

Pokročilá fyzikální chemie - seminář (C4040), středa 1. listopadu 2017, 15 hodin
Test č. 1

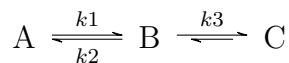
1. Uvažujme o směsi plynů o stejném složení jako má atmosferický vzduch při 25 °C a předpokládejme, že se chová podle modelu ideálního plynu. Můžeme o něm říci, že (umísťujte křížky k nepravdivým tvrzením, fajfky k pravdivým):

Vzduch obsahuje různé plyny: N_2, O_2, Ar, \dots , takže musíme uvažovat ideální chování směsy různých plynů.

- (a) Jednotlivé molekuly a atomy spolu neinteragují.
Interagovat musí, když uvažujeme jako interakci srážku.
- (b) Jednotlivé molekuly a atomy spolu interagují jen když se srazí.
Ano, pro ideální plyn se uvažuje, že částice se pružně srážejí a jinak spolu neinteragují.
- (c) Jednotlivé molekuly a atomy spolu interagují od vzdálenosti odmocniny z průměru deseti atomových poloměrů uvažovaných částic.
Navržená vzdálenost je větší než srážková. Poučení: složitost vztahu nezaručuje správnost řešení.
- (d) Atomy nezabírají v plynu žádný objem.
Ano, pro ideální plyn se uvažuje stlačitelnost do nulového objemu.
- (e) Všechny přítomné částice plynů se pohybují se stejnou rychlostí.
Nikoli, z nejméně dvou důvodů:
- Stejně molekuly při stejné teplotě mají rozložení rychlostí (některé se pohybují rychle a jiné pomalu, rozložení se jmenuje Maxwellovo-Boltzmannovo).
 - Uvažujeme směs plynů, kde jednotlivé částice mají různé hmotnosti. A podle této hmotnosti mají při jedné teplotě různá rozložení.
- (f) Všechny přítomné částice plynů mají stejnou kinetickou energii.
Nikoli, při jedné teplotě mají částice v plynu rozložení kinetických energií, rozložení se jmenuje Maxwellovo-Boltzmannovo
- (g) Všechny přítomné částice plynů mají stejnou průměrnou kinetickou energii.
Průměr kinetických energií (průměrováno přes čas nebo přes množství částic) pro různě těžké částice musí být pro jednu teplotu konstantní.
[po bodu]
2. Nakreslete odhad závislost rozložení rychlostí na rychlosti pro molekulu N_2 za pokojové teploty a znázorněte na ní nejpravděpodobnější ($c^* = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$) a střední kvadratickou rychlost ($c_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$). Hodnocena bude správná šikmost rozložení a správné relativní umístění diskutovaných rychlostí. [2 b.]

Částice v plynné fázi může mít nulovou rychlost nebo se může pohybovat. Neb některé molekuly mohou letět rychle, ale žádná nemůže mít rychlost zápornou je Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení nesymetrické a to sice šikmé směrem doprava (má těžkou pravou stranu). Nejpravděpodobnější rychlost musí být znázorněna jako vrchol rozdělení, střední kvadratická rychlost je pak větší.

3. Uvažujme následující reakční schéma, které znázorňuje jen elementární reakce. Předpokládejte, že koncentrace látky **B** bude v čase malá a neproměnná.



Jak se vyvíjí koncentrace **A** a **C** v čase?

Bodové hodnocení (a návod k postupu):

- (a) Závislost c_A , c_B a c_C na čase (v diferenciálním tvaru). [po dvou bodech]

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A + k_2 c_B$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B - k_3 c_B$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_3 c_B$$

- (b) Jak se nazývá přiblížení, které ze zadaných informací můžete použít? [1 b.]
Přiblížení ustáleného stavu.
- (c) Aplikujte toto přiblížení a použijte jej pro vyjádření koncentrace c_B . [2 b.]

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B - k_3 c_B = 0$$

$$c_B = \frac{k_1 c_A}{k_2 + k_3}$$

- (d) Vyjádřete c_A jako funkci času (a nikoli c_B ani c_C). [5 b.]
Vztah pro c_B (c2) se dosadí do (a1) a po úpravě dostáváme:

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} c_A.$$

Separací proměnných a integrací dostneme kinetiku prvního řádu

$$c_A(t) = c_A(0) e^{-k_{\text{obs}} t}.$$

- (e) Čemu je rovna pozorované rychlostní konstanta? [1 b.]

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}$$

- (f) Vyjádřete c_C jen jako funkci času, $c_A(0)$ a $c_C(0)$. [5 b.]
Vztah pro c_B (c2) se dosadí do (a3). Získáváme závislost

$$\frac{dc_C}{dt} = k_{\text{obs}}c_A.$$

c_A je však funkcí času, kterou už jsme vyřešili jako $c_A(t) = c_A(0)e^{-k_{\text{obs}}t}$. Stačí tedy dosadit a integrovat. Řešením je:

$$c_C(t) = c_C(0) + c_A(0)(1 - e^{-k_{\text{obs}}t})$$

4. Při $T = 100$ K mohou existovat dvě amorfnní formy vody: Nízkohustotní amorfnní led $\rho^{\text{LDA}} = 0.94 \text{ g cm}^{-3}$ a vysokohustotní amorfnní led $\rho^{\text{HDA}} = 1.17 \text{ g cm}^{-3}$. Jak se změní chemický potenciál obou ledů při zvýšení tlaku z 0.100 GPa na 0.300 GPa? [10 b.]
 $\Delta\mu = V_m\Delta p$, $\Delta\mu^{\text{LDA}} = 3.84 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta\mu^{\text{HDA}} = 3.08 \text{ kJ mol}^{-1}$.
5. Znaménkem větší, menší nebo rovná se srovnaj chemické potenciály rozpouštědla pro čisté rozpouštědlo a roztok tohoto rozpouštědla se solí. Návodná otázka: Jaké jsou molární zlomky pro rozpouštědlo v jednotlivých případech. [3 b.]
Neb molární zlomek rozpouštědla v roztoku je menší než 1, je chemický potenciál čistého rozpouštědla vyšší než rozpouštědla v roztoku. Pozor, otázka byla položena na chemický potenciál rozpouštědla v roztoku, který je jiný než chemický potenciál roztoku jako celku.
6. Kryoskopická konstanta cyklohexanu (bod tání 6.59°C) je 20.8 K kg/mol . Vypočítejte z této hodnoty molární entalpii tání cyklohexanu. $M_{\text{cyklohexan}} = 84.160 \text{ g mol}^{-1}$.
(Nápověda $K = \frac{RT^2}{\Delta_{\text{fus}}H}$.) [6 b.]
 $\Delta_{\text{fus}}H = 2.63 \text{ kJ mol}^{-1}$. Otázka byla položena na molární entalpii - ze napovězeného vzorce výjde entalpii tání na kg.
7. V zařízení na měření osmotického tlaku je při 298 K v rovnováze přes polopropustnou membránu voda a vodný roztok hemoglobinu o koncentraci 20 g na litr. V trubičce nad nádržkou výška roztoku hemoglobinu převyšuje o 77.8 mm výšku nad hladinou čisté vody. Jaký je osmotický tlak roztoku hemoglobinu? Jaká je molární hmotnost hemoglobinu? (Nápověda $\pi = c_B RT$.) [10 b.]
 $M = 64.95 \text{ kg mol}^{-1}$.