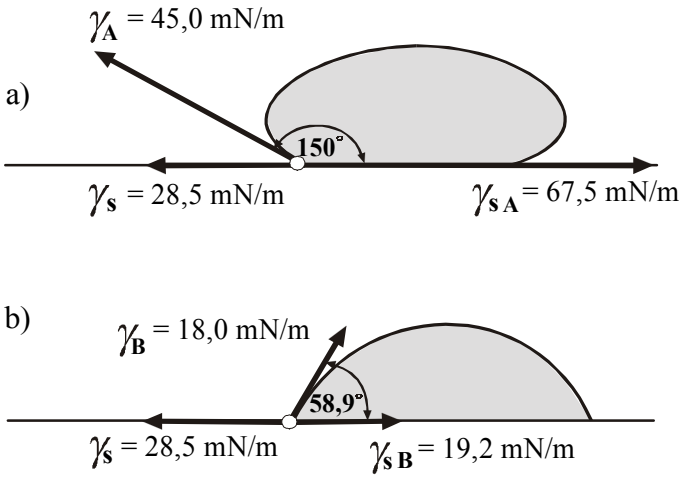
kde ℓ = A nebo B

a) kapalina A:

$$\cos\theta = \frac{28{,}5 - 67{,}5}{45}$$
$$= -0{,}8667$$
$$\theta = 150^o$$

b) kapalina B:

$$\cos\theta = \frac{28{,}5 - 19{,}2}{18}$$
$$= +0{,}51667$$
$$\theta = 58{,}9^o$$



Obr. 12.2 *Kapka kapaliny na tuhém povrchu*

12.4 Rovnováha mezi třemi kapalnými fázemi

Na hladinu nitrobenzenu (index $_N$) byla při teplotě 25°C umístěna kapka kapaliny (index $_A$) a vše bylo převrstveno vodou (index $_V$). Všechny kapaliny jsou navzájem nemísitelné.

a) Odhadněte, zůstane-li kapalina A na rozhraní mezi vodou a nitrobenzenem ve formě kapky nebo jestli vytvoří vrstvičku mezi vodou a nitrobenzenem (rozestře se).

b) Vypočítejte adhezní a kohezní práci, spojenou s případným rozestřením kapky.

Údaje potřebné pro výpočet si vyberte z těchto dat:

povrchová napětí: $\gamma_N = 42{,}7$ mN m^{-1}, $\gamma_A = 30{,}6$ mN m^{-1}, $\gamma_V = 71{,}2$ mN m^{-1}

hustoty: $\rho_N = 1{,}1936$ g cm^{-3}, $\rho_A = 1{,}0023$ g cm^{-3}, $\rho_V = 0{,}9956$ g cm^{-3},

mezifázová napětí: nitrobenzen-kapalina A $\gamma_{NA} = 18{,}2$ mN m^{-1}

nitrobenzen-voda $\gamma_{NV} = 30{,}5$ mN m^{-1}

voda-kapalina A $\gamma_{VA} = 8{,}7$ mN m^{-1}.

Řešení

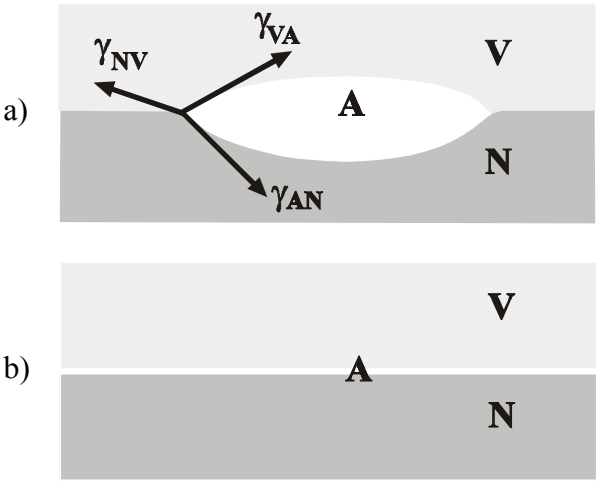
a) Chování třífázové soustavy nitrobenzen + kapalina A + voda (viz obr. 12.3) záleží na velikosti mezifázových napětí. Je-li

$$\gamma_{NV} < \gamma_{NA} + \gamma_{VA}, \quad (1)$$

zůstane kapka kapaliny A, umístěná na fázovém rozhraní nitrobenzen-voda, ve formě kapky čočkovitého tvaru (obr. 12.3a). Platí-li

$$\gamma_{NV} > \gamma_{NA} + \gamma_{VA}, \quad (2)$$

rozestře se kapalina A na rozhraní nitrobenzen-voda do souvislé vrstvičky (obr. 12.3b).



Obr. 12.3 *Tři nemísitelné kapaliny*

Podmínka (2) pro rozestírání bývá často vyjadřována Harkinsovým rozestíracím koeficientem

$$S_{A/N} = \gamma_{NV} - \gamma_{AN} - \gamma_{AV} > 0 \quad (3)$$

Pro náš případ dostaneme

$$S_{A/N} = 30{,}5 - 18{,}2 - 8{,}7 = \underline{+\,3{,}6}$$

Rozestírací koeficient je kladný, kapalina A se rozestře na rozhraní mezi nitrobenzenem a vodou.

b) *Kohezní práce* charakterizuje přitažlivé síly mezi molekulami rozestírané kapaliny - je to energie, kterou je třeba dodat k roztržení sloupce kapaliny jednotkového průřezu, což zde vede ke vzniku dvou nových fázových rozhraní voda-kapalina A. Pro kohezní práci pak platí

$$W_k = 2\,\gamma_{VA} = 2 \cdot 8{,}7 = 17{,}4\ \mathrm{mJ\,m^{-2}} \qquad (4)$$

Adhezní práce představuje energii vynaloženou na odtržení dvou fází v místě jejich styku. Je vztažena na jednotkovou plochu. Při tom zanikne fázové rozhraní nitrobenzen-kapalina A a vzniknou nová fázová rozhraní voda-kapalina A a nitrobenzen-voda. Proto

$$W_a = \gamma_{VA} + \gamma_{NV} - \gamma_{NA} = 8{,}7 + 30{,}5 - 18{,}2 = 21\ \mathrm{mJ\,m^{-2}} \qquad (5)$$

Pozn.: Ze vztahů (3), (4) a (5) pro rozestírací koeficient plyne $S = W_a - W_k$

12.5 Kondenzovaný povrchový film

Byl připraven roztok kyseliny myristové ($C_{13}H_{27}COOH$) v těkavém rozpouštědle, obsahující 3,83 mg kyseliny v 26,6 g roztoku. Při teplotě 22°C bylo naneseno 14 kapek tohoto roztoku, každá o hmotnosti 17,3 mg, na povrch 0,01 molárního vodného roztoku HCl v obdélníkové nádobce o šířce 12 cm. Vzniklý film byl stlačován pohyblivou přepážkou a byla měřena síla F, potřebná ke stlačení filmu na délku ℓ. Z naměřených hodnot, uvedených v následující tabulce, vypočítejte plochu připadající na jednu molekulu v nasycené monomolekulární vrstvě.

ℓ / m	$10^5\,F$ / N	ℓ / cm	$10^5\,F$ / N	ℓ / cm	$10^5\,F$ / N
0,330	4,97	0,220	120	0,180	147
0,320	6,3	0,215	129	0,160	170,5
0,310	11,1	0,210	135	0,150	215
0,290	24,3	0,205	135,5	0,149	264,1
0,260	65,6	0,200	137	0,146	304

Ř e š e n í: Na povrch kapaliny o ploše $A = 0{,}12.\ell$ (m^2) bylo naneseno $n_k = 14$ kapek (každá o hmotnosti $m_i = 1{,}73.10^{-2}$ g) roztoku o koncentraci

$$w_2 = \frac{0{,}00383}{26{,}6.228{,}378} = 6{,}305 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{mol/g_{roztoku}} \qquad (1)$$

(molární hmotnost kyseliny myristové $M = 228{,}378$ g/mol). Počet molekul na ploše A je

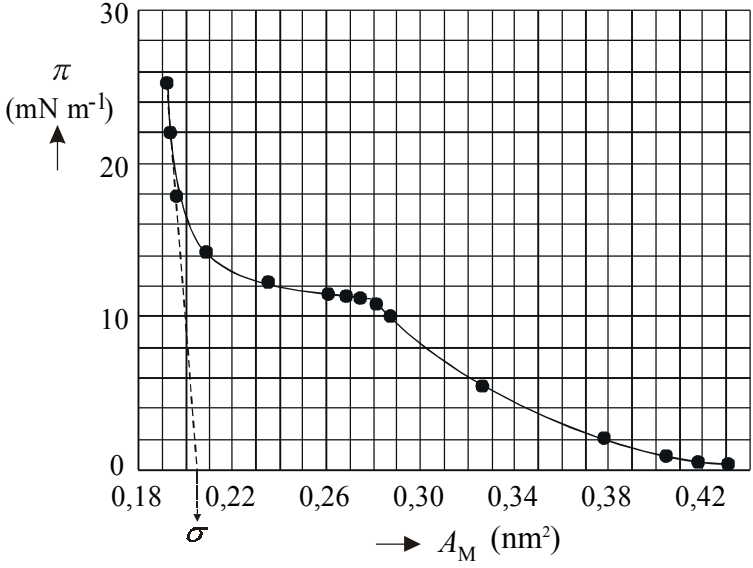
$$N = n_k \cdot m_i \cdot w_2 \cdot N_A = 14 \cdot 1{,}73 \cdot 10^{-2} \cdot 6{,}305 \cdot 10^{-7} \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23} = 9{,}196 \cdot 10^{16} \qquad (2)$$

Na jednu molekulu připadá plocha

$$A_M = \frac{A}{N} = \frac{0{,}12 \cdot \ell}{9{,}196 \cdot 10^{16}} = 1{,}305 \cdot 10^{-18} \cdot \ell\ (\mathrm{m^2}) = 1{,}305 \cdot \ell\ (\mathrm{nm^2}) \qquad (3)$$

Síla F působí na pohyblivou přepážku o délce, která je rovna šířce nádobky, tj. 0,12 m. Pro povrchový tlak tedy platí $\pi = F/0{,}12$. Vypočtené hodnoty A_M a π jsou uvedeny v tabulce. Povrchový tlak vyneseme do grafu proti ploše připadající na jednu molekulu a extrapolací určíme plochu, připadající v monomolekulární vrstvě na jednu molekulu, $\sigma = 0{,}205\ \mathrm{nm^2}$.

ℓ (m)	A_M (nm^2)	π (mN m^{-1})
0,33	0,431	0,414
0,32	0,418	0,525
0,31	0,404	0,925
0,29	0,378	2,025
0,25	0,326	5,467
0,22	0,287	10,000
0,215	0,281	10,792
0,21	0,274	11,250
0,205	0,268	11,292
0,20	0,261	11,458
0,18	0,235	12,292
0,16	0,209	14,208
0,15	0,196	17,917
0,149	0,194	22,001
0,146	0,192	25,333



Obr. 12.4 *Fázový diagram kondenzovaného filmu*

12.6 Plynný povrchový film

Na povrch vody v obdélníkové nádobce o šířce 14 cm byl rozestírán roztok, obsahující 11,9 mg hydrochloridu 1-oktadecylaminu ve 100 g směsi benzen-ethanol. Film, vytvořený rozestřením n_k kapek tohoto roztoku, z nichž každá měla hmotnost 29,6 mg, byl stlačován pohyblivou přepážkou, jejíž rozměr se shodoval se šířkou nádobky. Při teplotě 22,2°C byla měřena síla F, potřebná ke stlačení filmu na délku ℓ. Jaká hodnota molární hmotnosti plyne pro hydrochlorid z těchto údajů, uvedených v následující tabulce?

n_k	ℓ (cm)	$10^5 F$ (N)	n_k	ℓ (cm)	$10^5 F$ (N)
1	35	6,0	8	35	49,4
2	35	10,35	10	35	93,7
4	35	18,3	10	30	137,0
6	35	29,6	10	25	210,0

Ř e š e n í : Pro ideální plynný film platí stavová rovnice

$$\pi \cdot A = \frac{m}{M} \cdot \boldsymbol{R} \cdot T \qquad (1)$$

Pro každý pokus vypočteme hodnotu výrazu $\pi \cdot A/m$ a vyneseme do grafu proti π. Pro ideální film by tato hodnota měla být nezávislá na π. V případě reálného filmu je pro výpočet M nutno použít hodnoty $(\pi \cdot A/m)_o$, získané extrapolací na $\pi = 0$.

Na plochu $A = 0{,}14 \cdot \ell$ (0,14 m je šířka filmu, rovná šířce nádobky, ℓ je délka filmu) naneseme m gramů hydrochloridu:

$$m = n_k \cdot 2{,}96 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{0{,}0119}{100{+}0{,}0119} = n_k \cdot 3{,}52198 \cdot 10^{-6} \ \text{(g)} \qquad (2)$$

Na 1 gram hydrochloridu připadá plocha

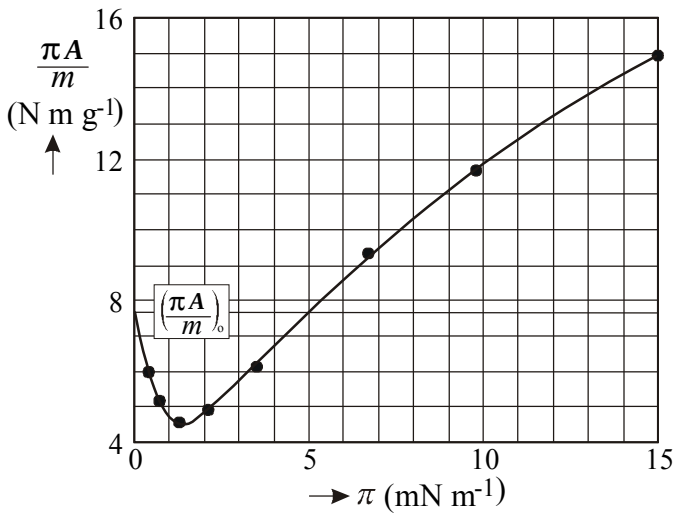
$$\frac{A}{m} = \frac{0{,}14 \cdot \ell}{n_k \cdot 3{,}52198 \cdot 10^{-6}} \quad (\mathrm{m^2\ g^{-1}}) \tag{3}$$

Povrchový tlak takto vytvořeného filmu je $\pi = F/0{,}14$, kde 0,14 m je délka přepážky, na níž působí síla *F*). Hodnoty

$$\frac{\pi \cdot A}{m} = \frac{F}{0{,}14} \cdot \frac{0{,}14 \cdot \ell}{n_k \cdot 3{,}52198 \cdot 10^{-6}} \quad (\mathrm{N\ m\ g^{-1}}) \tag{4}$$

vypočtené pro jednotlivé pokusy jsou uvedeny v následující tabulce a vyneseny do grafu proti π:

n_k	ℓ (m)	π (mN m^{-1})	$\pi \cdot A/m$ (N m g^{-1})	n_k	ℓ (m)	π (mN m^{-1})	$\pi \cdot A/m$ (N m g^{-1})
1	0,35	0,429	5,9630	8	0,35	3,529	6,1365
2	0,35	0,739	5,1427	10	0,35	6,693	9,3115
4	0,35	1,307	4,5464	10	0,30	9,786	11,6696
6	0,35	2,114	4,9025	10	0,25	15,000	14,9064



Obr. 12.5 *Závislost (π.A/m) na π pro plynný povrchový film*

Z grafu $\pi \cdot A/m$ vs. π je patrné, že film není ideální. Extrapolací na $\pi = 0$ zjistíme

$$\left(\frac{\pi \cdot A}{m}\right)_o = 7{,}65\ \mathrm{N\ m\ g^{-1}}$$

Pro molární hmotnost dostaneme

$$M = \frac{\boldsymbol{R}\,T}{\left(\frac{\pi \cdot A}{m}\right)_o} = \frac{8{,}314 \cdot 295{,}35}{7{,}65} =$$

$$= 321\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$$

Vypočtená hodnota velmi dobře souhlasí s molární hmotností získanou součtem atomových hmotností

M ($C_{18}H_{39}N.HCl$) = 320,018 g mol^{-1}.

12.7 Adsorpce na pohyblivých rozhraních

Pro koncentrační závislost povrchového napětí vodných roztoků mastných kyselin platí Szyszkowského rovnice:

$$\gamma_o - \gamma = a \cdot \ln(1 + b \cdot c_2) \tag{1}$$

kde γ_o je povrchové napětí čistého rozpouštědla, c_2 koncentrace rozpuštěné látky, konstanta a je stejná pro všechny členy homologické řady - pro mastné kyseliny má hodnotu $1{,}294 \cdot 10^{-2}$ N m^{-1}, konstanta b stoupá v homologické řadě přibližně geometrickou posloupností s počtem uhlíkových atomů:

Konstanta b Szyszkowského rovnice pro mastné kyseliny (pro c_2 v mol dm^{-3})

látka	b (mol^{-1} dm^3)	látka	b (mol^{-1} dm^3)
kyselina mravenčí	0,73	kyselina kapronová	233
kyselina octová	2,84	kyselina kaprylová	555
kyselina propionová	8,93	kyselina oktylová	2220
kyselina máselná	19,6	kyselina nonylová	7140
kyselina valerová	68,5		

Pro mastné kyseliny: mravenčí, octovou, propionovou, máselnou, valerovou, kapronovou, kaprylovou, oktylovou a nonylovou při teplotě 28°C vypočítejte

a) relativní adsorpci kyseliny v povrchové vrstvě roztoku o koncentraci 0,01 mol dm^{-3} ,

b) hodnoty maximální adsorpce, Γ_{max} . Jak velkou plochu zabírají na povrchu molekuly jednotlivých kyselin při úplném nasycení? Jak závisí Γ_{max} na délce uhlíkového řetězce?

Ř e š e n í:

a) Adsorpci z roztoků na pohyblivém rozhraní pro zředěné (ideální) roztoky popisuje Gibbsova adsorpční izoterma ve tvaru

$$\Gamma_{2,1} = -\frac{1}{\boldsymbol{R}\,T}\left(\frac{\partial\,\gamma}{\partial\,\ln\,c_2}\right)_{T,p} = -\frac{c_2}{\boldsymbol{R}\,T}\left(\frac{\partial\,\gamma}{\partial\,c_2}\right)_{T,p}, \qquad (1)$$

kde $\Gamma_{2,1}$ je relativní adsorpce, neboli přebytek koncentrace rozpuštěné látky (index $_2$) v povrchové vrstvě (index ^{s}), definovaná vztahem

$$\Gamma_{2,1} = \frac{n_2^s - n_1^s.\frac{n_2}{n_1}}{A}\,, \qquad (2)$$

tedy rozdíl látkových množství složky 2 v povrchové a v objemové fázi, jestliže oba údaje jsou vztaženy na stejné látkové množství složky 1 a na jednotkovou plochu fázového rozhraní.

Ze Szyszkowského rovnice vyjádříme diferenciální kvocient

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c_2}\right)_{T,p} = -\frac{a\cdot b}{1+b\cdot c_2} \qquad (3)$$

a dosadíme do rovnice (1). Gibbsova adsorpční izoterma má potom tvar

$$\Gamma_{2,1} = -\frac{c_2}{\boldsymbol{R}T}\left(-\frac{a\cdot b}{1+b\cdot c_2}\right) = \frac{a\cdot b\cdot c_2}{\boldsymbol{R}T\cdot(1+b\cdot c_2)} \qquad (4)$$

Příklad výpočtu: Pro konstantu b kyseliny mravenčí zjistíme z uvedené tabulky hodnotu 0,73 mol^{-1} dm^3. Relativní adsorpce vypočtená rovnice (4) má pak hodnotu

$$\Gamma_{2,1} = \frac{1{,}294\cdot10^{-2}\cdot0{,}73\cdot0{,}01}{8{,}314\cdot301{,}15\cdot(1+0{,}73\cdot0{,}01)} = \underline{3{,}745\cdot10^{-8}\ \text{mol m}^{-2}} \qquad (5)$$

Stejným způsobem vypočítáme $\Gamma_{2,1}$ pro ostatní kyseliny:

kyselina	$\Gamma_{2,1}$ (mol m^{-2})	kyselina	$\Gamma_{2,1}$ (mol m^{-2})	kyselina	$\Gamma_{2,1}$ (mol m^{-2})
mravenčí	$3{,}745\cdot10^{-8}$	máselná	$8{,}470\cdot10^{-7}$	kaprylová	$4{,}379\cdot10^{-6}$
octová	$2{,}762\cdot10^{-7}$	valerová	$2{,}101\cdot10^{-6}$	oktylová	$4{,}945\cdot10^{-6}$
propionová	$4{,}237\cdot10^{-7}$	kapronová	$3{,}616\cdot10^{-6}$	nonylová	$5{,}097\cdot10^{-6}$

Z vypočtených hodnot vyplývá, že povrchová aktivita mastných kyselin stoupá s počtem uhlíků v homologické řadě.

b) Pro úplné nasycení povrchu platí podmínka: $c_2 \to \infty$ a tedy

$$\Gamma_{\max} = \lim_{c_2 \to \infty} \frac{a \cdot b \cdot c_2}{\boldsymbol{R}T \cdot (1 + b \cdot c_2)} = \frac{1}{\boldsymbol{R}T} \cdot \lim_{c_2 \to \infty} \frac{\frac{d}{dc_2}(a \cdot b \cdot c_2)}{\frac{d}{dc_2}(1 + b \cdot c_2)} = \tag{6}$$

$$= \frac{a}{\boldsymbol{R}T} = \frac{0{,}01294}{8{,}314 \cdot 301{,}15} = \underline{5{,}168 \cdot 10^{-6}\ \text{mol m}^{-2}}$$

V nasycené povrchové vrstvě ($n_1^s \to 0$) přibližně platí $\Gamma_{\max} \approx n_2^s / A$; tedy plocha, kterou zaujímá jedna molekula v nasyceném povrchu, je

$$\sigma = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_{\max}} = \frac{1}{6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot 5{,}168 \cdot 10^{-6}} = 3{,}213 \cdot 10^{-19}\,\text{m}^2 = \underline{0{,}321\ \text{nm}^2}$$

Hodnota $\Gamma_{\max}$ i σ jsou pro všechny mastné kyseliny stejné (závisejí pouze na konstantě *a*, která je pro všechny tyto látky stejná). Nezávisí tedy na délce uhlíkového řetězce. Molekuly tvořící nasycenou vrstvu mají přibližně rovnoběžné uspořádání; jejich uhlíkový řetězec směřuje z vodné fáze, zatímco solvatovaná polární skupina je zakotvena ve vodě. Jedna molekula proto zabírá v nasyceném povrchu vždy stejnou plochu jako jiná molekula z téže homologické řady, ať je počet jejích uhlíků jakýkoliv.

12.8 Adsorpce z plynné fáze na tuhém povrchu

Při adsorpci ethylenu na aktivním uhlí při teplotě 273 K byla naměřena tato data:

p (MPa)	*a* (g /g$_{\text{uhlí}}$)	*p* (MPa)	*a* (g /g$_{\text{uhlí}}$)
0,10	0,089	1,39	0,198
0,20	0,127	1,93	0,206
0,28	0,144	2,75	0,208
0,41	0,163	3,01	0,209
0,98	0,189	3,51	0,210

kde *a* je hmotnost ethylenu naadsorbovaného na jednom gramu uhlí při rovnovážném tlaku *p*. Zjistěte, zda je pro korelaci uvedených dat vhodnější Freundlichova nebo Langmuirova izoterma a stanovte konstanty příslušné izotermy. Můžete z těchto experimentálních dat vypočítat specifický povrch adsorbentu? Molekula ethylenu zaujímá při adsorpci na povrchu uhlí plochu 0,19 nm^2.

Ř e š e n í: Pro korelaci experimentálních dat použijeme linearizovaných tvarů

Freundlichovy izotermy

$$\ln a = \ln k + \frac{1}{n} \ln p \qquad (1)$$

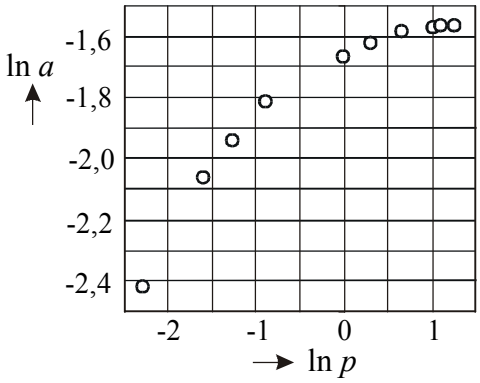
a *Langmuirovy izotermy*

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_{\text{m}} \cdot b} + \frac{p}{a_{\text{m}}} \qquad (2)$$

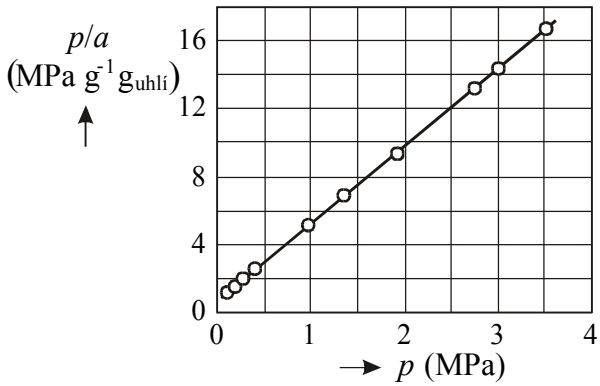
Ze zadaných dat vypočteme

ln *a*	ln *p*	ln *a*	ln *p*	*p*	*p*/*a*	*p*	*p*/*a*
–2,4191	–2,3026	–1,6195	0,3075	0,10	1,1236	1,36	6,8687
–2,0636	–1,6094	–1,5799	0,6575	0,20	1,5748	1,93	9,3689
–1,9379	–1,2730	–1,5702	1,0116	0,28	1,9444	2,75	13,2211
–1,8140	–0,8916	–1,5654	1,1019	0,41	2,5156	3,01	14,4019
–1,6660	–0,0202	–1,5606	1,2556	0,98	5,1852	3,51	16,7143

a závislosti (1) a (2) znázorníme graficky:



Obr. 12.6 *Freundlichova izoterma*



Obr. 12.7 *Langmuirova izoterma*

Z porovnání obou závislostí je patrné, že experimentálním datům vyhovuje Langmuirova izoterma. Z hodnot p/a a p vypočteme (např. metodou nejmenších čtverců nebo metodou průměrů) konstanty přímkové závislosti (2):

$$1/a_\mathrm{m} = 4{,}5544 \qquad \Rightarrow \qquad a_\mathrm{m} = 0{,}220\ \mathrm{g/g_{uhlí}}$$

$$1/(a_\mathrm{m}\cdot b) = 0{,}6743 \qquad \Rightarrow \qquad b = 1/(0{,}220 \cdot 0{,}6743) = 6{,}754\ \mathrm{MPa^{-1}}$$

Konstanta a_m v Langmuirově izotermě představuje hodnotu adsorpce při vytvoření monovrstvy na povrchu 1 g adsorbentu. Specifický povrch - povrch 1 g adsorbentu - je dán součinem plochy, kterou zaujímá jedna molekula, σ, a počtu molekul N:

$$A_\mathrm{spec} = \sigma \cdot N = \sigma \cdot \frac{a_m \cdot N_A}{M_{\mathrm{C_2H_4}}} = 0{,}19 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{0{,}220 \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}}{28} = \underline{899\ \ \mathrm{m^2\ g^{-1}}}$$

12.9 Adsorpce z kapalných roztoků na tuhých adsorbentech

Adsorpci rozpuštěné látky z vodného roztoku na aktivním uhlí o specifickém povrchu 64,1 $\mathrm{m^2\ g^{-1}}$ lze popsat Langmuirovou adsorpční izotermou, pro jejíž konstanty byly stanoveny hodnoty $B = 5{,}6.10^{-3}$ mol $\mathrm{g^{-1}}$, $\beta = 3{,}2$ $\mathrm{dm^3\ mol^{-1}}$ (voda se neadsorbuje).

a) Ke 280 $\mathrm{cm^3}$ roztoku o koncentraci 0,3 mol $\mathrm{dm^{-3}}$ bylo přidáno 7 g aktivního uhlí. Jaké množství látky se z roztoku odstraní adsorpcí?

b) Jakou plochu zaujímá v monovrstvě jedna molekula adsorbované látky?

Ř e š e n í

a) Adsorpce z binárních roztoků na tuhých látkách je popisována pomocí tzv. *preferenční adsorpce* Ω_2 (mol $\mathrm{g^{-1}}$), která udává přebytek adsorbované složky 2 v rozhraní vůči objemové fázi, vztažený na jednotku hmotnosti adsorbentu, porovnáno při stejných látkových množstvích složky 1. Preferenční adsorpce se určuje z experimentálně stanovené změny koncentrace roztoku, způsobené adsorpcí:

$$\Omega_2 = \frac{V^0}{m} \cdot (c_2^0 - c_2) = \frac{0{,}280}{7}(0{,}3 - c_2) = 0{,}012 - 0{,}04 \cdot c_2 \qquad (1)$$

kde V^0 ($\mathrm{dm^3}$) je objem roztoku o koncentraci rozpuštěné látky c_2^0 (mol $\mathrm{dm^{-3}}$), uvedený do kontaktu s m gramy tuhého adsorbentu a c_2 je koncentrace roztoku po dosažení adsorpční rovnováhy. Závislost adsorbovaného množství Ω_2 na rovnovážné koncentraci c_2 je pro tento systém popsána Langmuirovou izotermou ve tvaru:

$$\Omega_2 = B \cdot \frac{\beta \cdot c_2}{1 + \beta \cdot c_2} \qquad (2)$$

s konstantami β a B. Adsorbované množství vypočtené z rovnice (1) dosadíme do Langmuirovy izotermy (2)

$$0{,}012 \; - \; 0{,}04 \cdot c_2 \; = \; 5{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{3{,}2 \cdot c_2}{1 \; + \; 3{,}2 \cdot c_2} \qquad (3)$$

a vypočítáme rovnovážnou koncentraci:

$$0{,}128 \cdot c_2^2 \; + \; 0{,}01952 \cdot c_2 \; - \; 0{,}012 \; = \; 0 \qquad (4)$$

$c_2 = 0{,}2393$ mol dm^{-3} (druhý kořen nemá fyzikální smysl - je záporný)

Koncentrace roztoku poklesne o $c_2^0 - c_2 = 0{,}3 - 0{,}2393 = 0{,}0607$ mol dm^{-3}. Z 280 cm^3 roztoku se tedy odstraní

$$0{,}0607 \cdot 280 \cdot 10^{-3} = \underline{0{,}017 \text{ mol rozpuštěné látky}}. \qquad (5)$$

b) Konstanta B představuje množství látky adsorbované na 1 g adsorbentu při úplném obsazení povrchu (v mol g^{-1}). Specifický povrch lze pak vyjádřit takto:

$$A_{\text{spec}} = B \cdot N_A \cdot \sigma \; , \qquad (6)$$

kde σ je plocha, kterou zaujímá jedna molekula adsorbované látky v monomolekulární povrchové vrstvě.

$$\sigma = \frac{A_{\text{spec}}}{B \cdot N_A} = \frac{64{,}1}{5{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}} = \underline{1{,}9 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2} \qquad (7)$$

Ú L O H Y

1. ● Laplaceova-Youngova rovnice; Př. 12.1

Na záhonu rostou růže se stonky o délce asi 50 cm. Vystoupí voda až ke květu při venkovní teplotě 25ºC? Povrchové napětí vody je 72 mN m^{-1}, hustota 0,997 g cm^{-3}, střední průměr pórů ve stonku 80 μm. Předpokládejte dokonalé smáčení.

2. ● Laplaceova-Youngova rovnice; Př. 12.1

V desce z porézního materiálu vystoupil butylalkohol do výšky 0,85 m. Je-li za dané teploty povrchové napětí butylalkoholu 25,4 mN m^{-1}, jeho hustota 0,812 g cm^{-3} a je-li možno předpokládat dokonalé smáčení, odhadněte střední průměr pórů materiálu. Jak velikého tlaku by bylo zapotřebí, abychom zabránili vnikání butylalkoholu do tohoto pórovitého materiálu?

3. ● Laplaceova-Youngova rovnice; Př. 12.1

Odhadněte, do jaké výšky zvlhne zeď domu, je-li efektivní průměr póru ve zdivu 20 μm. Předpokládejte, že voda smáčí dokonale materiál zdiva. Pro povrchové napětí vody počítejte s hodnotou 72 mN m^{-1}, pro hustotu 1 g cm^{-3}.

4. ● Maximální přetlak v bublině, Laplaceova-Youngova rovnice

Do kapiláry o průměru 1,4 mm, jejíž ústí je ponořeno 8 cm pod hladinu kapaliny, je při teplotě 23ºC přiváděn dusík. Vypočítejte maximální přetlak v bublině, která se vytváří na ústí kapiláry. Hustota kapaliny je 0,87 g cm^{-3}, její povrchové napětí 50,2 mN m^{-1}.

5. ● Kelvinova rovnice; Př.12.2

Tlak nasycené páry kapaliny o molární hmotnosti 183 g mol^{-1} při teplotě 33ºC je 5,2 kPa. Její povrchové napětí při uvedené teplotě má hodnotu 68 mN m^{-1}, hustota 0,88 g cm^{-3}. Jaký je tlak páry nad kapkami této kapaliny o průměru 0,3 μm?

6. ● Kelvinova rovnice; Př. 12.2

Tlak páry kapaliny rozptýlené do kapek o průměru 0,5 μm byla při teplotě 40 °C 17,2 kPa. Jaká by byla tlak páry nad kapkami poloviční velikosti? Molární objem kapaliny je 90,6 cm^3 mol^{-1}, její povrchové napětí 50,6 mN m^{-1}.

7. ● Kelvinova rovnice; Př. 12.2

Při jakém tlaku bude za teploty 40°C kondenzovat v pórech o poloměru 3.10^{-8} m kapalina, jejíž nasycená pára má za uvedené teploty tlak 4,2 kPa? Předpokládejte nulový úhel smáčení. Povrchové napětí studované kapaliny má při 40ºC hodnotu 48 mN m^{-1} a 3 moly kapaliny zaujmou objem 540 cm^3.

8. ● ● ● Kelvinova rovnice; Př. 12.2

O kolik stupňů by bylo třeba zvýšit teplotu kapaliny v kádince, aby tlak její páry měla stejnou hodnotu jako tlak páry nad kapkami o poloměru 0,2 μm při teplotě 296 K? Povrchové napětí kapaliny je 66 mN m^{-1}, její molární hmotnost 394 g mol^{-1}, hustota 0,612 g cm^{-3} a výparné teplo má hodnotu 21 kJ mol^{-1}.

9. ● Kohezní a adhezní práce, úhel smáčení; Př. 12.3

Kapka kapaliny na povrchu parafinu svírá s tuhým povrchem úhel 128º. Povrchové napětí kapaliny má hodnotu 21,5 mN m^{-1}. Vypočítejte adhezní a kohezní práci.

10. ● Kohezní a adhezní práce, Př. 12.4

Jaká je minimální hodnota adhezní práce potřebné pro rozestření kapaliny o povrchovém napětí 62 mN m^{-1} a hustotě 0,96 g cm^{-3} po povrchu kapaliny o povrchovém napětí 58,4 mN m^{-1} a hustotě 0,98 g cm^{-3}? Obě kapaliny se navzájem nemísí.

11. ● Smáčení a rozestírání; Př. 12.4

Při teplotě 20ºC má povrchové napětí brombenzenu hodnotu 35 mN m^{-1}, jeho hustota je 1,495 g cm^{-3}. Mezifázové napětí voda - brombenzen má hodnotu 39 mN m^{-1}. Povrchové napětí vody je 72,75 mN m^{-1}. Rozestírá se brombenzen po povrchu vody, nebo zůstane ve formě kapky?

12. ● ● ● Tuhý povrchový film, Př. 12.5

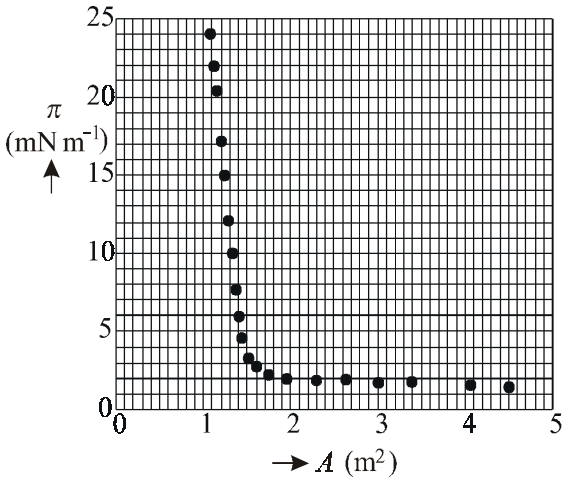
Při teplotě 28ºC bylo na čistý povrch vodného roztoku (pH = 6,8; γ_0 = 70,65 mN m^{-1}) umístěno 0,3 cm^3 éterového roztoku, který obsahoval 0,02 mg organické látky (M = 276 g mol^{-1}). Po odpaření éteru byl vytvořený film stlačován posuvnou přepážkou a byl měřen povrchový tlak a plocha filmu. Od okamžiku, kdy byl film stlačen na 286 cm^2, by bylo na další zmenšování plochy filmu nutno vynaložit značný tlak a je tedy možno předpokládat, že tato plocha odpovídá úplně obsazené monomolekulární vrstvě tohoto kondenzovaného filmu. V tomto okamžiku byl naměřen povrchový tlak 26 mN m^{-1}.

a) Vypočítejte plochu, která v této monomolekulární vrstvě připadá na jednu molekulu. Víte-li, že molekula má nerozvětvený řetězec, můžete z vypočtené hodnoty odhadnout, jedná-li se o molekulu s jednou nebo více polárními skupinami?
b) Jaké je povrchové napětí systému v tomto okamžiku?

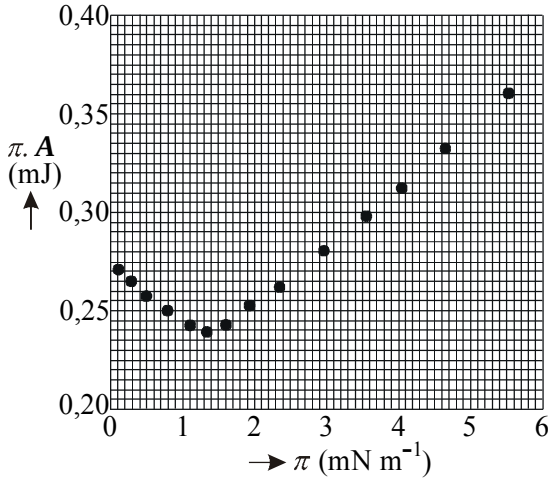
13. ● Tuhý povrchový film, Př. 12.5

Střední molární hmotnost vaječného albuminu má hodnotu 43,52 kg mol^{-1}. Pro kondenzovaný film vytvořený rozestřením 1 mg albuminu na povrchu vodného roztoku KCl o koncentraci 10^{-5} mol dm^{-3} byla při teplotě 25 °C pomocí povrchové váhy naměřena závislost povrchového tlaku π (mN/m) na ploše filmu A (m^2) patrná z obr. 12.8. Povrchové napětí uvedeného roztoku KCl je při 25°C 71,9 mN/m. Zjistěte

a) povrchové napětí filmu v okamžiku, kdy plocha filmu je 2,4 m^2,
b) plochu, připadající na jednu molekulu albuminu v nasycené monomolekulární vrstvě.



Obr. 12.8 *Úloha 13*



Obr. 12.9 *Úloha 14*

14. ● Plynný povrchový film, Př. 12.6

Při sledování vlastností "plynného" povrchového filmu organické látky, vytvořeného rozestřením 0,6 mg studované látky ve formě jejího roztoku v těkavém rozpouštědle, na povrch vody v misce s posuvnou přepážkou, byl při teplotě 305,8 K měřen povrchový tlak a plocha filmu. Naměřené hodnoty jsou uvedeny na obr. 12.9 ve formě závislosti součinu ($\pi.A$) v mJ na povrchovém tlaku π (v mN m^{-1}). Jaká je molární hmotnost této látky? Je možno stavové chování tohoto zředěného povrchového filmu popsat ideální dvourozměrnou stavovou rovnicí, $\pi.A_M = k_B.T$ (A_M je plocha, připadající za tlaku π a teploty T na jednu molekulu, k_B Boltzmannova konstanta)?

15. ● Gibbsova adsorpční izoterma, Př. 12.7

Koncentrační závislost povrchového napětí zředěných vodných roztoků povrchově aktivní látky byla při teplotě 25°C vyjádřena rovnicí

$$\gamma = 7{,}2.10^{-2} - 6{,}4.10^{-3}.c_2 + 1{,}2.10^{-3}.c_2^2$$

kde c_2 je koncentrace rozpuštěné látky v mol dm^{-3}, γ povrchové napětí v N m^{-1}. Odvoďte vztah pro závislost relativní Gibbsovy adsorpce, $\Gamma_{2,1}$, na koncentraci.

16. ● ● Gibbsova adsorpční izoterma, Př. 12.7

Povrchové napětí zředěných vodných roztoků hexanolu klesá lineárně s koncentrací alkoholu v objemové fázi. Při teplotě 26,5 °C byla pro roztok o koncentraci 6.10^{-4} mol dm^{-3} zjištěna hodnota relativní adsorpce alkoholu vzhledem k vodě $\Gamma_{2,1} = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$ mol m^{-2}. O kolik mN m^{-1} se povrchové napětí tohoto roztoku liší od povrchového napětí čisté vody? Patří hexanol mezi povrchově aktivní látky?

17. ● Adsorpce plynů na tuhých látkách, Př. 12.8

Při studiu adsorpce plynného uhlovodíku na tuhém adsorbentu bylo zjištěno, že závislost rovnovážného adsorbovaného množství na rovnovážném tlaku je možno dobře vystihnout Langmuirovou izotermou. Aby se na původně čistém povrchu adsorbentu vytvořila úplně obsazená monovrstva adsorbátu, musí se na 1 g tuhé látky naadsorbovat 0,442 g plynného uhlovodíku. Konstanta b v adsorpční izotermě má hodnotu 0,025 kPa^{-1}. Vypočítejte o kolik gramů vzroste hmotnost adsorbentu při pokusu, kdy na počátku byl v evakuované aparatuře adsorbent o hmotnosti 23 g a v rovnováze se tlak uhlovodíku v aparatuře ustálil na hodnotě 37 kPa.

18. ● Adsorpce plynů na tuhých látkách, Př. 12.8

Adsorpci methanu na tuhé látce je možno popsat Langmuirovou adsorpční izotermou. O tuhé látce je známo, že při hmotnosti 3,4 g má povrch 630 m^2. Jedna molekula methanu zaujme při adsorpci na povrchu této tuhé látky plochu $\sigma = 2{,}2 \cdot 10^{-19}$ m^2. Můžete na základě těchto dat stanovit některou z konstant Langmuirovy izotermy? Jaký bude výsledek?

19. ● Adsorpce plynů na tuhých látkách, Př. 12.8

Při rovnovážném tlaku 61,9 kPa byla celková kapacita povrchu tuhé látky pro adsorpci dusíku nasycena ze 65 %. Pro tento případ adsorpce platí Langmuirova izoterma. Jaká je hodnota konstanty *b* této rovnice? (Nezapomeňte na rozměr!)

20. ● ● Adsorpce plynů na tuhých látkách, Př. 12.8

Experimentální data, získaná pro adsorpci pentanu na aktivním uhlí při teplotě 230ºC byla vyjádřena Langmuirovou adsorpční izotermou ve tvaru

$$v = \frac{1{,}854 \cdot p}{1 + 0{,}09 \cdot p}$$

kde v je objem plynu v cm^3 (přepočtený na normální podmínky 273,15 K a 101,325 kPa), adsorbovaný na 1 g uhlí, p je rovnovážný tlak plynu (v kPa). Vypočítejte celkový povrch vzorku aktivního uhlí o hmotnosti 5 g. Jedna molekula pentanu zaujímá při adsorpci na povrchu aktivního uhlí plochu $7{,}5 \cdot 10^{-19}$ m^2.

21. ● ● ● ● Adsorpce plynů na tuhých látkách, Př. 12.8

Na 1 g tuhé látky o specifickém povrchu 230 $m^2\ g^{-1}$ se při rovnovážném tlaku 22 kPa adsorbuje 19 cm^3 argonu (přepočteno na normální podmínky). Platí-li pro adsorpci Langmuirova izoterma, vypočítejte množství argonu, adsorbovaného na 26 g tuhé látky při rovnovážném tlaku 90 kPa. Je známo, že jeden atom argonu zaujímá při adsorpci na povrchu této tuhé látky plochu 0,2 nm^2.

22. ● ● ● Adsorpce z kapalných roztoků na tuhých látkách, Př. 12.9

Organické barvivo má být adsorbováno ze zředěného vodného roztoku aktivním uhlím. Je známo, že vztah mezi rovnovážnou adsorpcí, stanovenou ze změny koncentrace roztoku

$$\Omega_2 = \frac{V^0}{m} \cdot (c_2^0 - c_2)$$

(V^0 je počáteční objem roztoku v dm^3, m hmotnost adsorbentu v gramech, c_2^0 koncentrace rozpuštěné látky v objemové fázi před adsorpcí (mol dm^{-3}), c_2 koncentrace této látky v roztoku po ustavení adsorpční rovnováhy (mol dm^{-3}) a rovnovážnou koncentrací c_2, je vystižen Freundlichovou izotermou ve tvaru

$$\Omega_2 = 0{,}0065\ .\ c_2^{1/2}\ .$$

K 50 cm^3 roztoku o koncentraci barviva 0,12 mol dm^{-3} přidáme 8 g aktivního uhlí a důkladně protřepáváme až do ustavení rovnováhy. Kolik molů barviva zbude v roztoku po adsorpci?

23. ● ● ● Adsorpce z kapalných roztoků na tuhých látkách, Př. 12.9

Povrch tuhého adsorbentu byl stanovován adsorpcí methylenové modři z kapalné fáze. Je známo, že z roztoku se adsorbuje pouze jedna složka, methylenová modř, jejíž jedna molekula zaujímá na povrchu v monovrstvě plochu $\sigma = 6{,}4 \cdot 10^{-19}$ m^2. Experimentální data o adsorpci jsou dobře vyjádřena Langmuirovou izotermou v linearizovaném tvaru

$$\frac{c_2}{\Omega_2} = 12 + 8{,}2 \cdot 10^4 \cdot c_2$$

(c_2 je rovnovážná koncentrace objemové fáze (mol dm^{-3}), Ω_2 je adsorpce v molech adsorbované látky na 1 gramu tuhého adsorbentu). Vypočítejte specifický povrch adsorbentu.

V Ý S L E D K Y

1. h = 0,368 m $\left(= (2\,\gamma)/(r \cdot \rho \cdot \mathbf{g})\right)$ - voda nevystoupí až ke květu
2. d = 15 μm $\left(2\,\pi \cdot \gamma \cdot r = \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot \rho \cdot g\right)$; Δp = 6,771 kPa $\left(= (2\,\gamma)/r\right)$
3. h = 1,47 m $\left(\Delta p = (2\,\gamma)/r = h\,.\,\rho\,.\,g\right)$
4. p = 826,2 Pa $\left(p = h \cdot \rho \cdot g + (2\,\gamma)/r\right)$
5. p_r = 5,6 kPa $\left(\ln \dfrac{p_r}{p_\infty} = \dfrac{2\gamma \cdot M}{\boldsymbol{R}T \cdot r \cdot \rho}\right)$
6. p_{r2} = 17,444 kPa $\left(\ln \dfrac{p_{r2}}{p_{r1}} = \dfrac{2\gamma \cdot V_m}{\boldsymbol{R}T} \cdot \left(\dfrac{1}{r_2} - \dfrac{1}{r_1}\right)\right)$
7. p_r = 3,366 kPa $\left(\ln \dfrac{p_r}{p_\infty} = \dfrac{2\gamma \cdot V}{\boldsymbol{R}T \cdot r \cdot n}\right)$
8. ΔT = 6,3 K $\left(\ln \dfrac{p_r}{p_\infty} = \dfrac{2\gamma \cdot V_m}{\boldsymbol{R}T \cdot r} = \dfrac{\Delta H_{výp}}{\boldsymbol{R}} \cdot \left(\dfrac{1}{T_\infty} - \dfrac{1}{T}\right)\right)$
9. W_a = 8,263 mJ m^{-2} $\left(w_a = \gamma_s + \gamma_\ell - \gamma_{\ell s}\,,\ \gamma_s = \gamma_\ell.\cos\theta + \gamma_{\ell s}\right)$, W_k = 43 mJ m^{-2} $(= 2\,\gamma_\ell)$
10. W_a > 124 mJ m^{-2} $\left(S = W_a - W_k > 0\ ,\ W_k = 2\,\gamma_A\right)$
11. $S_{B/V} = \gamma_V - \gamma_B - \gamma_{VB} = -1{,}25$ mN m^{-1} < 0 $\Rightarrow$ brombenzen se nerozestírá,
12. a) σ = 0,655 nm^2, molekula se třemi polárními skupinami (jedna skupina $\sigma \cong$ 0,2 nm^2)
    b) $\gamma = \gamma_o - \pi$ = 44,65 mN m^{-1}
13. a) γ = 69,9 mN m^{-1} $(= \gamma_o - \pi\ ,\ \pi$ = 2 mN/m) ,
    b) σ = 108 nm^2 $\left(= \dfrac{A}{(m/M) \cdot N_A}\,,\ A = 1{,}5\ \text{m}^2\ \text{z grafu}\right)$
14. M = 5547,1 g mol^{-1} ; $(\pi \cdot A)_o = \dfrac{m}{M} \cdot N_A \cdot k_B \cdot T$
    ideální stavová rovnice platí pouze pro extrapolovanou hodnotu $(\pi\,.\,A)_o$ = 0,275 mJ
15. $\Gamma_{2,1} = 2{,}582.10^{-6}.c_2 - 9{,}682.10^{-7}.c_2^2$
16. $\gamma_o - \gamma$ = +3,99 mN m^{-1} , $\Gamma_{2,1} > 0$ - hexanol je povrchově aktivní látka
    $\gamma = \gamma_o + c_2\,(\partial\gamma/\partial c_2)_{T,p}$; $(\partial\gamma/\partial c_2)_{T,p} = -(\boldsymbol{R}T \cdot \Gamma_{2,1})/c_2$
17. Δm = 4,885 g $\left(= a\ .\ m_o\ ;\ a = a_m \cdot \dfrac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} = 0{,}2124\ \text{g/g}\ ;\ a_m = 0{,}442\ \text{g/g}\right)$
18. a_m = 0,0014 mol/g = 0,0224 g$_{CH4}$/g $\left(= (A/m)/(\sigma\,.\,N_A)\right)$
19. b = 0,03 kPa^{-1} $\left(\dfrac{p}{a} = \dfrac{1}{a_m \cdot b} + \dfrac{p}{a_m}\ ;\ a = 0{,}65\ .\ a_m\right)$
20. A = 2075,6 m^2 $\left(v_m = 20{,}6\ \text{cm}^3\ \text{g}^{-1}\ ,\ \text{tj. } N = 5{,}535\ .\ 10^{20}\ \text{molekul v nasycené monovrstvě na 1 g tuhé látky};\ A_{spec} = N \cdot \sigma\right)$
21. V = 852 cm^3 na 26 g $\left(v_m = 42{,}8\ \text{cm}^3\ \text{g}^{-1}\ ,\ b = 0{,}0363\ \text{kPa}^{-1},\ v_2 = 32{,}77\ \text{cm}^3\ \text{g}^{-1}\right)$
22. $n_2 = 5{,}5.10^{-4}$ mol $\left(c_2 = 0{,}011\ \text{mol dm}^{-3}\right)$
23. A_{spec} = 4,7 m^2 g^{-1} $(A_{spec} = \Omega_m \cdot N_A \cdot \sigma\ ;\ \Omega_m = 1/8{,}2 \cdot 10^{-4}$ mol g$^{-1})$

13. DISPERZNÍ SOUSTAVY

13.1 Rozdělovací funkce

Statistické rozdělení velikosti částic ve vodné emulzi je popsáno diferenciální rozdělovací funkcí ve tvaru

$$F(r) = \mathrm{a} \cdot r \cdot \exp\,(-\mathrm{b} \cdot r)$$

s konstantami a = $3{,}6.10^{11}$ m^{-2} a b = 6.10^{5} m^{-1}. Vypočítejte

a) poloměr částic, které jsou v systému nejhojněji zastoupeny,

b) jakou hmotnost mají částice, jejichž poloměr je větší než dvojnásobek r_{max}, je-li celková hmotnost disperzního podílu 613 g.

Ř e š e n í :

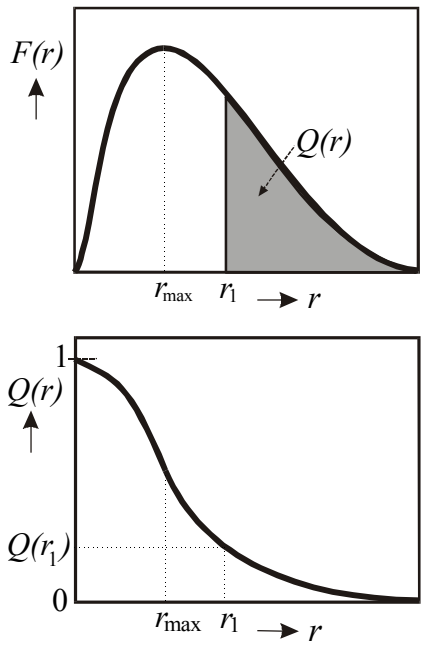
a) Pro extrém na křivce $F(r)$ platí

$$\frac{d\,F(r)}{d\,r} = 0$$

$$\mathrm{a} \cdot \exp(-\mathrm{b} \cdot r) + \mathrm{a} \cdot r \cdot (-\mathrm{b}) \cdot \exp(-\mathrm{b} \cdot r) = 0$$

$$r_{max} = \frac{1}{\mathrm{b}} = \underline{1{,}67 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{m}}$$

b) *Integrální rozdělovací funkce* udává hmotnost všech frakcí přítomných v jednotkové hmotnosti disperzního podílu, jejichž částice mají poloměr větší nebo stejný jako zvolená hodnota r. Hmotnost všech částic, které mají poloměr větší než $r_1 = 2\,r_{max}$ je tedy $m = 613.Q(r_1)$.



Obr. 13.1 *Diferenciální a integrální rozdělovací funkce*

$$Q(r_1) = \int_{r_1}^{\infty} F(r)\,dr = \int_{r_1}^{\infty} (\mathrm{a} \cdot r \cdot e^{-\mathrm{b} \cdot r})\,dr$$

$$= \left[-\frac{\mathrm{a}}{\mathrm{b}} \cdot r \cdot e^{-\mathrm{b} \cdot r} + -\frac{\mathrm{a}}{\mathrm{b}} \cdot (-\frac{1}{\mathrm{b}}) \cdot r \cdot e^{-\mathrm{b} \cdot r} \right]_{r_1}^{\infty}$$

$$= \frac{\mathrm{a}}{\mathrm{b}} \cdot (r_1 + \frac{1}{\mathrm{b}}) \cdot e^{-\mathrm{b} \cdot r_1} =$$

$$= \frac{3{,}6 \cdot 10^{11}}{6 \cdot 10^{5}} \cdot \left[3{,}34 \cdot 10^{-6} + \frac{1}{6 \cdot 10^{5}} \right] \cdot e^{(-6 \cdot 10^{5} \cdot 3{,}34 \cdot 10^{-6})}$$

$Q(r_1) = 0{,}4049$

$m = 613\,.\,Q(r_1) = 613\,.\,0{,}4049 = \underline{248{,}2\ \mathrm{g}}$

Pozn.: Integrál byl řešen metodou per partes:

$$u = \mathrm{a} \cdot r \quad , \quad u' = \mathrm{a} \quad ; \quad v' = e^{-b \cdot r} \quad , \quad v = -\frac{1}{\mathrm{b}} \cdot e^{-b \cdot r}$$

$$\text{Pro } r \to \infty \text{ je } \lim\,(r \cdot e^{-b \cdot r}) = 0$$

13.2 Rychlost sedimentace v gravitačním poli

Neizometrické částice o hustotě 1,4 g cm^{-3} a molární hmotnosti 720 g mol^{-1} sedimentují při teplotě 300 K v disperzním prostředí o hustotě 1025 kg m^{-3} a viskozitě 1,07 mPa.s. Jejich difuzní koeficient má za těchto podmínek hodnotu $3{,}23.10^{-4}$ m^2 s^{-1}.

a) Vypočítejte rychlost sedimentace v gravitačním poli.

b) Jak dlouho by trvalo, než by se částice, která se po rozmíchání 3 dm^3 uvedené disperze ve válci o průměru 12 cm nachází na hladině, dostala sedimentací až na dno válce?

Ř e š e n í :

a) Je-li rychlost difuze zanedbatelná proti sedimentační rychlosti, působí na částice disperzního podílu v gravitačním poli gravitační síla, vztlak a síla tření. Za stacionárního stavu se síly vyrovnají a pro sedimentační rychlost platí

$$u_{\text{sed}} = \frac{v_i \cdot g}{f} \cdot (\rho_i - \rho_{\text{o}}) = \frac{m_i \cdot g}{f} \cdot (1 - \frac{\rho_{\text{o}}}{\rho_i}), \qquad (1)$$

kde v_i je objem sedimentující částice, m_i (= $v_i \cdot \rho_t$) její hmotnost, ρ_t její hustota, ρ_{o} hustota disperzního prostředí. Koeficient tření f je možno vyjádřit Einsteinovým vztahem pomocí difuzního koeficientu D: $f = (k_B \cdot T)/D$ (k_B je Boltzmannova konstanta, $k_B = \boldsymbol{R}/N_A$). Pro rychlost sedimentace pak platí

$$u_{\text{sed}} = \frac{m_i \cdot g \cdot D}{k_B \cdot T} \cdot (1 - \frac{\rho_{\text{o}}}{\rho_i}) = \frac{M \cdot g \cdot D}{\boldsymbol{R}T} \cdot (1 - \frac{\rho_{\text{o}}}{\rho_i}) =$$

$$= \frac{720 \cdot 10^{-3} \cdot 9{,}81 \cdot 3{,}23 \cdot 10^{-4}}{8{,}314 \cdot 300} \cdot (1 - \frac{1025}{1400}) = \underline{2{,}45 \cdot 10^{-7} \text{ m s}^{-1}}. \qquad (2)$$

kde M je hmotnost jednoho molu částic ($M = m \cdot N_A$). Rychlost sedimentace v zemském gravitačním poli je konstantní - pohyb částice v ustáleném stavu je rovnoměrný.

Pozn: Objem kulovité částice je $v_i = 4\pi \cdot r_i^3/3$ a koeficient tření je dán Stokesovým vzorcem $f = 6 \cdot \pi \cdot \eta_{\text{o}} \cdot r_i$. Pro sedimentační rychlost pak platí

$$u_{\text{sed}} = \frac{2 \cdot g \cdot r^2 \cdot (\rho_i - \rho_{\text{o}})}{9\eta_{\text{o}}} \qquad (3)$$

b) Ve válci o poloměru r = 0,06 m vytvoří objem V = 3 dm^3 disperze sloupec o výšce

$$y = \frac{V}{\pi \cdot r^2} = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{\pi \cdot 0{,}06^2} = 0{,}2653 \text{ m} \qquad (4)$$

Protože sedimentační rychlost je konstantní, platí

$$u_{\text{sed}} = \frac{y}{\tau} \quad \Rightarrow \quad \tau = \frac{0{,}2653}{2{,}45 \cdot 10^{-7}} = \underline{1{,}0827 \cdot 10^6 \text{ s}} \; (= 12{,}53 \text{ dne})$$

13.3 Sedimentační rovnováha v gravitačním poli

Velmi zředěný monodisperzní sol byl pozorován v mikroskopu s výškovým posunem 12 μm. Částice mají hustotu 17 g cm^{-3}, hustota disperzního prostředí je 968 kg m^{-3}. Po ustavení sedimentační rovnováhy byly v kyvetce mikroskopu o průměru 80 μm při teplotě 306 K a tlaku 103 kPa v jednotlivých polohách (y) zjištěny počty částic uvedené v tabulce. Najděte efektivní průměr sedimentujících částic (tj. průměr kulovitých částic, které by za daných podmínek sedimentovaly stejným způsobem jako pozorované neizometrické částice).

y (μm)	12	24	36	48	60	72
počet částic N	1140	720	450	280	180	110

Ř e š e n í :

Proti sedimentaci působí tepelný pohyb disperzních částic. Jsou-li rychlosti obou dějů srovnatelné, je výsledkem protichůdného působení obou jevů ustavení *sedimentační rovnováhy*, při níž je sedimentační tok roven difuznímu toku opačným směrem. V systému se tak po určitém čase ustaví charakteristické rozdělení částic v jednotlivých vrstvách, které může být popsáno rovnicí

$$\ln c = -\frac{\upsilon_i \cdot g}{k_B \cdot T} \cdot (\rho_i - \rho_o) \cdot y + \text{konst.} = -\frac{M \cdot g}{\boldsymbol{R}T} \cdot (1 - \frac{\rho_o}{\rho_i}) \cdot y + \text{konst.}, \qquad (1)$$

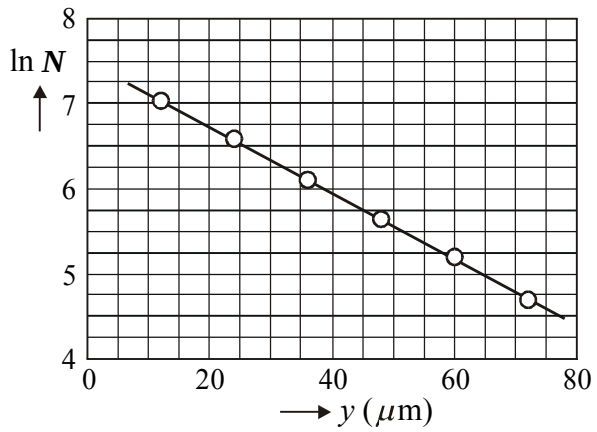
popř.
$$\ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{\upsilon_i \cdot g}{k_B \cdot T} \cdot (\rho_i - \rho_o) \cdot (y_1 - y_2) = \frac{M \cdot g}{\boldsymbol{R}T} \cdot (1 - \frac{\rho_o}{\rho_i}) \cdot (y_1 - y_2), \qquad (2)$$

kde c je koncentrace disperzních částic ve výšce y, $\upsilon_i.\rho_t = m_i$, $m_i/k_B = M/\boldsymbol{R}$ (M je hmotnost jednoho molu disperzních částic). Pro zpracování uvedených experimentálních dat je nejvhodnější vztah (1). Závislost ln N (koncentrace solu c v dané výšce je úměrná počtu částic N), na výšce y je podle tohoto vztahu rovnicí přímky se směrnicí

$$-\frac{\upsilon_i \cdot g}{k_B \cdot T} \cdot (\rho_i - \rho_o) \ . \qquad (6)$$

Z grafu na obr. 13.2 je patrné, že experimentální data tomuto vztahu vyhovují:

y (μm)	ln N
12	7,03878
24	6,57925
36	6,10925
48	5,63479
60	5,19296
72	4,70048



Obr. 13.2 *Sedimentační rovnováha v gravitačním poli*

Pro směrnici přímky vypočteme metodou nejmenších čtverců hodnotu

$$-\frac{\upsilon_i \cdot g}{k_B \cdot T} \cdot (\rho_i - \rho_o) = -3{,}888 \cdot 10^4 \qquad (7)$$

Pro objem jedné částice odtud dostaneme

$$\upsilon_i = 3{,}888 \cdot 10^4 \cdot \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 306}{9{,}81 \cdot (17000 - 968)} = 1{,}04392 \cdot 10^{-21}\ \text{m}^3 \qquad (8)$$

Z objemu částice vypočteme efektivní průměr (tj. průměr koule, která by se při sedimentaci chovala stejně jako uvažovaná disperzní částice):

$$\upsilon_i = \frac{4}{3}\pi \cdot \left(\frac{d_{ef}}{2}\right)^3 \ \Rightarrow \quad d_{ef} = \sqrt[3]{\frac{6\,\upsilon_i}{\pi}} = \underline{1{,}26 \cdot 10^{-7}\ \text{m}} \qquad (9)$$

13.4 Rychlost sedimentace v ultracentrifuze

Měřením sedimentační rychlosti v ultracentrifuze při otáčkách n_{ot} = 41000 min^{-1} a teplotě 25 °C byla zjišťována molární hmotnost makromolekulárního koloidu. Pro časový postup rozhraní mezi čirým roztokem a sedimentujícím podílem byla získána tato data:

τ/ s	0	450
x / cm	6,22	6,29

Vypočítejte (a) sedimentační koeficient, (b) molární hmotnost studovaného koloidu. Difuzní koeficient disperzních částic má hodnotu 6,72.10^{-6} cm^2 s^{-1}. Hustota částic je 1,316 kg dm^{-3}, hustota disperzního prostředí 0,913 g cm^{-3} a jeho viskozita 1,056 mPa s.

Ř e š e n í :

Na disperzní částici v ultracentrifuze působí: odstředivá síla F_o (= $v_i \cdot \rho \cdot \omega^2 \cdot x$) ve směru od osy otáčení (x je vzdálenost disperzní částice od osy otáčení, $\omega = 2\ \pi \cdot n_{ot}$ je úhlová rychlost otáčení; n_{ot} počet otáček za jednotku času) a vztlak F_v (= $v_i \cdot \rho_o \cdot \omega^2 \cdot x$) a síla tření F_t (= $f \cdot u_{sed}$) ve směru opačném. V ustáleném stavu je $F_o = F_v + F_t$. Z této podmínky plyne pro *rychlost sedimentace*

$$u_{\text{sed}} = \frac{dx}{d\tau} = \frac{v_i \cdot \omega^2 \cdot x}{f} \cdot (\rho_i - \rho_o) . \qquad (1)$$

Na rozdíl od sedimentace v gravitačním poli není pohyb disperzních částic rovnoměrný. Po integraci dostaneme *časovou závislost vzdálenosti disperzní částice od osy otáčení*:

$$\ln x = \frac{v_i \cdot \omega^2}{f} \cdot (\rho_i - \rho_o) \cdot \tau + \text{konst.}, \text{ nebo} \quad \ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{v_i \cdot \omega^2}{f} \cdot (\rho_i - \rho_o) \cdot (\tau_2 - \tau_1) . \qquad (2)$$

Koeficient f pro kulovité částice je dán Stokesovým vztahem, $f = 6\ \pi \cdot \eta_o \cdot r$, pro částice jiného tvaru Einsteinovou rovnicí $f = (k_B \cdot T)/D$.

Experimentální data jsou často vyjadřována veličinou nezávislou na síle pole, *sedimentačním koeficientem*, definovaným jako rychlost sedimentace v poli o jednotkovém zrychlení (obvykle se udává v sekundách):

$$s = \frac{u_{sed}}{x \cdot \omega^2} = \frac{\ln (x_2/x_1)}{\omega^2 \cdot (\tau_2 - \tau_1)} \qquad (3)$$

a) Zadaná experimentální data dosadíme do vztahu (3):

$$s = \frac{\ln(6{,}29 / 6{,}22)}{(2\pi \cdot 41000/60)^2 \cdot 450} = \underline{1{,}349 \cdot 10^{-12}\ \text{s}}$$

b) Porovnáním vztahu (2) s definicí sedimentačního koeficientu (3) zjistíme, že sedimentační koeficient může být vyjádřen také pomocí vlastností disperzního systému:

$$s = \frac{v_i \cdot (\rho_i - \rho_o)}{f} , \qquad \text{po úpravě} \qquad s = \frac{M \cdot D}{\boldsymbol{R}T} \cdot (1 - \frac{\rho_o}{\rho_i}) , \qquad (5)$$

takže je možno vypočítat hmotnost jednoho molu disperzních částic:

$$M = \frac{s \cdot \boldsymbol{R}T}{D \cdot (1 - \frac{\rho_o}{\rho_i})} = \frac{1{,}349 \cdot 10^{-12} \cdot 8{,}314 \cdot 298{,}15}{6{,}72 \cdot 10^{-10} \cdot (1 - \frac{913}{1316})} = \underline{16{,}25\ \text{kg mol}^{-1}}$$

13.5 Sedimentační rovnováha v ultracentrifuze

Při sledování sedimentace koloidního solu v ultracentrifuze při otáčkách $n_{ot} = 16200\ \text{min}^{-1}$ a teplotě 280,5 K bylo pozorováno toto rovnovážné rozdělení koncentrací dispergovaných částic podél kyvety:

x (cm)	10	11	12	13
w (g dm^{-3})	0,350	0,402	0,463	0,542

x je vzdálenost místa měření od osy rotace a w je koncentrace vyjádřená hmotností koloidních částic v 1 dm^3 solu. Hustota disperzního prostředí byla 1060 kg m^{-3}, měrný objem studovaného koloidu 0,693 cm^3 g^{-1}. Jaká hodnota plyne z těchto údajů pro molární hmotnost koloidu?

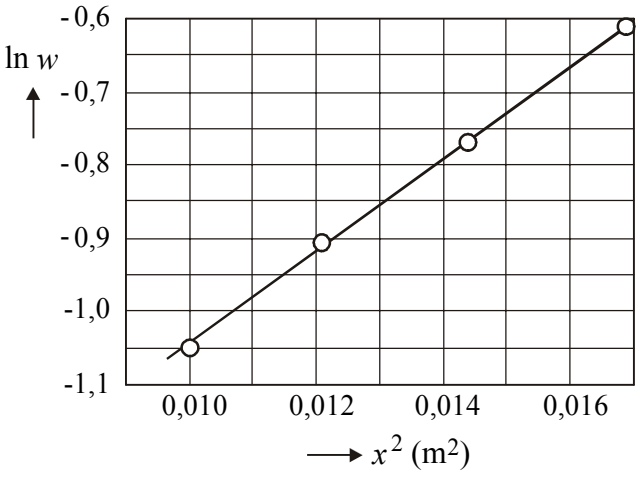
Ř e š e n í :

Sedimentační rovnováha se ustaví, je-li sedimentační tok roven difuznímu toku. Pro rozdělení koncentrací disperzních částic se vzdáleností od osy otáčení pak platí

$$\ln w = \frac{\upsilon_i \cdot \rho \cdot N_A \cdot (1-\rho_o/\rho_i)\cdot\omega^2}{N_A \cdot k_B \cdot T}\cdot\frac{x^2}{2} + \text{B} = \frac{M\cdot(1-\rho_o/\rho_i)\cdot\omega^2}{2\,\boldsymbol{R}T}\cdot x^2 + \text{B}\,. \qquad (1)$$

kde $\upsilon_i \cdot \rho_t \cdot N_A = M$, $N_A \cdot k_B = \boldsymbol{R}$, podíl $1/\rho_t$ je měrný objem a B integrační konstanta. Význam ostatních symbolů je stejný jako v příkladu 13.4. Tento vztah představuje v souřadnicích $\ln w$; x^2 rovnici přímky. Z grafu na obr. 13.3 je patrné, že experimentální data rovnici (1) vyhovují.

x^2 (m^2)	$\ln w$
0,0100	–1,04982
0,0121	–0,91130
0,0144	–0,77003
0,0169	–0,61249



Obr. 13.3 *Sedimentační rovnováha v ultracentrifuze*

Rovnici přímky zjistíme metodou nejmenších čtverců:

$$\ln w = 62{,}8913 \cdot x^2 + 1{,}6755 \qquad (2)$$

Směrnice přímky shrnuje parametry systému:

$$62{,}8913 = \frac{M\cdot(1-\rho_o/\rho_i)\cdot(2\pi\, n_{ot})^2}{2\cdot\boldsymbol{R}T} \qquad (3)$$

Dosadíme v základních jednotkách SI soustavy: $n_{ot} = 16200/60 = 270\ \text{s}^{-1}$, $\rho_o = 1060\ \text{kg m}^{-3}$, $1/\rho_t = 0{,}693\ \text{cm}^3\ \text{g}^{-1} = 6{,}93.10^{-4}\ \text{m}^3\ \text{kg}^{-1}$, a vypočítáme molární hmotnost:

$$M = \frac{2\cdot 8{,}314\cdot 280{,}5\cdot 62{,}8913}{(1\ -\ 1060\cdot 6{,}93\cdot 10^{-4})\cdot(2\pi\cdot 270)^2} = \underline{0{,}384\,\text{kg mol}^{-1}} \qquad (4)$$

13.6 Osmotický tlak koloidních systémů

Při teplotě 285,4 K byl měřen osmotický tlak roztoků polyisobutylenu v xylenu v závislosti na koncentraci. V následující tabulce jsou uvedeny hodnoty *h* - výšky, do níž vystoupil měřený roztok o koncentraci *w* v osmometrické trubici. V daném případě se hustota roztoků prakticky neliší od hustoty čistého rozpouštědla, 0,856 g cm^{-3}.

a) Zjistěte, zda je možno vystihnout koncentrační závislost osmotického tlaku tohoto systému v celém uvedeném koncentračním rozsahu dvoukonstantovou rovnicí.

b) Stanovte molární hmotnost studované frakce polymeru.

w (mg cm^{-3})	*h* (mm)	*w* (mg cm^{-3})	*h* (mm)	*w* (mg cm^{-3})	*h* (mm)	*w* (mg cm^{-3})	*h* (mm)
1,9	5,2	5,7	13,6	8,9	18,4	16,1	19,8
2,7	7,2	6,9	15,6	10,6	19,8	17,3	19,3
4,5	11,2	7,6	16,7	12,1	21,1		

Ř e š e n í :

U velmi zředěných roztoků pro osmotický tlak platí van't Hoffova rovnice

$$\pi = c \cdot \boldsymbol{R}T = \frac{w}{M} \cdot \boldsymbol{R}T \qquad (1)$$

kde *c* je koncentrace (látkové množství rozpuštěné látky v jednotce objemu), *w* hmotnostní koncentrace (hmotnost v jednotce objemu, $w = c.M$) a *M* je střední molární hmotnost. Uvedený vztah platí exaktně pro nekonečně zředěné (ideální) roztoky. Pro koncentrovanější neideální roztoky se používá rozvoje

$$\frac{\pi}{w} = \frac{\boldsymbol{R}T}{M} + \mathrm{B} \cdot w + \mathrm{C} \cdot w^2 + \cdots \qquad (2)$$

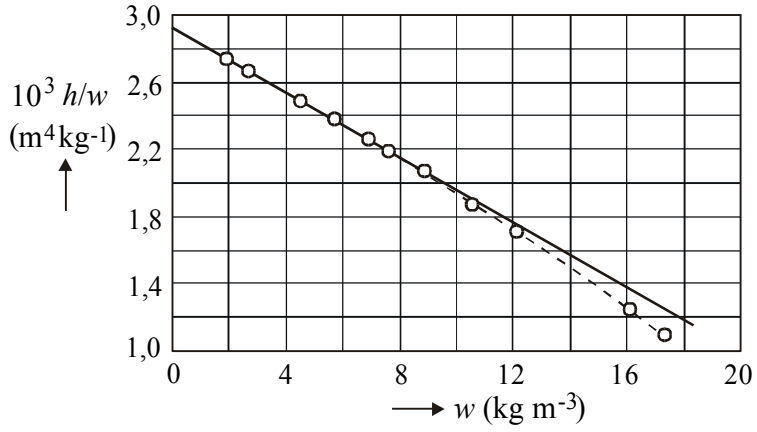
který v limitě $w \to 0$ přechází na vztah (1) (B, C ... jsou konstanty). Při osmotickém stanovení molárních hmotností vysokomolekulárních látek se experimentální hodnoty π/w vynášejí proti koncentraci *w*. Při nízkých koncentracích dostáváme přímku, jejíž úsek na svislé ose je roven výrazu $\boldsymbol{R}T/M$. Podobně jako u plynů, udává konstanta B, nazývaná druhý viriální koeficient, směr a velikost prvých odchylek od ideálního chování, které nastanou, přejdeme-li od extrémně zředěných roztoků do oblasti vyšších koncentrací.

Osmotický tlak vypočteme z naměřené výšky *h* ($\pi = h.\rho.g$) a rovnici (2) upravíme do tvaru

$$\frac{h}{w} = \frac{\boldsymbol{R}T}{\rho \cdot \mathbf{g} \cdot M} + \mathrm{B}' \cdot w + \mathrm{C}' \cdot w^2 + \cdots \qquad (3)$$

a) Experimentální data vyneseme do grafu h/w vs. w:

w (kg m^{-3})	$10^3\ h/w$ (m^4 kg^{-1})
1,9	2,7368
2,7	2,6667
4,5	2,4889
5,7	2,3860
6,9	2,2609
7,6	2,1974
8,9	2,0674
10,6	1,8679
12,1	1,7438
16,1	1,2298
17,3	1,1156



Obr. 12.4 *Extrapolace experimentálních dat*

Z grafu je vidět, že závislost je lineární do koncentrace přibližně 8 kg m^{-3}. V této koncentrační oblasti je možno použít pro vystižení koncentrační závislosti osmotického tlaku dvoukonstantové rovnice. Z experimentálních dat v tomto koncentračním oboru byly vypočteny konstanty přímkové závislosti

$$\frac{h}{w} = 2{,}917 \cdot 10^{-3} - 9{,}443 \cdot 10^{-5} \cdot w \ . \qquad (4)$$

b) Absolutní člen přímkové závislosti (4) představuje hodnotu h/w. extrapolovanou na nulovou koncentraci. Pro molární hmotnost pak dostaneme

$$\lim_{w\to 0} \frac{h}{w} = \frac{\boldsymbol{R}T}{\rho \cdot g \cdot M} = 2{,}917 \cdot 10^{-3} \ \Rightarrow \ M = \frac{8{,}314 \cdot 285{,}4}{856 \cdot 9{,}81 \cdot 2{,}917 \cdot 10^{-3}} = \underline{96{,}87 \ \text{kg mol}^{-1}} \qquad (5)$$

13.7 Membránové rovnováhy

Roztok v levé části nádoby, který v 1 dm^3 obsahuje 0,0008 mol vysokomolekulárního elektrolytu $P^{z+}(Cl^-)_z$ a 0,005 mol KCl, byl při teplotě 29ºC oddělen polopropustnou membránou od stejného objemu čisté vody (pravá část). Vysokomolekulární ionty neprocházejí membránou. Vypočítejte:

a) koncentraci KCl na obou stranách membrány po ustavení Donnanovy rovnováhy pro (i) z = 1, (ii) z = 30,

b) osmotický tlak, který bychom v těchto případech naměřili po ustavení rovnováhy.

Ř e š e n í :

a) Bilance: $c_1 = 5{\cdot}10^{-3}$ mol dm^{-3} KCl, $c_2 = 8{\cdot}10^{-4}$ mol dm^{-3} $P^{z+}(Cl^-)_z$

	na počátku		v rovnováze	
	Levá	**P**ravá	**L**evá	**P**ravá
P^{z+}	c_2	0	c_2	0
Cl^-	$z\,c_2+c_1$	0	$z\,c_2+c_1-x$	x
K^+	c_1	0	c_1-x	x

kde x je látkové množství příslušného iontu v jednotce objemu, které projde membránou. V rovnováze platí

$$(a_{K^+} \cdot a_{Cl^-})_L = (a_{K^+} \cdot a_{Cl^-})_P \qquad (1)$$

Při nízkých koncentracích předpokládáme ideální chování ($a_i \cong c_i$). Po dosazení z bilance dostaneme:

$$(c_1 - x) \cdot (z \cdot c_2 + c_1 - x) = x^2 \qquad (2)$$

$$c_1 \cdot (z \cdot c_2 + c_1) - x \cdot (z \cdot c_2 + c_1) - x \cdot (z \cdot c_2 + c_1) + x^2 = x^2 \qquad (3)$$

odkud

$$x = \frac{c_1 \cdot (z \cdot c_2 + c_1)}{z \cdot c_2 + 2\,c_1} \qquad (4)$$

Pro z = 1:

$$x = \frac{c_1 \cdot (c_2 + c_1)}{c_2 + 2\,c_1} = \frac{0{,}005 \cdot (0{,}0008 + 0{,}005)}{0{,}0008 + 2 \cdot 0{,}005} = 2{,}685 \cdot 10^{-3} \ \text{mol KCl} \qquad (5)$$

Pro z = 30:

$$x = \frac{c_1 \cdot (30 \cdot c_2 + c_1)}{30 \cdot c_2 + 2\,c_1} = \frac{0{,}005 \cdot (30 \cdot 0{,}0008 + 0{,}005)}{30 \cdot 0{,}0008 + 2 \cdot 0{,}005} = 4{,}265 \cdot 10^{-3} \ \text{mol KCl} \qquad (6)$$

Koncentrace nízkomolekulárního elektrolytu v levém oddělení je $(c_{KCl})_L = (c_{K+})_L = c_1 - x$, v pravém $(c_{KCl})_P = (c_{K+})_P = x$.

Pro $z = 1$ $(c_{KCl})_L = 5.10^{-3} - 2{,}685.10^{-3} = \underline{2{,}315.10^{-3}\ \text{mol KCl}}$

$(c_{KCl})_P = \underline{2{,}685.10^{-3}\ \text{mol KCl}}$

Pro $z = 30$ $(c_{KCl})_L = 5.10^{-3} - 4{,}265.10^{-3} = \underline{0{,}735.10^{-3}\ \text{mol KCl}}$

$(c_{KCl})_P = \underline{4{,}265.10^{-3}\ \text{mol KCl}}$

Čím vyšší je tedy náboj vysokomolekulárního iontu, tím nerovnoměrnější je rozdělení nízkomolekulárního elektrolytu (elektrolyt s vyšším nábojem vytěsňuje větší množství nízkomolekulárního elektrolytu):

(i) pro $z = 1$ je $(c_{KCl})_P/(c_{KCl})_L = \underline{1{,}16}$

(ii) pro $z = 30$ je $(c_{KCl})_P/(c_{KCl})_L = \underline{5{,}80}$

b) Osmotický tlak

Naměřený osmotický tlak je dán rozdílem koncentrací v levém a pravém oddělení:

$$\pi = \left[(c_2 + z \cdot c_2 + c_1 - x + c_1 - x) - (2x)\right] \cdot \boldsymbol{R}T = \left[(c_2 \cdot (z+1) + 2c_1 - 4x\right] \cdot \boldsymbol{R}T \qquad (8)$$

Pro osmotický tlak samotného polyelektrolytu bychom dostali

$$\pi_o = \left[(c_2 \cdot (z+1)\right] \cdot \boldsymbol{R}T \qquad (9)$$

Pro $z = 1$: $\pi = (2\ .\ 0{,}008 + 2\ .\ 0{,}005 - 4\ .\ 0{,}002685)\ .\ 8{,}314\ .\ 302{,}15 = \underline{2{,}16\ \text{kPa}}$

(pro koncentrace v mol dm^{-3} dostaneme osmotický tlak v kPa)

$\pi_o = 2\ .\ 0{,}008\ .\ 8{,}314\ .\ 302{,}15 = \underline{4{,}02\ \text{kPa}}$

Pro $z = 30$: $\pi = (31\ .\ 0{,}008 + 2\ .\ 0{,}005 - 4\ .\ 0{,}004265)\ .\ 8{,}314\ .\ 302{,}15 = \underline{44{,}56\ \text{kPa}}$

$\pi_o = 31\ .\ 0{,}008\ .\ 8{,}314\ .\ 302{,}15 = \underline{62{,}30\ \text{kPa}}$

Jestliže mají být osmometrická měření využita ke stanovení molární hmotnosti disperzního podílu, je třeba u roztoků polyelektrolytů za přítomnosti nízkomolekulárních elektrolytů korigovat naměřený osmotický tlak na rozdělení koncentrací, způsobené membránovými rovnováhami.

13.8 Membránová hydrolýza

Vodný roztok koloidního elektrolytu $P^{5+}(Cl^-)_5$ o koncentraci $c = 3.10^{-4}$ mol dm^{-3} byl oddělen membránou, která nepropouští vysokomolekulární ionty, od stejného objemu destilované vody. Vypočítejte pH v obou odděleních po ustavení rovnováhy při teplotě 15°C. $P(OH)_5$ je silná zásada - její chlorid není ve vodném roztoku hydrolyzován. Iontový součin vody má při teplotě 15 °C hodnotu $5{,}8.10^{-15}$.

Ř e š e n í : Ion P^{5+} nemůže projít membránou. Nízkomolekulární ionty Cl^- procházet mohou, avšak brání jim v tom elektrostatické síly mezi P^{5+} a Cl^-. Průchod iontů Cl^- je možný pouze tehdy, difundují-li současně nějaké kationty. Protože nedochází k hydrolýze, jsou k dispozici jen ionty H_3O^+, vznikající disociací vody. Do pravého prostoru tedy přejde x molů H_3O^+, v levém oddělení zůstává x molů hydroxylových iontů a hydroxoniové ionty v množství daném iontovým součinem vody, K_v/x. Rovnovážné koncentrace jednotlivých iontů jsou dány bilancí:

	na počátku		v rovnováze	
	Levý	**P**ravý	**L**evý	**P**ravý
P^{5+}	c	0	c	0
Cl^-	$5c$	0	$5c - x$	x
H_3O^+		0	K_v/x	x
OH^-		0	x	

Podmínka rovnováhy platí pro HCl (procházející nízkomolekulární elektrolyt):

$$(a_{H_3O^+} \cdot a_{Cl^-})_L = (a_{H_3O^+} \cdot a_{Cl^-})_P \tag{1}$$

Za předpokladu ideálního chování roztoku (aktivity jsou rovny koncentracím) dostaneme

$$(5 \cdot c - x) \cdot \frac{K_v}{x} = x^2 \tag{2}$$

$$(5 \cdot 3 \cdot 10^{-4} - x) \cdot 5{,}8 \cdot 10^{-15} = x^3 \tag{3}$$

V první aproximaci předpokládáme, že $x \ll 5c$:

$$x \cong \sqrt[3]{5 \cdot 3 \cdot 10^{-4} \cdot 5{,}8 \cdot 10^{-15}} = 2{,}0567 \cdot 10^{-6} \tag{4}$$

Druhá aproximace:

$$x = \sqrt[3]{(5 \cdot 3 \cdot 10^{-4} - 2{,}0567 \cdot 10^{-6}) \cdot 5{,}8 \cdot 10^{-15}} = 2{,}0558 \cdot 10^{-6} \tag{5}$$

Třetí aproximace:

$$x = \sqrt[3]{(5 \cdot 3 \cdot 10^{-4} - 2{,}0558 \cdot 10^{-6}) \cdot 5{,}8 \cdot 10^{-15}} = 2{,}0558 \cdot 10^{-6} \tag{6}$$

Výpočet pH v levém oddělení:

$$\mathrm{pH}_{levé} = -\log \frac{K_v}{x} = -\log \frac{5{,}8 \cdot 10^{-15}}{2{,}0558 \cdot 10^{-6}} = \underline{8{,}550} \tag{7}$$

V pravém oddělení:

$$\mathrm{pH}_{pravé} = -\log x = -\log 2{,}0558 \cdot 10^{-8} = \underline{5{,}687} \tag{8}$$

13.9 Viskozita disperzních systémů

Pro benzenový roztok polymethylmethakrylátu o molární hmotnosti M = 300 kg mol^{-1} byla při teplotě 25°C naměřena závislost relativní viskozity na koncentraci

w (g cm^{-3})	0,001	0,0025	0,005	0,010	0,018	0,025
η_{rel}	1,047	1,121	1,255	1,556	2,134	2,700

Pro polymer o dvojnásobné molární hmotnosti byla získána tato data:

w (g cm^{-3})	0,001	0,003	0,0045	0,009	0,017	0,023
η_{rel}	1,074	1,229	1,351	1,747	2,513	3,139

a) Stanovte konstanty Markovy-Houwinkovy rovnice.
b) Jaká je molární hmotnost frakce, pro níž byla stanovena hodnota limitního viskozitního čísla $[\eta]$ = 85 cm^3 g^{-1}?

Ř e š e n í

Ke stanovení molární hmotnosti lineárních polymerů z viskozitních dat se využívá Markovy-Houwinkovy rovnice

$$[\eta] = K \cdot (M_{rel})^a \tag{1}$$

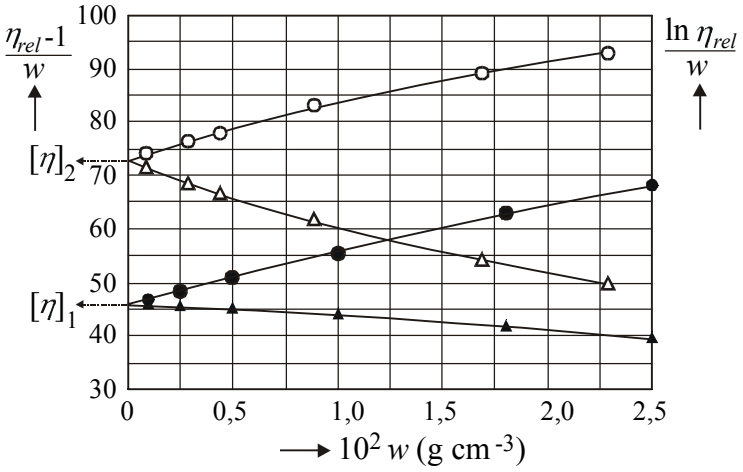
kde M_{rel} je relativní molekulová hmotnost polymeru (číselně je rovna molární hmotnosti s rozměrem g mol^{-1}) a $[\eta]$ je limitní viskozitní číslo, které představuje společnou limitu koncentračních závislostí redukované viskozity (tj. $(\eta_{rel} - 1)/w$) a inherentní viskozity (tj. $(\ln \eta_{rel})/w$). Veličiny K a a jsou konstanty charakteristické pro danou dvojici polymer-

rozpouštědlo, které se stanovují měřením viskozity roztoků frakce studovaného polymeru o známé molární hmotnosti.

Hodnoty limitního viskozitního čísla stanovíme ze zadaných experimentálních dat. Závislosti $(\eta_{rel}-1)/w$ na w a $(\ln \eta_{rel})/w$ na w pro obě frakce jsou uvedeny v následujících tabulkách a vyneseny v grafu:

M_1 = 300 kg mol^{-1}		
w (g cm^{-3})	$(\eta_{rel}-1)/w$ (cm^3 g^{-1})	$(\ln \eta_{rel})/w$ (cm^3 g^{-1})
0,001	47,0	45,93
0,0025	48,4	45,69
0,005	51,0	45,43
0,010	55,6	44,21
0,018	63,0	42,11
0,025	68,0	39,73
extrapolací	$[\eta]_1$ =46 cm^3 g^{-1}	

M_2 = 600 kg mol^{-1}		
w (g cm^{-3})	$(\eta_{rel}-1)/w$ (cm^3 g^{-1})	$(\ln \eta_{rel})/w$ (cm^3 g^{-1})
0,001	74,0	71,39
0,003	76,33	68,73
0,0045	78,0	66,85
0,009	83,0	61,99
0,017	89,0	54,20
0,023	93,0	49,73
extrapolací	$[\eta]_1$ = 72,7 cm^3 g^{-1}	



Obr. 13.5
Stanovení limitního viskozitního čísla

● $\frac{\eta_i}{w}$ vs. w frakce M_1

○ $\frac{\eta_i}{w}$ vs. w frakce M_2

▲ $\frac{\ln \eta_{rel}}{w}$ vs. w frakce M_1

Δ $\frac{\ln \eta_{rel}}{w}$ vs. w frakce M_2

a) Výpočet konstant Markovy-Houwinkovy rovnice:

$$\ln [\eta] = \ln K + a \cdot \ln M_{rel} \tag{10}$$

Pro $[\eta]_1$= 46 cm^3 g^{-1} a $[\eta]_2$= 72,7 cm^3 g^{-1} a $(M_{rel})_2/(M_{rel})_1$= 2:

$$a = \frac{\ln(72{,}7/46)}{\ln 2} = \underline{0{,}66} \tag{11}$$

$$\ln K = \ln 46 - 0{,}66 \cdot \ln 3.10^5 = -4{,}49497 \quad \Rightarrow \quad \underline{K = 0{,}0112 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}} \tag{12}$$

b) Pro $[\eta]$ = 85 cm^3 g^{-1}

$$M_{rel} = \left(\frac{[\eta]}{\mathrm{K}}\right)^{1/0{,}66} = \left(\frac{85}{0{,}0112}\right)^{1/0{,}66} = 757\ 000 \quad , \quad \underline{M = 757 \text{ kg mol}^{-1}} \tag{13}$$

Ú L O H Y

1. ● ● Disperzita – rozdělovací funkce; Př. 13.1

Jaký tvar má diferenciální rozdělovací funkce pro polydisperzní systém, jehož doplňková integrální rozdělovací funkce je

$$Q(r) = (1 + 2{,}5\cdot 10^6 \cdot r) \cdot \exp(-2{,}5\cdot 10^6 \cdot r),$$

kde poloměr částic r je vyjádřen v metrech. Vypočítejte poloměr částic, kterých je v systému nejvíce.

2. ● ● Disperzita – rozdělovací funkce; Př. 13.1

Statistické rozdělení velikosti částic polydisperzního systému je popsáno doplňkovou integrální rozdělovací funkcí

$$Q(r) = (1 + 4\cdot 10^5 \cdot r) \cdot \exp(-4\cdot 10^5 \cdot r),$$

kde r je poloměr částic (v metrech). Jaké procento částic má poloměr v mezích 6 až 8 μm?

3. ● ● Rychlost sedimentace v gravitačním poli; Př. 13.2

Difuzní koeficient neizometrických částic o hustotě 1,29 g cm^{-3} v disperzním prostředí o hustotě 1007 kg m^{-3} má při teplotě 315 K hodnotu 2,56.10^{-4} m^2 s^{-1}. Jakou rychlostí budou tyto částice sedimentovat v gravitačním poli? Hmotnost jednoho molu disperzního podílu je 58 kg mol^{-1}.

4. ● ● Sedimentační rovnováha v gravitačním poli; Př. 13.3

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

5. ● ● Rychlost sedimentace v odstředivém poli; Př. 13.4

Koloidní sol je při teplotě 295 K odstřeďován v ultracentrifuze s otáčkami n_{ot} = 45000 min^{-1}. Disperzní prostředí solu má hustotu 0,91 g cm^{-3}, viskozitu 1,002 mPa·s. Molární objem dispergovaných částic je 5,8 dm^3 mol^{-1}, jejich hustota 1,43 g cm^{-3} a pro difúzní koeficient byla za daných podmínek zjištěna hodnota 4,7.10^{-10} m^2 s^{-1}. (a) Jaká je rychlost sedimentace ve vzdálenosti 15 cm od osy otáčení? (b) Vypočítejte sedimentační koeficient.

6. ● ● Sedimentační rovnováha v odstředivém poli; Př. 13.5

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

$$\ln w = 54{,}6723 \cdot x^2 - 1{,}5872$$

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

7. ● Osmotický tlak koloidních systémů; Př. 13.6

Jak vysoko vystoupí při teplotě 23,5 ^{o}C v trubici osmometru roztok vysokomolekulární látky (M = 1,21 kg mol^{-1}) v indiferentním (theta) rozpouštědle? Hustota měřeného roztoku, který v 0,8 dm^3 obsahuje 0,23 g vysokomolekulární látky, je 1,018 g cm^{-3}.

8. ● Osmotický tlak koloidních systémů; Př. 13.6

Výsledky měření osmotického tlaku (v Pa) toluenových roztoků vysokomolekulární látky při konstantní teplotě 303,7 K byly vyjádřeny lineárním vztahem

$$\frac{\pi}{w} = 4{,}764 + 0{,}72 \cdot w$$

kde w je koncentrace (kg m^{-3}). Jaká je molární hmotnost vysokomolekulární látky? Co můžete z uvedené rovnice usoudit o afinitě polymeru k toluenu jako rozpouštědlu?

9. ● Membránové rovnováhy; Př. 13.7

Ze vodného roztoku vysokomolekulárního elektrolytu $P^{16+}(Br^{-})_{16}$ (v roztoku je zcela disociován), který obsahuje ještě NaBr v koncentraci 0,02 mol dm^{-3}, je třeba odstranit část tohoto nízkomolekulárního elektrolytu. Roztok byl oddělen semipermeabilní membránou, která nepropouští vysokomolekulární ionty P^{16+}, od stejného objemu čisté vody. Při jaké koncentraci vysokomolekulárního elektrolytu (c_P) se odstraní 75 % NaBr?

10. ● ● ● Membránová hydrolýza; Př. 13.8

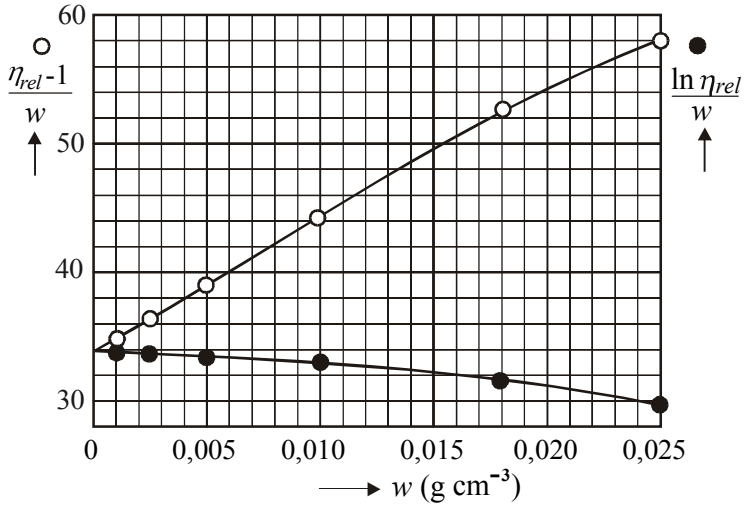
Při teplotě 20°C byl 1 dm^3 roztoku, připraveného rozpuštěním 0,312 mmol polyelektrolytu $P^{4+}(Cl^{-})_4$ ve 2,6 dm^3 destilované vody, oddělen membránou, která propouští pouze nízkomolekulární ionty, od 1 dm^3 čisté vody. Vypočítejte jaké bude složení roztoku v oddělení, které původně obsahovalo pouze vodu (oddělení A) a jaké bude pH ve druhém oddělení (B) po ustavení rovnováhy. Při 20°C má iontový součin vody hodnotu $K_v = 6{,}8 \cdot 10^{-15}$.

11. ● Viskozita roztoků polymerů; Př. 13.9

Pro systém polyisobutylen-diisobutylen byly zjištěny tyto hodnoty konstant pro Markovu-Houwinkovu rovnici:

$K = 0{,}011$ cm^3 g^{-1}
$a = 0{,}66$.

Pro jednu z frakcí studovaného polymeru byla měřena závislost viskozity jejích roztoků v diisobutylenu na koncentraci. Výsledky měření jsou uvedeny na obrázku ve formě grafů $(\eta_{rel}-1)/w$ (cm^3 g^{-1}) proti w a $(\ln \eta_{rel})/w$ (cm^3 g^{-1}) proti w (w je koncentrace v g cm^{-3}). Jaká je molární hmotnost této frakce?



12. ● ● Viskozita roztoků polymerů; Př. 13.9

Viskozita roztoku, který obsahuje 1,97 g polymeru ve 100 cm^3, je 3,47 mPa.s, viskozita roztoku o dvojnásobné koncentraci je 4,79 mPa·s. Viskozita čistého rozpouštědla má při stejné teplotě hodnotu 0,93 mPa·s. Koncentrační závislost viskozitního čísla, $(\eta_{rel}-1)/w$, při těchto koncentracích je možno pokládat za lineární. Vypočítejte limitní viskozitní číslo a molární hmotnost polymeru. Pro uvažovaný systém polymer-rozpouštědlo mají konstanty Markovy-Houwinkovy rovnice tyto hodnoty: $a = 0{,}6$; $K = 0{,}0726$ cm^3 g^{-1}.

V Ý S L E D K Y

1. $r_{max} = 0{,}4\ \mu m$ $\left(dF(r)/dr = 0\ ;\ F(r) = -dQ(r)/dr = 6{,}25 \cdot 10^{12}\ \exp(-2{,}5 \cdot 10^6 \cdot r)\right)$

2. 13,72 % $\left(Q(r = 6.10^{-6}) - Q(r = 8.10^{-6}) = 0{,}1372\right)$

3. $u_{sed} = 1{,}22\ .\ 10^{-5}\ m\ s^{-1}$ $\left(= \upsilon_i\, g\, (\rho_o - \rho_i)/f\ ;\ f = k_B\, T/D\right)$

7. $M = 67{,}1\ kg\ mol^{-1}$ $\left(\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{\upsilon_i \cdot \rho_i \cdot g}{k_B \cdot T} \cdot (1 - \frac{\rho_o}{\rho_i}) \cdot (y_2 - y_1)\ ;\ \frac{\upsilon_i \cdot \rho_i}{k_B} = \frac{M}{\boldsymbol{R}}\right)$

5. $u_{sed} = 1{,}925\ .\ 10^{-6}\ m\ s^{-1}$ $\left(= \frac{V_m \cdot D}{\boldsymbol{R} \cdot T} \cdot (\rho_i - \rho_o) \cdot \omega^2 \cdot x\right)$

   $s = 5{,}78\ .\ 10^{-13}\ s$ $\left(= \frac{u_{sed}}{\omega^2 \cdot x} = \frac{V_m \cdot D}{N_A \cdot k_B \cdot T} \cdot (\rho_i - \rho_o)\right)$

6. $M = 0{,}961\ kg\ mol^{-1}$ $\left(\ln w = \frac{\upsilon_i \cdot \rho_i \cdot N_A \cdot \omega^2}{2\boldsymbol{R}T} \cdot (1 - \frac{\rho_o}{\rho_i}) \cdot x^2 + \text{konst.}\ ;\ \upsilon_i \cdot \rho_i \cdot N_A = M\right)$

7. $h = 58{,}7\ mm$ $\left(\frac{\pi}{w} = \frac{\boldsymbol{R}T}{M} + B \cdot w \quad , B = 0\ ,\ \pi = h\ .\ \rho\ .\ g\right)$

   V theta rozpouštědle je vzájemné ovlivnění mezi jednotlivými články řetězců polymerních klubek stejné jako silové působení mezi článkem řetězce polymeru a rozpouštědlem (B = 0).

8. $M = 530\ kg\ mol^{-1}$ $\left(\boldsymbol{R}T/M = 4{,}764\right)$
   Konstanta B je mírou objemu, který jedno polymerní klubko znepřístupňuje pro druhé klubko. V dobrém rozpouštědle dává polymerní klubko přednost kontaktům s molekulami rozpouštědla, konstanta B je kladná. Zde B = 0,72 > 0, toluen je pro zkoumaný polymer dobré rozpouštědlo.

9. $c_P = 0{,}0025\ mol\ dm^{-3}$ $\left((16\ c_P + (c_{NaBr})_0 - x) \cdot (c_{NaBr})_0 - x) = x^2\ ;\ x = 0{,}75\ (c_{NaBr})_0\right)$

10. $(pH)_A = 5{,}83$ $\left(= -\log x\ ;\ x = 1{,}482 \cdot 10^{-6}\ mol\ dm^{-3}\ \text{– druhá aproximace}\right)$;
    $(pH)_B = 8{,}34$ $\left(= -\log (K_v/x)\right)$

11. $M = 194{,}093\ kg\ mol^{-1}$ $\left(\text{Extrapolací: } [\eta] = 34\ cm^3\ g^{-1} \Rightarrow M_{rel} = ([\eta]/K)^{1/a} = 194\ 093\right)$

12. $[\eta] = 171{,}934\ cm^3\ g^{-1}$; $M = 420{,}767\ kg\ mol^{-1}$

TABULKY

Tabulka I **Základní fyzikální konstanty**

Veličina	Symbol a hodnota
Rychlost světla ve vakuu	$c = 2{,}997\,924.10^{8}$ m s^{-1}
Náboj elektronu	$e = 1{,}602\,189.10^{-19}$ C
Planckova konstanta	$h = 6{,}626\,176.10^{-34}$ J·s
Avogadrova konstanta	$N_A = 6{,}022\,045.10^{23}$ mol–1
Klidová hmotnost elektronu	$m_e = 9{,}109\,534.10^{-31}$ kg
Klidová hmotnost neutronu	$m_n = 1{,}674\,954.10^{-27}$ kg
Klidová hmotnost protonu	$m_p = 1{,}676\,48.10^{-27}$ kg
Faradayova konstanta	$F = 96\,484{,}6$ C·mol^{-1}
Boltzmannova konstanta	$k_B = 1{,}380\,662.10^{-23}$ J·K^{-1}
Plynová konstanta	$\boldsymbol{R} = 8{,}314\,41$ J·K^{-1}·mol^{-1}
Permitivita vakua	$\epsilon_o = 8{,}854\,187.10^{-12}$ F·m^{-1}
Permeabilita vakua	$\mu_o = 1{,}256\,637.10^{-6}$ H·m^{-1}
Rydbergova konstanta pro vodík	$R_\infty = 1{,}097\,775.10^{7}$ m^{-2}
Stefanova–Boltzmannova konstanta	$\sigma = 5{,}670\,32.10^{-8}$ W·m^{-2}·K^{-4}
Gravitační konstanta	$\kappa = 6{,}672.10^{-11}$ N·m^2·kg^{-2}
Normální tíhové zrychlení	$g = 9{,}806\,65$ m·s^{-2}
Normální tlak	$p^o = 101{,}325$ kPa

Převzato z J.Phys.Chem.Ref.Data, Vol.28, No.6, 1999.

Tabulka II **Standardní atomové hmotnosti prvků**

(vztažené na izotop uhlíku 12C = 12)

Název	Symbol	Atomové číslo	Atomová hmotnost	Poznámky 3, 4, 5		
Aktinium*(227)	Ac	89	227,0278			
Americium*(243)	Am	95	243,0614			
Antimon	Sb	51	121,757(3)	g		
Argon	Ar	18	39,948(1)	g		r
Arsen	As	33	74,92159(2)			
Astat*(210)	At	85	209,9871			
Baryum	Ba	56	137,327(7)			
Berkelium*(247)	Bk	97	247,0703			
Beryllium	Be	4	9,012182(3)			
Bismut	Bi	83	208,98037(3)			
Bor	B	5	10,811(5)	g	m	r
Brom	Br	35	79,904(1)			
Cer	Ce	58	140,115(4)	g		
Cesium	Cs	55	132,90543(5)			
Cín	Sn	50	118,710(7)	g		
Curium*(247)	Cm	96	247,0703			
Draslík	K	19	39,0983(1)	g		
Dusík	N	7	14,00674(7)	g		r
Dysprosium	Dy	66	162,50(3)	g		
Einsteinium*(252)	Es	99	252,083			
Erbium	Er	68	167,26(3)	g		
Europium	Eu	63	151,965(9)	g		
Fermium*(257)	Fm	100	257,0951			
Fluor	F	9	18,9984032(9)			
Fosfor	P	15	30,973762(4)			
Francium	Fr	87				
Gadolinium	Gd	64	157,25(3)	g		
Gallium	Ga	31	69,723(1)			
Germanium	Ge	32	76,61(2)			
Hafnium	Hf	72	178,49(2)			
Helium	He	2	4,002602(2)	g		r
Hliník	Al	13	26,981539(5)			
Holmium	Ho	67	164,93032(3)			
Hořčík	Mg	12	24,3050(6)			
Chlor	Cl	17	35,4527(9)		m	
Chrom	Cr	24	51,9961(6)			
Indium	In	49	114,818(3)			
Iridium	Ir	77	192,22(3)			
Jod	I	53	126,90447(3)			
Kadmium	Cd	48	112,411(8)	g		
Kalifornium*(251)	Cf	98	251,0796			
Kobalt	Co	27	58,93320(1)			
Křemík	Si	14	28,0855(3)			r
Krypton	Kr	36	83,80(1)	g	m	
Kyslík	O	8	15,9994(3)	g		r

Tabulka II **Standardní atomové hmotnosti prvků - pokračování**

Název	Symbol	Atomové číslo	Atomová hmotnost	Poznámky 3, 4, 5		
Lanthan	La	57	138,9055(2)	g		
Lawrencium*(262)	Lr	103	262,11			
Lithium	Li	3	6,941(2)	g	m	r
Lutecium	Lu	71	174,967(1)	g		
Mangan	Mn	25	54,93805(1)			
Měď	Cu	29	63,546(3)			r
Mendelevium*(258)	Md	101	258,10			
Molybden	Mo	42	95,94(1)	g		
Neodym	Nd	60	144,24(3)	g		
Neon	Ne	10	20,1797(6)	g	m	
Neptunium*(237)	Np	93	237,0482			
Nikl	Ni	28	58,6934(2)			
Niob	Nb	41	92,90638(2)			
Nobelium*(259)	No	102	259,1009			
Olovo	Pb	82	207,2(1)	g		r
Osmium	Os	76	190,23(3)	g		
Palladium	Pd	46	106,42(1)	g		
Platina	Pt	78	195,08(3)			
Plutonium*(244)	Pu	94	244,0642			
Polonium*(209)	Po	84	208,9824			
Praseodym	Pr	59	140,90765(3)			
Promethium*(145)	Pm	61	144,9127			
Protaktinium*(231)	Pa	91	231,03588(2)			
Radium*(226)	Ra	88	226,0254			
Radon	Rn	86				
Rhenium	Re	75	186,207(1)			
Rhodium	Rh	45	102,90550(3)			
Rtuť	Hg	80	200,59(2)			
Rubidium	Rb	37	85,4678(3)	g		
Ruthenium	Ru	44	101,07(2)	g		
Ramarium	Sm	62	150,36(3)	g		
Selen	Se	34	78,96(3)			
Síra	S	16	32,066(6)	g		r
Skandium	Sc	21	44,955910(9)			
Sodík	Na	11	22,989768(6)			
Stříbro	Ag	47	107,8682(2)	g		
Stroncium	Sr	38	87,62(1)	g		r
Tantal	Ta	73	180,9479(1)			
Technecium*(98)	Tc	43	97,9072			
Tellur	Te	52	127,60(3)	g		
Terbium	Tb	65	158,92534(3)			
Thallium	Tl	81	204,3833(2)			
Thorium*(232)	Th	90	232,0381(1)	g		
Thulium	Tm	69	168,93421(3)			
Titan	Ti	22	47,88(3)			
Uhlík	C	6	12,011(1)	g		r

Tabulka II **Standardní atomové hmotnosti prvků - pokračování**

Název	Symbol	Atomové číslo	Atomová hmotnost	Poznámky 3, 4, 5
Unnilhexium*(263)	Unh	106	263,118	
Unnilpentium*(262)	Unp	105	262,114	
Unnilquadium*(261)	Unq	104	261,11	
Unnilseptium*(262)	Uns	107	262,12	
Uran*	U	92	238,0289(1)	g m
Vanad	V	23	50,9415(1)	
Vápník	Ca	20	40,078(4)	
Vodík	H	1	1,00794(7)	g m r
Wolfram	W	74	183,84(1)	
Xenon	Xe	54	131,29(2)	g m
Ytterbium	Yb	70	173,04(3)	g
Yttrium	Y	39	88,90585(2)	
Zinek	Zn	30	65,39(2)	
Zirkonium	Zr	40	91,224(2)	g
Zlato	Au	79	196,96654(3)	
Železo	Fe	26	55,847(3)	

Převzato z J. Phys. Chem. Ref. Data 22, No.6., 1993.

Poznámky:

1) Atomové hmotnosti mnoha prvků nejsou invariantní, neboť závisí na původu a zpracování (viz další body). Uvedené hmotnosti a v závorce specifikované nejistoty v určení posledního místa se vztahují k prvkům, tak jak se vyskytuj na Zemi.

2) Prvky označené hvězdičkou nemají stabilní nuklidy. V této tabulce uvádíme jako příklad jediný izotop s nejdelším poločasem rozpadu. V závorce u názvu je uvedeno hmotové číslo izotopu. (Informace o dalších izotopech najdete v původní práci.) U thoria, protaktinia a uranu, které mají charakteristické složení izotopů, jsou atomové hmotnosti tabelovány.

3) U prvků s poznámkou g (poslední sloupec) jsou známy geologické vzorky se složením izotopů, které je mimo rozsah obvyklý u normálních materiálů. Rozdíl mezi atomovou hmotností takového vzorku a hmotností uvedenou v tabulce může přesáhnout specifikovanou nejistotu v hodnotě poslední platné cifry.

4) U prvků s poznámkou m, která se týká komerčních materiálů, se může vyskytnout pozměněné složení izotopů vzhledem k tajenému nebo neuvedenému způsobu frakcionace izotopů. Atomové hmotnosti se pak mohou lišit od tabelovaných hodnot podstatně.

5) Poznámka r u prvků naznačuje, že rozmezí ve složen izotopů normálního materiálu zemského původu znemožňuje přesnější udání atomové hmotnosti. Tabelované hodnoty lze použít pro jakýkoliv normální materiál.

Tabulka III **Limitní molární vodivosti iontů při 25°C**

Kation	λ_K^∞ (S m^2 mol^{-1})	Anion	λ_A^∞ (S m^2 mol^{-1})
H^+	0,03497	OH^-	0,01976
Li^+	0,003868	F^-	0,00554
K^+	0,00735	Cl^-	0,00763
Na^+	0,00501	Br^-	0,00784
NH_4^+	0,00737	I^-	0,00769
Cs^+	0,00723	SCN^-	0,00660
Ag^+	0,00619	NO_2^-	0,00714
Tl^+	0,00749	NO_3^-	0,00714
Mg^{2+}	0,01061	ClO_3^-	0,00646
Ca^{2+}	0,01190	BrO_3^-	0,00558
Sr^{2+}	0,01190	IO_3^-	0,00410
Ba^{2+}	0,01274	ClO_4^-	0,00673
Cu^{2+}	0,01132	IO_4^-	0,00545
Zn^{2+}	0,01080	HCO_3^-	0,00445
Co^{2+}	0,01100	$HCOO^-$	0,00546
Ni^{2+}	0,01080	CH_3COO^-	0,00409
Mn^{2+}	0,01070	CH_2ClCOO^-	0,00398
Hg^{2+}	0,01270	$C_2H_5COO^-$	0,00358
Hg_2^{2+}	0,01372	$C_6H_5COO^-$	0,00323
Pb^{2+}	0,01390	S^{2-}	0,01070
Fe^{2+}	0,01070	CO_3^{2-}	0,01386
Fe^{3+}	0,02040	SO_3^{2-}	0,01440
Cr^{3+}	0,02010	SO_4^{2-}	0,01596
Al^{3+}	0,01890	MnO_3^{2-}	0,01226
La^{3+}	0,02091	WO_4^{2-}	0,01388
Ce^{3+}	0,02088	CrO_3^{2-}	0,01700
Pr^{3+}	0,02085	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	0,03027
$Co(NH_3)_6^{3+}$	0,03069	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	0,04436

Tabulka IV **Teplotní závislost potenciálu kalomelové elektrody**

Koncentrace KCl	E (V)
0,1 mol dm^{-3}	$0{,}3338 - 0{,}7\cdot10^{-4}\,(t-25)$
1,0 mol dm^{-3}	$0{,}2800 - 2{,}4\cdot10^{-4}\,(t-25)$
nasycený	$0{,}2438 - 6{,}5\cdot10^{-4}\,(t-25)$

Tabulka V **Standardní redukční elektrodové potenciály při 25 °C**
Elektrody prvého druhu

Elektroda	Elektrodová reakce	E^o (V)
kationtové elektrody		
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+ 0,799
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Al$	– 1,662
Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Au$	+ 1,498
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Ba$	– 2,906
Be^{2+}/Be	$Be^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Be$	– 1,847
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Ca$	– 2,866
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cd$	– 0,401
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Co$	– 0,277
Cr^{2+}/Cr	$Cr^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cr$	– 0,913
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Cr$	– 0,744
Cu^+/Cu	$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+ 0,521
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu$	+ 0,337
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Fe$	– 0,441
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Fe$	– 0,036
$H^+/''H_2$	$H^+ + e^- \rightarrow ½\ H_2$	0,000
Hg^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Hg$	+ 0,854
K^+/K	$K^+ + e^- \rightarrow K$	– 2,925
La^{3+}/La	$La^+ + 3\ e^- \rightarrow La$	– 2,522
Li^+/Li	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	– 3,045
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Mg$	– 2,363
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Mn$	– 1,180
Na^+/Na	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	– 2,714
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Ni$	– 0,250
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Pb$	– 0,126
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Sn$	– 0,140
Sr^{2+}/Sr	$Sr^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Sr$	– 2,888
Th^{4+}/Th	$Th^{4+} + 4\ e^- \rightarrow Th$	– 1,899
Tl^+/Tl	$Tl^+ + e^- \rightarrow Tl$	– 0,336
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Zn$	– 0,763
Hg_2^{2+}/Hg	$½\ Hg_2^{2+} + e^- \rightarrow Hg$	+ 0,799
aniontové elektrody		
O_2/OH^-	$½\ O_2 + H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ OH^-$	+ 0,401
$I_2(s)/I^-$	$½\ I_2 + e^- \rightarrow I^-$	+ 0,536
Br_2/Br^-	$½\ Br_2 + e^- \rightarrow Br^-$	+ 1,065
Cl_2/Cl^-	$½\ Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^-$	+ 1,360
F_2/F^-	$½\ F_2 + e^- \rightarrow F^-$	+ 2,870
S/S^{2-}	$S + 2\ e^- \rightarrow S^{2-}$	– 0,447
Se/Se^{2-}	$Se + 2\ e^- \rightarrow Se^{2-}$	– 0,920

Tabulka VI **Standardní redukční elektrodové potenciály při 25 °C. Elektrody druhého druhu**

Elektroda	Elektrodová reakce	E^o/V	Elektroda	Elektrodová reakce	E^o/V
$Ag_2CrO_4/Ag/CrO_4^{2-}$	$Ag_2CrO_4 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Ag + CrO_4^{2-}$	+ 0,464	$FeCO_3/Fe/CO_3^{2-}$	$FeCO_3 + 2\ e^- \rightarrow Fe + CO_3^{2-}$	– 0,756
$Ag_2O/Ag/OH^-$	$Ag_2O + H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ Ag + 2\ OH^-$	+ 0,345	$FeS/Fe/S^{2-}$	$FeS + 2\ e^- \rightarrow Fe + S^{2-}$	– 0,950
$Ag_2SO_4/Ag/SO_4^{2-}$	$Ag_2SO_4 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Ag + SO_4^{2-}$	+ 0,650	$Hg_2Br_2/Hg/Br^-$	$½\ Hg_2Br_2 + e^- \rightarrow Hg + Br^-$	+ 0,140
$Ag_2S/Ag/S^{2-}$	$Ag_2S + 2\ e^- \rightarrow 2\ Ag + S^{2-}$	– 0,660	$Hg_2Cl_2/Hg/Cl^-$	$½\ Hg_2Cl_2 + e^- \rightarrow Hg + Cl^-$	+ 0,268
$AgBr/Ag/Br^-$	$AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	+ 0,071	$Hg_2I_2/Hg/I^-$	$½\ Hg_2I_2 + e^- \rightarrow Hg + I^-$	– 0,040
$AgCl/Ag/Cl^-$	$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+ 0,222	$Hg_2SO_4/Hg/SO_4^{2-}$	$Hg_2SO_4 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Hg + SO_4^{2-}$	+ 0,615
$AgCN/Ag/CN^-$	$AgCN + e^- \rightarrow Ag + CN^-$	– 0,017	$HgO/Hg/OH^-$	$HgO + H_2O + 2\ e^- \rightarrow Hg + 2\ OH^-$	+ 0,098
$AgIO_3/Ag/IO_3^-$	$AgIO_3 + e^- \rightarrow Ag + IO_3^-$	+ 0,354	$HgS/Hg/S^{2-}$	$HgS + 2\ e^- \rightarrow Hg + S^{2-}$	– 0,690
$AgI/Ag/I^-$	$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	– 0,152	$Mg(OH)_2/Mg/OH^-$	$Mg(OH)_2 + 2\ e^- \rightarrow Mg + 2\ OH^-$	– 2,690
$AgSCN/Ag/SCN^-$	$AgSCN + e^- \rightarrow Ag + SCN^-$	+ 0,095	$Mn(OH)_2/Mn/OH^-$	$Mn(OH)_2 + 2\ e^- \rightarrow Mn + 2\ OH^-$	– 1,550
$Al(OH)_2/Al/OH^-$	$Al(OH)_3 + 3\ e^- \rightarrow Al + 3\ OH^-$	– 2,300	$MnCO_3/Mn/CO_3^{2-}$	$MnCO_3 + 2\ e^- \rightarrow Mn + CO_3^{2-}$	– 1,500
$Ba(OH)_2/Ba/OH^-$	$Ba(OH)_2 + 2\ e^- \rightarrow Ba + 2\ OH^-$	– 2,810	$Ni(OH)_2/Ni/OH^-$	$Ni(OH)_2 + 2\ e^- \rightarrow Ni + 2\ OH^-$	– 0,720
$Bi_2O_3/Bi/H^+$	$Bi_2O_3 + 6\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Bi + 3\ H_2O$	+ 0,371	$PbBr_2/Pb/Br^-$	$PbBr_2 + 2\ e^- \rightarrow Pb + 2\ Br^-$	– 0,284
$Bi_2O_3/Bi/OH^-$	$Bi_2O_3 + 3\ H_2O + 3\ e^- \rightarrow 2\ Bi + 6OH^-$	– 0,460	$PbCl_2/Pb/Cl^-$	$PbCl_2 + 2\ e^- \rightarrow Pb + 2\ Cl^-$	– 0,268
$Ca(OH)_2/Ca/OH^-$	$Ca(OH)_2 + 2\ e^- \rightarrow Ca + 2\ OH^-$	– 3,020	$PbCO_3/Pb/CO_3^{2-}$	$PbCO_3 + 2\ e^- \rightarrow Pb + CO_3^{2-}$	– 0,506
$Cd(OH)_2/Cd/OH^-$	$Cd(OH)_2 + 2\ e^- \rightarrow Cd + 2\ OH^-$	– 0,809	$PbI_2/Pb/I^-$	$PbI_2 + 2\ e^- \rightarrow Pb + 2\ I^-$	– 0,365
$CdCO_3/Cd/CO_3^{2-}$	$CdCO_3 + 2\ e^- \rightarrow Cd + CO_3^{2-}$	– 0,740	$PbO/Pb/OH^-$	$PbO + H_2O + 2\ e^- \rightarrow Pb + 2\ OH^-$	– 0,578
$CdS/Cd/S^{2-}$	$CdS + 2\ e^- \rightarrow Cd + S^{2-}$	– 1,175	$PbSO_4/Pb/SO_4^{2-}$	$PbSO_4 + 2\ e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	– 0,359
$Co(OH)_2/Co/OH^-$	$Co(OH)_2 + 2\ e^- \rightarrow Co + 2\ OH^-$	– 0,730	$PbS/Pb/S^{2-}$	$PbS + 2\ e^- \rightarrow Pb + S^{2-}$	– 0,930
$Cr(OH)_3/Cr/OH^-$	$Cr(OH)_3 + 3\ e^- \rightarrow Cr + 3\ OH^-$	– 1,480	$Sb_2O_3/Sb/H^+$	$Sb_2O_3 + 6\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Sb + 3H_2O$	+ 0,152
$Cu_2O/Cu/OH^-$	$Cu_2O + H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cu + 2\ OH^-$	– 0,358	$SiO_2/Si/H^+$	$SiO_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow Si + 2\ H_2O$	– 0,857
$Cu_2S/Cu/S^{2-}$	$Cu_2S + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cu + S^{2-}$	– 0,890	$TlCl/Tl/Cl^-$	$TlCl + e^- \rightarrow Tl + Cl^-$	– 0,557
$CuCl/Cu/Cl^-$	$CuCl + e^- \rightarrow Cu + Cl^-$	+ 0,137	$TlI/Tl/I^-$	$TlI + e^- \rightarrow Tl + I^-$	– 0,753
$CuI/Cu/I^-$	$CuI + e^- \rightarrow Cu + I^-$	– 0,185	$TlOH/Tl/OH^-$	$TlOH + e^- \rightarrow Tl + OH^-$	– 0,345
$Fe(OH)_2/Fe/OH^-$	$Fe(OH)_2 + 2\ e^- \rightarrow Fe + 2\ OH^-$	– 0,877	$Zn(OH)_2/Zn/OH^-$	$Zn(OH)_2 + 2\ e^- \rightarrow Zn + 2\ OH^-$	– 1,245
$FeCO_3/Fe/CO_3^{2-}$	$FeCO_3 + 2\ e^- \rightarrow Fe + CO_3^{2-}$	– 0,756	$ZnCO_3/Zn/CO_3^{2-}$	$ZnCO_3 + 2\ e^- \rightarrow Zn + CO_3^{2-}$	– 1,060
$FeS/Fe/S^{2-}$	$FeS + 2\ e^- \rightarrow Fe + S^{2-}$	– 0,950	$ZnS/Zn/S^{2-}$	$ZnS + 2\ e^- \rightarrow Zn + S^{2-}$	– 1,405

Tabulka VII **Standardní redukční elektrodové potenciály při 25 °C**
Oxidačně redukční elektrody

Elektroda	Elektrodová reakce	E^o / V
Au^{3+}/Au^{+}	$Au^{3+} + 2\ e^- \rightarrow Au^{+}$	+1,41
Ce^{4+}/Ce^{3+}	$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+1,61
$ClO_4^-/ClO_3^-,OH^-$	$ClO_4^- + H_2O + 2\ e^- \rightarrow ClO_3^- + 2\ OH^-$	+0,36
$ClO_3^-/ClO_2^-,OH^-$	$ClO_3^- + H_2O + 2\ e^- \rightarrow ClO_2^- + 2\ OH^-$	+0,33
$ClO_3^-/ClO^-,OH^-$	$ClO_3^- + H_2O + 2\ e^- \rightarrow ClO^- + 2\ OH^-$	+0,66
$ClO^-/Cl^-,OH^-$	$ClO^- + H_2O + 2\ e^- \rightarrow Cl^- + 2\ OH^-$	+0,89
Co^{3+}/Co^{2+}	$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	+1,81
Cr^{3+}/Cr^{2+}	$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	–0,408
Cu^{2+}/Cu^{+}	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^{+}$	+0,167
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,771
$H^+,C_6H_4O_2/C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_4O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow C_6H_4(OH)_2$ (chinon) (hydrochinon)	+0,699
$H^+,ClO_4^-/ClO_3^-$	$ClO_4^- + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1,19
$H^+,ClO_3^-/HClO_2$	$ClO_3^- + 3\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow HClO_2 + H_2O$	+1,21
$H^+,CO_2/HCOOH$	$CO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow HCOOH$	–0,199
$H^+,Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$	+1,330
$H^+,H_2SO_3/S_2O_3^{2-}$	$2\ H_2SO_3 + 2\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + 3\ H_2O$	+0,400
$H^+,H_3PO_4/H_3PO_3$	$H_3PO_4 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_3PO_3 + H_2O$	–0,276
$H^+,HClO_2/HClO$	$HClO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow HClO + H_2O$	+1,64
$H^+,HClO/Cl_2$	$HClO + H^+ + e^- \rightarrow ½\ Cl_2 + H_2O$	+1,63
$H^+,HNO_2^-/NO$	$HNO_2^- + H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$	+1,00
$H^+,IO_3^-/I_2$	$IO_3^- + 6\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow ½\ I_2 + 3\ H_2O$	+1,195
$H^+,MnO_2/Mn^{2+}$	$MnO_2 + 4\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2\ H_2O$	+1,23
$H^+,MnO_4^-/Mn^{2+}$	$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$	+1,51
$H^+,NO_3^-/HNO_2$	$NO_3^- + 3\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$	+0,94
$H^+,NO_3^-/NO$	$NO_3^- + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O$	+0,96
H^+,O_2	$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$	+1,229
$H^+,O_2/H_2O_2$	$O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2O_2$	+0,682
$H^+,PbO_2,SO_4^{2-}/PbSO_4$	$PbO_2 + 4\ H^+ + SO_4^{2-} + 2\ e^- \rightarrow PbSO_4 + 2\ H_2O$	+1,695
$H^+,PbO_2/Pb^{2+}$	$PbO_2 + 4\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2\ H_2O$	+1,455
H_2,OH^-	$2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow H_2 + 2\ OH^-$	–0,828
Hg^{2+}/Hg^{+}	$Hg^{2+} + e^- \rightarrow Hg^{+}$	+0,920
Mn^{3+}/Mn^{2+}	$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	+1,51
$MnO_4^-/MnO_2,OH^-$	$MnO_4^- + 2\ H_2O + 3\ e^- \rightarrow MnO_2 + 4\ OH^-$	+0,588
$NO_3^-/NO_2^-,OH^-$	$NO_3^- + H_2O + 2\ e^- \rightarrow NO_2^- + 2\ OH^-$	+0,01
$PtCl_6^{2-}/PtCl_4^{2-},Cl^-$	$PtCl_6^{2-} + 2\ e^- \rightarrow PtCl_4^{2-} + 2\ Cl^-$	+0,68
Sn^{4+}/Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2\ e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0,15
Ti^{3+}/Ti^{2+}	$Ti^{3+} + e^- \rightarrow Ti^{2+}$	+0,370
Ti^{4+}/Ti^{3+}	$Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$	– 0,04
Tl^{3+}/Ti^{+}	$Tl^{3+} + 2\ e^- \rightarrow Tl^{+}$	+1,25
V^{3+}/V^{2+}	$V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$	–0,255
$[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-} + 2\ e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36

Tabulka VIII **Kritické veličiny látek**

Látka	Vzorec	T_c K	p_c MPa	V_{mc} $m^3\ mol^{-1}$
Argon	Ar	150,8	4,87	75
Oxid uhelnatý	CO	132,91	3,499	93
Fosgen	$COCl_2$	455	5,674	190
Oxid uhličitý	CO_2	304,17	7,386	94,3
Chlor	Cl_2	416,95	7,991	122,9
Těžká voda	D_2O	643,89	21,671	56,27
Fluor	F_2	144,3	5,218	66,2
Chlorovodík	HCl	324,6	8,308	81
Kyanovodík	HCN	456,8	5,39	139
Fluorovodík	HF	461	6,485	69
Vodík	H_2	33,2	1,297	65
Voda	H_2O	647,14	22,064	55,95
Sulfan	H_2S	373,2	8,94	98
Amoniak	NH_3	405,6	11,35	72
Oxid dusnatý	NO	180	6,48	58
Oxid dusičitý	NO_2	431	10,1	83,5
Dusík	N_2	126,2	3,39	89
Kyslík	O_2	154,581	5,043	73,37
Ozon	O_3	261,0	5,573	88,9
Oxid siřičitý	SO_2	430,8	7,884	122
Oxid sírový	SO_3	491	8,21	127
Tetrachlormethan	CCl_4	556,4	4,560	276,0
Formaldehyd	CH_2O	408,0	6,6	
Mravenčí kyselina	CH_2O_2	580,0	7,39	120,0
Chlormethan	CH_3Cl	416,25	6,679	139,0
Nitromethan	CH_3NO_2	588,0	6,313	173,0
Methan	CH_4	190,564	4,599	98,6
Methanol	CH_4O	512,5	8,084	118
Methylamin	CH_5N	430,0	7,458	140,0
Acetylen	C_2H_2	308,33	6,139	113
Keten	C_2H_2O	380,0	6,5	145,0
Acetonitril	C_2H_3N	547,9	4,83	173,0
Ethylen	C_2H_4	282,34	5,039	130
Ethanal	C_2H_4O	461,0	5,6	154,0
Oxiran	C_2H_4O	469,0	7,19	140,0
Octová kyselina	$C_2H_4O_2$	594,4	5,786	171,0
Ethan	C_2H_6	305,32	4,872	145,5
Ethanol	C_2H_6O	514	6,137	167
Dimethylether	C_2H_6O	400,1	5,370	178,0
1,2-Ethandiol	$C_2H_6O_2$	645,0	7,701	186,0
Propadien	C_3H_4	393	5,47	162,0
Propin	C_3H_4	402,38	5,628	164
Propylen	C_3H_6	364,85	4,601	181

Tabulka VIII Kritické veličiny látek - pokračování

Látka	Vzorec	T_c K	p_c MPa	V_{mc} $m^3\ mol^{-1}$
Aceton	C_3H_6O	508,1	4,701	209,0
Propan	C_3H_8	369,83	4,248	200
1-Propanol	C_3H_8O	536,71	5,170	218,5
2-Propanol	C_3H_8O	508,3	4,762	220,0
1,3-Butadien	C_4H_6	425	4,33	221
Acetanhydrid	$C_4H_6O_3$	569,0	4,681	290,0
1-Buten	C_4H_8	419,57	4,023	240
Cis-2-buten	C_4H_8	435,58	4,197	234
Trans-2-buten	C_4H_8	428,63	3,985	238
2-Methyl-2-propen	C_4H_8	417,8	4,002	239
Octan ethylnatý	$C_4H_8O_2$	523,2	3,83	286,0
Butan	C_4H_{10}	425,12	3,796	255
2-Methylpropan	C_4H_{10}	408,15	3,648	259
Diethylether	$C_4H_{10}O$	466,7	3,637	280,0
1-Butanol	$C_4H_{10}O$	562,9	4,413	274,0
Cyklopentan	C_5H_{10}	511,6	4,509	260,0
1-Penten	C_5H_{10}	464,78	3,527	295
Pentan	C_5H_{12}	469,7	3,37	311
2-Methylbutan	C_5H_{12}	460,43	3,381	306
2,2-Dimethylpropan	C_5H12	433,78	3,199	303
1-Pentanol	$C_5H_{12}O$	586,0	3,850	326,0
Benzen	C_6H_6	562,16	4,898	259
Fenol	C_6H_6O	694,2	6,130	229,0
Anilin	C_6H_7N	699,0	5,309	270,0
Cyklohexen	C_6H_{10}	560,4	4,347	292,0
Cyklohexanon	$C_6H_{10}O$	629,0	3,850	312,0
Cyclohexan	C_6H_{12}	553,5	4,07	308
Cyklohexanol	$C_6H_{12}O$	625,0	3,75	327,0
Hexan	C_6H_{14}	507,6	3,025	368
Toluen	C_7H_8	591,79	4,104	316
Heptan	C_7H_{16}	540,2	2,74	428
Styren	C_8H_8	636,2	4,053	347,2
Ethylbenzen	C_8H_{10}	619,09	3,609	374,0
o-Xylen	C_8H_{10}	630,2	3,729	369,0
p-Xylen	C_8H_{10}	616,2	3,516	379,0
m-Xylen	C_8H_{10}	617,05	3,535	376
Oktan	C_8H_{18}	568,7	2,49	492
Propylbenzen	C_9H_{12}	638,3	3,202	440,0
Isopropylbenzen	C_9H_{12}	631,0	3,212	428,0
Nonan	C_9H_{20}	594,6	2,29	555
Naftalen	$C_{10}H_8$	748,4	4,053	410,0
Dekan	$C_{10}H_{22}$	617,7	2,11	624

Tabulka IX **Konstanty Antoineovy rovnice**
$\log p^{\varnothing} = A - B/(C + t)$ [kPa]

Látka	Vzorec	*A*	*B*	*C*
Brom	Br_2	6,886373	1559,32	261,270
Oxid uhličitý	CO_2	8,758183	1286,47	268,654
Fosgen	$COCl_2$	5,962703	950,48	231,924
Chlor	Cl_2	6,132153	886,33	248,560
Kyanovodík	HCN	7,268653	1318,33	232,334
Voda	H_2O	7,19621	1730,63	233,426
Peroxid vodíku	H_2O_2	5,81700	1264,74	171,561
Kyselina sírová	H_2SO_4	7,641563	3073,77	214,699
Jod	I_2	7,954273	2995,21	220,099
Amoniak	NH_3	11,094593	3596,83	426,382
Oxid dusnatý	NO	5,487703	266,74	227,619
Oxid dusičitý	NO_2	8,040653	1798,22	276,80
Síra	S	4,902133	1466,99	62,060
Oxid siřičitý	SO_2	7,593493	1512,40	280,699
Sulfurylchlorid	SO_2Cl_2	7,221793	1856,21	286,602
Tetrachlormethan	CCl_4	5,99114	1202,90	225,14
Sirouhlík	CS_2	5,992293	1135,84	238,372
Formaldehyd	CH_2O	6,5475	1062,40	253,23
Mravenčí kyselina	CH_2O_2	6,50280	1563,28	247,06
Chlormethan	CH_3Cl	6,11935	902,45	243,60
Nitromethan	CH_3NO_2	6,40194	1444,38	227,364
Methan	CH_4	5,82051	405,42	267,777
Methanol	CH_4O	7,25164	1608,39	242,080
Methylamin	CH_5N	6,6218	1079,15	240,23
Acetylen	C_2H_2	8,11522	1162,05	274,005
Keten	C_2H_2O	5,80297	711,14	236,76
Acetonitril	C_2H_3N	6,34522	1388,446	238,294
Ethylen	C_2H_4	5,87246	585,00	255,00
Ethanal	C_2H_4O	6,14100	1034,50	230,00
Oxiran	C_2H_4O	6,38590	1115,10	244,135
Octová kyselina	$C_2H_4O_2$	6,68206	1642,54	233,386
Ethan	C_2H_6	5,95942	663,70	256,470
Ethanol	C_2H_6O	7,23347	1591,28	226,095
Dimethylether	C_2H_6O	6,44136	1025,56	256,05
1,2-Ethandiol	$C_2H_6O_2$	6,98465	1928,08	189,70
Propadien	C_3H_4	4,8386	458,06	196,07
Propin	C_3H_4	5,90975	803,73	229,08
Propen	C_3H_6	5,94450	785,00	247,00
Aceton	C_3H_6O	6,2047	1166,99	230,00
Propan	C_3H_8	5,92888	803,81	246,99

Tabulka IX **Konstanty Antoineovy rovnice - pokračování**

$$\log p^{\varnothing} = A - B/(C + t) \text{ [kPa]}$$

Látka	Vzorec	*A*	*B*	*C*
1-Propanol	C_3H_8O	6,86874	1437,906	198,529
2-Propanol	C_3H_8O	6,86087	1357,514	197,364
1,3-Butadien	C_4H_6	5,97489	930,54	238,844
Acetanhydrid	$C_4H_6O_3$	6,24655	1427,77	198,037
1-Buten	C_4H_8	5,96780	926,10	240,00
Cis-2-buten	C_4H_8	5,99416	960,10	237,00
Trans-2-buten	C_4H_8	5,99442	960,80	240,00
2-Methyl-1-propen	C_4H_8	5,96624	923,20	240,00
Octan ethylnatý	$C_4H_8O_2$	6,22723	1245,239	217,911
Butan	C_4H_{10}	5,93386	935,86	238,73
2-Methylpropan	C_4H_{10}	6,03538	946,35	246,68
Diethylether	$C_4H_{10}O$	6,05115	1062,409	228,183
1-Butanol	$C_4H_{10}O$	6,54172	1336,026	176,802
Cyklopentan	C_5H_{10}	6,0080	1122,210	231,139
1-Penten	C_5H_{10}	5,96999	1043,962	233,383
Pentan	C_5H_{12}	5,98799	1070,140	232,665
2-Methylbutan	C_5H_{12}	5,95805	1040,73	235,445
2,2-Dimethylpropan	C_5H_{12}	5,76532	900,54	230,039
1-Pentanol	$C_5H_{12}O$	6,30990	1290,23	161,731
Benzen	C_6H_6	6,01907	1204,682	220,078
Fenol	C_6H_6O	6,25947	1516,072	174,569
Anilin	C_6H_7N	6,40627	1702,817	202,995
Cyklohexen	C_6H_{10}	5,99732	1221,899	223,172
Cyklohexanon	$C^6H_{10}O$	6,10330	1495,511	209,552
Cyklohexan	C_6H_{12}	5,96620	1201,531	222,647
Cyklohexanol	$C_6H_{12}O$	6,1634	1381,50	156,60
Hexan	C_6H_{14}	6,00431	1172,040	224,403
Toluen	C_7H_8	6,08627	1349,122	219,996
Heptan	C_7H_{16}	6,02633	1268,583	217,096
Styren	C_8H_8	6,08201	1445,58	209,43
Ethylbenzen	C_8H_{10}	6,06991	1416,922	212,434
o-Xylen	C_8H_{10}	6,13132	1480,155	214,346
p-Xylen	C_8H_{10}	6,14779	1475,767	217,909
m-Xylen	C_8H_{10}	6,14083	1467,244	215,708
Oktan	C_8H_{18}	6,05632	1358,80	209,855
Propylbenzen	C_9H_{12}	6,07438	1490,610	207,121
Isopropylbenzen	C_9H_{12}	6,05949	1459,975	207,738
Nonan	C_9H_{20}	6,05930	1429,46	201,820
Naftalen	$C_{10}H_8$	6,19487	1782,509	207,52
Dekan	$C_{10}H_{22}$	6,09206	1510,415	195,504

Tabulka X **Hodnoty příspěvků k molárnímu objemu při normální teplotě varu**

Příspěvek	$[V_m] \cdot 10^6$ $m^3\ mol^{-1}$	Příspěvek	$[V_m] \cdot 10^6$ $m^3\ mol^{-1}$
C	14,8	O=	7,4
H	3,7	O– (methylester)	9,1
Cl	22,2	O– (vyšší estery)	11,0
Br	27,8	O– (kyseliny)	12,0
I	37,0	–O– (methylether)	9,9
N	15,6	–O– (vyšší ethery)	11,0
N (primární aminy)	10,5	S	25,6
N (sekundární aminy)	12,0	šestičlenný kruh	15,0

Tabulka XI **Hodnoty příspěvků k molární refrakci při teplotě 20°C**

Příspěvek	$[R_m] \cdot 10^6$ $m^3\ mol^{-1}$	Příspěvek	$[R_m] \cdot 10^6$ $m^3\ mol^{-1}$
CH_2	4,647	NH (alifatické aminy)	3,610
C	2,591	N (alifatické aminy)	2,744
H	1,028	NO	5,200
F	0,81	NO_2	6,713
Cl	5,844	CN	5,459
Br	8,741	S (sulfidy)	7,921
I	13,954	S–S	16,054
O (ethery	1,764	S–H (thioly)	8,757
OH (alkoholy)	2,546	SO_2 (sulfony)	1,659
CO (ketony	4,601	dvojná vazba	1,575
CHO (aldehydy)	5,808	trojná vazba	1,977
COO (estery)	7,226	pětičlenný kruh	–0,19
COOH	7,226	alicyklický šestičlenný kruh	–0,15
NH_2 (alifatické aminy)	4,438	skupina C_6H_5	25,359

Tabulka XII **Atomové a strukturní příspěvky k parachoru**

(Bickermann J.J.: *Surface Chemistry*, Academic Press 1958, přepočteno na jednotky SI soustavy)

Příspěvek	$[P].10^7$ $N^{1/4}\ m^{11/4}\ mol^{-1}$	Příspěvek	$[P].10^7$ $N^{1/4}\ m^{11/4}\ mol^{-1}$
Vodík	30,4	Uhlík	8,5
Kyslík	35,56	Křemík	44,45
Fluor	45,7	dvojná vazba	41,26
Chlor	96,56	trojná vazba	82,87
Brom	120,9	tříčlenný kruh	29,7
Jod	161,8	čtyřčlenný kruh	20,63
Síra	85,7	pětičlenný kruh	15,12
Fosfor	67,0	šestičlenný kruh	10,80
Dusík	22,2	dva atomy kyslíku	
Arsen	89,1	v esteru nebo kyselině	106,7

Chyby a chybičky ve Sbírce příkladů z FCH II (18.4.2005)

Další prosím hlaste na E-mail bartovsl@vscht.cz,
zastydím se a opravím.
VŠEM, KTEŘÍ PŘISPÍVAJÍ DO TÉTO RUBRIKY, DĚKUJI. L.

Umístění chyby	Chybně	Správně
	8. Elektrochemie	
Str. 19 zadání Př. 8.15	v němž jsou elektrody při napětí 5 V vzdáleny 12 cm?	v němž jsou elektrody při napětí 5 V vzdáleny 6 cm?
Str. 20 Číslování řešeného příkladu	**8.5 Stanovení součinu rozpustnosti z vodivostních měření**	**8.6 Stanovení součinu rozpustnosti z vodivostních měření**
Str. 20 poslední řádek	$\lambda^{\infty}(Ag_2CO_3) = \cdots = 0{,}002624$	$\lambda^{\infty}(Ag_2CO_3) = \cdots = 0{,}02624$
Str. 21, rov. (4)	$\kappa_{Ag_2CO_3} = \cdots = 0{,}0002624$	$\kappa_{Ag_2CO_3} = \cdots = 0{,}002624$
Str. 21, rov. (5)	$c_{Ag_2CO_3} = \frac{0{,}002624}{1000 \cdot 0{,}002624} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}	$c_{Ag_2CO_3} = \frac{0{,}002624}{1000 \cdot 0{,}02624} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}
Str. 21, rov. (8)	$I = \frac{1}{2}(2 \cdot 10^{-4} \cdot 1^2 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot 2^2) = 3 \cdot 10^{-4}$	$I = \frac{1}{2}(2 \cdot 10^{-4} \cdot 1^2 + 1 \cdot 10^{-4} \cdot 2^2) = 3 \cdot 10^{-4}$
Str. 31 rov.(3)	$= t_A \cdot \boldsymbol{R}T \cdot \ln \frac{(a_{H^+})_1}{(a_{H^+})_2} + \frac{t_A}{2} \cdot \boldsymbol{R}T \cdot \ln \frac{(a_{H^+})_1^2 \cdot (a_{SO_4^{2-}})_1}{(a_{H^+})_2^2 \cdot (a_{SO_4^{2-}})_2}$	$= \frac{t_A}{2} \cdot \boldsymbol{R}T \cdot \ln \frac{(a_{H^+})_1^2 \cdot (a_{SO_4^{2-}})_1}{(a_{H^+})_2^2 \cdot (a_{SO_4^{2-}})_2}$
Str. 34 rov.(3)	$\ldots + 2 \cdot 1{,}346 \cdot 10^{-8} \cdot 298^2) =$ $= 150129$ J	$\ldots\ldots + 1{,}346 \cdot 10^{-8} \cdot 298^2) =$ $= -150129$ J mol^{-1}
Str. 34 číslování rovnic	(6) , (7) , (8) , (9)	(5) , (6) , (7) , (8)
Str. 34	$\Delta S^o = \ldots = 11{,}694$ J K^{-1}	$\Delta S^o = \ldots = 11{,}694$ J K^{-1} mol^{-1}
Str. 34	$\Delta H^o = \ldots = -146645$ J K^{-1}	$\Delta H^o = \ldots = -146644$ J mol^{-1}
Str. 34	$Q = \ldots = 3484{,}8$ J	$Q = \ldots = 3484{,}8$ J mol^{-1}
Str. 39, Úloha 38.	$\ominus$ Pb(s) | $PbSO_4$ | H_2SO_4	$\ominus$ Pb(s) | $PbSO_4$ (s)| H_2SO_4
Str. 40, Úloha 43	$\ominus$ Ag(s) | AgCl (*nas.roztok*) |	$\ominus$ Ag(s) | AgCl(s) | AgCl (*nas.roztok*)
Str. 40, záhlaví úloh 46-48	Elektrolýza směsi solí dvou kovů; Př. 8.15	Elektrolýza směsi solí dvou kovů; Př. 8.16
Str. 41, záhlaví úloh 49-50	Koncentrační články s převodem, difúzní potenciál; Př. 8.16	Koncentrační články s převodem, difúzní potenciál; Př. 8.15
Str. 41, Úloha 53	$\ominus$ Ag(s) | AgI (*nas.roztok*) |	$\ominus$ Ag(s) | AgI(s) | AgI (*nas.roztok*)
Str.43, Výsledek 21.	$K = 6{,}4 \cdot 10^{-5}$ ($\alpha = 0{,}08603$; $\gamma_{\pm} = 0{,}98903$)	$K = 7{,}56 \cdot 10^{-5}$ ($\alpha = 0{,}08602$; $\gamma_{\pm} = 0{,}96609$)
Str.43, Výsledek 24.	; $c_0 = \frac{n_{NH_3}}{V} = \frac{\boldsymbol{R}T}{p} = 8{,}149 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}	; $c_0 = \frac{n_{NH_3}}{V_{H_2O}} = \frac{1}{V_{H_2O}} \cdot \frac{p \cdot V_{NH_3}}{\boldsymbol{R}T} = 8{,}149 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}
Str. 46 Výsledek 50.	$t_K = 0{,}8206$ $t_A = 0{,}1794$ $\left(E = -t_K \cdot \frac{\boldsymbol{R}T}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2^2}{(a_{\pm})_1^2}\right)$	$t_K = 0{,}8206$ $t_A = 0{,}1794$ $\left(E = t_K \cdot \frac{\boldsymbol{R}T}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2^2}{(a_{\pm})_1^2}\right)$
Str. 46 Výsledek 54.	$\Delta H^o = -115{,}42$ kJ mol^{-1}	$\Delta H^o = -115{,}25$ kJ mol^{-1}
	9. Kinetika	
Str. 50, pod rov. (5)	$\tau = \frac{1}{39{,}1}\left(\frac{1}{0{,}004 - 0{,}9} - \frac{1}{0{,}004}\right) = \underline{57{,}54 \text{ min}}$	$\tau = \frac{1}{39{,}1}\left(\frac{1}{0{,}004 - 0{,}9 \cdot 0{,}004} - \frac{1}{0{,}004}\right) = \underline{57{,}54 \text{ min}}$
Str. 51, rov. (11)	$p_A = p_{A0} - \frac{4}{3}(p - p_{A0} - p_{I0}) = \frac{1}{3}(7p_{A0} - 4p - 4p_{I0})$	$p_A = p_{A0} - \frac{4}{3}(p - p_{A0} - p_{I0}) = \frac{1}{3}(7p_{A0} - 4p + 4p_{I0})$
Str. 71, Úloha 31	(b) zjistěte, zda jde o reakci prvního nebo druhého řádu,	(b) zjistěte, zda jde o reakci prvního, druhého nebo třetího řádu,

Str. 72	Úloha 32 Pro hydrolýzu ..	Úloha 33 Pro hydrolýzu ..
Str. 72	Úloha 32 Bylo zjištěno, že rozklad ..	Úloha 34 Bylo zjištěno, že rozklad ..
Str. 71, Úloha 34.	AB(g) = ½ A (g) + ½ B (g)	AB(g) = ½ A_2 (g) + ½ B_2 (g)
Str. 74, Úloha 50.	a) Doplňte chybějící poločasy reakce se zdůvodněním.	a) Doplňte chybějící poločasy reakce se zdůvodněním (předpokládejte, že změna tlaku složky, která je v přebytku, je v průběhu reakce zanedbatelná).
Str. 78, Výsledek 3b.	s rozměrem $kPa^{-1}\ min^{-1}$	s rozměrem $kPa\ min^{-1}$
Str. 78, Výsledek 7.	a) $r_0 = ... = 0{,}0567\ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$ b)...(..., $c_S = 2{,}99\ mol\ dm^{-3}$)	a) $r_0 = ... = 0{,}0431\ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$ b) ...(..., $c_S = 0{,}299\ mol\ dm^{-3}$)
Str. 78, Výsledek 5.	a) = $\left(\frac{dc_R}{d\tau}\right)_0$ .., b) $\left(\frac{dc_R}{d\tau}\right)_0$ = ..	a) $\left(-\frac{dc_R}{d\tau}\right)_0$ = .., b) $\left(-\frac{dc_R}{d\tau}\right)_0$ = ..
Str. 7í, Výsledek 11.	b) .. ($k_c = 7{,}926.10^{-2}\ min^{-1}$)	b) .. ($k_c = 7{,}926.10^{-3}\ min^{-1}$)
Str. 80, Obr. 9.9.	● 1. řád ∆ 2.řád ○ 3. řád	○ 1. řád ● 2.řád ∆ 3. řád
Str. 81, Výsledek 49.	$T_1 = 573$ K	$T_1 = 640{,}77$ K
Str. 81, Výsledek 52.	($k_1 = 0{,}0435\ min^{-1}$, $k_2 = 0{,}0145\ min^{-1}$)	($k_1 = 0{,}0145 min^{-1}$, $k_2 = 0{,}0435\ min^{-1}$)
Str. 82, Výsledek 57.	($x = 0{,}2$)	($\alpha = 0{,}2$)
10. Fázové rovnováhy		
Str. 112, Záhlaví Úloh 19 a 20.	saturaní metoda	saturační metoda
Str. 113, Úloha 21.	sušemo prádlo	sušeno prádlo
Str. 124, Výsledek 6.	$p_2 = 3{,}24$ MPa	$p_2 = 3{,}244$ MPa
Str. 125, Výsledek 20.	$m_A = 850{,}7$ g, $m_{vzd} = 740{,}42$ g, čistý $m_{vzd} = 1165{,}8$ g, zvýšení o 36,5 %	$m_A = 852,07$ g, $m_{vzd} = 739{,}53$ g, čistý $m_{vzd} = 1164{,}4$ g, zvýšení o 36,68 %
Str. 125, Výsledek 31.	$p_1^{Ø} = 131{,}88$ kPa, $p_2^{Ø} = 52{,}37$ kPa, $t = 88{,}9$°C, $p_1 = 0{,}7913$	$p_1^{Ø} = 131{,}78$ kPa, $p_2^{Ø} = 52{,}32$ kPa, $t = 88{,}87$°C, $p_1 = 0{,}7907$
Str. 126, Výsledek 35.	$p_{poc.} = 50{,}676$ kPa	$p_{poc.} = 50{,}576$ kPa
Str. 127, Výsledek 54.	[0°C : $n_2 = 0{,}0749$ mol, $x_2 = 0{,}001348$, $K_{H2}(T_1) = 73{,}48$ MPa, 25°C : $n_2 = 0{,}0324$ mol, , $x_2 = 0{,}0006016$, $K_{H2}(T_2) = 166{,}2$ MPa, $\Delta H_{rozp} = -22105$ J] 50°C: [$K_{H2} = 331{,}3$ MPa, $x_2 = 0{,}00302$, $n_2 = 167{,}6$ mol], $m_2 = 7{,}38$ kg	[0°C : $n_2 = 0{,}07486$ mol, $x_2 = 0{,}001347$, $K_{H2}(T_1) = 73{,}25$ MPa, 25°C : $n_2 = 0{,}03348$, , $x_2 = 0{,}0006029$, $K_{H2}(T_2) = 165{,}9$ MPa, $\Delta H_{rozp} = -21769{,}5$ J] 50°C: [$K_{H2} = 327{,}2$ MPa, $x_2 = 0{,}003056$, $n_2 = 169{,}6$ mol], $m_2 = 7{,}466$ kg
Str. 128, Výsledek 58.	$n = 0{,}4243$	$n = 0{,}4242$
Str. 128, Výsledek 62.	a) $n^{(\ell 1)} = 6{,}687$ mol, $n^{(\ell 2)} = 1{,}238$ mol, b) $n^{(\ell 1)} = 3{,}917$ mol, $n^{(g)} = 4{,}008$ mol,	a) $n^{(\ell 1)} = 6{,}697$ mol, $n^{(\ell 2)} = 1{,}229$ mol, b) $n^{(\ell 1)} = 3{,}886$ mol, $n^{(g)} = 4{,}039$ mol,
Str. 128, Výsledek 64.	$m_2 = 565{,}3$ g	$m_2 = 564{,}9$ g
Str. 128, Výsledek 69.	II.bod $w_3 = 0{,}76$	II.bod $w_3 = 0{,}7506$
Str. 129, Výsledek 75.	$m = 3 \cdot 795{,}2$ g = 2385,6 g	$m = 3 \cdot 795{,}3$ g = 2385,9 g
Str. 130, Výsledek 91.	$\Delta T = 3{,}22$ K , $\Delta t = -3{,}22$°C	$\Delta T = 3{,}33$ K , $\Delta t = -3{,}33$°C
Str. 130, Výsledek 96.	$T = 375$ K: $x_A = 0{,}6783$, $n^s = 0{,}1576$ mol, $n^\ell = 0{,}8424$ mol, $Q = -2563{,}3$ J], doba 2,965 min	$T = 375$ K: $x_A = 0{,}67$, $n^s = 0{,}1788 \cdot n$ mol, $n^\ell = 0{,}8424 \cdot n$ mol, (n – celkové látkové množství) $Q = -4395{,}8 \cdot n$ J], doba 5,085 min
11. Struktura a vlastnosti molekul		
Str. 133, Rov. (11.9)	$P_m = \frac{\varepsilon_r^2 - 1}{\varepsilon_r^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{\varepsilon_r^2 - 1}{\varepsilon_r^2 + 2} \cdot V_m$	$P_m = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \cdot V_m$
Str. 143, Úloha 3.	bodu varu (118,75°C).	bodu varu (80,73°C).

Str. 143, Úloha 6.	Doplnit:	index lomu n_D = 1,4262, hustota 0,7786 g/cm^3

Str. 145, Úloha 22.	Vypočítejte vlnovou délku, kmitočet a vlnočet základního přechodu ve spektru iontu Li^{2+}.	Vypočítejte vlnovou délku, kmitočet a vlnočet hrany Limanovy série ve spektru iontu Li^{2+}.
Str. 145, Úloha 25.	a 3802,25 cm^{-1}.	a 3808,25 cm^{-1}.
Str. 145, Úloha 26.	Vlnová délka ..... 0,8659 nm.	Vlnová délka ..... 0,08659 nm.
Str. 146, Výsledek 1.	Brommethan 1,4357 g cm^{-3}, anilin 0,7438 g cm^{-3},…, chlorbenzen 0,8692 g cm^{-3}.	Brommethan 1,7680 g cm^{-3}, (původní výsledek je pro bromethan) anilin 0,8451 g cm^{-3},…, chlorbenzen 0,9830 g cm^{-3}.
Str. 146, Výsledek 3.	γ(20°C) = 23,83 mN m^{-1}, $\gamma(T_{nbv})$ = 12,78 mN m^{-1}	$\gamma(T_{nbv})$ = 10,33 mN m^{-1}
Str. 147, Výsledek 20.	n_1 … $\nu\cdot10^{15}$ Hz $\Delta E\cdot10^{18}$ J 2……. 3 … 3,0751 2,376	n_1 … $\nu\cdot10^{-15}$ Hz $\Delta E\cdot10^{18}$ J 2……. 3 … 2,9228 1,9367
Str. 148, Výsledek 31.	ν = 38,211 Hz	ν = 3,8213·10^{10} Hz
Str. 148, Výsledek 33.	λ = 6,3278 μm	λ = 6,329 μm
Str. 148, Výsledek 35.	2294,2 N m^{-1}	753,18 kJ mol^{-1}
Str. 148, Výsledek 36.	753,18 kJ mol^{-1}	45,218 cm^{-1}
Str. 148, Výsledek 37.	45,217 cm^{-1}	$\tilde{\nu}_o$ = 4138 cm^{-1}, $\tilde{\nu}_o x_e$ = 90 cm^{-1}, κ = 965,8 N m^{-1}, ΔH_{dis} = 544,5 kJ mol^{-1}
Str. 148, Výsledek 38.	Úloha 38 není	

12. Fázová rozhraní		
Str. 149, 1.ř. pod obr.12.1	Je-li $\theta < 90^{\circ}$, kapalina povrch tuhé látky smáčí, vytvoří se konkávní meniskus.	Je-li $\theta < 90^{\circ}$, kapalina povrch tuhé látky smáčí, vytvoří se konvexní meniskus.
Str. 150, Řešení:	a) Pro tlak páry nad konkávně zakřiveným rozhraním	a) Pro tlak páry nad konvexně zakřiveným rozhraním
Str. 156, Příklad 12.8.	$\ln a = \ln k + (1/n) \ln a$	$\ln a = \ln k + (1/n) \ln p$
Str. 157	$A_{spec} = \sigma \cdot N = \sigma \cdot \frac{a_m}{N_A \cdot M_{C_2H_4}} = 0{,}19 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{0{,}220}{6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot 28} = \underline{899\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}}$	$A_{spec} = \sigma \cdot N = \sigma \cdot \frac{a_m \cdot N_A}{M_{C_2H_4}} = 0{,}19 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{0{,}220 \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}}{28} = \underline{899\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}}$
Str. 162, Výsledek 4.	p = 826,2 kPa	p = 826,2 Pa
13. Disperzní soustavy		
Str. 163 b)	*Integrální rozdělovací funkce*	*Doplňková integrální rozdělovací funkce*
Str. 175, Výsledek 1.	... = 6,25·10^{12} exp(–2,5·10^6·r)	...= 6,25·10^{12} ·r ·exp(–2,5·10^6·r)
Tabulky		
Str. 177 – Tab. I	rozměr Rydbergovy konstanty m^{-2}	m^{-1}
Str. 182 – Tab. V	$La^+ + e^- \rightarrow La$	$La^+ + 3\ e^- \rightarrow La$
Str. 182 – Tab. V	½ Hg^+/Hg | ½ $Hg_2^{2+} + e^- \rightarrow Hg$ E^o = 0,799 V	Hg_2^{2+}/Hg | ½ $Hg_2^{2+} + e^- \rightarrow Hg$ E^o = 0,798 V
Str. 182 – Tab. V	E^o (Hg^{2+}/Hg) = 0,854 V	E^o (Hg^{2+}/Hg) = 0,851 V
Str. 184 – Tab. VII	E^o (Hg^{2+}/Hg^+) = 0,920 V	E^o (Hg^{2+}/Hg^+) = 0,905 V
Str. 183 – Tab. VI 4.sloupec, 9.ř.zdola	$PbSO_4/Pb/ SO^-$	$PbSO_4/Pb/ SO_4^{2-}$
Str. 189 – Tab. X	šestičlenný kruh 15,0	benzenové jádro C_6H_5 –15,0