

**Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Zavod za fizikalnu kemiju**

**ZBIRKA ZADATAKA  
IZ FIZIKALNE KEMIJE**

**(interna zbirka odabranih poglavlja iz Fizikalne kemije za  
studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije)**

**Priredio: prof dr. sc. Krešimir Košutić**

**Zagreb, 2020.**



## SVOJSTVA PLINOVA

**Tlak se definira kao sila podijeljena s površinom na koju djeluje ta sila:**

$$p = \frac{F}{A}$$

**SI jedinica za tlak:**  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$

**Tablica 1: Jedinice tlaka:**

Ime	simbol	Vrijednost
pascal	1 Pa	$1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
bar	1 bar	$10^5 \text{ Pa}$
atmosfera	1 atm	101 325 Pa
torr	1 Torr	$(101325/760) \text{ Pa} = 133,32 \dots \text{ Pa}$
milimetar žive	1 mmHg	133,322... Pa
pound per square inch	1 psi	6,894 757... Pa

**STANDARDNI TLAK :  $p^\ominus = 1 \text{ bar}$  !**

**Plinski zakoni:**

**BOYLE-ov zakon:** pri  $T = \text{konst}$   $pV = \text{konst.}$

Boyleov zakon je granični zakon, tj, u potpunosti je valjan tek kada  $p \rightarrow 0$ !

**CHARLES-ov (GAY-LUSSAC-ov) zakon:**

$V = \text{konst.} \cdot (t + 273,15^\circ\text{C})$  pri  $p = \text{konst}$   $t / ^\circ\text{C}$ -temperatura u celzijusima

$$\frac{V}{T} = \text{konst.} \text{ pri } p = \text{konst} \quad \frac{p}{T} = \text{konst.} \text{ pri } V = \text{konst.}$$

$$\frac{pV}{T} = \text{konst.} \quad \text{Jednadžba stanja idealnog plina}$$

**Opći oblik jednadžbe stanja:  $p = f(T, V, n)$**

$$pV = nRT$$

$R$ -opća plinska konstanta:  $R = 8,314 47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

**Molarna masa i gustoća plinova:**

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad ; \quad M = \frac{m}{V} \frac{RT}{p} = \rho \frac{RT}{p}$$

$M_A : M_B : M_C = \rho_A : \rho_B : \rho_C$  Omjer molarnih masa odnosi se kao omjer gustoća!

**Grahamov zakon:**  $\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$  pri određenom tlaku i temperaturi brzine efuzije

(prolaza kroz uski otvor) pojedinih plinova obrnuto su razmjerne drugom korijenu njihovih gustoća, odnosno molarnih masa.

**TERMIČKA DISOCIJACIJA:** gustoća ovisi o broju čestica

-raspad na 2 molekule  $\frac{\rho_{teor}}{\rho_{eksp}} = \frac{M_{teor}}{M_{eksp}} = 1 + \alpha$

-raspad na više od dvije molekule  $\frac{\rho_{teor}}{\rho_{eksp}} = \frac{M_{teor}}{M_{eksp}} = 1 + (\nu - 1)\alpha$

$$pV = n[1 + (\nu - 1)\alpha]RT$$

gdje je:  $\alpha$ - stupanj disocijacije

$\nu$ - broj nastalih čestica pri disocijaciji tvari

**Daltonov zakon:**  $p = p_A + p_B + p_C + \dots$  Ukupan tlak plinske smjese jednak je sumi parcijalnih tlakova!

gdje je za svaki plin J tlak  $p_J = \frac{n_J RT}{V}$

Množinski (molarni) udio,  $x_J$  i parcijalni tlak,  $p_J$ ; parcijalni volumen,  $V_J$

Množinski (molarni) udio:  $x_J = \frac{n_J}{n}$   $n = n_A + n_B + n_C + \dots$

$$x = x_A + x_B + x_C + \dots = 1$$

Parcijalni tlak:  $p_J = x_J \cdot p$ , gdje je  $p$  ukupni tlak plinske smjese

Vrijedi:  $p = p_A + p_B + p_C + \dots = (x_A + x_B + x_C + \dots) \cdot p = p$

Parcijalni volumen:  $V_J = x_J \cdot V$  gdje je  $V$  ukupni volumen plinske smjese

**Amagatov zakon:**  $V = V_A + V_B + V_C + \dots$

**Jednadžbe stanja realnih plinova:**

(Množinski (molarni) volumen:  $V_m = V/n$ )

Jednadžba

Reducirani oblik

1. Van der Waals:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

v.d.W. kritične konstante:

$$p_k = \frac{a}{27b^2}$$

$$V_{m,k} = 3b$$

$$T_k = \frac{8a}{27bR}$$

## Jednadžbe stanja realnih plinova (nastavak)

	<u>Jednadžba</u>	<u>Reducirani oblik</u>
<b>2. Berthelot</b>	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$
Berthelotove kritične konstante	$p_k = \frac{1}{12} \left( \frac{2aR}{3b^3} \right)^{1/2}$	$V_{m,k} = 3b$ $T_k = \frac{2}{3} \left( \frac{2a}{3bR} \right)^{1/2}$
<b>3. Dieterici</b>	$p = \frac{RTe^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$	$p_r = \frac{e^2 T_r e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$
Dieterici kritične konstante:	$p_k = \frac{a}{4e^2 b^2}$	$V_{m,k} = 3b$ $T_k = \frac{a}{4Rb}$
<b>4. Virijalna (Kammerlingh Onnes)</b>	$p = \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right)$	

## Kinetičko molarna teorija plinova:

$$pV_m = \frac{1}{3} M \bar{u}^2 \quad \text{Kinetička jednadžba plinova}$$

Srednja kvadratna brzina molekula: 
$$v \equiv \bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Srednja aritmetička brzina molekula: 
$$w = 0,921 \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Najvjerojatnija brzina molekula: 
$$\alpha = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

Odnos između spomenutih brzina: 
$$\alpha : w : \bar{u} = 1 : 1,128 : 1,224$$

Broj sudara molekula: 
$$Z = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi w \sigma^2 (n^x)^2$$

Slobodni put: 
$$l / \text{cm} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 n^x}$$

$Z$  - broj bimolekularnih sudara ( $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ );  $w$ -srednja aritmetička sredina,  $\sigma$ -promjer molekule,  $n^x$ -broj identičnih molekula u kubičnom centimetru:  $n^x = (n \cdot N_A) / V$

## IDEALNI PLINOVİ

1. Plinska smjesa sastoji se od 82,1 g benzena i 23,6 g toluena. Izračunajte ukupni tlak zadane plinske smjese na temperaturi od 135 °C u posudi volumena 200 dm<sup>3</sup>.

( $M(\text{C}_6\text{H}_6)=0,0781 \text{ kg/mol}$ ,  $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)=0,0921 \text{ kg/mol}$ )

**R:  $p = 22,174 \text{ kPa}$**

2. Nernstovom metodom određivanja molekularne mase, pri barometarskom tlaku od 751 mm Hg i na temperaturi od 15 °C, 0,4635 mg čvrstog NaCl daje ebulliometrijski volumen od 0,1890 cm<sup>3</sup>. Odredite od kakvih se molekula sastoje pare NaCl na temperaturi od 1980 °C.

**R:  $M(\text{NaCl, eksp.}) = 5,863 \cdot 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$  - pare su monomolekularne**

3. Masa od 1,3880 g organskog spoja, čija je formula (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub> daje na temperaturi od 220 °C i pri tlaku od 747 mm Hg volumen para od 420,0 cm<sup>3</sup>.

Odredite x u gornjoj formuli.

**R:  $x = 2$**

4. Nakon isparavanja 0,1525 g tekućeg uzorka, u plinskoj bireti izmjeren je porast volumena od 35,05 cm<sup>3</sup> pri čemu je barometarski tlak iznosio 730 mm Hg, a temperatura okoline 20 °C. Kemijskom analizom određen je sljedeći sastav uzorka: 22,10 % C; 4,58 % H i 73,32% Br.

Izračunajte molekularnu masu zadanog organskog uzorka i odredite njegovu molekularnu formulu temeljem podataka dobivenih metodom V. Meyera.

**R:  $M = 1,089 \cdot 10^{-1} \text{ kg mol}^{-1}$ ; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br**

5. U staklenu cijev volumena 150 cm<sup>3</sup> ispunjenu zrakom ulije se aceton na temperaturi od 20 °C i pri tlaku od 760 mm Hg. Cijev se zatim zatali i zagrije na temperaturu od 350 °C. Kolika se masa acetona smije uliti u cijev, ako maksimalno dopušteni tlak u cijevi iznosi 50 atm.

**R:  $m = 8,15 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$**

6. Posuda volumena 2 dm<sup>3</sup> napunjena je pri tlaku od 720 mm Hg i na temperaturi od 10°C plinskom smjesom sljedećeg sastava: 13,1 % CO<sub>2</sub>, 7,7 % O<sub>2</sub> i 79,2 % N<sub>2</sub>. Pretpostavimo li da vrijedi zakon o idealnom ponašanju plinova, izračunajte:

a) masu plinske smjese koja izađe iz posude, ako se temperatura posude povisi na 400 °C, a tlak ostane nepromijenjen;

b) tlak koji bi vladao u drugoj posudi, volumena 3 dm<sup>3</sup>, u koju bi se hvatala plinska smjesa pod a) nakon što bi se ohladila na 20 °C;

c) temperaturu kod koje bi masa preostale plinske smjese nakon zagrijavanja iznosila pola od početne vrijednosti.

**R: a)  $\bar{M} = 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$ ;  $m = 1,438 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ ; b)  $p = 38,38 \text{ kPa}$ ;  $T = 566 \text{ K}$**

7. 10 g joda stavi se u tikvicu volumena 1 dm<sup>3</sup>, koja se zatim napuni dušikom na temperaturi od 20 °C i pri tlaku od 750 mm Hg. Nakon toga tikvica se zagrije na temperaturu od 300 °C pri čemu sav jod iz krutog stanja prijeđe u plinovito stanje. Izračunajte:

a) ukupni tlak koji vlada u tikvici na zadanoj temperaturi;

b) parcijalni tlak dušika i joda na istoj temperaturi i

c) sastav plinske smjese.

**R: a)  $p = 3,83 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ; b)  $p(\text{N}_2) = 1,953 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $p(\text{J}_2) = 1,876 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ; c)  $x(\text{N}_2) = 0,510$ ,  $x(\text{J}_2) = 0,490$ .**

8. Sastav suhog zraka pri zemljinoj površini izražen je u volumnim udjelima,  $\varphi$ :  $\varphi(\text{O}_2) = 0,2090$ ;  $\varphi(\text{N}_2) = 0,7810$ ;  $\varphi(\text{Ar}) = 0,0093$ ;  $\varphi(\text{CO}_2) = 0,0003$  i  $\varphi(\text{H}_2) = 0,0001$ .

Izračunajte: a) srednju molekulnu masu zraka; b) gustoću zraka pri standardnim uvjetima (s.u.); c) sastav suhog zraka pri s.u. u mol %

**R: a)  $\bar{M} = 2,894 \cdot 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$ ; b)  $\rho = 1,291 \text{ kg m}^{-3}$ ; c)  $\varphi = x$**

9. Izračunajte volumen zraka koji je potreban za sušenje 15 kg uzorka sa sadržajem vlage od 10,5 % . Sušenje se provodi na temperaturi od 60 °C i pri tlaku od 1 atm. Ako se zrak zasiti vodenom parom, vlaga se u uzorku smanji na 1,2 % . Tlak zasićenja vodene pare na 60 °C iznosi 149,0 mm Hg.

**R:  $V = 8,77 \text{ m}^3$**

10. Kroz apsorber prolazi plinska smjesa amonijaka i zraka na temperaturi od 40 °C i pri tlaku od 745 mm Hg brzinom od 2,8 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Na ulazu u apsorber plinska smjesa sadrži 4,9 vol%, a na izlazu 0,13 vol% amonijaka.

Izračunajte volumni protok istjecanja plina iz apsorbera te masu apsorbiranog amonijaka u kg min<sup>-1</sup>.

**R:  $v = 2,666 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ ,  $m(\text{NH}_3, \text{aps.}) = 8,70 \cdot 10^{-2} \text{ kg min}^{-1}$**

11. Masa evakuirane posude iznosi 37,9365 g, napunimo li je zrakom pri tlaku od 1 atm i na temperaturi od 25 °C njezina je masa 38,0739 g, a njezina masa kada je ispunjena smjesom metana i etana iznosi 38,0374 g.

Izračunajte volumni udio metana u plinskoj smjesi.

( $M(\text{zrak}) = 0,029 \text{ kg/mol}$ ).

**R:  $x(\text{CH}_4) = 0,621$**

12. Staklena posuda se evakuira i izvaže, zatim se ispuni kisikom i ponovno izvaže. Razlika u masi iznosi 0,250 g. Postupak je ponovljen pod istim uvjetima temperature i tlaka s nepoznatim plinom pri čemu je razlika u masi iznosila 0,375 g.

Izračunajte molekulnu masu nepoznatog plina.

**R:  $M = 4,80 \cdot 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$**

13. Staklena posuda spojena sa živinim manometrom neznatnog volumena sadrži helij pri tlaku od 46665 Pa i temperaturi od 0 °C. Kada se posuda upotrijebi kao termometar za mjerenje temperature sustava, tlak postaje 37330 Pa.

Kolika je temperatura sustava?

**R:  $T = 218,4 \text{ K}$**

14. 100 dm<sup>3</sup> suhog zraka pri 101,325 kPa prolazi kroz ekvilibrator koji sadrži vodu pri 0 °C. Plinska smjesa zatim prolazi kroz cijev za sušenje, pri čemu masa cijevi za susšenje naraste za 0,487 g.

Izračunajte tlak pare vode pri 0 °C.

**R:  $p = 613 \text{ Pa}$**

15. Uz pretpostavku da suhi zrak sadrži 79 % N<sub>2</sub> i 21 % O<sub>2</sub> po volumenu, izračunajte masu 1 dm<sup>3</sup> vlažnog zraka pri 25°C i 101,325 kPa tlaka kad je relativna vlažnost 60%. Tlak vodene pare pri 25 °C iznosi 3168 Pa (100 % vlažnosti).

**R:  $\rho = 1,171 \text{ g dm}^{-3}$**

16. Plin sakupljen iznad vode pri 25 °C zasićen je 80 % vodenom parom. Mjereni volumen vlažnog plina iznosi 5,44 dm<sup>3</sup> pri ukupnom tlaku od 100,258 kPa. Izračunajte koliki će volumen zauzeti suhi plin pri tlaku od 101,325 kPa. Tlak vodene pare pri 25°C iznosi 3168 Pa.

**R:  $V = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$**

17. Posuda volumena 0,5 dm<sup>3</sup> ispunjena kisikom tlaka 101,325 kPa spojena je s drugom posudom volumena 1,5 dm<sup>3</sup> ispunjenom dušikom tlaka 50,663 kPa. Kad se pipac otvori, plinovi se pomiješaju pri stalnoj temperaturi od 25 °C.

Izračunajte: a) ukupni tlak smjese, b) parcijalne tlakove plinova i c) množinski udio kisika u konačnoj smjesi.

**R: a)  $p = 63,320 \text{ kPa}$ ; b)  $p(\text{N}_2) = 37,994 \text{ kPa}$ ,  $p(\text{O}_2) = 25,326 \text{ kPa}$ ; c)  $x(\text{O}_2) = 0,40$**

18. Kod elektrolize otopine soli na anodi nastaje plinska smjesa ovakva sastava (w/ %): 67,0 % Cl<sub>2</sub>, 28,0 % Br<sub>2</sub> i 5,0 % O<sub>2</sub>. Ukupni tlak iznosi 101,3 kPa, a temperatura 25 °C.

Izračunajte: a) sastav plinske smjese u vol %, b) parcijalne tlakove sastojaka i c) volumen koji zauzima 1 kg smjese pri 20 °C i 101,3 kPa.

**R: a)  $x(\text{Cl}_2) = 0,740$ ,  $x(\text{Br}_2) = 0,137$ ,  $x(\text{O}_2) = 0,123$ ; b)  $p(\text{Cl}_2) = 75,0 \text{ kPa}$ ; b)  $p(\text{Br}_2) = 13,9 \text{ kPa}$ ,  $p(\text{O}_2) = 12,4 \text{ kPa}$ ; c)  $V = 306,7 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$**

19. Iz boce kisika volumena 8 dm<sup>3</sup> i početnog tlaka 12159 kPa prostruji kisik pri temperaturi do 25 °C u rezervoar volumena 75 m<sup>3</sup>, koji je bio ispunjen zrakom pod tlakom od 98,6 kPa.

Izračunajte rezultirajući tlak u rezervoaru i parcijalne volumene kisika i dušika.

**R:  $p = 99,9 \text{ kPa}$ ;  $V(\text{O}_2) = 16,5 \text{ m}^3$ ,  $V(\text{N}_2) = 58,5 \text{ m}^3$**

20. Smjesa dušika i vodene pare uvedena je u posudu koja sadrži kruto sredstvo za sušenje. Odmah po uvođenju tlak je u posudi iznosio 101,3 kPa. Poslije stajanja nekoliko sati tlak je postigao stalnu vrijednost od 99,3 kPa.

Izračunajte: a) sastav početne smjese u mol %; b) ako je pokus izvršen pri 20 °C i masa sredstva za sušenje naraste za 0,15 g, koliki je volumen posude?

Napomena: Volumen koji zauzima sredstvo za sušenje može se zanemariti.

**R: a)  $x(\text{H}_2\text{O}) = 0,02$ ,  $x(\text{N}_2) = 0,98$ ; b)  $V = 10,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$**

21. Koliko m<sup>3</sup> zraka (koji sadrži 78,1 vol % N<sub>2</sub>) pri 20 °C i 126,6 kPa treba za proizvodnju 150 t NH<sub>3</sub>, ako se radi sa suviškom dušika od 6%.

**R:  $V = 1,15 \cdot 10^5 \text{ m}^3$**

22. Tlak idealnog plina kao funkcija visine iznad referentne točke pod izoternim uvjetima dan je jednadžbom:  $p = p_0 e^{-M g h / R T}$  gdje je  $g$ - akceleracija sile teže. Pomoću jednadžbe stanja idealnog plina i gornje jednadžbe izračunajte tlak na nadmorskoj visini od 1500 m za 0,79 mola N<sub>2</sub> u volumenu od 24,5 dm<sup>3</sup> pri 25°C.

**R:  $p = 67691 \text{ Pa}$**



23. Plinska smjesa sastoji se od 320 mg metana, 175 mg argona i 225 mg neona. Parcijalni tlak neona pri 300 K iznosi 66,5 mm Hg. Izračunajte: a) volumen plinske smjese, b) parcijalni tlak argona, c) ukupni tlak smjese i d) molarnu masu smjese.

**R: a)  $V = 3,14 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ ; b)  $p(\text{Ar}) = 3478 \text{ Pa}$ ; c)  $p = 28235 \text{ Pa}$ ; d)  $M = 20,28 \text{ g mol}^{-1}$**

## MOLEKULARNA KINETIKA

1. Izračunajte srednju (statističku) brzinu  $\bar{u}$  /m s<sup>-1</sup> za molekule He, N<sub>2</sub>, i CO<sub>2</sub> na temperaturi od 0 °C i 1000 °C.

(Molarne mase su: M(He)=4,002 g mol<sup>-1</sup>; M(N<sub>2</sub>)=28,013 g mol<sup>-1</sup> i M(CO<sub>2</sub>)=44,011 g mol<sup>-1</sup>).

**R:  $\bar{u}$  (He, 273 K) = 1304,4 m s<sup>-1</sup>,  $\bar{u}$  (He, 1273 K) = 2816,7 m s<sup>-1</sup>;  $\bar{u}$  (N<sub>2</sub>, 273 K) = 493,0 m s<sup>-1</sup>,  $\bar{u}$  (N<sub>2</sub>, 1273 K) = 1064,0 m s<sup>-1</sup>,  $\bar{u}$  (CO<sub>2</sub>, 273 K) = 393,2 m s<sup>-1</sup>,  $\bar{u}$  (CO<sub>2</sub>, 1273 K) = 849,4 m s<sup>-1</sup>**

2. Na temperaturi od 20 °C zračna posuda volumena 20 cm<sup>3</sup> evakuirana je i pri tome je uspostavljen tlak od 10<sup>-6</sup> atm. Izračunajte srednji slobodni put molekule uz pretpostavku da je njen promjer 2 Å, a Avogadrov broj je N<sub>A</sub>=6,023·10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>.

**R:  $l = 0,2248 \text{ m}$**

3. Kolike su srednje brzine molekula He i Ar ako njihove gustoće pri tlaku od 760 mm Hg iznose  $\rho(\text{He})=0,18 \text{ g dm}^{-3}$  i  $\rho(\text{Ar})=1,78 \text{ g dm}^{-3}$ .

**R:  $v(\text{He}) = 1299 \text{ m s}^{-1}$ ,  $v(\text{Ar}) = 413 \text{ m s}^{-1}$**

4. Promjer molekule ugljikovog monoksida iznosi 3,19 ·10<sup>-8</sup> cm.

a) Ako je temperatura plina 300 K i tlak 10,0 kPa, koliki je broj bimolekulskih sudara u cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> i srednji slobodni put molekula?

b) Neka temperatura ostane ista kao pod a), a neka se tlak udvostruči (20,0 kPa). Kako će se to odraziti na tražene veličine?

c) Ako tlak ostane kao pod a), a temperatura se udvostruči (600 K), kako će se ta promjena odraziti na tražene veličine?

**R: a)  $Z = 6,2 \cdot 10^{26}$  sudara cm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>;  $l = 9,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ ; b)  $Z = 2,5 \cdot 10^{27}$  sudara cm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>;  $l = 4,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ ; c)  $Z = 2,2 \cdot 10^{26}$  sudara cm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>;  $l = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}$**

5. Pomoću živine pumpe u jednoj je posudi postignut vakuum od 1,33 ·10<sup>-4</sup> Pa (10<sup>-6</sup> mm Hg).

Izračunajte: a) broj molekula koji još ostaje u 1 cm<sup>3</sup> pri 27 °C, b) broj bimolekulskih sudara u cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> i c) srednji slobodni put molekula plina. (Plin je zrak kojega molekulski promjer iznosi prosječno 3,7 ·10<sup>-8</sup> cm, a M = 29 g mol<sup>-1</sup>).

**R: a)  $n^x = 3,21 \cdot 10^{10}$  molekula; b)  $Z = 1,47 \cdot 10^{11}$  sudara; c)  $l = 51 \text{ m}$ .**

6. Kolika je srednja kvadratna ( $v$ ), srednja aritmetička ( $w$ ) i najvjerojatnija brzina ( $\alpha$ ) za molekule dušika pri 500 °C? Pri kojoj će temperaturi molekule vodika imati istu brzinu kao molekule dušika pri 500 °C?

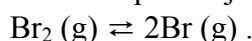
**R:  $v = 830 \text{ m s}^{-1}$ ;  $w = 764 \text{ m s}^{-1}$ ;  $\alpha = 678 \text{ m s}^{-1}$ ;  $T = 55 \text{ K}$**

7. Koliki je srednji slobodni put pri 25°C za vodik i kisik pri tlaku: a) 101325 Pa, b) 1,33 · 10<sup>-1</sup> Pa, c) 1,33 · 10<sup>-3</sup> Pa i d) 1,33 · 10<sup>-5</sup> Pa? Molekulski promjer za vodik iznosi 2,75 · 10<sup>-8</sup> cm, a za kisik 3,6 · 10<sup>-8</sup> cm.

**R: za H<sub>2</sub>: a)  $l = 1,21 \cdot 10^{-7}$  m; b)  $l = 9,21 \cdot 10^{-2}$  m; c)  $l = 9,21$  m d)  $l = 921$  m  
za O<sub>2</sub>: a)  $l = 7,06 \cdot 10^{-8}$  m; b)  $l = 5,38 \cdot 10^{-2}$  m; c)  $l = 5,38$  m d)  $l = 538$  m**

## TERMIČKA DISOCIJACIJA MOLEKULA

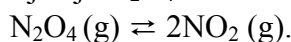
1. Pri 1000 °C uspostavlja se ravnoteža



Gustoća bromovih para pri toj je temperaturi 4,80 puta veća od gustoće kisika. Izračunajte stupanj disocijacije broma.

**R:  $\alpha = 0,041$**

2. Disocijacija N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> može se prikazati jednadžbom:

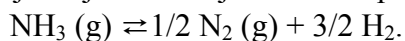


Pri 35 °C u posudi volumena 1 dm<sup>3</sup> nalazi se 4,59 g N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a ravnotežni tlak iznosi 1,60 atm.

Izračunajte stupanj disocijacije dušikovog (IV)-oksida.

**R:  $\alpha = 0,270$**

3. Zagrijavanjem amonijak disocira prema jednadžbi:



Pri 480 °C i 5 atm nastala plinska smjesa sadrži 45,6 vol % NH<sub>3</sub>.

Izračunajte: a) stupanj disocijacije amonijaka i b) srednju molekulnu masu plinske smjese.

**R: a)  $\alpha = 0,374$ ; b)  $\bar{M} = 1,238 \cdot 10^{-2}$  kg mol<sup>-1</sup>**

4. Stupanj disocijacije N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> na temperaturi od 70 °C i pri tlaku od 750 mm Hg iznosi  $\alpha=0,656$ . Izračunajte:

a) sastav plina u vol %,

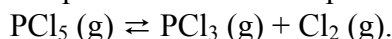
b) srednju molekulnu masu plinske smjese i gustoću prema vodiku,

c) parcijalni tlak i koncentraciju komponenata u mol dm<sup>-3</sup> i

d) volumen koji zauzima 2 g plinske smjese kod navedenih uvjeta.

**R: a)  $\varphi(\text{N}_2\text{O}_4)=0,2077$ ;  $\varphi(\text{NO}_2)=0,7923$ ; b)  $\bar{M} = 5,56 \cdot 10^{-2}$  kg mol<sup>-1</sup>;  $d=27,56$ ; c)  $p(\text{N}_2\text{O}_4)=20,798$  kPa;  $p(\text{NO}_2)=79,133$  kPa;  $c(\text{N}_2\text{O}_4)=7,29$  mol m<sup>-3</sup>;  $c(\text{NO}_2)=27,78$  mol m<sup>-3</sup>; d)  $V=1,026 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>**

5. Fosforni pentaklorid disocira pri 200 °C i 1013 mbar prema sljedećoj jednadžbi:



Masa 1 dm<sup>3</sup> para PCl<sub>5</sub> pri navedenim uvjetima je 4,26 g.

Izračunajte: a) sastav plinske smjese u vol %, b) srednju molekulnu masu plinske smjese.

**R: a)  $\varphi(\text{PCl}_5)=0,5823$ ;  $\varphi(\text{PCl}_3)=\varphi(\text{Cl}_2)=0,2088$ ; b)  $\bar{M} = 1,652 \cdot 10^{-1}$  kg mol<sup>-1</sup>**

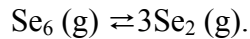
6. Sumporni trioksid disocira prema jednadžbi:



Pri 620 °C i 750 mm Hg parcijalni tlak SO<sub>2</sub> iznosi 214 mm Hg. Izračunajte sastav plinske smjese u vol %.

**R:  $\varphi(\text{SO}_3)=0,572$ ;  $\varphi(\text{SO}_2)=0,285$ ;  $x(\text{O}_2)=0,143$**

7. Na povišenim temperaturama selen se u plinovitom stanju pojavljuje kao Se<sub>6</sub> i Se<sub>2</sub>. Pritom se uspostavlja sljedeća ravnoteža:



U posudi volumena 10 dm<sup>3</sup> nalazi se 30 g selenovih para na temperaturi od 700 °C i pri tlaku od 600 mm Hg.

Izračunajte: a) stupanj disocijacije, b) sastav plinske smjese u vol % i c) parcijalni tlak svake komponente.

**R: a)  $\alpha=0,280$ ; b)  $\varphi(\text{Se}_6)=0,462$ ;  $\varphi(\text{Se}_2)=0,538$ ; c)  $p(\text{Se}_6)=3,68 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ;  $p(\text{Se}_2)= 4,30 \cdot 10^4 \text{ Pa}$**

8. Gustoća plinske smjese koja nastaje disocijacijom SO<sub>3</sub> prema jednadžbi:

$\text{SO}_3 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2 (\text{g}) + 0,5 \text{O}_2 (\text{g})$  iznosi 0,925 g dm<sup>-3</sup> pri 627 °C i 101,325 kPa. Koliki je stupanj disocijacije SO<sub>3</sub> i parcijalni tlakovi komponenata kada se 1 mol SO<sub>3</sub> grije pri danim uvjetima.

**R: a)  $\alpha=0,343$ ; b)  $p(\text{SO}_3)=56,843 \text{ kPa}$ ;  $p(\text{SO}_2)=29,688 \text{ kPa}$ ;  $p(\text{O}_2)= 14,793 \text{ kPa}$**

9. Izračunajte i prokomentirajte stupnjeve disocijacije S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> :

$\text{S}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{S}_2 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$  pri različitim temperaturama iz sljedećih mjernih podataka:

	$T \text{ } ^\circ\text{C}$	$p/10^3 \text{ Pa}$	$m \cdot 10^3/\text{kg}$	$V/\text{cm}^3$
a)	272	98,858	0,1335	45,3
b)	366	99,711	0,1125	45,3
c)	451	100,058	0,1025	47,7
d)	525	99,858	0,0886	47,7

**R: a)  $\alpha=0$ ; b)  $\alpha=0,02$ ; c)  $\alpha=0,044$ ; d)  $\alpha=0,094$ .**

## REALNI PLINOVİ

1. Do koje se temperature smije zagrijati čelična boca volumena 20 dm<sup>3</sup> u kojoj se nalazi 8 kg kisika, a da tlak ne prijeđe 420 atm. Van der Waalsove konstante za kisik:  $a= 1,364 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$  i  $b=3,19 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

**R:  $T=370,8 \text{ K}$**

2. U zatvorenoj posudi od 1 dm<sup>3</sup> nalazi se 1 mol NH<sub>3</sub> pri 300 K. Van der Waalsove konstante za amonijak:  $a=4,169 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$  i  $b=3,71 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Izračunajte odstupanje tlaka amonijaka od onog kojeg daje jednadžba stanja za idealni plin.

**R:  $\Delta p=0,204 (0,131)$**

3. 1 mol para n-oktana nalazi se na temperaturi od 200°C u posudi volumena 20,0 dm<sup>3</sup>. Konstante van der Waalsove jednadžbe n-oktana iznose:  $a = 37,32 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$  i  $b = 0,2368 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Izračunajte tlak n-oktana kod zadanih uvjeta te koliko on odstupa od tlaka kad bi se plin vladao idealno.

**R:  $p(\text{v.d.W}) = 189,534 \text{ kPa}$ ;  $\Delta p = 3,6\%$**

4. Kritični tlak fosgena,  $\text{COCl}_2$  je 56 atm, a kritična temperatura  $183^\circ\text{C}$ . Postavite van der Waalsovju jednadžbu stanja za fosgen.

$$\mathbf{R:} \left( p + \frac{10,6}{V_m^2} \right) (V_m - 0,0834) = RT$$

5. U zatvorenoj posudi volumena  $1 \text{ dm}^3$  nalazi se 1 mol klora. Pri kojoj je temperaturi tlak u posudi za 5 % manji od tlaka što bi odgovarao plinu koji se ponaša kao idealan. Kritični parametri za klor su  $T_k = 417,2 \text{ K}$ ,  $p_k = 7,711 \text{ MPa}$ .

**R:  $T = 722 \text{ K}$**

6. 112 kg dušika komprimira se pri  $20^\circ\text{C}$  na tlak od 30400 kPa. Izračunajte konačni volumen pri istoj temperaturi. Van der Waalsove konstante za dušik:  $a = 136,079 \text{ kPa dm}^6 \text{ mol}^{-2}$  i  $b = 3,85 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

**R:  $V = 0,360 \text{ m}^3$**

7. U posudu volumena  $30 \text{ dm}^3$  stavljen je amonijak pri  $T = 65^\circ\text{C}$  i  $p = 2382 \text{ kPa}$ . Izračunajte: a) količinu plina stavljenju u posudu pomoću jednadžbe stanja za idealni plin i pomoću van der Waalsove jednadžbe stanja; b) odstupanje izračunate vrijednosti od stvarne koja iznosi 500 g.

van der Waalsove konstante za amonijak:  $a = 0,4224 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$  i  $b = 3,71 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

**R: a)  $n_{\text{ideal}} = 25,4 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{vdW}} = 28,4 \text{ mol}$ ; b)  $\Delta m_{\text{ideal}} = -0,136 (13,6 \%)$ ,  $\Delta m_{\text{real}} = -0,034 (3,4 \%)$**

8. Pomoću teorema korespondentnih stanja koje će temperature i tlak imati 1 mol: a)  $\text{NH}_3$ , b) Xe i c) He prema 1 molu  $\text{H}_2$  pri  $25^\circ\text{C}$  i 1 atm.

	$P_k / \text{atm}$	$T_k / \text{K}$
$\text{H}_2$	12,8	33,23
Xe	58,0	289,75
He	2,26	5,21
$\text{NH}_3$	111,3	405,5

**R: Xe:  $T = 2600 \text{ K}$ ,  $p = 459 \text{ kPa}$ ; He:  $T = 46,7 \text{ K}$ ,  $p = 17,9 \text{ kPa}$ ;  $\text{NH}_3$ :  $T = 3638 \text{ K}$ ,  $p = 880,8 \text{ kPa}$**

9. Kritični molarni volumen i kritični tlak plina iznose  $160 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , odnosno 40 atm. Procijenite kritičnu temperaturu uz pretpostavku da se plin ponaša u skladu s Berthelotovom jednadžbom stanja. Pretpostavljajući da su jedinice plina kuglastog oblika, izračunajte radijus molekule plina.

**R:  $T_k = 207,9 \text{ K}$ ; b)  $r = 2,76 \cdot 10^{-10} \text{ m}$**

10. Pri temperaturi od 300 K i tlaku od 20 atm, faktor kompresije  $Z$  za plin iznosi 0,86. Izračunajte: a) volumen 8,82 mmol plina pri zadanim uvjetima  $T$  i  $p$  i b) aproksimativnu vrijednost drugog virijalnog koeficijenta,  $B$  pri 300 K.

**R:  $V = 9,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ ,  $B(T) = -0,150 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$**

11. Pomoću van der Waalsovih parametara za  $\text{Cl}_2$  izračunajte aproksimativnu vrijednost:

a) Boyleove temperature i b) radijus molekule klora.

$(a(\text{Cl}_2)= 6,493 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$  i  $b(\text{Cl}_2)=5,622 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

**R:  $T_B=a/bR=1403 \text{ K}$ ; b)  $V=4/3 r^3 \pi \rightarrow r=2,81 \cdot 10^{-10} \text{ m}$**

12. Izračunajte volumen koji zauzima 1,50 mol  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$  pri temperaturi od  $105^\circ \text{ C}$  i tlaku od 0,750 bar: a) ako se plin ponaša idealno i b) ako se ponaša prema van der Waalsovoj jednadžbi. Van der Waalsove konstante za  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$  jesu:

$a=19,00 \text{ dm}^6 \text{ bar mol}^{-2}$  i  $b= 0,1214 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . (Napomena: zbog lakše iteracije jedinice nije potrebno pretvarati u SI sustav pri čemu je  $R= 0,08314 \text{ dm}^3 \text{ bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , a dobiveni volumen izrazite u  $\text{dm}^3$ ).

**R: a)  $V=62 \text{ dm}^3$ , b)  $V=42 \text{ dm}^3$**

# OSNOVE TERMODINAMIKE

## 1. ZAKON TERMODINAMIKE I TERMOKEMIJA

Sustav - djelić svijeta od posebnog interesa  
Okolina - područje izvan sustava gdje vršimo mjerenja  
Otvoreni sustav - sustav s granicama preko kojih je moguća izmjena materije  
Zatvoreni sustav - sustav s granicama kroz koje nije moguć prijelaz materije  
Izolirani sustav - sustav s granicama koje ne dozvoljavaju izmjenu tvari i energije  
Rad - prijenos energije gibanjem naspram suprotstavljajuće sile  
Energija - sposobnost vršenja rada  
Toplina - prijenos energije kao rezultat temperaturne razlike  
Diatermička granica - granica kroz koju je moguć prijenos topline  
Adijabatska granica - nije moguć prijenos (izmjena) topline  
Egzotermni proces - procesi kod kojih se oslobađa toplina  
Endotermni procesi - procesi koji apsorbiraju (troše) toplinu  
Molekularna interpretacija topline i rada - nasumično, odnosno uređeno gibanje  
Termičko gibanje - nasumično gibanje molekula

### 1. zakon termodinamike

Unutarnja energija, ukupna energija sustava  
Funkcija stanja - svojstvo koje ovisi samo o trenutnom stanju sustava i neovisno je o tome kako se došlo do tog stanja

**1. zakon: unutarnja energija izoliranog sustava je konstantna:**

$$\Delta U = q + w, \text{ gdje je } q \text{ - toplina, a } w \text{ - rad}$$

**Rad ekspanzije:**  $dw = -Fdz$  tj.  $dw = -p_{\text{ex}} \cdot dV$

**Rad izotermne reverzibilne ekspanzije:**  $w = -nRT \ln(V_{\text{kon}}/V_{\text{poč}})$

**Promjena unutarnje energije i prijenos topline pri konstantnom volumenu:**  $\Delta U = q_V$

**Ukupna promjena unutarnje energije za zatvoreni sustav:**

$$dU = (\partial U / \partial V)_T dV + (\partial U / \partial T)_V dT$$

**Unutarnja energija i izotermna ekspanzija idealnog plina:**  $(\partial U / \partial V)_T = 0!$

**Kalorimetrijska konstanta:**  $q = C \cdot \Delta T$

**Toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu:**  $C_V = (\partial U / \partial T)_V$

Molarni ili specifični toplinski kapacitet

**Promjena unutarnje energije i porast temperature:**  $dU = C_V dT$

**Entalpija:**  $H = U + pV$

**Promjena entalpije i prijenos topline pri konstantnom tlaku:**  $\Delta H = q_p$

**Veza između  $\Delta U$  i  $\Delta H$ :**  $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$

**Toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku:**  $C_p = (\partial H / \partial T)_p$

**Veza između toplinskih kapaciteta idealnog plina:**  $C_p - C_V = nR$

### Adijabatske promjene:

**Promjena adijabatskog rada:**  $w_{\text{ad}} = C_V \Delta T = (R / (\gamma - 1)) \cdot (T_{\text{kon}} - T_{\text{poč}})$

**Temperaturna promjena povezana s adijabatskom promjenom idealnog plina:**

$T_{kon} = T_{poč} (V_{poč} / V_{kon})^{1/c}$ ;  $c = C_{V,m} / R$   
**Omjer toplinskih kapaciteta:**  $\gamma = \kappa = C_{p,m} / C_{V,m}$   
 **$p$ - $V$  odnos za adijabatsku promjenu:**  $pV^\gamma = konst$   
 **$p$ - $T$  odnos:**  $p_{kon} = p_{poč} (T_{poč} / T_{kon})^{\gamma/(1-\gamma)}$   
 **$V$ - $T$  odnos:**  $T_{kon} = T_{poč} (V_{poč} / V_{kon})^{\gamma-1}$

**Termokemija:**

1 cal = 4,185 J

**Hessov stavak:** Standardna entalpija ukupne reakcije suma je standardnih entalpija pojedinačnih reakcija od kojih se ukupna reakcija sastoji.

**Standardno stanje:** čista tvar pri 1 baru i 298 K

Promjena standardne entalpije - promjena u entalpiji za proces u kojem su početne i konačne tvari u standardnom stanju,  $\Delta H^\ominus$

Promjena entalpije za povratni proces:  $\Delta H^\ominus(A \rightarrow B) = -\Delta H^\ominus(B \rightarrow A)$

Standardna entalpija reakcije:  $\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{produkti}} \nu H_m^\ominus - \sum_{\text{reaktanti}} \nu H_m^\ominus$

Standardna entalpija stvaranja:  $\Delta_f H^\ominus$  - standardna entalpija reakcije stvaranja spojeva iz njihovih elemenata koji su u referentnom stanju (najstabilnije stanje elementa pri specifičnoj temperaturi, 298 K, i 1 bar)

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{produkti}} \nu \Delta_f H_m^\ominus - \sum_{\text{reaktanti}} \nu \Delta_f H_m^\ominus$$

**Kirchoffov zakon:**  $\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\ominus dT$

## 2. ZAKON TERMODINAMIKE

Entropija izoliranog sustava raste u smjeru spontane promjene:  $\Delta S_{\text{ukupno}} > 0!$

**Termodinamička definicija entropije:**  $dS = dq_{\text{rev}} / T$

Promjena entropije u okolini:  $\Delta S_{\text{okolina}} = q_{\text{okolina}} / T_{\text{okolina}}$

Promjena entropije za adijabatski proces:  $\Delta S_{\text{okolina}} = 0$

**Carnotov kružni proces** - sastoji se od izmjeničnih izotermnih i adijabatskih reverzibilnih ekspanzija i kompresija:

Učinkovitost toplinskog stroja: obavljeni rad podijeljen s apsorbiranom toplinom

$$\varepsilon = \eta = |w| / q_{\text{topli spremnik}}$$

**Carnotova učinkovitost (efikasnost):**  $\varepsilon = 1 - (T_t / T_h)$

Dokaz da je entropija funkcija stanja:  $\oint (1/T) dq_{\text{rev}} = 0$

**Entropija faznog prijelaza pri temperaturi prijelaza:**  $\Delta_{fp} S = \Delta_{fp} H / T_{fp}$

**Trouton-ovo pravilo:** standardna entropija isparavanja većine normalnih tekućina iznosi oko 85 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>!

Entropija izotermne ekspanzije idealnog plina:  $\Delta S = n R \ln (V_{kon} / V_{poč})$

Promjena entropije s temperaturom:  $S(T_{kon}) = S(T_{poč}) + \int_{T_{poč}}^{T_{kon}} (C_p / T) dT$

**Nernstov teorem topline:** Promjena entropije idealnih tvari popraćena bilo fizikalnom bilo kemijskom promjenom približava se nuli kada se temperatura približava nuli:  $\Delta S \rightarrow 0$  kada  $T \rightarrow 0!$

## 3. ZAKON TERMODINAMIKE

Entropija svih idealnih kristaliničnih tvari jednaka je nuli pri  $T = 0$  K!  $S(0 \text{ K}) = 0!$

Standardna entropija reakcije:  $\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{produkti}} \nu S_m^\ominus - \sum_{\text{reaktanti}} \nu S_m^\ominus$

**Izraz za računanje entropije tvari koja se tali pri  $T_t$  i vrije pri  $T_v$ :**

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_t} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta_t H}{T_t} + \int_{T_t}^{T_v} \frac{C_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta_{isp} H}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{C_p(g)}{T} dT$$

**Izraz za računanje entropije pri niskim temperaturama:**

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{dT^3}{T}$$

**Promjena entropije pri izotermnom miješanju:  $\Delta_{mix} S(\text{sustav}) = -R \sum n_i \cdot \ln x_i$**

**za 1 mol otopine:  $\Delta_{mix} S(\text{sustav}) = -R \sum x_i \ln x_i$**

**Kriterij spontanosti izoliranih sustava:  $dS_{U,V} \geq 0$**

**Helmholtzova energija = slobodna unutarnja energija ( $T$  i  $V = konst$ ):  $A = U - TS$**

**Računanje entropije:  $dS = (dH - Vdp) / T$**

a)  $p, T = konst$ ;  $dS = dH/T \rightarrow \Delta S = \Delta H/T$

b)  $p = konst$ ;  $dS = dH/T = C_p \cdot dT/T \rightarrow \Delta S = C_p \cdot \ln T_2/T_1$

za kem. reakciju:  $\rightarrow S_2 - S_1 = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p d \ln T$

c)  $T = konst$ ;  $dS = dH/T - Vdp/T \rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$  za idealni plin

**GIBBSOVA energija ( $T$  i  $p = konst$ ):  $G = H - TS$**

**Kriterij spontanosti zatvorenih sustava:  $dG_{p,T} \leq 0$  !**

**Kriterij ravnoteže zatvorenih sustava pri konst  $T$  i  $p$ :  $dG_{p,T} = 0$  !**

**Maksimalan rad:  $w = \Delta G$**

**Standardna Gibbsova energija reakcije:**

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{produkti}} \nu G_m^\ominus - \sum_{\text{reaktanti}} \nu G_m^\ominus$$

**Standardna Gibbsova energija stvaranja je standardna Gibbsova energija reakcije stvaranja spojeva iz njihovih elemenata u elementarnom stanju:**

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{produkti}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{reaktanti}} \nu \Delta_f G^\ominus$$

**Kombinacija 1. i 2. zakona**

**Fundamentalna jednadžba:  $dU = TdS - pdV$**

**Svojstva unutarnje energije:**

**Maxwelove relacije:  $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V$ ;  $(\partial T/\partial p)_S = (\partial V/\partial S)_p$ ;  $(\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$ ;  
 $(\partial V/\partial T)_p = -(\partial S/\partial p)_T$**

**Svojstva Gibbsove energije:**

**Opća promjena Gibbsove energije:  $dG = Vdp - TdS$**

**Promjena Gibbsove energije s tlakom:  $(\partial G/\partial p)_T = V$**

**Promjena Gibbsove energije s temperaturom:  $(\partial G/\partial T)_V = -S$**

**Gibbs-Helmholtzova jednadžba-promjene Gibbsove energije s temperaturom**

$$(\partial(G/T)/\partial T)_p = -H/T^2$$

**Varijacije Gibbsove energije s tlakom:  $T = konst$ ;  $dG = Vdp$ ;  $\int dG = \int Vdp$**

**za kondenzirane faze:  $\Delta G = V \Delta p$  tj.  $G_m(p_2) = G_m(p_1) + V_m \Delta p$**

**za idealni plin: ( $V = RT/p$ );  $\Delta G = RT \ln p_2/p_1$ ;  $G_m(p_2) = G_m(p_1) + nRT \ln p_2/p_1$**

**realni plin-fugacitet ( $f = p\gamma_f$ ):  $G_m = G_m^\ominus + RT \ln f/p^\ominus$**

**Koeficijent fugacitivnosti:  $\gamma_f = f/p$ ;  $\ln \gamma_f = \int_0^p \{(z-1)/p\} dp$**



## ADIJABATSKE PROMJENE STANJA

1. Uzorak metana koji pri 100 °C i 1 atm zauzima volumen od 3 dm<sup>3</sup>, adijabatski i reverzibilno ekspandira na tlak od 0,1 atm. Omjer molarnih toplinskih kapaciteta za metan iznosi 1,31, a plin se u području sobnih temperatura i tlakova nižih od 1 atm ponaša idealno.

Izračunajte: a) volumen i temperaturu nakon širenja plina; b) izvršeni rad plina i c) razliku između promjene entalpije i promjene unutarnje energije pri širenju plina.

**R: a)  $V=17,4 \text{ dm}^3$ ;  $T=216 \text{ K}$ ; b)  $W= - 412,6 \text{ J}$ ; c)  $\Delta H - \Delta U= -128,0 \text{ J}$**

2. 20 g He se adijabatski i reverzibilno komprimira sa 100 dm<sup>3</sup> pri 25 °C na 10 dm<sup>3</sup>.

Izračunajte: a) utrošeni rad i b) promjenu unutarnje energije i entalpije pri tom procesu.

**R: a)  $T=1384 \text{ K}$ ;  $W= 67,717 \text{ kJ}$ ; b)  $\Delta U=W= 67,717 \text{ kJ}$ ;  $\Delta H=112,862 \text{ kJ}$**

3. 1 mol idealnog plina pri 300 K adijabatski i reverzibilno ekspandira sa 20atm na 1 atm.

Odredite konačnu temperaturu plina, ako je  $C_{v,m}=3/2 R$ .

**R:  $T=90,2 \text{ K}$**

4. 100 g dušika nalazi se u cilindru pod tlakom od 3040 kPa pri temperaturi od 25 °C. Na kraju adijabatske ekspanzije tlak iznosi 1013,25 kPa.  $C_v(\text{N}_2)=20,71 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Izračunajte: a) temperaturu na kraju ekspanzije i b) promjenu unutarnje energije i entalpije pri toj ekspanziji.

**R: a)  $T=217,7 \text{ K}$ ; b)  $\Delta H=-8,286 \text{ kJ}$ ;  $\Delta U= -5,910 \text{ kJ}$**

5. 14 g kisika adijabatski ekspandira pri 0°C sa 1013,25 kPa na 101,325 kPa. Omjer molarnih toplinskih kapaciteta za kisik iznosi  $\kappa=1,4$ .

Izračunajte izvršeni rad.

**R:  $T_2=141,7 \text{ K}$ ;  $\Delta U=W= -1,195 \text{ kJ}$**

6. 10 dm<sup>3</sup> helija reverzibilno i adijabatski ekspandira sa 10 atm na 1 atm. Temperatura na početku širenja je 0°C.

Odredite rad koji je izvršio plin pri toj ekspanziji.

**R:  $T_2=108,7 \text{ K}$ ;  $\Delta U=W= -9,139 \text{ kJ}$**

7. Metilnitrit ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) se komprimira adijabatski. Pri kojem će tlaku plin eksplodirati ako je početni tlak 5 mmHg i početna temperatura 25 °C. Temperatura eksplozije metilnitrta iznosi 264,5°C, a omjer molarnih toplinskih kapaciteta je  $\kappa=1,2$ .

**R:  $p= 22,912 \text{ kPa}$**

## HESSov STAVAK

1. Standardna molarna entalpija izgaranja iznosi za etilni alkohol  $\Delta_c H_m^\ominus = -142,256 \text{ kJ mol}^{-1}$ , za octenu kiselinu  $\Delta_c H_m^\ominus = -87,864 \text{ kJ mol}^{-1}$  i za etilacetat  $\Delta_c H_m^\ominus = -231,794 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Izračunajte promjenu standardne molarne entalpije pri nastajanju etilacetata.

**R:  $\Delta_f H^\ominus = 1,674 \text{ kJ mol}^{-1}$**

2. Kod reakcije 10 g metalnog natrija s velikom količinom vode oslobađa se 18,00 kcal topline, dok se kod otapanja 20 g  $\text{Na}_2\text{O}$  pri istim uvjetima oslobađa 20,40 kcal topline. Molarna entalpija stvaranja tekuće vode iz plinovitog vodika i kisika iznosi  $\Delta H_m^\ominus = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Odredite molarnu entalpiju stvaranja  $\text{Na}_2\text{O}$ .

**R:  $\Delta_f H_m^\ominus = -366,4 \text{ kJ mol}^{-1}$**

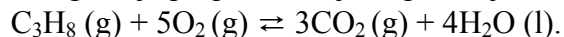
3. Za reakciju hidriranja etena koja se odvija prema jednadžbi:

$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$  potrebno je odrediti promjenu standardne molarne entalpije na temelju poznatih entalpija izgaranja svih sudionika kemijske reakcije.

	$\Delta_c H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-1411,263
$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,760
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-1559,790

**R:  $\Delta H^\ominus = -137,2 \text{ kJ mol}^{-1}$**

4. Izgaranje propana odvija se prema jednadžbi:



Tablica sadrži molarne entalpije nastajanja pojedinih sudionika reakcije pri 288 K. Izračunajte promjenu molarne entalpije i promjenu molarne unutarnje energije pri navedenoj reakciji.

	$\Delta_f H_m / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286,2
$\text{CO}_2(\text{g})$	-394,9
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-141,4

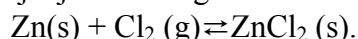
**R:  $\Delta_r H_m = -2188 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_r U_m = -2181 \text{ kJ mol}^{-1}$**

5. Standardna molarna entalpija nastajanja  $\text{CO}_2$  iznosi  $\Delta_f H_m^\ominus = -94,03 \text{ kcal mol}^{-1}$ , a standardna molarna entalpija stvaranja  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  je  $\Delta_f H_m^\ominus = -57,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Za reakciju:  $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g})$  standardna molarna entalpija reakcije iznosi  $\Delta_r H_m^\ominus = 191,58 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Izračunajte: a) standardnu molarnu entalpiju stvaranja plinovitog metana i b) standardnu unutarnju energiju nastajanja metana.

**R:  $\Delta_f H^\ominus = -75,52 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f U^\ominus = -73,04 \text{ kJ mol}^{-1}$**

6. Nastajanje cinkovog klorida može se prikazati reakcijom:



Standardna molarna entalpija otapanja cinka u razrijeđenoj kloridnoj kiselini iznosi  $\Delta H_m^\ominus = -143,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , dok standardna molarna entalpija nastajanja razrijeđene kloridne

kiseline iznosi  $\Delta_f H_m^\ominus = -164,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Standardna molarna entalpija otapanja cinkovog klorida u vodi iznosi  $\Delta H_m^\ominus = -65,27 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Izračunajte standardnu molarnu entalpiju za gore napisanu reakciju nastajanja cinkovog klorida.

**R:  $\Delta_r H^\ominus = -407,4 \text{ kJ mol}^{-1}$**

7. Izračunajte standardnu molarnu entalpiju nastajanja čvrstog KCl pomoću podataka navedenih u tablici:

	$\Delta H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{KOH (aq) + HCl (aq) } \rightleftharpoons \text{KCl (aq) + H}_2\text{O (l)}$	-57,32
$\text{H}_2 \text{ (g) + } 1/2\text{O}_2 \text{ (g) } \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O (l)}$	-286,19
$1/2 \text{H}_2 \text{ (g) + } 1/2\text{Cl}_2 \text{ (g) + aq } \rightleftharpoons \text{HCl (aq)}$	-164,43
$\text{K (s) + } 1/2\text{O}_2 \text{ (g) + } 1/2\text{H}_2 \text{ (g) + aq } \rightleftharpoons \text{KOH (aq)}$	-487,44
$\text{KCl (s) + aq } \rightleftharpoons \text{KCl (aq)}$	+18,41.

**R:  $\Delta_r H^\ominus = -441,4 \text{ kJ mol}^{-1}$**

8. Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) se reducira do elementarnog željeza: a) vodikom i b) ugljičnim monoksidom. Standardne molarne entalpije nastajanja sudionika reakcije dane su u tablici:

	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)}$	$\text{H}_2\text{O (g)}$	$\text{CO (g)}$	$\text{CO}_2 \text{ (g)}$
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	-1117,128	-241,830	-110,524	-393,513.

Izračunajte promjenu standardne entalpije po kilogramu željeza za oba slučaja.

**R: a)  $\Delta_r H^\ominus = 894,1 \text{ kJ kg}^{-1}$ ; a)  $\Delta_r H^\ominus = -88,5 \text{ kJ kg}^{-1}$**

9. U kalorimetrijskoj bombi pomiješa se  $100 \text{ cm}^3$   $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  octene kiseline sa  $100 \text{ cm}^3$   $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH. Temperatura se povisi od  $25^\circ\text{C}$  do  $27,55^\circ\text{C}$ . Kapacitet praznog kalorimetra je  $36 \text{ cal K}^{-1}$ . Specifični kapacitet nastale otopine Na acetata je  $0,963 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , a gustoća  $1,034 \text{ g cm}^{-3}$ .

Izračunajte promjenu standardne molarne entalpije neutralizacije octene kiseline.

**R: a)  $\Delta_r H^\ominus = -50,176 \text{ kJ mol}^{-1}$**

10. Izračunajte standardnu molarnu entalpiju stvaranja benzena po reakcijskoj jednadžbi:  $6\text{C (s) + } 3\text{H}_2 \text{ (g) } \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 \text{ (l)}$  na temelju poznatih standardnih molarnih entalpija izgaranja sudionika kemijske reakcije.

	$\Delta_c H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{C (s)}$	-393,3
$\text{H}_2 \text{ (g)}$	-285,77
$\text{C}_6\text{H}_6 \text{ (l)}$	-3271,89.

**R:  $\Delta_f H^\ominus = 54,78 \text{ kJ mol}^{-1}$**

11. Ispitivana je reakcija hidriranja benzena u cikloheksan pri  $20^\circ\text{C}$ . Odredite promjenu molarne entalpije za reakciju  $\text{C}_6\text{H}_6 \text{ (l) + } 3\text{H}_2 \text{ (g) } \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (l)}$  na temelju poznatih molarnih entalpija izgaranja sudionika reakcije.

	$\Delta_c H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_6 \text{ (l)}$	-3273,14
$\text{H}_2 \text{ (g)}$	-285,77
$\text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (l)}$	-3923,76.

**R: a)  $\Delta_r H^\ominus = -206,69 \text{ kJ mol}^{-1}$**

12. Iz molarnih entalpija pri 18 °C za niže navedene reakcije:

	<u><math>\Delta H_m / \text{kJ mol}^{-1}</math></u>
$\text{Fe(s)} + 2 \text{HCl (aq)} \rightarrow \text{FeCl}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_2 \text{(g)}$	-87,8
$\text{FeCl}_2 \text{(s)} + \text{aq} \rightarrow \text{FeCl}_2 \text{ aq}$	-81,5
$\text{HCl(g)} + \text{aq} \rightarrow \text{HCl (aq)}$	-73,2
$\text{H}_2 \text{(g)} + \text{Cl}_2 \text{(g)} \rightarrow 2\text{HCl (g)}$	-184,1

i molarnih toplinskih kapaciteta pri konstantnom tlaku za to temperaturno područje:

	<u><math>C_p / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}</math></u>
$\text{Fe(s)}$	25,1
$\text{Cl}_2 \text{(g)}$	34,3
$\text{FeCl}_2 \text{(s)}$	77,4

izračunajte molarnu entalpiju nastajanja željeznog klorida pri 118 °C.

**R:  $\Delta_f H^\ominus = -335,0 \text{ kJ mol}^{-1}$**

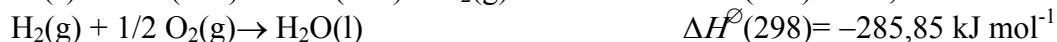
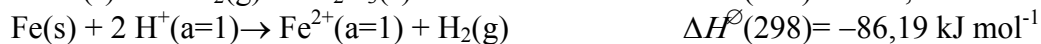
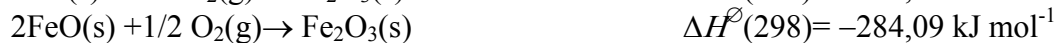
13. Standardna entalpija reakcije hidriranja propena:

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 \text{(g)} + \text{H}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \text{(g)}$  iznosi  $-124,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Standardna entalpija reakcije sagorijevanja propana  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \text{(g)} + 5\text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow 3\text{CO}_2 \text{(g)} + 4\text{H}_2\text{O(l)}$  iznosi  $-2220,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a standardna entalpija nastajanja tekuće vode iznosi  $-286,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Izračunajte standardnu entalpiju spaljivanja propena.

**R:  $\Delta_c H^\ominus = -2058 \text{ kJ mol}^{-1}$**

14. Na temelju sljedećih termokemijskih jednadžbi i pripadajućih entalpija:



izračunajte  $\Delta_r H^\ominus(298) / \text{kJ}$  za reakciju:  $\text{FeO(s)} + 2 \text{H}^+ \text{(a=1)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)} + \text{Fe}^{2+} \text{(a=1)}$ .

**R:  $\Delta_r H^\ominus = -102,98 \text{ kJ mol}^{-1}$**

## KIRCHOFFOV ZAKON

1. Molarni toplinski kapacitet kisika dan je izrazom:

$$C_{p,m}/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 25,503 + 13,612 \cdot 10^{-3} T - 42,556 \cdot 10^{-7} T^2.$$

Izračunajte količinu topline potrebne da se 1 kg kisika zagrije pri konstantnom tlaku sa 300 K na 1000 K.

**R:  $\Delta H=708,3$  kJ**

2. 1 kg magnezijevog fluorida ( $\text{MgF}_2$ ) zagrijava se od  $300^\circ\text{C}$  do  $500^\circ\text{C}$ . Molarni toplinski kapacitet uz konstantan tlak dan je izrazom:

$$C_{p,m}/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 43,965 + 4,226 \cdot 10^{-2} T + 6,27 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Izračunajte promjenu entalpije pri danom zagrijavanju.

**R:  $\Delta H=241,6$  kJ**

3. Ovisnost molarnog toplinskog kapaciteta o temperaturi pri konstantnom tlaku srebra dana je jednadžbom:

$$C_{p,m}/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 23,97 + 5,28 \cdot 10^{-3} T - 2,5 \cdot 10^{-4} T^2.$$

Izračunajte srednji molarni toplinski kapacitet srebra za temperaturni interval od 300 K do 400 K. **R:  $\bar{C}_p = 25,61$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>**

4.  $100 \text{ dm}^3$  helija zagrijava se u zatvorenoj posudi od  $0^\circ\text{C}$  do  $100^\circ\text{C}$ . Tlak na početku zagrijavanja je 1 atm. Molarni toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu je  $C_{v,m}=3/2 R$ .

Izračunajte promjenu unutarnje energije i promjenu entalpije.

**R:  $\Delta U=5,567$  kJ;  $\Delta H=9,279$  kJ**

5. Standardna molarna entalpija nastajanja srebrnog bromida iznosi  $\Delta_f H_m^\ominus = -99,16$  kJ mol<sup>-1</sup>, a molarni toplinski kapacitet:

$$C_{p,m}/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 33,18 + 64,43 \cdot 10^{-3} T.$$

Izračunajte molarnu entalpiju srebrnog bromida pri 398 K.

**R:  $\Delta H(398 \text{ K})=-93,6$  kJ mol<sup>-1</sup>**

6. Vodik disocira pri višoj temperaturi prema jednadžbi:  $\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}(\text{g})$ .

Standardna molarna entalpija nastajanja atomarnog vodika iznosi  $\Delta_f H_m^\ominus = 103,6$  kcal mol<sup>-1</sup> pri 298 K. Molarni toplinski kapaciteti iznose:

$$C_{p,m}(\text{H}_2)/\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 6,5 + 9,0 \cdot 10^{-4} T \text{ i } C_p(\text{H})/\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 5,0.$$

Izračunajte entalpiju nastajanja atomarnog vodika pri 2000 K.

**R:  $\Delta H(2000 \text{ K})=451,02$  kJ mol<sup>-1</sup>**

7. Promjena standardne molarne entalpije reakcije

$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  iznosi  $\Delta H_m^\ominus = -676,0$  kJ mol<sup>-1</sup>. Molarni toplinski kapaciteti sudionika reakcije su sljedeći:

$$C_{p,m}(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g})/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 20,4179 + 1,037 \cdot 10^{-1} T - 2,46405 \cdot 10^{-5} T^2.$$

$$C_{p,m}(\text{O}_2, \text{g})/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 31,4640 + 3,389 \cdot 10^{-3} T - 3,7660 \cdot 10^{-5} T^2.$$

$$C_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g})/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 44,1410 + 9,037 \cdot 10^{-3} T - 8,5350 \cdot 10^{-5} T^2.$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g})/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 30,1250 + 1,130 \cdot 10^{-2} T.$$

Prikažite promjenu molarne entalpije kao funkciju temperature i izračunajte promjenu molarne entalpije reakcije pri 500 K.

$$\mathbf{R: } \Delta H(T)/\text{kJ mol}^{-1} = 36,777 T - 38,6 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,2 \cdot 10^{-6} T^3 + 2,888 \cdot 10^5 T^{-1} - 684721.$$

$$\Delta H_m(500 \text{ K}) = -674,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

8. Reakcija nastajanja CO<sub>2</sub> može se prikazati jednadžbom

CO (g) + 1/2 O<sub>2</sub> (g) ⇌ CO<sub>2</sub> (g). Tablica sadrži standardne molarne entalpije i molarne toplinske kapacitete pri konstantnom tlaku za sudionike reakcije:

	$\Delta H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
CO(g)	-106,69	$27,19 + 54,18 \cdot 10^{-3} T$
O <sub>2</sub> (g)	-	$27,19 + 5,28 \cdot 10^{-3} T$
CO <sub>2</sub> (g)	-390,99	$29,28 + 2,97 \cdot 10^{-3} T - 7,78 \cdot 10^{-6} T^2$

Izračunajte promjenu molarne entalpije za navedenu reakciju pri 500°C.

$$\mathbf{R: } \Delta H_m(773 \text{ K}) = -304,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

9. Oksidacija amonijaka može se prikazati jednadžbom:

4NH<sub>3</sub> (g) + 5O<sub>2</sub> (g) ⇌ 4NO (g) + 6H<sub>2</sub>O (g). Standardne molarne entalpije i molarni toplinski kapaciteti sudionika reakcije su slijedeći:

	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
NH <sub>3</sub> (g)	-44,024	$24,77 + 3,750 \cdot 10^{-2} T - 7,381 \cdot 10^{-6} T^2$
O <sub>2</sub> (g)	-	$26,19 + 1,149 \cdot 10^{-2} T - 3,222 \cdot 10^{-6} T^2$
NO(g)	-90,374	$25,98 + 1,019 \cdot 10^{-2} T - 2,651 \cdot 10^{-6} T^2$
H <sub>2</sub> O(g)	-242,044	$28,83 + 1,374 \cdot 10^{-2} T - 1,435 \cdot 10^{-6} T^2$

Izračunajte promjenu molarne entalpije reakcije pri 427° C.

$$\mathbf{R: } \Delta H_m(298 \text{ K}) = -1637,7 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H_m(700 \text{ K}) = -1633,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

10. Za reakciju prema jednadžbi: CO (g) + H<sub>2</sub>O (g) ⇌ CO<sub>2</sub> (g) + H<sub>2</sub> (g) standardna molarna entalpija iznosi  $\Delta H_m^\ominus = -41,154 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Molarni toplinski kapaciteti pri konstantnom volumenu sudionika reakcije su slijedeći:

	$C_{v,m} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
CO(g)	$18,168 + 7,683 \cdot 10^{-3} T - 1,1719 \cdot 10^{-6} T^2$
H <sub>2</sub> O(g)	$21,836 + 9,932 \cdot 10^{-3} T - 1,1171 \cdot 10^{-6} T^2$
CO <sub>2</sub> (g)	$18,393 + 4,226 \cdot 10^{-2} T - 1,4246 \cdot 10^{-5} T^2$
H <sub>2</sub> (g)	$20,697 - 8,364 \cdot 10^{-4} T + 2,0116 \cdot 10^{-6} T^2$

Izračunajte promjenu molarne entalpije reakcije pri 1000 K.

$$\mathbf{R: } \Delta H(1000 \text{ K}) = -34,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

11. Standardna molarna entalpija nastajanja vode u tekućem stanju pri 293 K iznosi  $\Delta_f H_m^\ominus = -285,976 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Molarni toplinski kapaciteti pri konstantnom tlaku dani su kao funkcija temperature:

	$C_{p,m} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
O <sub>2</sub> (g)	$27,196 + 4,184 \cdot 10^{-3} T$
H <sub>2</sub> (g)	$27,196 + 3,760 \cdot 10^{-3} T$
H <sub>2</sub> O(l)	75,312.

Izračunajte molarnu entalpiju nastajanja vode pri 373 K i 1 atm.

$$\mathbf{R: } \Delta H(373 \text{ K}) = -283,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

12. Nastajanje formaldehida može se prikazati jednačom:

$\text{C(s)} + \text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCHO(g)}$ . Standardna molarna entalpija nastajanja formaldehida iznosi  $\Delta_f H_m^\ominus = -118,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Molarni toplinski kapaciteti pri konstantnom tlaku sudionika reakcije su slijedeći:

	$C_{p,m} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
HCHO(g)	$19,225 + 5,8917 \cdot 10^{-2} T - 1,6213 \cdot 10^{-5} T^2$
C(s)	$4,600 + 2,008 \cdot 10^{-2} T - 5,0200 \cdot 10^{-6} T^2$
H <sub>2</sub> (g)	$28,786 + 2,760 \cdot 10^{-4} T - 1,1670 \cdot 10^{-6} T^2$
O <sub>2</sub> (g)	$26,191 + 1,149 \cdot 10^{-2} T - 3,2210 \cdot 10^{-6} T^2$

Izračunajte molarnu entalpiju nastajanja formaldehida pri 600 K.

**R:  $\Delta_f H(600 \text{ K}) = -123,1 \text{ kJ mol}^{-1}$**

13. Nastajanje fluorovodika može se prikazati jednačom:

$1/2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HF(g)}$ . Standardna molarna entalpija nastajanja formaldehida iznosi  $\Delta_f H_m^\ominus = -273,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Molarni toplinski kapaciteti pri konstantnom tlaku sudionika reakcije su slijedeći:

	$C_{p,m} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
HF(g)	$29,40 - 1,67 \cdot 10^{-3} T + 2,38 \cdot 10^{-6} T^2$
H <sub>2</sub> (g)	$28,78 + 2,80 \cdot 10^{-4} T + 1,17 \cdot 10^{-6} T^2$
F <sub>2</sub> (g)	$27,59 + 1,47 \cdot 10^{-2} T - 5,64 \cdot 10^{-6} T^2$

Izračunajte molarnu entalpiju nastajanja fluorovodika pri 1000 °C.

**R:  $\Delta_f H(1273 \text{ K}) = -276,5 \text{ kJ mol}^{-1}$**

14. Žarenjem vapnenca dolazi do njegovog raspada:

$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$ . Standardna molarna entalpija za navedenu reakciju iznosi  $\Delta_f H_m^\ominus = 178,53 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Molarni toplinski kapaciteti pri konstantnom tlaku sudionika reakcije su slijedeći:

	$C_p / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
CaO (s)	$41,84 + 2,025 \cdot 10^{-2} T - 4,520 \cdot 10^{-5} T^2$
CO <sub>2</sub> (g)	$43,26 + 1,146 \cdot 10^{-2} T - 8,180 \cdot 10^{-5} T^2$
CaCO <sub>3</sub> (s)	$82,34 + 4,975 \cdot 10^{-2} T - 1,287 \cdot 10^{-6} T^2$

Izračunajte promjenu molarne entalpije reakcije žarenja pri 800 K.

**R:  $\Delta_r H_m(800 \text{ K}) = 174,98 \text{ kJ mol}^{-1}$**

15. Standardna molarna reakcija nastajanja plinovitog amonijaka iznosi  $\Delta_f H_m^\ominus = -46,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Toplinski kapaciteti pri konstantnom tlaku u području temperatura od 250-450 K dani su jednačama:

	$C_{p,m} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
H <sub>2</sub> (g)	$29,6 + 2,31 \cdot 10^{-3} T$
N <sub>2</sub> (g)	$27,9 + 4,18 \cdot 10^{-3} T$
NH <sub>3</sub> (g)	$29,9 + 2,61 \cdot 10^{-3} T$

Izračunajte promjenu molarne entalpije i promjenu unutarnje energije za reakciju nastajanja amonijaka pri 398 K.

**R:  $\Delta H_m(398 \text{ K}) = -49,048 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta U_m(398 \text{ K}) = -45,74 \text{ kJ mol}^{-1}$**

16. Standardna entalpija izgaranja vodika po reakcijskoj jednačbi:

$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O(g)}$  iznosi  $\Delta_c H_m = -483,662 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Toplinski kapaciteti pri konstantnom tlaku dani su jednačama:

	$C_{p,m} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{H}_2(\text{g})$	$29,0658 - 8,3640 \cdot 10^{-4} T + 2,0117 \cdot 10^{-6} T^2$
$\text{O}_2(\text{g})$	$25,5032 + 1,3612 \cdot 10^{-2} T - 4,2555 \cdot 10^{-6} T^2$
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$30,0717 + 9,9299 \cdot 10^{-3} T + 8,7190 \cdot 10^{-7} T^2$

Izračunajte promjenu molarne entalpije izgaranja vodika pri 1500° C.

**R:  $\Delta_c H(1773 \text{ K}) = -500,6 \text{ kJ mol}^{-1}$**

17. Izračunajte molarnu entalpiju reakcije:

$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$  pri 1000 °C. Standardne molarne entalpije i molarni toplinski kapaciteti sudionika reakcije su sljedeći:

	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{CH}_4(\text{g})$	-78,000	$14,5 + 7,500 \cdot 10^{-2} T - 1,754 \cdot 10^{-5} T^2$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-242,200	$28,8 + 1,375 \cdot 10^{-2} T - 1,430 \cdot 10^{-6} T^2$
$\text{CO}(\text{g})$	-124,300	$26,2 + 8,750 \cdot 10^{-3} T - 1,920 \cdot 10^{-6} T^2$
$\text{H}_2(\text{g})$	-	$28,8 + 2,760 \cdot 10^{-4} T + 1,170 \cdot 10^{-6} T^2$

**R:  $\Delta H_m(1273 \text{ K}) = 216,9 \text{ kJ mol}^{-1}$**

18. 2 kg broma zagrijava se od 20° C do 80 °C uz konstantni tlak. Vrelište broma pri normalnom tlaku je 331 K. Molarna entalpija isparivanja broma iznosi 31,04 kJ mol<sup>-1</sup>. Molarni toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku tekućeg broma iznosi 35,564 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Molarni toplinski kapacitet plinovitog broma pri konstantnom tlaku iznosi  $C_p(\text{Br}_2, \text{g}) = 30,96 + 4,1 \cdot 10^{-3} T$ . Izračunajte promjenu entalpije pri zagrijavanju broma u spomenutom temperaturnom području.

**R:  $\Delta H_m(353 \text{ K}) = 414,32 \text{ kJ}$**

19. Standardna molarna entalpija za reakciju:

$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  iznosi  $\Delta_f H_m = -285,767 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Molarni toplinski kapaciteti pri konstantnom tlaku sudionika reakcije prikazani su tablično:

	$C_p / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$	$28,29 + 2,53 \cdot 10^{-3} T$
$\text{H}_2(\text{g})$	$27,70 + 3,38 \cdot 10^{-3} T$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	75,31
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$34,39 + 6,3 \cdot 10^{-4} T$

Molarna entalpija isparivanja vode iznosi  $\Delta H_i = 40,644 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Izračunajte molarnu entalpiju izgaranja vodika pri 300° C i 1 bar.

**R:  $\Delta_c H(573 \text{ K}) = -244,6 \text{ kJ mol}^{-1}$**

20.  $\Delta H^\ominus$  nastajanja 1 mola  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  i  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  pri 25°C iznosi - 285 850 J i

- 241 830 J. a) Izračunajte toplinu isparivanja 1 mola vode pri 25 °C.

b) Odredite rad koji se izvrši kod isparivanja 1 mola vode pri 25 °C prema stalnom tlaku 101.3 kPa.

c) Izračunajte  $\Delta U$  isparivanja vode pri 25°C.

d) Ako je  $c_p / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  za vodenu paru 33.58 i tekuću vodu 75.3, odredite toplinu isparivanja vode pri 100 °C.

**R:  $\Delta H(\text{isp}) = 44,020 \text{ kJ mol}^{-1}$  ; b)  $W = 2480 \text{ J}$ ; c)  $\Delta U = 41,540 \text{ kJ}$ ; d)  $\Delta H(373 \text{ K}) = 40,891 \text{ kJ mol}^{-1}$**



## ENTROPIJA

1. Izračunajte promjenu entropije sustava, promjenu entropije okoline i ukupnu promjenu entropije pri reverzibilnoj izotermnoj ekspanziji 1 mol idealnog plina od 0,010 m<sup>3</sup> na 0,100 m<sup>3</sup>. Ekspanzija se odvija pri 298 K. Dobivene rezultate usporedite s promjenom entropije pri ireverzibilnoj ekspanziji na tlak od 0,1 atm.

**R:** a)  $\Delta S^\ominus$  (sustav) = 19,14 J K<sup>-1</sup>;  $\Delta S^\ominus$  (okolina) = - 19,14 J K<sup>-1</sup>;  $\Delta S^\ominus$  (ukupno) = 0 J K<sup>-1</sup>; b) irev. eksp.:  $\Delta S^\ominus$  (sustav) = 19,14 J K<sup>-1</sup>;  $\Delta S^\ominus$  (okolina) = - 3,06 J K<sup>-1</sup>;  $\Delta S^\ominus$  (ukupno) = 16,08 J K<sup>-1</sup>

2. Izračunajte promjenu entropije pri reverzibilnom faznom prijelazu 1 mol H<sub>2</sub>O (l) na 100 °C i na 0 °C. Entalpija isparavanja vode je 9,7171 kcal mol<sup>-1</sup>, a entalpija taljenja vode je 1,4363 kcal mol<sup>-1</sup>.

Kvalitativno usporedite promjenu entropije sustava.

**R:**  $\Delta S^\ominus$  (isp.) = 108,95 J K<sup>-1</sup>;  $\Delta S^\ominus$  (talj.) = 21,999 J K<sup>-1</sup>;

3. Kolika je promjena entropije kod pripreme smjese koja sadrži 1 mol O<sub>2</sub> (g) i 2 mol H<sub>2</sub> (g) uz pretpostavku da ne dolazi do kemijske reakcije i da je miješanje izotermno?

**R:**  $\Delta_{\text{mix}} S^\ominus = 15,88 \text{ J K}^{-1}$

4. Izračunajte promjenu standardne molarne entropije nastajanja tekućeg metanola ako su poznate vrijednosti standardnih molarnih entropija sudionika reakcije.

$$S_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = 30,300 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(\text{C}, \text{s}) = 1,372 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) = 31,208 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) = 49,003 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

**R:**  $\Delta_r S_m^\ominus = -242,7 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

5. Specifični toplinski kapacitet vode u intervalu od 0 °C do 100 °C iznosi  $c_p = 4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ . Izračunajte promjenu entropije pri zagrijavanju 1 g vode u tim temperaturnim uvjetima.

**R:**  $\Delta S = 1,305 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$

6. Usporedite promjenu entropije pri zagrijavanju 1 mol etana od 298 K do 1500 K uz konstantan tlak ako se proces vodi: a) reverzibilno, b) ireverzibilno stavljanjem plina u peć pri 1500 K. Ovisnost molarnog toplinskog kapaciteta dana je izrazom:

$$C_{p,m} / \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 1,279 + 4,246 \cdot 10^{-2} T - 1,642 \cdot 10^{-5} T^2 + 2,035 \cdot 10^{-9} T^3$$

**R:** a) reverzibilno:  $\Delta S(\text{sustav}) = 157,5 \text{ J K}^{-1}$ ;  $\Delta S(\text{okolina}) = -157,5 \text{ J K}^{-1}$ ;  $\Delta S(\text{ukupno}) = 0 \text{ J K}^{-1}$ ; b) ireverzibilno:  $\Delta S(\text{sustav}) = 157,5 \text{ J K}^{-1}$ ;  $\Delta S(\text{okolina sustav}) = -88,33 \text{ J K}^{-1}$ ;  $\Delta S(\text{ukupno}) = 69,16 \text{ J K}^{-1}$ ;

7. Izračunajte promjenu molarne entropije za reakciju:

H<sub>2</sub> (g) + Cl<sub>2</sub> (g) ⇌ 2HCl (g) pri zagrijavanju do 1000 K. Tablica sadrži standardne molarne entropije i ovisnost molarnog toplinskog kapaciteta o temperaturi pri konstantnom tlaku za sudionike kemijske reakcije:

	$S_m^\ominus / \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
H <sub>2</sub> (g)	31,208	$6,9469 - 1,9990 \cdot 10^{-4} T + 4,808 \cdot 10^{-7} T^2$
Cl <sub>2</sub> (g)	53,288	$7,5755 + 2,4244 \cdot 10^{-3} T - 9,650 \cdot 10^{-7} T^2$

HCl (g)

44,646

$$6,7319 + 4,3250 \cdot 10^{-4} T + 3,697 \cdot 10^{-7} T^2$$

**R:  $\Delta S_m(1000\text{ K})=13,042\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ;**

8. Kolika je promjena entropije pri zagrijavanju 1 mol  $\text{H}_2$  (g) od volumena  $0,010\text{ m}^3$  pri 100 K do volumena  $0,100\text{ m}^3$  pri 600 K ako se proces vodi:

a) reverzibilno i b) ireverzibilno, stavljajući plin na 750 K, pri čemu plin ekspandira pri konstantnom tlaku od 101,3 kPa. Molarni toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu u ovisnosti o temperaturi dan je izrazom:

$$C_{v,m}/\text{cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}=4,9600-1,9999\cdot 10^{-4}T+4,8080\cdot 10^{-7}T^2.$$

**R: a) reverz.:  $\Delta S(\text{sustav})=56,26\text{ J K}^{-1}$ ;  $\Delta S(\text{okolina})=-56,26\text{ J K}^{-1}$ ;  $\Delta S(\text{ukupno})=0\text{ J K}^{-1}$ ; b) ireverz.:  $\Delta S(\text{sustav})=56,26\text{ J K}^{-1}$ ;  $\Delta S(\text{okolina})=-25,99\text{ J K}^{-1}$ ;  $\Delta S(\text{ukupno})=30,27\text{ J K}^{-1}$**

9. Izračunajte promjenu entropije do koje dolazi pri miješanju 10 kg vode temperature  $30^\circ\text{C}$  s 50 kg vode temperature  $70^\circ\text{C}$ . Toplinski kapacitet vode pri konstantnom tlaku iznosi  $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l})=4180\text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Da li je proces koji je proveden adijabatski i izobarno reverzibilan?

**R:  $\Delta S=235,3\text{ J K}^{-1}$**

10. Izračunajte promjenu entropije pri zagrijavanju 1 mol olova sa 300 K na 1000 K. Molarni toplinski kapacitet olova za temperaturno područje od 300 K do tališta pri 600 K dan je izrazom:

$$C_{p,m}(\text{Pb}, \text{s})/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}=23,5+9,61\cdot 10^{-3}T, \text{ dok za temperaturno područje od tališta (600 K) do 1000 K iznosi :}$$

$$C_{p,m}(\text{Pb}, \text{l})/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}=32,4+3,14\cdot 10^{-3}T. \text{ Molarna entalpija taljenja olova iznosi }4,93\text{ kJ mol}^{-1}.$$

**R:  $\Delta S(1000\text{ K})=45,2\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$**

11. Izračunajte promjenu entropije pri izobarnom zagrijavanju 1 mol vode od  $0^\circ\text{C}$  do  $200^\circ\text{C}$  iz sljedećih podataka: prema Grifithu, molarni toplinski kapaciteti iznose:

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})=75,31\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ i}$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g})/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}=30,00+1,071\cdot 10^{-2}T+3,30\cdot 10^{-4}T^{-2}.$$

Entalpija isparivanja vode iznosi  $41,09\text{ kJ mol}^{-1}$ .

**R:  $\Delta S(473\text{ K})=141,9\text{ J K}^{-1}$**

12. Izračunajte promjenu entropije kada se 1 mol vode zagrije od 100 K do 500 K pri konstantnom tlaku od 101,3 kPa. Prema Jamesu i Prichardu podaci su sljedeći: molarne entalpije taljenja i isparivanja iznose  $6004\text{ J mol}^{-1}$ , odnosno  $40292\text{ J mol}^{-1}$ , dok molarni toplinski kapaciteti pri konstantnom tlaku iznose:  $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s})/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}=2,092+1,26\cdot 10^{-1}T,$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}=75,312,$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g})/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}=30,359+9,623\cdot 10^{-3}T+1,184\cdot 10^{-6}T^2.$$

**R:  $\Delta S(500\text{ K})=187,6\text{ J K}^{-1}$**

13. 1 mol idealnog plina nalazi se u cilindru koji je okružen toplinskim spremnikom većeg kapaciteta temperature 400 K i sve zajedno je od okoline izolirano. U jednom trenutku je omogućeno plinu da počne ekspandirati izotermno do četiri puta većeg volumena. Koja je promjena entropije plina, spremnika i ukupnog sustava za sljedeće uvjete: a) ekspanzija plina je reverzibilna i plin za vrijeme ekspanzije apsorbira iz

spremnika 4,610 kJ topline; b) ekspanzija plina je ireverzibilna tako da plin apsorbira samo 2,300 kJ topline.

**R: a) Reverz.:  $\Delta S(\text{plin}) = 11,53 \text{ J K}^{-1}$ ;  $\Delta S(\text{spremnik}) = -11,53 \text{ J K}^{-1}$ ;  $\Delta S(\text{ukupno}) = 0 \text{ J K}^{-1}$ ; b) Ireverz:  $\Delta S(\text{sustav}) = 11,53 \text{ J K}^{-1}$ ;  $\Delta S(\text{okolina}) = -5,75 \text{ J K}^{-1}$ ;  $\Delta S(\text{ukupno}) = 5,78 \text{ J K}^{-1}$ .**

14. Molarna entalpija isparivanja vode iznosu pri 0°C 45008 J mol<sup>-1</sup>, pri 50° C 43124 J mol<sup>-1</sup>, a pri 100°C 40738 J mol<sup>-1</sup>. Izračunajte entropiju isparivanja pri tim temperaturama. Tlak para vode pri 0° C je 610 Pa, pri 50°C 12331 Pa i pri 100°C 101235 Pa.

**R:  $\Delta S_m(\text{isp.}, 273 \text{ K}) = 122,36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_m(\text{isp.}, 323 \text{ K}) = 116,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $\Delta S_m(\text{isp.}, 373 \text{ K}) = 109,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$**

## SMJESE I FAZNE RAVNOTEŽE

**Kemijski potencijal** (čiste tvari) je sinonim za molarnu Gibbsovu energiju:  $\mu \equiv G_m$   
Termodinamički uvjet ravnoteže proizlazi iz 2. zakona termodinamike:  
jednoznačnost kemijskog potencijala kroz cijeli sustav:  $\mu_1 = \mu_2$ , tj.  $dG=0!$

Ovisnost stabilnosti o uvjetima:

Promjena kemijskog potencijala s temperaturom:  $(\partial\mu/\partial T)_p = -S_m$

Promjena kemijskog potencijala s tlakom:  $(\partial\mu/\partial p)_T = V_m$

Clapeyronova jednadžba:  $dp/dT = \Delta_{fp}S / \Delta_{fp}V$

Fazni prijelaz kruto-tekuće:  $dp/dT = \Delta_{talj}H_m / T\Delta_{talj}V_m$

Fazni prijelaz tekuće-plinovito:  $dp/dT = \Delta_{isp}H_m / T\Delta_{isp}V_m$

Clausius-Clapeyronova jednadžba:  $d \ln p / dT = \Delta_{isp}H_m / RT^2$

**Smjese:**

Parcijalni molarni volumen:  $V_j = (\partial V / \partial n_j)_{p,T,n_i}$

Ukupni volumen smjese:  $V = n_A V_A + n_B V_B$

Parcijalna molarna Gibbsova energija i definicija kemijskog potencijala:

$\mu_j = (\partial G / \partial n_j)_{p,T,n_i}$

Ukupna Gibbsova energija smjese:  $G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$

Temeljna jednadžba kemijske termodinamike:  $dG = V dp - S dT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$

Gibbs-Duhemova jednadžba:  $\sum_j n_j d\mu_j = 0$

**Termodinamika miješanja:**

Standardni kemijski potencijal idealnog plina jest kemijski potencijal čistog plina pri 1 bar!

Kemijski potencijal idealnog plina:  $\mu = \mu^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus)$

Gibbsova energija miješanja dva idealna plina:  $\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

Entropija miješanja dva idealna plina:  $\Delta_{mix}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

**Kemijski potencijal tekućina:**

**Rauoltov zakon:**  $p_A = x_A p_A^*$

**Idealna otopina je otopina u kojoj sve komponente slijede Raoultov zakon kroz područje sastava**

**Kemijski potencijal komponente idealne otopine:**  $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$

**Henryev zakon:**  $p_B = K_B \cdot x_B$

Idealno razrijeđene otopine: otopljeni tvar slijedi Henryev zakon, a otapalo Raoultov zakon!

**Tekuće smjese**

Gibbsova energija miješanja dviju tekućina:  $\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

Entropija miješanja dviju tekućina:  $\Delta_{mix}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

**Koligativna svojstva- svojstva koja ovise samo o broju prisutnih čestica otopljene tvari!**

**Povišenje temperature vrelišta:**  $\Delta T = K_e b$ ;

ebulioskopska konstanta:  $K_e = RT^2 M / \Delta_{isp}H$

**Sniženje temperature leđišta:**  $\Delta T = K_k b$ ;

Krioskopska konstanta:  $K_k = RT^2 M / \Delta_{talj}H$

**Osmoza-spontani prolaz otapala u otopinu kroz polupropusnu membranu**

Osmotski tlak - tlak koji treba primjeniti na otopinu da se zaustavi protok otapala u otopinu dan preko **van't Hoffove** **jednadžbe**:  $\pi/Pa = c_B RT$

Osmotski virijalni koeficijent,  $B$ :  $\pi/Pa = c_B RT(1+B \cdot c_B + \dots)$

*Aktivitet otapala*:  $a_A = p_A/p_A^*$ ,  $p_A^*$ -tlak para čistog otapala

Aktivitet otapala i kemijski potencijal:  $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$

Rauoltov zakon na bazi aktiviteta i aktivitetnog koeficijenta:  $\gamma = a/x$

*Aktivitet otopljene tvari*:

Kemijski potencijal otopljene tvari u idealno razrjedenoj otopini:  $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$

Kemijski potencijal otopljene tvari s obzirom na molalitet:  $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln b_B$

1. Pri taljenju metalnog litija na temperaturi od 180,54 C i tlaku od 101,3 kPa izmjereno je povećanje volumena od 1,57 %. Odredite talište litija pri 101,3 MPa, ako je gustoća tekućeg litija  $5,15 \cdot 10^2 \text{ kg m}^{-3}$ , a molarna entalpija taljenja litija  $\Delta_{\text{talj}} H_m(\text{Li}) = 3025 \text{ J mol}^{-1}$ .

**R:  $T=456,9 \text{ K}$**

2. Izračunajte talište monoklinskog sumpora, ako je tlak za 101,325 MPa veći od normalnog tlaka. Talište monoklinskog sumpora pri 101,325 kPa iznosi 114 C. Promjena volumena pri taljenju iznosi  $41 \text{ cm}^3 \text{ kg}^{-1}$ , a entalpija taljenja sumpora  $\Delta_{\text{talj}} H_m(\text{S}) = 422 \text{ cal mol}^{-1}$ .

**R:  $T=417 \text{ K}$**

3. Nagib krivulje isparivanja vode ( $dp/dT$ ) pri vrelištu ( $100^\circ\text{C}$ ) iznosi  $27,15 \text{ mm Hg K}^{-1}$ . Gustoće kapljevine i pare u ravnoteži pri istoj temperaturi iznose  $0,958 \text{ g cm}^{-3}$ , odnosno  $5,98 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ . Kolika je promjena molarne entalpije isparivanja vode pri zadanim uvjetima?

**R:  $\Delta_{\text{isp}} H_m = 40,680 \text{ kJ mol}^{-1}$**

4. Promjena tališta difenilamina  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}]$  u ovisnosti o promjeni tlaka pri  $54^\circ\text{C}$  iznosi  $2,7 \cdot 10^{-7} \text{ K Pa}^{-1}$ . Izračunajte promjenu entalpije pri taljenju 25 g difenilamina, ako je porast volumena  $95,8 \text{ cm}^3 \text{ kg}^{-1}$ .

**R:  $\Delta_{\text{talj}} H = 2,900 \text{ kJ}$**

5. Gustoća čvrstog bizmuta iznosi  $9,74 \text{ g cm}^{-3}$ , a tekućeg  $10,07 \text{ g cm}^{-3}$ . Povećanje tlaka sa 101,3 kPa na 101,3 MPa dovodi do sniženja tališta od  $271,0^\circ\text{C}$  na  $267,5^\circ\text{C}$ . Izračunajte molarnu entalpiju taljenja bizmuta pri temperaturi od  $271,0^\circ\text{C}$ .

**R:  $\Delta_{\text{talj}} H_m = 10,826 \text{ kJ mol}^{-1}$**

6. Temperatura tališta p-kloranilina ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Cl}$ ) pri normalnom tlaku od 101,3 kPa iznosi 343 K, tlak pare pri talištu iznosi 5,0 mm Hg, a tlak pare pri 373 K iznosi 20,0 mm Hg. Promjena molarne entalpije taljenja  $\Delta_{\text{talj}} H = 19664,8 \text{ J mol}^{-1}$ , gustoća pri talištu čvrste tvari iznosi  $\rho = 1,45 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ , a gustoća tekuće tvari iznosi  $\rho = 1,15 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ . Izračunajte: a) promjenu molarne entalpije isparavanja, b) vrelište pri 101,3 kPa; c) promjenu molarne entalpije sublimacije i d) ocijenite temeljem Clapeyronove jednadžbe da li će talište pri tlaku od  $1,013 \cdot 10^7 \text{ Pa}$  biti više ili niže od tališta pri normalnom tlaku.

**R:  $\Delta_{\text{isp}} H_m = 49,152 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $T_v = 558 \text{ K}$ ,  $\Delta_{\text{subl}} H_m = 68,816 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $T = 347 \text{ K}$**

7. Pri kojoj temperaturi vrije voda pod tlakom od 735 mm Hg. Promjena molarne entalpije isparivanja vode pri 100 C iznosi  $\Delta_{\text{isp}} H_m = 40670 \text{ J mol}^{-1}$ .

**R:  $T = 372,2 \text{ K}$**

8. Izračunajte promjenu molarne entalpije pri isparivanju etanola u temperaturnom intervalu između  $20^\circ\text{C}$  i  $40^\circ\text{C}$ . Tablično je dana ovisnost tlaka pare etanola o temperaturi.

$T/\text{K}$	293	313
$p/\text{N m}^{-2}$	5866	17865.

**R:  $\Delta_{\text{isp}} H_m = 42,460 \text{ kJ mol}^{-1}$**

9. Normalno vrelište tetrahidrofurana iznosi 65 °C. Odredite približni tlak para tetrahidrofurana na temperaturi od 55° C.

**R:  $p=73400$  Pa**

10. Tlak pare žive (u mm Hg) u ovisnosti o temperaturi u području od 0 °C do 450 °C dan je jednadžbom:  $\log p = -3276 T^{-1} - 0,652 \log T + 9,907$ . Izračunajte promjenu molarne entalpije isparivanja pri vrelištu žive od  $T=357$  °C. Usporedite dobivenu vrijednost s eksperimentalnim podatkom koji iznosi  $\Delta_{\text{isp}}H_m = 60880$  J mol<sup>-1</sup>.

**R:  $\Delta_{\text{isp}}H_m=59,310$  kJ mol<sup>-1</sup>;  $\Delta(\Delta_{\text{isp}}H_m)=2,58$  %**

11. Vrelište butana pri tlaku od 101,3 kPa iznosi 0,6 °C. Promjena entalpije pri isparivanju 10 g butana iznosi  $\Delta H_i = 4040$  J. Na koji tlak treba komprimirati plinoviti butan da bi se ukapljio pri 25 °C ?

**R:  $p=235,600$  kPa**

12. Na koju temperaturu treba zagrijati brom da zavrije pod tlakom od 75,994 kPa. Vrelište broma pri 101,3 kPa iznosi 58 °C, a promjena molarne entalpije isparivanja  $\Delta_{\text{isp}}H_m = 31020$  J mol<sup>-1</sup>.

**R:  $T=323,0$  K**

13. 10 g para acetona ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) kondenzira pri tlaku od 470 mm Hg. Vrelište acetona pri normalnom tlaku je 56,5 °C. Izračunajte temperaturu isparivanja acetona pri navedenom tlaku i promjenu molarne entalpije pri kondenzaciji 10 g acetona.

**R:  $T=315,4$  K;  $\Delta_{\text{isp}}H=5001$  J**

14. Tlak sublimacije CO<sub>2</sub>(s) pri -75 °C iznosi 1008,9 mm Hg, a pri -85 °C je 438,6 mm Hg. Izračunajte promjenu entalpije pri sublimaciji 100 g CO<sub>2</sub> te temperaturu sublimacije pri tlaku od 101,3 kPa.

**R:  $T=194,7$  K;  $\Delta_{\text{subl}}H=58,580$  kJ**

15. Tetralin (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>) vrije pri 207,3 C. Izračunajte masu tetralina na 100 g vodene pare ako se destilira s vodenom parom pri tlaku od 101,3 kPa. Prema Troutonovom pravilu omjer entalpije isparavanja i vrelišta iznosi 88 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>.

**R:  $m= 36,7 \cdot 10^{-3}$  kg**

16. Otopina koja sadrži 16,529 g anilina (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>) u 100 g etil estera mravlje kiseline (HCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) ima tlak pare 330 mm Hg pri 15 °C. Pri tlaku od 760 mm Hg ester vrije pri 34,5°C. Molarna entalpija isparivanja estera iznosi 26284 J mol<sup>-1</sup>. Izračunajte molekulnu masu anilina.

**R:  $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)= 8,65 \cdot 10^{-2}$  kg mol<sup>-1</sup>**

17. U tablici su dani tlakovi pare jodbenzena pri odgovarajućim temperaturama:

$T/$ K	343	383	443
$p/$ mm Hg	13,65	75,83	479,70.

Odredite: a) grafički Augustovu jednadžbu; b) molarnu entalpiju isparivanja; c) tlak pare pri 0 °C i d) vrelište jodbenzena pri 101,3 kPa.

**R: a)  $\log p= 8,03 - 2360 T^{-1}$  +; b)  $\Delta_{\text{isp}}H_m=44,930$  kJ mol<sup>-1</sup> c)  $p= 32,4$  Pa d)  $T=459,6$ K**



18. Grafičkom metodom odredite promjenu molarne entalpije isparivanja metana u temperaturnom području od -185 °C do -161 °C. Tablica sadrži podatke ovisnosti tlaka pare o temperaturi:

$t/^\circ\text{C}$	-185	-181	-175	-169	-161
$p/\text{mm Hg}$	60	100	200	400	700.

**R:  $\Delta_{\text{isp}}H_m=8,540 \text{ kJ mol}^{-1}$**

19. Ovisnost tlaka pare  $p/\text{mm Hg}$  čvrstog i tekućeg  $\text{TaBr}_5$  o temperaturi  $T$  daju relacije:

$$\ln p(\text{TaBr}_5, \text{s}) = 28,95 - 13012 T^{-1}$$

$$\ln p(\text{TaBr}_5, \text{l}) = 18,82 - 7519 T^{-1}$$

Izračunajte temperaturu taljenja  $\text{TaBr}_5$  i promjenu molarne entalpije taljenja.

**R:  $T=542 \text{ K}$ ;  $\Delta_{\text{talj}}H_m=45,666 \text{ kJ mol}^{-1}$**

20. Pri kojoj su temperaturi i tlaku čvrsti, tekući i plinoviti uranijev fluorid  $\text{UF}_6$  u ravnoteži? Temperaturne ovisnosti tlaka pare (mm Hg) čvrstog i tekućeg  $\text{UF}_6$  dane su jednadžbama:  $\ln p(\text{UF}_6, \text{s}) = 24,52 - 5894 T^{-1}$

$$\ln p(\text{UF}_6, \text{l}) = 17,36 - 3480 T^{-1}$$

**R:  $T=337,2 \text{ K}$ ;  $p=152,385 \text{ kPa}$**

21. Tlak pare  $p/\text{mm Hg}$  rompskog i monoklinskog sumpora može se prikazati jednadžbama:  $\ln p(\text{S}, \text{r}) = 27,33 - 12130 T^{-1}$

$\ln p(\text{S}, \text{m}) = 26,17 - 11704 T^{-1}$ . Izračunajte: a) temperaturu pri kojoj rompski sumpor prelazi u monoklinski te tlak pare rompskog i monoklinskog sumpora pri toj temperaturi i b) entalpiju sublimacije rompskog i monoklinskog sumpora.

**R:  $T=367,2 \text{ K}$ ;  $p=0,444 \text{ Pa}$ ; b)  $\Delta_{\text{subl}}H_m(\text{r})=100,85 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{subl}}H_m(\text{m})=97,31 \text{ kJ mol}^{-1}$**

22. Izračunajte tlak para n-oktana ( $\text{n-C}_8\text{H}_{18}$ ) u trojnoj točki. Talište n-oktana je -56,5 C. Tablično je dana ovisnost tlaka o temperaturi:

$T/\text{K}$	292,2	339,2
$p/\text{mm Hg}$	10	100.

**R:  $p=4,09 \text{ Pa}$**

23. Ovisnost tlaka pare o temperaturi hidrokinona ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ) iznad čvrste i iznad tekuće tvari dan je tablično:

	<u>čvrsto</u>		<u>tekuće</u>	
$t/^\circ\text{C}$	132,4	163,5	192,0	216,5
$p/\text{mm Hg}$	1,00	10,00	40,00	100,00-

Izračunajte promjenu molarne entalpije sublimacije, isparavanja i taljenja, tlak i temperaturu trojne točke i promjenu entropije taljenja.

**R:  $\Delta_{\text{subl}}H_m=108,79 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{isp}}H_m=70,561 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{talj}}H_m=38,229 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $p(\text{t.t.})=2437 \text{ Pa}$ ,  $T(\text{t.t.})=445,7 \text{ K}$ ,  $\Delta_{\text{talj}}S_m=85,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$**

24. Ovisnost tlaka pare o temperaturi čvrstog i tekućeg amonijaka dana je izrazima:

$\ln p(\text{NH}_3, \text{s}) = 23,03 - 3754 T^{-1}$  i  $\ln p(\text{NH}_3, \text{l}) = 19,49 - 3063 T^{-1}$ . Izračunajte temperaturu u trojnoj točki i promjenu molarne entalpije taljenja  $\text{NH}_3(\text{s})$ .

**R:  $T(\text{t.t.})=195 \text{ K}$ ,  $\Delta_{\text{talj}}H_m=5,745 \text{ J mol}^{-1}$**

25. Izračunajte tlak živinih para pri 275 °C te grafičkom metodom provjerite rezultat. Kolika je molarna entalpija isparivanja. Tablično je dana ovisnost tlaka pare žive o temperaturi:

$t/^\circ\text{C}$	250	300
$p/\text{mm Hg}$	74,12	246,55.

**R:  $p=18450\text{ Pa}$ ;  $\Delta_{\text{isp}}H_m=59,80\text{ kJ mol}^{-1}$**

26. Tablično je dana ovisnost tlaka vodene pare o temperaturi:

$t/^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50
$p/\text{mm Hg}$	4,581	9,198	17,512	31,792	55,290	92,490.

Uz pretpostavku da u zadanom temperaturnom intervalu isparavanje ne ovisi o temperaturi, grafički odredite jednadžbu ovisnosti tlaka o temperaturi i molarnu entalpiju isparivanja.

**R:  $\log p=9,05-2289 T^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{isp}}H_m=43,820\text{ kJ mol}^{-1}$**

27. Tlak pare kloroforma,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  i tetraklorugljika  $\text{CCl}_4$  iznose pri 25 °C 199,1 mm Hg, odnosno 114,5 mm Hg. Ako tekućine daju idealnu mješavinu izračunajte: a) ukupni tlak para iznad mješavine koja sadrži 1 mol svake komponente. i b) sastav pare u ravnoteži s mješavinom

**R:  $p=20,903\text{ kPa}$ ;  $x(\text{CCl}_4)=0,3652$ ;  $x(\text{CHCl}_3)=0,6348$**

28. Pri destilaciji naftalena,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  pomoću vodene pare pri 99 °C i 751 mm Hg nađeno je u destilatu 13,35 g naftalena i 74,2 g vode. Tlak vodene pare pri 99 °C iznosi 733 Torr. Izračunajte molekulnu masu naftalena.

**R:  $M(\text{naftalen})=0,132\text{ kg mol}^{-1}$**

29. Etanol i metanol daju gotovo idealnu smjesu. Tlak pare etanola je 44,5 mm Hg, a metanola 88,7 mm Hg. Izračunajte: a) molarni udio metanola i etanola u smjesi dobivenoj miješanjem 100 g svake komponente; b) parcijalne tlakove komponenata i ukupni tlak iznad smjese i c) molarni udio metanola u plinskoj fazi.

**R: a)  $x(\text{CH}_3\text{OH})=0,59$ ;  $x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=0,41$ ; b)  $p(\text{CH}_3\text{OH})=6,977\text{ kPa}$ ,  $p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=2,433\text{ kPa}$ ; c)  $x(\text{CH}_3\text{OH})=0,741$**

30. Pri otapanju 4,16 g organskog uzorka u 80,7 g dietil etera ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ) tlak pare etera opada za 8,5 mm Hg pri 10 °C. Tlak pare dietil etera iznosi 291,8 mm Hg pri 10 °C. Izračunajte molekulnu masu organskog uzorka.

**R:  $M(\text{uzorak})=0,1272\text{ kg mol}^{-1}$**

31. Ako se dvije tekućine (1 i 2) ne miješaju, njihova mješavina vrije kada je suma parcijalnih tlakova jednaka vanjskom tlaku:  $p = p_1^* + p_2^*$ . U parnoj fazi je omjer molarnih udjela dviju komponenata jednak omjeru tlakova para:  $p_1^*/p_2^*=x_1/x_2=m_1M_2/m_2M_1=n_1/n_2$ , gdje su  $m_1$  i  $m_2$  mase komponenata u parnoj fazi, a  $M_1$  i  $M_2$  njihove molekulne mase. Vrelište mješavine naftalena  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  i vode iznosi 98 °C pri tlaku od 733 mm Hg. Tlak vodene pare pri 98 °C iznosi 707 mm Hg. Izračunajte težinski udio naftalena u destilatu.

**R:  $w(\text{C}_{10}\text{H}_8)=0,207$**

32. Otopina 25,97 g manitola ( $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ ) u 500 g vode ima tlak pare 17,42 mm Hg pri 20 °C. tlak pare vode pri toj temperaturi je 17,51 mm Hg. Izračunajte molekulnu masu manitola.

**R:  $M(\text{manitol})=0,182 \text{ kg mol}^{-1}$**

33. Molarna masa u vodi topljivog elektrolita određivana je metodom sniženja ledišta pri čemu su dobiveni sljedeći podaci: Beckmannov termometar pokazuje pri zamrzavanju čiste vode 4,433°, a za otopinu koja sadrži 0,2835 g uzorka u 25,65 g vode 4,220 °C. Entalpija taljenja leda iznosi 333,339 J g<sup>-1</sup>. Odredite molekulnu masu uzorka elektrolita.

**R:  $M(\text{uzorak})=9,66 \cdot 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$**

34. Za otopinu koja sadrži 2 g tršćanog šećera ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) u 50 cm<sup>3</sup> otopine treba odrediti osmotski tlak pri 20 °C i temperaturu ledišta. Gustoća otopine iznosi 1,01 g cm<sup>-3</sup>, krioskopska konstanta vode  $K_K(\text{H}_2\text{O})=1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$ .

**R:  $\pi=285,2 \text{ kPa}$ ;  $T=272,94 \text{ K}$**

35. Izvjesna količina nekog uzorka u 100 g benzena snizuje ledište za 1,28°. Ista količina uzorka u 100 g vode snizuje ledište za 1,395°C. Na koliko iona disocira molekula toga uzorka u vodi uz pretpostavku da je disocijacija potpuna, a da se mjerenjem u benzenu određuje prava molekulna masa uzorka?  $K_k(\text{H}_2\text{O})=1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$  i  $K_k(\text{C}_6\text{H}_6)=5,12 \text{ K kg mol}^{-1}$ .

**R:  $v=3$**

36. Otapanjem 0,821 g m-hidroksibenzenaldehida ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ ) u 20 g naftalena ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) snizi se ledište otapala za 0,232 °C. Talište naftalena je 80,1 °C. Izračunajte krioskopsku konstantu naftalena i molarnu entalpiju taljenja naftalena.

**R:  $K_k=0,6895 \text{ K kg mol}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{talj}} H_m=192,652 \text{ kJ mol}^{-1}$**

37. Vodena otopina koja sadrži 0,585 g NaCl u 100 g vode ledi se pri -0,342 °C. Entalpija taljenja leda iznosi 79,7 cal g<sup>-1</sup>. Izračunajte krioskopsku konstantu vode, molekulnu masu NaCl i prividni stupanj disocijacije NaCl.

**R:  $K_k=1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$ ;  $M(\text{NaCl})=3,18 \cdot 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$ ;  $\alpha=0,839$**

38. Otopina anilina ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) u benzenu smrzava se pri -1,25 °C. Ledište benzena je 5,49°C, krioskopska konstanta benzena  $K_k(\text{C}_6\text{H}_6)=5,12 \text{ K kg mol}^{-1}$  i gustoća otopine 0,975 kg dm<sup>-3</sup>. Izračunajte koncentraciju otopine u težinskim postocima i molarnu koncentraciju otopine.

**R:  $\gamma=11,2 \%$ ,  $c=1,15 \text{ mol dm}^{-3}$**

39. Izračunajte vrelište otopine koja u 1000 g sadrži 10 g otopljenog  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ebulioskopska konstanta vode iznosi  $K_E(\text{H}_2\text{O})=0,51 \text{ K kg mol}^{-1}$ .

**R:  $T_V=373,30 \text{ K}$**

40. U metanolu je otopljeno 4,2% anilina ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) i 3,2 % nitrobenzena ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ). Ebulioskopska konstanta metanola je  $K_e(\text{CH}_3\text{OH})=0,83 \text{ K kg mol}^{-1}$ . Izračunajte vrelište ove otopine, ako je vrelište čistog metanola 66 °C.

**R:  $T_V=339,84 \text{ K}$**

41. Otopina sumpora u ugljičnom disulfidu ( $\text{CS}_2$ ) sadrži 3,795 g sumpora u 100 g  $\text{CS}_2$ . Vrelište ove otopine iznosi 46,66 °C, a vrelište čistog  $\text{CS}_2$  jest 46,30 °C. Molarna entalpija isparivanja  $\text{CS}_2$  iznosi 6400 cal mol<sup>-1</sup>. Odredite formulu molekule sumpora otopljenog u ugljičnom disulfidu.

**R:  $\text{S}_8$**

42. Konstanta Henryevog zakona  $K=p_i/x_i$  za kisik iznosi  $3,30 \cdot 10^7$  Torr, a za dušik  $6,51 \cdot 10^7$  Torr. Sastav zraka u ravnoteži s vodom pri 1 atm je približno 20 %  $\text{O}_2$  i 80 %  $\text{N}_2$ . Izračunajte udjele kisika i dušika iz zraka otopljenih u vodi pri 25 °C.

**R:  $x(\text{O}_2)=0,3309$ ;  $x(\text{N}_2)=0,6691$**

43. Čista voda, zasićena plinskom smjesom vodika i kisika u omjeru 2:1, zagrije se da bi se odstranili otopljeni plinovi. Konstante Henryevog zakona pri 23 °C iznose  $K(\text{H}_2)=7,87 \cdot 10^4$  bar i  $K(\text{O}_2)=4,64 \cdot 10^4$  bar. Izračunajte sastav oslobođenih plinova ako je ukupni tlak iznad vode 5,066 bar.

**R:  $x(\text{H}_2)=0,541$ ;  $x(\text{O}_2)=0,459$**

44. U osmotskoj ćeliji s otvorenim manometrom uspostavlja se pri 20 °C visina stupca otopine 3,28 m. Izračunajte molekulnu masu otopljene tvari, ako je otopljeno 3,42 g u 1 L, a gustoća otopine iznosi 1,2 g cm<sup>-3</sup>.

**R:  $M(\text{NaCl})=0,216 \text{ kg mol}^{-1}$**

45. Otopina koja sadrži 210,88 g  $\text{CaCl}_2$  u 1 L vode pokazuje jednaki osmotski tlak kao i otopina glukoze čija je koncentracija 4,05 mol dm<sup>-3</sup>. Temperatura je u oba slučaja jednaka. Izračunajte prividni stupanj disocijacije  $\text{CaCl}_2$  u vodenoj otopini

**R:  $\alpha=0,565$**

46. Ovisnost sastava smjese oktana (O) i metilbenzena (M) o temperaturi pri stalnom tlaku od 760 mm Hg prikazana je tablično:

$t/^\circ\text{C}$	110,9	112,0	114,0	115,8	117,3	119,0	121,1	123,0
$x(\text{M})$	0,908	0,795	0,615	0,527	0,408	0,300	0,203	0,097
$y(\text{M})$	0,923	0,836	0,698	0,624	0,527	0,410	0,297	0,164.

$x$  i  $y$  su molarni udjeli tekuće i plinske faze. Temperature čistih komponenti su  $T(\text{M})=110,6$  °C i  $T(\text{O})=125,6$  °C. Odredite iz faznog dijagrama sastav pare u ravnoteži s tekućom fazom čiji je sastav  $x(\text{M})=0,250$ .

**R:  $y(\text{M})=0,36$**

## KEMIJSKA RAVNOTEŽA

**Kemijska reakcija:  $A \rightleftharpoons B$**

**Doseg reakcije ( $\xi$ )-veličina** koja ima dimenziju količine tvari i izražava se u molima: kada se doseg reakcije promijeni za konačni iznos  $\Delta\xi$ , količina tvari A promijeni se iz  $n_{A,0}$  u  $n_{A,0} - \Delta\xi$  (diferencijalni oblik:  $dn_i = \nu_i \cdot d\xi$ )

**Gibbsova energija reakcije:**  $\Delta_r G = (\partial G / \partial \xi)_{p,T}$  (iako  $\Delta_r$  obično označava razliku vrijednosti, konačno – početno stanje, ovdje označava derivaciju  $G$  po  $\xi$ )

Parcijalna promjena Gibbsove energije pri konstantnom tlaku i temperaturi jest **kemijski**

**potencijal:**  $\Delta_r G = (\partial G / \partial \xi)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$

**Kemijski potencijal:**  $\mu = \mu^\ominus + RT \ln (a/a^\ominus)$

**Uvjet ravnoteže:**  $\Delta_r G = 0!$

**Opća bilanca reakcije:**  $0 = \sum_J \nu_J J$

**Reakcijski kvocijent:**  $Q = \prod_J \left( \frac{a_J}{a_J^\ominus} \right)^{\nu_J}$

**Opći izraz za ukupnu promjenu Gibbsove energije:**  $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$

$\Delta_r G^\ominus$ - standardna Gibbsova energija

**Konstanta kemijske ravnoteže:**  $\Delta_r G^\ominus = - RT \ln K$

$\Delta_r G^\ominus = \sum \nu \Delta_f G^\ominus(\text{produkt}) - \sum \nu \Delta_f G^\ominus(\text{reaktant}) = \sum_J \nu_J \Delta_f G^\ominus(J)$

Termodin. konstanta kemijske ravnoteže izražena preko aktiviteta:  $K = \left( \prod_J (a_J / a_J^\ominus)^{\nu_J} \right)_{\text{ravn.}}$

**Le Chatelierov i Braun princip-** princip akcije i reakcije: poremećaj ravnoteže uslijed vanjskog utjecaja (akcije) izaziva proces (reakciju) koji teži da poništi djelovanje tog utjecaja!

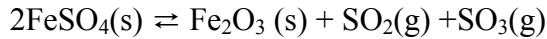
**Ovisnost konstante kemijske ravnoteže o temperaturi** (van't Hoffova reakcijska izobara):  $d \ln K / dT = \Delta_r H^\ominus / RT^2$  ili  $d \ln K / d(1/T) = - \Delta_r H^\ominus / R$

Izračun  $K$  pri  $T_2$  s obzirom na poznatu  $K$  pri  $T_1$   $\ln K(T_2) = \ln K(T_1) - (\Delta_r H^\ominus / R) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

Egzotermnim reakcijama pogoduju niže temperature, a endotermnim reakcijama više temperature!

**Ovisnost konstante kemijske ravnoteže o tlaku:**  $d \ln K / dp = - \Delta_r V / RT$

1. Termički raspad  $\text{FeSO}_4$  može se prikazati jednadžbom:



Izračunajte: a)  $K_p$  pri 929 K i 0,912 bar za navedenu reakciju i b) ukupni tlak sustava ako je  $\text{FeSO}_4$  stavljen u posudu sa  $\text{SO}_2$  pod tlakom od 0,608 bar pri čemu je uspostavljena ravnoteža.

**R:  $K_p=0,2079$ ; b)  $p=1,096$  bar**

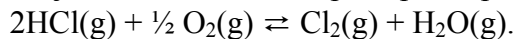
2. Sinteza metanola može se prikazati jednadžbom  $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ . Izračunajte  $K_p$  ako se pri 300 °C i 101,33 bar reaktanti nalaze u stehiometrijskom odnosima, a izreagira 30% vodika.

**R:  $K_p=1,23 \cdot 10^{-4}$**

3. Pri Deaconovom postupku uspostavlja se kemijska ravnoteža koja se može prikazati jednadžbom:  $4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Pri 1,0133 bar i 870 K stehiometrijske količine HCl i  $\text{O}_2$  daju 23,8 mol % klora. Izračunajte  $K_p$  dane ravnoteže pri zadanim uvjetima.

**R:  $K_p=0,9787$**

4. Dobivanje klora Deaconovim postupkom prikazano je reakcijom:

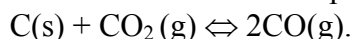


Pri 1 atm i 500 K stehiometrijske količine klorovodika i kisika reakcijom daju 45,94 mol % klora u ravnotežnoj plinskoj smjesi.

Izračunajte: a) konstantu kemijske ravnoteže i promjenu standardne molarne Gibbsove energije pri 500 K i b) promjenu molarne Gibbsove energije za gornju reakciju pri 500 K u slučaju da se ravnotežnoj plinskoj smjesi doda kisik tako da mu količina bude deseterostruka u odnosu na ravnotežnu vrijednost i c) promjenu molarne Gibbsove energije za gornju reakciju pri 500 K u slučaju da se ravnotežnoj plinskoj smjesi doda vodena para tako da mu količina bude deseterostruka u odnosu na ravnotežnu vrijednost.

**R: a)  $K_p=390$ ;  $\Delta G_m(500 \text{ K})= - 24822 \text{ J mol}^{-1}$  b)  $\Delta G_m(500 \text{ K})= - 4368 \text{ J mol}^{-1}$  c)  $\Delta G_m(500 \text{ K})=12897 \text{ J mol}^{-1}$**

5. U generator ulazi zrak pri čemu koks sagorijeva u  $\text{CO}_2$ . Nastali  $\text{CO}_2$  reducira se s nepotrošenim koksom u CO prema reakciji:



Pri 1000 K i 1,0133 bar konstanta ravnoteže iznosi 1,9. Izračunajte sastav u vol % ravnotežne plinske smjese uz napomenu da je zrak sljedećeg sastava: 80 vol %  $\text{N}_2$  i 20 vol %  $\text{O}_2$ .

**R:  $\varphi(\text{CO}_2)=0,0783$ ;  $\varphi(\text{CO})=0,2037$ ;  $\varphi(\text{N}_2)=0,7180$**

6. Dobivanje amonijaka može se prikazati jednadžbom  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ . Ako se reakcija provodi pri 400°C i 10,133 bar reakcijska smjesa sadrži 3,85 % amonijaka. Izračunajte pri navedenim uvjetima: a) konstantu ravnoteže  $K_p$  i b) tlak pri kojem bi plinska smjesa sadržavala 5 % amonijaka.

**R: a)  $K_p=1,6 \cdot 10^{-4}$ ;  $p=13,5$  bar**

7. Pri disocijaciji  $\text{SO}_3$  uspostavlja se ravnoteža koja se može prikazati jednadžbom  $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ . Ukupni tlak ravnotežne plinske smjese iznosi 5,0665 bar, a parcijalni tlak kisika iznosi 0,2533 bar. Izračunajte stupanj disocijacije  $\text{SO}_3$  i  $K_p$ .

**R:  $\alpha = 0,105$ ;  $K_p=3,5 \cdot 10^{-3}$**

8. Ako se 42,0 g  $N_2O_4$  u posudi volumena 18,35 dm<sup>3</sup> zagrije na temperaturu od 50°C uz tlak od 710 mm Hg dolazi do disocijacije prema jednadžbi  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ . Izračunajte stupanj disocijacije i konstantu ravnoteže.

**R:  $\alpha = 0,418$ ;  $K_p = 0,786$**

9. Termička disocijacija fosfornog pentaklorida može se prikazati jednadžbom:

$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ . Ukupni tlak ravnotežne smjese iznosi 2,027 bar. Izračunajte stupanj disocijacije ako se jednom molu fosfornog pentaklorida dodaju dva mola klora pri 210 C. Konstanta ravnoteže pri 210° C iznosi  $K_p = 0,2336$ .

**R:  $\alpha = 0,146$**

10. 1 mol fosfor triklorida i 2 mola klora reagiraju pri 400 K i ukupnom tlaku od 1 atm prema jednadžbi:  $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$ . Koliki je parcijalni tlak fosfor pentaklorida u reakcijskoj smjesi pri zadanim uvjetima ako je promjena Gibbsove energije pri 400 K,  $\Delta G(400 K) = -3 577,3 J mol^{-1}$ .

**R:  $p(PCl_5) = 0,270 bar$**

11. Termički raspad fosgena može se prikazati jednadžbom:  $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$  Pri 550° C i 1,0133 bar stupanj disocijacije fosgena iznosi 77,0%. Izračunajte konstantu kemijske ravnoteže  $K_p$  pri navedenim uvjetima.

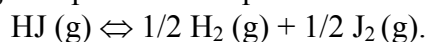
**R:  $K_p = 1,475$**

12. U posudu je stavljeno 5,30 mol  $J_2$  i 7,94 mol  $H_2$  pri 444 °C. Jednadžba glasi:

$J_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2HJ(g)$ . Pri navedenoj temperaturi konstanta ravnoteže iznosi  $K_c = 50,1$ . Izračunajte sastav plinske smjese.

**R:  $\varphi(H_2) = 0,242$ ;  $\varphi(J_2) = 0,042$ ;  $\varphi(HJ) = 0,716$**

13. Disocijacija HJ pri višim temperaturama može se prikazati jednadžbom:



Pri 800 K konstanta ravnoteže za gornju reakciju iznosi 0,164. Tablica sadrži početne parcijalne tlakove  $p$ / mmHg sudionika kemijske ravnoteže.

	HJ	$H_2$	$J_2$
$p$ / kPa	100	420	80.

Izračunajte ravnotežne parcijalne tlakove svih sudionika kemijske ravnoteže.

**R:  $p(H_2) = 345 kPa$ ;  $p(J_2) = 5 kPa$ ;  $p(HJ) = 250 bar$**

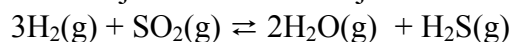
14. Za reakciju  $C_2H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2(g)$  izračunajte: a)  $K_p$  i  $K_x$  pri 1000 K i 1 bar i b)  $K_p$  i  $K_x$  uz tlak od 5 bar na istoj temperaturi, ako se plinovi ponašaju idealno. Za navedenu reakciju stupanj disocijacije iznosi 0,485 pri 1000 K i 1 bar.

**R:  $K_p = K_x = 0,308$ ; b)  $K_p = 0,308$ ;  $K_x = 0,0616$**

15. Pri nekoj temperaturi poznate su konstante ravnoteže za sljedeće reakcije:

- a)  $2H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g)$   $K_p(a) = 1,273 \cdot 10^{10}$   
 b)  $H_2(g) + 1/2 S_2(g) \rightleftharpoons H_2S(g)$   $K_p(b) = 4,248 \cdot 10^{-6}$   
 c)  $SO_2(g) \rightleftharpoons 1/2 S_2 + O_2(g)$   $K_p(c) = 2,504 \cdot 10^{-8}$ .

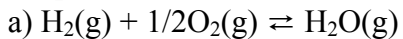
Izračunajte konstantu kemijske ravnoteže  $K_p$  pri istoj temperaturi za reakciju:



**R:  $K_p = 1,394 \cdot 10^{-3}$**

16. Izračunajte konstantu kemijske ravnoteže  $K_p$  pri 20 °C temperaturi za reakciju:

$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Poznate su konstante ravnoteže  $K_p$  pri istoj temperaturi sljedećih reakcija:



$$K_p(\text{a}) = 1,15 \cdot 10^{10}$$



$$K_p(\text{b}) = 6,33 \cdot 10^{-11}$$

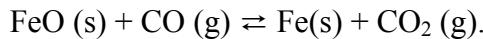
**R:  $K_p = 0,727$**

17. Nastajanje etilacetata može se prikazati jednadžbom:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . Pri reakciji 2 mola etanola s 1 molom octene kiseline nastaje 0,85 mola estera. Izračunajte količinu estera koja je prisutna u ravnotežnom stanju, ako reagiraju 2 mola etanola s 2 mola octene kiseline uz prisutnost 1 mola vode.

**R:  $K_c = 4,20$ ;  $y(\text{ester}) = 1,204 \text{ mol}$**

18. Redukcija FeO provodi se s plinskom smjesom dušika i ugljičnog monoksida. Volumni udio dušika iznosi 0,80, a redukcija se prikazuje jednadžbom:



Konstanta ravnoteže pri 1000° C i 1 bar iznosi  $K_a = 0,403$ . Izračunajte masu željeza koja se može dobiti iz 1000 m<sup>3</sup> plinske smjese pri 1,0133 bar i 0 °C te sastav ravnotežne plinske smjese.

**R:  $m(\text{Fe}) = 30,3 \text{ kg}$ ;  $\varphi(\text{CO}) = 0,1425$ ;  $\varphi(\text{CO}_2) = 0,0575$ ;  $\varphi(\text{N}_2) = 0,80$**

19. Promjena standardne molarne Gibbsove energije za reakciju:

$\text{NO}(\text{g}) + 0,5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g})$  pri 472 °C i 1,013 bar iznosi  $\Delta G_m^\ominus(745 \text{ K}) = -3740 \text{ J mol}^{-1}$ . Izračunajte: a) ravnotežnu konstantu reakcije  $K_p$ , i sastav plinske smjese u ravnoteži ako je odnos reaktanata bio stehiometrijski,

b) promjenu molarne Gibbsove energije pri navedenim uvjetima ako je reakcijska smjesa imala sastav: 2 mola NO, 0,3 mola O<sub>2</sub> i 1,2 mola NO<sub>2</sub>. Definirajte smjer reakcije!

c) iskorištenje (konverziju) i sastav plinske smjese u ravnoteži, ako je oksidacija NO provedena sa stehiometrijskom količinom zraka.

**(Napomena:** sastav zraka u mol %: N<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> = 4 : 1, a kod Newtonone metode iteracije početna vrijednost  $\alpha$  neka bude 0,30.)

**R: a)  $K_p = 1,829$ ;  $y = 0,452$ ;  $\varphi(\text{NO}) = 0,427$ ;  $\varphi(\text{O}_2) = 0,213$ ;  $\varphi(\text{NO}_2) = 0,360$ ; b)  $\Delta G_m(745 \text{ K}) = 700 \text{ J mol}^{-1}$ , reakcija se odvija spontano zdesna nalijevo, tj. ravnoteža je pomaknuta nalijevo; c)  $y = 0,362$ ;  $\varphi(\text{NO}) = 0,0,192$ ;  $\varphi(\text{O}_2) = 0,096$ ;  $\varphi(\text{NO}_2) = 0,109$**

20. Za reakciju disocijacije plinovitog fosgena:



Izračunajte konstantu ravnoteže  $K_p$  navedene reakcije pri 800 K i 1 baru temeljem sljedećih podataka (Giauque-ove funkcije)

$$\Delta H_m^\ominus(298\text{K}) / \text{J mol}^{-1} \qquad \frac{\Delta G(1000\text{K}) - \Delta H_m^\ominus(298\text{K})}{800} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

CClO <sub>2</sub> (g)	-219510	-305,64
CO(g)	-110520	-206,70
Cl <sub>2</sub> (g)	0	-234,05

**R:  $K_p = 0,8734$**

21. Bakarni (II) oksid pri povišenim temperaturama prelazi u bakar (I) oksid prema jednadžbi:  $2 \text{CuO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ .



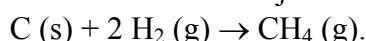
Izračunajte konstantu ravnoteže  $K_p$  navedene reakcije pri 1000 K i 1 baru; b) temperaturu pri kojoj će tlak kisika u ravnoteži s CuO i Cu<sub>2</sub>O biti  $1,0133 \cdot 10^{-6}$  bara.

$$\frac{\Delta H_m^\ominus(298\text{K}) / \text{J mol}^{-1}}{\frac{\Delta G(1000\text{K}) - \Delta H_m^\ominus(298\text{K}) / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}}{1000}}$$

CuO (s)	-157 320	-67,32
O <sub>2</sub> (s)	0	-220,83
Cu <sub>2</sub> O (s)	-169 030	-131,71

**R:  $K_p=1,02 \cdot 10^{-2}$ ; b)  $T=883$  K**

22. Jedan od načina dobivanja metana prikazan je jednadžbom:



Pri temperaturi od 600 °C izračunajte:

a) promjenu Gibbsove energije te definirajte smjer spontanog toka reakcije,

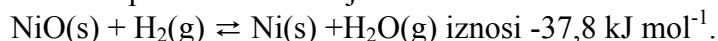
b) konstantu ravnoteže  $K_p$

c) tlak pri kojem reakcijska smjesa sadrži 75% metana.

Pri 600°C promjena molarne entalpije za danu reakciju iznosi  $-88\,052 \text{ J mol}^{-1}$ , a promjena molarne entropije iznosi  $-110,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

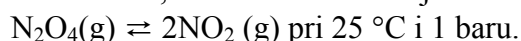
**R: a)  $\Delta G_m(873 \text{ K})= 8,414 \text{ kJ mol}^{-1}$ , reakcija se odvija spontano na lijevo; b)  $K_p=0,3137$ ; c)  $p=38,22 \text{ bar}$**

23. Odredite omjer tlakova vodene pare i vodika u ravnoteži s niklom i niklenim oksidom pri 500 °C. Promjena standardne Gibbsove energije za reakciju:



**R:  $K_p=(p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2})=358$**

24. Standardne Gibbsove energije nastajanja NO<sub>2</sub> (g) i N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (g) iznose  $51,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , odnosno  $98,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Izračunajte konstantu ravnoteže  $K_p$  za reakciju:



**R:  $K_p=0,163$**

25. Odredite smjer spontanosti reakcije nastajanja amonijaka te konstantu ravnoteže pri 398 K na temelju sljedećih podataka:  $0,5 \text{ N}_2 \text{(g)} + 1,5 \text{ H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{(g)}$

	$\Delta H_m^\ominus(298)/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_m^\ominus(298)/\text{kJ mol}^{-1}$	$C_p/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = a + bT$	
			$a$	$b \cdot 10^3$
N <sub>2</sub> (g)	0	0	27,87	4,27
H <sub>2</sub> (g)	0	0	27,28	3,26
NH <sub>3</sub> (g)	-46,2	-16,635	29,80	25,48

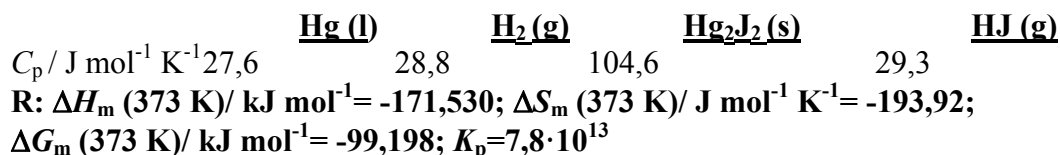
**R:  $\Delta G_m(398 \text{ K}) < 0 \rightarrow$  nadesno;  $K_p=6,977$**

26. Za reakciju  $2\text{Hg (l)} + 2\text{HJ (g)} \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{J}_2 \text{(s)} + \text{H}_2 \text{(g)}$

izračunajte  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  i  $\Delta G$  te konstantu ravnoteže  $K_p$  pri 100 °C iz sljedećih podataka:

	HJ (g)	Hg <sub>2</sub> J <sub>2</sub> (s)
$\Delta G_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	1,3	-111,3
$\Delta H_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	26,0	-121,0

U temperaturnom području od 0 do 100 °C toplinski su kapaciteti konstantni i iznose:



27. U reakcijsku posudu ( $V=5 \text{ dm}^3$ ) pri 700 K uvedeni su sljedeći plinovi: CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> u ovim iznosima:

plin	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
$n/\text{mol}$	0,02	0,04	0,30	0,25.

Kolika je konstanta ravnoteže? U kojem će se smjeru zbivati reakcija  $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$  ?

Podatci:

Plin	$c_{p,m} = a + bT + cT^2 / \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$			$\Delta H^\theta(298)$	$\Delta G^\theta(298)$
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^7$	$\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{kJ mol}^{-1}$
CO	27,61	5,02	-	-110,540	-137,275
H <sub>2</sub> O	30,20	9,93	11,2	-241,830	-228,615
CO <sub>2</sub>	26,76	42,26	-142,5	-393,505	-394,385
H <sub>2</sub>	27,70	3,40	-	0	0

**R:  $K_p = 8,91$ ;  $\Delta G_m (700 \text{ K}) = 16403 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow$  pomak ravnoteže nalijevo**

28. Za reakciju  $\text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$  pri 900 K konstanta  $K_p = 0,049$ .

a) Izračunajte sastav ravnotežne smjese, ako se čisti C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> provodi preko katalizatora pri 900 K i 101,3 kPa. b) Smjesa od 10% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 10% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> i 80% N<sub>2</sub> provodi se iznad katalizatora pri 900 K i 101,3 kPa. Kakav je sastav smjese u ravnoteži? c) Kakav je sastav u ravnoteži ako se smjesa pod b) provodi pri 5065 kPa? Rastumačite promjenu c) prema b).

**R: a)  $\alpha = 0,216$ ;  $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,645$ ;  $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4) = \varphi(\text{H}_2) = 0,178$ ; b)  $\alpha = 0,028$ ;  $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,07$ ;  $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,125$ ;  $\varphi(\text{H}_2) = 0,027$ ;  $\varphi(\text{N}_2) = 0,778$ ; c)  $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,099$ ;  $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,101$ ;  $\varphi(\text{H}_2) = 0,001$ ;  $\varphi(\text{N}_2) = 0,799$ . Pri većem tlaku ravnoteža je pomaknuta prema manjem broju molova!**

29. Ekvimolarne količine para joda i vodika reagiraju dajući jodovodik. Pri tlaku od 1 atm i temperaturi od 446°C, 78% prvobitne smjese pretvori se u jodovodik.

a) Izračunajte konstantu ravnoteže te promjenu Gibbsove energije u stanju ravnoteže. b) U kojem će se smjeru odvijati kemijska reakcija ako promijenimo broj molova početne smjese tako da su parcijalni tlakovi početne reakcijske smjese sljedeći:  $p(\text{H}_2) = 0,1 \text{ atm}$ ,  $p(\text{J}_2) = 0,2 \text{ atm}$  i  $p(\text{HJ}) = 1 \text{ atm}$ .

**R:  $K_p = 50,3$ ;  $\Delta G_m^\ominus (719 \text{ K}) = -23,385 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; c)  $\Delta G_m (719 \text{ K}) = 0 \text{ J mol}^{-1} \rightarrow$  sustav je u ravnoteži!**

30. U posudu je stavljeno 0,15 mol SbCl<sub>3</sub> i 0,20 mol SbCl<sub>5</sub> pri 200°C. U stanju za ravnoteže plinska smjesa sadržavala je 52,0 mol % SbCl<sub>5</sub>, a ukupni tlak je iznosio 711,1 kPa.

a) odredite konstante ravnoteže  $K_p$ ,  $K_c$  i  $K_x$  za reakciju:  $\text{SbCl}_3 \text{ (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{SbCl}_5 \text{ (g)}$  (Napomena:  $R = 0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  za izračunavanje  $K_c$ ). b) Ravnotežnoj smjesi pod a) dodano je 0,01 mol klora i 1 mol inertnog plina. Kakav je sastav novonastale ravnotežne smjese uz uvjet da je ukupni tlak ostao isti? Rastumačite pomak ravnoteže!

c) Kada je pokus pod a) izveden pri 220 °C nađeno je da u stanju ravnoteže parcijalni tlak klora iznosi 42,5 kPa, a ukupni tlak 758,7 kPa. Treba izračunati  $\Delta H^\ominus$  i  $\Delta S^\ominus$  gornje reakcije za temperaturno područje od 200°-220 °C.

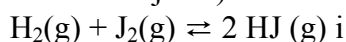
**R: a)  $K_p=5,1$ ;  $K_c=197,1$ ;  $K_x=35,7$  b)  $\varphi(\text{SbCl}_3)=0,128$ ;  $\varphi(\text{Cl}_2)=0,027$ ;  $\varphi(\text{SbCl}_5)=0,124$ ;  $\varphi(\text{inert})=0,721$ ; ravnoteža je pomaknuta nalijevo jer je veći utjecaj povećanja volumena zbog dodanog inerta pri stalnom tlaku, koji ravnotežu pomiče prema većem broju molova, nego dodanog klora koji je pomiče nadesno;**

**c)  $K_p=2,5$ ; iz  $\ln K_{p2}/K_{p1}=(\Delta H/R)\cdot(T_2-T_1)/(T_1\cdot T_2)\rightarrow \Delta H^\ominus=-69170\text{ J mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ominus=(\Delta H^\ominus-\Delta G^\ominus)/T=-132,6\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ .**

31. Da li je teorijski moguće u reakcijsku posudu pri 700°C uvesti ugljikov monoksid tlaka 1013,3 kPa i vodenu paru tlaka 506,7 kPa, a da se odvede ugljikov dioksid i vodik parcijalnih tlakova od po 152,0 kPa? Može se pretpostaviti da se plinovi ponašaju idealno. Konstanta ravnoteže pri 700 °C iznosi  $K_p=1,54$ .

**R: Da jer je  $\Delta G_m(973\text{ K})=-28,555\text{ kJ mol}^{-1}<0!$**

32. Smjesa od 6,22 mola vodika i 5,71 mola plinovitog joda držana je pri 357 °C do uspostavljanja ravnoteže. Tada je ustanovljeno da je iznos slobodnog joda smanjen na 0,91 mol. Izračunajte. a) konstante ravnoteže  $K_c$ ,  $K_x$  i  $K_p$  pri 357 °C za reakciju:



b) kakav će biti sastav smjese kad se 5 molova HJ stavi pri 357 °C u posudu dok se ne uspostavi ravnoteža.

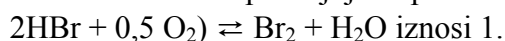
**R:  $K_p=K_x=K_c=71,3$  jer je  $\Delta n(\text{g})=0$ ; b)  $\varphi(\text{HJ})=0,8086$ ;  $\varphi(\text{H}_2)=\varphi(\text{J}_2)=0,0957$ .**

33. Konstanta ravnoteže  $K_p$  za nastajanje vodenog plina prema jednadžbi:

$\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  pri 800 K iznosi  $K_p=0,0278$ . Može li vodena para čiji je tlak 1013,3 kPa reagirati s ugljikom dajući ugljikov monoksid i vodik čiji su tlakovi 506,7 kPa. Pretpostavlja se idealno ponašanje.

**R: Ne jer je  $\Delta G_m(800\text{ K})=29,924\text{ kJ mol}^{-1}>0!$**

34. Grafički odredite pri kojoj temperaturi ravnotežna konstanta  $K_p$  za reakciju:



Ravnotežna konstanta ima ove vrijednosti pri sljedećim temperaturama:

T/K	1 000	1 200	1 400
$K_p$	6 970	392	50,2

**R:  $T=2062\text{ K}$**

35. Hermetički zatvorena posuda ispunjena je s 0,300 mol  $\text{H}_2(\text{g})$ , 0,400 mol  $\text{J}_2(\text{g})$  i 0,200 mol HJ (g) pri 870 K i ukupnom tlaku 1,00 bar. Izračunajte ravnotežni sastav smjese. Konstanta ravnoteže pri 870 K iznosi 870 za reakciju:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{J}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HJ}(\text{g})$ .

**R:  $\varphi(\text{H}_2)=0,0078$ ;  $\varphi(\text{J}_2)=0,1189$ ;  $\varphi(\text{HJ})=0,8733$ .**

36. Pripremljena je smjesa plinova pri temperaturi od 600 K, uz ove parcijalne tlakove:  $p(\text{Cl}_2)=117,0\text{ kPa}$ ,  $p(\text{PCl}_3)=145,1\text{ kPa}$  i  $p(\text{PCl}_5)=79,8\text{ kPa}$ . Odredite smjer spontanosti reakcije:  $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$  uz pretpostavku da se plinovi vladaju idealno.

Podatci:

Plin	$C_{p,m} = a + bT + cT^2 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$			$\Delta S^{\circ}(298\text{K}) / \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^{\circ}(298\text{K}) / \text{J mol}^{-1}$
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^5$		
$\text{PCl}_3$	83,96	1,21	-11,3	312,9	-306 350
$\text{PCl}_5$	19,83	449,1	-44,9	352,7	-398 940
$\text{Cl}_2$	36,90	0,25	-2,80	222,9	

**R: Budući da je  $\Delta G_m(600 \text{ K}) = -43,0 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$  reakcija spontano ide nadesno!**

37. Smjesa jednakih volumena kisika i dušika grijana je na  $3000^{\circ} \text{C}$  pa je 6 % količine kisika pretvoreno u NO. Izračunajte sastav plinske smjese u stanju ravnoteže kad se smjesa kisika i dušika grije pri danoj temperaturi u odnosu 1:4.

**R:  $K_p = 1,63 \cdot 10^{-2}$ ;  $\varphi(\text{N}_2) = 0,7765$ ;  $\varphi(\text{O}_2) = 0,1765$ ;  $\varphi(\text{NO}) = 0,0470$ .**

38. Za reakciju  $0,5 \text{ N}_2(\text{g}) + 1,5 \text{ H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$  ovisnost  $\Delta G^{\circ}$  o temperaturi dana je jednačbom :

$$\Delta G^{\circ} / \text{J} = -38450 + 29,79 T \ln T - 13,31 \cdot 10^{-3} T^2 + 5,52 \cdot 10^{-7} T^3 - 90,42 T.$$

Izračunajte  $K_p$ ,  $K_x$  i  $K_c$  za ravnotežu  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3(\text{g})$  pri  $500^{\circ}\text{C}$  i 1013 kPa ukupnog tlaka uz pretpostavku idealnog ponašanja plinova.

**R:  $K_p = 3,112 \cdot 10^{-3}$   
;  $K_x = 9,68 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_c = 3,98 \cdot 10^{-2}$**

39. Konstanta ravnoteže za reakciju raspada propena:

$2\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{C}_4\text{H}_8(\text{g})$  u temperaturnom intervalu od 300-600 K dana je funkcijom:  $\ln K = -1,04 - 1088 T^{-1} + 1,51 \cdot 10^5 T^{-2}$ . Izračunajte promjenu standardne entalpije i entropije reakcije pri 400 K.

**R:  $\Delta_r H^{\circ}(400 \text{ K}) = 2,77 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_r S^{\circ}(400 \text{ K}) = -16,50 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$**

40. Neka plinska reakcija odvija se prema slijedećoj jednačbi:

$2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 3\text{C} + 2\text{D}$ . Kada se pomiješa 1 mol A, 2 mola B i 1 mol D uspostavi se ravnoteža pri  $25^{\circ}\text{C}$  i ukupnom tlaku od 1 bara, a ravnotežna smjesa sadrži 0,90 mola C. Izračunajte ravnotežne molarne udjele,  $K_x$ ,  $K_p$  i  $\Delta_r G^{\circ}$ .

**R:  $x(\text{A}) = 0,087$ ;  $x(\text{B}) = 0,370$ ;  $x(\text{C}) = 0,196$ ;  $x(\text{D}) = 0,348$ ;  $K_x = 0,326$ ;  $K_p = 0,326$ ;  
 $\Delta_r G^{\circ} = 2778,4 \text{ J mol}^{-1}$ .**

## POVRŠINSKA NAPETOST

**Površinska napetost,  $\sigma$** - kontraktivna sila koja djelovanjem na molekule u površinskom sloju nastoji smanjiti površinu kapljevine za jedinični iznos, odnosno to je rad koji je potrebno izvršiti da bi se površina smanjila za jedinični iznos:  $\sigma / \text{N m}^{-1} = W/A = (F \cdot l) / A$

Veza između u unutrašnjosti kapljice i površinske napetosti:  $\Delta p = 2\sigma / r$

Površinska napetost u kapilari (kapilarna elevacija, kapilarna depresija):

$$\sigma = \frac{1}{2} r \rho g h$$

Površinska napetost -metoda težine kapi:  $2r\pi\sigma \cos \Theta = mg \equiv V\rho g \equiv r^2\pi h\rho g$

Površinska napetost -metoda stalagmometra

$$\sigma_1 = \sigma_2 \cdot \frac{\rho_1 \cdot b_2}{\rho_2 \cdot b_1}$$

Površinska napetost -metoda pomičnog okvira

$$F = 2 \cdot l \cdot \sigma$$

Kontaktni kut

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}}$$

Rad adhezije kapljevine prema krutini:

$$W_{ad} = \sigma_{sg} + \sigma_{lg} - \sigma_{sl}$$

Ovisnost površinske napetosti o temperaturi:

EÖTVÖS: 
$$\sigma = -\frac{2,12}{V^{2/3}} (T - T_k)$$

RAMSAY-SHIELDS 
$$\sigma \cdot V_m^{2/3} = k \cdot (T_k - T - 6)$$

KATAYAMA 
$$\sigma \cdot \left( \frac{M}{\rho_L - \rho_V} \right)^{2/3} = k' \cdot (T_k - T) \quad V_m^{2/3} \equiv A_m \quad (\text{m}^3)^{2/3} = \text{m}^2$$

Promjena Gibbsove energije za čiste tvari: 
$$dG_m = Vdp - SdT + \sigma dA$$

Za smjese tvari: 
$$d\bar{G}_{m,i} = \bar{V}_i dp - \bar{S}_i dT + RT d \ln a_i + \frac{\partial \sigma}{\partial n_i} dA$$

Gibbsova adsorpcijska izoterma: 
$$\Gamma_i \equiv \frac{dn_i}{dA} = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln a_i}$$

Površinski tlak- razlika između površinske napetosti čistog otapala i otopine

$$p_A = \sigma_0 - \sigma$$

Idealni površinski film: 
$$p_A \cdot A_m = RT$$

Realni površinski film: 
$$\left( p_m + \frac{\alpha}{A_m} \right) \cdot (A_m - \beta) = RT$$

1. Određivana je površinska napetost kapljevine metodom kapilare. Polumjer kapilare je 0,105 mm, a gustoća kapljevine 0,800 g cm<sup>-3</sup>. Uranjanjem kapilare u kapljevinu došlo je do dizanja kapljevine na visinu od 6,25 cm. Izračunajte površinsku napetost.

**R:  $\sigma = 2,57 \cdot 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$**

2. Površinska napetost žive pri 0° C iznosi 0,480 N m<sup>-1</sup>, a gustoća 13,595 g cm<sup>-3</sup>. Koliki je polumjer kapilare, ako se očekuje pad visine za 10 cm?

**R:  $r = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$**

3. Površinska napetost vode pri 20° C je 7,28·10<sup>-2</sup> N m<sup>-1</sup>, a gustoća 1000 kg m<sup>-3</sup>. Kontaktni kut za vodu iznosi 0°. Do koje visine će se podići stupac vode u kapilari promjera a)  $r = 1 \text{ }\mu\text{m}$  i b)  $r = 10 \text{ }\mu\text{m}$  pri 20 °C.

**R: a)  $h = 29,7 \text{ m}$ ; b)  $h = 2,97 \text{ m}$**

4. Mjerenjem površinske napetosti metodom težine kapi dobiveni su sljedeći podaci: masa 12 kapi kapljevine koje su pale iz kapilarne cijevi promjera 0,800 cm iznosi 0,971 g. Ako je pri tim uvjetima numerička vrijednost funkcije  $\phi = f(r/V_k^{1/3}) = 0,600$ , kolika je površinska napetost kapljevine?

**R:  $\sigma = 5,2 \cdot 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$**

5. U pomičnom okviru dužine 2 cm kompenzirana je pri 20°C površinska napetost benzena silom od 1,156·10<sup>-3</sup> N. Kolika je površinska napetost benzena pri tim uvjetima?

**R:  $\sigma = 2,89 \cdot 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$**

6. Koliki je tlak potreban da se iz sinter stakla ispuše kapilarna voda, ako su sve pore jednakog promjera koji iznosi 0,10 μm. Površinska napetost vode pri radnoj temperaturi iznosi  $\sigma = 7,28 \cdot 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$ .

**R:  $p = 2,91 \cdot 10^6 \text{ Pa}$**

7. Površinska napetost otopine butirne kiseline u vodi pri 19 °C može se prikazati jednadžbom  $\sigma = \sigma_0 - a \ln(1+bc)$  gdje je  $\sigma_0$  površinska napetost vode, a  $a$  i  $b$  su konstante. Izračunajte površinsku koncentraciju  $\Gamma$  kao funkciju koncentracije  $c$  i  $\Gamma$  za koncentraciju  $c = 0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ , ako je vrijednost konstanti  $a = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ N cm}^{-1}$  i  $b = 9,62 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

**R:  $\Gamma = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$**

8. U pokusu s površinskom vagom, kojom se ispitala pokrivenost vodene površine nekom organskom koselinom, dobiveni su sljedeći podaci: 1,53·10<sup>-7</sup> mol kiseline pokrilo je površinu vode 12,0 širine i 24,4 cm duljine. Sila primjenjena na učvršćenoj barijeri (čija je efektivna duljina 11,2 cm) iznosi 122,0 dyn (1dyn= 1·10<sup>-5</sup> N). Izračunajte površinski tlak i površinu zaposjednutu s 1 molekulom kiseline.

**R:  $\sigma = 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$ ;  $A = 31,8 \text{ \AA}^2$**

9. Iz mjernih podataka za CH<sub>3</sub>Cl izračunajte konstantu  $k$  u Ramsay-Shieldsovoj jednadžbi i kritičnu temperaturu kapljevine.

$T/^\circ\text{C}$	0	10	20
$\sigma/\text{dyn cm}^{-1}$	19,5	17,8	16,2
$\rho(l)/\text{g cm}^{-3}$	0,955	0,937	0,918
$\rho(v)/10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$	5,99	8,2	11,0.

**R:  $k = 2,02$ ;  $T_K = 142,2^\circ \text{ C}$**

10. Izračunajte specifičnu napetost vode pri 50° C, ako je gustoća vode pri 50° C 0,99 g cm<sup>-3</sup>. Specifična površinska napetost pri 18° C iznosi 7,28 10<sup>-2</sup> N m<sup>-1</sup>, a Eötvösova konstanta iznosi 1,1·10<sup>-7</sup> J K<sup>-1</sup> mol<sup>-2/3</sup>.

**R:  $\sigma = 6,77 \cdot 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$**

## ADSORPCIJA

**Freundlichova adsorpcijska izoterma:**  $V = \alpha \cdot p^{1/n}$ ,  $\alpha$ -konstanta koja govori o kapacitetu adsorpcije,  $1/n$ -konstanta koja govori o intenzitetu adsorpcije

- Za kapljevine  $a \equiv \frac{c_0 - c}{m} = \alpha \cdot c^{1/n}$

**Langmuirova adsorpcijska izoterma:**

$$\Theta = \frac{k_a p}{k_a p + k_d} = \frac{bp}{bp + 1} \quad b = \frac{k_a}{k_d} \quad V = V_{maks} \cdot \Theta = V_{maks} \cdot \frac{bp}{bp + 1} \rightarrow \frac{p}{V} = \frac{1}{V_m \cdot b} + \frac{1}{V_m} \cdot p$$

ili  $v = \frac{k_a p}{1 + k_d p} \quad \frac{1}{v} = \frac{k_d}{k_a} + \frac{1}{k_a} \cdot \frac{1}{p}$

**Brunauer, Emmett, Teller: B.E.T. adsorpcijska izoterma:**

$$V = V_m \cdot \frac{cp}{(p_0 - p) \left[ 1 + \frac{p}{p_0} (c-1) \right]} \quad \frac{p}{(p_0 - p)V} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{c \cdot V_m} \cdot \frac{p}{p_0}$$

**Entalpija adsorpcije:**  $\left( \frac{d \ln p}{d(1/T)} \right)_{\theta_{kon.}} = \frac{\Delta H_{ads}}{R}$

**Adsorpcijski potencijal:**  $\varepsilon = RT \ln \frac{p_0}{p}$

**Dubinjinova jednadžba:**  $V = V_0 \cdot e^{-k\varepsilon^2}$   $\log n_a = \log \frac{V_0}{V_m} - \frac{k}{2,303} (RT \log \frac{p_0}{p})^2$



1. Adsorpcija octene kiseline na silikagelu može se opisati Freundlichovom izotermom čije su konstante:  $\alpha = 6,8$  i  $n = 2$ . Kolika je ravnotežna koncentracija octene kiseline ako se u  $100 \text{ cm}^3$   $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  otopine stavi  $10 \text{ g}$  silikagela.

**R:  $c = 1,54 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ .**

2. Iz vodene otopine octene kiseline koncentracije  $c$  adsorbira se  $a$  molova tvari na  $1 \text{ g}$  aktivnog ugljena:

$c / \text{mol dm}^{-3}$	0,018	0,031	0,062	0,126	0,268	0,471	0,882
$a / \text{mol g}^{-1}$	0,47	0,62	0,80	1,11	1,55	2,04	2,48.

Ispitajte da li tabličnim vrijednostima bolje odgovara Freundlichova ili Langmuirova izoterma te izračunajte odgovarajuće konstante.

**R: Freundlichova izoterma:  $a = 2,77 \cdot c^{0,442}$**

3. Ispitivana je adsorpcija metana na tinjcu pri  $90 \text{ K}$  i različitim tlakovima. Dobiveni su sljedeći podatci:

$p / \text{atm}$	13,4	11,1	9,6	8,5	7,4	6,7	5,8
$V / \text{mm}^3 \text{ g}^{-1}$	85,0	80,4	75,9	71,6	67,9	64,2	61,2.

Ispitajte uporabljivost Langmuirove izoterme i odredite konstante  $k_a$  i  $k_d$ .

**R:  $b = k_a/k_d = 123,3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ;  $k_a = 20,412 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ Pa}^{-1} = 20,144 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ;  $k_d = 1,634 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$ .**

4. Jedan gram aktivnog ugljena adsorbira pri  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  i različitim tlakovima  $a \text{ cm}^3$  dušika (preračunato na  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $1,013 \text{ bar}$ ).

$p / \text{mm Hg}$	0,43	1,21	3,93	12,88	22,94	34,01	56,23	77,46
$a / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	0,111	0,298	0,987	3,043	5,082	10,05	10,31	13,05.

Dobivene podatke prikažite u obliku Langmuirove izoterme te izračunajte odgovarajuće konstante.

**R:  $b = k_a/k_d = 23,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ;  $k_a = 0,2583 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ mm Hg}^{-1} = 1,938 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ;  $k_d = 8,369 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ .**

5. Celuloza adsorbira vodu pri  $20^\circ \text{ C}$  pri različitim parcijalnim tlakovima vode. Relativna vlažnost je bila  $p/p_0$  (tlak pare čiste vode pri  $20^\circ \text{ C}$  iznosi  $p_0 = 17,50 \text{ mm Hg}$ )

$p/p_0$	0,060	0,106	0,195	0,273	0,368
$g / \text{mmol g}^{-1}$	1,11	1,51	2,04	2,50	3,02.

Izračunajte površinu  $1 \text{ g}$  celuloze po B.E.T. jednadžbi, ako je  $1$  molekula vode zauzima površinu od  $10,6 \text{ \AA}^2$ .

**R:  $S = 131,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$**

6.  $1,876 \text{ g}$  Ni-Mg katalizatora adsorbira pri  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  i tlaku  $p$  sljedeće količine butana ( $\text{cm}^3$  plina pri  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $760 \text{ mm Hg}$ ).

$p / \text{mm Hg}$	56,39	89,47	125,22	156,61	179,30	197,46
$v / \text{cm}^3$	17,09	20,62	23,74	26,09	27,77	28,30.

Tlak para butana pri  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  iznosi  $p_0 = 744,4 \text{ mm Hg}$ .

Pomoću B.E.T. jednadžbe izračunajte površinu katalizatora, ako jedna molekula butana zauzima efektivnu površinu od  $44,6 \text{ \AA}^2$ .

**R:  $S = 150,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$**

7. Ispitivana je adsorpcija dušika na rutilu ( $\text{TiO}_2$ ) pri  $75 \text{ K}$ . Ovisnost adsorbiranog plina o tlaku dana je tablično. Potvrdite slaganje mjernih podataka s B.E.T izotermom u

danom području tlakova, te odredite  $V_{\text{mon}}$  i konstantu  $c$ . Pri 75 K tlak iznad adsorbiranog sloja

iznosi  $p^*=76,0$  kPa. Volumeni su korigirani na 1,013 Bar i 273 K i odnose se na 1 g substrata.

$p/$ kPa	0,160	1,87	6,11	11,67	17,02	21,92	27,29
$V/$ mm <sup>3</sup>	601	720	822	935	1046	1146	1254.

Odredite površinu rutila ako je efektivna površina 1 molekule N<sub>2</sub>  $a=0,16$  nm<sup>2</sup>.

**R:  $c=310$ ,  $V_{\text{mon}}=810 \cdot 10^{-9}$  m<sup>3</sup>,  $A(\text{TiO}_2)=3,5$  m<sup>2</sup>.**

8. 1 g aktivnog ugljena adsorbira pri 30°C  $x/\text{cm}^3$  NH<sub>3</sub> pri čemu je ravnotežni tlak 106 mm Hg. Ista se količina NH<sub>3</sub> adsorbira pri 80°C na 1 g aktivnog ugljena te ima ravnotežni tlak od 560 mm Hg. Izračunajte molarnu adsorpcijsku entalpiju

**R:  $\Delta H_{\text{ad}}=-29,6$  kJ mol<sup>-1</sup>**

9. Adsorpcija ugljičnog disulfida na aktivnom ugljenu odvija se u temperaturnom području -10 °C do + 30 °C. Ustanovljeni su ravnotežni tlakovi kod konstantne količine  $a/\text{cm}^3$  g<sup>-1</sup> adsorbiranog plina na aktivnom ugljenu. Iz izostere ( $a=\text{konst.}$ ) grafički odredite diferencijalnu adsorpcijsku entalpiju za to temperaturno područje:

$(\ln(p_2/p_1) = -\Delta H_{\text{ad}} / R [1/T_1 - 1/T_2]).$

Podatci:  $a=6,7$  cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>

$T/$ °C	-10	0	10	20	30
$p \cdot 10^2/$ mmHg	41	80	150	265	452.

**R:  $\Delta H_{\text{ad}}=-39,8$  kJ mol<sup>-1</sup>**

10. Smjesa plinova od 20 % O<sub>2</sub> i 80 % H<sub>2</sub> nalazi se iznad vode pri tlaku od 1000 mm Hg i temperaturi od 15°C. Pri istoj temperaturi adsorpcijski koeficijenti iznose:  $\alpha(\text{O}_2)=0,032$  cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O i  $\alpha(\text{H}_2)=0,019$  cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. Izračunajte sastav adsorbiranog plina.

**R:  $x(\text{O}_2)=0,296$ ,  $x(\text{H}_2)=0,704$**

11. Tablica daje volumen adsorbiranog ugljičnog monoksida na aktivnom ugljenu pri 273 K u zavisnosti od tlaka. Ispitajte valjanost Langmuirove izoterme te odredi konstantu  $k$  i volumen koji odgovara potpunoj pokrivenosti. Volumen je korigiran na 1 bar.

$p/$ mmHg	100	200	300	400	500	600	700
$V/$ cm <sup>3</sup>	10,2	18,6	25,5	31,4	36,9	41,6	46,1

**R:  $V_m=111,1 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup>;  $b=8,04 \cdot 10^{-6}$  Pa<sup>-1</sup>.**

12. Ispitivana je adsorpcija CO na aktivnom ugljiku (10 cm<sup>3</sup> plina, korigirano na 1,013 bara i 273 K) pri čemu su izmjereni sljedeći tlakovi u ovisnosti o temperaturi:

$T/$ K	200	210	220	230	240	250
$p/$ mmHg	30,0	37,1	45,2	54,0	63,5	73,9

Izračunajte adsorpcijsku entalpiju.

**R:  $\Delta H_{\text{ads}}=-7,52$  kJ mol<sup>-1</sup>.**

13. Monosloj N<sub>2</sub> molekula, čija je efektivna površina 0,165 nm<sup>2</sup>, adsorbiran je na površini 1,0 g Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora pri temperaturi od 77 K, što odgovara temperaturi vrenja tekućeg dušika. Pri zagrijavanju dušik zauzima volumen od 2,86 cm<sup>3</sup> pri 0 °C i pri tlaku od 760 mmHg. Odredite površinu katalizatora.

**R:  $A=12,7$  m<sup>2</sup>.**

14. Volumen plinovitog kisika pri 0° C i 101,0 kPa adsorbiranog na površini 1,0 g uzorka silike pri 0°C bio je 0,284 cm<sup>3</sup> pri tlaku od 142,4 mmHg i 1,430 cm<sup>3</sup> pri tlaku od 760 mmHg. Odredite  $V_{\text{mon}}$ .

**R:  $V_{\text{mon}}=20,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ .**

15. Određeni kruti uzorak adsorbira 0,44 mg CO pri tlaku od 26,0 kPa i temperaturi od 300 K. Masa adsorbiranog plina pri tlaku od 3,0 kPa i temperaturi od 300 K je 0,19 mg. Langmuirova izoterma dobro opisuje ovaj slučaj adsorpcije. Odredite udio površine pri ta dva tlaka.

**R:  $\theta_1=0,832$ ;  $\theta_2=0,360$**

16. Krutina u kontaktu s plinom pri 12 kPa i 25° C adsorbira 2,5 mg plina te slijedi Langmuirovu izotermu. Entalpijska promjena desorpcije 1 mmol adsorbiranog plina iznosi 10,2 J. Izračunajte ravnotežni tlak za adsorpciju 2,5 mg plina pri 40° C.

**R:  $p=15 \text{ kPa}$ .**

17. Plinoviti dušik adsorbira se na aktiviranom ugljenu do količine od 0,921 cm<sup>3</sup>/g pri 490 kPa i 190 K, dok se pri temperaturi od 250 K isti iznos adsorpcije postiže kada se tlak poveća na 3,2 MPa. Izračunajte entalpiju adsorpcije N<sub>2</sub> na aktiviranom ugljenu.

**R:  $\Delta H_{\text{ads}}=-13,0 \text{ kJ mol}^{-1}$**

## IONSKE RAVNOTEŽE-AKTIVITET IONA

Konstanta produkta topljivosti:  $K_{PT} = a(K^+) \cdot a(A^-)$

Aktivitet iona,  $a$  u otopini:  $\mu = \mu^\ominus + RT \ln a$        $a = (a/a^\ominus)$

Aktivitetni koeficijent,  $\gamma$ :  $a = \gamma \cdot b$        $b = b/b^\ominus$

Kemijski potencijal iona:  $\mu = \mu^\ominus + RT \ln b + RT \ln \gamma = \mu^{ideal} + RT \ln \gamma$

Srednji aktivitetni koeficijent za 1,1 elektrolit:  $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{1/2}$ , odnosno

općenito:  $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \cdot \gamma_-^q)^{1/(p+q)}$

Ionska jakost:  $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 (b/b_i^\ominus)$

Debye-Hückelov granični zakon:  $\ln \gamma_{\pm} = -A |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I}$ ,  $A=1,172$

Debye-Hückelov prošireni zakon:  $\ln \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}}$ ,  $B$ -bezdimez. konstanta, mjera najveće približenosti iona

1. Topljivost  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  u vodi pri  $25^\circ\text{C}$  iznosi  $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . Kolika je topljivost i konstanta produkta topljivosti te soli u vodenoj otopini koja sadrži  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  ako je: a) zanemaren koeficijent aktiviteta i b) ako je koeficijent aktiviteta dan izrazom  $\log \gamma_{\pm} = -0,5091 \cdot z_+ \cdot z_- \cdot (I_m)^{1/2}$ .

**R: a)  $s = 2,048 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $K_{\text{pt}} = 2,048 \cdot 10^{-12}$ ; b)  $s = 2,04 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $K_{\text{pt}} = 1,594 \cdot 10^{-12}$**

2. Konstanta produkta topljivosti  $\text{BaSO}_4$  je  $9,16 \cdot 10^{-11}$  pri  $25^\circ\text{C}$ . Kolika je topljivost pri istoj temperaturi u  $0,01 \text{ M}$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  otopini ako je: a)  $\gamma_{\pm} = 1$  i b) ako se  $\gamma_{\pm}$  ekstrapolira iz grafa ( $\gamma_{\pm} = f(I_m)$ ), koji se dobije iz sljedećih podataka:

$I_m / 10^{-4}$	1,1	5,0	10	20	50	100
$\gamma_{\pm}$	0,95	0,90	0,86	0,81	0,72	0,63.

**R: a)  $s = 9,16 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ ; b)  $s = 3,66 \cdot 10^{-8}$**

3. Pri  $25^\circ\text{C}$  konstanta produkta topljivosti  $\text{TlCl}$  iznosi  $1,8 \cdot 10^{-4}$ . U tablici su dani podaci ovisnosti srednjeg aktivitetnog koeficijenta o koncentraciji:

$c / 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	1,0	2,0	5,0	10,0
$\gamma_{\pm}$	0,962	0,964	0,912	0,876.

Izračunajte koncentraciju  $\text{Tl}^+$  i  $\text{Cl}^-$  iona u zasićenoj otopini.

**R:  $\gamma = 1,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$**

4. Pri  $25^\circ\text{C}$  moguće je u  $100 \text{ g}$  vode otopiti  $0,84 \text{ g}$  srebrnog sulfata. Kako se mijenja topljivost srebrnog ion, ako tu sol otapamo u otopini koja je  $0,1$  molalna s obzirom na  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Pri računu koristite Debye-Hückelov zakon.

**R:  $K_{\text{pt}} = 1,05 \cdot 10^{-5}$ ;  $s(\text{Ag}^+) = 6,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$**

5. Konstanta produkta topljivosti srebrnog bromida pri  $25^\circ\text{C}$  iznosi  $5,0 \cdot 10^{-13}$ . Izračunajte topljivost  $\text{AgBr}$  uzevši u obzir granični Debye-Hückelov zakon.

**R:  $\gamma = 7,09 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$**

6. Izračunajte ionsku jakost otopine koja nastaje miješanjem  $800 \text{ g}$  otopine  $\text{NaCl}$  molalitetu  $1,50 \text{ mol kg}^{-1}$  s  $300 \text{ g}$  otopine  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , čiji je molalitet  $1,25 \text{ mol kg}^{-1}$ .

**R:  $I_m = 2,07$**

7. Izračunajte aktivitetne koeficijente iona  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  iona u otopini  $c(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ . Dokažite da je umnožak brojevanih vrijednosti pojedinačnih aktiviteta jednak brojčanoj vrijednosti srednjeg aktivitetnog koeficijenta zadanog elektrolita!

**R:  $\gamma_{\pm} = 0,762$ ;  $\gamma(\text{Al}^{3+}) = 0,665$ ;  $\gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 0,834$**

## VODLJIVOST ELEKTROLITA

**Farradayev zakon:**  $Q = F \cdot n$  količina električnog naboja,  $Q$  izravno je proporcionalna Farradayevoj konstanti,  $F$  ( $1 F = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$ ) i broju molova pretvorenih tvari.

**Ohmov zakon:**  $I = \frac{U}{R}$

Veza otpora i kapaciteta konduktometrijske ćelije  $R = \rho \cdot \frac{l}{A} = \rho \cdot C$

**Električna provodnost:**  $\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{C}{R}$  jedinica  $\text{S cm}^{-1} = 1 / (\Omega \cdot \text{cm})$ ,  $\text{S} = \Omega^{-1}$

**Množinska (molarna) provodnost:**  $\lambda = \frac{\kappa}{c}$  SI jedinica  $\left[ \frac{\text{S} \cdot \text{m}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}} = \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \right]$

**I. KOHLRAUSCH-ov zakon:**  $\lambda = \lambda_0 - b\sqrt{c}$

**J. van 't Hoff**  $\pi = i \cdot R \cdot T \cdot c_B$

**Arrhenius- stupanj disocijacije:**  $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$

**II. KOHLRAUSCH-ov zakon:**  $\lambda(0, KA) = \lambda(0, K^+) + \lambda(0, A^-)$

**Ionska pokretljivost:**  $u_i = \frac{\lambda_{0,i}}{F}$  jedinica  $\left[ \frac{\text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}}{\text{Cmol}^{-1}} \right] = \frac{\text{m}^2}{\Omega \text{As}} = \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}} = \frac{\text{m}}{\text{s}} \rightarrow \text{brzina}$   
 $\frac{\text{V}}{\text{m}} \rightarrow \text{jedin.el.polje}$

**Konstanta disocijacije elektrolita:**  $K = \frac{(a_{C^+})_r \cdot (a_{A^-})_r}{(a_{CA})_r}$ ,  $(a = a/a^\ominus)$ .  $K_{dis} = \frac{m\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{CA}}$

**Ostwaldov zakon razrjeđenja:**  $K_{dis} = \frac{m(\frac{\lambda}{\lambda_0})^2}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}} = \frac{m \cdot \lambda^2}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}$   $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K_{dis} \lambda_0^2} \cdot m\lambda$

**Ionski produkt vode:**  $K_w = \left( \frac{a_{H_3O^+}}{m_{H_3O^+}} \right)_r \left( \frac{a_{OH^-}}{m_{OH^-}} \right)_r$

**pH otopine:**  $pH = -\log\left(\frac{a_{H_3O^+}}{m_{H_3O^+}}\right)$

**Konstanta disocijacije kiseline:**  $K_a = (a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}) / a_{HA}$   $pK_a = -\log K_a$

**Konstanta disocijacije baze:**  $K_b = (a_{HB^+} \cdot a_{OH^-}) / a_B$

**Veza  $K_a$  i  $K_b$ :**  $K_a \cdot K_b = K_w$

$pH + pOH = pK_w$

**pH otopine slabe kiseline:**  $pH = 1/2 pK_a - 1/2 \log c(HA)$

**pH otopine slabe baze:**  $pH = pK_w - 1/2 pK_b + 1/2 \log c(B)$

1. Električna provodnost 0,1 M otopine KCl pri 25° C iznosi  $\kappa=1,289 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ . Koliki je otpor te kiseline ako su elektrode u konduktometrijskoj ćeliji udaljene 0,531 cm i imaju površinu 2,037 cm<sup>2</sup>?

**R:  $R = 20,225 \Omega$**

2. Pri određivanju provodnosti zasićene otopine CaSO<sub>4</sub> pri 15,7 °C izmjeren je otpor  $R=153,8 \Omega$ . Električna provodnost te otopine iznosi  $\kappa = 1,767 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ . U istoj ćeliji izmjeren je otpor neke druge otopine  $R=0,408 \Omega$ . Izračunajte: a) otporni kapacitet ćelije i b) Električnu provodnost nepoznate otopine.

**R:  $C= 2,72 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; b)  $\kappa(X) = 6,67 \cdot 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$**

3. Otopina KCl koncentracije  $c=0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  pri 25° C ima otpor  $R=1748,56 \Omega$ . U istoj ćeliji pri istoj temperaturi 0,001 M otopina AgNO<sub>3</sub> ima otpor  $R=1,88974 \cdot 10^4 \Omega$ . Električna provodnost 0,01 M KCl iznosi  $\kappa=1,411 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ . Izračunajte kapacitet ćelije i električnu provodnost 0,001 M otopine AgNO<sub>3</sub> pri 25°C.

**R:  $C= 2,468 \text{ cm}^{-1}$ ; b)  $\kappa(\text{AgNO}_3) = 1,306 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$**

4. Gustoća 70 % otopine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri 18°C iznosi  $\rho=1,6164 \text{ g cm}^{-3}$ , a električna provodnost  $\kappa=0,2178 \text{ S cm}^{-1}$ . Kolika je množinska provodnost sulfatne kiseline? Izračunajte stupanj disocijacije i pH otopine!

**R:  $\lambda = 18,86 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ;  $\alpha = 0,0247$ ;  $\text{pH}=0,244$**

5. Električna provodnost 0,02 M otopine KCl pri 25°C je  $\kappa = 2,768 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , a njezin otpor  $R=82,4 \Omega$ . U istoj ćeliji 0,005 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ima otpor  $R=326 \Omega$ . Koliki je otporni kapacitet ćelije te električna provodnost i množinska provodnost K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?

**R:  $C= 2,28 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $\kappa(\text{K}_2\text{SO}_4)=6,994 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ;  $\lambda=139,88 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$**

6. U istoj konduktometrijskoj ćeliji 0,01 M NaCl ima otpor  $R=384 \Omega$ , a 0,02 M KCl ima otpor  $R=165 \Omega$  pri temperaturi od 25 °C. Električna provodnost 0,02 KCl je  $\kappa=2,77 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ . Izračunajte električnu provodnost i množinsku provodnost 0,01 M NaCl pri 25°C.

**R:  $C=4,57 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $\kappa(\text{NaCl})=1,19 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ;  $\lambda(\text{NaCl})=119,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$**

7. Otpor 0,1 M KCl iznosi  $R=24,96 \Omega$  pri 25°C. Električna provodnost otopine KCl je  $\kappa = 1,1639 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , a Električna provodnost vode je  $\kappa=7,5 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ . U istoj ćeliji 0,01 M octena kiselina pokazuje otpor  $R=1982 \Omega$ . Izračunajte otporni kapacitet konduktometrijske ćelije i množinsku provodnost 0,01 M CH<sub>3</sub>COOH pri 25°C.

**R:  $C=2,905 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda(\text{KCl})=14,66 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$**

8. Električna provodnost otopine, koja je 0,1 M s obzirom na KCl, a 0,2 M s obzirom na neki elektrolit XCl iznosi  $\kappa=0,0382 \text{ S cm}^{-1}$ . Množinska provodnost K<sup>+</sup> iona iznosi  $\lambda(\text{K}^+)=74 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , a Cl<sup>-</sup> iona  $\lambda(\text{Cl}^-)=76 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Kolika je množinska provodnost nepoznatog kationa?

**R:  $\lambda(\text{X}^+)=41,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$**

9. U Onsangerovoj jednadžbi  $\lambda=\lambda_0 - (0,2273 \lambda_0 + 59,78) \cdot c^{1/2}$  za vodenu otopinu NaCl poznata je množinska provodnost pri beskonačnom razrjeđenju  $\lambda_0=126,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Izračunajte množinsku provodnost 0,005 M NaCl pri 25° C.

**R:  $\lambda(\text{NaCl})=126,3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$**



10. Množinska provodnost pri beskonačnom razrjeđenju otopina  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaOH}$  i  $\text{NaCl}$  iznose 149,7; 247,8 i 126,45  $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ . Izračunajte množinsku provodnost lživost pri beskonačnom razrjeđenju otopine  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

**R:  $\lambda(0, \text{NH}_4\text{OH})= 271,05 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$**

11. Otpor 0,01 M  $\text{KNO}_3$  izmjeren konduktometrijskom ćelijom kapaciteta  $C=0,500 \text{ cm}^{-1}$  iznosi  $R=423 \Omega$ . Množinske provodnosti pri beskonačnom razrjeđenju za  $\text{K}^+$  i  $\text{NO}_3^-$  ione iznose 64,5  $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ , odnosno 61,6  $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ . Kolika je električna provodnost, množinska provodnost i stupanj disocijacije?

**R:  $\kappa(\text{NaNO}_3)=1,182 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ;  $\lambda(\text{NaCl})=118,2 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$  ;  $\alpha=0,9373$**

12. Množinska provodnost monoprotomske kiseline pri 18 °C i beskonačnom razrjeđenju iznosi  $\lambda_0=368 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ , a električna otpornost  $\rho=1,26 \cdot 10^3 \Omega \text{ cm}$ . Koliki je stupanj disocijacije te kiseline, ako je njezina koncentracija  $c=0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ?

**R:  $\alpha = 0,043$**

13. Konstanta disocijacije za 0,5 M otopinu monokloroctene kiseline,  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  iznosi  $K_a=1,4 \cdot 10^{-3}$  pri 25°C. Izračunajte stupanj disocijacije i pH otopine te kiseline.

**R:  $\alpha = 0,053$ ;  $\text{pH}=1,574$**

14. Električna otpornost otopine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  koja sadrži 14,5 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u 1  $\text{dm}^3$  vode iznosi  $\rho=18 \Omega \text{ cm}$ . Koliki je pH otopine ako je  $\lambda_0=768 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ .

**R:  $\text{pH}=0,839$**

15. Električna provodnost 0,055 M otopine etilamina iznosi  $\kappa=1,312 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  pri 20 °C, a množinska provodnost iste otopine pri beskonačnom razrjeđenju  $\lambda_0=232,6 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ . Izračunajte stupanj disocijacije, konstantu disocijacije i pH.

**R:  $\alpha = 0,1025$ ;  $\text{pH}=11,75$**

16. Ovisnost električne provodnosti o koncentraciji otopine  $\text{KBrO}_3$  pri 25 °C dana je tablično:

$c / 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	147,740	93,616	48,959	11,069	3,724
$\kappa / 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	15,310	10,067	5,496	1,332	0,461

Grafičkom metodom odredite množinsku provodnost pri beskonačnom razrjeđenju koju usporedite s računski dobivenom vrijednošću.

**R:  $\lambda(0, \text{KBrO}_3, \text{gr.})=129,0 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda(0, \text{KBrO}_3, \text{rač.})= 122,72 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$**

17. Tablično je dana ovisnost množinske provodnosti  $\text{KNO}_3$  pri 18 °C:

$c/\text{mol dm}^{-3}$	0,001	0,01	0,1
$\lambda/\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$	123,6	118,2	101,1.

Računski i grafički odredite množinsku provodnost otopine soli pri beskonačnom razrjeđenju.

**R:  $\lambda(0, \text{KNO}_3, \text{gr.})=126,0 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda(0, \text{KNO}_3, \text{rač.})=126,1 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$**

18. Tablično je prikazana provodnost alkalnih klorida u ovisnosti o koncentraciji pri 25 °C: Prijenosni broj aniona za svaku sol iznosi:  $t(\text{Cl}^-, \text{LiCl})=0,6636$ ;  $t(\text{Cl}^-, \text{NaCl})=0,6037$  i  $t(\text{Cl}^-, \text{KCl})=0,5094$ . Izračunajte množinska provodnost aniona tih soli te dokažite da za beskonačno razrijeđene otopine vrijedi Kohlrauschov zakon o nezavisnom putovanju iona.

$c/10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	5	10	50	100	200
$\lambda/\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$					
LiCl	113,15	112,40	109,40	107,32	104,6
NaCl	124,50	123,74	120,65	118,51	
	115,76				
KCl	147,81	146,95	143,55	141,27	
	138,34				

**R:**  $\lambda(0, \text{Cl}^-, \text{LiCl})=76,314 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ;  $\lambda(0, \text{Cl}^-, \text{NaCl})=76,187 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ;  $\lambda(0, \text{Cl}^-, \text{KCl})=76,2574 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ;  $\lambda(0, \text{Cl}^-)=76,250 \pm 0,065 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

19. Za vodenu otopinu kloroctene kiseline pri 25°C dobivena je sljedeća ovisnost množinske provodnosti o koncentraciji:

$c/10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9
$\lambda/\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	53,1	72,4	96,8	127,7	164,0.

Množinska provodnost pri beskonačnom razrjeđenju iznosi  $\lambda_0 = 362 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Temeljem eksperimentalnih podataka provjerite Ostwaldov zakon razrjeđenja.

**R:**  $K_{\text{dis}}=1,52 \pm 0,065 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

20. Električna provodnost zasićene otopine  $\text{CaF}_2$  pri 18°C iznosi  $\kappa=3,86 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ , a električna provodnost vode je  $\kappa=1,48 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ . Množinske provodnosti soli pri beskonačnom razrjeđenju i pri istoj temperaturi iznose:  $\lambda(0, \text{CaCl}_2)=233 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\lambda(0, \text{NaCl})=109,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  i  $\lambda(0, \text{NaF})=90,1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Izračunajte produkt topljivosti  $\text{CaF}_2$  pri 18°C.

**R:**  $K_{\text{pt}}=2,752 \cdot 10^{-11}$

21. Električna provodnost otopine  $\text{PbSO}_4$  pri 25°C iznosi  $\kappa=3,9 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ , a električna provodnost vode pri istoj temperaturi je  $\kappa=1,5 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ . Množinske provodnosti iona pri beskonačnom razrjeđenju i pri istoj temperaturi iznose:  $\lambda(0, \text{Pb}^{2+})=70,7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  i  $\lambda(0, 1/2 \text{ SO}_4^{2-})=80,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Izračunajte topljivost i produkt topljivosti  $\text{PbSO}_4$  pri 25°C.

**R:**  $s=7,58 \cdot 10^{-5} \text{ kg dm}^{-3}$ ;  $K_{\text{pt}}=6,25 \cdot 10^{-8}$

22. Električna provodnost zasićene otopine  $\text{AgBr}$  pri 25°C iznosi  $\kappa=1,576 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ . Množinske provodnosti soli pri beskonačnom razrjeđenju i pri istoj temperaturi iznose:  $\lambda(0, \text{KBr})=137,4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\lambda(0, \text{KNO}_3)=131,3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  i  $\lambda(0, \text{AgNO}_3)=121,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Izračunajte topljivost i produkt topljivosti  $\text{AgBr}$  pri 25°C.

**R:**  $s=2,392 \cdot 10^{-6} \text{ kg dm}^{-3}$ ;  $K_{\text{pt}}=1,54 \cdot 10^{-10}$

23. Električna provodnost zasićene otopine  $\text{Ca(OH)}_2$  pri 18 °C iznosi  $\kappa=5,0 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , a množinska provodnost pri beskonačnom razrjeđenju  $\lambda(0, \text{Ca(OH)}_2)=448 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Koeficijent vodljivosti iznosi 0,88, a srednji koeficijent aktiviteta je 0,73. Izračunajte konstantu produkta topljivosti zasićene otopine  $\text{Ca(OH)}_2$ .

**R:**  $K_{\text{pt}}=3,17 \cdot 10^{-6}$

24. Pri 20°C množinska provodnost jantarne kiseline pri beskonačnom razrjeđenju iznosi  $\lambda(0, (\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2)=354,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , a električna otpornost otopine koncentracije  $c=0,035 \text{ mol dm}^{-3}$  iznosi  $\rho=1,15 \cdot 10^3 \Omega \text{ cm}$ . Koliki je stupanj disocijacije  $\alpha$  za otopinu koncentracije  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  pri istoj temperaturi?

**R:**  $\alpha=0,0591$

25. Pri 18°C izmjerena je električna provodnost 0,1 mol dm<sup>-3</sup> octene kiseline koja je iznosila 4,71·10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup>. Za otopinu 0,001 mol dm<sup>-3</sup> Na-acetata, koja je potpuno disocirana, izmjerena je električna provodnost kojoj je vrijednost bila 7,84·10<sup>-5</sup> S cm<sup>-1</sup>.

Množinska provodnost za H<sup>+</sup> i Na<sup>+</sup> iona kod beskonačnog razrjeđenja iznosi: λ(0, H<sup>+</sup>)=318,0 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> i λ(0, Na<sup>+</sup>)=44,4 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>. Kolika je konstanta disocijacije octene kiseline?

**R:**  $K_{\text{dis}}=1,815 \cdot 10^{-5}$

26. Električna provodnost vode iznosi 76 mS m<sup>-1</sup> pri 25°C, a električna provodnost otopine KCl, koncentracije 0,100 mol dm<sup>-3</sup> iznosi 1,1639 S m<sup>-1</sup>. Konduktometrijskom ćelijom izmjeren je otpor 0,100 M otopine KCl čija je vrijednost bila 33,21 Ω. Istom je ćelijom dobiven otpor od 300 Ω za 0,100 M otopinu octene kiseline. Izračunajte množinsku provodnost octene kiseline iste koncentracije i pri istoj temperaturi.

**R:**  $\lambda(\text{CH}_3\text{COOH})=6,12 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

27. Konduktometrijskom ćelijom kapaciteta 0,2063 cm<sup>-1</sup> izmjeren je otpor niza vodenih otopina NaCl. Podatci su dani tablično:

$c/10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	0,5	1,0	5,0	10,0	20,0	50,0
$R/10^3 \Omega$	3,314	1,669	0,3421	0,1741	0,08908	0,03714.

Grafički ispitajte množinsku provodnost NaCl pomoću Kohlrauschovog zakona i odredite množinsku provodnost pri beskonačnom razrjeđenju.

Na temelju grafički određenog koeficijenta b (koji ovisi samo o prirodi iona) te podataka λ(0, Na<sup>+</sup>)/S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>=50,1 i λ(0, J<sup>-</sup>)/S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>=76,8 odredite množinsku provodnost λ(NaJ), električnu provodnost κ(NaJ) i otpor R otopine NaJ čija je koncentracija 0,01 mol dm<sup>-3</sup>.

**R:**  $b=73,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} (\text{mol dm}^{-3})^{-1/2}$ ;  $\lambda(\text{NaJ})=119,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ;  $\kappa(\text{NaNO}_3)=1,1196 \cdot 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ ;  $R=172,5 \Omega$

## PRIJENOSNI BROJ

Ionska pokretljivost:  $u_i = \frac{\lambda_{0,i}}{F}$

SI jedinica

$$\frac{[Sm^2 mol^{-1}]}{[Cmol^{-1}]} = \frac{m^2}{\Omega As} = \frac{m^2}{Vs} = \frac{\frac{m}{s}}{\frac{V}{m}} \rightarrow \text{brzina} / \text{jedin.el.polje}$$

Brzina iona:  $v = u \cdot E$

Prijenosni broj:  $u_+ = \frac{\lambda_0}{F} \cdot t_+$   $t_+ = u_+ / (u_+ + u_-)$

Metoda pomične granice:  $t_+ = \frac{z_+ c V F}{I t}$

**Metoda Hittorfa:** smanjenje broja molova u katodnom prostoru proporcionalno je količini struje i prijenosnom broju aniona:  $\Delta n = Q \cdot t$ .

1. Pri elektrolizi otopine  $\text{AgNO}_3$  izluči se na katodi u kulometru 1,150 g Ag. Istovremeno se u katodnom prostoru smanji količina srebra za 0,605 g. Izračunajte prijenosne brojeve  $\text{Ag}^+$  i  $\text{NO}_3^-$  iona. Izračunajte prijenosne brojeve  $\text{Ag}^+$  i  $\text{NO}_3^-$  iona.

**R:  $t(\text{NO}_3^-)=0,526$ ;  $t(\text{Ag}^+)=0,474$**

2. 0,681 % otopina  $\text{AgNO}_3$  elektrolizira se između Ag elektroda. Nakon elektrolize 27,67 g anodne otopine sadržavalo je 0,2326 g  $\text{AgNO}_3$ . U serijski spojenom kulometru istovremeno se izlučilo 0,0160 g Cu. Izračunajte prijenosne brojeve  $\text{Ag}^+$  i  $\text{NO}_3^-$  iona.

**R:  $t(\text{NO}_3^-)=0,527$ ;  $t(\text{Ag}^+)=0,473$**

3. U cijevi presjeka  $0,30 \text{ cm}^2$  nalaze se otopine  $\text{NaCl}$  i  $0,1 \text{ M HCl}$  ( $\kappa=0,0424 \text{ S cm}^{-1}$  pri  $25^\circ \text{ C}$ ), koje elektroliziramo strujom jakosti 3,0 mA. Nakon 60 min pomakne se granični sloj za 3,08 cm. Izračunajte molarne ionske vodljivosti i prijenosne brojeve  $\text{H}^+$  i  $\text{Cl}^-$  iona.

**R:  $t(\text{H}^+)=0,826$ ;  $t(\text{Cl}^-)=0,174$ ;  $\lambda(0, \text{H}^+) = 350 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ;  $\lambda(0, \text{Cl}^-) = 74,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$**

4. U cijevi poprečnog presjeka  $0,1142 \text{ cm}^2$  oprezno se pomiješaju  $0,1 \text{ M KCl}$  s  $0,065 \text{ M LiCl}$ . Nakon 2016 s uz struju jakosti 5,89 mA pomakne se granica za 5,3 cm. Koliki je prijenosni broj  $\text{K}^+$  iona u  $0,1 \text{ M KCl}$ ?

**R:  $t(\text{K}^+)=0,492$**

5. U posudi za određivanje prijenosnog broja je 100 g otopine u kojoj ima 3,654 g KCl. Otopina u anodnom dijelu aparature teži 119,48 g. Nakon elektrolize u 100 g te otopine nalazi se 3,1151 g KCl. Istovremeno se u Ag-kulometru izluči 1,9768 g Ag. Koliki je prijenosni broj  $\text{K}^+$  iona?

**R:  $t(\text{K}^+)=0,489$**

6. Otopina koja sadrži 0,2 mol  $\text{CuSO}_4$  u 1000 g vode elektrolizira se pomoću bakrenih elektroda. Nakon elektrolize otopina u katodnom prostoru teži 36,343 g i sadrži 0,4415 g Cu. U serijski spojenom coulombometru za to se vrijeme izluči na elektrodi 0,0405 g Ag. Izračunajte prijenosne brojeve  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$  iona.

**R:  $t(\text{Cu}^{2+})=0,380$ ;  $t(1/2\text{SO}_4^{2-})=0,620$**

7. Za titraciju  $20 \text{ cm}^3$  otopine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  prije elektrolize utrošeno je  $20,65 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopine  $\text{NaOH}$  faktora  $f=0,9836$ . Nakon elektrolize za titraciju iste količine kiseline iz katodnog prostora, u kojem se nalazi  $1 \text{ dm}^3$  otopine, potrošak  $0,1 \text{ M NaOH}$  je  $20,53 \text{ cm}^3$ . U Cu-kulometru spojenom u seriju s Hittorfovom aparaturom izlučilo se 99,3 mg Cu. Odredite prijenosne brojeve odgovarajućih iona.

**R:  $t(\text{HSO}_4^-, 1/2\text{SO}_4^{2-}) = 0,0944$ ;  $t(\text{Cu}^{2+}) = 0,9056$**

8. Za  $0,1 \text{ M NaOH}$  izračunajte: a) ionsku gibljivost  $\text{OH}^-$  iona i b) brzinu putovanja  $\text{OH}^-$  iona u električnom polju jakosti  $0,8 \text{ V cm}^{-1}$ . Prijenosni broj  $\text{Na}^+$  iona u  $0,01 \text{ M NaOH}$  iznosi  $t(\text{Na}^+) = 0,20$ , a ionska gibljivost istog iona  $u(\text{Na}^+) = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

**R:  $u(\text{OH}^-)=1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $v(\text{OH}^-)=1,44 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$**

9. Prijenosni broj  $\text{Cl}^-$  iona u otopini  $\text{NH}_4\text{Cl}$  je 0,491. Množinska provodnost pri beskonačnom razrjeđenju za istu otopinu iznosi  $\lambda(0, \text{NH}_4\text{Cl})=149,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Za jako razrijeđenu otopinu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  izračunajte množinski provodnost i pokretljivost kationa.

**R:  $\lambda(0, \text{NH}_4^+) = 75,8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ;  $u(\text{NH}_4^+)=7,86 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$**

10. Pri 18°C električna provodnost HJ otopine iznosi  $1,332 \cdot 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ , a njena gustoća je  $1,035 \text{ g cm}^{-3}$ . Gibljivost  $\text{H}^+$  iona je  $u(\text{H}^+) = 32,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , a  $\text{J}^-$  iona  $u(\text{J}^-) = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Izračunajte stupanj disocijacije 5% -tne otopine HJ pri 18° C.

**R:  $\alpha = 0,861$**

11. U aparaturi za određivanje prijenosnog broja nalazi se vodena otopina AgX, koja sadrži 1,500 g AgX u 101,5 g otopine. Za vrijeme elektrolize na srebrnoj se katodi istaloži 1,0787 g srebra. Nakon prekida struje otopina u katodnom prostoru teži 100,50 g i sadrži 0,500 g AgX. Molarna masa AgX iznosi  $150 \text{ g mol}^{-1}$ . Izračunajte prijenosni broj  $\text{Ag}^+$ .

**R:  $t(\text{X}^-) = 0,667$ ;  $t(\text{Ag}^+) = 0,333$**

12. Odredite prijenosni broj kationa u otopini  $\text{AgNO}_3$  metodom Hittorfa. Otopina  $\text{AgNO}_3$  prije elektrolize sadržavala je 1,27 g Ag u 1000 g vode. Nakon elektrolize 20,09 g otopine u anodnom prostoru sadrži 39,66 mg Ag. U serijski spojenom Ag-kulometru izlučilo se 32,10 g srebra.

**R:  $t(\text{NO}_3^-) = 0,443$ ;  $t(\text{Ag}^+) = 0,557$**

13. Aparatura za mjerenje prijenosnog broja metodom pomične granice sastoji se od cijevi presjeka  $4,146 \text{ mm}$ . Ispitivana je otopina KCl koncentracije  $0,021 \text{ mol dm}^{-3}$  uz jakost struje od 18,2 mA te su u određenim vremenima izmjereni sljedeći pomaci granice:

t/s	200	400	600	800	100
x/mm	64	128	192	254	318

Odredite prijenosne brojeve kationa i aniona.

**R:  $t(\text{Cl}^-) = 0,520$ ;  $t(\text{K}^+) = 0,480$**

## ELEKTRODNE RAVNOTEŽE

-Termodinamički izraz elektrodnog potencijala:

$$E_{Me^{z+}/Me} = E^{\ominus}_{Me^{z+}/Me} + \frac{RT}{z_i \cdot F} \ln a_i'$$

-Elektromotorna sila galvanskog članka jednaka je maksimalnoj razlici potencijala između desne (katode) i lijeve (anode) elektrode kada kroz članak ne teče struja:

$$\Delta E = (\Delta V)_{i=0}; \Delta E/V = E_K - E_A$$

Veza između standardne promjene Gibbsove energije i elektromotorne sile:

$$\Delta_r G^{\ominus} = -z_i \cdot F \cdot \Delta E^{\ominus}$$

Nernstova jednadžba:

$$\Delta E = \Delta E^{\ominus} - \frac{RT}{z \cdot F} \ln Q \quad (Q = a_L/a_D)$$

Članak u ravnoteži: ravnotežni kvocijent postaje  $Q=K$ , gdje je K ravnotežna konstanta reakcije u članku:

$$\ln K = \frac{zF\Delta E^{\ominus}}{RT}$$

Temperaturni koeficijent standardne EMF galvanskog članka:

$$\frac{d(\Delta E^{\ominus})}{dT} = \frac{\Delta_r S^{\ominus}}{zF}$$

$$\Delta S^{\ominus} = - \left( \frac{\partial \Delta G^{\ominus}}{\partial T} \right)_p = z_i \cdot F \left[ \frac{d(\Delta E^{\ominus})}{dT} \right]_p$$

Standardna entalpija reakcije u galvanskom članku:

$$\Delta_r H^{\ominus} = \Delta_r G^{\ominus} + T \cdot \Delta_r S^{\ominus} = -z_i \cdot F \cdot \Delta E^{\ominus} + T \cdot z_i \cdot F \left[ \frac{d(\Delta E^{\ominus})}{dT} \right]_p$$

Mjerenje pH i pK<sub>a</sub>:  $pH = pH(S) - F\Delta E/RT \ln 10$  S –otopina standardnog pH

Vodikova elektroda pri 25 °C:  $E(H^+/H_2) = -59,16 \text{ mV pH}$

1. Standardna srebrna elektroda djeluje prema reakciji:  $\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$   
Standardni elektrodni potencijal te elektrode iznosi  $E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) = 0,222 \text{ V}$  pri  $20^\circ\text{C}$ .  
Produkt topljivosti  $\text{AgCl}$  pri  $20^\circ\text{C}$  iznosi  $K_{\text{pt}} = 1,61 \cdot 10^{-10}$ . Koliki je potencijal  $\text{AgCl}$  elektrode u točki ekvivalencije pri potenciometrijskoj titraciji otopine nekog klorida s otopinom  $\text{AgNO}_3$  pri  $20^\circ\text{C}$ ?

**R:  $E = 0,506 \text{ V}$**

2. Pri  $25^\circ\text{C}$  standardni potencijali srebrne i klorne elektrode iznose  $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,798 \text{ V}$  i  $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,359 \text{ V}$ . Produkt topljivosti  $\text{AgCl}$  pri  $25^\circ\text{C}$  iznosi  $K_{\text{pt}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$ .  
Izračunajte elektromotornu silu članka:  $\text{Ag(s)}|\text{AgCl}|\text{HCl}|\text{Cl}_2(p=1\text{bar})|\text{Pt}$  pri  $25^\circ\text{C}$ .

**R:  $\Delta E \equiv \text{EMS} = 1,1406 \text{ V}$**

3. Izračunajte EMS galvanskog članka pri  $25^\circ\text{C}$  u kojem se odvija reakcija:  
 $5\text{Cl}^- + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 5/2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Tlak klora je 1 bar, koncentracija  $\text{H}^+$  iona je  $c(\text{H}^+) = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ , koncentracija za sve ostale ionske vrste je  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ .  
Standardni potencijali elektroda iznose:  $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$  i  $E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ .

**R:  $\Delta E \equiv \text{EMS} = 0,0909 \text{ V}$**

4. Izračunajte EMS galvanskog članka pri  $25^\circ\text{C}$ :

$\text{Ag(s)}|\text{AgNO}_3(0,01 \text{ M})|\text{NH}_3(1 \text{ M})||\text{KCl}(1 \text{ M})|\text{AgCl}|\text{Ag}$ .

Pri  $25^\circ\text{C}$  konstanta nestabilnosti kompleksa  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  iznosi  $K_n = 6,4 \cdot 10^{-8}$ , a produkt topljivosti  $\text{AgCl}$  je  $K_{\text{pt}} = 2,0 \cdot 10^{-10}$ .

**R:  $\Delta E \equiv \text{EMS} = 0,0308 \text{ V}$**

5. Koliko je potencijal elektrode ( $\text{Pt}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ) pri  $25^\circ\text{C}$ , ako se od ukupne količine otopljenog željeza 10% nalazi u obliku  $\text{Fe}^{3+}$ , a ostatak u  $\text{Fe}^{2+}$  obliku. Standardni potencijal  $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,75 \text{ V}$ .

**R:  $E(\text{Pt}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) = 0,6936 \text{ V}$**

6. Za prikazane reakcije dani su odgovarajući standardni potencijali pri  $25^\circ\text{C}$ :

$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^- \quad E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) = 0,222 \text{ V}$

$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} \quad E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799 \text{ V}$ .

Izračunajte konstantu produkta topljivosti  $\text{AgCl(s)}$ ?

**R:  $K_{\text{pt}} = 1,73 \cdot 10^{-10}$**

7. EMS galvanskog članka:  $\text{Ag(s)}, \text{AgCl}|\text{AgNO}_3(0,1 \text{ M})|\text{Ag}$  pri  $18^\circ\text{C}$  iznosi  $0,292 \text{ V}$ .  
Stupanj disocijacije  $0,1 \text{ M AgNO}_3$  iznosi  $\alpha = 0,81$ . Izračunajte topljivost i produkt topljivosti  $\text{AgBr}$  pri  $18^\circ\text{C}$ .

**R:  $a(\text{AgBr}) = 7,104 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $K_{\text{pt}} = 5,08 \cdot 10^{-13}$**

8. Prikazane su elektrode uz reakcije koje se odvijaju na njima te odgovarajući standardni potencijali pri  $20^\circ\text{C}$ .

$\text{Pb}|\text{PbF}_2(\text{s})|\text{NaF}(\text{zas})$

$\text{PbF}_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb(s)} + 2\text{F}^- \quad E^\ominus = -0,35 \text{ V}$

$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb(s)} \quad E^\ominus = -0,12 \text{ V}$ .

Izračunajte konstantu produkta topljivosti  $\text{PbF}_2(\text{s})$  pri  $20^\circ\text{C}$ .

**R:  $K_{\text{pt}} = 1,24 \cdot 10^{-8}$**



9. EMS galvanskog članka:  $\text{Pt}|\text{H}_2(1 \text{ bar})|\text{H}^+(\text{a})||\text{KCl}_{\text{zas}}|\text{Hg}_2\text{Cl}_{2,\text{zas}}|\text{Hg}$  pri  $25^\circ\text{C}$  iznosi  $\Delta E=0,4783 \text{ V}$ , a potencijal zasićene kalomel elektrode pri istoj temperaturi je  $E^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-) = 0,2420 \text{ V}$ . Izračunajte pH puferne otopine u članku.

**R: pH= 3,99**

10. Tablica sadrži standardne molarne entalpije nastajanja kao i standardne molarne entropije sudionika reakcije koja se zbiva u galvanskom članku:

$\text{Pt}|\text{H}_2(1 \text{ bar})|\text{H}^+(\text{a}=1)||\text{Cl}^-(\text{a}=1)|\text{Cl}_2(1 \text{ bar})|\text{Pt}$ :

	$\Delta_f H^\ominus(298)/\text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\ominus(298)/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\text{H}_2$	0	130,68
$\text{Cl}_2$	0	223,07
$\text{H}^+$	0	0
$\text{Cl}^-(\text{aq})$	-165,68	56,48.

Izračunajte standardni elektrodni potencijal klorne elektrode pri  $25^\circ\text{C}$ .

**R:  $\Delta E = E^\ominus(\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) = 1,346 \text{ V}$**

11. Izračunajte  $\Delta E$  i  $\Delta G$  članka:  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-|\text{Cl}_2|\text{Pt}$  pri  $25^\circ\text{C}$  ukoliko je reakcijom nastao 1 mol plina  $\text{Cl}_2$ . Zadani su standardni elektrodni potencijali:  $E^\ominus(\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) = 1,3662 \text{ V}$  i  $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,7712 \text{ V}$  te produkt topljivosti  $K_{\text{pt}} = 2 \cdot 10^{-10}$ .

**R:  $\Delta E = 1,167 \text{ V}$  ;  $\Delta_r G^\ominus = -225,231 \text{ kJ mol}^{-1}$**

12. Izračunajte konstantu ravnoteže za reakciju:  $6\text{H}^+ + \text{JO}_3^- + 5\text{J}^- \rightleftharpoons 3\text{J}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$  pri  $25^\circ\text{C}$ . Zadani su standardni potencijali:  $E^\ominus(\text{JO}_3^-/\text{J}_2) = 1,190 \text{ V}$  i  $E^\ominus(\text{J}_2/\text{J}) = 0,534 \text{ V}$ .

**R:  $K = 3,04 \cdot 10^{55}$**

13. Izračunajte konstantu ravnoteže za reakciju:  $\text{Ni}(\text{s}) + \text{Sn}^{2+}(\text{a}=1) \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s}) + \text{Ni}^{2+}(\text{a}=1)$  pri  $20^\circ\text{C}$ . Zadani su standardni potencijali:  $E^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,230 \text{ V}$  i  $E^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,140 \text{ V}$ .

**R:  $K = 1,249 \cdot 10^3$**

14. EMS galvanskog članka:  $\text{Pb}|\text{PbSO}_4|\text{Na}_2\text{SO}_4|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}$  pri  $25^\circ\text{C}$  iznosi  $0,9647 \text{ V}$ , a temperaturni koeficijent je  $1,74 \cdot 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$ . Za reakciju koja se odvija u članku:  $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{Pb} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{Hg}$  izračunajte promjenu molarne Gibbsove energije  $\Delta_r G_m$  i promjenu molarne entalpije  $\Delta_r H_m$ .

**R:  $\Delta_r G_m = -186,055 \text{ kJ mol}^{-1}$  ;  $\Delta_r H_m = -176,060 \text{ kJ mol}^{-1}$**

15. U galvanskom članku  $\text{Pt}|\text{H}_2(1 \text{ bar})|\text{H}^+(\text{a}=1)||\text{Br}^-(\text{a}=1)|\text{Br}_2|\text{Pt}$  dolazi do sljedeće reakcije:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{Br}^-$ . U tablici su navedene standardne molarne entalpije i entropije sudionika kemijske reakcije.

	$\Delta_f H^\ominus(298)/\text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\ominus(298)/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\text{H}_2$	0	130,68
$\text{Br}_2(\text{l})$	0	153,97
$\text{H}^+(\text{aq})$	0	0
$\text{Br}^-(\text{aq})$	-119,6	82,42.

Izračunajte standardni elektrodni potencijal bromne elektrode pri  $25^\circ\text{C}$ .

**R:  $\Delta E = E^\ominus(\text{Pt}, \text{Br}_2, \text{Br}^-) = 1,0545 \text{ V}$**

16. Ustanovite da li reakcija  $\text{Cd} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Cd}^{2+}$  uz dolje zadane uvjete ide spontano. Standardni potencijal kadmija iznosi  $E^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,402 \text{ V}$ , koncentracija  $\text{Cd}^{2+}$  iona je  $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ , a ionski produkt vode je  $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$ .

**R: Da, reakcija je spontana uz dane uvjete;  $\Delta E = 0,077 \text{ V} > 0!$ ;  $\Delta G < 0!$**

17. EMS galvanskog članka  $\text{Pt} | \text{H}_2 (2 \text{ bar}) | \text{H}^+ || \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$  iznosi pri  $25^\circ\text{C}$   $0,5622 \text{ V}$ . Potencijal zasićene kalomel elektrode pri istoj temperaturi je  $E^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-) = 0,250 \text{ V}$ . Koliki je pH otopine u lijevom članku?

**R: pH = 5,13**

18. Za potenciometrijsku titraciju HCl sa NaOH upotrijebljene su kinhidron elektroda i 1 M kalomel elektroda. Potencijal 1M kalomel elektrode iznosi  $E^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-) = 0,2802 \text{ V}$  pri  $25^\circ\text{C}$ , a standardni potencijal kinhidronove elektrode prikazan je kao funkcija temperature ( $T/^\circ\text{C}$ ):  $E^\ominus(\text{kinhidron}) = 0,7175 - 7,4 \cdot 10^{-4} T$ . Izračunajte EMS članka u točki ekvivalencije.

**R:  $\Delta E = 0,0051 \text{ V}$**

19. Za galvanski članak  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$  dana je ovisnost EMS o temperaturi:

$T/^\circ\text{C}$	0	3
$\Delta E / \text{V}$	1,0960	1,0961.

Za reakciju  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  izračunajte promjenu molarne entalpije pri  $0^\circ\text{C}$ .

**R:  $\Delta_r H_m = -209,8 \text{ kJ mol}^{-1}$**

20. u galvanskom članku  $\text{Pt} | \text{H}_2 (1 \text{ bar}) | \text{X} || 0,1 \text{ M KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ , X je a) otopina fosfatnog pufera pH=6,86, b) otopina nepoznatog pH.

EMS je u slučaju a) 740,9 mV, a u slučaju b) 609,7 mV. Koliki je pH otopine u slučaju b)?

**R:  $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-) = 0,3355 \text{ V}$ ; pH = 4,64**

21. Potencijal 0,1 M kalomel elektrode pri  $25^\circ\text{C}$  prema reverzibilnoj vodikovoj elektrodi u otopini nepoznate koncentracije vodikovih iona dva puta je veća od potencijala iste kalomel elektrode prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Standardni potencijal 0,1 M kalomel elektrode pri  $25^\circ\text{C}$  iznosi  $0,3335 \text{ V}$ . Izračunajte pH otopine.

**R: pH = 5,65**

22. EMS galvanskog članka:

$\text{Ag} | \text{AgNO}_3 (0,001 \text{ M}) || \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ zas} || \text{AgNO}_3 (0,01 \text{ M}) | \text{Ag}$  iznosi  $0,0572 \text{ V}$  pri  $25^\circ\text{C}$ . Aktivitetni koeficijent  $\text{Ag}^+$  iona u  $0,001 \text{ M}$  otopini  $\text{AgNO}_3$  je  $\gamma = 0,965$ . Koliki je aktivitetni koeficijent  $\text{Ag}^+$  iona u  $0,01 \text{ M}$   $\text{AgNO}_3$ ?

**R:  $\gamma(\text{Ag}^+, 0,01 \text{ M AgNO}_3) = 0,896$**

23. Izračunajte EMS članka:

$\text{Pt} | \text{H}_2 (2 \text{ bar}) | \text{NaOH} (0,01 \text{ M}) || \text{HCl} (0,01 \text{ M}) | \text{H}_2 (1 \text{ bar}) | \text{Pt}$  pri  $25^\circ\text{C}$ . Aktivitetni koeficijent  $\text{H}^+$  iona u otopini HCl je  $\gamma(\text{H}^+) = 0,92$ , a  $\text{OH}^-$  iona u otopini NaOH je  $\gamma(\text{OH}^-) = 0,90$ . Ionski produkt vode pri  $25^\circ\text{C}$  iznosi  $K_w = 1,09 \cdot 10^{-14}$ .

**R:  $\Delta E = 0,5929 \text{ V}$**

24. Izračunajte konstantu ravnoteže za reakciju:  $\text{Cd} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{Zn}$  ako su standardni potencijali elektroda:  $E^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,402 \text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,762 \text{ V}$ .

**R:  $K = 6,65 \cdot 10^{-13}$**

25. Za otopinu 0,02 M ZnCl<sub>2</sub> izmjerena je pri 18°C množinska provodnost  $\lambda=94,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Množinska provodnost ZnCl<sub>2</sub> pri beskonačnom razrjeđenju je  $\lambda=112,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Standardni potencijal zinka iznosi  $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})= - 0,762 \text{ V}$ . Izračunajte potencijal elektrode  $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}, 0,02 \text{ M})$ .

**R:  $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}, 0,02 \text{ M}) = - 0,8108 \text{ V}$**

26. EMS članka Ag|AgNO<sub>3</sub> (0,01 M) || AgNO<sub>3</sub> (0,001 M) |Ag pri 25°C iznosi 0,0578 V. Izračunajte aktivitet srebrnih iona u 0,01 M AgNO<sub>3</sub> te stupanj disocijacije iste otopine, ako je 0,001 M otopina AgNO<sub>3</sub> potpuno disocirana.

**R:  $a(\text{Ag}^+, 0,01 \text{ AgNO}_3)=1,05 \cdot 10^{-4}$ ;  $\alpha = 0,0105$**

27. Može li cink istaložiti a) bakar i b) magnezij iz vodenih otopina pri 298 K. Protumačite odgovor kvantitativno preko ravnotežne konstante taloženja. Standardni elektrodni potencijali imaju sljedeće iznose:  $E^\ominus(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})= - 2,36 \text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})= - 0,76 \text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})= 0,34 \text{ V}$

**R: Članak: Zn-Cu: DA jer je  $K=1,6 \cdot 10^{37}$ ; članak Zn-Mg: NE jer je  $K=7,4 \cdot 10^{-55}$**

28. Napišite reakciju za galvanski članak:

Zn | ZnCl<sub>2</sub> (a=0,5) || AgCl | Ag te izračunajte  $\Delta E^\ominus$  i  $\Delta E$  kao i promjene Gibbsove energije  $\Delta G^\ominus$  i  $\Delta G$ . Standardni elektrodni potencijali elektroda iznose:

$E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})= 0,222 \text{ V}$  i  $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$ .

**R:  $2\text{AgCl} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{ZnCl}_2$ ;  $\Delta E^\ominus = 0,9854 \text{ V}$ ;  $\Delta E = 0,9943 \text{ V}$ ;  $\Delta G_m^\ominus = -190,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta G_m = - 191,9 \text{ kJ mol}^{-1}$**

29. Napišite reakciju u galvanskom članku prema shematskom prikazu i izračunajte EMS pri 25 °C.. Da li je reakcija u zadanom članku spontana?

Sn | Sn<sup>2+</sup> (a=0,35) || Pb<sup>2+</sup> (a=0,001) | Pb

$E^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = - 0,126 \text{ V}$  i  $E^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,140 \text{ V}$

**R:  $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$ ;  $\Delta E = -0,0610 \text{ V}$ ; reakcija nije spontana**

30. Izračunajte standardni elektrodni potencijal polučlanka Fe<sup>3+</sup>/Fe iz elektrodnih potencijala polučlanka koji iznose:  $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})/ \text{V} = 0,770$  i  $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})/ \text{V} = - 0,440$ .

**R:  $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = - 0,0367 \text{ V}$**

31. Standardna elektromotorna sila članka :

Pt | H<sub>2</sub>(g) | HCl(aq) | Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(s) | Hg(l) iznosi  $\Delta E = 0,2699 \text{ V}$  pri 293 K i  $\Delta E = 0,2669 \text{ V}$  pri 303 K. Izračunajte standardnu Gibbsovu energiju, entalpiju i entropiju reakcije pri 298 K.

**R:  $\Delta_r G^\ominus = -51,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_r S^\ominus = -58,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_r H_m^\ominus = -69,0 \text{ kJ mol}^{-1}$**

32. Skicirajte članak i izračunajte ravnotežnu konstantu za reakciju disproporcije:

$2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}$  pri 298 K.

Standardni elektrodni potencijali imaju sljedeće vrijednosti:  $E^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu})= 0,52 \text{ V}$  i  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)= 0,16 \text{ V}$ !

**R: Pt | Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> || Cu<sup>+</sup> | Cu ;  $K= 1,219 \cdot 10^6$**

33. EMS članka Pt(s) | H<sub>2</sub>(g, p<sup>⊖</sup>) | HCl(aq, b) | AgCl(s) | Ag pri 25°C ima sljedeće vrijednosti:

$b / b^\ominus / 10^{-3}$	3,215	5,619	9,138	25,63
$\Delta E / \text{mV}$	520,53	492,57	468,60	418,24.

Grafički odredite standardnu vrijednost EMS zadanog članka.

**R:  $\Delta E^\ominus = 0,071 \text{ V}$**

34. Standardna elektromotorna sila članka :

$\text{Pt(s)} \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{HBr(aq)} \mid \text{AgBr(s)} \mid \text{Ag(s)}$  mjerena je u zavisnosti od temperature te se ovisnost  $\Delta E$  o  $T$  temeljem dobivenih podataka može prikazati polinomom sljedećeg oblika:  $\Delta E^\ominus / \text{V} = 0,07131 - 4,99 \cdot 10^{-4} (T - 298) - 3,45 \cdot 10^{-6} (T - 298)^2$ . Izračunajte standardnu Gibbsovu energiju reakcije u članku kao i entalpiju i entropiju reakcije pri 298 K.

**R:  $\Delta_r G^\ominus = -6,880 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_r S^\ominus = -48,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_r H_m^\ominus = -21,244 \text{ kJ mol}^{-1}$**

# VISKOZNOST

$\eta$ -dinamička viskoznost (jedinica 1 Poaz, P=Pa s);  $\nu$ -kinematička viskoznost (jedinica Stokes, 1 St= m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)

**Tekućine:**

**Poiseuillov zakon:**  $\frac{dV}{dt} = \frac{(p_1^2 - p_2^2) \pi r^4}{16l \eta p_0}$   $V$ -volumen,  $p_1, p_2$ -tlakovina krajevima cijevi,  $l$ -

duljina cijevi,  $p_0$ -tlak pri kojem se mjeri volumen fluida,  $r$ -radijus cijevi

$$\eta = \frac{\pi \cdot p \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot l \cdot V}$$

Za praktično mjerenje viskoznosti u kapilarnim viskozimetrima:

$$\eta_2 = \eta_1 \frac{\rho_2 t_2}{\rho_1 t_1}$$

**Stokesov zakon:**  $\eta = \frac{2r^2(\rho - \rho_m)g}{9\nu}$   $\rho$ -gustoća kuglice,  $\rho_m$ -gustoća fluida,  $\nu$ -brzina

padanja kuglice,  $r$ -polumjer cijevi,  $g$ -akceleracija sile teže

Cijevni viskozimetar  $\eta = K(\rho - \rho_m)t$ ,  $K$ -konstanta kuglice

**Empirička relacija:**  $\log \eta = A/T + B$

**Viskoznost plinova :**

$$\eta = \frac{1}{3} w l \rho$$

$w$ -srednja aritmetička brzina molekula

$$w = 0,921 \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$l$ -srednji slobodni put

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 n^x}$$

$n^x = n N_A$

$\sigma$ -promjer molekule plina

1. Vrijeme protjecanja vode kroz viskozimetar iznosi 20 s pri 20°C. Gustoća vode je  $0,997 \text{ g cm}^{-3}$ , a viskoznost  $1,002 \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Vrijeme protjecanja benzil alkohola gustoće  $1,042 \text{ g cm}^{-3}$  iznosi 663 s. Izračunajte viskoznost benzil alkohola.

**R:  $\eta = 5,786 \cdot 10^{-2} \text{ Pa s} = 5,786 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s} = 5,786 \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1}$**

2. Viskoznost rastaljenog stakla iznosi  $1,46105 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pri 1050 K, a gustoća  $3,54 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ . Koje je vrijeme potrebno da platinska kuglica promjera 1 cm padne kroz sloj rastaljenog stakla debljine 1 cm?

**R:  $t = 1496 \text{ s}$**

3. Mjerenjem viskoznosti kaljevitog  $\text{CCl}_4$  dobivene su sljedeće vrijednosti:

$T/^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80
$\eta/\text{mP}$	13,47	9,09	7,38	5,84	4,68.

Grafički odredite energiju aktivacije viskoznog tečenja.

**R:  $E_a = 10296 \text{ J mol}^{-1}$**

4. Viskoznost glicerina mijenja se s temperaturom:

$T/^\circ\text{C}$	-20	0	20	30
$\eta/\text{cP}$	$1,34 \cdot 10^5$	12110	1490	629.

Kolika je energija aktivacije viskoznog tečenja?

**R:  $E_a = 68646 \text{ J mol}^{-1}$**

5. Viskoznost klorbenzena iznosi pri 20°C 0,799 cP, a njegovo vrelište pri 101,325 kPa je 152°C. Procijenite viskoznost pri 100°C uz pretpostavku da se klorbenzen ponaša kao tipična kapljevinna i usporedite izračunatu vrijednost s izmjerenom vrijednošću od 0,367 cP.

**R:  $\eta = 0,365 \text{ cP}$**

6. Viskoznost žive mijenja se s temperaturom:

$T/^\circ\text{C}$	0	20	35	98	203
$\eta \cdot 10^2/\text{P}$	1,66	1,55	1,47	1,26	1,08.

Izračunajte energiju aktivacije viskoznog tečenja i procijenite viskoznost žive pri 50 °C.

**R:  $E_a = 2296,81 \text{ J mol}^{-1}$ ;  $\eta = 1,416 \text{ cP}$**

7. Viskoznost plinovitog klora pri 101,325 kPa i 20 °C iznosi 14,7  $\mu\text{Pa s}$ . Koliki je srednji slobodni put i promjer molekule klora?

**R:  $l = 5,06 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ ,  $\sigma = 4,22 \cdot 10^{-10} \text{ m}$**

## DIFUZIJA

**1. Fickov zakon-** difuzijski fluks je proporcionalan koncentracijskom gradijentu

$$J_i = \frac{dn_i}{dt} = -D_i A \frac{dc}{dt} \quad D\text{-konstanta difuzije; } A\text{-površina}$$

**2. Fickov zakon-** govori o promjeni koncentraciji tijekom difuzije:  $\frac{\partial c_i}{\partial t} = -D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$

**Einstein-Smoluchovski** relacija:  $D = d^2 / 2\tau$ ,  $d$ -duljina skoka,  $\tau$ - vrijeme trjanja skoka

**Nernst-Einstein** jednažba:  $D = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{6\pi\eta r}$

**Einsteinova jednažba** koja povezuje difuzijski koeficijent s ionskom pokretljivošću:

$$D = \frac{ukT}{ez}$$

**Nernst-Einstein jednažba** koja povezuje difuzijski koeficijent smolarnim vodljivošću:

$$\lambda = \left( \frac{z^2 F^2}{RT} \right) RT$$

**Grahamov zakon:** efuzija plina kroz poroznu stijenku

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}$$

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} = \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}$$

1. Dušik pod tlakom od 1 atm istječe kroz cijev poroznih stijenki brzinom od  $0,53 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  u evakuiranu komoru. Kojom će brzinom istjecati He, pare  $\text{CCl}_4$  i  $\text{UF}_6$  pri istim uvjetima?

**R:**  $u(\text{He}) = 2,336 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ;  $u(\text{CCl}_4) = 3,770 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ;  $u(\text{UF}_6) = 2,490 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

2. Graham je objavio sljedeće rezultate dobivene mjerenjem efuzije različitih plinova u odnosu na zrak:

plin	zrak	$\text{O}_2$	$\text{CO}$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$
Vrijeme	1,000	1,053	0,987	0,765	1,218.

U kojoj mjeri se dobiveni rezultati slažu s Grahamovim zakonom efuzije?

**R:**  $t(\text{O}_2) = 1,052$ ;  $t(\text{CO}) = 0,984$ ;  $t(\text{CH}_4) = 0,744$ ;  $t(\text{CO}_2) = 1,234$

3. Propusnost Pyrex stakla za He pri  $20^\circ\text{C}$  iznosi  $4,9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  po 1 mm debljine i 1 mbar razlike tlakova. Sadržaj helija u atmosferi iznosi oko  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\%$  na morskoj površini. Zamislimo da je okrugla pyrex boca volumena  $100 \text{ cm}^3$  evakuirana do  $10^{-12}$  atm uz debljinu stijenke od 0,7 mm. Koji će tlak biti u boci nakon mjesec dana uslijed difuzije helija iz atmosfere u bocu?

**R:**  $p = 9,317 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$

4. Makromolekulska tvar sferičnog oblika ima srednju molarnu masu  $10 \text{ kg mol}^{-1}$ . Njezin specifični volumen iznosi  $0,730 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , a viskoznost vode pri  $25^\circ\text{C}$  je  $\eta = 0,8937 \text{ cP}$ . Izračunajte koeficijent difuzije te tvari pri  $25^\circ\text{C}$ .

**R:**  $D = 1,71 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

5. Izmjeren je koeficijent difuzije albumina u vodenoj otopini pri  $20^\circ\text{C}$  i dobivena je vrijednost  $D = 7,8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Specifični volumen iznosi  $0,750 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , a viskoznost vode  $\eta = 1,009 \text{ cP}$  pri  $20^\circ\text{C}$ . Pod pretpostavkom da je molekula albumina kuglastog oblika, izračunajte njezinu molnu masu.

**R:**  $M = 6,827 \cdot 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$

6. Koeficijent difuzije tršćanog šećera u vodi pri  $20^\circ\text{C}$  i dobivena je vrijednost  $D = 0,36 \text{ cm}^2 \text{ dan}^{-1}$ . Gustoća šećera iznosi  $\rho = 1,59 \text{ g cm}^{-3}$ , a viskoznost vode  $\eta = 1,009 \text{ cP}$  pri  $20^\circ\text{C}$ . Izračunajte polumjer molekule.

**R:**  $r = 2,94 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

7. Koeficijent difuzije  $\text{BaCl}_2$  iz otopine koncentracije  $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  u čistu vodu pri  $25^\circ\text{C}$  iznosi  $D = 1,159 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Koliko će barij klorida prodifundirati tijekom 1 sata kroz presjek od  $1 \text{ cm}^2$  na udaljenost od 0,1 cm. Promjena koncentracije tijekom difuzije može se zanemariti.

**R:**  $n = 4,172 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$



## KEMIJSKA KINETIKA

Brzina reakcije  $\equiv$  reakcijski fluks:

$$J_i = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_i}{v_i dt}$$

$$J_i = -\frac{dn_A}{v_A dt} = -\frac{dn_B}{v_B dt} = +\frac{dn_C}{v_C dt} = +\frac{dn_D}{v_D dt}$$

Red reakcije

Diferencijalni oblik  
jednadžbe

Integralni oblik  
jednadžbe

--

0.

$$\frac{dx}{dt} = k$$

$$k = \frac{x}{t}$$

$$t_{1/2} = \frac{a}{2k}$$

--

1/2 .

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{1/2}$$

$$k = \frac{2}{t} [a^{1/2} - (a-x)^{1/2}]$$

--

1.

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

(A  $\rightarrow$  reakcijski produkti)

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

--

3/2.

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{3/2}$$

$$k = \frac{2}{t} \left[ \frac{1}{(a-x)^{1/2}} - \frac{1}{a^{1/2}} \right]$$

--

2.

a)  $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$

(2A  $\rightarrow$  reakcijski produkti)

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \text{ (simetrične)}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka}$$

b)  $\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$

(A + B  $\rightarrow$  reakcijski produkti)

$$k = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \text{ (asimetr.)}$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

(A+2B  $\rightarrow$  reakcijski produkti)

$$k = \frac{1}{t(b-2a)} \ln \frac{a(b-2x)}{b(a-x)}$$

Red reakcije-suma eksponenata nad koncentracijom  $=n_1+n_2+n_3$

**Arrheniusova jednadžba:**  $k = A \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$

$A$ -ukupni broj sudara

$e^{-E_a / RT}$  - Boltzmannov eksponencijalni član- faktor uspješnosti sudara

Izračunavanje konstante brzine reakcije pri nekoj drugoj temperaturi:

$$\ln \frac{k_{2,T_2}}{k_{1,T_1}} = \frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

1. 50 mg amonijevog nitrita stavljeno je u acetatni pufer pri 15°C i 760 mm Hg. Reakcija je 1. reda i odvija se prema jednadžbi:  $\text{NH}_4\text{NO}_2 \text{ aq} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \text{ (g)} + \text{HNO}_2 \text{ aq}$ . Nakon 600 s razvilo se 6,19 cm<sup>3</sup> plina. Koliko je polovično vrijeme reakcije?

**R:  $t_{1/2} = 1018 \text{ s}$**

2. Konstanta brzine reakcije :  $2\text{AsH}_3 \rightleftharpoons 2\text{As} + 3\text{H}_2$  iznosi  $k=2.66 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Koliki se volumen vodika razvije termičkim raspadom arsina pri 273 K i 760 mm Hg za 5 sati, ako je na početku reakcije bilo 10 molova arsina.

**R:  $V = 1,278 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3$**

3. Reakcija otapanja bakra u amonij persulfatu kinetički je 1. reda i može se prikazati jednadžbom:  $\text{Cu} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Eksperimentalno je utvrđeno da pri ovom otapanju nakon 600 s nastaje 0,02 mol dm<sup>-3</sup> CuSO<sub>4</sub>, ako početna koncentracija amonij persulfata iznosi  $c = 0,219 \text{ mol dm}^{-3}$ .

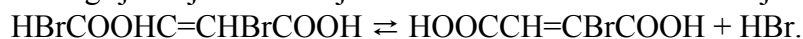
**R:  $k = 1,596 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$**

4. Za reakciju  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{C}$  odredite red reakcije i vrijeme poluraspada. Poznati su sljedeći eksperimentalni podaci:

$t/ \text{s}$	0	900	1800
$c(\text{A})/ \text{mol dm}^{-3}$	50,8	19,7	7,62.

**R:  $k = 1,0534 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 657 \text{ s}$**

5. Zagrijavanjem dibromjantarne kiseline dolazi do reakcije:



Tablično su prikazani eksperimentalni podaci titracije reakcijske smjese otopinom lužine:

$t/ \text{s}$	0	12840	22800
$V(\text{NaOH})/ \text{cm}^3$	10,095	10,370	10,570.

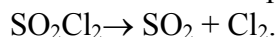
Izračunajte konstantu brzine reakcije i vrijeme potrebno za raspad 1/3 početne količine kiseline.

**R:  $k = 4,35 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 93232 \text{ s}$**

6. Pri 320°C fosgen se raspada prema jednadžbi:  $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$ . Pri toj temperaturi konstanta brzine reakcije iznosi  $k = 2,210^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Izračunajte količinu raspadnutog  $\text{COCl}_2$  nakon 5400 s u vol % i vrijeme poluraspada.

**R:  $x = 11,2\%$ ;  $t_{1/2} = 31500 \text{ s}$**

7. Sulfuriklorid  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  raspada se pri višim temperaturama prema jednadžbi:



Odredite sastav plinske smjese koja je nastala pri 500°C nakon 7 sati. Vrijeme poluraspada iznosi  $t_{1/2v} = 533 \text{ min}$ .

**R:  $x(\text{SOCl}_2) = 0,4087$ ;  $x(\text{SO}_2) = 0,2956$ ;  $x(\text{Cl}_2) = 0,2956$**

8. Dimetileter se raspada grijanjem prema jednadžbi:  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$ . Tijek reakcije praćen je mjerenjem promjene tlaka te su dobiveni sljedeći podaci:

$t/ \text{s}$	0	1800	2520	3600
$p/ \text{mm Hg}$	450	796	894	1010.

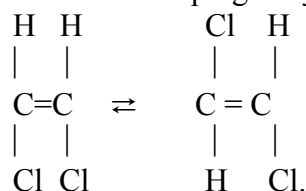
Izračunajte konstantu brzine reakcije i vrijeme poluraspada.

**R:  $k = 2,699 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 2567 \text{ s}$**

9. Konstanta brzine raspada radija iznosi  $k = 0,18 \text{ dan}^{-1}$ . Koliko % početnog sadržaja radijevog zračenja sadrži voda nekog radioaktivnog izvora 4 dana nakon crpljenja vode i koje je vrijeme poluraspada?

**R:  $c(t) = 48,68\%$ ;  $t_{1/2} = 3,85 \text{ dan}$**

10. Cis-dikloretan se pregrađuje u trans-dikloretan prema jednažbi:



Izračunajte koncentraciju oba izomera u tež % nakon 6000 s i nakon 12000 s, ako reakcija polazi od čistog cis-spoja. Konstanta brzine reakcije iznosi  $k = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

**R: a)  $\gamma(\text{cis}) = 75,34\%$ ;  $\gamma(\text{trans}) = 24,66\%$ ; b)  $\gamma(\text{cis}) = 56,76\%$ ;  $\gamma(\text{trans}) = 43,24\%$**

11. Pri raspadu  $^{231}\text{Th}$  nakon 81 sata i 45 minuta ostaje neraspadnuto 10 % početne količine uzorka. Za izotop  $^{231}\text{Th}$  izračunajte konstantu raspada i vrijeme poluraspada.

**R:  $k = 2,82 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 24,59 \text{ h}$**

12. Vrijeme poluraspada  $^{226}\text{Ra}$  je 1950 godina. Produkt radioaktivnog raspada je  $^{222}\text{Rn}$ . Izračunajte koliko radona nastane iz 1 g radija nakon 50 godina.

**R:  $m = 1,761 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$**

13. Prijelaz nekog organskog halogenida iz jednog aktivnog spoja u drugi je reakcija 1. reda. Konstanta brzine ove reakcije iznosi  $k = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Izračunajte vrijeme potrebno za 10 %-tnu reakciju i postotak reakcije nakon 24 sata.

**R:  $t = 55470 \text{ s}$ ;  $x = 0,1514$**

14.  $\text{H}_2\text{O}_2$  se raspada u vodenoj otopini u prisutnosti Pt. Reakcija je praćena tako da je povremeno uzeto po  $10 \text{ cm}^3$  otopine koja je titrirana s  $0,02 \text{ M}$  otopinom  $\text{KMnO}_4$ . Tablično su prikazani rezultati titracija:

$t/\text{s}$	0	690	1626	2550
$V/\text{cm}^3$	23,89	19,50	14,50	10,95.

Izračunajte srednju vrijednost konstante brzine reakcije.

**R:  $k = 3,0208 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$**

15. Konstanta brzine reakcije pri  $25^\circ\text{C}$  za inverziju saharoze s  $0,05 \text{ M HCl}$  iznosi  $k = 2,17 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , a energija aktivacije  $E_a = 108,36 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Za inverziju saharoze s  $\text{HCl}$  izračunajte: a) postotak saharoze koji je hidrolizirao za 30 min pri  $35^\circ \text{C}$  i b) vrijeme poluraspada pri istoj temperaturi.

**R:  $x = 23,6\%$ ;  $t_{1/2} = 77,2 \text{ min}$**

16. Pri zagrijavanju malonske kiseline nastaje  $\text{CO}_2$  prema jednažbi:

$\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2$ . Tablica prikazuje rezultate dobivene mjerenjem tlaka pri konstantnom volumenu i temperaturi od  $136^\circ\text{C}$ .

$t/\text{s}$	600	900	1200	2100	3360	3840	$\infty$
$p/\text{mm Hg}$	37	53	67	108	155	171	302.

Konstanta brzine reakcije pri temperaturi od  $146^\circ\text{C}$  iznosi  $k = 4,267 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Odredite konstantu brzine raspada kao i vrijeme poluraspada pri  $136^\circ\text{C}$  te energiju aktivacije.

R:  $k(136\text{ }^\circ\text{C}) = 2,133 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 3248 \text{ s}$ ;  $E_a = 98696 \text{ J mol}^{-1}$

17. Ovisnost konstante brzine raspada dušikovog pentoksida o temperaturi prikazana je tablično:

$T / ^\circ\text{C}$	65	55	45	35	25	0
$k \cdot 10^5 / \text{s}^{-1}$	487	150	49,8	13,5	3,46	0,0787

Odredite grafičkom metodom energiju aktivacije te faktor učestalosti sudara (A) pomoću Arrheniusove jednadžbe pri temperaturi od  $65^\circ\text{C}$ .

R:  $E_a = 102,892 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $A = 3,81 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$

18. Grafičkom metodom odredite energiju aktivacije za raspad dietiletera u plinskoj fazi. Tablica sadrži konstante brzine reakcije uz odgovarajuće temperature:

$T / ^\circ\text{C}$	450	500	520	550
$k / 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	0,09	0,66	1,55	3,81

R:  $E_a = 183,263 \text{ kJ mol}^{-1}$

19. Izračunajte energiju aktivacije za reakciju raspada  $\text{NO}_2$  prema jednadžbi:

$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ . Ovisnost konstante brzine reakcije o temperaturi dana je tablično.

$T / ^\circ\text{C}$	327	367
$k / 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	83,9	407,0

R:  $E_a = 126,296 \text{ kJ mol}^{-1}$

20. Konstanta brzine reakcije saponifikacije metil estera octene kiseline iznosi  $k = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pri  $20^\circ\text{C}$ , a energija aktivacije  $E_a = 46,67 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Za koliko postotaka poraste konstanta brzine reakcije saponifikacije metil estera octene kiseline ako se temperatura povisi za  $10^\circ\text{C}$ ?

R: **88,5%**

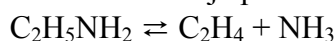
21. Odredite energiju aktivacije neke kemijske reakcije, ako je poznato da 20 % promatrane reakcije završi za 900 s pri temperaturi od  $40^\circ\text{C}$ , a za 180 s pri  $60^\circ\text{C}$ .

R:  $E_a = 69,705 \text{ kJ mol}^{-1}$

22. Energija aktivacije za reakciju  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$  iznosi  $E_a = 113,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Pri  $327^\circ\text{C}$  konstanta brzine reakcije iznosi  $k = 83,9 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Odredite konstantu brzine reakcije pri  $372^\circ\text{C}$ .

R:  $k(372^\circ\text{C}) = 409,7 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

23. Odredite red reakcije pri termičkom raspadu aminoetana prema jednadžbi.



Tablica sadrži promjenu tlaka reakcijskog sustava u ovisnosti o vremenu pri temperaturi od 773 K. Početni tlak čvrstog aminoetana bio je 55 mm Hg.

$t / \text{s}$	60	120	240	480	600	1200	1800	2400
$\Delta p / \text{mm Hg}$	5	9	17	29	34	47	52	53,5

R:  $k = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ; **1. red**

24. Ispitivana je hidroliza nitroetana koja se pri 273 K odvija prema jednadžbi:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHNO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ . Početna koncentracija oba reaktanta iznosi  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Koncentracija  $\text{OH}^-$  iona pada tijekom reakcije na  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  nakon

5 minuta, na  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  nakon 10 minuta i na  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  nakon 15 minuta. Izračunajte konstantu brzine reakcije i vrijeme poluraspada.

**R:  $k = 37,86 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 5,28 \text{ min}$**

25. Butadien dimerizira pri temperaturi od  $305^\circ\text{C}$ . Početna koncentracija butadiena iznosi  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ , a konstanta brzine reakcije pri  $305^\circ\text{C}$  je  $k = 9,848 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Reakcija je 2. reda. Izračunajte koliko se postotaka butadiena dimerizira nakon 30 minuta kao i vrijeme poluraspada.

**R: 47,0%;  $t_{1/2} = 2031 \text{ s}$**

26. Formaldehid reagira s vodikovim peroksidom prema jednadžbi:

$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$ . Ako se pri  $60^\circ\text{C}$  pomiješaju jednaki volumeni  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopine HCHO i  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopine  $\text{H}_2\text{O}_2$ , koncentracija mravlje kiseline iznosi nakon 2 sata  $c = 0,215 \text{ mol dm}^{-3}$ . Izračunajte konstantu brzine reakcije pri  $60^\circ\text{C}$  ako je reakcija 2. reda kao i vrijeme za koje izreagira 90 % reaktanata.

**R:  $k = 7,55 \cdot 10^{-1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 23,84 \text{ h}$**

27. Saponifikacija etilestera propionske kiseline u alkalnoj vodenoj otopini pri  $20^\circ\text{C}$  može se prikazati jednadžbom:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Tablično su prikazani eksperimentalni podaci dobiveni titracijom pri  $20^\circ\text{C}$ .

$t/\text{s}$	0	1200	2400	3600	6000	9000
$c/10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	25,0	7,27	4,25	3,01	1,89	1,29

Dokažite da je reakcija 2. reda te odredite konstantu brzine reakcije i vrijeme poluraspada.

**R:  $k = 8,137 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 491,6 \text{ s}$**

28. Osapunjenje etiolester propionske kiseline teče prema jednadžbi:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Kod određene temperature ustanovljeno je da 1200 s nakon početka reakcije ostaje nepromijenjeno  $7,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  estera, ako su početne koncentracije reaktanata iznosile  $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ . Odredite konstantu brzine reakcije, vrijeme poluraspada i vrijeme nakon kojeg koncentracija estera padne na 1 % početnog iznosa.

**R:  $k = 7,123 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 562 \text{ s}$ ;  $t = 55595 \text{ s}$**

29. Metilacetat se saponificira u alkalnoj otopini prema jednadžbi:

$\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{OH}$ . Ustanovljeno je da koncentracije navedenog estera i NaOH opada za 20 % pri saponifikaciji u vremenu od 75 s, ako je početna koncentracija oba reaktanta  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ . Izračunajte konstantu brzine reakcije i vrijeme potrebno za postizanje 80 %-tne saponifikacije.

**R:  $k = 6,665 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 1201 \text{ s}$**

30. Saponifikacija etilbutirata s  $\text{OH}^-$  ionima u vodenoj otopini odvija se prema jednadžbi:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

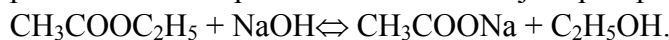
Pomiješane su otopine etilbutirata koncentracije  $a$  i  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  koncentracije  $b$ . Tijek reakcije praćen je periodičkim uzimanjem uzorka i titracijom sa standardnom kiselinom. Određivana je koncentracija neizregirane baze. Tablica sadrži vrijeme i odgovarajuće koncentracije.

$t / \text{min}$	0	5	17	36	65
$a-x / \text{mol dm}^{-3}$	19,75	14,75	9,40	5,93	3,57
$b-x / \text{mol dm}^{-3}$	20,85	15,85	10,50	7,03	4,67.

Izračunajte konstantu brzine reakcije pri 20° C računskim i grafičkim načinom.

**R:  $k = 3,04 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ;  $k = 2,97 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$**

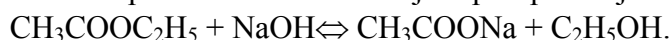
31. Otopina etil-acetat saponificira se u alkalnoj otopini prema jednadžbi:



Poznato je da je saponifikacija na 20 °C 10%-tna nakon 1380 s, ako 0,01 M etil-acetata reagira s 0,002 M NaOH. Izračunajte konstantu brzine reakcije i vrijeme potrebno za 10 % saponifikaciju ako se koncentracija reaktanata smanji na 1/10 početne koncentracije?

**R:  $k = 7,715 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $t = 13800 \text{ s}$**

32. Etil-acetat saponificira se u alkalnoj otopini prema jednadžbi:



Poznato je da je saponifikacija na 20 °C 10%-tna nakon 1380 s ako 0.01 M etil-acetata reagira s 0,002 M NaOH. Za koje se vrijeme saponificira 30 % otopine etil-acetata ako 0.01 M otopina etil-acetata reagira s 0.004 M otopinom NaOH pri istoj temperaturi?

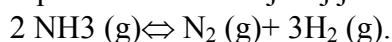
**R:  $k = 7,715 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $t = 4945 \text{ s}$**

33. Rezultati alkalne hidrolize etil-nitrobenzoata [A] dani su tablično. Metodom vremena poluraspada odredite red i konstantu brzine reakcije.

$t/\text{s}$	0	100	200	300	400	500	600	700	800
$[A] \cdot 10^2 / \text{mol dm}^{-3}$	5,00	3,55	2,75	2,25	1,85	1,60	1,48	1,40	1,38.

**R:  $k = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; 2. reda**

34. Heterogena reakcija raspada amonijaka na volframovoj žici ugrižanoj na 927 C odvija se prema stehiometrijskoj jednadžbi:



Tlak reakcijske smjese mijenja se s vremenom na slijedeći način:

$t / \text{s}$	0	100	200	300	400	500	600	800	1000
$p / \text{mmHg}$	200	214	227	238	248	259	270	292	312.

Odredite red reakcije te konstantu brzine reakcije.

**R:  $k = 11,3 \cdot 10^{-2} \text{ mm Hg s}^{-1}$ ; 0. reda**

35. Prilikom raspada plinovitog fosfornog pentoksida na temperaturi od 35 °C, količina (%) raspadnutog fosfornog pentoksida mijenjala se tijekom vremena na slijedeći način:

$t / \text{min}$	0	20	40	60	100
% $\text{P}_2\text{O}_5(\text{rasp.})$	0	14,8	27,4	38,2	55,1.

Izračunajte: a) konstantu brzine reakcije, b) koliko (%) će se  $\text{P}_2\text{O}_5$  raspasti za 50 min i c) vrijeme poluraspada.

**R:  $k = 8,01 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ; 33%;  $t_{1/2} = 86,53 \text{ min}$**

36. Termički raspad 3-klor-3-fenildiazirina u cikloheksanu pri 90° C promatran je spektrofotometrijski (Liu, Toriyama) pri čemu je ovisnost apsorbancije o vremenu dana tablično:

$t / \text{min}$	0	3	6	9	12	15	18	21	24
$A$	1,924	1,649	1,377	1,165	0,964	0,813	0,683	0,559	0,421.



Promjena koncentracije 3-klor-3-fenildiazirina praćena je i plinskim kromatografom pri ćemu su dobivene sljedeće vrijednosti:

t / min	0.00	3.00	6.00	9.00	10.00	15.00	25.00	30.00
---------	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------

Površinski udio pika	2,520	2,098	1,716	1,461	1,245	1,014	0,559	0,421.
----------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------

Apsorbancija i površinski udio pika izravno su proporcionalni koncentraciji 3-klor-3-fenildiazirina. Da li oba seta podataka ukazuju na isti red reakcije te kolika je konstanta brzine reakcije dobivena spektrofotometrijski, odnosno kromatografski.

**R:  $k(\text{sp})=9,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ;  $k(\text{kr.})=10,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ; Oba seta podataka ukazuju na reakciju 1.reda**

37. Za reakciju hidrolize  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{HBr}$  dobiveni su sljedeći podatci:

t/h	0	3,15	6,20	10,00	18,30	30,80
-----	---	------	------	-------	-------	-------

$[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]/\text{mol l}^{-1}$	10,39	8,96	7,76	6,39	3,53	2,07
---	-------	------	------	------	------	------

Metodom vremena poluraspada odredite red reakcije i konstantu brzine reakcije. Kolika je molarna koncentracija  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$  nakon 48,3 h.

**R:  $r. r.=1$ ;  $k = 5,02 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ ;  $c = 0,9196 \text{ mol dm}^{-3}$**

38. Za reakciju:  $2 \text{ I} (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{ HI} (\text{g})$  Sullivan je dobio ovisnost konstante brzine reakcije o temperaturi:

T/ K	417, 9	737, 9
------	--------	--------

$k / 10^5 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	1,12	18,54.
---	------	--------

odredite  $E_a$  te konstantu brzine reakcije  $k$  pri temperaturi od 633,2 K.

**R:  $E_a=22,486 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $k (633,2 \text{ K})=10,11 \cdot 10^5 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$**

39. Reakcija raspada etilamina prvog je reda i odvija se prema sljedećoj jednadžbi:



Brzina reakcije praćena je mjerenjem promjene tlaka reakcijske smjese. Na temperaturi od 500 °C izmjereni su sljedeći podatci:

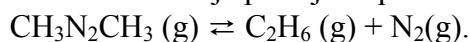
t / min	0	2,0	6,0	10,0
---------	---	-----	-----	------

p / mm Hg	55	64	79	89.
-----------	----	----	----	-----

Izračunajte konstantu brzine reakcije te vrijeme poluraspada etilamina.

**R:  $k = 9,372 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ;  $t = 7,40 \text{ min}$**

40. Parcijalni tlak azometana  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$  praćen je kao funkcija vremena pri 600 K i podatci su dani tablično. Potvrdi da je raspad  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$  reakcija prvog reda te izračunaj konstantu brzine reakcije pri toj temperaturi.



t/ s	0	1000	2000	3000	4000
------	---	------	------	------	------

$p \cdot 10^2 / \text{mmHg}$	8,20	5,72	3,99	2,78	1,94.
------------------------------	------	------	------	------	-------

**R:  $k = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$**

41. Odredite red reakcije i konstantu brzine reakcije:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A^\alpha \cdot c_B^\beta.$$

Podatci:

-d $c_A$ /dt	0.05	0.10	0.20	0.40
--------------	------	------	------	------

$c_{A,0} / \text{mol dm}^{-3}$	1	1	2	2
--------------------------------	---	---	---	---

$c_{B,0} / \text{mol dm}^{-3}$	1	2	1	2
--------------------------------	---	---	---	---

**R:  $\alpha = 2$ ;  $\beta = 1$ ;  $r.r. = 3$ ;  $k = 0,05 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$**

42. Brzina reakcije raspada etanala  $\text{CH}_3\text{CHO}$  mjerena je u temperaturnom području 427-727 °C. Ustanovljeno je da je to reakcija 2. reda.

$T/^\circ\text{C}$	427	457	487	517	537	567	637	727
$k/\text{dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145,0.

Odredite Arrheniusove parametre raspada etanala.

**R:**  $E_a = 189,0\text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $A = 1,1 \cdot 10^{12}\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$

## LITERATURA

1. P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 7th Edition, Oxford University Press, Oxford (2002)
2. Atkins, Trapp, Cady, Giunta, *Atkins' Physical Chemistry, Student's solutions manual*, 7th Edition, Oxford University Press, Oxford (2002)
3. R. Brdička, *Osnove fizikalne kemije*, Školska knjiga (1969)
4. W.J. Moore, *Physical Chemistry*, Longman (1972)
5. I. Mekjavić, *Fizikalna kemija I*, Školska knjiga, Zagreb (1996)
6. K.-H. Näser, *Physikalisch-Chemische Rechenaufgaben*, Leipzig (1963)
7. T. Cvitaš, N. Kallay, *Fizičke veličine i jedinice međunarodnog sustava*, Školska knjiga, Zagreb (1981)

