

**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, 2016.

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 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: α - stupanj disocijacije

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

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, σ -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 dm³.

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

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 cm³. 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 (C₄H₄O)_x daje na temperaturi od 220 °C i pri tlaku od 747 mm Hg volumen para od 420,0 cm³.

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 cm³ 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. Mayera.

R: $M = 1,089 \cdot 10^{-1} \text{ kg mol}^{-1}$; C₂H₅Br

5. U staklenu cijev volumena 150 cm³ 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 dm³ napunjena je pri tlaku od 720 mm Hg i na temperaturi od 10°C plinskom smjesom sljedećeg sastava: 13,1 % CO₂, 7,7 % O₂ i 79,2 % N₂. 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 dm³, 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) $p = 38,428 \text{ kPa}$; $T = 566 \text{ K}$

7. 10 g joda stavi se u tikvicu volumena 1 dm³, 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, φ : $\varphi(\text{O}_2) = 0,2090$; $\varphi(\text{N}_2) = 0,7810$; $\varphi(\text{Ar}) = 0,0093$; $\varphi(\text{CO}_2) = 0,0003$ 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: $V = 8,72 \text{ m}^3$

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 m³ min⁻¹. Na ulazu u apsorber plinska smjesa sadrži 4,9 vol%, a na izlazu 0,13 vol% amonijaka.

Izračunajte brzinu istjecanja plina iz apsorbera te masu apsorbiranog amonijaka u kg min⁻¹.

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 dm³ 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 joj masa 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 % N₂ i 21 % O₂ po volumenu, izračunajte masu 1 dm³ 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: $\rho = 1,171 \text{ kg m}^{-3}$

16. Plin sakupljen iznad vode pri 25 °C zasićen je 80 % vodenom parom. Mjereni volumen vlažnog plina iznosi 5,44 dm³ 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 dm³ ispunjena kisikom tlaka 101,325 kPa spojena je s drugom posudom volumena 1,5 dm³ 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 % Cl₂, 28,0 % Br₂ i 5,0 % O₂. 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 dm³ i početnog tlaka 12159 kPa prostruji kisik pri temperaturi do 25 °C u rezervoar volumena 75 m³, 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 m³ zraka (koji sadrži 78,1 vol % N₂) pri 20 °C i 126,6 kPa treba za proizvodnju 150 t NH₃, ako se radi sa suviškom dušika od 6%.

R: $V = 1,21 \cdot 10^5 \text{ m}^3$

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 N₂ u volumenu od 24,5 dm³ 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⁻¹ za molekule He, N₂, i CO₂ na temperaturi od 0 °C i 1000 °C.

(Molarne mase su: M(He)=4,002 g mol⁻¹; M(N₂)=28,013 g mol⁻¹ i M(CO₂)=44,011 g mol⁻¹).

R: \bar{u} (He, 273 K) = 1304,4 m s⁻¹, \bar{u} (He, 1273 K) = 2816,7 m s⁻¹; \bar{u} (N₂, 273 K) = 493,0 m s⁻¹, \bar{u} (N₂, 1273 K) = 1064,0 m s⁻¹, \bar{u} (CO₂, 273 K) = 393,2 m s⁻¹, \bar{u} (CO₂, 1273 K) = 849,4 m s⁻¹

2. Na temperaturi od 20 °C zračna posuda volumena od 20 cm³ evakuirana je i pri tome je uspostavljen tlak od 10⁻⁶ atm. Izračunajte srednji slobodni put molekule uz pretpostavku da je njen promjer 2 Å, a Avogadrov broj je N_A=6,023·10²³ mol⁻¹.

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 ·10⁻⁸ cm.

a) Ako je temperatura plina 300 K i tlak 10,0 kPa, koliki je broj bimolekulskih sudara u cm³ s⁻¹ 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⁻³s⁻¹; $l = 9,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$; b) $Z = 2,5 \cdot 10^{27}$ sudara cm⁻³s⁻¹; $l = 4,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}$; $Z = 2,2 \cdot 10^{26}$ sudara cm⁻³s⁻¹; $l = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

5. Pomoću živine pumpe u jednoj je posudi postignut vakum od 1,33 ·10⁻⁴ Pa (10⁻⁶ mm Hg).

Izračunajte: a) broj molekula koji još ostaje u 1 cm³ pri 27 °C, b) broj bimolekulskih sudara u cm³ s⁻¹ i c) srednji slobodni put molekula plina. (Plin je zrak kojega molekularni promjer iznosi prosječno 3,7 ·10⁻⁸ cm).

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 (α) za molekule dušika pri 500 °C? Pri kojoj će temperaturi molekule vodika imati istu brzinu kao molekule dušika pri 500 °C?

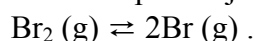
R: $v = 830 \text{ m s}^{-1}$; $w = 764 \text{ m s}^{-1}$; $\alpha = 678 \text{ m s}^{-1}$; $T = 55 \text{ K}$

7. Koliki je srednji slobodni put pri 25°C za vodik i kisik pri tlaku: a) 101325 Pa, b) $1,33 \cdot 10^{-1}$ Pa, c) $1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa i d) $1,33 \cdot 10^{-5}$ Pa? Molekulski promjer za vodik iznosi $2,75 \cdot 10^{-8}$ cm, a za kisik $3,6 \cdot 10^{-8}$ cm.

**R: za H₂: 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 O₂: 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

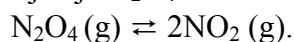
1. Pri 1000 °C uspostavlja se ravnoteža



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

R: $\alpha = 0,041$

2. Disocijacija N₂O₄ može se prikazati jednadžbom:



Pri 35 °C u posudi volumena 1 dm³ nalazi se 4,59 g N₂O₄, 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 % NH₃.

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⁻¹

4. Stupanj disocijacije N₂O₄ na temperaturi od 70 °C i pri tlaku od 750 mm Hg iznosi $\alpha=0,656$. Izračunajte:

a) sastav plina u vol %,

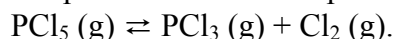
b) srednju molekulnu masu plinske smjese i gustoću prema vodiku,

c) parcijalni tlak i koncentraciju komponenata u mol dm⁻³ 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⁻¹; $d=27,8$; 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⁻³; $c(\text{NO}_2)=27,78$ mol m⁻³; d) $V=1,026 \cdot 10^{-3}$ m³

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



Masa 1 dm³ para PCl₅ 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⁻¹

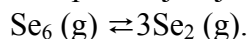
6. Sumporni trioksid disocira prema jednadžbi:



Pri 620 °C i 750 mm Hg parcijalni tlak SO₂ 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 Se₆ i Se₂. Pritom se uspostavlja sljedeća ravnoteža:



U posudi volumena 10 dm³ 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 SO₃ 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⁻³ pri 627 °C i 101,325 kPa. Koliki je stupanj disocijacije SO₃ i parcijalni tlakovi komponenata kada se 1 mol SO₃ 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 S₂Cl₂ :

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

	$T \text{ } ^\circ\text{C}$	$p/10^3 \text{ Pa}$	$m \cdot 10^3/\text{kg}$	V/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 dm³ 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 dm³ nalazi se 1 mol NH₃ 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 od 20,0 dm³. 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, COCl_2 je 56 atm, a kritična temperatura 183°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 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°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 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) $\Delta m_{\text{ideal}}=-0,136 \%$, $\Delta m_{\text{real}}=-0,034 \%$

8. Pomoću teorema korespondentnih stanja koje će temperature i tlak imati 1 mol: a) NH_3 , b) Xe i c) He prema 1 molu H_2 pri 25°C i 1 atm.

	$\frac{P_k}{\text{atm}}$	$\frac{T_k}{\text{K}}$
H_2	12,8	33,23
Xe	58,0	289,75
He	2,26	5,21
NH_3	111,3	405,5

R: Xe: $T=2600 \text{ K}$, $p=459 \text{ kPa}$; He: $T=46,7 \text{ K}$, $p=18,884 \text{ kPa}$; 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: $T_k=205,3 \text{ K}$; 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: $V=8,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, $B(T)=-0,150 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

11. Pomoću van der Waalsovih parametara za 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° 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 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 ΔU i ΔH : $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$

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, ΔH^\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: $\Delta_{\text{fp}} S = \Delta_{\text{fp}} H / T_{\text{fp}}$

Trouton-ovo pravilo: standardna entropija isparavanja većine normalnih tekućina iznosi oko $85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$!

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

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

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 $T = 0 \text{ K}$! $S(0 \text{ K}) = 0!$

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:

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

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 dm³, 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 dm³ pri 25 °C na 10 dm³.

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

R: a) $T=1384 \text{ K}$; $q_{\text{ad}}=0 \text{ J}$ b) $W= 67,717 \text{ kJ}$; c) $\Delta U=W= 67,717 \text{ kJ}$; d) $\Delta H=112,862 \text{ kJ}$

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

Odredite konačnu temperaturu plina, ako je $C_v=3/2 R$.

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)) $\Delta H=-8,360 \text{ kJ}$; $\Delta U= -5,973 \text{ kJ}$

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 dm³ 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: $T_2=107,8 \text{ K}$;) $\Delta U=W= -9,139 \text{ kJ}$

7. Metilnitrit (CH_3NO_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 Na_2O 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 Na_2O .

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

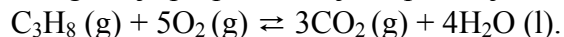
3. Za reakciju hidriranja etena koja se odvija prema jednadžbi:

$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 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

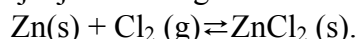
R: $\Delta_r H_m = -2188 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_r U_m = -2181 \text{ kJ mol}^{-1}$

5. Standardna molarna entalpija nastajanja 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:

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

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

8. Magnetit (Fe_3O_4) se reducira do elementarnog željeza: a) vodikom i b) ugljičnim monoksidom. Standardne molarne entalpije nastajanja sudionika reakcije dane su u tablici:

	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)}$	$\text{H}_2\text{O (g)}$	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 cm^3 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ octene kiseline sa 100 cm^3 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH. Temperatura se povisi od 25°C do $27,55^\circ\text{C}$. Kapacitet praznog kalorimetra je 36 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.

	$\Delta_c H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
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°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:

	$\Delta H_m / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{Fe(s)} + 2 \text{HCl (aq)} \rightarrow \text{FeCl}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_2 \text{(g)}$	-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:

	$C_p / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
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: $\Delta_f H^\ominus = -335,0 \text{ kJ mol}^{-1}$

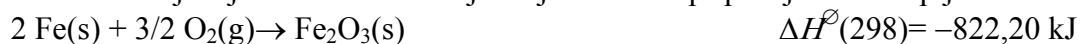
13. Standardna entalpija reakcije hidriranja propena:

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 \text{(g)} + \text{H}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \text{(g)}$ 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: $\Delta_r H^\ominus = -103,1 \text{ kJ mol}^{-1}$

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 (MgF_2) zagrijava se od 300°C do 500°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 jednačbom:

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

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

4. 100 dm^3 helija zagrijava se u zatvorenoj posudi od 0°C do 100°C . Tlak na početku zagrijavanja je 1 atm. Molarni toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu je $C_v=3/2 R$.

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⁻¹, 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⁻¹

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

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

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

Izračunajte entalpiju nastajanja atomarnog vodika pri 2000 K.

R: $\Delta H(2000 \text{ K})=451,02$ kJ mol⁻¹

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⁻¹. 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 CO₂ može se prikazati jednadžbom

CO (g) + 1/2 O₂ (g) ⇌ CO₂ (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 ₂ (g)	-	$27,19 + 5,28 \cdot 10^{-3} T$
CO ₂ (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.

$$\mathbf{R: } \Delta H_m(773 \text{ K}) = -291,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

9. Oksidacija amonijaka može se prikazati jednadžbom:

4NH₃ (g) + 5O₂ (g) ⇌ 4NO (g) + 6H₂O (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 ₃ (g)	-44,024	$24,77 + 3,750 \cdot 10^{-2} T - 7,381 \cdot 10^{-6} T^2$
O ₂ (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 ₂ 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) + H₂O (g) ⇌ CO₂ (g) + H₂ (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 ₂ O(g)	$21,836 + 9,932 \cdot 10^{-3} T - 1,1171 \cdot 10^{-6} T^2$
CO ₂ (g)	$18,393 + 4,226 \cdot 10^{-2} T - 1,4246 \cdot 10^{-5} T^2$
H ₂ (g)	$20,697 - 8,364 \cdot 10^{-4} T + 2,0116 \cdot 10^{-6} T^2$

Izračunajte promjenu molarne entalpije reakcije pri 1000 K.

$$\mathbf{R: } \Delta H(1000 \text{ K}) = -34,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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 ₂ (g)	$27,196 + 4,184 \cdot 10^{-3} T$
H ₂ (g)	$27,196 + 3,760 \cdot 10^{-3} T$
H ₂ 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 jednadžbom:

$\text{C(s)} + \text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCHO(g)}$. 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 ₂ (g)	$28,786 + 2,760 \cdot 10^{-4} T - 1,1670 \cdot 10^{-6} T^2$
O ₂ (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 jednadžbom:

$1/2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HF(g)}$. 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 ₂ (g)	$28,78 + 2,80 \cdot 10^{-4} T + 1,17 \cdot 10^{-6} T^2$
F ₂ (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 ₂ (g)	$43,26 + 1,146 \cdot 10^{-2} T - 8,180 \cdot 10^{-5} T^2$
CaCO ₃ (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 jednadžbama:

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

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

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

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. 20 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⁻¹. Molarni toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku tekućeg broma iznosi 35,564 J mol⁻¹ K⁻¹. 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: $\Delta H_m(359 \text{ K}) = 414,32 \text{ kJ mol}^{-1}$

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. ΔH^\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 ΔU 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) $\Delta U = 41,540 \text{ kJ mol}^{-1}$; 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 m³ na 0,100 m³. Ekspanzija se odvija pri 298 K. Dobivene rezultate usporedite s promjenom entropije pri ireverzibilnoj ekspanziji na tlak od 0,1 atm.

R: a) ΔS^\ominus (sustav) = 19,14 J K⁻¹; ΔS^\ominus (okolina) = - 19,14 J K⁻¹; ΔS^\ominus (ukupno) = 0 J K⁻¹ ; b) irev. eksp.: ΔS^\ominus (sustav)= 19,14 J K⁻¹; ΔS^\ominus (okolina) = - 3,06 J K⁻¹; ΔS^\ominus (ukupno) = 16,08 J K⁻¹

2. Izračunajte promjenu entropije pri reverzibilnom faznom prijelazu 1 mol H₂O (l) na 100 °C i na 0 °C. Entalpija isparavanja vode je 9,7171 kcal mol⁻¹, a entalpija taljenja vode je 1,4363 kcal mol⁻¹.

Kvalitativno usporedite promjenu entropije sustava.

R: ΔS^\ominus (isp.) = 108,95 J K⁻¹; ΔS^\ominus (talj.) = 21,999 J K⁻¹;

3. Kolika je promjena entropije kod pripreme smjese koja sadrži 1 mol O₂ (g) i 2 mol H₂ (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 ods 0 °C do 100 °C iznosi $c_p = 4,18 \text{ J g}^{-1}$. 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:

H₂ (g) + Cl₂ (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 ₂ (g)	31,208	$6,9469 - 1,9990 \cdot 10^{-4} T + 4,808 \cdot 10^{-7} T^2$
Cl ₂ (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 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°C s 50 kg vode temperature 70°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°C do 200°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: $\Delta S(473\text{ K})=142,23\text{ J K}^{-1}$

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 J mol^{-1} , odnosno 40292 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⁻¹, pri 50° C 43124 J mol⁻¹, a pri 100°C 40738 J mol⁻¹. 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:

$\mu_j = (\partial G / \partial n_j)_{p,T,n'}$

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:

Raoultov 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°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°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: $\Delta_{\text{isp}} H_m = 49,162 \text{ kJ mol}^{-1}$; $T_v = 558 \text{ K}$, $\Delta_{\text{subl}} H_m = 68,826 \text{ kJ mol}^{-1}$; $T = 347 \text{ K}$

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°C i 40°C . Tablično je dana ovisnost tlaka pare etanola o temperaturi.

T/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⁻¹.

R: $\Delta_{\text{isp}}H_m=59,310$ kJ mol⁻¹; $\Delta(\Delta_{\text{isp}}H_m)=2,58$ %

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: $p=235,175$ 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⁻¹.

R: $T=323,0$ K

13. 10 g para acetona ((CH₃)₂CO) 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 CO₂(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 CO₂ te temperaturu sublimacije pri tlaku od 101,3 kPa.

R: $T=194,7$ K; $\Delta_{\text{subl}}H=58,590$ kJ

15. Tetralin (C₁₀H₁₂) 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⁻¹K⁻¹.

R: $m= 34,5 \cdot 10^{-3}$ kg

16. Otopina koja sadrži 16,529 g anilina (C₆H₅NH₂) u 100 g etil estera mravlje kiseline (HCOOC₂H₅) 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⁻¹. Izračunajte molekulnu masu anilina.

R: $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)= 9,42 \cdot 10^{-2}$ kg mol⁻¹

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) $\Delta_{\text{isp}}H_m=59,310$ kJ mol⁻¹ c) $p= 32,4$ Pa d) $T=458$ K

18. Grafičkom metodom odredite promjenu molarne entalpije isparivanja metana u temperaturnom području od $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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: $\Delta_{\text{isp}}H_{\text{m}}=8,540\text{ kJ mol}^{-1}$

19. Ovisnost tlaka pare $p/\text{mm Hg}$ čvrstog i tekućeg 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 TaBr_5 i promjenu molarne entalpije taljenja.

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

20. Pri kojoj su temperaturi i tlaku čvrsti, tekući i plinoviti uranijev fluorid UF_6 u ravnoteži? Temperaturne ovisnosti tlaka pare (mm Hg) čvrstog i tekućeg 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: $T=368,5\text{ K}$; $p=0,499\text{ Pa}$; b) $\Delta_{\text{subl}}H_{\text{m}}(\text{r})=100,85\text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_{\text{subl}}H_{\text{m}}(\text{m})=97,31\text{ kJ mol}^{-1}$

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

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

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

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, CH_3Cl i tetraklorugljika 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, C_{10}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 C_{10}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⁻¹. 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 cm³ otopine treba odrediti osmotski tlak pri 20 °C i temperaturu ledišta. Gustoća otopine iznosi 1,01 g cm⁻³, krioskopska konstanta vode $K_K(\text{H}_2\text{O})=1,86 \text{ kg K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

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? $K_K(\text{H}_2\text{O})=1,86 \text{ kg K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ i $K_K(\text{C}_6\text{H}_6)=5,12 \text{ kg K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

R: $v=3$

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

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

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⁻¹. Izračunajte krioskopsku konstantu vode, molekulnu masu NaCl i prividni stupanj disocijacije NaCl.

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

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 $K_K(\text{C}_6\text{H}_6)=5,12 \text{ kg K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ i gustoća otopine 0,975 kg dm⁻³. 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 NH_4Cl . Ebulioskopska konstanta vode iznosi $K_E(\text{H}_2\text{O})=0,51 \text{ kg K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

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 $K_e(\text{CH}_3\text{OH})=0,83 \text{ kg K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Izračunajte vrelište ove otopine, ako je vrelište čistog metanola 66 °C.

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

41. Otopina sumpora u ugljičnom disulfidu (CS_2) sadrži 3,795 g sumpora u 100 g CS_2 . Vrelište ove otopine iznosi 46,66 °C, a vrelište čistog CS_2 jest 46,30 °C. Molarna entalpija isparivanja CS_2 iznosi 6400 cal mol⁻¹. Odredite formulu molekule sumpora otopljenog u ugljičnom disulfidu.

R: 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 % O_2 i 80 % N_2 . Izračunajte udjele kisika i dušika iz zraka otapljenih u vodi pri 25 °C.

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

43. Čista voda, zasićena 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⁻³.

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

45. Otopina koja sadrži 210,88 g CaCl_2 u 1 L vode pokazuje jednaki osmotski tlak kao i otopina glukoze čija je koncentracija 4,05 mol dm⁻³. Temperatura je u oba slučaja jednaka. Izračunajte prividni stupanj disocijacije 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 (ξ)-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 Δ_r obično označava razliku vrijednosti, konačno – početno stanje, ovdje označava derivaciju G po ξ)

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!

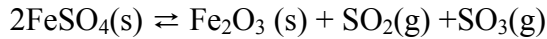
Ovisnost konstante kemijske ravnoteže o temperaturi (van't Hoffova reakcijska izobara): $d \ln K / dT = \Delta_r H^\ominus / RT^2$ ili $d \ln K / d(1/T) = - \Delta_r H^\ominus / R$

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: $d \ln K / dp = - \Delta V / RT$

1. Termički raspad 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 FeSO_4 stavljen u posudu sa SO_2 pod tlakom od 0,608 bar pri čemu je uspostavljena ravnoteža.

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

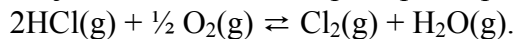
2. Sinteza metanola može se prikazati jednadžbom $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$. Izračunajte K_p ako se pri 300 °C i 101,33 bar reaktanti nalaze u stehiometrijskom odnosima, a izreagira 30% vodika.

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 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:

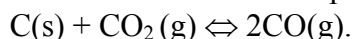


Pri 1 atm i 500 K stehiometrijske količine klorovodika i kisika reakcijom daju 45,94 mol % klora u ravnotežnoj plinskoj smjesi.

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 CO_2 . Nastali 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 % N_2 i 20 vol % 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 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 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 dm³ zagrije na temperaturu od 50°C uz tlak od 710 mm Hg dolazi do disocijacije prema jednadžbi $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$. Izračunajte stupanj disocijacije i konstantu ravnoteže.

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

9. Termička disocijacija fosfornog pentaklorida može se prikazati jednadžbom:

$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. 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: $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$. Koliki je parcijalni tlak fosfor pentaklorida u reakcijskoj smjesi pri zadanim uvjetima ako je promjena Gibbsove energije pri 400 K, $\Delta G(400 \text{ K}) = -3577,3 \text{ J mol}^{-1}$.

R: $p(\text{PCl}_5) = 0,270 \text{ bar}$

11. Termički raspad fosgena može se prikazati jednadžbom: $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. 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:

$\text{J}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HJ}(\text{g})$. Pri navedenoj temperaturi konstanta ravnoteže iznosi $K_c = 50,1$. Izračunajte sastav plinske smjese.

R: $\varphi(\text{H}_2) = 0,242$; $\varphi(\text{J}_2) = 0,042$; $\varphi(\text{HJ}) = 0,716$

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: $p(\text{H}_2) = 345 \text{ kPa}$; $p(\text{J}_2) = 5 \text{ kPa}$; $p(\text{HJ}) = 250 \text{ bar}$

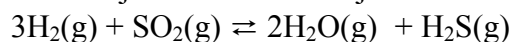
14. Za reakciju $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ izračunajte: a) K_p i K_x pri 1000 K i 1 bar i b) K_p i K_x uz tlak od 5 bar na istoj temperaturi, ako se plinovi ponašaju idealno. Za navedenu reakciju stupanj disocijacije iznosi 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) $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $K_p(\text{a}) = 1,273 \cdot 10^{10}$
 b) $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{S}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ $K_p(\text{b}) = 4,248 \cdot 10^{-6}$
 c) $\text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 1/2 \text{S}_2 + \text{O}_2(\text{g})$ $K_p(\text{c}) = 2,504 \cdot 10^{-8}$.

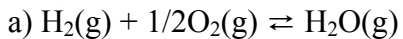
Izračunajte konstantu kemijske ravnoteže K_p pri istoj temperaturi za reakciju:



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:



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



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

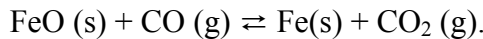
R: $K_p=0,727$

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 m³ 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 O₂ i 1,2 mola NO₂. 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 %: N₂ : O₂ = 4 : 1, a kod Newtonone metode iteracije početna vrijednost α 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 ₂ (g)	-219510	-305,64
CO (g)	-110520	-206,70
Cl ₂ (g)	0	-234,05

R: $K_p=0,8734$

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

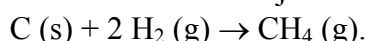
Izračunajte konstantu ravnoteže K_p navedene reakcije pri 1000 K i 1 baru; b) temperaturu pri kojoj će tlak kisika u ravnoteži s CuO i Cu₂O biti $1,0133 \cdot 10^{-6}$ bara.

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

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

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

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,

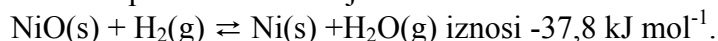
b) konstantu ravnoteže K_p

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 $-110,5\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$.

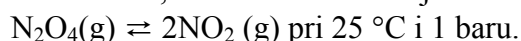
R: a) $\Delta G_m(873\text{ K})= 8,414\text{ kJ mol}^{-1}$, reakcija se odvija spontano na lijevo; b) $K_p=0,3137$; c) $p=38,22\text{ bar}$

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 NO₂ (g) i N₂O₄ (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 ₂ (g)	0	0	27,87	4,27
H ₂ (g)	0	0	27,28	3,26
NH ₃ (g)	-46,2	-16,635	29,80	25,48

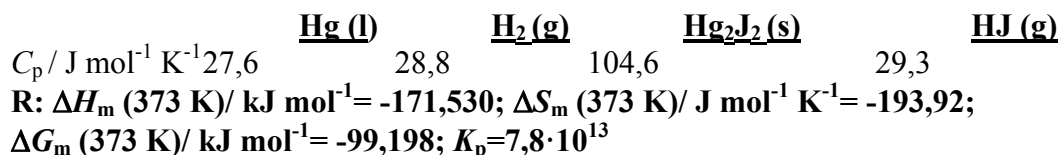
R: $\Delta G_m(398\text{ K}) < 0 \rightarrow$ nadesno; $K_p=6,977$

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 ΔH , ΔS i ΔG te konstantu ravnoteže K_p pri 100 °C iz sljedećih podataka:

	<u>HJ (g)</u>	<u>Hg₂J₂ (s)</u>
$\Delta G_m^\ominus(298\text{ K})/\text{kJ mol}^{-1}$	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, H₂O, CO₂ i H₂ u ovim iznosima:

plin	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
n/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	$c_{p,m} = a + bT + cT^2 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$			$\Delta H^\theta(298)$ kJ mol ⁻¹	$\Delta G^\theta(298)$ kJ mol ⁻¹
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^7$		
CO	27,61	5,02	-	-110,540	-137,275
H ₂ O	30,20	9,93	11,2	-241,830	-228,615
CO ₂	26,76	42,26	-142,5	-393,505	-394,385
H ₂	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 C₂H₆ provodi preko katalizatora pri 900 K i 101,3 kPa. b) Smjesa od 10% C₂H₆, 10% C₂H₄ i 80% N₂ 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 SbCl₃ i 0,20 mol SbCl₅ pri 200°C. U stanju za ravnoteže plinska smjesa sadržavala je 52,0 mol % SbCl₅, 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 ΔH^\ominus i ΔS^\ominus gornje reakcije za temperaturno područje od 200°-220 °C.

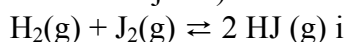
R: a) $K_p=5,1$; $K_c=197,1$; $K_x=35,7$ b) $\varphi(\text{SbCl}_3)=0,128$; $\varphi(\text{Cl}_2)=0,027$; $\varphi(\text{SbCl}_5)=0,124$; $\varphi(\text{inert})=0,721$; ravnoteža je pomaknuta nalijevo jer je veći utjecaj povećanja volumena zbog dodanog inerta pri stalnom tlaku, koji ravnotežu pomiče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

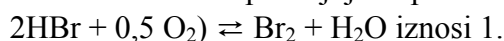
R: $K_p=K_x=K_c=71,3$ jer je $\Delta n(\text{g})=0$; b) $\varphi(\text{HJ})=0,8086$; $\varphi(\text{H}_2)=\varphi(\text{J}_2)=0,0957$.

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	$C_{p,m} = a + bT + cT^2 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$			$\Delta S^\ominus(298\text{K}) / \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\ominus(298\text{K}) / \text{J mol}^{-1}$
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^5$		
PCl ₃	83,96	1,21	-11,3	312,9	-306 350
PCl ₅	19,83	449,1	-44,9	352,7	-398 940
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° 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 ΔG^\ominus o temperaturi dana je jednačbom :

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

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

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 °C i ukupnom tlaku od 1 bara, a ravnotežna smjesa sadrži 0,90 mola C. Izračunajte ravnotežne molarne udjele, K_x , K_p i $\Delta_r G^\ominus$.

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

POVRŠINSKA NAPETOST

Površinska napetost, σ - 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⁻³. 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⁻¹, a gustoća 13,595 g cm⁻³. 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 7,28·10⁻² N m⁻¹, a gustoća 1000 kg m⁻³. 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 1,156·10⁻³ 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 σ_0 površinska napetost vode, a a i b su konstante. Izračunajte površinsku koncentraciju Γ kao funkciju koncentracije c i Γ 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: 1,53·10⁻⁷ 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= 1·10⁻⁵ 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 CH₃Cl 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⁻³. Specifična površinska napetost pri 18° C iznosi 7,28 10⁻² N m⁻¹, a Eötvösova konstanta iznosi 1,1·10⁻⁷ J K⁻¹ mol^{-2/3}.

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

ADSORPCIJA

Freundlichova adsorpcijska izoterma: $V = \alpha \cdot p^{1/n}$, α -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 cm^3 $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine stavi 10 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 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 K i različitim tlakovima. Dobiveni su sljedeći podatci:

p / 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° C pri različitim parcijalnim tlakovima vode. Relativna vlažnost je bila p/p_0 (tlak pare čiste vode pri 20° 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 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 (cm^3 plina pri $0 \text{ }^\circ\text{C}$ i 760 mm Hg).

$p / \text{mm Hg}$	56,39	89,47	125,22	156,61	179,30	197,46
v / 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 (TiO_2) pri 75 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_{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 ³	601	720	822	935	1046	1146	1254.

Odredite površinu rutila ako je efektivna površina 1 molekule N₂ $a=0,16$ nm².

R: $c=310$, $V_{\text{mon}}=810 \cdot 10^{-9}$ m³, $A(\text{TiO}_2)=3,5$ m².

8. 1 g aktivnog ugljena adsorbira pri 30°C x/cm^3 NH₃ pri čemu je ravnotežni tlak 106 mm Hg. Ista se količina NH₃ 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⁻¹

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/cm^3 g⁻¹ 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: $a=6,7$ cm³ g⁻¹

$T/$ °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⁻¹

10. Smjesa plinova od 20 % O₂ i 80 % H₂ nalazi se iznad vode pri tlaku od 1000 mm Hg i temperaturi od 15°C. Pri istoj temperaturi adsorpcijski koeficijenti iznose: $\alpha(\text{O}_2)=0,032$ cm³ O₂/cm³ H₂O i $\alpha(\text{H}_2)=0,019$ cm³ H₂/cm³ H₂O. 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 ³	10,2	18,6	25,5	31,4	36,9	41,6	46,1

R: $V_m=111,1 \cdot 10^{-6}$ m³; $b=8,04 \cdot 10^{-6}$ Pa⁻¹.

12. Ispitivana je adsorpcija CO na aktivnom ugljiku (10 cm³ 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⁻¹.

13. Monosloj N₂ molekula, čija je efektivna površina 0,165 nm², adsorbiran je na površini 1,0 g Fe/Al₂O₃ katalizatora pri temperaturi od 77 K, što odgovara temperaturi vrenja tekućeg dušika. Pri zagrijavanju dušik zauzima volumen od 2,86 cm³ pri 0 °C i pri tlaku od 760 mmHg. Odredite površinu katalizatora.

R: $A=12,7$ m².

14. Volumen plinovitog kisika pri 0°C i $101,0\text{ kPa}$ adsorbiranog na površini $1,0\text{ g}$ uzorka silike pri 0°C bio je $0,284\text{ cm}^3$ pri tlaku od $142,4\text{ mmHg}$ i $1,430\text{ cm}^3$ pri tlaku od 760 mmHg . Odredite V_{mon} .

R: $V_{\text{mon}}=20,5\cdot 10^{-6}\text{ m}^3$.

15. Određeni kruti uzorak adsorbira $0,44\text{ mg CO}$ pri tlaku od $26,0\text{ kPa}$ i temperaturi od 300 K . Masa adsorbiranog plina pri tlaku od $3,0\text{ kPa}$ i temperaturi od 300 K je $0,19\text{ mg}$. 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 $2,5\text{ mg}$ plina te slijedi Langmuirovu izotermu. Entalpijska promjena desorpcije 1 mmol adsorbiranog plina iznosi $10,2\text{ J}$. Izračunajte ravnotežni tlak za adsorpciju $2,5\text{ mg}$ plina pri 40°C .

R: $p=15\text{ kPa}$.

17. Plinoviti dušik adsorbira se na aktiviranom ugljenu do količine od $0,921\text{ cm}^3/\text{g}$ pri 490 kPa i 190 K , dok se pri temperaturi od 250 K isti iznos adsorpcije postiže kada se tlak poveća na $3,2\text{ MPa}$. Izračunajte entalpiju adsorpcije N_2 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, γ : $a = \gamma \cdot b$ $b = b/b^\ominus$

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 Ag_2CrO_4 u vodi pri 25°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 $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 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 BaSO_4 je $9,16 \cdot 10^{-11}$ pri 25°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 γ_{\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
γ_{\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°C konstanta produkta topljivosti 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
γ_{\pm}	0,962	0,964	0,912	0,876.

Izračunajte koncentraciju Tl^+ i Cl^- iona u zasićenoj otopini.

R: $\gamma = 1,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$

4. Pri 25°C moguće je u 100 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 K_2SO_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°C iznosi $5,0 \cdot 10^{-13}$. Izračunajte topljivost 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 g otopine NaCl molalitet $1,50 \text{ mol kg}^{-1}$ s 300 g otopine Na_2SO_4 , čiji je molalitet $1,25 \text{ mol kg}^{-1}$.

R: $I_m = 2,07$

7. Izračunajte aktivitetne koeficijente iona Al^{3+} i 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 $\left[\frac{\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}}{\text{C mol}^{-1}} \right] = \frac{\text{m}^2}{\Omega \text{As}} = \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}} = \frac{\text{m}}{\text{s}} \rightarrow \text{brzina}$
 $\frac{\text{V}}{\text{m}} \rightarrow \text{jedin.el.polje}$

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 cm²?

R: $R = 20,225 \Omega$

2. Pri određivanju provodnosti zasićene otopine CaSO₄ pri 15,7 °C izmjeren je otpor $R=153,8 \Omega$. Električna provodnost te otopine iznosi $\kappa = 1,767 \text{ S cm}^{-1}$. 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 AgNO₃ 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 AgNO₃ 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 H₂SO₄ 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 K₂SO₄ ima otpor $R=362 \Omega$. Koliki je otporni kapacitet ćelije te električna provodnost i množinska provodnost K₂SO₄?

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 CH₃COOH 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⁺ iona iznosi $\lambda(\text{K}^+)=74 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, a Cl⁻ 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: $\lambda(\text{NaCl})=120,24 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

10. Množinska provodnost pri beskonačnom razrjeđenju otopina NH_4Cl , NaOH i NaCl iznose 149,7; 247,8 i 126,45 $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Izračunajte množinsku provodnost lživost pri beskonačnom razrjeđenju otopine NH_4OH .

R: $\lambda(0, \text{NH}_4\text{OH})= 271,05 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

11. Otpor 0,01 M KNO_3 izmjeren konduktometrijskom ćelijom kapaciteta $C=0,500 \text{ cm}^{-1}$ iznosi $R=423 \Omega$. Množinske provodnosti pri beskonačnom razrjeđenju za K^+ i 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, CH_2ClCOOH 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 H_2SO_4 koja sadrži 14,5 g H_2SO_4 u 1 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 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 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 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 CaF_2 pri 18°C.

R: $K_{\text{pt}}=2,752 \cdot 10^{-11}$

21. Električna provodnost otopine 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 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 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 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 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 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 α 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⁻³ octene kiseline koja je iznosila 4,71·10⁻⁴ S cm⁻¹. Za otopinu 0,001 mol dm⁻³ Na-acetata, koja je potpuno disocirana, izmjerena je električna provodnost kojoj je vrijednost bila 7,84·10⁻⁵ S cm⁻¹.

Množinska provodnost za H⁺ i Na⁺ iona kod beskonačnog razrjeđenja iznosi: λ(0, H⁺)=318,0 S cm² mol⁻¹ i λ(0, Na⁺)=44,4 S cm² mol⁻¹. Kolika je konstanta disocijacije octene kiseline?

R: $K_{\text{dis}}=1,815 \cdot 10^{-5}$

26. Električna provodnost vode iznosi 76 mS m⁻¹ pri 25°C, a električna provodnost otopine KCl, koncentracije 0,100 mol dm⁻³ iznosi 1,1639 S m⁻¹. 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⁻¹ 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⁺)/S cm² mol⁻¹=50,1 i λ(0,J)/S cm² mol⁻¹=76,8 odredite množinsku provodnost λ(NaJ), električnu provodnost κ(NaJ) i otpor R otopine NaJ čija je koncentracija 0,01 mol dm⁻³.

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

$$\frac{[Sm^2 mol^{-1}]}{[C mol^{-1}]} = \frac{m^2}{\Omega As} = \frac{m^2}{Vs} = \frac{\frac{m}{s}}{\frac{V}{m}} \rightarrow \text{brzina} / \text{jedin.el. polje}$$

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 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 Ag^+ i NO_3^- iona. Izračunajte prijenosne brojeve Ag^+ i NO_3^- iona.

R: $t(\text{NO}_3^-)=0,526$; $t(\text{Ag}^+)=0,474$

2. 0,681 % otopina AgNO_3 elektrolizira se između Ag elektroda. Nakon elektrolize 27,67 g anodne otopine sadržavalo je 0,2326 g AgNO_3 . U serijski spojenom kulometru istovremeno se izlučilo 0,0160 g Cu. Izračunajte prijenosne brojeve Ag^+ i 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 NaCl i $0,1 \text{ M HCl}$ ($\kappa=0,0424 \text{ S cm}^{-1}$ pri 25° 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 H^+ i 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 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 K^+ iona?

R: $t(\text{K}^+)=0,489$

6. Otopina koja sadrži 0,2 mol 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 Cu^{2+} i $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ iona.

R: $t(\text{Cu}^{2+})=0,380$; $t(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})=0,620$

7. Za titraciju 20 cm^3 otopine H_2SO_4 prije elektrolize utrošeno je $20,65 \text{ cm}^3$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine NaOH faktora $f=0,9836$. Nakon elektrolize za titraciju iste količine kiseline iz katodnog prostora, u kojem se nalazi 1 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: $t(\text{HSO}_4^-, \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) = 0,0944$; $t(\text{Cu}^{2+}) = 0,9056$

8. Za $0,1 \text{ M NaOH}$ izračunajte: a) ionsku gibljivost OH^- iona i b) brzinu putovanja OH^- iona u električnom polju jakosti $0,8 \text{ V cm}^{-1}$. Prijenosni broj 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 Cl^- iona u otopini NH_4Cl 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 NH_4Cl 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 H^+ iona je $u(\text{H}^+) = 32,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a 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 g mol^{-1} . Izračunajte prijenosni broj Ag^+ .

R: $t(\text{X}^-) = 0,667$; $t(\text{Ag}^+) = 0,333$

12. Odredite prijenosni broj kationa u otopini AgNO_3 metodom Hittorfa. Otopina 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_a: $pH = pH(S) - F\Delta E/RT \ln 10$ 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: $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$
Standardni elektrodni potencijal te elektrode iznosi $E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-)=0,222 \text{ V}$ pri 20°C .
Produkt topljivosti AgCl pri 20°C iznosi $K_{\text{pt}}=1,61 \cdot 10^{-10}$. Koliki je potencijal AgCl elektrode u točki ekvivalencije pri potenciometrijskoj titraciji otopine nekog klorida s otopinom AgNO_3 pri 20°C ?

R: $E = 0,506 \text{ V}$

2. Pri 25°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 AgCl pri 25°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°C .

R: $\Delta E \equiv \text{EMS} = 1,1406 \text{ V}$

3. Izračunajte EMS galvanskog članka pri 25°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 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°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°C konstanta nestabilnosti kompleksa $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ iznosi $K_n = 6,4 \cdot 10^{-8}$, a produkt topljivosti 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°C , ako se od ukupne količine otopljenog željeza 10% nalazi u obliku Fe^{3+} , a ostatak u Fe^{2+} obliku. Standardni potencijal $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0,77 \text{ V}$.

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°C :

$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^- \quad E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-)=0,222 \text{ V}$

$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} \quad E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0,799 \text{ V}$.

Izračunajte konstantu produkta topljivosti 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°C iznosi $0,292 \text{ V}$.
Stupanj disocijacije $0,1 \text{ M AgNO}_3$ iznosi $\alpha=0,81$. Izračunajte topljivost i produkt topljivosti AgBr pri 18°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°C .

$\text{Pb}|\text{PbF}_2(\text{s})|\text{NaF}(\text{zas})$

$\text{PbF}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb(s)} + 2\text{F}^- \quad E^\ominus = -0,35 \text{ V}$

$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb(s)} \quad E^\ominus = -0,12 \text{ V}$.

Izračunajte konstantu produkta topljivosti $\text{PbF}_2(\text{s})$ pri 20°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°C iznosi

$\Delta E = 0,4783$ V, a potencijal zasićene kalomel elektrode pri istoj temperaturi je $E^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-) = 0,2420$ 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:

$\text{Pt}|\text{H}_2(1 \text{ bar})|\text{H}^+(a=1)||\text{Cl}^-(a=1)|\text{Cl}_2(1 \text{ bar})|\text{Pt}$:

	$\Delta_f H^\ominus(298)/\text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\ominus(298)/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
H_2	0	130,68
Cl_2	0	223,07
H^+	0	0
$\text{Cl}^-(\text{aq})$	-165,68	56,48.

Izračunajte standardni elektrodni potencijal klorne elektrode pri 25° C.

R: $\Delta E = E^\ominus(\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) = 1,346$ V

11. Izračunajte ΔE i ΔG članka: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-|\text{Cl}_2|\text{Pt}$ pri 25° C ukoliko je reakcijom nastao 1 mol plina Cl_2 . Zadani su standardni elektrodni potencijali: $E^\ominus(\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) = 1,3662$ V i $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,7712$ V te produkt topljivosti $K_{\text{pt}} = 2 \cdot 10^{-10}$.

R: $\Delta E = 1,167$ V ; $\Delta_r G^\ominus = -225,231$ 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°C. Zadani su standardni potencijali: $E^\ominus(\text{JO}_3^-/\text{J}_2) = 1,190$ V i $E^\ominus(\text{J}_2/\text{J}^-) = 0,534$ V.

R: $K = 3,04 \cdot 10^{55}$

13. Izračunajte konstantu ravnoteže za reakciju: $\text{Ni}(\text{s}) + \text{Sn}^{2+}(a=1) \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s}) + \text{Ni}^{2+}(a=1)$ pri 20°C. Zadani su standardni potencijali: $E^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,230$ V i $E^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,140$ 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°C iznosi 0,9647 V, a temperaturni koeficijent je $1,74 \cdot 10^{-4}$ 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: $\Delta_r G_m = -186,055$ kJ mol⁻¹ ; $\Delta_r H_m = -176,060$ kJ mol⁻¹

15. U galvanskom članku $\text{Pt}|\text{H}_2(1 \text{ bar})|\text{H}^+(a=1)||\text{Br}^-(a=1)|\text{Br}_2|\text{Pt}$ 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.

	$\Delta_f H^\ominus(298)/\text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\ominus(298)/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
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° C.

R: $\Delta E = E^\ominus(\text{Pt}, \text{Br}_2, \text{Br}^-) = 1,0545$ 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 $E^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,402$ V, koncentracija 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°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°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°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°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°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°C . Aktivitetni koeficijent Ag^+ iona u $0,001 \text{ M}$ otopini AgNO_3 je $\gamma = 0,965$. Koliki je aktivitetni koeficijent Ag^+ iona u $0,01 \text{ M}$ 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°C . Aktivitetni koeficijent H^+ iona u otopini HCl je $\gamma(\text{H}^+) = 0,92$, a OH^- iona u otopini NaOH je $\gamma(\text{OH}^-) = 0,90$. Ionski produkt vode pri 25°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 ZnCl₂ izmjerena je pri 18°C molarna vodljivost $\lambda=94,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Vodljivost ZnCl₂ 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|AgNO₃ (0,01 M) || AgNO₃ (0,001 M) |Ag pri 25°C iznosi 0,0578 V. Izračunajte aktivitet srebrnih iona u 0,01 M AgNO₃ te stupanj disocijacije iste otopine, ako je 0,001 M otopina AgNO₃ 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 | ZnCl₂ (a=0,5) || AgCl | Ag te izračunajte ΔE^\ominus i ΔE kao i promjene Gibbsove energije ΔG^\ominus i ΔG . 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 | Sn²⁺ (a=0,35) || Pb²⁺ (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 Fe³⁺/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: $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0,0357 \text{ V}$

31. Standardna elektromotorna sila članka :

Pt | H₂(g) | HCl(aq) | Hg₂Cl₂(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⁺, Cu²⁺ || Cu⁺ | Cu ; $K = 1,219 \cdot 10^6$

33. EMS članka Pt(s) | H₂(g, p[⊖]) | 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 ΔE 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

η -dinamička viskoznost (jedinica 1 Poaz, P=Pa s); ν -kinematička viskoznost (jedinica Stokes, 1 St= m² s⁻¹)

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: $\eta = \frac{2r^2(\rho - \rho_m)g}{9\nu}$ ρ -gustoća kuglice, ρ_m -gustoća fluida, ν -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

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 n^x}$$

$n^x = n N_A$,

σ -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 CCl_4 dobivene su sljedeće vrijednosti:

$T/^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80
η/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
η/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, τ - 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 CCl_4 i 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	O_2	CO	CH_4	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°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 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 kg mol^{-1} . Njezin specifični volumen iznosi $0,730 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, a viskoznost vode pri 25°C je $\eta = 0,8937 \text{ cP}$. Izračunajte koeficijent difuzije te tvari pri 25°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°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°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°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°C . Izračunajte polumjer molekule.

R: $r = 2,94 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

7. Koeficijent difuzije BaCl_2 iz otopine koncentracije $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ u čistu vodu pri 25°C iznosi $D = 1,159 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Koliko će barij klorida prodirati tijekom 1 sata kroz presjek od 1 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.	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	
	(A \rightarrow reakcijski produkti)	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	

--

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) $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$	$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$ (simetrične)	
	(2A \rightarrow reakcijski produkti)	$t_{1/2} = \frac{1}{ka}$	
	b) $\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$	$k = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ (asimetr.)	
	(A + B \rightarrow reakcijski produkti)		
	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$	$k = \frac{1}{t(b-2a)} \ln \frac{a(b-2x)}{b(a-x)}$	
	(A+2B \rightarrow reakcijski produkti)		

Red reakcije-suma eksponenata nad koncentracijom $=n_1+n_2+n_3$

Arrheniusova jednađba: $k = A \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$

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 cm³ 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 10 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⁻³ CuSO₄, ako početna koncentracija amonij persulfata iznosi $c = 0,219 \text{ mol dm}^{-3}$.

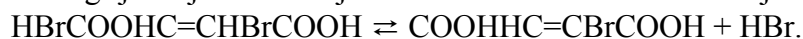
R: $k = 1,596 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

4. Za reakciju $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{C}$ odredite red reakcije i vrijeme poluraspada. Poznati su sljedeći eksperimentalni podaci:

t/ 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/ s	0	12840	22800
$V(\text{NaOH})/ \text{cm}^3$	10,095	10,370	10,570.

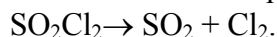
Izračunajte konstantu brzine reakcije i vrijeme potrebno za raspad 1/3 početne količine kiseline.

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 COCl_2 nakon 5400 s u vol % i vrijeme poluraspada.

R: $x = 11,2\%$; $t_{1/2} = 31500 \text{ s}$

7. Sulfuriklorid SO_2Cl_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/ s	0	1800	2520	3600
$p/ \text{mm Hg}$	450	796	894	1010.

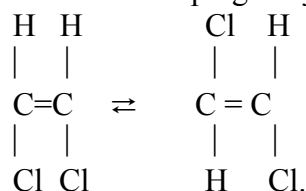
Izračunajte konstantu brzine reakcije i vrijeme poluraspada.

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}Th nakon 81 sata i 45 minuta ostaje neraspadnuto 10 % početne količine uzorka. Za izotop ^{231}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}Ra je 1950 godina. Produkt radioaktivnog raspada je ^{222}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 $k = 1,910 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Izračunajte vrijeme potrebno za 10 %-tnu reakciju i postotak reakcije nakon 24 sata.

R: $t = 55470 \text{ s}$; $x = 0,1514$

14. H_2O_2 se raspada u vodenoj otopini u prisutnosti Pt. Reakcija je praćena tako da je povremeno uzeto po 10 cm^3 otopine koja je titrirana s $0,02 \text{ M}$ otopinom KMnO_4 . Tablično su prikazani rezultati titracija:

t/s	0	690	1626	2550
V/cm^3	23,89	19,50	14,50	10,95.

Izračunajte srednju vrijednost konstante brzine reakcije.

R: $k = 3,205 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

15. Konstanta brzine reakcije pri 25°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 HCl izračunajte: a) postotak saharoze koji je hidrolizirao za 30 min pri 35°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 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°C .

t/s	600	900	1200	2100	3360	3840	∞
$p/\text{mm Hg}$	37	53	67	108	155	171	302.

Konstanta brzine reakcije pri temperaturi od 146°C iznosi $k = 4,267 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Odredite konstantu brzine raspada kao i vrijeme poluraspada pri 136°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°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 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°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°C ?

R: **88,5%**

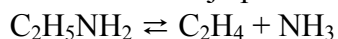
21. Odredite energiju aktivacije neke kemijske reakcije, ako je poznato da 20 % promatrane reakcije završi za 900 s pri temperaturi od 40°C , a za 180 s pri 60°C .

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°C konstanta brzine reakcije iznosi $k = 83,9 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Odredite konstantu brzine reakcije pri 372°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 / 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 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°C . Početna koncentracija butadiena iznosi $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, a konstanta brzine reakcije pri 305°C je $k = 9,48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. 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°C pomiješaju jednaki volumeni 1 M otopine HCHO i 1 M otopine H_2O_2 , koncentracija mravlje kiseline iznosi nakon 2 sata $c = 0,215 \text{ mol dm}^{-3}$. Izračunajte konstantu brzine reakcije pri 60°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°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°C .

t/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 OH^- ionima u vodenoj otopini odvija se prema jednadžbi:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

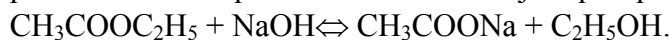
Pomiješane su otopine etilbutirata koncentracije a i $\text{Ba}(\text{OH})_2$ koncentracije b . Tijek reakcije praćen je periodičkim uzimanjem uzorka i titracijom sa standardnom kiselinom. Određivana je koncentracija neizregirane baze. Tablica sadrži vrijeme i odgovarajuće koncentracije.

t / 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: $k = 3,04 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$; $k = 2,97 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

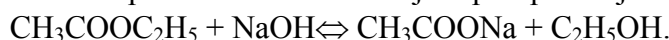
31. Otopina etil-acetat saponificira se u alkalnoj otopini prema jednadžbi:



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?

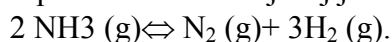
R: $k = 7,715 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $t = 4945 \text{ s}$

33. Rezultati alkalne hidrolize etil-nitrobenzoata [A] dani su tablično. Metodom vremena poluraspada odredite red i konstantu brzine reakcije.

t/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 / s	0	100	200	300	400	500	600	800	1000
p / 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 / min	0	20	40	60	100
% P_2O_5 (rasp.)	0	14,8	27,4	38,2	55,1.

Izračunajte: a) konstantu brzine reakcije, b) koliko (%) će se P_2O_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 / 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: $2 \text{ I (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ HI (g)}$ 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:



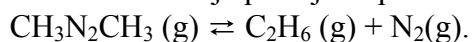
Brzina reakcije praćena je mjerenjem promjene tlaka reakcijske smjese. Na temperaturi od 500 °C izmjereni su sljedeći podatci:

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 CH_3CHO 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)

