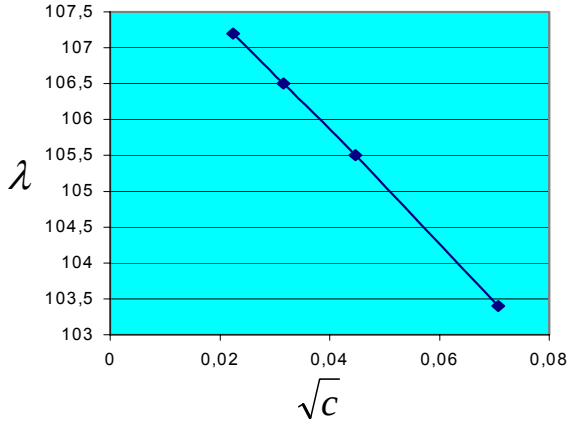
Farzet Bikić

# ZBIRKA ZADATAKA IZ FIZIKALNE HEMIJE




Zenica, 2006.

**UNIVERZITET U ZENICI**
**FAKULTET ZA METALURGIJU I MATERIJALE**
**ZENICA**

**Farzet Bikić**

# ZBIRKA ZADATAKA IZ FIZIKALNE HEMIJE

**Zenica, 2006. godine**

Mr. sc. Farzet Bikić, dipl.ing.tehnolog

# ZBIRKA ZADATAKA IZ FIZIKALNE HEMIJE

Izdavač:
Fakultet za metalurgiju i materijale Zenica
Univerzitet u Zenici

Recenzenti:
Prof.dr Merzuk Cacan
Prof.dr Mirsada Rizvanović

Lektor:
Naida Bikić, profesor

Kompjuterska obrada:
Mr. sc. Farzet Bikić

Štampa:
Pyrus d.o.o. Zenica

- - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - -
CIP – Katalogizacija u publikaciji
Nacionalna i univerzitetska biblioteka
Bosne i Hercegovine, Sarajevo

544 (075.8) (076.1 / .2)

**BIKIĆ, Farzet**
Zbirka zadataka iz fizikalne hemije / Farzet Bikić. – Zenica : Fakultet za metalurgiju i materijale, 2006. - 153 str. : graf. prikazi ; 24 cm

Bibliografija: str. 153

ISBN 9958 – 785 – 05 – 6

COBIS.BH - ID 15098886
- - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - -

Rektorat Univerziteta u Zenici je odlukom broj 692-19-id /06 od 12.07.2006. godine dao saglasnost za izdavanje univerzitetske zbirke zadataka „ ZBIRKA ZADATAKA IZ FIZIKALNE HEMIJE“ autora mr.sc. Farzeta Bikića, višeg asistenta, te tako udžbenik ima pravo na znak Univerziteta i na natpis („Univerzitet u Zenici“).

Ni jedan dio ove zbirke zadataka se ne smije umnožavati, fotokopirati ni na bilo koji način reproducirati bez pismenog odobrenja autora.

*Mojím najdražím Naidí i Benjamínu*

## PREDGOVOR

Ova zbirka zadataka je pisana za potrebe studenata Fakulteta za metalurgiju i materijale. Zbirka zadataka obuhvata materijal čija prezentacija odgovara nivou potrebnom za uspješno polaganje pismenog dijela ispita iz Fizikalne hemije. Kroz zbirku zadataka je dosljedno primijenjen međunarodni sistem mjernih jedinica (SI). Iako je zbirka zadataka pisana prvenstveno da zadovolji potrebe studenata Fakulteta za metalurgiju i materijale, ona se može koristiti uz odgovarajuću dopunu ili izostavljanja pojedinačnih dijelova i na drugim fakultetima na kojima je zastupljen kurs Fizikalne hemije.

Ovom prilikom želim da izrazim svoju zahvalnost recenzentima prof. dr Mirsadi Rizvanović i prof.dr Merzuku Cacanu, koji su svojim brojnim primjedbama i sugestijama doprinijeli da se otklone greške i nejasnoće u prvobitnom rukopisu.

Zenica, 2006. godine Autor

## SADRŽAJ


**1. PLINSKO STANJE MATERIJE** 1
1.1. Idealni plinovi 1
1.2. Realni plinovi 9

**2. HEMIJSKA TERMODINAMIKA** 14
2.1. Toplota i toplotni kapacitet 14
2.2. Prvi zakon termodinamike 20
2.3. Termohemija 29
2.3.1. Zavisnost toplote hemijske reakcije od temperature 30
2.4. Drugi zakon termodinamike 39
2.5. Gibbsova i Helmholtzova energija 48
2.5.1. Zavisnost Gibbsove i Helmholtzove energije od temperature 49

**3. FAZNE RAVNOTEŽE** 55
3.1. Gibbsovo pravilo faza 55

**4. KOLIGATIVNA SVOJSTVA RAZBLAŽENIH OTOPINA** 64

**5. HEMIJSKA RAVNOTEŽA** 73
5.1. Zavisnost konstante ravnoteže od temperature 75

**6. HEMIJSKA KINETIKA** 90
6.1. Brzina hemijske reakcije 90
6.2. Kinetika reakcija nultog reda 90
6.3. Kinetika reakcija prvog reda 91
6.4. Kinetika reakcija drugog reda 92
6.4.1. Simetrične reakcije drugog reda 92
6.4.2. Nesimetrične reakcije drugog reda 93
6.5. Kinetika reakcija višeg reda 94
6.6. Određivanje reda hemijske reakcije 94
6.7. Zavisnost brzine hemijske reakcije od temperature 95

**7. RAVNOTEŽA NA FAZNIM GRANICAMA** 109
7.1. Napetost površine 109
7.2. Adsorpcija 112

**8. ELEKTROHEMIJA** 122
8.1. Elektroliza, Faradejevi zakoni 122
8.2. Električna provodljivost otopina elektrolita 127
8.3. Elektrodni potencijal 134
8.4. Elektromotorne sile galvanskih članaka 135

Dodaci - tabele 144

Literatura 153

# 1. PLINSKO STANJE MATERIJE

## 1.1. Idealni plinovi

Opća karakteristika plinovitog stanja je u tome da se molekuli nalaze na relativno velikoj uzajamnoj udaljenosti, tako da su međumolekulske interakcije slabog ili zanemarljivog intenziteta.Vlastiti volumen molekula idealnog plina prema raspoloživom volumenu se može zanemariti.

### Zakonitosti kojima se pokoravaju idealni plinovi

Boyle-Mariotteov zakon

$$pV = const \quad pri \;\; T = const$$

$$p_1V_1 = p_2V_2$$

Proizvod pritiska p i volumena V plina je konstantan i zavisi od temperature, prirode i količine plina.

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{p_1}{p_2}$$

Gustine ($\rho$) i koncentracije (c) plina pri T= const proporcionalne su pritisku.

Gay – Lussacov zakon

$$V_t = V_0\left(1+\frac{t}{273}\right) \quad pri \;\; p = const \;\Rightarrow\; \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$p_t = p_0\left(1+\frac{t}{273}\right) \quad pri \; V = const \;\Rightarrow\; \frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Indeks “o “ označava vrijednost veličina na temperaturi 0 ºC.
Sa indeksima 1 i 2 označeno je početno i krajnje stanje idealnog plina.

Avogadrov zakon

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad pri \;\; p,T = const$$

Jednaki volumeni različitih plinova pod istim pritiskom i na istoj temperaturi sadrže isti broj čestica (atoma, molekula).

## Jednačina stanja idealnog plina

Jednačina stanja idealnog plina predstavlja vezu između parametara koji karakterišu stanje sistema.

$$pV = nRT$$

p – pritisak, Pa
V – volumen, $m^3$
n – količina tvari, mol
R – univerzalna plinska konstanta, $Jmol^{-1}K^{-1}$
Univerzalna plinska konstanta definiše se kao:

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0}$$

$p_0$ = 101 325 Pa
$V_0 = 22{,}414 \cdot 10^{-3}\ m^3mol^{-1}$
$T_0$ = 273,15 K
$R = 8{,}314\ Jmol^{-1}K^{-1}$

U slučaju termičke disocijacije plina, jednačina stanja idealnog plina prima oblik:

$$pV = in_0RT$$

U gornjoj jednačini, van't Hofov korekcioni član "i", predstavlja odnos ukupne količine tvari u stanju disocijacije (n) i količine tvari prije disocijacije ($n_0$), odnosno:

$$i = \frac{n}{n_0}$$

$$n = n_0\left[1 + \alpha\left(z - 1\right)\right]$$

$$i = 1 + \alpha\left(z - 1\right)$$

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0}$$

$\alpha$ - stepen disocijacije
$n_d$ – količina disociranih čestica (mol)
z – broj čestica na koji se raspao prvobitni molekul

## Daltonov zakon

$$p = \sum_{i=1}^{k} p_i$$

k – broj komponenata

Ukupan pritisak smjese idealnih plinova jednak je sumi parcijalnih pritisaka komponenata u smjesi.

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{\sum n_i} = x_i$$

$x_i$ - molski udio i-te komponente u plinskoj smjesi

Amagatov zakon

$$V = \sum_{i=1}^{k} V_i$$

Ukupan volumen plinske smjese jednak je sumi parcijalnih volumena komponenata.

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{\sum n_i} = x_i$$

$$\sum_{i=1}^{k} \mathrm{x}_i = 1$$

Molarna masa plinske smjese se može računati prema izrazu:

$$M_{SR} = \sum_{i=1}^{k} M_i \mathrm{x}_i$$

**Primjeri**

1. U posudi volumena 100 $dm^3$ nalazi se 56 g nitrogena. Izračunati pritisak plina ako temperatura iznosi 300 K. Pretpostaviti da se nitrogen ponaša kao idealan plin. $M_{N_2}$=28 $gmol^{-1}$.

**Rješenje**

Kako je $pV = \frac{m}{M} RT$ , slijedi da je:

$$p = \frac{mRT}{VM} = \frac{56\ \ g \cdot 8{,}314\ \ Jmol^{-1}K^{-1} \cdot 300\ \ K}{100 \cdot 10^{-3} m^3 \cdot 28\ \ gmol^{-1}}$$

p = 49 884 ($Nm^{-2}$ ) = 49 884 Pa

2. U jednom sudu volumena 200 $cm^3$ nalazi se oksigen pod pritiskom od 200 kPa, a u drugom sudu čiji je volumen 300 $cm^3$ nalazi se nitrogen pod pritiskom od 100 kPa. Ako se sudovi povežu tako da dođe do miješanja plinova, izračunati parcijalni pritisak svakog plina u smjesi i pritisak smjese, pod pretpostavkom da pri miješanju plinova nije došlo do promjene temperature.

**Rješenje**

Stanje $N_2$ prije miješanja: $p_1$ = 100 kPa; $V_1$ = 300 $cm^3$

Stanje $N_2$ nakon miješanja: $p_2$ = ?; $V_2$ = 500 $cm^3$

Parcijalni pritisak $N_2$ nakon miješanja je:

$$p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} = \frac{100\ \ kPa \cdot 300\ \ cm^3}{500\ \ cm^3} = 60\ \ kPa$$

Stanje $O_2$ prije miješanja: $p_1$ = 200 kPa; $V_1$ = 200 $cm^3$

Stanje $O_2$ nakon miješanja: $p_2$ = ?; $V_2$ = 500 $cm^3$

Parcijalni pritisak $O_2$ nakon miješanja je:

$$p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} = \frac{200\ \ kPa \cdot 200\ \ cm^3}{500\ \ cm^3} = 80\ \ kPa$$

Prema Daltonovom zakonu pritisak smjese predstavlja sumu parcijalnih pritisaka komponenata u smjesi:

$$p = p_{2N_2} + p_{2O_2} = 60 + 80 = 140\ \ kPa$$

3. U sudu volumena 40 $dm^3$ nalazi se 1 g $H_2$, 8 g $O_2$ i 7 g $N_2$ na temperaturi 285 K. Izračunati parcijalne pritiske plinova u smjesi i ukupan pritisak smjese.

**Rješenje**

Pritisak smjese, primjenjujući jednačinu stanja idealnog plina, se računa po izrazu:

$$p = \frac{n_{sm} RT}{V}$$

$$n_{sm} = n_{H_2} + n_{O_2} + n_{N_2} = \frac{1\ \ g}{2\ \ gmol^{-1}} + \frac{8\ \ g}{32\ \ gmol^{-1}} + \frac{7\ \ g}{28\ \ gmol^{-1}} = 1\ \ mol$$

$$p = \frac{1\ mol \cdot 8{,}314\ \ Jmol^{-1}K^{-1} \cdot 285\ \ K}{40 \cdot 10^{-3}\ m^3} = 59237{,}25\ \ Pa$$

$$p_{H_2} = x_{H_2}\, p = \frac{0{,}5\ \ mol}{1\ \ mol} \cdot 59237{,}25\ \ Pa = 29618{,}625\ \ Pa$$

$$p_{O_2} = p_{N_2} = \frac{0{,}25\ \ mol}{1\ \ mol} \cdot 59237{,}25\ \ Pa = 14809{,}31\ \ Pa$$

4. Na temperaturi od 200 ºC i pritisku $0{,}999 \cdot 10^5$ Pa 0,716 g neke organske tvari isparava zauzimajući volumen od 242,6 $cm^3$. Ako je odnos broja atoma u molekuli tog spoja C : H : O = 3 : 6 : 1 izračunati molekulsku masu organskog spoja i odrediti njegovu formulu. Pretpostaviti da se pare organske tvari ponašaju kao idealan plin.

**Rješenje**

Molarna masa organskog jedinjenja se računa po izrazu:

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0{,}716\ \ g \cdot 8{,}314\ \ Jmol^{-1}K^{-1} \cdot 473\ \ K}{0{,}999 \cdot 10^5\, Pa \cdot 242{,}6 \cdot 10^{-6}\, m^3}$$

$M = 116{,}2\ gmol^{-1}$

$Mr = 116$

Formula spoja se nalazi iz empirijske formule koja je data u zadatku $(C_3H_6O)_x$, gdje je:

$$x = \frac{Mr}{Mr'}$$

Mr – stvarna molekulska masa spoja
Mr' – suma atomskih masa iz empirijske formule

$M' = ( 3 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 1 \cdot 16 ) = 58$

$$x = \frac{116}{58} = 2$$

Stvarna formula organskog spoja je $(C_3H_6O)_2$, odnosno $C_6H_{12}O_2$.

5. U posudi volumena 5,3 $dm^3$ zagrijava se 12,7 g joda. Na temperaturi od 1000 K pritisak jodnih para iznosi 81 060 Pa.
   Jod disocira prema jednačini: $I_2 \leftrightarrow 2I$
   Izračunati: a) stepen disocijacije joda,
   b) parcijalne pritiske komponenti,
   c) srednju molarnu masu jodnih para.

**Rješenje**

a) Broj mola joda na početku: $n_{\circ I_2} = \frac{12,7}{253,8} = 0,05 \ \ mol$

Broj mola učesnika reakcije disocijacije u stanju ravnoteže može se prikazati u sljedećem obliku:

| | $I_2$ | ↔ | 2I |
|---|---|---|---|
| molovi na početku | 0,05 | | - |
| disociralo mola | $0,05\cdot\alpha$ | | - |
| nastalo mola | - | | $0,05\cdot 2\alpha$ |
| molovi u ravnoteži | $(0,05 - 0,05\cdot\alpha)$ | | $0,05\cdot 2\alpha$ |

Ukupan broj molova u stanju ravnoteže:

$$n_{uk} = (0,05 - 0,05\alpha) + 0,05\cdot 2\alpha = 0,05 + 0,05\alpha$$

$$n_{uk} = \frac{pV}{RT} = \frac{81060 Nm^{-2} \cdot 5,3\cdot 10^{-3} m^3}{8,314 Jmol^{-1}K^{-1} \cdot 1000K} = 0,0517 \ \ mol$$

$$0,0517 = 0,05 + 0,05\cdot\alpha$$

$$\alpha = 0,034$$

Stepen disocijacije se može naći i na drugi način, primjenom jednačine stanja idealnog plina za slučaj termičke disocijacije:

$$pV = in_0RT$$

$$i = \frac{pV}{n_0RT} = \frac{81060\cdot 5,3\cdot 10^{-3}}{0,05\cdot 8,314\cdot 1000} = 1,0335$$

$$i = 1 + \alpha(z - 1)$$

$$\alpha = \frac{i-1}{z-1} = \frac{1,0335 - 1}{2-1} = 0,0335 \quad \Rightarrow \alpha \approx 0,034$$

b)

$$p_{I_2} = \frac{n_{I_2}}{n_{uk}} p = \frac{0,05(1-0,034)}{0,0517}\cdot 81060 = 75729 \ \ Pa$$

$$p_I = \frac{n_I}{n_{uk}} p = \frac{0,05\cdot 2\cdot 0,034}{0,0517}\cdot 81060 = 5331 \ \ Pa$$

c)

$$M_{SR} = x_{I_2} M_{I_2} + x_I M_I$$

$$M_{SR} = 0{,}934 \cdot 253{,}8 + 0{,}066 \cdot 126{,}904 = 245{,}4 \ \ gmol^{-1}$$

6. Dva zatvorena suda istih volumena nalaze se na istoj temperaturi. U jedan od njih je unijeto 20 g oksigena i 5 g hidrogena, a u drugi sud 60 g oksigena. Izračunati u kojem sudu vlada veći pritisak i koliko puta je veći?

**Rješenje**

Ako se za date uslove primijeni jednačina stanja idealnog plina, i to:

za prvi sud: $p_1V = n_1RT$
za drugi sud: $p_2V = n_2RT$ ,

dijeljenjem ovih jednačina dobije se: $\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1}{n_2}$

$$n_1 = \frac{20}{32} + \frac{5}{2} = 3{,}12 \ \ mol\,; \quad n_2 = \frac{60}{32} = 1{,}88 \ \ mol$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{3{,}12}{1{,}88} = 1{,}66 \ \Rightarrow \ p_1 = 1{,}66 p_2$$

7. Za oksigen na temperaturi 0 ºC dobijeni su sljedeći podaci:

| $p \cdot 10^{-5}$ (Pa) | 1,013 | 0,76 | 0,5067 | 0,2533 |
|---|---|---|---|---|
| V ($m^3kg^{-1}$) | 0,69981 | 0,93328 | 1,4003 | 2,8012 |

Da li pri ovim pritiscima za oksigen važi Boyle-Mariotteov zakon?

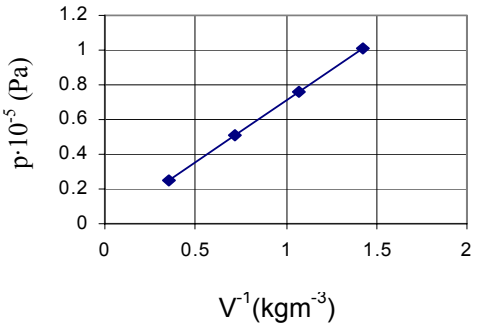
**Rješenje**

Prema Boyle-Mariotteovom zakonu je:

$$pV = k \quad \Rightarrow \quad p = k\frac{1}{V}$$

$p = f(V^{-1})$, je linearna funkcija gdje je k nagib pravca.
Crta se grafik $p = f(V^{-1})$.

| $p \cdot 10^{-5}$ (Pa) | 1,013 | 0,76 | 0,5067 | 0,2533 |
|---|---|---|---|---|
| V ($m^3kg^{-1}$) | 0,69981 | 0,93328 | 1,4003 | 2,8012 |
| $V^{-1}$($m^{-3}$kg) | 1,4289 | 1,0715 | 0,7141 | 0,357 |




Dobije se pravac funkcije p = f ($V^{-1}$), što znači da za oksigen vrijedi Boyle-Mariotteov zakon.

**Zadaci**

1. U sudu volumena 4 $dm^3$ nalazi se nitrogen pod pritiskom od 0,66 bar. Izračunati masu oksigena koju je potrebno uvesti u sud da bi pritisak plinske smjese bio 100 kPa. Temperatura sistema iznosi 67 ºC i ne mijenja se dodatkom oksigena.
( Rj: $m(O_2)$ = 1,5 g )

2. U sudu volumena 2 $dm^3$ nalaze se iste mase nitrogena i oksigena. Na temperaturi od 0 ºC parcijalni pritisak nitrogena je 56,7 kPa. Izračunati ukupan pritisak smjese plinova u sudu na datoj temperaturi kao i parcijalni pritisak oksigena.
( Rj: p = 106 kPa; $p(O_2)$ = 49,6 kPa)

3. Sud napunjen čistim helijem na temperaturi od 25 ºC i pod pritiskom od $1{,}0133 \cdot 10^5$ Pa sadrži 0,8 g ovog plina. Koliko argona treba dodati u sud pa da ukupna masa ova dva plina na 25 ºC bude jednaka masi istog volumena zraka pod istim uslovima. Izračunati srednju molarnu masu smjese He-Ar.
(Rj: m(Ar) = 5 g; $M_{SR}$ = 17,84 $gmol^{-1}$)

4. Zrak se sastoji od približno 80 $\%_{(mol.)}$ $N_2$ i 20 $\%_{(mol.)}$ $O_2$. Ako se doda 4 g $H_2$ u 22,4 $dm^3$ zraka, koji se nalazi na pritisku od $1{,}01325 \cdot 10^5$ Pa i temperaturi 25 ºC, kolika će biti srednja molarna masa smjese $H_2$-zrak?
( Rj: $M_{SR}$ = 10,9 $gmol^{-1}$)

5. Sastav suhog atmosferskog zraka na površini mora na pritisku 101,32 kPa i temperaturi 15 ºC, iskazan u molskim procentima je:
$N_2$ = 78,09; $O_2$ = 20,95; Ar = 0,93; $CO_2$ = 0,03.
Izračunati :
   a) parcijalne pritiske komponenti na površini mora i na visini od 10 000 m, uzimajući da je temperatura konstantna,
   b) sastav zraka u molskim procentima na visini 10 000 m.

Pritisak komponenti suhog zraka u zavisnosti od nadmorske visine se

računa po sljedećoj formuli:

$$p_h = p_0 e^{\frac{-Mgh}{RT}}$$

( Rj: a) na površini mora: p($N_2$)=79,12 kPa; p($O_2$)=21,23 kPa;
p(Ar) =0,94 kPa; p($CO_2$)=0,03 kPa
na 10000 m: p($N_2$)=25,15 kPa; p($O_2$)=5,73 kPa;
p(Ar) =0,18 kPa; p($CO_2$)=0,005 kPa
b) $N_2$ = 80,96 %; $O_2$ =18,44 %; Ar = 0,58 %; $CO_2$ = 0,02 %)

6. Na temperaturi 25 ºC uvodi se u evakuisani sud volumena 40 $dm^3$ plinoviti butan dok pritisak ne dostigne vrijednost 101,3 kPa. Zatim se u sud ubacuje argon dok se ne dobije smjesa sastava 5 $\%_{(mol.)}$ butana i 95 $\%_{(mol.)}$ argona. Izračunati masu butana i argona u smjesi navedenog sastava, kao i pritisak smjese.

( Rj: m(Ar) = 1,24 kg; m($C_4H_{10}$) = 95,3 g; p = 2,02 Mpa)

7. Pri 1218 K i 1,01325 bar, 1,7 g $H_2S$ zauzima volumen od 5,384 $dm^3$. Izračunati stepen disocijacije $H_2S$.

( Rj: $\alpha$ = 0,154 )

### 1.2. Realni plinovi (pare)

Kod realnih plinova ne mogu se zanemariti međumolekularne sile, niti se smiju zanemariti vlastiti volumeni molekula. Zakonitosti i relacije izvedene za idealan plin ne mogu se primjenjivati za realan plin. Mnogo jednačina opisuje stanje realnih plinova, među kojima je najpoznatija van der Waalsova jednačina stanja, koja za 1 mol plina ima oblik:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Za n mola plina jednačina prima oblik:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$a$ ( $Nm^4kmol^{-2}$) i $b$ ($m^3kmol^{-1}$) su konstante karakteristične za svaki plin.

$$a = 3p_k V_k^2 = \frac{27}{64}\frac{R^2 T_k^2}{p_k}$$

$$b = \sqrt{\frac{a}{27\,p_k}} = \frac{8a}{27RT_k} = \frac{V_k}{3}$$

$$R = \frac{8V_k\,p_k}{3T_k}$$

$T_k$, $p_k$, i $V_k$ predstavljaju kritične parametre stanja realnog plina.
Kritična temperatura ($T_K$) predstavlja temperaturu iznad koje se plin (para) ni pod kakvim pritiskom ne može prevesti u tečno stanje. Svaki realan plin ima svoje vrijednosti kritičnih parametara. Dijeljenjem parametara stanja, p, V, T sa odgovarajućim kritičnim vrijednostima dobiju se takozvane redukovane vrijednosti, $p_r$, $V_r$ i $T_r$.

$$p_r = \frac{p}{p_k}; T_r = \frac{T}{T_k}; V_r = \frac{V}{V_k}$$

Redukovana jednačina stanja realnog plina:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r$$

**Primjeri**

1. Izračunati pritisak 1 kmol hidrogena pri volumenu 0,444 $m^3$ i 273 K ako je $a$ = 1,95·10$^4$ $Nm^4kmol^{-2}$, $b$ = 2,3·10$^{-2}$ $m^3kmol^{-1}$.

**Rješenje**

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

$$p = \frac{8314\,Jkmol^{-1}K^{-1}\cdot 273K}{0{,}444m^3kmol^{-1} - 2{,}3\cdot 10^{-2}m^3kmol^{-1}} - \frac{1{,}95\cdot 10^4\,Nm^4kmol^{-2}}{0{,}444^2\,m^6kmol^{-2}}$$

p = 52,92·10$^5$ Pa

2. Kritični pritisak fosgena je $56{,}742 \cdot 10^5$ Pa, a kritična temperatura iznosi 456 K. Napisati van der Waalsovu jednačinu stanja za fozgen.

**Rješenje**

$$a = \frac{27 R^2 T_k^2}{64 p_k} = \frac{27 \cdot 8{,}314^2 \left(Nmmol^{-1}K^{-1}\right)^2 \cdot 456^2 K^2}{64 \cdot 56{,}742 \cdot 10^5 Nm^{-2}} = 1{,}0686 \quad Nm^4 mol^{-2}$$

$$b = \frac{RT_k}{8 p_k} = \frac{8{,}314 Nmmol^{-1}K^{-1} \cdot 456K}{8 \cdot 56{,}742 \cdot 10^5 Nm^{-2}} = 8{,}35 \cdot 10^{-5} m^3 mol^{-1}$$

$$(p + \frac{n^2 \cdot 1{,}0686}{V^2})(V - n \cdot 8{,}35 \cdot 10^{-5}) = nRT$$

3. Kritični pritisak za helij iznosi 2,27 bar, a kritična temperatura 5,19 K. Izračunati:
   a) volumen 10 mola helija na 1,013 bar i 273 K, primjenjujući:
   - jednačinu stanja idealnog plina
   - van der Waalsovu jednačinu
   b) volumen 10 mola helija na 1,013 bar i 3 K, primjenjujući:
   - jednačinu stanja idealnog plina
   - van der Waalsovu jednačinu

   Prodiskutovati rješenja.

**Rješenje**

a) $$V = \frac{nRT}{p} = \frac{10mol \cdot 8{,}314 Jmol^{-1}K^{-1} \cdot 273K}{1{,}013 \cdot 10^5 Pa} = 0{,}224\ m^3 = 224\ dm^3$$

Van der Waalsova jednačina za n mola plina ima oblik:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Ako gornju jednačinu izrazimo po volumenu, dobije se da je:

$$V^3 - V^2\left(nb + \frac{nRT}{p}\right) + V\frac{an^2}{p} - \frac{abn^3}{p} = 0$$

Kako je gornja jednačina nelinearna po volumenu, jedini način da se riješi je numerički, koristeći neku od metoda za rješavanje nelinearnih jednačina. Koristit će se Newton-ova metoda prema kojoj je:

$$V_2 = V_1 - \frac{f(V)}{f'(V)}$$

f (V) - funkcija po volumenu
f'(V) - prvi izvod funkcije po volumenu
$V_2$ - konačan volumen (rješenje)
$V_1$ - početno (približno ) rješenje

Uzet će se da je početno rješenje $V_1 = V = 0{,}224\ m^3$

$$f(V) = V^3 - V^2\left(nb + \frac{nRT}{p}\right) + V\frac{an^2}{p} - \frac{abn^3}{p}$$

$$f'(V) = 3V^2 - 2V\left(nb + \frac{nRT}{p}\right) + \frac{an^2}{p}$$

$$a = \frac{27R^2T_k^2}{64p_k} = \frac{27 \cdot 8{,}314^2 \cdot 5{,}19^2}{64 \cdot 2{,}27 \cdot 10^5} = 0{,}00346 \ \ Nm^2mol^{-2}$$

$$b = \frac{RT_k}{8p_k} = \frac{8{,}314 \cdot 5{,}19}{8 \cdot 2{,}27 \cdot 10^5} = 2{,}376 \cdot 10^{-5}\, m^3mol^{-1}$$

$$V_2 = 0{,}224 - \frac{0{,}224^3 - 0{,}224^2\left(10 \cdot 2{,}376 \cdot 10^{-5} + \frac{10 \cdot 8{,}314 \cdot 273}{1{,}013 \cdot 10^5}\right) + 0{,}224\frac{0{,}00346 \cdot 10^2}{1{,}013 \cdot 10^5} - \frac{0{,}00346 \cdot 2{,}376 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3}{1{,}013 \cdot 10^5}}{3 \cdot 0{,}224^2 - 2 \cdot 0{,}224\left(10 \cdot 2{,}376 \cdot 10^{-5} + \frac{10 \cdot 8{,}314 \cdot 273}{1{,}013 \cdot 10^5}\right) + \frac{0{,}00346 \cdot 10^2}{1{,}013 \cdot 10^5}}$$

$V_2$ se računa sve dok se ne zadovolji uslov da je $V_2 - V_1 < \varepsilon$, gdje je $\varepsilon$ zadata tačnost. $\varepsilon = 0{,}1$. Ako je $V_2 - V_1 > \varepsilon$, tad se za $V_1$ uzima zadnja izračunata vrijednost $V_2$ i ponovo se računa $V_2$ po gornjoj jednačini sve dok se ne dobije da je $V_2 - V_1 < \varepsilon$. Volumen helija na zadanim uslovima, primjenom Newton-ove metode iznosi **$V_2$ = 224, 28 dm$^3$**.

Kako su dobijeni volumeni V i $V_2$, gotovo identični, V = 224 dm$^3$; $V_2$ = 224,28 dm$^3$, to znači da se na zadatim uslovima pritiska i temperature helij ponaša kao idealan plin. Stanje helija na zadatim uslovima se može računati primjenjujući jednačinu stanja idealnog plina.

b)

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{10mol \cdot 8{,}314 Jmol^{-1}K^{-1} \cdot 3K}{1{,}013 \cdot 10^5 Pa} = 0{,}002462 \ \ m^3 = 2{,}462 \ \ dm^3$$

Volumen helija na zadatim uslovima, računat koristeći van der Waalsovu jednačinu, primjenjujući Newton-ovu metodu iznosi **$V_2$ = 1,7209 dm$^3$**.
Postupak računanja $V_2$ je identičan postupku pod a), samo su temperature različite.
Kako su dobijeni volumeni V i $V_2$, različiti, V = 2,462 dm$^3$; $V_2$ = 1,7209 dm$^3$, to znači da se na zadatim uslovima pritiska i temperature helij ne ponaša kao idealan plin. Stanje helija na zadatim uslovima se ne može računati primjenjujući jednačinu stanja idealnog plina.

**Zadaci**

1. Izračunati van der Waalsove konstante $a$ i $b$ za $C_2H_6$, ako mu je kritični pritisak $p_k = 4{,}94 \cdot 10^5$ Pa, a kritična gustina $\rho_k = 0{,}21$ gcm$^{-3}$. Koristeći izračunate konstante, naći pritisak pod kojim se nalazi 10 g $C_2H_6$ u sudu volumena 1 dm$^3$ na 286 K.

   (Rj: $a = 3{,}02 \cdot 10^5$ Nm$^4$kmol$^{-2}$; $b = 0{,}0476$ m$^3$kmol$^{-1}$; $p = 7{,}715 \cdot 10^5$ Pa)

2. Na 240 K, 5 mol $H_2$ zauzima volumen od 16,7 dm$^3$. Kritični pritisak za $H_2$ iznosi 12,9 bar a kritična temperatura 33 K. Koristeći van der Waalsovu jednačinu stanja naći pritisak pod kojim se nalazi $H_2$ na zadatim uslovima.

   (Rj: $p = 6 \cdot 10^5$ Pa)

3. Kritični pritisak za oksigen iznosi 50,4 bar a kritična temperatura 154,6 K. Izračunati volumen 1 kmol oksigena na 1,013 bar i 50 K, primjenjujući:
   a) jednačinu stanja idealnog plina,
   b) van der Waalsovu jednačinu.

   (Rj: a) V = 4103,65 dm$^3$; b) V = 3778,32 dm$^3$ )

# 2. HEMIJSKA TERMODINAMIKA

## 2.1. Toplota i toplotni kapacitet

Količina toplote koju sistem mase m izmijeni pri promjeni temperature od $T_1$ do $T_2$ se računa po izrazu:

$$Q = m \cdot c \, ( T_2 - T_1)$$

Q – količina toplote, J
m – masa, g
c – specifični toplotni kapacitet, $Jg^{-1}K^{-1}$
$T_1$ – početna temperatura, K
$T_2$ – konačna temperatura, K

U sistemima sa p = const, količina toplote se računa po izrazu:

$$(dQ)_p = nC_p dT \quad \Rightarrow \text{ integriranjem } \quad Q = n\int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

dQ –diferencijalna (elementarna) količina toplote
$C_p$ – molarni toplotni kapacitet pri konstantnom pritisku, $Jmol^{-1}K^{-1}$
n – količina tvari, mol

U sistemima sa V = const, količina toplote se računa po izrazu:

$$(dQ)_V = nC_V dT \quad \Rightarrow \text{ integriranjem } \quad Q = n\int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$C_V$ – molarni toplotni kapacitet pri konstantnom volumenu, $Jmol^{-1}K^{-1}$

Za idealan plin važi izraz:

$$R = C_p - C_V$$

Srednji molarni toplotni kapacitet za temperaturni interval od $T_1$ do $T_2$ se računa po izrazu:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1}\int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Molarni toplotni kapaciteti $C_p$ i $C_V$ su najčešće dati kao polinomi trećeg stepena u funkciji od temperature:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$
ili
$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^{-3}$$

a, b, c, d - konstante karakteristične za svaku tvar.

Količina toplote koju izmijeni električni grijač se računa po izrazu:

$$Q = U \cdot I \cdot t$$

U – električni napon, V
I – jačina struje, A
t – vrijeme, s

**Primjeri**

1. Zavisnost molarnog toplotnog kapaciteta srebra od temperature data je sljedećom jednačinom: $C_p = 23,97 + 5,28 \cdot 10^{-3}T - 0,25 \cdot 10^{5}T^{-2}$ ($Jmol^{-1}K^{-1}$). Izračunati srednji molarni toplotni kapacitet srebra za temperaturni interval od 300 do 400 K.

**Rješenje**

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1}\int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$\bar{C}_p = \frac{1}{400 - 300}\int_{300}^{400} (23,97 + 5,28 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{T} - 0,25 \cdot 10^{5}\,\mathrm{T}^{-2})dT$$

$$\bar{C}_p = \frac{1}{400 - 300}\left[23,97(400 - 300) + \frac{5,28 \cdot 10^{-3}}{2}(400^2 - 300^2) + 0,25 \cdot 10^{5}\left(\frac{1}{400} - \frac{1}{300}\right)\right]$$

$$\bar{C}_p = 25,61\ \ Jmol^{-1}K^{-1}$$

2. Izračunati količinu toplote koju je potrebno odvesti da se 2 kg pregrijane vodene pare prevede pri pritisku od 1,013 bar sa 180 ºC na 20 ºC. Toplota isparavanja vode pri pritisku 1,013 bar i temperaturi 100 ºC iznosi 40 683 $kJkmol^{-1}$. Molarni toplotni kapaciteti vode i vodene pare dati su sljedećim relacijama u funkciji od temperature:
   $C_{p,l} = 18,296 + 4,721 \cdot 10^{-1}T - 1,339 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,314 \cdot 10^{-6}T^3$ ( $kJkmol^{-1}K^{-1}$)
   $C_{p,g} = 32,243 + 1,923 \cdot 10^{-3}T + 1,055 \cdot 10^{-5}T^2 - 3,596 \cdot 10^{-9}T^3$ ( $kJkmol^{-1}K^{-1}$)

**Rješenje**

Proces prevođenja pregrijane vodene pare u vodu se odvija u tri stepena:

$$H_2O_{(g,\ 453\ K)} \Rightarrow H_2O_{(g,\ 373\ K)} \Rightarrow H_2O_{(l,\ 373K)} \Rightarrow H_2O_{(l,\ 293\ K)}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

$$Q_1 = \frac{2}{18}\int_{453}^{373} (32,243 + 1,923 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{T} + 1,055 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{T}^2 - 3,596 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{T}^3)dT$$

$$Q_1 = \frac{2}{18}\left[(32{,}243(373-453)+\frac{1{,}923\cdot10^{-3}}{2}(373^2-453^2)+\frac{1{,}055\cdot10^{-5}}{3}(373^3-453^3)-\frac{3{,}596\cdot10^{-9}}{4}(373^4-453^4)\right]$$

$$Q_1 = -307{,}436 \quad kJ$$

$$Q_2 = -Q_{isp.}\cdot\frac{2}{18} = -40683\ kJkmol^{-1}\cdot\frac{2}{18}kmol = -4520{,}33 \quad kJ$$

$$Q_3 = \frac{2}{18}\int_{373}^{293}(18{,}296+4{,}721\cdot10^{-1}\mathrm{T}-1{,}339\cdot10^{-3}\mathrm{T}^2+1{,}314\cdot10^{-6}\mathrm{T}^3)dT$$

$$Q_3 = \frac{2}{18}\left[18{,}296(293-373)+\frac{4{,}721\cdot10^{-1}}{2}(293^2-373^2)-\frac{1{,}339\cdot10^{-3}}{3}(293^3-373^3)+\frac{1{,}314\cdot10^{-6}}{4}(293^4-373^4)\right]$$

$$Q_3 = -671{,}39 \quad kJ$$

$$Q = -5499{,}156 \quad kJ$$

3. 1 g neke supstance sagorijeva u atmosferi čistog oksigena u adijabatskom kalorimetru, pri čemu dolazi do povećanja temperature sistema. Ista promjena temperature kalorimetarskog sistema je prouzrokovana prolaskom električne struje od 1 A kroz grijač kalorimetra u toku 15 minuta pri konstantnom električnom naponu od 19,8 V. Izračunati toplotu sagorijevanja supstance.

**Rješenje**

Količina toplote koju izmijeni električni grijač računa se po izrazu:

$$Q = U\cdot I\cdot t$$

$$Q = 19{,}8\ V\cdot 1\ A\cdot 15\cdot 60\ s = 17\,820\ J$$

$$Q_{sag.} = Q = 17{,}82\ kJg^{-1}$$

4. Potrebno je prevesti 2 kg leda sa temperature 263 K u vodu na 273 K, pri pritisku od $1{,}013\cdot10^5$ Pa. Toplota topljenja leda iznosi 333,72 $Jg^{-1}$ na 273 K. Srednja specifična toplota leda iznosi 2,1 $Jg^{-1}K^{-1}$.
   Izračunati:
   a) količinu toplote koju je pri tome potrebno dovesti,
   b) ako raspolažemo sa grijačem snage 300 W, koliko vremena je potrebno da se dati proces završi.

**Rješenje**

a) Proces prevođenja leda u vodu se odvija u dva stepena:

$$H_2O_{(s,\ 263\ K)} \Rightarrow H_2O_{(s,\ 273\ K)} \Rightarrow H_2O_{(l,\ 273K)}$$

$$Q = Q_1 + Q_2$$

$$Q_1 = m\, c_p\, (T_2 - T_1)$$

$$Q_1 = 2\cdot 10^3 g \cdot 2{,}1\ Jg^{-1}K^{-1}\cdot (\,273 - 263\,) = 42\,000\ J$$

$$Q_2 = Q_{toplj.} \cdot m = 333{,}72\ Jg^{-1}\cdot 2\cdot 10^3 g = 667\,440\ J$$

$$Q = 42\,000 + 667\,440 = 709\,440\ J = 709,44\ kJ$$

b) $P = 300\ W = 300\ Js^{-1}$

$$P = \frac{Q}{t} \rightarrow t = \frac{Q}{P} = \frac{709440}{300} = 2364{,}8\ \ s = 39\,\text{min}\ \ i\ \ 24{,}8\ \ s$$

5. Aluminij se topi na temperaturi od 931,5 K, a toplota topljenja iznosi 386,85 $Jg^{-1}$. Ako se zna da je za topljenje 500 g aluminija utrošeno $5{,}25\cdot 10^5$ J toplote, izračunati temperaturu aluminija na početku zagrijavanja? Specifična toplota aluminija u funkciji temperature data je sljedećom jednačinom: $c_p = 0{,}766 + 4{,}59\cdot 10^{-4}T$ ($Jg^{-1}K^{-1}$).

**Rješenje**

Proces topljenja aluminija se može prestaviti sljedećom šemom:

$$Al_{(s,\ T)} \Rightarrow Al_{(s,\ 931{,}5K)} \Rightarrow Al_{(l,\ 931{,}5K)}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = 5{,}25\cdot 10^5\ \ J = \frac{5{,}25\cdot 10^5}{500} = 1050\ \ Jg^{-1}$$

$$Q_1 = \int_T^{931{,}5} (0{,}766 + 4{,}59\cdot 10^{-4}T)dT$$

$$Q_2 = 386{,}85\ Jg^{-1}$$

$$1050 = 0{,}766(931{,}5 - T) + \frac{4{,}59\cdot 10^{-4}}{2}(931{,}5^2 - T^2) + 386{,}85$$

$$2{,}295\cdot 10^{-4}T^2 + 0{,}766T - 249{,}514 = 0$$

Temperatura aluminija na početku zagrijavanja se dobija rješavanjem gornje kvadratne jednačine.

$$T_{1,2} = \frac{-0{,}766 \pm \sqrt{0{,}766^2 - 4\cdot 2{,}295\cdot 10^{-4}\cdot(-249{,}514)}}{2\cdot 2{,}295\cdot 10^{-4}}$$

$$T_{1,2} = \frac{-0{,}766 \pm 0{,}903}{4{,}59\cdot 10^{-4}}$$

$T_1 = 298,47$ K; $T_2$ – nema smisla

$T = 298,47$ K

6. U rezervoaru volumena $5 \cdot 10^{-2}$ $m^3$ pri 203 K i $5,05 \cdot 10^5$ Pa nalazi se nitrogen. Odrediti maksimalnu količinu toplote koja se može dovesti plinu ako stjenke rezervoara mogu izdržati pritisak do $20,26 \cdot 10^5$ Pa. Pretpostaviti da se nitrogen u datim uslovima ponaša kao idealan plin. Srednji molarni toplotni kapacitet nitrogena pri konstantnom pritisku iznosi $28,4 \cdot 10^3$ ($Jkmol^{-1}K^{-1}$).

**Rješenje**

U sistemima sa konstantnim volumenom količina toplote se računa po izrazu:

$$Q = n\int_{T_1}^{T_2} C_V\, dT$$

$$Q = nCv(T_2 - T_1)$$

Za idealan plin važi: $C_v = C_p - R$

$$C_v = 28,4\ Jmol^{-1}K^{-1} - 8,314\ Jmol^{-1}K^{-1} = 20,086\ Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$n = \frac{p_1 V}{RT_1} = \frac{5,05 \cdot 10^5\, Nm^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-2}\, m^3}{8,314\, Jmol^{-1}K^{-1} \cdot 203 K} = 14,961\ mol$$

Za idealan plin pri V = const vrijedi da je:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = T_1 \cdot \frac{p_2}{p_1}$$

$$T_2 = 203 \cdot \frac{20,26 \cdot 10^5}{5,05 \cdot 10^5} = 814,41\ K$$

$$Q = 14,961mol \cdot 20,086\ Jmol^{-1}K^{-1}(814,41 - 203)K$$

$$Q = 1,837 \cdot 10^5\ J$$

**Zadaci**

1. Zavisnost molarnog toplotnog kapaciteta oksigena od temperature, pri konstantnom pritisku, data je jednačinom:
   $C_p = 26{,}21 + 11{,}50 \cdot 10^{-3} T - 3{,}22 \cdot 10^{-6} T^2 \;\; Jmol^{-1}K^{-1}$
   Izračunati srednji molarni toplotni kapacitet oksigena za temperaturni interval od 300 K do 500 K.
   (Rj: $\overline{C_p} = 30{,}28 \;\; Jmol^{-1}K^{-1}$)

2. Masa od 3 g hidrogena se nalazi pod pritiskom od $5{,}0665 \cdot 10^5$ Pa na 0 ºC. Posle širenja pri konstantnom pritisku, plin zauzme volumen od 15 $dm^3$. Srednji molarni toplotni kapacitet hidrogena pri konstantnom pritisku iznosi 28,83 $Jmol^{-1}K^{-1}$. Izračunati izmijenjenu količinu toplote.
   (Rj: Q = 14 573 J )

3. Adijabatski kalorimetar je korišten za određivanje specifične toplote olova. Pri prolasku struje od 2,25 A, pri naponu od 1,5 V u toku od 1000 s, masi olova od 1 kg je promijenjena temperatura od 0 ºC do 26,3 ºC . Izračunati srednju specifičnu toplotu olova.
   ( Rj: $\bar{c} = 0{,}128 \;\; Jg^{-1}K^{-1}$ )

4. Specifična toplota željeza na 100 ºC iznosi 0,4706 $Jg^{-1}ºC^{-1}$, a srednja specifična toplota u temperaturnom intervalu od 0 do 100 ºC je 0,456 $Jg^{-1}ºC^{-1}$. Naći zavisnost specifične toplote željeza od temperature.
   (Rj: $c = 0{,}4413 + 2{,}93 \cdot 10^{-4} \cdot t \;\; Jg^{-1}ºC^{-1}$)

5. Izračunati količinu toplote koju je potrebno utrošiti da se 10 g leda temperature 263 K prevede pri pritisku od 1,013 bar u paru temperature 383 K. Toplota topljenja leda iznosi 333,72 $Jg^{-1}$ na 273 K i 1,013 bar. Toplota isparavanja vode na 373 K i 1,013 bar iznosi 2256,63 $Jg^{-1}$. Srednja specifična toplota leda iznosi 2,1 $Jg^{-1}K^{-1}$, a srednja specifična toplota vode iznosi 4,186 $Jg^{-1}K^{-1}$. Molarni toplotni kapacitet vodene pare dat je sljedećom relacijom u funkciji od temperature: $C_p = 30{,}38 + 9{,}62 \cdot 10^{-3}T + 11{,}85 \cdot 10^{-7}T^2$ ($Jmol^{-1}K^{-1}$)
   ( Rj: Q = 30,492 kJ )

6. Izračunati količinu toplote potrebnu za zagrijavanje 500 g leda sa temperature 253 K na 272 K pri konstantnom pritisku od $1{,}01325 \cdot 10^5$ Pa. Za koje vrijeme će se zagrijati ova masa leda ako raspolažemo grijačem snage 200 W. Srednja specifična toplota leda iznosi 2,1 $Jg^{-1}K^{-1}$.
   (Rj: Q = 19 950 J; t = 99,75 s )

## 2.2. Prvi zakon termodinamike

Princip održanja energije ( prvi zakon termodinamike ) može se definisati u sljedećem obliku: ukupna energija jednog sistema i okružujuće sredine mora ostati konstantna, mada energija može prelaziti iz jednog oblika u drugi.

Diferencijalni oblik prvog zakona termodinamike:

$$dU = \delta Q + \delta A + \delta u$$

dU – diferencijalna promjena unutrašnje energije sistema, J
$\delta$A – diferencijalna (elementarna) količina mehaničkog rada, J
$\delta$u – suma raznih drugih radova ( električni rad, rad izgradnje neke nove površine, itd.), J.

Potrebno je istaći da je dU pravi diferencijal (promjena unutrašnje energije ne zavisi od puta kojim se proces odvija, zavisi samo od početnog i konačnog stanja). Kružni integral promjene unutrašnje energije je jednak nuli.

$$\oint dU = 0$$

$\delta$Q, $\delta$A i $\delta$u nisu pravi diferencijali ( količina toplote i rad zavise od puta kojim se proces odvija).

$$\oint \delta Q \neq 0; \quad \oint \delta A \neq 0; \quad \oint \delta u \neq 0$$

**Ako se u sistemu razmjena energije vrši samo u vidu toplote Q i mehaničkog (volumnog) rada A, tada za promjene stanja sistema pri različitim uslovima imamo sljedeće izraze:**

Za promjene stanja sistema pri p = const (izobarne promjene) vrijedi da je:

$$A = -p\Delta V = -nR\Delta T$$

$$\Delta H = Q_p = n\int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

$\Delta$H – promjena entalpije (entalpija je funkcija stanja sistema kao i unutrašnja energija i za procese pri p = const jednaka je izmijenjenoj količini toplote)
A – mehanički ili volumni rad idealnog plina

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p$$

Za promjenu stanja sistema sa faznom transformacijom vrijedi da je:

$$\Delta H = n\int_{T_1}^{T} C_p dT + n\Delta H_t + n\int_{T}^{T_2} C_p^{'} dT$$

$\Delta H_t$ – promjena entalpije fazne transformacije, $Jmol^{-1}$

Za promjene stanja sistema pri T = const (izotermne promjene), za idealan plin vrijedi da je:

$\Delta U = 0$ ; $\Delta H = 0$

$$Q = -A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Za promjene stanja sistema pri V = const (izohorne promjene), vrijedi da je:

A = 0

$$\Delta U = Q_V = n\int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$$

Za promjenu stanja sistema sa faznom transformacijom vrijedi da je:

$$\Delta U = n\int_{T_1}^{T} C_V dT + n\Delta U_t + n\int_{T}^{T_2} C_V^{'} dT$$

$\Delta U_t$ – promjena unutrašnje energije fazne transformacije, $Jmol^{-1}$

Za adijabatske promjene stanja sistema (Q = 0) vrijedi da je:

$$\Delta U = A = n\int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$A = \frac{nRT}{k-1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] = \frac{RT_1}{k-1}\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$

k – koeficijent adijabate
k = 1,66 za jednoatomne plinove
k = 1,41 za dvoatomne plinove
k = 1,29 za troatomne plinove

Odnosi između funkcija stanja sistema pri adijabatskoj promjeni idealnog plina:

$$\frac{p_1}{p_2}=\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^k ; \qquad \frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1} ; \quad \frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

**Primjeri**

1. Jedan mol jednoatomnog idealnog plina ekspandira sa temperature 298 K i pritiska $5\cdot10^5$ Pa na pritisak $1\cdot10^5$ Pa. Izračunati rad, promjenu unutrašnje energije, promjenu entalpije i izmijenjenu količinu toplote u slučaju da se ekspanzija vrši:
a) izotermno i reverzibilno,
b) izotermno na pritisku $1\cdot10^5$ Pa,
c) adijabatski reverzibilno,
d) adijabatski na pritisku $1\cdot10^5$ Pa.

**Rješenje**

a) Rad idealnog plina za izotermnu reverzibilnu ekspanziju se računa po izrazu:

$$A=-nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$A=-1mol\cdot 8{,}314\,Jmol^{-1}K^{-1}\cdot 298K\ln\frac{5}{1}=-3987{,}5\ \ J$$

$\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$

Kako je prema I zakonu termodinamike:

$$\Delta U = Q + A$$

slijedi da je: $Q = -A = 3987{,}5$ J

b) Rad idealnog plina za izotermnu ireverzibilnu ekspanziju se računa po izrazu:

$$A=-p_2(V_2-V_1)=-p_2\left(\frac{nRT}{p_2}-\frac{nRT}{p_1}\right)$$

$$A=-1\cdot10^5\,Nm^{-2}\left(\frac{1\cdot 8{,}314\cdot 298}{1\cdot10^5}-\frac{1\cdot 8{,}314\cdot 298}{5\cdot10^5}\right)\left(\frac{molJmol^{-1}K^{-1}K}{Nm^{-2}}\right)$$

$A = -1982$ J

$\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$

$Q = -A = 1982$ J

c) Za reverzibilnu adijabatsku ekspanziju vrijedi:

$$pV^k = \text{const}$$

Za jednoatomne plinove k = 1,66

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_p - 8{,}314} \Rightarrow C_p = 20{,}91 \ \ Jmol^{-1}K^{-1}$$

$C_v = 20{,}91 - 8{,}314 = 12{,}596\ Jmol^{-1}K^{-1}$

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} \Rightarrow T_2 = T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

$$T_2 = 298 \cdot \left(\frac{1}{5}\right)^{\frac{1{,}66-1}{1{,}66}} = 157 \ \ K$$

$\Delta U = 1mol \cdot 12{,}596\ Jmol^{-1}K^{-1}(\ 157 - 298\ )K = -1776\ J$

$$\Delta U = Q + A$$

$$Q = 0$$

$$A = \Delta U = -1776\ J$$

$$\Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$$

$\Delta H = 1mol \cdot 20{,}91\ Jmol^{-1}K^{-1}(\ 157 - 298\ )K = -2948{,}3\ J$

d) Za adijabatsku promjenu stanja idealnog plina vrijedi:

$$Q = 0;\ \Delta U = A$$

Rad ekspanzije na konstantnom pritisku se računa po izrazu:

$$A = -p_2(V_2 - V_1)$$

Kako je:

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$$

slijedi da je:

$$nC_v(T_2 - T_1) = -p_2(V_2 - V_1)$$

$$nC_v(T_2 - T_1) = -p_2\left(\frac{RT_2}{p_2} - \frac{RT_1}{p_1}\right)$$

$$nC_v(T_2 - T_1) = -RT_2 + \frac{p_2}{p_1}RT_1$$

$$T_2(nC_v + R) = nC_vT_1 + \frac{p_2}{p_1}RT_1$$

$$T_2 \cdot 20{,}91 = 1 \cdot 12{,}596 \cdot 298 + 0{,}2 \cdot 8{,}314 \cdot 298$$

$$T_2 = 203 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1) = 1 \cdot 12{,}596 \cdot (203-298)$$

$$\Delta U = -1196{,}62 \text{ J} = A$$

$$\Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = 1 \cdot 20{,}91 \cdot (203 - 298) = -1986{,}45 \text{ J}$$

2. Izračunati promjenu entalpije i promjenu unutrašnje energije zagrijavanja 1 mol $CO_2$ od 300 K do 700 K pri konstantnom pritisku od 101 325 Pa. Molarni toplotni kapacitet $CO_2$ je dat u funkciji od temperature,
$C_p = 26{,}8 + 42{,}3 \cdot 10^{-3}T - 14{,}3 \cdot 10^{-6}T^2$ ($Jmol^{-1}K^{-1}$).

**Rješenje**

$$\Delta H = \int_{300}^{700} (26{,}8 + 42{,}3 \cdot 10^{-3} \cdot T - 14{,}3 \cdot 10^{-6} T^2) dT$$

$$\Delta H = 26{,}8(700 - 300) + \frac{42{,}3 \cdot 10^{-3}}{2}(700^2 - 300^2) - \frac{14{,}3 \cdot 10^{-6}}{3}(700^3 - 300^3)$$

$$\Delta H = 17\,673 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$\Delta U = \Delta H - nR\Delta T$$

$$\Delta U = 17\,673 \text{ Jmol}^{-1} - 8{,}314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}(700-300)\text{K} = 14\,347 \text{ Jmol}^{-1}$$

3. Određena masa idealnog plina ( t = 27 °C, V = 10 $dm^3$ i p = 101 325 Pa) adijabatski se komprimira na volumen 1 $dm^3$. Do koje vrijednosti će se promijeniti temperatura? Koliko je mehaničke energije sistem primio ako je k = 1,4.

**Rješenje**

Jednačina promjene stanja idealnog plina pri adijabatskom procesu je:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1} \Rightarrow T_2 = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}$$

$$T_2 = 300\left(\frac{10}{1}\right)^{1{,}4-1} = 753{,}5 \ K$$

$$A = nC_v(T_2 - T_1)$$

$$k = \frac{C_v + R}{C_v} \Rightarrow C_v = \frac{R}{k-1} = \frac{8,314}{1,4-1} = 20,785 \ \ Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{101325 Nm^{-2} \cdot 10 \cdot 10^{-3} m^3}{8,314 Jmol^{-1}K^{-1} \cdot 300K} = 0,406 \ \ mol$$

$$A = 0,406mol \cdot 20,785 Jmol^{-1}K^{-1}(753,5-300)K$$

$$A = 3,827 \cdot 10^3 \ J$$

4. Nitrogen se hladi pri V = const pri čemu se odvede 16 750 kJ toplote, a temperatura mu se snizi sa 800 ºC na 200 ºC. Ako je specifični toplotni kapacitet nitrogena dat u funkciji od temperature jednačinom, $c_v = 0,732 + 8,83 \cdot 10^{-5} \cdot T$ ($kJkg^{-1}K^{-1}$), odrediti masu nitrogena koja se hladi.

**Rješenje**

Količina izmijenjene toplote pri konstantnom volumenu jednaka je promjeni unutrašnje energije i za dati proces se računa po izrazu:

$$Q = m \int_{1073}^{473} (0,732 + 8,83 \cdot 10^{-5} T) dT$$

$$Q = m\left[ 0,732(473-1073) + \frac{8,83 \cdot 10^{-5}}{2}(473^2 - 1073^2) \right]$$

$$16\ 750 = m(-480,15)$$

$$m = 34,88 \ kg$$

5. 10 kg nitrogena se komprimira izotermno sa 927 ºC i volumena $V_1 = 15 \ m^3$ do volumena $V_2 = V_1 / 3$. Zatim se toplota odvodi pri stalnom pritisku do volumena $V_3 = V_2 / 2$. Izračunati izmijenjenu količinu toplote i izvršeni rad u datom procesu. $\bar{C}_{p_{N_2}} = 29,064 \ Jmol^{-1}K^{-1}$

**Rješenje**

Dati proces se sastoji iz jedne izotermske i jedne izobarske promjene.
U prvom, izotermskom dijelu, nad nitrogenom se vrši rad:

$$A_1 = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -\frac{10}{28} kmol \cdot 8314 Jkmol^{-1}K^{-1} \cdot 1200K \ln \frac{5}{15}$$

$$A_1 = 3,914 \cdot 10^6 \ J$$

$$Q_1 = -A_1 = -3,914 \cdot 10^6 \ J$$

U drugom, izobarnom dijelu, količina izmijenjene toplote se računa po izrazu:

$$Q_2 = nC_p(T_3 - T_2)$$

Prema Gay –Lussacovom zakonu je:

$$\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3} \Rightarrow T_3 = T_2 \cdot \frac{V_3}{V_2} = 1200 \cdot \frac{2,5}{5}$$

$$T_3 = 600\ K$$

$$Q_2 = \frac{10 \cdot 10^3}{28} mol \cdot 29,064 Jmol^{-1}K^{-1} \cdot (600 - 1200)K = -62,28 \cdot 10^5 J$$

$$A_2 = -p_3 \cdot (V_3 - V_2)$$

$$p_3 = \frac{nRT_3}{V_3} = \frac{357,14mol \cdot 8,314 Jmol^{-1}K^{-1} \cdot 600K}{2,5m^3} = 7,126 \cdot 10^5 Pa$$

$$A_2 = -\ 7,126 \cdot 10^5\ Nm^{-2}(2,5 - 5)m^3 = 17,815 \cdot 10^5\ J$$

$$A = A_1 + A_2 = 3,914 \cdot 10^6 + 17,815 \cdot 10^5 = 5,695 \cdot 10^6\ J$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = -\ 3,914 \cdot 10^6 - 62,28 \cdot 10^5 = -10,142 \cdot 10^6\ J$$

6. 2 kg zraka, početnog pritiska 1 bar i temperature 27 ºC komprimira se izotermno do pritiska 20 bar. Zatim se zrak širi izobarno, nakon čega se adijabatski vraća u početno stanje. Izračunati rad ,izmijenjenu količinu toplote, promjenu entalpije, promjenu unutrašnje energije i koeficijent korisnog djelovanja datog kružnog procesa. $C_{p(zrak)} = 29\ Jmol^{-1}K^{-1}$

**Rješenje**

Kružni proces predstavljen u zadatku se sastoji iz izotermske, izobarske i adijabatske promjene. Prelaz iz jedne u drugu promjenu označen je tačkama 1, 2 i 3.

Za izotermnu promjenu (1 – 2), vrijedi da je:

$$A_{1,2} = -nRT_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{2000}{29} mol \cdot 8,314 Jmol^{-1}K^{-1} \cdot 300K \ln \frac{1}{20}$$

$$A_{1,2} = 5,153 \cdot 10^5\ J$$

$$Q_{1,2} = -A_{1,2} = -\ 5,153 \cdot 10^5\ J$$

$$\Delta H_{1,2} = 0;\ \Delta U_{1,2} = 0$$

Za izobarnu promjenu (2 – 3), vrijedi da je:

$$Q_{2,3} = \Delta H_{2,3} = nC_p(T_3 - T_2)$$

Kako je promjena 3 – 1 adijabatska, temperatura $T_3$ se može naći preko izraza:

$$\frac{T_1}{T_3} = \left(\frac{p_1}{p_3}\right)^{\frac{k-1}{k}} \Rightarrow T_3 = T_1 \cdot \left(\frac{p_3}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

$$T_3 = 300 \cdot \left(\frac{20}{1}\right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} = 705\ K$$

$$Q_{2,3} = \frac{2000}{29} mol \cdot 29 Jmol^{-1}K^{-1}(705 - 300)K = 810 \cdot 10^3\ J$$

$$\Delta U_{2,3} = nC_v(T_3 - T_2) = \frac{2000}{29} mol \cdot 20{,}686 Jmol^{-1}K^{-1}(705 - 300)K$$

$$\Delta U_{2,3} = 577\ 781\ J$$

Preko jednačine I zakona termodinamike je:

$$A_{2,3} = \Delta U_{2,3} - Q_{2,3} = 577\ 781 - 810\ 000 = -\ 232\ 219\ J$$

Za adijabatsku promjenu (3 – 1), vrijedi da je:

$$Q_{3,1} = 0$$

$$\Delta U_{3,1} = A_{3,1} = nC_v(T_1 - T_3)$$

$$\Delta U_{3,1} = \frac{2000}{29} \cdot 20{,}686(300 - 705) = -577\ 781\ J$$

$$\Delta H_{3,1} = nC_p(T_1 - T_3)$$

$$\Delta H_{3,1} = \frac{2000}{29} mol \cdot 29 Jmol^{-1}K^{-1} \cdot (300 - 705)K = -810 \cdot 10^3\ J$$

Ukupan rad datog kružnog procesa:

$$A = A_{1,2} + A_{2,3} + A_{3,1} = 5{,}153 \cdot 10^5 - 232\ 219 - 577\ 781$$

$$A = -\ 294\ 700\ J$$

Ukupna izmijenjena toplota datog kružnog procesa:

$$Q = Q_{1,2} + Q_{2,3} + Q_{3,1}$$

$$Q = - 5{,}153 \cdot 10^5 + 810 \cdot 10^3 + 0 = 294\ 700\ J$$

Promjena entalpije datog kružnog procesa:

$$\Delta H = \Delta H_{1,2} + \Delta H_{2,3} + \Delta H_{3,1}$$

$$\Delta H = 0 + 810 \cdot 10^3 - 810 \cdot 10^3 = 0$$

Promjena unutrašnje energije datog kružnog procesa:

$$\Delta U = \Delta U_{1,2} + \Delta U_{2,3} + \Delta U_{3,1}$$

$$\Delta U = 0 + 577\ 781 - 577\ 781 = 0$$

Koeficijent korisnog dejstva kružnog procesa ($\eta$) predstavlja odnos količine energije koju okolina primi od radnog tijela u vidu mehaničkog rada (-A), i toplote ($Q_{dov}$) koja se radnom tijelu dovede u toku procesa, na sljedeći način:

$$\eta = \frac{|A|}{Q_{dov}} = \frac{294700\,J}{810000\,J} = 0{,}364$$

Koeficijent korisnog dejstva datog kružnog procesa se može računati i po izrazu:

$$\eta = \frac{Q_{dov} - |Q_{odv}|}{Q_{dov}} = \frac{Q_{2,3} - Q_{1,2}}{Q_{2,3}}$$

$$\eta = \frac{810 \cdot 10^3\,J - 5{,}153 \cdot 10^5\,J}{810 \cdot 10^3\,J} = 0{,}364$$

**Zadaci**

1. Izračunati maksimalan i minimalan rad kompresije 1 mol idealnog plina sa pritiska 1,013 bar na pritisak 5,065 bar pri temperaturi 298 K.

   (Rj: $A_{min} = 3990\ Jmol^{-1}$; $A_{max} = 9010\ Jmol^{-1}$)

2. Oksigen se komprimira adijabatski i reverzibilno sa pritiska $1 \cdot 10^5\ Nm^{-2}$ i temperature 273, pri čemu je temperatura komprimiranog oksigena 373 K. Izračunati pritisak na koji se oksigen komprimovao. Srednji molarni toplotni kapacitet oksigena za dati temperaturni interval iznosi $C_p = 29{,}1\ Jmol^{-1}K^{-1}$

   (Rj: $p_2 = 3 \cdot 10^5\ Nm^{-2}$)

3. 3 g hidrogena nalazi se pod pritiskom od $5{,}066 \cdot 10^5\ Nm^{-2}$ na 0 ºC. Pri zagrijavanju ova se količina plina izobarski širi do volumena 15 litara. Koja je količina toplote dovedena plinu? Kolika je promjena njegove unutrašnje energije? Srednji molarni toplotni kapacitet $H_2$ iznosi, $C_p = 29{,}31\ Jmol^{-1}K^{-1}$.

(Rj: Q = 14,8 kJ; $\Delta$U = 10,6 kJ)

4. Izračunati promjenu unutrašnje energije, rad i izmijenjenu toplotu za proces u kojem se 10 g $H_2$ hladi izobarno na 1,0133 bar sa 30 ºC na 20 ºC, nakon čega se komprimira izotermno na 2,0266 bar. Pretpostaviti da se hidrogen ponaša kao idealan plin. Srednji molarni toplotni kapacitet hidrogena za dati interval temperatura iznosi, $C_p$ = 28,83 $Jmol^{-1}K^{-1}$.

(Rj: $\Delta$U = - 1025,8 J; A = 8858 J; Q = - 9884,5 J)

5. Izračunati promjenu entalpije pri zagrijavanju 2 kg kvarca ($SiO_2$) od 298 K do 800 K, ako je u datom temperaturnom intervalu specifični toplotni kapacitet kvarca sljedeća funkcija temperature: $C_p = 46,96 + 34,3\cdot10^{-3}T$ ($Jmol^{-1}K^{-1}$)

(Rj: $\Delta H = 6,25\cdot10^5$ J )

6. 1 mol $H_2O$ isparava pri pritisku od 1,0133 bar na 100 ºC. Toplota isparavanja iznosi 40 688 $Jmol^{-1}$. Izračunati rad i promjenu unutrašnje energije isparavanja vode.

(Rj: A = - 3100 J; $\Delta$U = 37 588 J )

## 2.3. Termohemija

Prvi termohemijski zakon

Toplota potrebna za rastavljanje nekog hemijskog spoja na elemente jednaka je toploti koja se oslobodi kada se to jedinjenje stvara iz elemenata. To znači da je toplota razlaganja jednog jedinjenja brojno jednaka njegovoj toploti postojanja, ali je suprotnog predznaka.

Drugi temohemijski zakon (Hessov zakon)

Promjena toplote u jednoj hemijskoj reakciji je ista, nezavisno od toga da li se reakcija dešava u jednom ili u više stupnjeva.

Za šematsku reakciju:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

$$\Delta_r H = \sum_{i=1}^{k(pr.)} \nu_i \Delta_f H_i - \sum_{i=1}^{k(re.)} \nu_i \Delta_f H_i$$

$\Delta_r H$ – promjena entalpije hemijske reakcije, $Jmol^{-1}$
$\Delta_f H_i$ – toplota stvaranja i-tog spoja učesnika u reakciji, $Jmol^{-1}$

k(pr.) – broj produkata

$$\Delta_f H_{(elemenata)} = 0$$

$\nu_i$ – stehiometrijski koeficijent i-te komponente

Za reakcije koje se odvijaju pri p = const, a jedina forma rada je volumni rad vrijedi da je:

$$Q_p = \Delta_r H$$

$Q_p$ – toplota hemijske reakcije pri konstantnom pritisku

Za reakcije koje se odvijaju pri V = const, a jedina forma rada je volumni rad vrijedi da je :

$$Q_V = \Delta_r U$$

Kako je:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

slijedi:

$$Q_p = Q_V + p\Delta V = Q_V + \Delta nRT$$

$$\Delta n = \sum \nu_{i(pr.)g} - \sum \nu_{i(re.)g}$$

$\Delta n$ – razlika suma stehiometrijskih koeficijenata produkata i reaktanata u plinovitom stanju

### 2.3.1. Zavisnost toplote hemijske reakcije od temperature ( Kirchhoffove jednačine)

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p \qquad i \qquad \left(\frac{\partial \Delta_r U}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V dT$$

Razdvoje li se promjenljive iz gornje lijeve jednačine, dobije se da je:

$$d\Delta_r H = \Delta C_p dT$$

Integrira li se gornja jednačina po temperaturi, dobije se da je:

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = \sum_{i=1}^{k(pr.)} \nu_i C_{p_i} - \sum_{i=1}^{k(re.)} \nu_i C_{p_i}$$

$\Delta C_p$ – suma toplotnih kapaciteta produkata umanjena za sumu toplotnih kapaciteta reaktanata pri konstantnom pritisku.

**Primjeri**

1. Toplote stvaranja CO i $CO_2$ na 298 K i konstantnom pritisku iznose -110,5 $kJmol^{-1}$ i –393,5 $kJmol^{-1}$. Izračunati toplote stvaranja datih spojeva na konstantnom volumenu.

**Rješenje**

Toplota stvaranja nekog spoja na konstantnom volumenu jednaka je promjeni unutrašnje energije.

$$Q_v = \Delta_f U$$

$$\Delta_f U = \Delta_f H - \Delta nRT$$

Za reakciju stvaranja CO:

$$C_{(s)} + 0{,}5\ O_{2(g)} = CO_{(g)}$$

$$\Delta n = 1 - 0{,}5 = 0{,}5$$

$$\Delta_f U = -110{,}5\ kJmol^{-1} - 0{,}5 \cdot 8{,}314 \cdot 10^{-3}\ kJmol^{-1}K^{-1} \cdot 298\ K = -111{,}74\ kJmol^{-1}$$

Za reakciju stvaranja $CO_2$:

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{(g)}$$

$$\Delta n = 1 - 1 = 0$$

$$\Delta_f U = \Delta_f H = -393{,}5\ kJmol^{-1}$$

2. Izračunati entalpiju stvaranja $N_2O$ iz elemenata na 298 K ako su date promjene entalpija sljedećih reakcija na 298 K:

(1) $C_{(s)} + N_2O_{(g)} = CO_{(g)} + N_{2(g)}$ $\quad \Delta_r H_{298K(1)} = -192{,}9\ kJmol^{-1}$
(2) $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ $\quad \Delta_r H_{298K(2)} = \Delta_f H_{298K} = -393{,}5\ kJmol^{-1}$
(3) $2CO_{(g)} + O_{2(g)} = 2\ CO_{2(g)}$ $\quad \Delta_r H_{298K(3)} = -566\ kJmol^{-1}$

Molarni toplotni kapaciteti nitrogena, oksigena i nitrogen(I)oksida u funkciji od temperature za temperaturni interval od 298 K do 423 K dati su sljedećim jednačinama:
$C_p(N_2) = 27 + 0{,}006T$ $(Jmol^{-1}K^{-1})$
$C_p(O_2) = 25{,}6 + 0{,}014T$ $(Jmol^{-1}K^{-1})$
$C_p(N_2O) = 27{,}2 + 0{,}044T$ $(Jmol^{-1}K^{-1})$
Izračunati entalpiju stvaranja nitrogen(I)oksida na 423 K.

**Rješenje**

Reakcija stvaranja $N_2O$ je:

(4) $N_{2(g)} + 0{,}5\ O_{2(g)} = N_2O_{(g)}$ $\Delta_fH_{298K(4)} = ?$

Iz reakcija 1, 2 i 3 primjenom Hessovog zakona slijedi da se reakcija 4 dobije matematičkim operacijama: (2) – 0,5(3) – (1),
odnosno:

$$C + O_2 - 0{,}5(2\ CO + O_2) – (C + N_2O) = CO_2 – 0{,}5 \cdot 2CO_2 – (CO + N_2),$$

iz čega se dobije da je:

$$0{,}5\ O_2 – N_2O = -\ N_2 \quad \rightarrow \quad N_2 + 0{,}5\ O_2 = N_2O$$

Toplota stvaranja (formiranja) $N_2O$ na 298 K se dobije na isti način,

$$\Delta_fH_{298K(4)} = \Delta_rH_{298K(2)} – 0{,}5\Delta_rH_{298K(3)} - \Delta_rH_{298K(1)}$$

$$\Delta_fH_{298K(4)} = -393{,}5 – 0{,}5(-566) + 192{,}9 = 82{,}4\ kJmol^{-1}$$

Toplota stvaranja $N_2O$ na 423 K se računa preko sljedeće jednačine:

$$\Delta_f H_{423K} = \Delta_f H_{298K} + \int_{298}^{423} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = C_{pN_2O} - C_{pN_2} - 0{,}5 \cdot C_{pO_2}$$

$$\Delta C_p = 27{,}2 + 0{,}044 \cdot T – 27 – 0{,}006 \cdot T – 0{,}5 \cdot 25{,}6 – 0{,}5 \cdot 0{,}014 \cdot T$$

$$\Delta C_p = -12{,}6 + 0{,}031 \cdot T$$

$$\Delta_f H_{423K} = 82{,}4 \cdot 10^3 + \int_{298}^{423} (-12{,}6 + 0{,}031 \cdot T) dT$$

$$\Delta_f H_{423K} = 82{,}4 \cdot 10^3 - 12{,}6 \cdot (423 – 298) + \frac{0{,}031}{2} \cdot (423^2 – 298^2)$$

$$\Delta_fH_{423K} = 82{,}22 \cdot 10^3\ Jmol^{-1}$$

3. Za reakciju 2 $Al_{(s)}$ + 1,5 $O_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(s)}$ izračunati:
   a) jednačinu koja daje zavisnost toplote reakcije od temperature,
   b) toplotu reakcije na temperaturi 600 K iz podataka datih u sljedećoj tabeli:

| Tvar | $\Delta_f H^\ominus_{298K}$ (kJmol$^{-1}$) | $C_p = a + bT + cT^{-2}$ (Jmol$^{-1}$K$^{-1}$) | | | Temperaturni interval |
|---|---|---|---|---|---|
| | | a | b·10$^3$ | c·10$^{-5}$ | K |
| $Al_{(s)}$ | 0 | 20,67 | 11,39 | - | 298-933 |
| $O_{2(g)}$ | 0 | 31,46 | 3,39 | -3,77 | 298-3000 |
| $Al_2O_{3(s)}$ | -1675 | 114,56 | 12,89 | -34,31 | 298-1800 |

**Rješenje**

Prvo ćemo izračunati toplotu reakcije na 298 K:

$$\Delta_r H_{298K} = \nu(Al_2O_3) \cdot \Delta_f H^\ominus(Al_2O_3) - \nu(Al) \cdot \Delta_f H^\ominus(Al) - \nu(O_2) \cdot \Delta_f H^\ominus(O_2)$$

$$\Delta_r H_{298K} = 1 \cdot (-1675) - 0 - 0 = -1675 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{298K} = \Delta_r H_{0K} + \int_0^{298} \Delta C_p dT$$

$$\Delta_r H_{0K} = \Delta_r H_{298K} - \int_0^{298} \Delta C_p dT$$

$\Delta_r H_{0K}$ – hipotetska vrijednost entalpije reakcije na temperaturi 0 K.

Molarni toplotni kapaciteti dati u tabeli iznose:

$C_p(Al_{(s)}) = 20,67 + 11,39 \cdot 10^{-3} T$ (Jmol$^{-1}$K$^{-1}$)

$C_p(O_{2(g)}) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2}$ (Jmol$^{-1}$K$^{-1}$)

$C_p(Al_2O_{3(s)}) = 114,56 + 12,89 \cdot 10^{-3} T - 34,31 \cdot 10^5 T^{-2}$ (Jmol$^{-1}$K$^{-1}$)

$$\Delta C_p = C_p(Al_2O_3) - 2C_p \cdot (Al) - 1,5 \cdot C_p(O_2)$$

$$\Delta C_p = 26,03 - 14,975 \cdot 10^{-3} T - 28,65 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta_r H_{0K} = -1675 \cdot 10^3 - \int_0^{298} (26,03 - 14,975 \cdot 10^{-3} T - 28,65 \cdot 10^5 T^{-2}) dT$$

$$\Delta_r H_{0K} = -1691,77 \cdot 10^3 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{0K} + \int_0^{T} (26,03 - 14,975 \cdot 10^{-3} T - 28,65 \cdot 10^5 T^{-2}) dT$$

Integriranjem gornjeg izraza se dobija zavisnost toplote zadane reakcije od temperature.

$$\Delta_r H_T = -1692 \cdot 10^3 + 26,03T - 7,49 \cdot 10^{-3} T^2 + 28,65 \cdot 10^5 T^{-1}$$

b) Ubacivanjem T = 600 K u izraz za zavisnost toplote reakcije od temperature dobija se toplota reakcije na 600 K.

$$\Delta_r H_{600K} = -1692 \cdot 10^3 + 26{,}03 \cdot 600 - 7{,}49 \cdot 10^{-3} \cdot 600^2 + 28{,}65 \cdot 10^5 \cdot 600^{-1}$$

$$\Delta_r H_{600K} = -1674{,}3 \cdot 10^3 \ Jmol^{-1}$$

4. Toplota stvaranja $Al_2O_3$ iz elemenata iznosi –1669 $kJmol^{-1}$. Pri reakciji $2\ Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2\ Fe$, na svakih 80 g redukovanog $Fe_2O_3$ oslobađa se 423,6 kJ toplote. Izračunati toplotu stvaranja $Fe_2O_3$. $M(Fe_2O_3) = 159{,}7\ gmol^{-1}$

**Rješenje**

$$n_{Fe_2O_3} = \frac{m_{Fe_2O_3}}{M_{Fe_2O_3}} = \frac{80}{159{,}7} = 0{,}501\ \ mol$$

Toplota reakcije $2\ Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2\ Fe$ se računa kao:

$$\Delta_r H = \Delta_f H(Al_2O_3) - \Delta_f H(Fe_2O_3)$$

$$\Delta_r H = -\frac{423{,}6kJ}{0{,}501mol} = -845{,}5\ \ kJmol^{-1}$$

$$\Delta_f H(Fe_2O_3) = \Delta_f H(Al_2O_3) - \Delta_r H$$

$$\Delta_f H(Fe_2O_3) = -1669 - (-845{,}5) = -823{,}5\ kJmol^{-1}$$

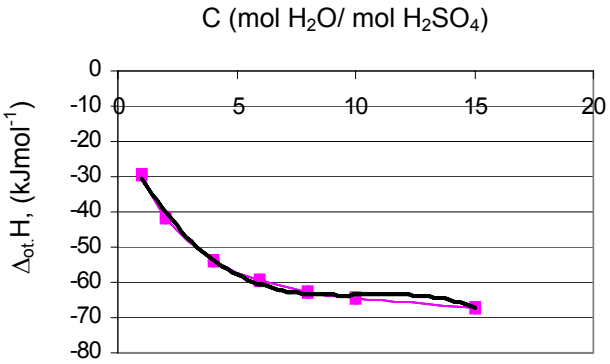
5. Zavisnost toplote otapanja $H_2SO_4$ u vodi od koncentracije otopine, pri 298 K data je u tabeli.

| $\left(\frac{mol\ \ H_2O}{mol\ \ H_2SO_4}\right)$ | $\Delta_{ot.} H_{(H_2SO_4)}\ \ (kJmol^{-1})$ |
|---|---|
| 1 | - 29,31 |
| 2 | - 41,87 |
| 4 | - 54,01 |
| 6 | - 59,45 |
| 8 | - 62,80 |
| 10 | - 64,48 |
| 15 | - 66,99 |

Grafički predstaviti ovu zavisnost i odrediti toplotu razblaženja otopine $H_2SO_4$ od 80 % $H_2SO_4$ do 50 % $H_2SO_4$.

**Rješenje**

Zavisnost toplote otapanja $H_2SO_4$ od koncentracije ( mol $H_2O$/ mol $H_2SO_4$ ) se može prikazati grafički, korištenjem programa Microsoft Excel.




- zavisnost toplote otapanja $H_2SO_4$ od koncentracije ( mol $H_2O$/ mol $H_2SO_4$ )
- aproksimirana zavisnost

Ako se zavisnost aproksimira u obliku polinoma trećeg stepena, dobit će se sljedeća funkcija:

$$\Delta_{ot.}H = - 18{,}484 – 13{,}284C + 1{,}293C^2 – 0{,}0416C^3$$

Ako se za bazu uzme 100 g otopine onda 100 g 80 %-tne otopine sadrži:

$$n_{H_2SO_4} = \frac{80}{98} = 0{,}816 \ \ mol$$

$$n_{H_2O} = \frac{20}{18} = 1{,}11 \ \ mol$$

odnosno

$$\frac{n_{H_2O}}{molH_2SO_4} = \frac{1{,}11}{0{,}816} = 1{,}36 \ \ mol$$

$$\Delta_{ot.}H_1 = -18{,}484 –13{,}284 \cdot 1{,}36 + 1{,}293 \cdot 1{,}36^2 – 0{,}0416 \cdot 1{,}36^3$$

$$\Delta_{ot.}H_1 = - 34{,}26 \ kJmol^{-1}$$

100 g 50 %-tne otopine sadrži:

$$n_{H_2SO_4} = \frac{50g}{98gmol^{-1}} = 0{,}51 \ \ mol$$

$$n_{H_2O} = \frac{50}{18} = 2{,}78 \ \ mol$$

odnosno $$\frac{n_{H_2O}}{molH_2SO_4} = \frac{2,78}{0,51} = 5,45\ \ mol$$

$$\Delta_{ot.}H_2 = -18,484 - 13,284 \cdot 5,45 + 1,293 \cdot 5,45^2 - 0,0416 \cdot 5,45^3$$

$$\Delta_{ot.}H_2 = -59,21\ kJmol^{-1}$$

Toplota razblaženja otopine $H_2SO_4$ u vodi od 80 % do 50 % iznosi:

$$\Delta H = \Delta_{ot.}H_2 - \Delta_{ot.}H_1 = = -59,21 - (-34,26) = -24,95\ kJmol^{-1}$$

Zadatak se mogao riješiti i na način da se na milimetarskom papiru nacrta zavisnost toplote otapanja od koncentracije, te da se za preračunate vrijednosti koncentracija ( 80 % = 1,36 mol $H_2O$ / mol $H_2SO_4$ i 50 % = 5,45 mol $H_2O$ / mol $H_2SO_4$ ), sa grafika nađu odgovarajuće vrijednosti toplota otapanja.

6. Ako bi se reakcija $Ag_{(s)} + 0,5\ Cl_{2(g)} = AgCl_{S)}$ dešavala pri pritisku od 101325 Pa na temperaturi 298 K, oslobodila bi se toplota od $126,5 \cdot 10^3\ Jmol^{-1}$. Ako bi se ona izvršila u galvanskom elementu pri p = const i t= const, hemijska energija bi se pretvorila u električnu i izvršio bi se rad od $109,5 \cdot 10^3\ Jmol^{-1}$. Pokazati da je u oba slučaja promjena unutrašnje energije ista, a količina oslobođene toplote različita. Hlor smatrati idealnim plinom.

I slučaj:

$$Q_1 = \Delta_r H = -126,5 \cdot 10^3\ Jmol^{-1}$$

$$A_1 = -p\Delta V = -\Delta nRT$$
$$\Delta n = -0,5$$

$$A_1 = -(-0,5) \cdot 8,314 Jmol^{-1}K^{-1} \cdot 298K = 1,24 \cdot 10^3\ Jmol^{-1}$$

Iz I zakona termodinamike slijedi da je:

$$\Delta U_1 = Q_1 + A_1$$

$$\Delta U_1 = -126,5 \cdot 10^3 Jmol^{-1} + 1,24 \cdot 10^3 Jmol^{-1} = -125,3 \cdot 10^3\ Jmol^{-1}$$

II slučaj:

$$\Delta U_2 = Q_2 + A_2 + e$$

e – električni rad, (J)

$$Q_2 = Q_1 - e$$

$$Q_2 = -126,5 \cdot 10^3 - (-109,5 \cdot 10^3) = -17 \cdot 10^3\ Jmol^{-1}$$

$$A_2 = A_1 = 1{,}24 \cdot 10^3 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$\Delta U_2 = -17 \cdot 10^3 + 1{,}24 \cdot 10^3 + (-109{,}5 \cdot 10^3) = -125{,}3 \cdot 10^3 \text{ Jmol}^{-1}$$

I slučaj: $\Delta U_1 = -125{,}3 \cdot 10^3$ Jmol$^{-1}$; $Q_1 = -126{,}5 \cdot 10^3$ Jmol$^{-1}$

II slučaj: $\Delta U_2 = -125{,}3 \cdot 10^3$ Jmol$^{-1}$; $Q_2 = -17 \cdot 10^3$ Jmol$^{-1}$

Iz primjera se vidi da je unutrašnja energija funkcija stanja sistema $\Delta U_1 = \Delta U_2$ ( ne zavisi o načinu na koji se proces vodi), a da toplota nije funkcija stanja sistema $Q_1 \neq Q_2$ ( zavisi o načinu na koji se proces vodi).

**Zadaci**

1. Standardne entalpije formiranja toluena ($C_6H_5CH_3$), ugljen dioksida i vode na 298 K iznose: +48 kJmol$^{-1}$, -393,5 kJmol$^{-1}$ i –286 kJmol$^{-1}$. Izračunati toplotu oslobođenu prilikom sagorijevanja 10 g tečnog toluena na 298 K i atmosferskom pritisku.

   (Rj: $\Delta_s H$ = - 429 kJ)

2. Izračunati promjenu entalpije reakcije $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} = CH_3OH_{(g)}$, na 298, ako su date promjene entalpija sljedećih reakcija:

   I ) $CH_3OH_{(g)} + 1{,}5\ O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(g)}$; $\Delta_r H^{\ominus}_{298K}$ = - 763,9 kJmol$^{-1}$
   II ) $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$; $\Delta_r H^{\ominus}_{298K}$ = - 393,5 kJmol$^{-1}$
   III ) $H_{2(g)} + 0{,}5\ O_{2(g)} = H_2O_{(l)}$; $\Delta_r H^{\ominus}_{298K}$ = - 285,8 kJmol$^{-1}$
   IV ) $CO_{(g)} + 0{,}5\ O_{2(g)} = CO_{2(g)}$; $\Delta_r H^{\ominus}_{298K}$ = - 283 kJmol$^{-1}$

   (Rj: $\Delta_r H^{\ominus}_{298K}$ = - 90,7 kJmol$^{-1}$)

3. Kada 1 mol tečnog benzena potpuno sagori u oksigenu, obrazujući tečnu vodu i plinoviti ugljen-dioksid, oslobodi se toplota od $3{,}279 \cdot 10^6$ J na 18 ºC. Izračunati toplotu reakcije na konstantnom volumenu.

   (Rj: $\Delta_r U$ = - $3{,}273 \cdot 10^6$ J)

4. Koliko se toplote oslobodi pri reakciji:

   $CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$,

   koja se odvija na 25 ºC, ako je u reakciju ušlo 250 g $CH_4$, te ako se zna da je 90 $\%_{(mas.)}$ $CH_4$ izreagovalo i dalo produkte?
   Standardne toplote stvaranja učesnika u reakciji na 298 K su:
   $\Delta_f H^{\ominus}$ ($CH_4$) = -74,9 kJmol$^{-1}$
   $\Delta_f H^{\ominus}$ ($CH_3Cl$) = -82,06 kJmol$^{-1}$
   $\Delta_f H^{\ominus}$ (HCl) = -92,36 kJmol$^{-1}$

   (Rj: -1399,5 kJ )

5. Standardna entalpija formiranja amonijaka na 298 K iznosi –46,2 $kJmol^{-1}$. Molarni toplotni kapaciteti $H_2$, $N_2$ i $NH_3$ za temperaturni interval od 250 K do 450 K su dati u zavisnosti temperature kao:
   $C_{p(H_2)} = 29,1 + 0,002T$ $(Jmol^{-1}K^{-1})$
   $C_{p(N_2)} = 27,0 + 0,006T$ $(Jmol^{-1}K^{-1})$
   $C_{p(NH_3)} = 25,9 + 0,032T$ $(Jmol^{-1}K^{-1})$
   Izračunati promjenu entalpije i promjenu unutrašnje energije formiranja amonijaka na 398 K.
   (Rj: $\Delta_f H^{\ominus}_{398K} = -48,4$ $kJmol^{-1}$; $\Delta_f U^{\ominus}_{398K} = -45,1$ $kJmol^{-1}$)

6. Za reakciju $CH_3OH_{(g)} + 1,5\ O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(g)}$ izračunati:
   a) jednačinu koja daje zavisnost toplote reakcije od temperature, za temperaturni interval od 298 do 700 K,
   b) toplotu reakcije na temperaturi 500 K i pritisku $1,0133 \cdot 10^5$ Pa, iz podataka datih u sljedećoj tabeli:

| Tvar | $\Delta_f H^{\ominus}_{298K} \cdot 10^{-6}$ $(Jkmol^{-1})$ | $C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$ $(Jkmol^{-1}K^{-1})$ | | | | Temp. interval |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $a \cdot 10^{-3}$ | b | $c \cdot 10^{3}$ | $d \cdot 10^{-8}$ | K |
| $CO_{2(g)}$ | -393,51 | 44,14 | 9,04 | - | -8,54 | 298-2500 |
| $H_2O_{(g)}$ | -241,83 | 30,12 | 11,30 | - | - | 273-2000 |
| $O_{2(g)}$ | 0 | 31,46 | 3,39 | - | -3,77 | 273-2000 |
| $CH_3OH_{(g)}$ | -201,17 | 20,42 | 103,68 | -24,64 | - | 298-700 |

(Rj: a) $\Delta_r H_T = -684,72 \cdot 10^6 + 36,77 \cdot 10^3 T - 38,56T^2 + 8,21 \cdot 10^{-3} T^3 + 2,88 \cdot 10^8 T^{-1}$
b) $\Delta_r H_{500K} = -674,39 \cdot 10^6$ $Jkmol^{-1}$

## 2.4. Drugi zakon termodinamike

Dok prvi zakon termodinamike daje samo bilansu energije nekog procesa, ne utvrđujući mogućnost njegovog odvijanja, drugi zakon termodinamike omogućava utvrđivanje smjera procesa i kvantitativnih odnosa u stanju ravnoteže.
Entropija je termodinamička funkcija stanja koja za izolirani sistem, pri povratnim procesima ostaje konstantna, a pri nepovratnim raste. U stanju ravnoteže entropija ima maksimalnu vrijednost.

Promjena entropije za povratni proces se računa prema izrazu:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

dS – diferencijalna promjena entropije, $JK^{-1}$
$dQ_{rev}$ – reverzibilno izmijenjena diferencijalna količina toplote

Ako se $dQ_{rev}$ = TdS uvrsti u matematičke izraze I zakona termodinamike, dobije se da je:

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

Gornje dvije jednačine sjedinjavaju I i II zakon termodinamike i omogućavaju izračunavanje promjene entropije kod raznih uslova.
Nakon performiranja gornjih jednačina dobije se da je:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV$$

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dp$$

Za procese pri V = const, promjena entropije se računa po izrazu:

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{nC_V\,dT}{T} \qquad \Rightarrow \qquad \Delta S = n\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_V}{T}dT$$

Za procese pri p = const, promjena entropije se računa po izrazu:

$$dS = \frac{dH}{T} = \frac{nC_p\,dT}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S = n\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p}{T}dT$$

Za procese pri T = const, promjena entropije se računa po izrazu:

$$dS = \frac{(-A)}{T} = \frac{p}{T}dV \qquad \Rightarrow \qquad \Delta S = n\int_{V_1}^{V_2}\frac{R}{V}dV = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = nR\ln\frac{p_1}{p_2}$$

Za procese pri p = const i T = const (fazne transformacije), promjena entropije se računa po izrazu:

$$dS = \frac{dQ_t}{T}$$

Kada promjena entropije zavisi od dva parametra, računa se po izrazima:

S = f ( V, T )

$$\Delta S = nC_V \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

S = f ( p, T )

$$\Delta S = nC_p \ln\frac{T_2}{T_1} - nR\ln\frac{p_2}{p_1}$$

S = f (p, V )

$$\Delta S = C_V \frac{p_2 V_2^k}{p_1 V_1^k}$$

Za proces miješanja idealnih plinova ili idealnih otopina, promjena entropije se računa po izrazu:

$$\Delta S_m = -R\sum_{i=1}^{k} n_i \ln x_i$$

$n_i$ – broj molova i-te komponente

Promjena entropije hemijske reakcije u standardnom stanju se računa po izrazu:

$$\Delta_r S^\Theta = \sum_{i=1}^{k(pr.)} \nu_i S_i^\Theta - \sum_{i=1}^{k(re.)} \nu_i S_i^\Theta$$

$\nu_i$ – stehiometrijski koeficijent i – te komponente

**Primjeri**

1. 12 g $O_2$ se ohladi sa 20 na –40 ºC, pri čemu dolazi do povećanja pritiska. Promjena entropije u ovom procesu iznosi –15,27 $JK^{-1}$. Izračunati krajnji pritisak oksigena ako mu je početni pritisak iznosio 1,013 bar. Srednji molarni toplotni kapacitet oksigena iznosi $C_p$ = 29,18 $Jmol^{-1}K^{-1}$.

**Rješenje**

Promjena entropije gornjeg procesa zavisi od pritiska i temperature te se računa po izrazu:

$$\Delta S = nC_p \ln\frac{T_2}{T_1} - nR\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$-15{,}27\,JK^{-1} = \frac{12}{32}mol\cdot 29{,}18\,Jmol^{-1}K^{-1}\ln\frac{233}{293} - \frac{12}{32}mol\cdot 8{,}314\,Jmol^{-1}K^{-1}\ln\frac{p_2}{1{,}013\cdot 10^5}$$

$$\ln\frac{p_2}{1{,}013\cdot 10^5} = 4{,}094$$

$$\ln p_2 = 15{,}62$$

$$p_2 = 60{,}77\cdot 10^5 \text{ Pa}$$

2. $2\cdot 10^{-3}$ $m^3$ helija i $2\cdot 10^{-3}$ $m^3$ argona se miješaju na temperaturi od 300 K. Plinovi su se nalazili na pritisku od $1{,}01\cdot 10^5$ Pa. Poslije izotermskog miješanja sistem je zagrijan do 600 K pri konstantnom volumenu. Izračunati ukupnu promjenu entropije ako je $\bar{C}_p = 12{,}6\ \ Jmol^{-1}K^{-1}$.

**Rješenje**

Promjena entropije miješanja plinova pri konstantnoj temperaturi se računa po izrazu:

$$\Delta S_m = -R\sum_{i=1}^{k} n_i \ln x_i$$

Nakon miješanja smjesa plinova se zagrijava do 600 K. Entropija zagrijavanja smjese plinova se računa po izrazu:

$$\Delta S_2 = n_{sm}\bar{C}_v \ln\frac{T_2}{T_1}$$

Ukupna promjena entropije je suma gornje dvije promjene:

$$\Delta S = \Delta S_m + \Delta S_2$$

$$n_{He} = n_{Ar} = \frac{pV}{RT_1} = \frac{1{,}01 \cdot 10^5\ Nm^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-3}\ m^3}{8{,}314\ Jmol^{-1}K^{-1} \cdot 300K} = 0{,}081\ \ mol$$

$$x_{He} = x_{Ar} = \frac{0{,}081 mol}{(0{,}081 + 0{,}081) mol} = 0{,}5$$

$$\Delta S_m = -8{,}314\ Jmol^{-1}K^{-1}\left[\left(0{,}081 mol \ln 0{,}5\right) + \left(0{,}081 mol \ln 0{,}5\right)\right] = 0{,}93\ \ JK^{-1}$$

$n_{sm}$ = 0,081 + 0,081 = 0,162 mol

$$\Delta S_2 = 0{,}162 mol \cdot (12{,}6 - 8{,}314)\ Jmol^{-1}K^{-1} \cdot \ln\frac{600}{300} = 0{,}48\ \ JK^{-1}$$

$$\Delta S = 0{,}93 + 0{,}48 = 1{,}41\ \ JK^{-1}$$

3. Odrediti promjenu entropije pri miješanju 1 kmol argona koji ima temperaturu 293 K i pritisak $1{,}013 \cdot 10^5$ Pa sa 2 kmol nitrogena koji ima temperaturu 323 K i pritisak $1{,}013 \cdot 10^5$ Pa. Srednji molarni toplotni kapacitet pri konstantnom volumenu za argon iznosi $12{,}561 \cdot 10^3$ $Jkmol^{-1}K^{-1}$, a za nitrogen iznosi $20{,}935 \cdot 10^3$ $Jkmol^{-1}K^{-1}$.

**Rješenje**

Ukupna promjena entropije miješanja u ovom procesu jednaka je sumi promjena entropije argona i nitrogena.

$$\Delta S_m = \Delta S_{Ar} + \Delta S_{N_2}$$

Promjene entropija argona i nitrogena računaju se po izrazima:

$$\Delta S_{Ar} = n_{Ar}\left(C_{pAr} \ln\frac{T_{2Ar}}{T_{1Ar}} + R \ln\frac{p_{1Ar}}{p_{2Ar}}\right)$$

$$\Delta S_{N_2} = n_{N_2}\left(C_{pN_2} \ln\frac{T_{2N_2}}{T_{1N_2}} + R \ln\frac{p_{1N_2}}{p_{2N_2}}\right)$$

$$C_{pAr} = C_{VAr} + R = 12{,}561 + 8{,}314 = 20{,}875\ \ Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$C_{pN_2} = C_{VN_2} + R = 20{,}935 + 8{,}314 = 29{,}249\ \ Jmol^{-1}K^{-1}$$

Temperatura smjese ($T_2 = T_{2Ar} = T_{2N_2}$) se nalazi iz toplotnog bilansa miješanja. Količina toplote koju odaje topliji fluid jednaka je količini toplote koju primi hladniji fluid, uz uslov da se zanemare gubici toplote na okolinu.

$$n_{N_2} C_{pN_2} (T_{1N_2} - T_2) = n_{Ag} C_{pAr} \left(T_2 - T_{1Ar}\right)$$

$$2 \cdot 10^3 mol \cdot 29{,}249 Jmol^{-1}K^{-1}\left(323 - T_2\right)K = 1 \cdot 10^3 mol \cdot 20{,}875 Jmol^{-1}K^{-1}\left(T_2 - 293\right)$$

$T_2 = 315{,}11\ K$

$$p_{2Ar} = x_{Ar}\,p = \frac{1kmol}{3kmol}\cdot 1{,}013\cdot 10^5\,Pa = 0{,}3376\cdot 10^5\,Pa$$

$$p_{2N_2} = x_{N_2}\,p = \frac{2kmol}{3kmol}\cdot 1{,}013\cdot 10^5\,Pa = 0{,}6753\cdot 10^5\,Pa$$

$$\Delta S_{Ar} = 1\cdot 10^3\,mol\left(20{,}875\,Jmol^{-1}K^{-1}\ln\frac{315{,}11}{293} + 8{,}314\,Jmol^{-1}K^{-1}\ln\frac{1{,}013\cdot 10^5}{0{,}3376\cdot 10^5}\right)$$

$$\Delta S_{Ar} = 10654{,}14\ \ JK^{-1} = 10{,}654\ \ kJK^{-1}$$

$$\Delta S_{N_2} = 2\cdot 10^3\,mol\left(29{,}249\,Jmol^{-1}K^{-1}\ln\frac{315{,}11}{323} + 8{,}314\,Jmol^{-1}K^{-1}\ln\frac{1{,}013\cdot 10^5}{0{,}6753\cdot 10^5}\right)$$

$$\Delta S_{N_2} = 5296{,}21\ \ JK^{-1} = 5{,}296\ \ kJK^{-1}$$

$$\Delta S_m = 10{,}654 + 5{,}296 = 15{,}95\ \ kJK^{-1}$$

4. Odrediti promjenu entalpije, unutrašnje energije i entropije pri prelazu 2,7 kg vodene pare sa temperature 373 K i pritiska $0{,}50665\cdot 10^5$ Pa u vodu temperature 293 K i na pritisak $1{,}0133\cdot 10^5$ Pa. Toplota isparavanja vode na pritisku $1{,}0133\cdot 10^5$ Pa i temperaturi 373 K iznosi $2260{,}98\cdot 10^3$ $Jkg^{-1}$. Uzeti da su srednji specifični toplotni kapaciteti vode pri konstantnom pritisku i volumenu jednaki, te da iznose $4{,}187\cdot 10^3$ $Jkg^{-1}K^{-1}$. Vodenu paru smatrati idealnim plinom.

**Rješenje**

Proces prevođenja vodene pare u vodu se odvija u tri stepena:

I stepen: $H_2O_{(g,\ 373\ K,\ 0{,}50665\ bar)} \Rightarrow H_2O_{(g,\ 373\ K,\ 1{,}0133\ bar)}$

II stepen: $H_2O_{(g,\ 373\ K,\ 1{,}0133\ bar)} \Rightarrow H_2O_{(l,\ 373K,\ 1{,}0133\ bar)}$

III stepen: $H_2O_{(l,\ 373K,\ 1{,}0133\ bar)} \Rightarrow H_2O_{(l,\ 293\ K,\ 1{,}0133\ bar)}$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_1 = 0$$

$$\Delta H_2 = m(-\Delta H_{isp.}) = 2{,}7kg(-2260{,}98\cdot 10^3)Jkg^{-1} = -6104{,}646\cdot 10^3\ \ J$$

$$\Delta H_3 = mc_{p(l)}(T_2 - T_1) = 2{,}7kg\cdot 4{,}187\cdot 10^3\,Jkg^{-1}K^{-1}(293-373)K = -904{,}392\cdot 10^3\ \ J$$

$$\Delta H = -7009{,}038\cdot 10^3\ J$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3$$

$$\Delta U_1 = 0$$

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 - p(V_l - V_g)$$

Ako se zanemari volumen vode, a volumen vodene pare se računa kao

$$V_g = \frac{nRT_1}{p},$$

dobije se da je:

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 + nRT_1 = -6104{,}646 \cdot 10^3\, J + \frac{2{,}7 \cdot 10^3}{18} mol \cdot 8{,}314 Jmol^{-1}K^{-1} \cdot 373K$$

$$\Delta U_2 = -5639{,}477 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta U_3 = mc_{v(l)}(T_2 - T_1) = \Delta H_3 = -904{,}392 \cdot 10^3 \;\; J$$

$$\Delta U = -5639{,}477 \cdot 10^3 - 904{,}392 \cdot 10^3 = -6543{,}869 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{2{,}7 \cdot 10^3}{18} \cdot 8{,}314 \cdot \ln \frac{0{,}50665 \cdot 10^5}{1{,}0133 \cdot 10^5} = -864{,}42 \;\; JK^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T_1} = \frac{-6104{,}646 \cdot 10^3}{373} = -16{,}366 \cdot 10^3\, JK^{-1}$$

$$\Delta S_3 = mc_{p(l)} \ln \frac{T_2}{T_1} = 2{,}7kg \cdot 4{,}187 \cdot 10^3\, Jkg^{-1}K^{-1} \cdot \ln \frac{293}{373} = -2729 \;\; JK^{-1}$$

$$\Delta S = -864{,}42 - 16{,}366 \cdot 10^3 - 2729 = -19\,959{,}42 \text{ JK}^{-1}$$

5. Masa od 1,5 kg aluminija početne temperature 67 °C se hladi tako da se uroni u izoliran kontejner u kojem se nalazi 5,5 kg vode na temperaturi od 17 °C. Proces prijenosa toplote teče dok se ne postigne njihova međusobna termička ravnoteža. Odrediti promjenu entropije datog procesa koji se provodi adijabatski i izobarno. Uzeti da su srednje vrijednosti specifičnih toplotnih kapaciteta aluminija i vode 0,9 $kJkg^{-1}K^{-1}$ i 4,186 $kJkg^{-1}K^{-1}$.

**Rješenje**

Kako je proces izmjene toplote između aluminija i vode adijabatski, to znači da nema gubljenja toplote na okolinu. Količina toplote koju odaje aluminij jednaka je

količini toplote koju prima voda. Kako se izmjena toplote dešava pri konstantnom pritisku, jednačina toplotnog bilansa između aluminija i vode se predstavlja kao:

$$m_{Al} c_{pAl} \left(T_{Al} - T\right) = m_{H_2O} c_{pH_2O} \left(T - T_{H_2O}\right)$$

Iz gornje jednačine se može izračunati temperatura nakon uspostavljanja termičke ravnoteže.

$$1{,}5 \cdot 0{,}9 \cdot \left(340 - T\right) = 5{,}5 \cdot 4{,}186 \cdot (T - 290)$$

T = 293 K

Promjena entropije procesa je jednaka sumi promjena entropije aluminija i vode.

$$\Delta S = \Delta S_{Al} + \Delta S_{H_2O}$$

$$\Delta S_{Al} = m_{Al} c_{pAl} \ln \frac{T}{T_{Al}} = 1{,}5kg \cdot 0{,}9kJkg^{-1}K^{-1} \cdot \ln \frac{293}{340} = -0{,}2 \ \ kJK^{-1}$$

$$\Delta S_{H_2O} = m_{H_2O} c_{pH_2O} \ln \frac{T}{T_{H_2O}} = 5{,}5 \cdot 4{,}186 \cdot \ln \frac{293}{290} = 0{,}237 \ \ kJK^{-1}$$

$$\Delta S = -0{,}2 + 0{,}237 = 0{,}037 \ \ kJK^{-1}$$

6. Izračunati promjenu entropije pri izobarnom zagrijavanju 1 kg vode od 27 °C do 327 °C. Toplota isparavanja vode na pritisku 1 bar i temperaturi 100 °C iznosi 40 683 kJkmol$^{-1}$. Molarni toplotni kapaciteti vode i vodene pare su dati u funkciji od temperature kao:

$$C_{pH_2O(l)} = 18{,}296 + 4{,}721 \cdot 10^{-1} T - 1{,}339 \cdot 10^{-3} T^2 + 1{,}314 \cdot 10^{-6} T^3 \ \ (kJkmol^{-1}K^{-1})$$

$$C_{pH_2O(g)} = 32{,}243 + 1{,}923 \cdot 10^{-3} T + 1{,}055 \cdot 10^{-5} T^2 - 3{,}596 \cdot 10^{-9} T^3 \ \ (kJkmol^{-1}K^{-1})$$

**Rješenje**

Proces zagrijavanja vode pri p = const se odvija u tri stepena:

$$H_2O_{(l,\ 300\ K)} \Rightarrow H_2O_{(l,\ 373\ K)} \Rightarrow H_2O_{(g,\ 373K)} \Rightarrow H_2O_{(g,\ 600\ K)}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S_1 = n \cdot \int_{300}^{373} \left( \frac{18{,}296 + 4{,}721 \cdot 10^{-1} T - 1{,}339 \cdot 10^{-3} T^2 + 1{,}314 \cdot 10^{-6} T^3}{T} \right) dT$$

$$\Delta S_1 = \frac{1}{18} \cdot \left[ 18{,}296 \ln \frac{373}{300} + 4{,}721 \cdot 10^{-1} (373 - 300) - \frac{1{,}339 \cdot 10^{-3}}{2} (373^2 - 300^2) + \frac{1{,}314 \cdot 10^{-6}}{3} (373^3 - 300^3) \right]$$

$$\Delta S_1 = 0{,}914 \text{ kJK}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{n\Delta H_{isp.}}{T_{isp.}} = \frac{0{,}0555kmol \cdot 40683kJkmol^{-1}}{373K} = 6{,}053 \ \ kJK^{-1}$$

$$\Delta S_3 = n \cdot \int_{373}^{600} \left( \frac{32{,}243 + 1{,}923 \cdot 10^{-3} T + 1{,}055 \cdot 10^{-5} T^2 - 3{,}596 \cdot 10^{-9} T^3}{T} \right) dT$$

$$\Delta S_3 = \frac{1}{18} \cdot \left[ 32{,}243 \ln \frac{600}{373} + 1{,}923 \cdot 10^{-3} (600 - 373) + \frac{1{,}055 \cdot 10^{-5}}{2} (600^2 - 373^2) - \frac{3{,}596 \cdot 10^{-9}}{3} (600^3 - 373^3) \right]$$

$$\Delta S_3 = 0{,}928 \text{ kJK}^{-1}$$

$$\Delta S = 0{,}914 + 6{,}053 + 0{,}928 = 7{,}895 \text{ kJK}^{-1}$$

7. Izračunati promjenu entropije izohornog zagrijavanja 2 mola nitrogena od 300 K do 600 K. Molarni toplotni kapacitet nitrogena za dati temperaturni interval je dat u funkciji temperature, $C_{pN_2} = 27 + 0{,}006 \cdot T \ \ (Jmol^{-1}K^{-1})$.

   Pretpostaviti da se nitrogen pokorava zakonitostima koje važe za idealan plin.

**Rješenje**

Jedan od diferencijalnih oblika drugog zakona termodinamike je:

$$dH = TdS + Vdp,$$

gdje je "Vdp" tehnički rad.

Sređivanjem gornje jednačine dobije se da je:

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dp$$

$$dS = \frac{C_p dT}{T} - \frac{nRT}{pT} dp$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{27 + 0{,}006 \cdot T}{T} \right) dT - nR \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p}$$

Za idealan plin važi da je $\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}$, pa je:

$$\Delta S = 2 \cdot \left[ 27 \cdot \ln \frac{600}{300} + 0{,}006(600 - 300) - 8{,}314 \cdot \ln \frac{600}{300} \right]$$

$$\Delta S = 29{,}5 \text{ JK}^{-1}$$

**Zadaci**

1. Izračunati promjenu entropije miješanja 1 mol oksigena i 4 mol nitrogena na 298 K i konstantnom pritisku. Pretpostaviti da se oksigen i nitrogen ponašaju kao idealni plinovi.

   (Rj: $\Delta S = 20,8\ JK^{-1}$)

2. Izračunati promjenu entropije do koje dolazi pri miješanju 10 kg vode temperature 30 °C sa 50 kg vode temperature 70 °C. Da li je proces koji je proveden adijabatski i izobarno reverzibilan ili ireverzibilan? Srednja vrijednost specifičnog toplotnog kapaciteta vode iznosi 4,186 $Jg^{-1}K^{-1}$.

   (Rj: $\Delta S = 385,3\ JK^{-1}$)

3. Srednji molarni toplotni kapacitet plinovitog nitrogena u temperaturnom intervalu od 50 °C do 300 °C pri konstantnom pritisku iznosi 24,28 $Jmol^{-1}K^{-1}$. Do koje temperature treba da se zagrije 1 mol nitrogena uz V = const pa da se pri tome entropija promijeni za 8,37 $Jmol^{-1}K^{-1}$. Početna temperatura sistema je bila 60 °C.

   (Rj: $T_2 = 564$ K)

4. Izračunati promjenu entropije pri prelazu 3 mola oksigena sa volumena 33,6 $dm^3$ pod pritiskom $2,0265\cdot10^5$ Pa na volumen 67,2 $dm^3$ i pritisak $1,01325\cdot10^5$ Pa. Pretpostaviti da se oksigen ponaša kao idealan plin. $\bar{C}_{pO_2} = 29,39\ \ Jmol^{-1}K^{-1}$

   (Rj: $\Delta S = 104,37\ JK^{-1}$)

5. Izračunati promjenu entropije pri zagrijavanju 1 kg zraka od –50 °C do 50 °C. Pri zagrijavanju dolazi do smanjenja pritiska od $1\cdot10^7$ Pa do $1\cdot10^6$ Pa. Specifični toplotni kapacitet zraka iznosi $c_p = 1,005\ Jg^{-1}K^{-1}$. Zrak se sastoji iz 21 $\%_{(mol.)}$ oksigena i 79 $\%_{(mol.)}$ nitrogena.

   (Rj: $\Delta S = 1040\ JK^{-1}$)

6. 1 mol benzena se reverzibilno prevodi u paru na temperaturi ključanja od 80,2 °C uz dovođenje toplote. Para ekspandira pri pritisku od 1,013 bar. Izračunati Q, A, $\Delta U$, $\Delta H$ i $\Delta S$ za ovaj proces. Toplota isparavanja benzena iznosi 395, 23 $Jg^{-1}$ na 80,2 °C. Pare benzena smatrati idealnim plinom.

   (Rj: $Q = 30,9\cdot10^3$ J, $A = -2,95\cdot10^3$ J, $\Delta U = 27,85\cdot10^3$ J, $\Delta H = 30,9\cdot10^3$ J, $\Delta S = 87,5\ JK^{-1}$)

7. Izračunati promjenu entropije pri zagrijavanju 1 mola NaCl od 20 °C do 850 °C. Molarni toplotni kapacitet čvrstog NaCl je dat u funkciji od temperature, $C_{p(s)} = 45,17 + 17,59\cdot10^{-3}\cdot T\ Jmol^{-1}K^{-1}$. Toplota topljenja NaCl pri temperaturi topljenja od 800 °C iznosi 31025,67 $Jmol^{-1}$. Molarni toplotni kapacitet tečnog NaCl iznosi $C_{p(l)} = 66,57\ Jmol^{-1}K^{-1}$.

   (Rj: $\Delta S = 104,23\ Jmol^{-1}K^{-1}$)

8. Izračunati promjenu entalpije i promjenu entropije 1 mola $H_2S$ kada se:
   a) zagrijava od 373 K do 473 K pri pritisku od 1,013 bar,
   b) komprimuje od 1,013 bar do 10,13 bar na temperaturi od 298 K.

Molarni toplotni kapacitet hidrogen sulfida je dat u funkciji temperature, $C_p = 36,86 + 0,0079 \cdot T$ $Jmol^{-1}K^{-1}$. Pretpostaviti da se hidrogen sulfid na datim uslovima ponaša kao idealan plin.

(Rj: a) $\Delta H = 4010$ $Jmol^{-1}$, $\Delta S = 9,55$ $Jmol^{-1}K^{-1}$
b) $\Delta H = 0$ $Jmol^{-1}$, $\Delta S = -19,15$ $Jmol^{-1}K^{-1}$)

## 2.5. Gibbsova i Helmholtzova energija

Osim entropije, kao kriterij za određivanje ravnoteže i spontanosti nekog procesa koriste se sljedeće dvije funkcije:
G – Gibbsova energija (slobodna entalpija )
F – Helmholtzova energija (slobodna energija)

Obje se funkcije u toku spontanog procesa smanjuju, a u stanju ravnoteže postižu minimum.

Gibbsova energija je definisana izrazom:

$$G = H - TS$$

Helmholtzova energija je definisana izrazom:

$$F = U - TS$$

Ako se gornji izrazi diferenciraju, dobije se da je:

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dF = -pdV - SdT$$

Za procese pri T = const vrijedi da je:

$$dG = Vdp = \frac{nRT}{p}dp \qquad \Rightarrow \quad \Delta G = nRT\ln\frac{p_2}{p_1} = \Delta H - T\Delta S$$

$$dF = -pdV = \frac{-nRT}{V}dV \quad \Rightarrow \quad \Delta F = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = \Delta U - T\Delta S$$

Promjena Gibbsove energije hemijske reakcije data je izrazom:

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^{k(pr.)} \nu_i G_i - \sum_{i=1}^{k(re.)} \nu_i G_i$$

Predznak promjene Gibbsove energije hemijske reakcije pokazuje smjer toka spontanog procesa, a apsolutna vrijednost je mjera udaljenosti od ravnotežnog stanja.

Ako je:

$\Delta_r G > 0 \Rightarrow$ reakcija je spontana s desna na lijevo
$\Delta_r G < 0 \Rightarrow$ reakcija je spontana s lijeva na desno
$\Delta_r G = 0 \Rightarrow$ reakcija je u stanju ravnoteže

### 2.5.1. Zavisnost Gibbsove i Helmholtzove energije od temperature

Zavisnost Gibbsove i Helmholtzove energije od temperature data je Gibbs-Helmholtzovom jednačinom:

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

odnosno:

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V$$

Gibbs-Helmholtzova jednačina se može pisati i u sljedećem obliku:

$$\left|\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right|_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\left|\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta F}{T}\right)\right|_V = -\frac{\Delta U}{T^2}$$

**Primjeri**

1. Izračunati promjenu entropije i promjenu Gibbsove energije na temperaturi 300 K, kada 0,5 mol komponente A i 0,3 mol komponente B miješanjem daju idealnu smjesu.

**Rješenje**

$$\Delta S_m = -R\sum_{i=1}^{2} n_i \ln x_i = -8{,}314\,Jmol^{-1}K^{-1}\left[0{,}5mol\ln\frac{0{,}5}{0{,}8} + 0{,}3mol\ln\frac{0{,}3}{0{,}8}\right] = 4{,}4\ \ JK^{-1}$$

$$\Delta G = -T\Delta S_m = -300K\cdot 4{,}4JK^{-1} = -1320\ \ J$$

2. Izračunati promjenu Gibbsove i Helmholtzove energije pri kompresiji 1 mol idealnog plina na temperaturi 773 K sa pritiska $5{,}05\cdot10^3$ Pa na pritisak $1{,}01\cdot10^4$ Pa.

**Rješenje**

$$\Delta G = nRT\ln\frac{p_2}{p_1} = 1mol\cdot 8{,}314\,Jmol^{-1}K^{-1}\cdot 773\,K\ln\frac{1{,}01\cdot10^4}{5{,}05\cdot10^3} = 4454{,}66\ \ J$$

$$\Delta F = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -nRT\ln\frac{p_1}{p_2} = nRT\ln\frac{p_2}{p_1} = \Delta G = 4454{,}66\ \ J$$

3. 1 mol žive isparava pri pritisku od 1,013 bar na temperaturi ključanja od 630 K, apsorbujući toplotu od 272,14 $Jg^{-1}$. Izračunati: Q, ΔH, ΔU, A, ΔS, ΔG, ΔF.

**Rješenje**

$Hg_{(l)} \rightarrow Hg_{(g)}$ ( p = const, t = const)

$$m_{Hg} = 1mol\cdot 200{,}59gmol^{-1} = 200{,}59\ \ g$$

$Q = 272{,}14Jg^{-1}\cdot 200{,}59g = 54\,588{,}5\ J$

$\Delta H = Q = 54\,588{,}5\ J$

$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = \Delta H - \Delta nRT$

$\Delta n = 1 - 0 = 1$

$\Delta U = 54\,588{,}5J - 1mol\cdot 8{,}314Jmol^{-1}K^{-1}\cdot 630K = 49\,350{,}7\ J$

$A = \Delta U - Q = 49\,350{,}7 - 54\,588{,}5 = -5237{,}8\ J$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{54588{,}5J}{630K} = 86{,}65\ \ JK^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = Vdp - Sdt = 0$$

$$\Delta F = -p\Delta V = A = -5237{,}8\ \ J$$

4. Promjena entalpije pri stvaranju jednog mola NO iz elemenata na 25 ºC iznosi 90 kJ, a promjena standardne Gibbsove energije na 25 ºC iznosi 87,29 kJ.

Molarni toplotni kapaciteti NO, $N_2$, i $O_2$ su jednaki međusobno i dati u funkciji temperature jednačinom: $C_p = 27{,}21 + 4{,}187\cdot10^{-3}\cdot T$ $Jmol^{-1}K^{-1}$.
Izračunati promjenu Gibbsove energije za datu reakciju na 727 ºC.

**Rješenje**

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$$

$$d\left(\frac{\Delta rG}{T}\right)_p = -\frac{\Delta rH}{T^2}dT$$

$$\Delta rH = \Delta rH_0 + \int_0^T \Delta C_p dT$$

$\Delta_rH_0$ –hipotetička vrijednost entalpije reakcije na apsolutnoj nuli.

$$\Delta C_p = 2C_{pNO} - (C_{pN_2} + C_{pO_2})$$

Kako su molarni toplotni kapaciteti učesnika u rekciji stvaranja NO isti, to je $\Delta C_p = 0$, što znači da je promjena entalpije reakcije stvaranja NO nezavisna od temperature.

$$\Delta_rH = \Delta_rH^{\ominus}_{298} = 90 \text{ kJ}$$

$$\frac{\Delta_r G}{T} = -\int\left(\frac{\Delta_r H}{T^2}\right)dT$$

$$\frac{\Delta_r G}{T} = \frac{\Delta_r H}{T} + C$$

C – integraciona konstanta koja se nalazi preko zadatih podataka na 298 K.

$$C = \frac{87{,}29}{298} - \frac{90}{298} = -9{,}1\cdot10^{-3}$$

$$\Delta_rG_{1000} = \Delta_rH + CT = 90 - 9{,}1\cdot10^{-3}\cdot1000 = 80{,}9 \text{ kJ}$$

5. Izračunati promjenu Gibbsove energije za reakciju $2C_{(s)} + 2H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{4(g)}$, na 25 ºC, iz podataka za vrijednosti standardnih entropija i toplota sagorijevanja učesnika u reakciji datih u tabeli.

| Komponenta | $\Delta S^{\ominus}$ ($Jmol^{-1}K^{-1}$) | $\Delta H^{\ominus}_{sag.}$ ($kJmol^{-1}$) |
|---|---|---|
| $C_{(s)}$ | 5,86 | -394,32 |
| $H_{2(g)}$ | 130,6 | -286,32 |
| $C_2H_{4(g)}$ | 218,5 | -1394,77 |

Odrediti spontan tok date hemijske reakcije.

**Rješenje**

$$\Delta rG^{\Theta}_{298} = \Delta rH^{\Theta}_{298} - T\Delta rS^{\Theta}_{298}$$

U tabeli su date toplote sagorijevanja, odnosno reakcione toplote sljedećih reakcija:

1. $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$…… ……..$\Delta rH^{\ominus}_{298(1)}$ = -394,32 kJmol$^{-1}$
2. $H_{2(g)} + 0{,}5O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$…….. ……..$\Delta rH^{\ominus}_{298(2)}$ = -286,32 kJmol$^{-1}$
3. $C_2H_{4(g)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$…….. .$\Delta rH^{\ominus}_{298(3)}$ = -1394,77 kJmol$^{-1}$
4. $2C_{(s)} + 2H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{4(g)}$..... …. .$\Delta rH^{\ominus}_{298(4)}$ = ?

Toplota reakcije (4) se nalazi primjenom Hessovog zakona, iz kojeg je:

$$\Delta rH^{\ominus}_{298(4)} = (\Delta rH^{\ominus}_{298(1)} + \Delta rH^{\ominus}_{298(2)}) \cdot 2 - \Delta rH^{\ominus}_{298(3)}$$

$$\Delta rH^{\ominus}_{298(4)} = (-394{,}32 - 286{,}32) \cdot 2 + 1394{,}77 = 33{,}49 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta rH^{\ominus}_{298} = \Delta rH^{\ominus}_{298(4)} = 33{,}49 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta rS^{\Theta}_{298} = \Delta S^{\Theta}_{C_2H_4} - 2 \cdot \Delta S^{\Theta}_{H_2} - 2 \cdot \Delta S^{\Theta}_{C}$$

$$\Delta rS^{\Theta}_{298} = 218{,}5 - 2 \cdot 130{,}6 - 2 \cdot 5{,}86 = -54{,}42 \ \ Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$\Delta rG^{\Theta}_{298} = 33{,}49 \cdot 10^3 \ Jmol^{-1} - 298K(-54{,}42 Jmol^{-1}K^{-1}) = 49707{,}16 \ \ Jmol^{-1}$$

Kako je $\Delta rG^{\ominus}_{298} > 0$, slijedi da reakcija spontano teče s desna na lijevo.

6. Naći zavisnost $\Delta$rG od temperature i izračunati promjenu $\Delta$rG na 350 K za reakciju $C_2H_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow CH_3COOH_{(l)} + H_{2(g)}$, ako su dati sljedeći podaci:
   $\Delta rG^{\ominus}_{298}$ = -127,369·10$^3$ Jmol$^{-1}$
   $\Delta rH^{\ominus}_{298}$ = -142,191·10$^3$ Jmol$^{-1}$

$$C_{pC_2H_2(g)} = 26{,}821 + 7{,}578 \cdot 10^{-2}T - 5{,}007 \cdot 10^{-5}T^2 + 1{,}412 \cdot 10^{-8}T^3 \ \ Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$C_{pCH_3COOH(l)} = -36{,}081 + 6{,}047 \cdot 10^{-1}T - 3{,}94 \cdot 10^{-4}T^2 - 5{,}616 \cdot 10^{-7}T^3 \ \ Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$C_{pH_2O(l)} = 18{,}296 + 4{,}721 \cdot 10^{-1}T - 1{,}339 \cdot 10^{-3}T^2 + 1{,}314 \cdot 10^{-6}T^3 \ \ Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$C_{pH_2(g)} = 27{,}143 + 9{,}273 \cdot 10^{-3}T - 1{,}38 \cdot 10^{-5}T^2 + 7{,}645 \cdot 10^{-9}T^3 \ \ Jmol^{-1}K^{-1}$$

**Rješenje**

$$d\left(\frac{\Delta rG}{T}\right) = -\frac{\Delta rH}{T^2}dT$$

$$\Delta rH^{\Theta}_{298} = \Delta rH_0 + \int_0^{298} \Delta C_p dT$$

$$\Delta rH_0 = \Delta rH^{\Theta}_{298} - \int_0^{298} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = \sum_{i=1}^{2} \left(\nu_i C_{pi}\right)_{pr.} - \sum_{i=1}^{2} \left(\nu_i C_{pi}\right)_{r.}$$

$$\Delta C_p = (C_{p(CH_3COOH)} + C_{p(H_2)}) - (2C_{p(H_2O)} + C_{p(C_2H_2)})$$

$\Delta C_p$ = - 73,351 - 0,4061T + 2,32·10$^{-3}$T$^2$ - 3,2·10$^{-6}$T$^3$ Jmol$^{-1}$K$^{-1}$

$$\Delta rH_0 = \text{-}142{,}191\cdot 10^3 - \int_0^{298} \left(-73{,}351 - 0{,}4061T + 2{,}32\cdot 10^{-3}T^2 - 3{,}2\cdot 10^{-6}T^3\right)dT$$

$$\Delta rH_0 = \text{-}142{,}191\cdot 1\,0^3 - \left[-73{,}351\cdot 298 - \frac{0{,}4061}{2}\cdot 298^2 + \frac{2{,}32\cdot 10^{-3}}{3}\cdot 298^3 - \frac{3{,}2\cdot 10^{-6}}{4}\cdot 298^4\right]$$

$$\Delta_r H_0 = -116{,}457\cdot 10^3\ Jmol^{-1}$$

$$\Delta rH = \Delta_r H_o + \int_0^{T} \left(-73{,}351 - 0{,}4061T + 2{,}32\cdot 10^{-3}T^2 - 3{,}2\cdot 10^{-6}T^3\right)dT$$

$$\Delta rH = -116{,}457\cdot 10^3 - 73{,}351T - 0{,}203T^2 + 7{,}73\cdot 10^{-4}T^3 - 8\cdot 10^{-7}T^4$$

$$d\left(\frac{\Delta rG}{T}\right) = -\left(\frac{-116{,}457\cdot 10^3 - 73{,}351T - 0{,}203T^2 + 7{,}73\cdot 10^{-4}T^3 - 8\cdot 10^{-7}T^4}{T^2}\right)dT$$

$$\frac{\Delta rG}{T} = -\int\left(\frac{-116{,}457\cdot 10^3 - 73{,}351T - 0{,}203T^2 + 7{,}73\cdot 10^{-4}T^3 - 8\cdot 10^{-7}T^4}{T^2}\right)dT$$

$$\frac{\Delta rG}{T} = -116{,}457\cdot 10^3 T^{-1} + 73{,}351\ln T + 0{,}203T - 3{,}865\cdot 10^{-4}T^2 + 2{,}66\cdot 10^{-7}T^3 + C$$

Integraciona konstanta C se nalazi preko datih podataka na 298 K.

$$\frac{\text{-}127{,}369\cdot 10^3}{298} = -116{,}457\cdot 10^3\cdot 298^{-1} + 73{,}351\cdot \ln 298 + 0{,}203\cdot 298 - 3{,}865\cdot 10^{-4}\cdot 298^2 + 2{,}66\cdot 10^{-7}\cdot 298^3 + C$$

C = - 487, 708

$$\Delta rG = -116{,}457\cdot 10^3 + 73{,}351T\ln T + 0{,}203T^2 - 3{,}865\cdot 10^{-4}T^3 + 2{,}66\cdot 10^{-7}T^4 - 487{,}708T$$

$$\Delta rG_{350K} = -116{,}457\cdot 10^3 + 73{,}351\cdot 350\cdot \ln 350 + 0{,}203\cdot 350^2 - 3{,}865\cdot 10^{-4}\cdot 350^3 + 2{,}66\cdot 10^{-7}\cdot 350^4 - 487{,}708\cdot 350$$

$\Delta_r G_{350K}$ = -124,477·10$^3$ Jmol$^{-1}$

**Zadaci**

1. Izračunati promjenu Gibbsove i Helmholtzove energije za proces u kojem 5,94 $dm^3$ idealnog plina ekspandira reverzibilno i izotermno na 30 ºC sa pritiska 725,487 kPa na pritisak 287,763 kPa.

   (Rj: $\Delta G = \Delta F = 3996{,}2$ J)

2. Izračunati promjenu Gibbsove energije na 80,1 ºC za sljedeće procese:
   1) $C_6H_{6(l,\ p=1{,}013\ bar)} \rightarrow C_6H_{6(g,\ p\ =\ 0{,}9119\ bar)}$
   2) $C_6H_{6(l,\ p=1{,}013\ bar)} \rightarrow C_6H_{6(g,\ p\ =\ 1{,}013\ bar)}$
   3) $C_6H_{6(l,\ p=1{,}013\ bar)} \rightarrow C_6H_{6(g,\ p\ =\ 1{,}114\ bar)}$

   (Rj: 1) $\Delta G = -309$ $Jmol^{-1}$, 2) $\Delta G = 0$, 3) $\Delta G = 279$ $Jmol^{-1}$)

3. Odrediti da li je moguća reakcija $A_{(l)} \rightarrow B_{(g)} + 2C_{(g)} + D_{(g)}$ na 298 K i 800 K iz podataka datih u tabeli.

| Tvar | $A_{(l)}$ | $B_{(g)}$ | $C_{(g)}$ | $D_{(g)}$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H^{\ominus}_{298}$ ($kJmol^{-1}$) | -454,51 | -146,51 | -16,91 | 20,427 |
| $\Delta S^{\ominus}_{298}$ ($Jmol^{-1}K^{-1}$) | 619,95 | 349,11 | 293,73 | 267,06 |
| $C_{p(sr.)}$ ($Jmol^{-1}K^{-1}$) | 501,69 | 120,26 | 87,80 | 63,92 |

   (Rj: a) $\Delta_r G_{298K} = 1{,}24 \cdot 10^5$ $Jmol^{-1}$, reak. nije moguća; b) $\Delta_r G_{800K} = -1{,}307 \cdot 10^5$ $Jmol^{-1}$, reak. je moguća)

4. U širem temperaturnom intervalu promjena Gibbsove energije reakcije:
   $H_{2(g)} + S_{(g)} = H_2S_{(g)}$, može se predstaviti jednačinom:
   $\Delta_r G_{(T)} = -162{,}4 \cdot 10^3 + 28 \cdot T \cdot \ln T - 8{,}642 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 104{,}6 \cdot T$, $Jmol^{-1}$
   Izračunati $\Delta_r H$ i $\Delta_r S$ na 1000 K.

   (Rj: $\Delta_r H = -181{,}7$ $kJmol^{-1}$, $\Delta_r S = -99{,}5$ $Jmol^{-1}K^{-1}$)

5. 1 mol benzena $C_6H_6$ se reverzibilno prevodi u paru na temperaturi ključanja od 80,2 ºC uz dovođenje toplote. Pare benzena ekspandiraju pri pritisku od 1,013 bar. Toplota isparavanja benzena na 80,2 ºC iznosi 394,5 $Jg^{-1}$. Izračunati: Q, $\Delta H$, $\Delta U$, A, $\Delta S$, $\Delta G$, $\Delta F$. Pare benzena smatrati idealnim plinom.

   (Rj: $Q = \Delta H = 3{,}08 \cdot 10^4$ J, $\Delta U = 27{,}85 \cdot 10^3$ J, $A = \Delta F = -2{,}95 \cdot 10^3$ J, $\Delta S = 87{,}2$ $JK^{-1}$, $\Delta G = 0$)

6. Promjena entalpije stvaranja jednog mola $HCl_{(g)}$ na 25 ºC iznosi –92,3 $kJmol^{-1}$, a promjena Gibbsove energije –95,3 $kJmol^{-1}$. Izračunati promjenu Gibbsove energije stvaranja plinovitog HCl na 500 K. Molarni toplotni kapaciteti učesnika reakcije za temperaturni interval 298 K – 2000 K su:

   $$C_{p(H_2)} = 27{,}3 + 3{,}27 \cdot 10^{-3} T + 0{,}5 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad Jmol^{-1}K^{-1}$$

   $$C_{p(Cl_2)} = 36{,}93 + 0{,}25 \cdot 10^{-3} T - 2{,}85 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad Jmol^{-1}K^{-1}$$

   $$C_{p(HCl)} = 26{,}54 + 4{,}61 \cdot 10^{-3} T + 1{,}09 \cdot 10^5 T^{-2} \quad Jmol^{-1}K^{-1}$$

   (Rj: $\Delta_r G_{(500K)} = 97{,}4$ $kJmol^{-1}$)

# 3. FAZNE RAVNOTEŽE

## 3.1. Gibbsovo pravilo faza

Za opis ravnoteže heterogenog sistema, Gibbs je odabrao sljedeća tri pojma:
broj faza (F), broj komponenata (K) i broj stepena slobode (S).

$$S = K - F + 2$$

Broj stepena slobode može da se definiše kao najmanji broj intenzivnih veličina stanja, koji mora biti poznat, da bi stanje sistema u pogledu broja faza i broja komponenata koje on sadrži bilo potpuno definisano.
Faza je fizički i hemijski homogen dio sistema, koji je od ostalog dijela sistema odvojen granicom faza.

Stanje ravnoteže između bilo koje dvije faze je određeno Clapeyronovom jednačinom:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_t}{\Delta V} = \frac{\Delta H_t}{T\Delta V}$$

$\Delta H_t$, $\Delta S_t$ – promjena entalpije i entropije faznog prelaza

Clapeyronova jednačina za sistem čvrsto – para (sublimacija):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{sub.}}{\Delta V} = \frac{\Delta H_{sub.}}{T\left(V_g - V_s\right)}$$

Ako se zanemari volumen čvrste faze ($V_s = 0$ ), a para tretira kao idealan plin, dobije se da je:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{sub.}}{RT^2}\ p \quad odnosno \quad \frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{sub.}}{RT^2}$$

Clapeyronova jednačina za sistem čvrsto – tečno (topljenje):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{top.}}{\Delta V} = \frac{\Delta H_{top.}}{T\left(V_l - V_s\right)}$$

Clapeyronova jednačina za sistem tečno – para (isparavanje):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{isp.}}{\Delta V} = \frac{\Delta H_{isp.}}{T\left(V_g - V_l\right)}$$

Ako se zanemari volumen tečne faze ($V_t = 0$ ), a para tretira kao idealan plin, dobije se da je:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{isp.}}{RT^2}\ p \quad odnosno \quad \frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{isp.}}{RT^2}$$

Ako se izvrši separacija promjenljivih u gornjoj jednačini, te se integrira po temperaturi, neodređeno, uz uslov da je $\Delta H_{isp.}$ = const, dobit će se:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{isp.}}{RT} + C$$

C – integraciona konstanta

Ako se ista jednačina integrira po temperaturi, određeno od $T_1$ do $T_2$, uz uslov da je $\Delta H_{isp.}$ = const, dobit će se:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{isp.}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Troutonovo pravilo:

$$\frac{\Delta H_{isp.}}{T_k} = 87{,}92 \quad (Jmol^{-1}K^{-1})$$

$T_k$ – kritična temperatura određene supstance
Troutonovo pravilo daje mogućnost približnog određivanja toplote isparavanja neke supstance.

**Primjeri**

1. Na standardnom pritisku, gustina tečne žive je 13,69 $gcm^{-3}$, gustina čvrste žive je 14,193 $gcm^{-3}$, a temperatura topljenja je –38,87 ºC. Promjena entalpije topljenja žive je 9,75 $kJkg^{-1}$. Izračunati temperaturu topljenja žive na $358 \cdot 10^3$ kPa.

**Rješenje**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{top.}}{T\left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s}\right)}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{9,75}{234,13 \cdot \left( \frac{1}{13690} - \frac{1}{14193} \right)} = 16086,34 \ \ kPaK^{-1}$$

$$dp = 16086,34 dT$$

$$\int_{101,325}^{358 \cdot 10^3} dp = 16086,34 \int_{234,13}^{T} dT$$

$$(358 \cdot 10^3 - 101,325) = 16086,34 \ T - 376,63 \cdot 10^4$$

$$T = 256,38 \ K$$

$$t = -16,62 \ ^oC$$

2. Napon pare vode na 95 ºC iznosi 84,5 kPa. Izračunati promjenu molarne entalpije isparavanja vode na 100 ºC.

**Rješenje**

Napon pare vode na 100 ºC iznosi 101,325 kPa. Zanemari li se volumen vode u odnosu na volumen vodene pare, dobit će se da je:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{isp.}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{101,325}{84,5} = -\frac{\Delta H_{isp.}}{8,314} \left( \frac{1}{373} - \frac{1}{368} \right)$$

$$1,51 = - \Delta H_{isp.} \ (- 3,64 \cdot 10^{-5})$$

$$\Delta H_{isp.} = 41\,453,73 \ Jmol^{-1}$$

3. Naći grafički promjenu entalpije isparavanja vode iz tabelarnih podataka napona vodene pare u funkciji temperature isparavanja. Pretpostaviti da entalpija isparavanja vode ne zavisi od temperature. Pretpostaviti da se vodena para ponaša kao idealan plin.

| p (bar) | T (K) |
|---|---|
| 0,1 | 318,84 |
| 0,2 | 333,08 |
| 0,3 | 342,12 |
| 0,4 | 348,88 |
| 0,5 | 354,35 |
| 0,6 | 358,95 |
| 0,7 | 362,97 |
| 0,8 | 366,52 |
| 0,9 | 369,72 |
| 1,0 | 372,64 |

**Rješenje**

$$d\ln p = \frac{\Delta H_{isp.}}{RT^2} dT$$

Ako se gornja jednačina integrira neodređeno dobit će se linearan oblik jednačine:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{isp.}}{RT} + C$$

u kojoj je:

$$\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

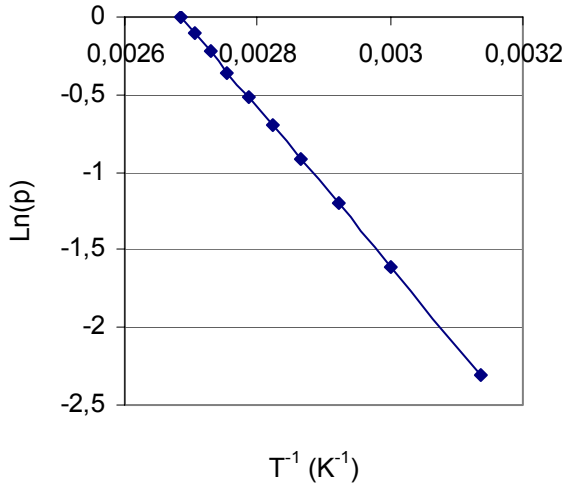
C – odsječak na osi ordinati

$$\left(-\frac{\Delta H_{isp.}}{R}\right)$$ - nagib pravca

$$\left(-\frac{\Delta H_{isp.}}{R}\right) = tg(\alpha) = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta \ln(p)}{\Delta T^{-1}}$$

| p (bar) | T(K) | $T^{-1}$ ($K^{-1}$) | ln(p) |
|---|---|---|---|
| 0,1 | 318,84 | 0,003136 | -2,30259 |
| 0,2 | 333,08 | 0,003002 | -1,60944 |
| 0,3 | 342,12 | 0,002923 | -1,20397 |
| 0,4 | 348,88 | 0,002866 | -0,91629 |
| 0,5 | 354,35 | 0,002822 | -0,69315 |
| 0,6 | 358,95 | 0,002786 | -0,51083 |
| 0,7 | 362,97 | 0,002755 | -0,35667 |
| 0,8 | 366,52 | 0,002728 | -0,22314 |
| 0,9 | 369,72 | 0,002705 | -0,10536 |
| 1 | 372,64 | 0,002684 | 0 |

Crta se grafik ln(p) = f (1/T)




$$tg(\alpha) = \frac{\Delta \ln(p)}{\Delta\left(T^{-1}\right)} = \frac{-2{,}30259 - 0}{0{,}003136 - 0{,}002684} = -5094{,}22$$

$$tg(\alpha) = -\frac{\Delta H_{isp.}}{R}$$

$\Delta H_{isp.} = -R \cdot tg(\alpha) = -8{,}314(-5094{,}22)$

$\Delta H_{isp.} = 42\ 353\ Jmol^{-1}$

4. U temperaturnom intervalu od 1073 K do 1603 K, zavisnost pritiska para tečnog berilij-fluorida o temperaturi određena je jednačinom:

$$\log(p) = -\frac{12250}{T} - 5{,}03 \log(T) + 26{,}70$$

Izračunati:

a) funkciju koja u istom intervalu daje zavisnost toplote isparavanja od temperature,
b) toplotu isparavanja pri 1500 K,
c) promjenu molarnog toplotnog kapaciteta isparavanja berilij-fluorida.

**Rješenje**

a)

$$\log(p) = -\frac{12250}{T} - 5{,}03\log(T) + 26{,}70 \qquad /\cdot 2{,}3025$$

$$\ln(p) = -\frac{28206{,}66}{T} - 11{,}582\ln(T) + 61{,}479$$

Ako se gornja jednačina derivira po T dobit će se:

$$\frac{d\ln(p)}{dT} = \frac{28206{,}66}{T^2} - \frac{11{,}582}{T}$$

Kako je Clapeyronova jednačina za sistem tekuće – parovito, uz zanemarivanje volumena tečne faze ($V_t = 0$ )

$$\frac{d\ln(p)}{dT} = \frac{\Delta H_{isp.}}{RT^2},$$

to znači da vrijedi jednakost:

$$\frac{\Delta H_{isp.}}{RT^2} = \frac{28206{,}66}{T^2} - \frac{11{,}582}{T} \qquad /\cdot 8{,}314T^2$$

$$\Delta H_{isp.} = 234510 - 96{,}29T$$

b)

$$\Delta H_{isp.(1500K)} = 234510 - 96{,}29\cdot 1500 = 90\ 075\ \text{Jmol}^{-1}$$

c) Toplota isparavanja u funkciji od temperature se računa po izrazu:

$$\Delta H_{isp.(T)} = \Delta H^{\Theta}_{isp.} + \int_0^T \Delta C_p dT$$

U slučaju da je $C_p$ = const, ima se da je:

$$\Delta H_{isp.(T)} = \Delta H^{\Theta}_{isp.} + \Delta C_p T = 234510 - 96{,}29T$$

$$\Delta C_p = -96{,}29\ \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

5. Entalpija isparavanja amonijaka za temperaturni interval od 200 K do 300 K data je u funkciji temperature kao:

   $\Delta H_{isp.(T)} = 27273 + 30{,}524T - 0{,}1728T^2$ $\text{Jmol}^{-1}$.

   Ako amonijak isparava na 200 K pri pritisku od 0,08666 bar, izračunati na koji pritisak je potrebno komprimirati amonijak da bi isparavao na temperaturi od 290 K?

**Rješenje**

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{27273 + 30{,}524T - 0{,}1728T^2}{RT^2}$$

$$d\ln p = \frac{27273 + 30{,}524T - 0{,}1728T^2}{RT^2}\,dT$$

Ako se gornja jednačina integrira neodređeno, dobit će se:

$$\ln p = \frac{-3280{,}37}{T} + 3{,}671\ln T - 0{,}02078T + C$$

Integraciona konstanta C se nalazi iz podataka na 200 K

$$\ln 0{,}08666 = \frac{-3280{,}37}{200} + 3{,}671\cdot\ln 200 - 0{,}02078\cdot 200 + C$$

C = -1, 339

$$\ln p = \frac{-3280{,}37}{290} + 3{,}671\cdot\ln 290 - 0{,}02078\cdot 290 - 1{,}339$$

lnp = 2,061

p = 7,854 bar

6. Normalna temperatura topljenja sirćetne kiseline iznosi 16,61 °C, promjena molarne entropije topljenja je 11,72 kJmol$^{-1}$, a promjena molarnog volumena pri topljenju iznosi 9,614 cm$^3$mol$^{-1}$.
Odrediti pritisak na kojem se sirćetna kiselina topi pri temperaturi od 16,85 °C.

**Rješenje**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{top.}}{T\Delta V} = \frac{11{,}72\cdot 10^3\ Jmol^{-1}}{289{,}61K\cdot 9{,}614\cdot 10^{-6}\ m^3 mol^{-1}} = 42{,}093\cdot 10^5\ \ PaK^{-1}$$

$$dp = 42{,}093\cdot 10^5\,dT$$

$$\int_{1.013\cdot 10^5}^{p} dp = 42{,}093\cdot 10^5 \int_{289{,}61}^{289{,}85} dT$$

p – 1,013·10$^5$ = 42,093·10$^5$(289,85 – 289,61)

p = 11,115·10$^5$ Pa

**Zadaci**

1. Izračunati temperaturu na kojoj se topi led pod pritiskom od $3{,}04 \cdot 10^5$ Pa. Toplota topljenja leda na normalnom talištu iznosi 6008 $Jmol^{-1}$. Molarni volumeni leda i vode iznose 19,652 $cm^3mol^{-1}$ i 18,018 $cm^3mol^{-1}$.

   (Rj: T = 273 K)

2. Ako je napon pare amonijaka 10,624 bar na 300 K, a 38,7 bar na 350 K, izračunati napon pare amonijaka na 320 K.

   (Rj: p = 18,7 bar)

3. Grafički naći promjenu entalpije isparavanja freona 11 ($CFCl_3$) iz tabelarnih podataka o naponu pare freona 11 u funkciji od temperature isparavanja. Pretpostaviti da entalpija isparavanja freona 11 ne zavisi od temperature. Pretpostaviti da se para freona 11 ponaša kao idealan plin.

| p (bar) | T(K) |
|---|---|
| 0,4030 | 273 |
| 0,6083 | 283 |
| 0,8891 | 293 |
| 1,2630 | 303 |
| 1,7480 | 313 |
| 2,3660 | 323 |
| 3,1380 | 333 |
| 4,0880 | 343 |
| 5,2400 | 353 |
| 6,6190 | 363 |

   (Rj: $\Delta H_{isp.}$ = 25 591 $Jmol^{-1}$)

4. Naponi para tečnog i čvrstog arsena dati su izrazima:

$$\log p_{(l)} = -\frac{2462{,}125}{T} + 8{,}815; \qquad \log p_{(s)} = -\frac{6949{,}125}{T} + 12{,}925$$

   Izračunati temperaturu pri kojoj obje forme arsena imaju isti napon pare, kao i veličinu tog napona.

   (Rj: T = 1091,7 K; p = $3{,}64 \cdot 10^6$ Pa)

5. Pod pritiskom od 1,013 bar eter ($C_4H_{10}O$) ključa na 35 ºC. Molarna toplota isparavanja etera iznosi 27 788,4 $Jmol^{-1}$. Izračunati:
   a) koliki će volumen zauzeti $1 \cdot 10^{-3}$ $m^3$ zraka poslije propuštanja zraka kroz eter na 30 ºC ako držimo konstantan ukupan pritisak od 0,95996 bar?
   b) koliko kg etera će ispariti za vrijeme ovog procesa?

   Pretpostaviti da se para etera ponaša kao idealan plin.

   (Rj: a) V = $7{,}32 \cdot 10^{-3}$ $m^3$; b) m = $17{,}8 \cdot 10^{-3}$ kg)

6. Molarni toplotni kapaciteti tečnog i parovitog benzena zavise o temperaturi kao:

$$C_{pC_6H_6(l)} = 59{,}5 + 255{,}02 \cdot 10^{-3} T \qquad Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$C_{pC_6H_6(g)} = -33{,}90 + 471{,}87 \cdot 10^{-3} T - 298{,}34 \cdot 10^{-6} T^2 \qquad Jmol^{-1}K^{-1}$$

Pri standardnom pritisku benzen ključa na temperaturi 80,1 ºC, pri čemu je za prevođenje jednog mola benzena iz tečnog u parovito agregatno stanje potrebno dovesti toplotu od 33,89 kJ. Izvesti funkciju koja daje odnos prirodnog logaritma ravnotežnog napona pare benzena i apsolutne temperature. Pretpostaviti da se para benzena ponaša kao idealan plin.

(Rj: $\ln p_{(bar)} = -6583{,}8T^{-1} - 11{,}23\ln T + 13{,}04 \cdot 10^{-3}T - 5{,}98 \cdot 10^{-6}T^2 + 80{,}68$)

## 4. KOLIGATIVNA SVOJSTVA RAZBLAŽENIH OTOPINA

Postoji nekoliko uzajamno povezanih svojstava otopina koja zavise od koncentracije, odnosno aktivnosti otopljene supstance u otopini a to su:

- sniženje pritiska (napona) pare iznad otopine,
- povišenje temperature ključanja otopine,
- sniženje temperature mržnjenja otopine,
- osmotski pritisak.

Sniženje napona pare iznad otopine (Raoultov zakon)

$$p = p^* x_A = p^* (1 - x_B)$$

p - napon pare iznad otopine
$p^*$ - napon pare iznad čistog otapala
$x_A$ – molski udio otapala
$x_B$ – molski udio otopljene supstance

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{p^* - p}{p^*} = \frac{\Delta p}{p^*}$$

Za jako razblažene otopine ($n_A >> n_B$) , vrijednost $n_B$ u nazivniku se može zanemariti, te dobiti da je:

$$\frac{\Delta p}{p^*} = \frac{m_B M_A}{m_A M_B}$$

Povišenje temperature ključanja otopine ($\Delta T_b$)

$$\Delta T_b = K_b C_m$$

$K_b$ – molalno povišenje temperature ključanja /Ebulioskopska konstanta/, Kkgmol$^{-1}$
$C_m$ – molalna koncentracija (molalitet) otopljene tvari, molkg$^{-1}$.

$$\Delta T_b = T_b - T_b^*$$

$T_b$ – temperatura ključanja otopine, K
$T_b^*$ - temperatura ključanja čistog otapala, K

Ebulioskopska konstanta, $K_b$, definiše se kao:

$$K_b = \frac{R\left(T_b^*\right)^2 M_A}{\Delta H_{isp.}}$$

$\Delta H_{isp.}$ – promjena entalpije isparavanja po molu otapala, Jmol$^{-1}$

Kako je:

$$C_m = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{m_A M_B}$$

slijedi da je:

$$\Delta T_b = K_b \frac{m_B}{m_A M_B} = \frac{\Delta p}{p^*} \frac{K_b}{M_A}$$

Sniženje temperature mržnjenja otopine ($\Delta T_f$)

$$\Delta T_f = K_f \, C_m$$

$K_f$ – molalno sniženje temperature mržnjenja / Krioskopska konstanta/, Kkgmol$^{-1}$

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f$$

$T_f$ - temperatura mržnjenja otopine, K
$T_f^*$ - temperatura mržnjenja čistog otapala, K

Krioskopska konstanta, $K_f$, definiše se kao:

$$K_f = \frac{R\left(T_f^*\right)^2 M_A}{\Delta H_{top.}}$$

$\Delta H_{top.}$ – promjena entalpije topljenja po molu otapala, Jmol$^{-1}$

$$\Delta T_f = K_f \frac{m_B}{m_A M_B} = \frac{\Delta p}{p^*} \frac{K_f}{M_A}$$

Osmotski pritisak

Pojava prolaženja otapala kroz polupropusnu membranu iz otopine niže u otopinu više koncentracije naziva se osmoza. Sila koja tjera molekule otapala kroz polupropusnu membranu je osmotski pritisak.

$$\Pi = \frac{n_B RT}{V} = C_M RT$$

$\Pi$ - osmotski pritisak, Pa
$C_M$ – koncentracija, molm$^{-3}$
V – volumen otopine, m$^3$
$n_B$ – broj mola otopljene supstance, mol

U slučaju disocijacije ili asocijacije otopljene supstance, gornje jednačine postaju:

$$\frac{\Delta p'}{p^*} = ix_B$$

$$\Delta T_b' = i \cdot K_b \cdot C_m$$

$$\Delta T_f' = i \cdot K_f \cdot C_m$$

$$\Pi' = i \cdot C_M \cdot R \cdot T$$

Van't Hofov korekcioni član / i / je upoznat u poglavlju "Idealni plinovi".

**Primjeri**

1. Otopini koja sadrži 9 g glukoze ($C_6H_{12}O_6$) u 200 g vode i nalazi se na pritisku od 1,01325 bar, izračunati:
   a) temperaturu ključanja,
   b) napon vodene pare na 100 ºC.

   $K_{b(H_2O)} = 0{,}513 \ \ Kkgmol^{-1}$

**Rješenje**

a) $\Delta T_b = K_b C_m$

$$C_m = \frac{\frac{9g}{180gmol^{-1}}}{200 \cdot 10^{-3} kg} = 0{,}25 \ \ molkg^{-1}$$

$\Delta T_b = 0{,}513 \ Kkgmol^{-1} \cdot 0{,}25 \ molkg^{-1} = 0{,}13 \ K$

$T_b = T_b^* + \Delta T_b = 373 + 0{,}13 = 373{,}13 \ K$

$t_b = 100{,}13 \ ºC$

b) $p = p^* x_A$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{200g}{18gmol^{-1}}}{\frac{200g}{18gmol^{-1}} + \frac{9g}{180gmol^{-1}}} = 0{,}996$$

Napon pare čiste vode na 100 ºC iznosi 101325 Pa.

$$p = 101325 \cdot 0,996 = 100\ 919,7 \text{ Pa}$$

2. Koju masu saharoze ($C_{12}H_{22}O_{11}$) treba otopiti u 100 g vode da bi se na standardnom pritisku:
   a) povisila temperatura ključanja za 1 ºC,
   b) snizila temperatura mržnjenja za 1 ºC?

$$K_{b(H_2O)} = 0,513\ \ Kkgmol^{-1}; K_{f(H_2O)} = 1,86\ \ Kkgmol^{-1}$$

**Rješenje**

a) $\Delta T_b = K_b C_m$

$$C_m = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{1K}{0,513Kkgmol^{-1}} = 1,95\ \ molkg^{-1}$$

$$C_m = \frac{n_B}{m_A} \quad \Rightarrow \quad n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 1,95 molkg^{-1} \cdot 100 \cdot 10^{-3} kg = 0,195\ \ mol$$

$$m_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 0,195mol \cdot 342gmol^{-1} = 66,7\ \ g$$

b)
$$C_m = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{1}{1,86} = 0,538\ \ molkg^{-1}$$

$$n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 0,538 \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 0,0538\ \ mol$$

$$m_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 0,0538 \cdot 342 = 18,4\ \ g$$

3. Poznato je da je 0,95 $\%_{(mas.)}$ otopina NaCl izotonična (ima isti osmotski pritisak) sa ljudskom krvlju, te se zbog toga koristi kao fiziološka otopina. Izračunati:
   a) koliki je osmotski pritisak krvi,
   b) maseni udio KCl u otopini koja bi se također mogla koristiti kao fiziološka otopina.

   Smatrati da je prividni stepen disocijacije NaCl, odnosno KCl 90 %.

**Rješenje**

a) Disocijacija NaCl se odvija prema jednačini:

$$NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

Van't Hofov broj se računa prema izrazu:

$$i = 1 + \alpha( z - 1) = 1+ 0,9(2 - 1) = 1,9$$

Osmotski pritisak otopine elektrolita se računa prema izrazu:

$$\Pi' = iC_MRT$$

Kako je 0,95 %-tna otopina NaCl jako razblažena, pretpostavit će se da je njena gustina jednaka gustini vode ( 1,0 $gcm^{-3}$).

$$C_M = \frac{n_{NaCl}}{V} = \frac{\frac{0,95g}{58,45gmol^{-1}}}{100 \cdot 10^{-3} dm^3} = 0,162 \ moldm^{-3}$$

Krv i fiziološka otopina se nalaze na temperaturi ljudskog tijela koja iznosi oko 37 °C.

$$\Pi' = 1,9 \cdot 0,162 \cdot 10^3 molm^{-3} \cdot 8,314 Jmol^{-1}K^{-1} \cdot 310K = 793\ 305\ Pa$$

b) $$KCl \xrightarrow{H_2O} K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$iC_{M(NaCl)}\ RT = iC_{M(KCl)}\ RT$$

$$C_{M(NaCl)} = C_{M(KCl)}$$

$$n_{(KCl)} = n_{(NaCl)}$$

$$m_{(KCl)} = \frac{0,95g}{58,45gmol^{-1}} \cdot 74,55gmol^{-1} = 1,21\ g$$

$$\%(KCl) = 1,21\ \%_{(mas.)}$$

4. Naponi para hloroforma ($CHCl_3$) i ugljen-tetrahlorida ($CCl_4$) kod 25 °C iznose 0,265 bar i 0,152 bar. Pod pretpostavkom da se miješanjem 1 mol $CHCl_3$ i 1 mol $CCl_4$ dobija idealna smjesa, izračunati:
   a) ukupan pritisak para,
   b) maseni procenat $CHCl_3$ u pari koja je u ravnoteži sa tečnom smjesom.

**Rješenje**

a) Prema Daltonovom zakonu ukupan pritisak idealne smjese je:

$$p = p_A + p_B$$

Prema Raoultovom zakonu parcijalni pritisci komponenti se računaju kao:

$$p_A = x_A \cdot p_A^* ; \qquad p_B = x_B \cdot p_B^*$$

$x_A$ – molski udio lakše hlapljive komponente u tečnoj fazi, $CHCl_3$
$x_B$ – molski udio teže hlapljive komponente u tečnoj fazi, $CCl_4$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{1}{1+1} = 0{,}5$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{1}{1+1} = 0{,}5$$

$$p = 0{,}5 \cdot 0{,}265 + 0{,}5 \cdot 0{,}152 = 0{,}2085 \text{ bar}$$

b) Parcijalni pritisak $CHCl_3$ preko Daltonovog zakona se računa kao:

$$p_A = y_A\, p$$

$y_A$ – molski udio $CHCl_3$ u plinovitoj fazi.

(Postoji razlika između molskih udjela komponente u tečnoj i plinovitoj fazi. Molski udio i-te komponente u tečnoj fazi se u literaturi označava sa $x_i$, dok se molski udio iste komponente u plinovitoj fazi označava sa $y_i$. U poglavlju "Idealni plinovi", u okviru Daltonovog zakona, radi pojednostavljenja, za molski udio i-te komponente u plinovitoj fazi korištena je oznaka $x_i$.)

Kako je prema Raoultovom zakonu

$$p_A = x_A\, p_A^*$$

to je

$$y_A\, p = x_A\, p_A^*$$

$x_A$ – molski udio $CHCl_3$ u tečnoj fazi.

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p} = \frac{0{,}5 \cdot 0{,}265}{0{,}2085} = 0{,}635$$

Između molskog i masenog udjela postoji odnos:

$$g_i = \frac{y_i M_i}{\sum_{i=1}^{n} y_i M_i}$$

$g_i$ – maseni udio i-te komponente

$$g_A = \frac{0{,}635 \cdot 119{,}35}{0{,}635 \cdot 119{,}35 + (1 - 0{,}635) \cdot 153{,}8} = 0{,}574$$

$$_{(mas.)}\%(CHCl_3) = 0{,}574 \cdot 100 = 57{,}4$$

5. Napon pare otopine koja sadrži 6,69 g $Ca(NO_3)_2$ u 100 g $H_2O$ iznosi $0{,}99583 \cdot 10^5$ Pa kod 100 ºC. Koliki je stepen disocijacije ove soli?

**Rješenje**

Kalcij-nitrat disocira prema jednačini:

$$Ca(NO_3)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2NO_3^-$$

Broj mola $Ca(NO_3)_2$ na početku: $n_\circ = \frac{6{,}69\,g}{164{,}1\,g\,mol^{-1}} = 0{,}0407\ \ mol$

Broj mola učesnika reakcije disocijacije u stanju ravnoteže možemo prikazati u sljedećem obliku:

| | $Ca(NO_3)_2$ | ↔ | $Ca^{2+}$ | + | $2NO_3^-$ |
|---|---|---|---|---|---|
| molovi na početku | 0,0407 | | - | | - |
| disociralo mola | $0{,}0407\alpha$ | | - | | - |
| nastalo mola | - | | $0{,}0407\alpha$ | | $0{,}0407 \cdot 2\alpha$ |
| molovi u ravnoteži | $(0{,}0407 - 0{,}0407\alpha)$ | | $0{,}0407\alpha$ | | $0{,}0407 \cdot 2\alpha$ |

Ukupan broj mola u stanju ravnoteže:

$$n_{uk} = (0{,}0407 - 0{,}0407\alpha) + 0{,}0407\alpha + 0{,}0407 \cdot 2\alpha$$

$$n_{uk} = n_B = 0{,}0407 + 0{,}0407 \cdot 2\alpha$$

Za razblažene otopine ($n_B \rightarrow 0$), vrijedi da je:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A} = \frac{p^* - p}{p^*} = \frac{1{,}01325 \cdot 10^5 - 0{,}99583 \cdot 10^5}{1{,}01325 \cdot 10^5} = 0{,}0172$$

$$n_B = 0{,}0172 n_A = 0{,}0172 \frac{100}{18} = 0{,}0955\ \ mol$$

$$0{,}0955 = 0{,}0407 + 0{,}0407 \cdot 2\alpha$$

$$\alpha = 0{,}673$$

$\alpha$ = 67,3 %

6. Čista voda ključa na 100 ºC, dok 15 %-tna otopina kuhinjske soli u vodi ključa na 101,55 ºC. Izračunati toplotu isparavanja vode.

**Rješenje**

$$K_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta H_{isp.}}$$

$$\Delta H_{isp.} = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{K_b}$$

$$K_b = \frac{\Delta T_b}{C_m} = \frac{(101{,}55 - 100)K}{\frac{15g}{\frac{58{,}45 gmol^{-1}}{85 \cdot 10^{-3} kg}}} = 0{,}513 \ \ Kkgmol^{-1}$$

$$\Delta H_{isp.} = \frac{8{,}314 Jmol^{-1}K^{-1}(373)^2 K^2 \cdot 18 kgkmol^{-1}}{0{,}513 Kkgmol^{-1}} = 40{,}586 \cdot 10^6 \ Jkmol^{-1}$$

$$\Delta H_{isp.} = 40{,}586 \cdot 10^3 \ Jmol^{-1}$$

**Zadaci**

1. Koje volumene vode i etanola treba uzeti za pravljenje 5 kg otopine koja mrzne na –10 ºC na standardnom pritisku? $K_f(H_2O)$ = 1,86 Kkgmol$^{-1}$; $\rho(C_2H_5OH)$ = 0,789 gcm$^{-3}$.

(Rj: $V_{(C_2H_5OH)} = 1{,}26 \ dm^3; V_{(H_2O)} = 4 \ dm^3$)

2. Odrediti povišenje temperature ključanja otopine koja sadrži 0,137 mol $KNO_3$ u 1,54 kg $H_2O$. Prividni stepen disocijacije $KNO_3$ u ovoj otopini iznosi 85 %, a $K_b(H_2O)$ = 0,513 Kkgmol$^{-1}$.

(Rj: $\Delta T_b$ = 0,0844 K)

3. U jednom eksperimentu 1,32 g kalcij-hlorida je otopljeno u 51 cm$^3$ vode. Utvrđeno je da sniženje temperature mržnjenja otopine iznosi 1,08 K. Koliki je prividni stepen disocijacije $CaCl_2$ u ovoj otopini? $K_f(H_2O)$ = 1,86 Kkgmol$^{-1}$.

(Rj: $\alpha$ = 76 %)

4. Otopina nekog neelektrolita u etanolu ima koncentraciju 63 molm$^{-3}$. Kolika treba da bude koncentracija otopine aluminij-sulfata u vodi da bi etanolska i vodena otopina bile izotonične. Obje otopine se nalaze na istoj temperaturi. Prividni stepen disocijacije aluminij-sulfata u ovoj otopini iznosi 40 %.

(Rj: $C_M$ = 24 molm$^{-3}$)

5. Pritisci para čistog ugljen-tetrahlorida i silicij-tetrahlorida na 50 °C iznose $0{,}4226 \cdot 10^5$ Pa i $0{,}7999 \cdot 10^5$ Pa. Izračunati molski udio silicij-tetrahlorida u smjesi koja ključa na 50 °C i pritisku $0{,}5333 \cdot 10^5$ Pa. Pretpostaviti idealno ponašanje smjese.

   (Rj: $x_A = 0{,}293$)

6. Temperatura topljenja željeza iznosi 1812 K, a promjena molarne entalpije topljenja za željezo je 15,3 $kJmol^{-1}$. Odrediti molalno sniženje temperature mržnjenja željeza.

   (Rj: $K_f(Fe) = 99{,}64\ Kkgmol^{-1}$)

7. Promjena entalpije isparavanja žive na normalnoj temperaturi ključanja (357 °C) je 272,1 $Jg^{-1}$. Odrediti:
   a) pritisak žive iznad otopine koja sadrži 10 $\%_{(mas.)}$ Sn u živi, na 357 °C,
   b) temperaturu ključanja ove otopine.

   (Rj: a) 85,27 kPa; b) 368,4 °C)

8. Pritisak pare iznad razblažene vodene otopine maltoze na 25 °C je 3129 Pa. Napon pare vode na 25 °C je 3167 Pa. Odrediti osmotski pritisak date otopine na 25 °C i 35 °C.

   (Rj: $\Pi_{298K} = 1673$ kPa; $\Pi_{308K} = 1729$ kPa)

## 5. HEMIJSKA RAVNOTEŽA

Za hemijsku reakciju koja se odigrava na konstantnoj temperaturi, napisanu u opštem obliku,

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

stanje ravnoteže je termodinamički definisano sa:

$$K^{\Theta} = \frac{a_{A_3}^{\nu_3} a_{A_4}^{\nu_4}}{a_{A_1}^{\nu_1} a_{A_2}^{\nu_2}}$$

$K^{\Theta}$ – standardna konstanta ravnoteže,
$\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ – stehiometrijski koeficijenti,
$a_{A_1}, a_{A_2}, a_{A_3}, a_{A_4}$ – aktiviteti odgovarajućih tvari u stanju ravnoteže.
Za razblažene otopine vrijedi da je aktivitet tvari jednak koncentraciji.

Standardna konstanta ravnoteže za reakcije idealnih plinova

$$K^{\Theta} = \frac{\left(\frac{p_{A_3}}{p^{\Theta}}\right)^{\nu_3} \left(\frac{p_{A_4}}{p^{\Theta}}\right)^{\nu_4}}{\left(\frac{p_{A_1}}{p^{\Theta}}\right)^{\nu_1} \left(\frac{p_{A_2}}{p^{\Theta}}\right)^{\nu_2}}$$

Konstanta hemijske ravnoteže karakteristika je date hemijske reakcije i zavisi isključivo od temperature.

Promjena Gibbsove energije hemijske reakcije data je izrazom:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{\Theta} + RT \ln \frac{a_{A_3}^{\nu_3} a_{A_4}^{\nu_4}}{a_{A_1}^{\nu_1} a_{A_2}^{\nu_2}}$$

U slučaju da se reakcija odigrava pri p = const i T = const, u stanju ravnoteže vrijedi da je:

$$(\Delta_r G)_{p,T} = 0$$

$$\Delta_r G^{\Theta} = -RT \ln \frac{a_{A_3}^{\nu_3} a_{A_4}^{\nu_4}}{a_{A_1}^{\nu_1} a_{A_2}^{\nu_2}} = -RT \ln K^{\Theta}$$

$\Delta_r G^{\Theta}$ - promjena standardne Gibbsove energije hemijske reakcije, $Jmol^{-1}$

Konstanta ravnoteže izražena preko ravnotežnih koncentracija učesnika u reakciji:

$$K_C = \frac{C_{A_3}^{\nu_3} C_{A_4}^{\nu_4}}{C_{A_1}^{\nu_1} C_{A_2}^{\nu_2}}$$

Konstanta ravnoteže izražena preko ravnotežnih parcijalnih pritisaka učesnika u reakciji:

$$K_p = \frac{p_{A_3}^{\nu_3} p_{A_4}^{\nu_4}}{p_{A_1}^{\nu_1} p_{A_2}^{\nu_2}}$$

Konstanta ravnoteže izražena preko ravnotežnog broja mola učesnika u reakciji:

$$K_n = \frac{n_{A_3}^{\nu_3} n_{A_4}^{\nu_4}}{n_{A_1}^{\nu_1} n_{A_2}^{\nu_2}}$$

Konstanta ravnoteže izražena preko ravnotežnih molskih udjela učesnika u reakciji:

$$K_x = \frac{x_{A_3}^{\nu_3} x_{A_4}^{\nu_4}}{x_{A_1}^{\nu_1} x_{A_2}^{\nu_2}}$$

Međusobna povezanost konstanti ravnoteže:

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta\nu} = K_n \left( \frac{p}{n_{uk}} \right)^{\Delta\nu} = K_x p^{\Delta\nu}$$

p – ukupan pritisak u stanju ravnoteže

$n_{uk}$ – ukupan broj mola u stanju ravnoteže

$\Delta\nu$ - razlika stehiometrijskih koeficijenata produkata i reaktanata u plinovitom stanju

U slučaju da je $\Delta\nu = 0 \Rightarrow K_p = K_C = K_n = K_x = K^{\Theta}$

Navedene konstante ravnoteže možemo računati i na sljedeći način:

$$K_p = K^{\Theta}\left(p^{\Theta}\right)^{\Delta\nu}$$

$$K_C = K^{\Theta}\left(\frac{p^{\Theta}}{RT}\right)^{\Delta\nu}$$

$$K_x = K^{\Theta}\left(\frac{p^{\Theta}}{p}\right)^{\Delta\nu}$$

$p^{\Theta}$ = 101 325 Pa

### 5.1. Zavisnost konstante ravnoteže od temperature

Kada je konstanta ravnoteže određena na jednoj temperaturi, a želi se odrediti njena vrijednost na drugoj temperaturi, koriste se van't Hoffova reakciona izobara i izohora, koje su prikazane sljedećim izrazima:

$$\left(\frac{d\ln K_p}{dT}\right)_p = \frac{\Delta_r H}{RT^2} \quad ; \quad \left(\frac{d\ln K_C}{dT}\right)_V = \frac{\Delta_r U}{RT^2}$$

Način integriranja ove jednačine određen je funkcijom $\Delta_r H = f(T)$.

Slučaj kada je $\Delta_r H = const$

Neodređenim integriranjem po T dobit će se da je:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H}{RT} + C$$

C – integraciona konstanta

Određenim integriranjem u granicama od $T_1$ do $T_2$ dobit će se da je:

$$\ln\frac{K_{p(T_2)}}{K_{p(T_1)}} = -\frac{\Delta_r H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Kada je $\Delta_r H = f(T)$, ali je $\Delta C_p = const$

Neodređenim integriranjem po T dobit će se da je:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H_o}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T + C$$

$\Delta_r H_0$ - hipotetička vrijednost entalpije na temperaturi T = 0 K

Kada je $\Delta_r H = f(T)$, $\Delta C_p = f(T)$

Na primjer:

$$\Delta C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^{-2}$$

$$d \ln K_p = \left( \frac{\Delta_r H_0 + aT + \frac{b}{2}T^2 + \frac{c}{3}T^3 - dT^{-1}}{RT^2} \right) dT$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H_0}{RT} + \frac{a}{R} \ln T + \frac{b}{2R} T + \frac{c}{6R} T^2 + \frac{d}{2R} T^{-2} + C$$

**Primjeri**

1. Stepen disocijacije reakcije $N_2O_{4(g)} = 2NO_{2(g)}$, na temperaturi 300 K i pritisku 101 325 Pa iznosi 20 %. Izračunati konstantu ravnoteže $K_p$ date reakcije na zadatim uslovima.

**Rješenje**

Pretpostavit će se da se na početku reakcije u reakcionom sudu nalazio 1 mol $N_2O_4$. Sastav reakcione smjese u molovima se može prikazati pomoću sljedeće tabele:

| | $N_2O_4$ | $2NO_2$ |
|---|---|---|
| na početku reakcije | 1 mol | - |
| nastalo | - | $2\alpha$ mol |
| nestalo | $\alpha$ mol | - |
| u ravnoteži | $(1-\alpha)$ mol | $2\alpha$ mol |

$\alpha$ - stepen disocijacije ( $0 \leq \alpha \leq 1$)

Ukupan broj mola učesnika reakcije u ravnoteži:

$$n_{uk} = (1 - \alpha) + 2\alpha = 1 + \alpha \quad (mol)$$

Parcijalni pritisci učesnika reakcije u ravnoteži se računaju preko Daltonovog zakona:

$$p_i = \frac{n_i}{n_{uk}} p$$

$p_i$ – parcijalni pritisak komponente
p – ukupan pritisak

$$p_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} p = \frac{2 \cdot 0,2}{1+0,2} \cdot 101325 = 33775 \ \ Pa$$

$$p_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} p = \frac{1-0,2}{1+0,2} \cdot 101325 = 67550 \ \ Pa$$

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{33775^2}{67550} = 16887,5 \ \ Pa$$

2. U posudi volumena 5,3 $dm^3$ zagrijava se 12,7 g joda. Na temperaturi 1000 K stepen disocijacije joda iznosi 3,34 %. Jod disocira prema jednačini:

$$I_2 = 2I$$

Izračunati:
a) pritisak jodnih para u stanju ravnoteže,
b) konstante ravnoteže $K_p$ i $K_C$.

**Rješenje**

a) Broj mola joda na početku, prije disocijacije, iznosi:

$$n_{\circ I_2} = \frac{12,7g}{253,8gmol^{-1}} = 0,05 \ \ mol$$

Sastav reakcione smjese u molovima se može prikazati pomoću sljedeće tabele:

| | $I_2$ | 2I |
|---|---|---|
| na početku reakcije | 0,05 mol | - |
| nastalo | - | $0,05 \cdot 2\alpha$ mol |
| nestalo | $0,05\alpha$ mol | - |
| u ravnoteži | $0,05(1-\alpha)$ mol | $0,05 \cdot 2\alpha$ mol |

Ukupan broj mola učesnika reakcije disocijacije u ravnoteži:

$$n_{uk} = 0,05(1 - \alpha) + 0,05 \cdot 2\alpha = 0,05(1 + \alpha) = 0,05(1+ 0,0334) = 0,05167 \text{ mol}$$

Pritisak jodnih para u stanju ravnoteže se može izračunati preko datih termodinamičkih podataka.

$$p = \frac{n_{uk} RT}{V} = \frac{0{,}05167 mol \cdot 8{,}314 J mol^{-1} K^{-1} \cdot 1000 K}{5{,}3 \cdot 10^{-3} m^3} = 81054 \ \ Pa$$

b)
$$K_p = \frac{p_I^2}{p_{I_2}}$$

$$p_{I_2} = \frac{n_{I_2}}{n_{uk}} p = \frac{0{,}04833}{0{,}05167} \cdot 81054 = 75815 \ \ Pa$$

$$p_I = \frac{n_I}{n_{uk}} p = \frac{0{,}00334}{0{,}05167} \cdot 81054 = 5239{,}5 \ \ Pa$$

$$K_p = \frac{5239{,}5^2}{75815} = 362{,}1 \ \ Pa$$

$$K_C = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta \nu}} = \frac{362{,}1}{8{,}314 \cdot 1000} = 0{,}0435 \ \ molm^{-3}$$

3. Tečna smjesa koja se sastoji od 1000 mol A i 91 mol B zauzima u ravnoteži na 298 K i 101,3 kPa volumen od 63 $dm^3$. Utvrđeno je da sistem u ravnoteži sadrži još 90,72 % od početne količine komponente B. Izračunati $K_n$, $K_c$, i $K_a$ na 298 K za reakciju:

$$2\ A_{(l)} + B_{(l)} = C_{(l)} + D_{(l)}$$

Reakcionu smjesu smatrati idealnom.

**Rješenje**

Moli B u ravnoteži:

$$n_B = 91 \cdot 0{,}9072 = 82{,}55 \ \ mol$$

Izreagovani moli B:

$$n_{B(izr.)} = 91 - 82{,}55 = 8{,}45 \ \ mol$$

Sastav reakcione smjese u molovima se može prikazati pomoću sljedeće tabele:

| | A | B | C | D |
|---|---|---|---|---|
| na početku, mol | 1000 | 91 | - | - |
| nestalo, mol | 2·8,45 | 8,45 | - | - |
| nastalo, mol | - | - | 8,45 | 8,45 |
| u ravnoteži, mol | 1000 - 2·8,45 | 82,55 | 8,45 | 8,45 |

$$K_n = \frac{n_C n_D}{n_A^2 n_B}$$

$$K_n = \frac{8,45 \cdot 8,45}{983,1^2 \cdot 82,55} = 8,94 \cdot 10^{-7}\, mol^{-1}$$

$$K_C (RT)^{\Delta\nu} = K_n \left( \frac{p}{n_{uk}} \right)^{\Delta\nu}$$

$\Delta\nu = -1$

$$\frac{K_C}{RT} = \frac{K_n n_{uk}}{p}$$

$$K_C = \frac{K_n n_{uk} RT}{p} = K_n V$$

$$K_C = 8,94 \cdot 10^{-7} \cdot 63 = 5,63 \cdot 10^{-5}\, dm^3 mol^{-1}$$

$$K_C = K_n V = K^{\Theta} \left( \frac{p^{\Theta}}{RT} \right)^{-1} = \frac{K^{\Theta} RT}{p^{\Theta}}$$

$$K^{\Theta} = K_n n_{uk} = 8,94 \cdot 10^{-7} \cdot 1082,55 = 9,67 \cdot 10^{-4}$$

4. Konstanta ravnoteže reakcije:

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\, NO_{(g)}$$

na 2400 °C iznosi $K_p = 3,5 \cdot 10^{-3}$. Odrediti u volumnim procentima produkte reakcije, ako su oksigen i nitrogen uzeti u:

a) ekvimolarnom odnosu
b) uzeti iz zraka

**Rješenje**

a) Pretpostavit će se da se na početku reakcije u reakcionom sudu nalazio po 1 mol $N_2$ i $O_2$.
Sastav reakcione smjese u molovima se može prikazati pomoću sljedeće tabele:

| | $N_2$ | $O_2$ | NO |
|---|---|---|---|
| na početku reakcije | 1 mol | 1mol | - |
| nastalo | - | - | $2\alpha$ mol |
| nestalo | $\alpha$ mol | $\alpha$ mol | - |
| u ravnoteži | (1-$\alpha$ ) mol | (1-$\alpha$) mol | $2\alpha$ mol |

Ukupan broj mola učesnika reakcije u ravnoteži:

$$n_{uk} = (1 - \alpha) + (1 - \alpha) + 2\alpha = 2 \text{ mol}$$

$$p_{N_2} = \frac{1-\alpha}{2} p$$

$$p_{O_2} = \frac{1-\alpha}{2} p$$

$$p_{NO} = \frac{2\alpha}{2} p$$

$$K_p = \frac{p_{NO}^2}{p_{N_2} p_{O_2}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{2} p\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{2} p\right)\left(\frac{1-\alpha}{2} p\right)}$$

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{\alpha^2 - 2\alpha + 1} = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$$

Stepen disocijacije $\alpha$ se nalazi rješavanjem kvadratne jednačine

$$3{,}9965\alpha^2 + 0{,}007\alpha - 3{,}5 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$\alpha_{1,2} = \frac{-0{,}007 \pm \sqrt{0{,}007^2 - 4 \cdot 3{,}9965 \cdot (-3{,}5 \cdot 10^{-3})}}{2 \cdot 3{,}9965}$$

$$\alpha_{1,2} = \frac{-0{,}007 \pm 0{,}2366}{7{,}993}$$

Negativno rješenje nema smisla

$\alpha = 0{,}0287$

Ravnotežni brojevi mola učesnika reakcije:

$n(N_2) = 1 - \alpha = 0{,}9713$ mol

$n(O_2) = 1 - \alpha = 0{,}9713$ mol

$n(NO) = 2\alpha = 0{,}0574$ mol

$$vol.\%N_2 = \frac{0{,}9713}{2} \cdot 100 = 48{,}56$$

$$vol.\%O_2 = \%N_2 = 48{,}56$$

$$vol.\%NO = \frac{0{,}0574}{2} \cdot 100 = 2{,}87$$

b) Sastav reakcione smjese u molovima se može prikazati pomoću sljedeće tabele:

| | $N_2$ | $O_2$ | NO |
|---|---|---|---|
| na početku reakcije | 0,79 mol | 0,21mol | - |
| nastalo | - | - | $0{,}21 \cdot 2\alpha$ mol |
| nestalo | $0{,}21\alpha$ mol | $0{,}21\alpha$ mol | - |
| u ravnoteži | $(0{,}79 - 0{,}21\alpha)$ mol | $0{,}21(1 - \alpha)$ mol | $0{,}21 \cdot 2\alpha$ mol |

Ukupan broj mola učesnika reakcije u ravnoteži:

$n_{uk} = (0{,}79 - 0{,}21\alpha) + 0{,}21(1 - \alpha) + 0{,}21 \cdot 2\alpha = 1$ mol

$$K_p = \frac{p_{NO}^2}{p_{N_2} p_{O_2}} = \frac{\left(\frac{0{,}42\alpha}{1} p\right)^2}{\left(\frac{0{,}79 - 0{,}21\alpha}{1} p\right)\left(\frac{0{,}21(1-\alpha)}{1} p\right)}$$

$$3{,}5 \cdot 10^{-3} = \frac{0{,}1764\alpha^2}{0{,}0441\alpha^2 - 0{,}21\alpha + 0{,}1659}$$

$\alpha = 0{,}0553$

Ravnotežni brojevi mola učesnika reakcije:

$n(N_2) = 0,79 – 0,21\alpha = 0,7784$ mol

$n(O_2) = 0,21(1 - \alpha) = 0,1984$ mol

$n(NO) = 0,21 \cdot 2\alpha = 0,0232$ mol

$$vol.\%N_2 = \frac{0,7784}{1} \cdot 100 = 77,84$$

$$vol.\%O_2 = \frac{0,1984}{1} \cdot 100 = 19,84$$

$$vol.\%NO = \frac{0,0232}{1} \cdot 100 = 2,32$$

5. Riješiti prethodni zadatak pod b) služeći se sa izreagovanim brojem mola (x). Na kraju izračunati stepen disocijacije.

**Rješenje**

Sastav reakcione smjese u molovima se može prikazati pomoću sljedeće tabele:

| | $N_2$ | $O_2$ | NO |
|---|---|---|---|
| na početku reakcije | 0,79 mol | 0,21mol | - |
| nastalo | - | - | 2x mol |
| nestalo | x mol | x mol | - |
| u ravnoteži | 0,79 - x mol | 0,21 - x mol | 2x mol |

x – izreagovani broj mola (broj mola prešao u produkte)

Ukupan broj mola učesnika reakcije u ravnoteži:

$n_{uk} = 0,79 – x + 0,21 - x + 2x = 1$ mol

$$p_{N_2} = \frac{0,79 - x}{1} p$$

$$p_{O_2} = \frac{0,21 - x}{1} p$$

$$p_{N_2} = \frac{2x}{1} p$$

$$K_p = \frac{p_{NO}^2}{p_{N_2}\, p_{O_2}} = \frac{\left(\frac{2x}{1}\, p\right)^2}{\left(\frac{0,79-x}{1}\, p\right)\left(\frac{0,21-x)}{1}\, p\right)}$$

$$K_p = \frac{4x^2}{x^2 - x + 0,1659}$$

$$3,5 \cdot 10^{-3} = \frac{4x^2}{x^2 - x + 0,1659}$$

$3,9965x^2 + 3,5 \cdot 10^{-3}x - 5,8 \cdot 10^{-4} = 0$

$$x_{1,2} = \frac{-3,5 \cdot 10^{-3} \pm \sqrt{(3,5 \cdot 10^{-3})^2 - 4 \cdot 3,9965 \cdot (-5,8 \cdot 10^{-4})}}{2 \cdot 3,9965}$$

$x_1 = 0,0116$

$x_2 < 0$ (nema smisla)

x = 0,0116 mol

Ravnotežni brojevi mola učesnika reakcije:

$n(N_2) = 0,79 - x = 0,7784$ mol

$n(O_2) = 0,21 - x = 0,1984$ mol

$n(NO) = 2x = 0,0232$ mol

$$vol.\%N_2 = \frac{0,7784}{1} \cdot 100 = 77,84$$

$$vol.\%O_2 = \frac{0,1984}{1} \cdot 100 = 19,84$$

$$vol.\%NO = \frac{0,0232}{1} \cdot 100 = 2,32$$

$$\alpha = \frac{x}{n_\circ(O_2)} = \frac{0,0116}{0,21} = 0,05523$$

$$\alpha = 5{,}523\ \%$$

x – izreagovani broj mola mjerodavnog reaktanta
$n_0(O_2)$ – broj mola mjerodavnog reaktanta na početku reakcije

6. Izračunati standardnu konstantu ravnoteže reakcije

$$2H_2S_{(g)} + SO_{2(g)} = 2H_2O_{(l)} + 3S_{(s)}$$

koristeći podatke date u tabeli.

| Supstanca | $H_2S_{(g)}$ | $SO_{2(g)}$ | $H_2O_{(l)}$ | $S_{(s)}$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H^\ominus_{298K}$ ($kJmol^{-1}$) | -22,2 | -296,6 | -285,9 | 0 |
| $S^\ominus_{298K}$ ($Jmol^{-1}K^{-1}$) | 205,6 | 247,9 | 70,1 | 31,9 |

**Rješenje**

$$\Delta_r G^\ominus_{298K} = \Delta_r H^\ominus_{298K} - T\Delta_r S^\ominus_{298K} = -RT\ln K^\ominus$$

$$\Delta_r H^\ominus_{298K} = 2\Delta_f H^\ominus_{298K}(H_2O) - 2\Delta_f H^\ominus_{298K}(H_2S) - \Delta_f H^\ominus_{298K}(SO_2)$$

$$\Delta_r H^\ominus_{298K} = 2(-285{,}9) - 2(-22{,}2) – (-296{,}6) = -230{,}8\ kJmol^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus_{298K} = 2S^\ominus_{298K}(H_2O) + 3S^\ominus_{298K}(S) - 2S^\ominus_{298K}(H_2S) - S^\ominus_{298K}(SO_2)$$

$$\Delta_r S^\ominus_{298K} = 2\cdot 70{,}1 + 3\cdot 31{,}9 - 2\cdot 205{,}6 – 247{,}9 = -423{,}2\ Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$\Delta_r G^\ominus_{298K} = -230{,}8\cdot 10^3 Jmol^{-1} – 298K(-423{,}2 Jmol^{-1}K^{-1}) = -104686{,}4\ Jmol^{-1}$$

$$-104686{,}4 = -8{,}314\cdot 298 \ln K^\ominus$$

$$\ln K^\ominus = 42{,}25$$

$$K^\ominus = 2{,}21\cdot 10^{18}$$

7. Za reakciju, $2NO_{(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{2(g)}$, vrijednosti konstante ravnoteže u funkciji temperature su date u tabeli.

| T (K) | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_p$ (bar) | 141,82 | 5,206 | 0,4427 | 0,0633 | 0,0133 |

Izračunati grafičkim putem standardnu entalpiju date reakcije.

**Rješenje**

Funkcija

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\Theta}{RT} + C$$

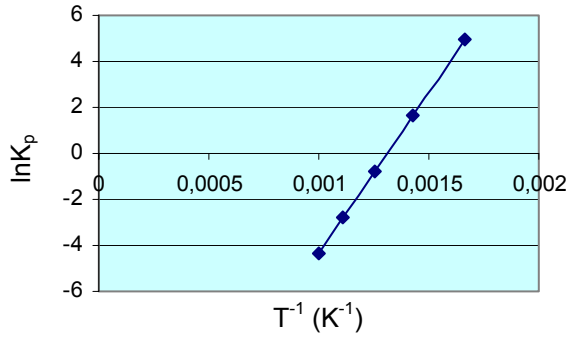
je linearna, gdje je

$$\ln K_p = f(T^{-1})$$

$$-\frac{\Delta_r H^\Theta}{R} = tg(\alpha) = \frac{\Delta \ln K_p}{\Delta T^{-1}}$$

Crta se grafik $\ln K_p = f(T^{-1})$.

| $K_p$ (bar) | T (K) | $T^{-1}$ ($K^{-1}$) | $\ln K_p$ |
|---|---|---|---|
| 141,82 | 600 | 0,001667 | 4,954559 |
| 5,206 | 700 | 0,001429 | 1,649812 |
| 0,4427 | 800 | 0,00125 | -0,81486 |
| 0,0633 | 900 | 0,001111 | -2,75987 |
| 0,0133 | 1000 | 0,001 | -4,31999 |




Dobivši pravac potvrđeno je da je funkcija $\ln K_p = f(T^{-1})$ linearna.

$$-\frac{\Delta_r H^\Theta}{R} = \frac{4{,}954559 - (-4{,}31999)}{0{,}001667 - 0{,}001} = 13904{,}87$$

$\Delta_r H^\Theta = -13904{,}87 \cdot 8{,}314 = -115605\ \text{Jmol}^{-1}$

8. Zavisnost standardne konstante ravnoteže od temperature za hemijsku reakciju, $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} = 2\ HCl_{(g)}$, može da se izrazi jednačinom:

$$\ln K^{\Theta}_{(T)} = \frac{22{,}07 \cdot 10^3}{T} - 0{,}44 \ln T + 4{,}97 .$$

Izračunati standardnu promjenu entalpije date reakcije na 1000 K.

**Rješenje**

$$\ln K^{\Theta}_{(T)} = \int \left( \frac{\Delta_r H^{\Theta}}{RT^2} \right) dT = \frac{22{,}07 \cdot 10^3}{T} - 0{,}44 \ln T + 4{,}97$$

$$\frac{\Delta_r H^{\Theta}}{RT^2} = \frac{d \ln K^{\Theta}_{(T)}}{dT}$$

$$\frac{\Delta_r H^{\Theta}}{RT^2} = -\frac{22{,}07 \cdot 10^3}{T^2} - \frac{0{,}44}{T}$$

$$\Delta_r H^{\Theta} = (-22{,}07 \cdot 10^3 - 0{,}44T)R$$

$$\Delta_r H^{\Theta}_{1000K} = (-22{,}07 \cdot 10^3 - 0{,}44 \cdot 1000)8{,}314 = 187148 \ \ Jmol^{-1}$$

9. Naći opću jednačinu za računanje konstante ravnoteže u funkciji od temperature za reakciju:

$CO_{2(g)} + H_{2(g)} = CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$, $\Delta_r H^{\Theta}_{298K} = 42\ 258\ Jmol^{-1}$

Molarni toplotni kapaciteti učesnika u reakciji su dati u funkciji temperature sljedećim jednačinama:

$C_p(CO) = 27{,}2 + 4{,}18 \cdot 10^{-3}T$ $Jmol^{-1}K^{-1}$

$C_p(H_2O) = 36{,}86 - 7{,}95 \cdot 10^{-3}T + 9{,}29 \cdot 10^{-6}T^2$ $Jmol^{-1}K^{-1}$

$C_p(CO_2) = 29{,}29 + 29{,}7 \cdot 10^{-3}T - 7{,}78 \cdot 10^{-6}T^2$ $Jmol^{-1}K^{-1}$

$C_p(H_2) = 27{,}2 + 3{,}81 \cdot 10^{-3}T$ $Jmol^{-1}K^{-1}$

Eksperimentalno je nađeno da je $K_p = 0{,}534$ na 959 K.

**Rješenje**

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H}{RT^2}$$

$$\Delta_r H^{\Theta}_{298} = \Delta_r H_{0K} + \int_0^{298} \Delta C_p dT$$

$$\Delta_r H_{0K} = \Delta_r H^{\Theta}_{298} - \int_0^{298} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = 7{,}57 - 37{,}24 \cdot 10^{-3} T + 17{,}07 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\Delta_r H_{0K} = 42258 - \int_0^{298} \left(7{,}57 - 37{,}24 \cdot 10^{-3} T + 17{,}07 \cdot 10^{-6} T^2\right) dT$$

$$\Delta_r H_{0K} = 42258 - 7{,}57 \cdot 298 + \frac{37{,}24 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot 298^2 - \frac{17{,}07 \cdot 10^{-6}}{3} \cdot 298^3$$

$$\Delta_r H_{0K} = 41505 \quad Jmol^{-1}$$

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{0K} + \int_0^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta_r H_T = 41505 + \int_0^T \left(7{,}57 - 37{,}24 \cdot 10^{-3} T + 17{,}07 \cdot 10^{-6} T^2\right) dT$$

$$\Delta_r H_T = 41505 + 7{,}57T - 18{,}62 \cdot 10^{-3} T^2 + 5{,}69 \cdot 10^{-6} T^3$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{41505 + 7{,}57T - 18{,}62 \cdot 10^{-3} T^2 + 5{,}69 \cdot 10^{-6} T^3}{RT^2}$$

$$\ln K_p = \int \left( \frac{41505 + 7{,}57T - 18{,}62 \cdot 10^{-3} T^2 + 5{,}69 \cdot 10^{-6} T^3}{RT^2} \right) dT$$

$$\ln K_p = -\frac{4992{,}18}{T} + 0{,}91 \ln T - 2{,}24 \cdot 10^{-3} T + 3{,}42 \cdot 10^{-7} T^2 + C$$

Integraciona konstanta C se nalazi uvrštavanjem poznate vrijednosti za $K_p$ na 959 K u gornju jednačinu.

$$\ln 0{,}534 = -\frac{4992{,}18}{959} + 0{,}91 \ln 959 - 2{,}24 \cdot 10^{-3} \cdot 959 + 3{,}42 \cdot 10^{-7} \cdot 959^2 + C$$

C = 0,164

$$\ln K_p = -\frac{4992{,}18}{T} + 0{,}91 \ln T - 2{,}24 \cdot 10^{-3} T + 3{,}42 \cdot 10^{-7} T^2 + 0{,}164$$

**Zadaci**

1. Pri miješanju 1 mol A i 1 mol B dolazi do reakcije $A_{(l)} + B_{(l)} = C_{(l)} + D_{(l)}$. Kada se uspostavi ravnoteža, u reakcionom sudu se nalazi po 1/3 mola komponenti A i B i po 2/3 mola komponenti C i D. Koliko će se produkta C nalaziti u smjesi pri uspostavljanju ravnoteže ako reakcija polazi od:
   a) 1 mol A i 2 mol B,
   b) 1 mol A, 1 mol B, 1 mol C i 1 mol D?

   (Rj: a) 0,845 mol, b) 0,33 mol )

2. Izvesti opći izraz za stepen disocijacije u funkciji od konstante ravnoteže $K_p$ pri disocijaciji $PCl_5$.

   $$PCl_{5(g)} = PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

   (Rj: $\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{p + K_p}}$ )

3. $SO_2$, $O_2$ i $N_2$ se nalaze u smjesi u molskom odnosu 2,61 : 1 : 3,76. Smjesa je prevođena preko katalizatora na temperaturi od 1000 K i pritisku od 1,013 bar. Dobijena smjesa je u stanju ravnoteže sadržavala 33,9 mol $SO_2$, 17,5 mol $SO_3$ i 10,9 mol $O_2$. Izračunati $K_C$ za reakciju, $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2SO_{3(g)}$.

   (Rj: $K_C = 0{,}2735\ m^3mol^{-1}$)

4. Disocijacijom $CaCO_3$ na 500 ºC dobije se pritisak disocijacije od 14,663 Pa. Kolika je vrijednost temperature kod koje će $CaCO_3$ potpuno disocirati u atmosferi koja sadrži 0,03 $\%_{(mol.)}$ $CO_2$ kod ukupnog pritiska od $1{,}01175 \cdot 10^5$ Pa? Za disocijaciju kalcij-karbonata u ovom temperaturnom intervalu potrebno je dovesti toplotu od 173 $kJmol^{-1}$.

   (Rj: t = 518 ºC)

5. 2 g fosgena zagrijavanjem na 500 ºC i pritisak od 1,01325 bar zauzme volumen od 1,985 $dm^3$. Izračunati stepen disocijacije fosgena ($COCl_2$) pri datim uslovima i konstante ravnoteže $K_p$, $K_C$ i $K_n$.

   (Rj: $\alpha = 0{,}55$; $K_p = 43{,}975$ kPa; $K_C = 6{,}84 \cdot 10^{-3}\ moldm^{-3}$; $K_n = 0{,}0138$ mol)

6. Kod sinteze amonijaka, za pritisak od 1,01325 bar i temperaturu 300 ºC, iz stehiometrijskog odnosa hidrogena i nitrogena u stanju ravnoteže nastaje plinska smjesa, koja sadrži 93, 1 $\%_{(mol.)}$ amonijaka. Koliko se amonijaka dobije iz iste smjese, ako se pritisak kod 300 ºC smanji na 50 663 Pa. Pretpostaviti da se amonijak ponaša kao idealan plin. Sinteza amonijaka teče prema jednačini:

   $$\frac{3}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}N_{2(g)} = NH_{3(g)}$$

   (Rj: $n_{NH_3} = 90{,}40\ \ mol$ )

7. Za reakciju, $2HI_{(g)} = H_{2(g)} + I_{2(g)}$, vrijednosti konstante ravnoteže u funkciji od temperature su date u tabeli.

| T (K) | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_p$ (bar) | 141,82 | 5,206 | 0,4427 | 0,0633 | 0,0133 |

Izračunati grafičkim putem standardnu entalpiju date reakcije.

(Rj: $\Delta_r H^\ominus = 15{,}8\ kJmol^{-1}$)

8. Za reakciju $C_2H_5Cl_{(g)} = C_2H_{4(g)} + HCl_{(g)}$, $\Delta_r H^\ominus_{298K} = 71{,}7\ kJmol^{-1}$,

izračunati:

a) stepen disocijacije etil-hlorida na 500 K i 1,01325 bar,
b) ukupan pritisak pri kojem je na temperaturi od 500 K stepen disocijacije etil-hlorida 10 %.

Za temperaturu 500 K imamo sljedeće podatke:

| $\frac{-(\Delta_r G_T^\ominus - \Delta_r H^\ominus_{298\,K})}{T\ (Jmol^{-1}K^{-1})}$ | $C_2H_5Cl_{(g)}$ | $C_2H_{4(g)}$ | $HCl_{(g)}$ |
|---|---|---|---|
| | 284,0 | 225,1 | 190,1 |

(Rj: a) $\alpha = 0{,}433$; b) p = 23,1 bar )

9. Izračunati stepen disocijacije joda na 600 K i pritisku $1{,}01325 \cdot 10^5$ Pa, na osnovu sljedećih podataka.

| Tvar | $\Delta_r H^\ominus_{298K}$, $kJmol^{-1}$ | $\Delta_r S^\ominus_{298K}$, $Jmol^{-1}K^{-1}$ | $C_p$, $Jmol^{-1}K^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| $I_2$ | 62,42 | 260,83 | $30{,}98 + 4{,}19 \cdot 10^{-3}T$ |
| I | 107,14 | 180,86 | 20,93 |

(Rj: $\alpha = 0{,}59 \cdot 10^{-4}$ )

# 6. HEMIJSKA KINETIKA

## 6.1. Brzina hemijske reakcije

Brzina napredne hemijske reakcije (reakcije s lijeva na desno), u zatvorenom sistemu konstantne zapremine, izražava se kao promjena koncentracije jedne od reagirajućih supstanci u jedinici vremena.
Za elementarnu reakciju:

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \rightarrow \text{produkti}$$

$$\mathrm{v} = -\frac{dC}{dt} = kC_A^a C_B^b$$

$$n = a + b$$

v – brzina hemijske reakcije u datom smjeru, moldm$^{-3}$s$^{-1}$
k – konstanta brzine hemijske reakcije
$n$ – red reakcije
Red reakcije se definiše kao suma eksponenata nad koncentracijama reagujućih tvari u izrazu za brzinu reakcije.

## 6.2. Kinetika reakcija nultog reda

Neka je data reakcija nultog reda:

$$\mathrm{A} \rightarrow \text{produkti}$$

Za brzinu hemijske reakcije se može napisati:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_0 C_A^n$$

Kada je n = 0, slijedi:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_0$$

Integriranjem gornje jednačine u granicama od $C_{A0}$ do $C_A$ i od t = 0 do t = t dobija se:

$$k_0 = \frac{1}{t}(C_{A_0} - C_A) = \frac{1}{t}x$$

$k_0$ – konstanta brzine hemijske reakcije nultog reda, moldm$^{-3}$s$^{-1}$
$C_{A0}$ – početna koncentracija reaktanta, moldm$^{-3}$
$C_A$ – koncentracija reaktanta u vremenu t
x – broj mola reaktanta po jedinici volumena koji su hemijski izreagovali u vremenu t, moldm$^{-3}$

$$x = C_{A_0} - C_A$$

Poluvrijeme hemijske reakcije nultog reda je:

$$t_{1/2} = \frac{C_{A_0}}{2k_0}$$

Poluvrijeme hemijske reakcije je vrijeme za koje koncentracija reaktanta spadne na 50 % svoje početne vrijednosti.

### 6.3. Kinetika reakcija prvog reda

Neka je data reakcija prvog reda:

$$1A \rightarrow \text{produkti}$$

Za brzinu hemijske reakcije se može napisati:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^n$$

Kada je n = 1, uz razdvajanje promjenljivih, slijedi:

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k_1 dt$$

Integriranjem gornje jednačine u granicama $C_{A0}$ do $C_A$ i t = 0 do t = t slijedi:

$$\ln\frac{C_{A_0}}{C_A} = k_1 t$$

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{C_{A_0}}{C_A} = \frac{1}{t}\ln\frac{C_{A_0}}{C_{A_0} - x}$$

$k_1$ – konstanta brzine hemijske reakcije prvog reda, ($s^{-1}$)

Poluvrijeme hemijske reakcije prvog reda je:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

U slučaju da se koncentracija reaktanta izražava preko neke veličine proporcionalne koncentraciji (provodljivost, ekstinkcija, ugao zaokretanja otopine i sl.), konstanta brzine hemijske reakcije prvog reda poprima oblik:

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

$\alpha_0$ - mjerena veličina na početku reakcije
$\alpha_\infty$ - mjerena veličina na kraju reakcije
$\alpha_t$ - mjerena veličina u vremenu t.

## 6.4. Kinetika reakcija drugog reda

### 6.4.1. Simetrične reakcije drugog reda

Simetrične reakcije drugog reda su one reakcije čije su početne koncentracije reaktanata međusobno jednake.

Za simetričnu reakciju drugog reda:

$$2A \rightarrow \text{produkti}$$

Brzinu hemijske reakcije možemo napisati kao:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$$

Razdvajanjem promjenljivih u gornjoj jednačini, slijedi:

$$-\frac{dC_A}{C_A^2} = k_2 dt$$

Integriranjem gornje jednačine u granicama $C_{A0}$ do $C_A$ i t = 0 do t = t slijedi:

$$\frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0} C_A} = k_2 t$$

$$k_2 = \frac{1}{t}\frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0} C_A} = \frac{1}{t}\frac{x}{C_{A_0}(C_{A_0} - x)}$$

$k_2$ – konstanta brzine hemijske reakcije drugog reda, $dm^3 mol^{-1} s^{-1}$

Poluvrijeme simetrične hemijske reakcije drugog reda:

$$t_{1/2} = \frac{1}{C_{A_0} k_2}$$

### 6.4.2. Nesimetrične reakcije drugog reda

Nesimetrične reakcije drugog reda su one reakcije čije su početne koncentracije reaktanata međusobno različite.

$$A + B \rightarrow \text{produkti}$$

Brzinu hemijske reakcije možemo napisati kao:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{d(C_{A_0} - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2 C_A C_B$$

Razdvajanjem promjenljivih u gornjoj jednačini slijedi:

$$\frac{dx}{(C_{A_0} - x)(C_{B_0} - x)} = k_2 dT$$

Integriranjem gornje jednačine u granicama x = 0 do x = x i t = 0 do t = t slijedi:

$$k_2 = \frac{1}{t(C_{A_0} - C_{B_0})} \ln \frac{C_{B_0}(C_{A_0} - x)}{C_{A_0}(C_{B_0} - x)}$$

## 6.5. Kinetika reakcija višeg reda

Opći oblik izraza za brzinu reakcija n- tog reda:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n$$

Integralni oblik gornje jednačine, uz uslov da je t = 0 i C = $C_0$, je:

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}}\right) = kt$$

## 6.6. Određivanje reda hemijske reakcije

Diferencijalna metoda određivanja reda reakcije

Ako se opća jednačina brzine hemijske reakcije:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n$$

logaritmira, dobije se:

$$\ln\left(-\frac{dC}{dt}\right) = \ln k + n\ln C$$

$$\ln\left(-\frac{dC}{dt}\right) = f(\ln C) \quad je \quad linearna \quad funkcija \quad u \quad kojoj \quad je:$$

n – nagib pravca,
lnk – odsječak na ordinati.

Integralna metoda određivanja reda reakcije

U ovoj metodi se pretpostavlja red reakcije. Ukoliko se imaju podaci o vremenskoj promjeni koncentracije reaktanta, može se pretpostaviti red reakcije. Ako se na primjer pretpostavi da je reakcija prvog reda (n = 1), tada primjenjujući kinetiku reakcija prvog reda:

$$\ln\frac{C_{A_0}}{C_A} = k_1 t$$

po kojoj je:

$$\ln\frac{C_{A_0}}{C_A} = f(t) \quad \rightarrow linearna \quad funkcija$$

crta se grafik gornje funkcije za date podatke. Ukoliko se dobije linearna funkcija pretpostavka da je n = 1 je u redu, a ako se dobije neka kriva (nelinearna), to znači da red reakcije nije onaj koji se pretpostavio, pa se pretpostavka mijenja sve dok se ne dobije pravac.

Metoda poluvremena hemijske reakcije

$$n = 1 + \frac{\log(t_{1/2})_1 - \log(t_{1/2})_2}{\log(C_{A_0})_2 - \log(C_{A_0})_1}$$

Ovaj izraz ne važi za reakcije prvog reda. Njime se određuje poluvrijeme iste reakcije, ali uz različite početne koncentracije. Početnim koncentracijama $C_{A01}$ i $C_{A02}$ odgovaraju poluvremena reakcije $(t_{1/2})_1$ i $(t_{1/2})_2$.

### 6.7. Zavisnost brzine hemijske reakcije od temperature

Za opisivanje zavisnosti konstante brzine hemijske reakcije od temperature koristi se Arrhenius-ova jednačina:

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Ea – energija aktivacije, $Jmol^{-1}$
A – faktor frekvencije (faktor uspješnosti sudara molekula)

Ukoliko se energija aktivacije hemijske reakcije želi dobiti grafički koristi se jednačina:

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

Računski energija aktivacije se dobija iz jednačine:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

**Primjeri**

1. Tečni reaktant se razlaže reakcijom I reda u šaržnom reaktoru. Ako se 50 % početne količine reaktanta utroši za 5 minuta, kolika će biti koncentracija reaktanta nakon 10 minuta? Početna koncentracija reaktanta iznosi 1 kmolm$^{-3}$.

**Rješenje**

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{C_{A_0}}{C_A} = \frac{1}{5\,\text{min}}\ln\frac{1}{0{,}5} = 0{,}1386 \;\; \text{min}^{-1}$$

$$0{,}1386 = \frac{1}{10}\ln\frac{1}{C_A}$$

$-\ln C_A = 1{,}386$

$C_A = 0{,}25$ kmolm$^{-3}$

2. Naći grafičkom metodom konstantu brzine za reakciju I reda:

$$A \rightarrow B + C\uparrow,$$

na 50 ºC, ako je početna koncentracija reaktanta A 10 gdm$^{-3}$ i ako je:

| t, min | 6 | 9 | 12 | 14 | 18 | 22 | 24 | 26 | 30 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| V (C), cm$^3$ | 19,3 | 26 | 32,6 | 36 | 41,3 | 45 | 46,5 | 48,4 | 50,4 | 58,3 |

Izračunati početnu brzinu date reakcije.

**Rješenje**

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{C_{A_0}}{C_{A_0} - x} = \frac{1}{t}\ln\frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$$

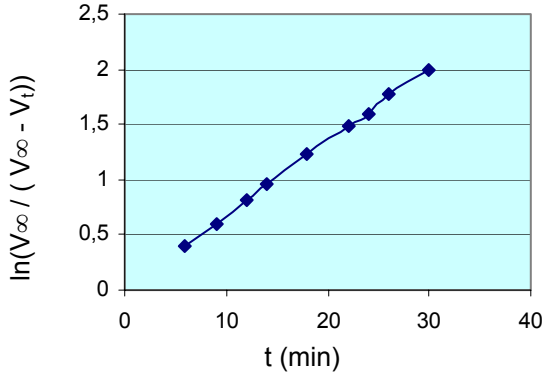
$$\ln\frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} = k_1 t$$

$V_\infty$ - volumen produkta C nakon beskonačnog vremena trajanja reakcije
$V_t$ - volumen produkta C nakon vremena t

Crta se grafik funkcije $\ln\frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} = f(t)$

$$k_1 = tg\alpha$$

| V ($cm^3$) | t (min) | y = ln (V∞ / ( V∞ - $V_t$)) | $tg\alpha = \frac{y_2 - y_1}{t_2 - t_1}$ | |
|---|---|---|---|---|
| 19,3 | 6 | 0,40204 | | |
| 26 | 9 | 0,590535 | $tg\alpha_1$ | 0,062831 |
| 32,6 | 12 | 0,819111 | $tg\alpha_2$ | 0,076192 |
| 36 | 14 | 0,961015 | $tg\alpha_3$ | 0,070952 |
| 41,3 | 18 | 1,232389 | $tg\alpha_4$ | 0,067843 |
| 45 | 22 | 1,477838 | $tg\alpha_5$ | 0,061362 |
| 46,5 | 24 | 1,597503 | $tg\alpha_6$ | 0,059832 |
| 48,4 | 26 | 1,773067 | $tg\alpha_7$ | 0,087782 |
| 50,4 | 30 | 1,998739 | $tg\alpha_8$ | 0,056418 |




$$k_{1(sr.)} = tg\alpha_{(sr.)} = \sum_{i=1}^{8} \frac{tg\alpha_i}{8} = \frac{0{,}543214}{8} = 0{,}067902 \ \ \min^{-1}$$

$$v_0 = k_{1(sr.)} \cdot C_{A_0} = 0{,}067902 \min^{-1} \cdot 10 gdm^{-3} = 0{,}67902 \ \ gdm^{-3} \min^{-1}$$

3. Neko organsko jedinjenje se raspada u plinovitim stanju po zakonu reakcija I reda. U zatvorenoj posudi i na konstantnoj temperaturi pritisak plina je bio 3760 Pa nakon 30 minuta od početka reakcije i 1893 Pa nakon 60 minuta. Izračunati konstantu brzine raspada organskog jedinjenja, te početni pritisak.

**Rješenje**

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A_0}}{C_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A_0}}{p_A}$$

$$\frac{1}{30}\ln\frac{p_{A_0}}{3760} = \frac{1}{60}\ln\frac{p_{A_0}}{1893}$$

$$0{,}033(\ln p_{A_0} - \ln 3760) = 0{,}0166(\ln p_{A_0} - \ln 1893)$$

$$p_{A_0} = 7531\ \ Pa$$

$$k_1 = \frac{1}{30\,\min}\ln\frac{7531}{3760} = 2{,}315\cdot 10^{-2}\ \min^{-1}$$

4. Na 326 ºC reakcija $A_{(g)} \rightarrow \frac{1}{2}\ B_{(g)}$ teče homogeno u plinovitoj fazi. Izmjerene vrijednosti ukupnog pritiska u zavisnosti od vremena odvijanja reakcije dale su sljedeće vrijednosti

| t, min | 0 | 20,78 | 49,50 | 77,57 | 103,58 |
|---|---|---|---|---|---|
| p, kPa | 84,239 | 74,23 | 66,39 | 61,95 | 58,99 |

Odrediti grafičkim putem red i konstantu brzine date reakcije.

**Rješenje**

Red reakcije će se tražiti integralnom metodom.
Prvo je potrebno naći izraz kojim će se pritisak reaktanta $A_{(g)}$ izraziti preko ukupnog pritiska čija je vremenska promjena data u gornjoj tabeli.

Ukupan pritisak plinske smjese može se izraziti pomoću parcijalnih pritisaka komponenti A i B.

$$A_{(g)} \qquad \rightarrow \qquad \frac{1}{2}\ B_{(g)}$$

pritisak na početku reakcije $p_{A_0}$ -

pritisak nakon vremena t $p_A = p_{A_0} - x$ $p_B = \frac{1}{2}x$

Ukupan pritisak reakcione smjese nakon vremena t:

$$p = p_A + p_B = p_{A_0} - x + \frac{1}{2}x = p_{A_0} - \frac{1}{2}x$$

$$x = 2p_{A_0} - 2p$$

$$p_A = p_{A_0} - (2p_{A_0} - 2p) = 2p - p_{A_0}$$

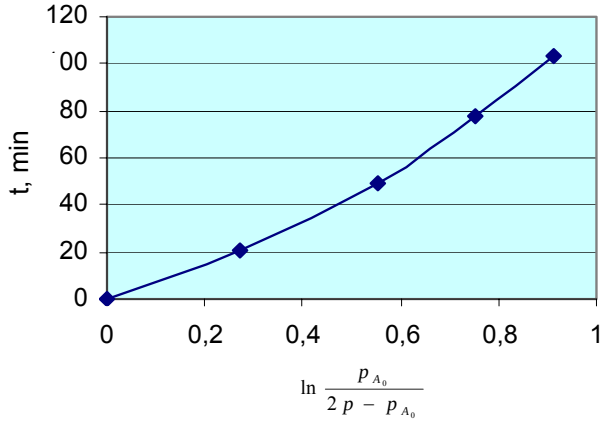
Pretpostavit će se da je reakcija I reda.

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{C_{A_0}}{C_A} = \frac{1}{t}\ln\frac{p_{A_0}}{2p - p_{A_0}}$$

$$t = \frac{1}{k_1}\ln\frac{p_{A_0}}{2p - p_{A_0}}$$

Crta se grafik funkcije $t = f\left(\ln\frac{p_{A_0}}{2p - p_{A_0}}\right)$.

| p, kPa | $\ln\frac{p_{A_0}}{2p - p_{A_0}}$ | t, min |
|---|---|---|
| 84,239 | 0 | 0 |
| 74,23 | 0,271328 | 20,78 |
| 66,39 | 0,551249 | 49,5 |
| 61,95 | 0,75329 | 77,57 |
| 58,99 | 0,914944 | 103,58 |



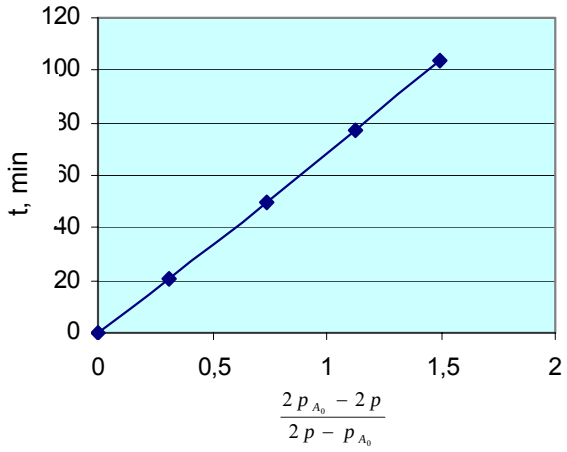

Kako funkcija $t = f\left(\ln\frac{p_{A_0}}{2p - p_{A_0}}\right)$ nije linearna, to znači da pretpostavka da je ovo reakcija I reda nije dobra. Pretpostavit će se da je reakcija II reda.

$$k_2 = \frac{1}{tC_{A_0}} \frac{x}{C_A} = \frac{1}{tp_{A_0}} \frac{2p_{A_0} - 2p}{2p - p_{A_0}}$$

$$t = \frac{1}{k_2 p_{A_0}} \frac{2p_{A_0} - 2p}{2p - p_{A_0}}$$

Crta se grafik funkcije $t = f\left(\frac{2p_{A_0} - 2p}{2p - p_{A_0}}\right)$.

| p, kPa | $x=\frac{2p_{A_0}-2p}{2p-p_{A_0}}$ | y = t, min | $tg\alpha = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$ | |
|---|---|---|---|---|
| 84,239 | 0 | 0 | | |
| 74,23 | 0,311705 | 20,78 | $tg\alpha_1$ | 66,66562 |
| 66,39 | 0,73542 | 49,5 | $tg\alpha_2$ | 67,78147 |
| 61,95 | 1,123976 | 77,57 | $tg\alpha_3$ | 72,24181 |
| 58,99 | 1,496636 | 103,58 | $tg\alpha_4$ | 69,79544 |




Pošto se dobio pravac funkcije $t = f\left(\frac{2p_{A_0} - 2p}{2p - p_{A_0}}\right)$, slijedi da je reakcija II reda.

$$\frac{1}{k_{2(sr.)} p_{A_0}} = tg\alpha_{(sr.)} = \frac{66{,}66562 + 67{,}78147 + 72{,}24181 + 69{,}79544}{4}$$

$$\frac{1}{k_{2(sr.)}\,p_{A_0}} = 69{,}121$$

$$k_{2(sr.)} = \frac{1}{69{,}121\,p_{A_0}} = \frac{1}{69{,}121 \cdot 84{,}239} = 1{,}717 \cdot 10^{-4}\ \min^{-1}\ kPa^{-1}$$

5. Poluvrijeme reakcije raspada hidogen-peroksida na vodu i oksigen (reakcija je I reda) iznosi 25 minuta na 25 ºC, a energija aktivacije iznosi 66,15 kJmol$^{-1}$. Koliko hidrogen-peroksida u procentima izreaguje nakon 40 minuta ako se reakcija odvija na 40 ºC.

**Rješenje**

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

$$k_{1(298K)} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0{,}693}{25\,\min} = 0{,}0277\ \ \min^{-1}$$

$$\ln\frac{k_{1(313K)}}{k_{1(298K)}} = \frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{313}\right)$$

$$\ln\frac{k_{1(313K)}}{0{,}0277\,\min^{-1}} = \frac{66{,}15 \cdot 10^3\ Jmol^{-1}}{8{,}314\,Jmol^{-1}K^{-1}}\left(\frac{1}{298K} - \frac{1}{313K}\right)$$

$$k_{1(313K)} = 0{,}0996\ \ \min^{-1}$$

$$0{,}0996 = \frac{1}{40}\ln\frac{100}{C_{A(\%)}}$$

$$C_{A(\%)} = 1{,}86\ \ \%$$

x = 100 – 1,86 = 98,14 %

Za 40 minuta, na temperaturi 40 ºC izreaguje 98,14 % $H_2O_2$.

6. Na 600 K je data konstanta brzine za reakciju raspada $NO_2$, k = $6,3\cdot10^2$ $cm^3mol^{-1}s^{-1}$. To je reakcija drugog reda, $2NO_2 = 2NO + O_2$.
Koliko vremena je potrebno na 600 K da se raspadne 10 % $NO_2$?
Pritisak na početku reakcije je iznosio 53,32 kPa.

**Rješenje**

$$C_{A_0} = \frac{p_{A_0}}{RT} = \frac{53,32\cdot10^3\,Pa}{8,314 Jmol^{-1}K^{-1}\cdot 600K} = 10,688\ \ molm^{-3}$$

$$x = 0,1C_{A_0} = 0,1\cdot10,688 = 1,0688\ \ molm^{-3}$$

$$C_A = C_{A_0} - x = 10,688 - 1,0688 = 9,6192\ \ molm^{-3}$$

$$k_2 = \frac{1}{t}\frac{x}{C_{A_0}C_A}$$

$$t = \frac{1}{k_2}\frac{x}{C_{A_0}C_A} = \frac{1}{630\cdot10^{-6}m^3mol^{-1}s^{-1}}\cdot\frac{1,0688molm^{-3}}{(10,688\cdot9,6192)mol^2m^{-6}}$$

t = 16,5 s

7. Otopina etil-estera sirćetne kiseline koncentracije 0,047 $moldm^{-3}$ pomiješa se sa NaOH koncentracije 0,012 $moldm^{-3}$ u volumnom odnosu 69 : 63,5 na 20 ºC, pri čemu dolazi do hidrolize estera. Posle 0,41 h od početka reakcije ester ima za 10 % manju koncentraciju od početne. Ako se temperatura reakcije poveća za 15 ºC, koje će vrijeme biti potrebno da bi se početna koncentracija smanjila za istu vrijednost. Zavisnost konstante brzine date reakcije o temeraturi data je relacijom,

$$\log\frac{k_{2(T_2)}}{k_{2(T_1)}} = 0,0301(T_2 - T_1).$$

**Rješenje**

$$C_{A_0} = \frac{n_{A_0}}{V} = \frac{0,047moldm^{-3}\cdot69dm^3}{(69+63,5)dm^3} = 0,0244\ \ moldm^{-3}$$

$$C_{B_0} = \frac{n_{B_0}}{V} = \frac{0,012\cdot63,5}{69+63,5} = 5,75\cdot10^{-3}\ \ moldm^{-3}$$

$$x = 0,1C_{A_0} = 0,1\cdot0,0244 = 2,44\cdot10^{-3}moldm^{-3}$$

$$k_2 = \frac{1}{t(C_{A_0} - C_{B_0})} \ln\left(\frac{C_{B_0}(C_{A_0} - x)}{C_{A_0}(C_{B_0} - x)}\right)$$

$$k_2 = \frac{1}{0{,}41 \cdot 60\,\text{min}(0{,}0244 - 0{,}00575)moldm^{-3}} \ln\left(\frac{0{,}00575(0{,}0244 - 0{,}00244)}{0{,}0244(0{,}00575 - 0{,}00244)}\right)$$

$k_2 = 0{,}974\ dm^3mol^{-1}min^{-1}$

$$\log\frac{k_{2(T_2)}}{0{,}974} = 0{,}0301 \cdot 15 = 0{,}4515$$

$$\frac{k_{2(T_2)}}{0{,}974} = 2{,}828$$

$$k_{2(35^\circ C)} = 2{,}754\ \ dm^3 mol^{-1}\ \text{min}^{-1}$$

$$2{,}754 = \frac{1}{t(0{,}0244 - 0{,}00575)} \ln\left(\frac{0{,}00575(0{,}0244 - 0{,}00244)}{0{,}0244(0{,}00575 - 0{,}00244)}\right)$$

t = 8,7 min

8. Konstanta brzine alkalne hidrolize etan-jodida je data kao funkcija temperature u sljedećoj tabeli:

| t, °C | 15 | 30 | 60 | 90 |
|---|---|---|---|---|
| $k \cdot 10^3$, $dm^3mol^{-1}s^{-1}$ | 0,0507 | 0,335 | 8,13 | 119 |

Izračunati energiju aktivacije i faktor učestalosti date reakcije grafičkim putem.

**Rješenje**

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

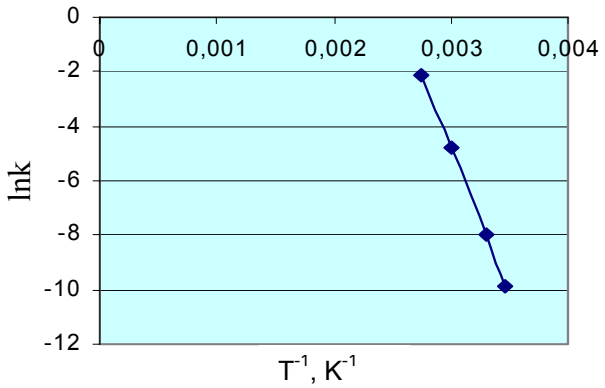
Crta se grafik funkcije $\ln k = f(T^{-1})$

Funkcija $\ln k = f(T^{-1})$ je linearna gdje je:

lnA – odsječak na osi ordinati

$$-\frac{Ea}{R}$$ - nagib pravca

| k, $dm^3mol^{-1}s^{-1}$ | T, K | x = $T^{-1}$, $K^{-1}$ | y = lnk | $tg\alpha = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| 5,07E-05 | 288 | 0,003472 | -9,88958 | | |
| 3,35E-04 | 303 | 0,0033 | -8,00138 | $tg\alpha_1$ | -10984,8 |
| 8,13E-03 | 333 | 0,003003 | -4,81219 | $tg\alpha_2$ | -10726,2 |
| 1,19E-01 | 363 | 0,002755 | -2,12863 | $tg\alpha_3$ | -10812,9 |




$$-\frac{Ea}{R} = tg\alpha_{(sr.)} = \sum_{i=1}^{3}\frac{tg\alpha_i}{3} = \frac{-32523,9}{3} = -10841,3$$

$$Ea = 8,314 \cdot 10841,3 = 90134,57 \;\; Jmol^{-1}$$

Sa grafika, ekstrapolacijom, dobije se odsječak, lnA = 27,6

$A = 9,69 \cdot 10^{11}$ $dm^3mol^{-1}s^{-1}$

Tačnija rješenja mogu se dobiti koristeći program Microsoft Excel. Koristeći statističke funkcije u okviru programa Microsoft Excel, SLOPE (računa nagib pravca) i INTERCEPT (računa odsječak), dobiju se rješenja gornjeg zadatka.
SLOPE = -10802,8; INTERCEPT = 27,63298

$$-\frac{Ea}{R} = -10802,8$$

$$Ea = 8,314 \cdot 10802,8 = 89814,47 \;\; Jmol^{-1}$$

lnA = 27,63298

$$A = 1{,}002 \cdot 10^{12}\ dm^3 mol^{-1} s^{-1}$$

9. Termička razgradnja tetrahidrofurana (THF) odigrava se u plinovitioj fazi, na temperaturi 802,6 K, prema stehiometrijskoj jednačini:

$$C_4H_8O \rightarrow C_2H_4 + CH_4 + CO$$

Mjerena su poluvremena ove reakcije pri različitim početnim pritiscima i dobijeni su sljedeći rezultati:

| $p_{A_0} \cdot 10^{-4}, Pa$ | 2,067 | 2,226 | 2,306 | 2,453 | 2,626 | 2,706 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t_{1/2}, \min$ | 76,1 | 73,3 | 71 | 70,1 | 68 | 66,5 |

Na osnovu ovih podataka izračunati vrijednost reda reakcije termičke razgradnje THF.

**Rješenje**

Red hemijske reakcije se nalazi metodom poluvremena hemijske reakcije po kojoj je:

$$n = 1 + \frac{\log(t_{1/2})_1 - \log(t_{1/2})_2}{\log(p_{A_0})_2 - \log(p_{A_0})_1}$$

| $t_{1/2}$, min | $p_{A_0} \cdot 10^{-4}, Pa$ | $\log(t_{1/2})$ | $\log(p_{A_0} \cdot 10^{-4})$ | $n = 1 + \frac{\log(t_{1/2})_1 - \log(t_{1/2})_2}{\log(p_{A_0})_2 - \log(p_{A_0})_1}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| 76,1 | 2,067 | 1,881385 | 0,31534 | | |
| 73,3 | 2,226 | 1,865104 | 0,347525 | $n_1$ | 1,505852 |
| 71 | 2,306 | 1,851258 | 0,362859 | $n_2$ | 1,902928 |
| 70,1 | 2,453 | 1,845718 | 0,389698 | $n_3$ | 1,206434 |
| 68 | 2,626 | 1,832509 | 0,419295 | $n_4$ | 1,446296 |
| 66,5 | 2,706 | 1,822822 | 0,432328 | $n_5$ | 1,743284 |

$$n_{sr.} = \frac{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5}{5} = \frac{7{,}804794}{5}$$

$$n_{sr.} = 1{,}56 \approx 1{,}5$$

$$n = 3/2$$

10. Kiselinska hidroliza amida praćena je kao reakcija pseudoprvog reda. Kao produkti nastaju odgovarajuća kiselina i amonijak. Sa Nesslerovim reagensom amonijak gradi ružičasti kompleks. Jačina boje kompleksa zavisna je od koncentracije amonijaka i određuje se spektrofotometrijskim mjerenjem ekstinkcije uzoraka. Potrebno je izračunati konstantu brzine ove reakcije na osnovu sljedećih podataka: kiselinska hidroliza formamida praćena je u mješovitom otapalu voda-DMSO sastava $X_{DMSO} = 0{,}225$ uz konstantnu jonsku silu $I_C = 0{,}350\ moldm^{-3}$ na temperaturi od 308 K. Podaci o ekstinkciji u funkciji od vremena trajanja reakcije su dati u tabeli.

| t, s | 0 | 1200 | 3600 | 6000 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|
| E | 0,069 | 0,145 | 0,262 | 0,345 | 0,529 |

**Rješenje**

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{E_0 - E_\infty}{E_t - E_\infty}$$

$$k_{1(1)} = \frac{1}{1200s}\ln\frac{0{,}069 - 0{,}529}{0{,}145 - 0{,}529} = 1{,}504\cdot 10^{-4}\,s^{-1}$$

$$k_{1(2)} = \frac{1}{3600s}\ln\frac{0{,}069 - 0{,}529}{0{,}262 - 0{,}529} = 1{,}511\cdot 10^{-4}\,s^{-1}$$

$$k_{1(3)} = \frac{1}{6000s}\ln\frac{0{,}069 - 0{,}529}{0{,}345 - 0{,}529} = 1{,}527\cdot 10^{-4}\,s^{-1}$$

$$k_{1(sr.)} = \frac{k_{1(1)} + k_{1(2)} + k_{1(3)}}{3} = 1{,}514\cdot 10^{-4}\,s^{-1}$$

**Zadaci**

1. Razlaganje hidrogen-peroksida u vodenoj otopini pokorava se zakonu za reakcije I reda. Konstanta brzine ove reakcije iznosi 0,05081 $min^{-1}$. Odrediti vrijeme za koje se koncentracija hidrogen-peroksida raspadne 50 % od početne vrijednosti i 99,9 % od početne vrijednosti.

   (Rj: $t_1$ = 13,64 min; $t_2$ = 135,95 min)

2. U toku jednog sata raspadne se 1/6 nekog radioaktivnog elementa. Odrediti poluvrijeme njegovog raspada. Sve reakcije radioaktivnog raspada odvijaju se kao reakcije prvog reda.

   (Rj: $t_{1/2}$ = 231 min)

3. Reakcija A $\rightarrow$ B + $C_{(g)}$ se odvija na temperaturi 384,1 K i pri početnom molaritetu reaktanta od 0,1 $moldm^{-3}$. Kinetika ove reakcije je izučavana mjerenjem volumena izdvojenog produkta C na standardnom pritisku i pri tome su dobiveni sljedeći rezultati:

| t, s | 0 | 120 | 180 | 240 | 300 | 360 | 420 | 480 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| V(C),$cm^3$ | 0 | 17,5 | 22,2 | 27,3 | 31 | 34,2 | 36 | 37,4 | 41,9 |

Koristeći se ovim podacima odrediti red reakcije grafičkim putem, koristeći integralnu metodu nalaženja reda reakcije.

(Rj: n = 1)

4. Raspad etilen-oksida se odvija u plinovitoj fazi kao reakcija I reda.

$$C_2H_4O \rightarrow CO + CH_4$$

Izmjerene vrijednosti ukupnog pritiska u zavisnosti od vremena odvijanja reakcije dale su sljedeće vrijednosti:

| t, min | 0 | 5 | 10 | 16 | 24 | 40 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| p, kPa | 84 | 94 | 102 | 110 | 121 | 135 |

Odrediti grafičkim putem poluvrijeme date reakcije.

(Rj: $t_{1/2}$ = 1786 s)

5. Reakcija A + B $\rightarrow$ C + D se odvija na 30 °C. Početne koncentracije A i B su jednake i iznose po 0,05 moldm$^{-3}$. Količina izreagovanog reaktanta A u zavisnosti od vremena trajanja reakcije prikazana je u sljedećoj tabeli:

| $x \cdot 10^3$, moldm$^{-3}$ | 5,91 | 11,42 | 16,3 | 22,07 | 27,17 | 31,47 | 36,44 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| t, min | 4 | 9 | 15 | 24 | 37 | 53 | 83 |

Izračunati grafičkim putem konstantu brzine date reakcije.

(Rj: $k_{2(sr.)} = 1{,}08 \cdot 10^{-2}$ dm$^3$mol$^{-1}$s$^{-1}$)

6. Na temperaturi 60 ºC mravlja kiselina nastaje iz formaldehida i hidrogen-peroksida prema jednačini:

$$HCHO + H_2O_2 = HCOOH + H_2O$$

Ova reakcija kinetički se pokorava zakonu za brzinu drugog reda. Ako se reakciona smjesa pripremi miješanjem jednakih volumena otopina formaldehida i hidrogen-peroksida, koncentracije $C_M$ (HCHO) = $C_M(H_2O_2)$ = 1 moldm$^{-3}$, onda će poslije 2 sata odvijanja reakcije koncentracija mravlje kiseline iznositi $C_M$(HCOOH) = 0,215 moldm$^{-3}$. Izračunati konstantu brzine date reakcije i vrijeme za koje izreaguje 90 % reaktanta.

(Rj: $k_2 = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$ dm$^3$mol$^{-1}$s$^{-1}$; t = 23,9 h)

7. Za neku reakciju je nađeno da se pri promjeni početne koncentracije tvari B od 0,502 moldm$^{-3}$ na 1,007 moldm$^{-3}$ poluvrijeme reakcije smanji za dva puta. Izračunati red reakcije.

(Rj: n = 2)

8. Neka se hemijska reakcija odvija kao reakcija prvog reda. Brzina reakcije na 40 ºC kod koncentracije 0,02 moldm$^{-3}$ iznosi $3 \cdot 10^{-4}$ moldm$^{-3}$min$^{-1}$. Na 60 ºC i kod koncentracije 0,01 moldm$^{-3}$ brzina te iste reakcije iznosi $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ moldm$^{-3}$min$^{-1}$. Izračunati energiju aktivacije ove reakcije.

(Rj: Ea = 47,90 kJmol$^{-1}$)

9. Konstanta brzine reakcije termičke razgradnje etana mijenja se sa promjenom temperature kako je to prikazano u sljedećoj tabeli:

| $k_1 \cdot 10^5$, $s^{-1}$ | 2,5 | 4,7 | 8,2 | 12,3 | 23,1 | 35,3 | 57,6 | 92,4 | 141,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| T, K | 823 | 833 | 843 | 853 | 863 | 873 | 883 | 893 | 903 |

Izračunati energiju aktivacije date reakcije.

(Rj: Ea = 304 $kJmol^{-1}$)

10. Izučavan je uticaj temperature na kinetiku reakcije oksidacije mravlje kiseline permanganatnim jonima u kiseloj sredini, koja se odigrava prema stehiometrijskoj jednačini:
$3\ HCOOH + 2\ MnO_4^- + 2\ H^+ \rightarrow MnO_2 + 4\ H_2O + 3\ CO_2$
i pri tome su dobijeni sljedeći rezultati:

| $k \cdot 10^3$, $dm^3mol^{-1}s^{-1}$ | 0,453 | 0,858 | 1,15 | 1,70 | 2,15 | 2,60 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| T, K | 288,7 | 295,9 | 298,9 | 303,2 | 305,8 | 308,1 |

Izračunati energiju aktivacije i faktor učestalosti date reakcije grafičkim putem.

(Rj: Ea = 66,5 $kJmol^{-1}$; A = $4,9 \cdot 10^8$ $dm^3mol^{-1}s^{-1}$ )

# 7. RAVNOTEŽA NA FAZNIM GRANICAMA

## 7.1. Napetost površine

Napetost površine odgovara radu potrebnom da se obrazuje jedinica nove površine. U kapilari koja je djelimično uronjena u tekućinu dolazi do podizanja nivoa tekućine. Ako tekućina potpuno kvasi stjenku kapilare, napetost površine jednaka je:

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

gdje je:
r – poluprečnik kapilare, m
$\sigma$ - površinski napon tečnosti, $Nm^{-1}$
$\rho$ - gustina tečnosti, $kgm^{-3}$
g – ubrzanje zemljine teže, $ms^{-2}$
h – razlika nivoa tečnosti u posudi i kapilari, m

Mjerenje površinskog napona pomoću stalagmometra se svodi na određivanje broja kapi $n_0$ standardne tečnosti (tečnost poznatog površinskog napona) i $n_x$ ispitivane tečnosti, koji istekne iz određenog volumena stalagmometra.

Koristi se sljedeća jednačina:

$$\sigma_x = \frac{n_0 \rho_x \sigma_0}{n_x \rho_0}$$

$\rho_x$ i $\rho_0$ – gustine ispitivane i standardne tečnosti
$\sigma_0$ – površinski napon standardne tečnosti
$\sigma_x$ – površinski napon ispitivane tečnosti

Ukoliko se napetost površine mjeri metodom maksimalnog pritiska mjehurića, onda se koristi sljedeća jednačina:

$$\sigma = \frac{r}{2}\left(p - \rho g h\right)$$

p – maksimalni pritisak plina u mjehuru prije njegovog otkidanja,
h – dubina uronjavanja kapilare u ispitivanu tečnost

Eksperimentalno se metoda maksimalnog pritiska mjehurića koristi kao relativna, pa je:

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{p_x}{p_0}$$

$p_x$ i $p_0$ – pritisci potrebni za utiskivanje mjehura plina u ispitivanu i standardnu tečnost.

**Primjeri**

1. Prečnik kapilare u kojoj se acetil-hlorid na temperaturi od 14,8 ºC popne za 3,28 cm je 0,01425 cm. Na temperaturi od 46,2 ºC acetil-hlorid se u istoj kapilari popne za 2,85 cm. Gustina acetil-hlorida na 14,8 ºC je 1124 $kgm^{-3}$, a na 46,2 ºC je 1064 $kgm^{-3}$. Koliko se puta promijeni površinski napon acetil-hlorida pri povišenju temperature od 14,8 ºC do 46,2 ºC.

**Rješenje**

$$\sigma_1 = \frac{1}{2}\rho_1 g h_1 r$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{2}\rho_2 g h_2 r$$

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\rho_1 h_1}{\rho_2 h_2} = \frac{1124 \cdot 3{,}28}{1064 \cdot 2{,}85} = 1{,}216$$

2. Površinski napon metanola na temperaturi 20 ºC je $22{,}6 \cdot 10^{-3}$ $Nm^{-1}$, a gustina 790 $kgm^{-3}$. Izračunati prečnik kapilare u kojoj se metanol podigne za 1,5 cm.

**Rješenje**

$$r = \frac{2\sigma}{\rho g h} = \frac{2 \cdot 22{,}6 \cdot 10^{-3}\, Nm^{-1}}{790 kgm^{-3} \cdot 9{,}81 ms^{-2} \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-2} m}$$

$r = 3{,}88 \cdot 10^{-4}$ m

3. Rastopljenom naftalinu određivan je površinski napon pomoću stalagmometra na temperaturi 80,2 ºC. Pri tome je utvrđeno da je masa 36 kapi naftalina 2,4510 g, a masa jedne kapi vode na istoj temperaturi 0,1321 g. Izračunati površinski napon naftalina na datoj temperaturi ako je površinski napon vode na toj temperaturi $62{,}61 \cdot 10^{-3}$ $Nm^{-1}$.

**Rješenje**

$$\sigma_{naft.} = \frac{n_{H_2O} m_{naft.}}{n_{naft.} m_{H_2O}} \sigma_{H_2O}$$

$$\sigma_{naft.} = \frac{1 \cdot 2{,}451}{36 \cdot 0{,}1321} \cdot 62{,}61 \cdot 10^{-3}$$

$$\sigma_{naft.} = 3{,}23 \cdot 10^{-2}\, Nm^{-1}$$

4. Pri određivanju površinskog napona metodom istisnutog mjehura, kada je kapilara zaronjena u vodu do dubine 19 mm, pritisak pri kome se otkinuo prvi mjehur je iznosio 516,75 $Nm^{-2}$. Mjerenje je izvedeno na temperaturi 23 ºC. Gustina vode na ovoj temperaturi je 1,0 $gcm^{-3}$, a površinski napon $72{,}70 \cdot 10^{-3}$ $Nm^{-1}$. Ako se umjesto u vodu kapilara uroni u metanol, čija je gustina na temperaturi mjerenja 792,3 $kgm^{-3}$, pri dubini uronjavanja od 20 mm pritisak neophodan da iz kapilare istisne mjehur je 253,31 $Nm^{-2}$. Izračunati površinski napon metanola.

**Rješenje**

$$\sigma_{H_2O} = \frac{r}{2}(p - \rho_{H_2O} g h_{H_2O})$$

$$r = \frac{2\sigma_{H_2O}}{p - \rho_{H_2O} g h_{H_2O}}$$

$$r = \frac{2 \cdot 72{,}7 \cdot 10^{-3}\, Nm^{-1}}{516{,}75 Nm^{-2} - 1 \cdot 10^{3}\, kgm^{-3} \cdot 9{,}81 ms^{-2} \cdot 19 \cdot 10^{-3}\, m}$$

$r = 4{,}4 \cdot 10^{-4}$ m

$$\sigma_{CH_3OH} = \frac{r}{2}(p - \rho_{CH_3OH} g h_{CH_3OH})$$

$$\sigma_{CH_3OH} = \frac{4{,}4 \cdot 10^{-4}\, m}{2}(253{,}31 Nm^{-2} - 792{,}3 kgm^{-3} \cdot 9{,}81 ms^{-2} \cdot 20 \cdot 10^{-3}\, m)$$

$$\sigma_{CH_3OH} = 2{,}153 \cdot 10^{-2}\, Nm^{-1}$$

**Zadaci**

1. Pri mjerenju površinskog napona metodom istisnutog mjehura na temperaturi 30 ºC pritisak pri kojem se odvaja prvi mjehur u vodi je 859,5 Pa, a u etilalkoholu 206,9 Pa. Površinski napon vode na 30 ºC je $71{,}18 \cdot 10^{-3}$ $Nm^{-1}$. Izračunati površinski napon etil-alkohola.

(Rj: $\sigma = 17{,}13 \cdot 10^{-3}$ $Nm^{-1}$)

2. Površinski napon piridina na temperaturi 20 ºC je $38 \cdot 10^{-3}$ $Nm^{-1}$, a gustina na istoj temperaturi je 980 $kgm^{-3}$. Izračunati prečnik kapilare u kojoj se piridin popne za 1,6 cm.

(Rj: r = 0,493 mm)

3. U kapilari u kojoj se nivo vode diže za 40,40 mm na 20 ºC, napetost površine vode je $72{,}75\cdot10^{-3}$ $Nm^{-1}$. Izračunati na koji nivo se diže glicerol u istoj kapilari ako napetost površine glicerola iznosi $63{,}5\cdot10^{-3}$ $Nm^{-1}$. Gustine vode i glicerola kod 20 ºC iznose 0,9982 $gcm^{-3}$ i 1,2613 $gcm^{-3}$.

(Rj: h = 27,90 mm)

4. Površinski napon toluena na 50 ºC je $24{,}99\cdot10^{-3}$ $Nm^{-1}$. Ako se zna da je masa toluena koja istekne iz stalagmometra 1,4864 g, izračunati broj kapi toluena koji istekne iz stalagmometra. Pri ispuštanju vode iz istog stalagmometra masa 25 kapi je 2,657 g. Površinski napon vode na 50 ºC je $67{,}9\cdot10^{-3}$ $Nm^{-1}$.

(Rj: n = 38 )

## 7.2. Adsorpcija

Adsorpcija predstavlja spontanu promjenu koncentracije neke od komponenata heterogenog sistema na granici faza u odnosu na unutrašnjost faza.

Za adsorpciju na površini tečnosti Gibbs je izveo adsorpcionu izotermu, koja za razblažene otopine ima oblik:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{d\sigma}{dC}$$

gdje je:

$\Gamma$ - količina adsorbirane supstance, $kmolm^{-2}$
C – koncentracija otopljene supstance, $kmolm^{-3}$
$\frac{d\sigma}{dC}$ - koncentracioni gradijent površinskog napona

Za približna računanja se može koristiti sljedeća jednačina:

$$\Gamma = -\frac{C_{sr}}{RT}\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1}$$

$$C_{sr} = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

Freundlichova adsorpciona izoterma je empirijski izraz koji daje odnose koncentracija u stanju ravnoteže za sisteme čvrsto – tekuće i plinovito – tekuće.

Za sistem čvrsto – tekuće:

$$\frac{x}{m} = kC^{1/n}$$

Za sistem plinovito – tekuće:

$$\frac{x}{m} = kp^{1/n}$$

gdje je:

x – količina adsorbirane supstance, g
m – količina adsorbensa, g
C – ravnotežna koncentracija
p – ravnotežni pritisak

k i 1/n su konstante karakteristične za svaki adsorpcioni sistem. 1/n se kreće u granicama od 0,1 do 0,9.

Langmuirova adsorpciona izoterma se koristi za monomolekulsku adsorpciju plina ili tečnosti na čvrstom adsorbensu, a konačan izraz te jednačine glasi:

$$y = \frac{ap}{1 + bp}$$

gdje je:

$$b = \frac{k_a}{k_d}; \quad a = kb$$

y – količina plina adsorbirana po jedinici površine ili jedinici mase adsorbensa
b – odnos konstanti brzine adsorpcije i desorpcije
k – faktor proporcionalnosti
p – ravnotežni pritisak plina

Vrijednosti konstanti a i b zavise isključivo od prirode sistema i temperature.

**Primjeri**

1. Odrediti površinsku koncentraciju $H_2SO_4$ za 20 % otopinu na 18 ºC ako je njen površinski napon $75{,}2\cdot10^{-3}$ $Nm^{-1}$.Gustina 20 % otopine $H_2SO_4$ na 18 ºC iznosi 1,143 $gcm^{-3}$. Površinski napon vode na 18 ºC iznosi $73{,}05\cdot10^{-3}$ $Nm^{-1}$.

**Rješenje**

$$\Gamma = -\frac{C_{sr}}{RT}\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1}$$

Za bazu proračuna se uzima 100 g 20 % otopine $H_2SO_4$.

$$V_{20\%(H_2SO_4)} = \frac{100\ \ g}{1{,}143\ \ gcm^{-3}} = 87{,}489\ \ cm^3$$

$$n_{H_2SO_4} = \frac{20g}{98gmol^{-1}} = 0{,}204\ \ mol$$

$$C_2 = \frac{0{,}204mol}{87{,}489\cdot10^{-3}dm^3} = 2{,}33\ \ moldm^{-3} = 2{,}33\ \ kmolm^{-3}$$

$C_1 = 0$

$$C_{sr} = \frac{2{,}33 + 0}{2} = 1{,}165\ \ kmolm^{-3}$$

$$\Gamma = -\frac{1{,}165kmolm^{-3}}{8{,}314\cdot10^3\ Jkmol^{-1}K^{-1}\cdot291K}\cdot\frac{(75{,}2 - 73{,}05)\cdot10^{-3}\ Nm^{-1}}{(2{,}33 - 0)kmolm^{-3}}$$

$\Gamma = 4{,}44\cdot10^{-10}$ $kmolm^{-2}$

2. Površinski napon za otopinu buterne kiseline u vodi na 19 ºC dat je sljedećom jednačinom: $\sigma = \sigma_0 - a\ln(1 + bC)$
   Konstante a i b imaju vrijednosti; a = 13,1; b = 19,62 .
   Dati zavisnost površinske koncentracije $\Gamma$ u funkciji koncentracije otopine.

   **Rješenje**

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{d\sigma}{dC}$$

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{d(\sigma_0 - a\ln(1+bC))}{dC}$$

$$\frac{d\sigma}{dC} = -\frac{ab}{1+bC}$$

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\left(-\frac{ab}{1+bC}\right) = \frac{abC}{RT(1+bC)}$$

$$\Gamma = \frac{ab}{\frac{RT}{C} + RTb}$$

3. 1 g uglja adsorbuje 0,001 mol $CH_3COOH$. Gustina bezvodne $CH_3COOH$ je 1,0553 $gcm^{-3}$. Odrediti aktivnu površinu uglja u $m^2g^{-1}$.

**Rješenje**

Ako se pretpostavi da $CH_3COOH$ pokriva cjelokupnu aktivnu površinu uglja monomolekulskim slojem.

Volumen jednog mola kiseline je:

$$V = \frac{M}{\rho} = \frac{60}{1{,}0553} = 56{,}85\ \ cm^3 mol^{-1}$$

Volumen jednog molekula kiseline je:

$$\mathrm{v} = \frac{56{,}85}{6{,}023\cdot 10^{23}} = 9{,}44\cdot 10^{-23} cm^3$$

Ako se pretpostavi da je molekula $CH_3COOH$ oblika kocke, onda je zauzeta površina molekule $CH_3COOH$:

$$P = \mathrm{v}^{\frac{2}{3}}$$

$$P = \left(9{,}44\cdot 10^{-23}\right)^{\frac{2}{3}} = 2{,}073\cdot 10^{-15} cm^2$$

Površina uglja zauzeta molekulima koji sadrže 0,001 mol $CH_3COOH$ je:

$$P_{UGLJA} = 2{,}073\cdot 10^{-15} cm^2 \cdot 0{,}001 mo\lg^{-1} \cdot 6{,}023\cdot 10^{23} mol^{-1} = 1{,}248\cdot 10^{6} cm^2 g^{-1}$$

$$P_{UGLJA} = 124{,}8 \ m^2 g^{-1}$$

4. U tabeli su dati podaci dobijeni mjerenjem adsorpcije benzojeve kiseline iz otopine u benzenu na aktivnom uglju, na 25°C.

| C, mmolm$^{-3}$ | 0,006 | 0,025 | 0,053 | 0,118 |
|---|---|---|---|---|
| $\frac{x}{m}, mmo\,\lg^{-1}$ | 0,44 | 0,78 | 1,04 | 1,44 |

Na osnovu eksperimentalnih podataka odrediti grafičkim putem konstante u jednačini Freundlicha.

**Rješenje**

$$\frac{x}{m} = kC^{\frac{1}{n}}$$

Logaritmiranjem gornje jednačine dobit će se njen linearan oblik,

$$\log\frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n}\log C$$

u kojem je:

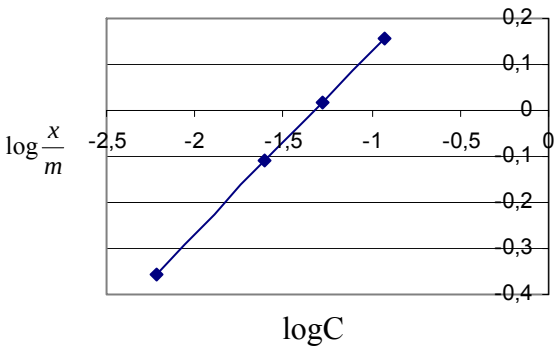
$$\log\frac{x}{m} = f(\log C)$$

$\log k$ - odsječak na osi ordinati

$\frac{1}{n}$ - nagib pravca

Crta se grafik $\log\frac{x}{m} = f(\log C)$.

| C, mmolm$^{-3}$ | $\frac{x}{m}, mmo\,\lg^{-1}$ | logC | $\log\frac{x}{m}$ |
|---|---|---|---|
| 0,006 | 0,44 | -2,22185 | -0,35655 |
| 0,025 | 0,78 | -1,60206 | -0,10791 |
| 0,053 | 1,04 | -1,27572 | 0,017033 |
| 0,118 | 1,44 | -0,92812 | 0,158362 |




Ekstrapolacijom,sa grafika, dobija se da je odsječak, logk = 0,5261.

k = 3,36

Nagib prave je 21,653 °, pa je $\frac{1}{n} = tg(21{,}653) = 0{,}397$

n = 2,518

$$\frac{x}{m} = 3{,}36C^{0{,}397}$$

5. Langmuir je 1918 godine dao sljedeće podatke za adsorpciju metana na liskunu, na 90 K:

| p, bar | 13,4 | 11,1 | 9,6 | 8,55 | 7,4 | 6,68 | 5,85 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Y, $mm^3g^{-1}$ | 85 | 80,4 | 75,9 | 71,6 | 67,9 | 64,2 | 61,2 |

Odrediti grafički konstante u Langmuirovoj adsorpcionoj izotermi.

**Rješenje**

Langmuirovu adsorpcionu izotermu

$$y = \frac{ap}{1+bp}$$

pogodno je napisati u obliku

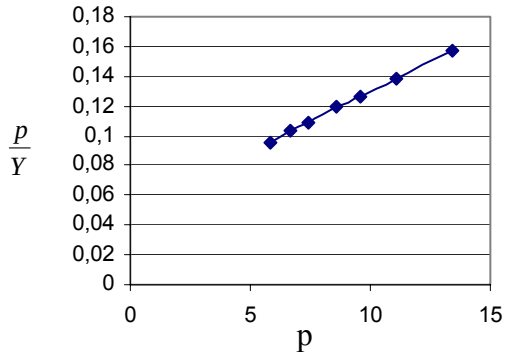
$$\frac{p}{Y} = \frac{1}{a} + \left(\frac{b}{a}\right) p$$

$\frac{p}{Y} = f(p)$ je linearna funkcija u kojoj je:

$\frac{b}{a}$ -nagib pravca; $\frac{1}{a}$ - odsječak

Crta se grafik $\frac{p}{Y} = f(p)$.

| Y, $mm^3g^{-1}$ | p, bar | $\frac{p}{Y}$ | $tg\,\alpha = \frac{\Delta \frac{p}{Y}}{\Delta p}$ | |
|---|---|---|---|---|
| 85 | 13,4 | 0,157647 | | |
| 80,4 | 11,1 | 0,13806 | $tg\alpha_1$ | 0,008516 |
| 75,9 | 9,6 | 0,126482 | $tg\alpha_2$ | 0,007718 |
| 71,6 | 8,55 | 0,119413 | $tg\alpha_3$ | 0,006732 |
| 67,9 | 7,4 | 0,108984 | $tg\alpha_4$ | 0,009069 |
| 64,2 | 6,68 | 0,10405 | $tg\alpha_5$ | 0,006853 |
| 61,2 | 5,85 | 0,095588 | $tg\alpha_6$ | 0,010195 |




Sa grafika se dobije da je odsječak $\frac{1}{a} = 0{,}0494$.

$a$ = 20,243

$$\frac{b}{a} = \sum_{i=1}^{6} \frac{tg\alpha_i}{6} = \frac{0{,}049083}{6} = 0{,}00818$$

b = 0,00818 · 20,243 = 0,165

6. Ispitivanjem adsorpcije nitrogena na aktivnom uglju na temperaturi 196 K dobijeni su sljedeći rezultati:

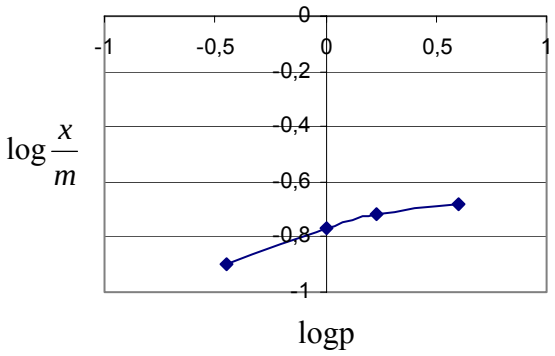
| $\frac{gN_2}{g_{uglja}}$ | 0,126 | 0,170 | 0,192 | 0,207 | 0,211 |
|---|---|---|---|---|---|
| p, kPa | 0,355 | 1,013 | 1,692 | 3,972 | 4,924 |

Izračunati: a) Da li adsorpcija nitrogena na aktivnom uglju, pod navedenim uslovima, može bolje da se opiše Langmuirovom ili Freundlichovom adsorpcionom izotermom.
b) Za onu izotermu koja bolje odgovara adsorpciji nitrogena na aktivnom uglju odrediti karakteristične konstante.

**Rješenje**

a) Za provjeru adsorpcije pomoću Freundlichove adsorpcione izoterme crta se grafik $\log\frac{x}{m} = f(\log p)$.

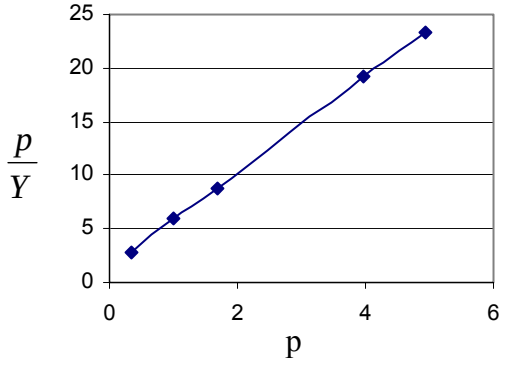
| p, kPa | $\frac{x}{m}, \frac{gN_2}{g_{uglja}}$ | logp | $\log\frac{x}{m}$ |
|---|---|---|---|
| 0,355 | 0,126 | -0,44977 | -0,89963 |
| 1,013 | 0,17 | 0,005609 | -0,76955 |
| 1,692 | 0,192 | 0,2284 | -0,7167 |
| 3,972 | 0,207 | 0,599009 | -0,68403 |
| 4,924 | 0,211 | 0,692318 | -0,67572 |




Pošto dobijena funkcija $\log\frac{x}{m} = f(\log p)$ nije linearna, to znači da Freundlichova adsorpciona izoterma ne opisuje dobro adsorpciju nitrogena na aktivnom uglju.

Za provjeru adsorpcije pomoću Langmuirove adsorpcione izoterme crta se grafik $\frac{p}{Y} = f(p)$

| $Y, \frac{gN_2}{g_{uglja}}$ | p, kPa | $\frac{p}{Y}$ | $tg\ \alpha = \frac{\Delta\frac{p}{Y}}{\Delta p}$ | |
|---|---|---|---|---|
| 0,126 | 0,355 | 2,81746 | | |
| 0,17 | 1,013 | 5,958824 | $tg\alpha_1$ | 4,774108 |
| 0,192 | 1,692 | 8,8125 | $tg\alpha_2$ | 4,202764 |
| 0,207 | 3,972 | 19,18841 | $tg\alpha_3$ | 4,550836 |
| 0,211 | 4,924 | 23,33649 | $tg\alpha_4$ | 4,357234 |



Pošto se dobio pravac funkcije $\frac{p}{Y} = f(p)$, to znači da Langmuirova adsorpciona izoterma dobro opisuje adsorpciju nitrogena na aktivnom uglju.

b) Sa grafika se dobije da je odsječak $\frac{1}{a} = 1{,}2916$.

$$a = 0{,}774$$

$$\frac{b}{a} = \sum_{i=1}^{4} \frac{tg\alpha_i}{4} = \frac{17{,}88494}{4} = 4{,}471$$

$$b = 4{,}471 \cdot 0{,}774 = 3{,}46$$

**Zadaci**

1. Odrediti količinu adsorbovanog acetona u graničnoj površini na temperaturi 15 ºC za otopinu koja sadrži 29 g acetona u jednom litru. Površinski napon otopine acetona na datoj temperaturi je $59{,}4 \cdot 10^{-3}$ $Nm^{-1}$, a površinski napon vode na istoj temperaturi je $74{,}49 \cdot 10^{-3}$ $Nm^{-1}$.

(Rj: $\Gamma = 3{,}1 \cdot 10^{-9}$ $kmolm^{-2}$)

2. Napisati Freundlichovu adsorpcionu izotermu sirćetne kiseline na aktivnom uglju. Pri adsorpciji sirćetne kiseline iz vodene otopine na aktivnom uglju nađeno je da su adsorbirane količine $0{,}467 \cdot 10^{-3}$ i $2{,}48 \cdot 10^{-3}$ mola po gramu aktivnog uglja kada su odgovarajuće ravnotežne koncentracije otopine bile 0,0181, odnosno 0,882 mola po litru.

(Rj: $\frac{x}{m} = 0{,}00265C^{0{,}43}$)

3. Na osnovu vrijednosti

| C, $mmolcm^{-3}$ | 0,018 | 0,031 | 0,062 | 0,126 |
|---|---|---|---|---|
| $\frac{x}{m}, mmol g^{-1}$ | 0,467 | 0,624 | 0,801 | 1,11 |

odrediti grafičkim putem konstante u jednačini Freundlicha.

(Rj: n = 2,29; k = 2,73)

4. Rezultati ispitivanja adsorpcije CO na drvenom uglju na temperaturi 0 ºC dati su u tabeli:

| p, Pa | 13332 | 26664 | 39996 | 53328 | 66660 | 79992 | 93324 | 106656 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Y, $molg^{-1}$ | 0,150 | 0,275 | 0,380 | 0,470 | 0,550 | 0,620 | 0,685 | 0,745 |

Na osnovu eksperimentalnih rezultata odrediti konstante u jednačini Langmuira.

(Rj: $a = 1{,}23 \cdot 10^{-5}$; $b = 7{,}32 \cdot 10^{-6}$)

# 8. ELEKTROHEMIJA

## 8.1. Elektroliza, Faradejevi zakoni

### Prvi Faradejev zakon

Masa tvari proizvedena oksidacijom ili redukcijom na elektrodama proporcionalna je količini elektriciteta koja je prošla kroz granicu faza elektroda – elektrolit.

### Drugi Faradejev zakon

Pri prolazu iste količine elektriciteta kroz otopine različitih elektrolita, mase izlučenih tvari na elektrodama odnose se jedna prema drugoj kao količnici $\frac{M}{|\nu_{e^-}|}$ gdje je M molarna masa supstance, a $|\nu_{e^-}|$ apsolutna vrijednost stehiometrijskog koeficijenta elektrona koji učestvuju u reakciji na elektrodi.
Masa tvari koja se razlaže ili izdvaja na elektrodama ili nastaje u elektrolitu pri elektrolizi data je izrazom:

$$\Delta m_i = \frac{\nu_i M_i}{|\nu_{e^-}|F} It$$

$\Delta m_i$ – priraštaj mase tvari i, g
M – molarna masa tvari i, $gmol^{-1}$
I – jačina struje, A
t – vrijeme, s
F – Faradejeva konstanta, ≈ 96 500 $Cmol^{-1}$
$\nu_i$ i $\nu_e^-$ - stehiometrijski koeficijenti u jednačini koja važi za redukciju ili oksidaciju na elektrodi.
$\nu_i$ ima pozitivan znak kada je supstanca "i" produkt reakcije, a negativan znak kada je "i" reaktant.

### Iskorištenje struje

$$\eta_i = \frac{Q_t}{Q}$$

Q – utrošena količina elektriciteta za dobijanje određene mase neke supstance, C
$Q_t$ – teoretski utrošena količina elektriciteta za dobijanje određene mase neke supstance.

$$Q = I\,t$$

U slučaju da je poznato iskorištenje struje ($\eta_i$), Faradejeve zakone pišemo u obliku:

$$\Delta m_i = \frac{\nu_i M_i}{|\nu_{e^-}| F} It\eta_i$$

**Primjeri**

1. Za dobijanje HCl se polazi od plinovitih elemenata, a potrebni hlor dobiva se kod tehničke elektrolize NaCl. Potrebno je izračunati električnu energiju u kWh za dobivanje one količine hlora, koja je potrebna za pripremu 100 $m^3$ HCl pri standardnim uslovima uz temperaturu od 25 ºC. Napon elektrolize iznosi 3,6 V, a iskorištenje struje je 88 %. Pretpostaviti da se HCl na zadatim uslovima ponaša kao idealan plin.

**Rješenje**

$$n_{HCl} = \frac{pV}{RT} = \frac{101325Pa \cdot 100m^3}{8{,}314Jmol^{-1}K^{-1} \cdot 298K} = 4089{,}69\ \ mol$$

$$2\ HCl \rightarrow\ Cl_2$$

$$n_{Cl_2} = \frac{n_{HCl}}{2} = \frac{4089{,}69}{2} = 2044{,}845\ \ mol$$

$$m_{Cl_2} = 2044{,}845mol \cdot 70{,}9gmol^{-1} = 144979{,}51\ \ g$$

Hlor se izdvaja na anodi prema reakciji:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

$$\Delta m_{Cl_2} = \frac{+ M_{Cl_2}}{2F} It\eta_i$$

$$It = \frac{144979{,}51g \cdot 2 \cdot 96500Asmol^{-1}}{0{,}88 \cdot 70{,}9gmol^{-1}}$$

$$It = Q = 4{,}485 \cdot 10^8\,As = 124583{,}3\ \ Ah$$

$$W = UQ = 3{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot 124583{,}33$$

W = 448,5 kWh

2. Predmet površine 1,5 $dm^2$ treba presvući slojem tvrdog hroma debljine 80 μm. Elektrolit za hromiranje ima sljedeći sastav: $CrO_3$=290 $gdm^{-3}$; $H_2SO_4$=2,5 $gdm^{-3}$. Gustina struje iznosi 50 $Adm^{-2}$, a iskorištenje struje je 15 %. Koliko je vremena potrebno da se dobije prevlaka navedene debljine? Molarna masa hroma iznosi 52,01 $gmol^{-1}$, a gustina 7,2 $gcm^{-3}$.

**Rješenje**

$$m = \rho V = \delta A \rho$$

$$m = 80 \cdot 10^{-4}\, cm \cdot 1{,}5 \cdot 10^{2}\, cm^2 \cdot 7{,}2\ \ gcm^{-3}$$

m = 8,64 g

I = i ·A = 50 $Adm^{-2}$ · 1,5 $dm^2$ = 75 A

$$\Delta m_{Cr} = \frac{+M_{Cr}}{6F} It\eta_i$$

$$t = \frac{\Delta m_{Cr} 6F}{M_{Cr} I \eta_i} = \frac{8{,}64\ \ g \cdot 6 \cdot 96500\ \ Asmol^{-1}}{52{,}01\ \ gmol^{-1} \cdot 75\ \ A \cdot 0{,}15}$$

t = 8549,74 s

t = 2,37 h

3. U toku 50 minuta iz 120 $cm^3$ 0,2 molarne otopine $CuSO_4$ istaloži se sav bakar. Koliko je iznosila jačina struje?

**Rješenje**

$$n_{CuSO_4} = CV = 0{,}2\ \ moldm^{-3} \cdot 120 \cdot 10^{-3} dm^3 = 0{,}024\ \ mol$$

Bakarni-sulfat disocira po sljedećoj reakciji:

$$CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

Bakar se taloži na katodi, prema sljedećoj reakciji:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

Kako je disocijacija $CuSO_4$ potpuna, a i sva količina $Cu^{2+}$ ide do Cu, slijedi da je:

$$n_{Cu} = n_{CuSO_4} = 0{,}024 \ \ mol$$

$$m_{Cu} = n_{Cu} M_{Cu} = 0{,}024 \cdot 63{,}54 = 1{,}525 \ \ g$$

$$\Delta m_{Cu} = \frac{+ M_{Cu}}{2F} It$$

$$I = \frac{1{,}525 g \cdot 2 \cdot 96500 A s mol^{-1}}{63{,}54 g mol^{-1} \cdot 50 \cdot 60 s} = 1{,}544 \ \ A$$

4. Jednosmjerna struja od 25 A prolazi kroz otopinu $CrCl_3$ 10 sati. Koliko se litara hlora dobija pod normalnim uslovima?

**Rješenje**

$CrCl_3$ disocira po sljedećoj reakciji:

$$CrCl_3 \rightarrow Cr^{3+} + 3Cl^-$$

Hlor se izdvaja na anodi, prema reakciji:

$$3Cl^- - 3e^- \rightarrow 1{,}5Cl_2$$

$$m_{CrCl_3} = \frac{158{,}346 \ \ g mol^{-1}}{3 \cdot 96500 \ \ A s mol^{-1}} \cdot 25 \ \ A \cdot 36000 \ \ s = 492{,}26 \ \ g$$

$$n_{CrCl_3} = \frac{492{,}26}{158{,}346} = 3{,}108 \ \ mol$$

$$n_{Cl_2} = 1{,}5 n_{CrCl_3} = 1{,}5 \cdot 3{,}108 = 4{,}662 \ \ mol$$

$$V_{Cl_2} = \frac{4{,}662 mol \cdot 8{,}314 J mol^{-1} K^{-1} \cdot 273 K}{101325 Pa} = 0{,}1044 \ \ m^3$$

$$V_{Cl_2} = 104{,}43 \ \ dm^3$$

5. Pri elektrolizi otopine $ZnSO_4$ na katodi se pored cinka izdvaja i hidrogen što dovodi do sniženja iskorištenja struje. Odrediti masu cinka i volumen hidrogena ( na 25 ºC i 750 mm Hg) izdvojenih na katodi ako je kroz otopinu propuštena količina elektriciteta od 20 Ah, a iskorištenje struje (po cinku) iznosi 90 %.

**Rješenje**

Reakcije na katodi:

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

$$\Delta m_{Zn} = \frac{+65{,}37 \ \ gmol^{-1}}{2 \cdot 26{,}8 \ \ Ahmol^{-1}} \cdot 20 \ \ Ah \cdot 0{,}9 = 21{,}95 \ \ g$$

$$\Delta m_{H_2} = \frac{+2 \ \ gmol^{-1}}{2 \cdot 26{,}8 \ \ Ahmol^{-1}} \cdot 20 \ \ Ah = 0{,}7462 \ \ g$$

$$V_{H_2} = \frac{\frac{0{,}7462}{2} mol \cdot 8{,}314 \ \ Nmmol^{-1}K^{-1} \cdot 298 \ \ K}{750 \cdot 133{,}322 \ \ Nm^{-2}} = 0{,}009244 \ \ m^3$$

$$V_{H_2} = 9{,}244 \ \ dm^3$$

**Zadaci**

1. Koliko će grama vode biti razloženo pri elektrolizi ako struja od 0,5 A prolazi kroz vodenu otopinu $H_2SO_4$ u toku 6 sati?

   (Rj: $m_{H_2O} = 1{,}009 \ \ g$ )

2. U toku kalibriranja jednog ampermetra hidrogenov kulometar je bio serijski povezan u kolo. U toku jednog sata izdvojilo se 95 $cm^3$ $H_2$ na temperaturi 19 ºC i pritisku 0,99 bar. Odrediti jačinu struje u kolu.

   (Rj: I = 0,203 A)

3. U 150 g $H_2O$ otopljeno je 20 g $K_2SO_4$. Koliko vremena je potrebno propuštati električnu struju jačine 3,5 A kroz otopinu da bi maseni udio kalij-sulfata u otopini bio 15 %.

   (Rj: t = 15,6 h)

4. Komad željeznog lima, ukupne površine 1000 $cm^2$, zaronjen je kao katoda u otopinu cink-sulfata. Kolika će biti debljina sloja izdvojenog cinka za vrijeme od 25 minuta pri srednjoj gustini struje od 2,5 $Adm^{-2}$? Gustina cinka iznosi 7,15 $gcm^{-3}$.

(Rj: $\delta = 1{,}776 \cdot 10^{-3}$ cm)

5. Ako se pri elektrolizi otopine natrij-sulfata sa neotopljenom anodom odvoji anodni i katodni prostor, tada će se u katodnom prostoru nagomilavati NaOH, a u anodnom $H_2SO_4$. Odrediti koncentraciju kiseline i lužine poslije 10 sati odvijanja elektrolize pri jačini struje od 4 A. Volumen otopine u katodnom dijelu je 5 $dm^3$, a u anodnom 8 $dm^3$.

(Rj: $C_{H_2SO_4} = 0{,}093 \ \ moldm^{-3}$; $C_{NaOH} = 0{,}298 \ \ moldm^{-3}$ )

6. Ako se elektrolizi podvrgne razrijeđena otopina sulfatne kiseline sa bakarnim elektrodama, na katodi se odvija reakcija

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$$

a na anodi $$2Cu + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2H^+ + 2e^-$$

Utvrđeno je da se na katodi izdvojilo 27,4 $cm^3$ vlažnog hidrogena pri pritisku 751 mm Hg i temperaturi 22,3 ºC. Kolika je promjena mase anode?

(Rj: $m_{Cu_2O} = 157 \ \ mg$ )

## 8.2. Električna provodljivost otopina elektrolita

Električni otpor otopina elektrolita

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{1}{\chi} \frac{l}{S}$$

R – električni otpor otopina elektrolita, Ω
ρ - električna otpornost /specifični otpor/, Ωm
χ - provodljivost elektrolita, $Sm^{-1}$
l – dužina vodića /rastojanje između elektroda/, m
S – presjek vodića /površina elektrode/, $m^2$

Molarna električna provodljivost

$$\lambda = \frac{\chi}{C}$$

λ - molarna električna provodljivost, $Sm^2mol^{-1}$
C – koncentracija elektrolita, $molm^{-3}$

## Pokretljivost aniona i kationa

$$U_+ = \frac{v_+}{E}; \quad U_- = \frac{v_-}{E}$$

$U_+$ ($U_-$) – pokretljivost kationa /aniona/, $m^2V^{-1}s^{-1}$
$v_+$ ($v_-$) – brzina putovanja kationa /aniona/, $ms^{-1}$
E – jačina električnog polja u kom se joni kreću, $Vm^{-1}$

$$l_+ = F \cdot U_+; \quad l_- = F \cdot U_-$$

$l_+$ - molarna provodljivost kationa
$l_-$ - molarna provodljivost aniona

$$l_+^\circ = F \cdot U_+^\circ; \quad l_-^\circ = F \cdot U_-^\circ$$

$l^\circ$ - molarna jonska provodljivost pri beskonačnom razblaženju

## Kohlrausch – Arrheniusov zakon

$$\chi = \alpha CF(U_+ + U_-)$$

$\alpha$ - stepen disocijacije

## Kolrauševo pravilo kvadratnog korijena

Za razblažene otopine 1 – 1 valentnih jakih elektrolita važi jednačina koja je prvo ustanovljena empirijski (Kolrauševo pravilo kvadratnog korijena), a zatim i teoretski izvedena i poznata kao granični zakon Debaj –Hikl – Onzagera( Debye, Hückel, Onsager):

$$\lambda = \lambda^\circ - A\sqrt{C}$$

A – konstanta ustanovljena eksperimentalno
$\lambda^\circ$ - molarna provodljivost pri beskonačnom razblaženju

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\circ}$$

## Ostwaldov zakon razblaženja

Konstanta disocijacije slabog 1 – 1 valentnog elektrolita data je izrazom:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda^\circ(\lambda^\circ - \lambda)}$$

## Prenosni brojevi

Udio jona date vrste u prenosu naelektrisanja kroz otopinu elektrolita naziva se prenosni broj, $t_i$.

Za razblažene otopine vrijedi:

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-}; \quad t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-}$$

Za binarni elektrolit važi da je:

$$t_+ + t_- = 1$$

Prenosni brojevi metodom pomične granice se računaju po izrazima:

$$t_+ = \frac{FVC_+}{It} \qquad t_- = \frac{FVC_-}{It}$$

V – volumen otopine između početnog i krajnjeg položaja granice, $m^3$
$C_-$ i $C_+$ - koncentracije aniona i kationa, $molm^{-3}$

**Primjeri**

1. Poznate su molarne provodljivosti kod beskonačnog razblaženja za NaAc, AgAc i $NaIO_3$, koje iznose:

   $\lambda^\circ(NaAc) = 78{,}16\ Scm^2mol^{-1}$
   $\lambda^\circ(NaIO_3) = 76{,}94\ Scm^2mol^{-1}$
   $\lambda^\circ(AgAc) = 88{,}8\ Scm^2mol^{-1}$

   Odrediti $\lambda^\circ(AgIO_3)$.

**Rješenje**

$$\lambda^\circ(AgIO_3) = \lambda^\circ(Ag^+) + \lambda^\circ(IO_3^-)$$

$$\lambda^{\circ}(AgIO_3) = \lambda^{\circ}(AgAc) + \lambda^{\circ}(NaIO_3) - \lambda^{\circ}(NaAc)$$

$$\lambda^{\circ}(AgIO_3) = 88,8 + 76,94 - 78,16$$

$$\lambda^{\circ}(AgIO_3) = 87,58\ Scm^2mol^{-1}$$

2. Zasićena otopina $BaSO_4$ kod 25 ºC ima provodljivost $2,562 \cdot 10^{-6}$ $Scm^{-1}$. Molarna provodljivost kod beskonačnog razblaženja iznosi 123,3 $Scm^2mol^{-1}$. Potrebno je izračunati produkt topivosti i topivost $BaSO_4$ u $gdm^{-3}$. Pretpostaviti da je disocijacija $BaSO_4$ potpuna.

**Rješenje**

$$BaSO_4 \rightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$C = \frac{\chi}{\lambda^{\circ}} = \frac{2,562 \cdot 10^{-6}\ Scm^{-1}}{123,3 Scm^2 mol^{-1}} = 2,08 \cdot 10^{-8}\ molcm^{-3} = 2,08 \cdot 10^{-5}\ moldm^{-3}$$

$$K_{pt}(BaSO_4) = a(Ba^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-})$$

Zbog male topivosti $BaSO_4$ uzet će se da su koeficijenti aktiviteta, f = 1.

$$a(Ba^{2+}) = a(SO_4^{2-}) = C$$

$$K_{pt}(BaSO_4) = C^2 = (2,08 \cdot 10^{-5})^2 = 4,33 \cdot 10^{-10}\ mol^2 dm^{-6}$$

Topivost $BaSO_4$ (L) se računa po izrazu:

$$L_{(BaSO_4)} = C_{BaSO_4} M_{BaSO_4}$$

$$L_{(BaSO_4)} = 2,08 \cdot 10^{-5}\ moldm^{-3} \cdot 233,4\ \ gmol^{-1}$$

$$L_{(BaSO_4)} = 4,85 \cdot 10^{-3}\ gdm^{-3}$$

3. Molarna provodljivost 0,1 $moldm^{-3}$ otopine $LiNO_3$ iznosi 79,2 $Scm^2mol^{-1}$. Na kojoj udaljenosti trebaju biti postavljene elektrode površine 5 $cm^2$, da bi otpor sloja otopine između njih bio 50 Ω?

**Rješenje**

$$\chi = \lambda C = 79,2\ \ Scm^2 mol^{-1} \cdot 0,1 \cdot 10^{-3}\ molcm^{-3}$$

$$\chi = 7{,}92 \cdot 10^{-3}\, Scm^{-1}$$

$$\chi = \frac{l}{RS} \Rightarrow l = \chi RS$$

$$l = 7{,}92 \cdot 10^{-3}\, Scm^{-1} \cdot 50\ S^{-1} \cdot 5\ cm^2$$

$$l = 1{,}98\ cm$$

4. Provodljivost otopine NaCl na 18 °C zavisi od koncentracije kao što je prikazano u tabeli:

| C, moldm$^{-3}$ | 5·10$^{-3}$ | 2·10$^{-3}$ | 1·10$^{-3}$ | 5·10$^{-4}$ |
|---|---|---|---|---|
| $\chi$, Scm$^{-1}$ | 5,17·10$^{-4}$ | 2,11·10$^{-4}$ | 1,065·10$^{-4}$ | 5,36·10$^{-5}$ |

Naći jednačinu koja opisuje zavisnost molarne provodljivosti od koncentracije.

**Rješenje**

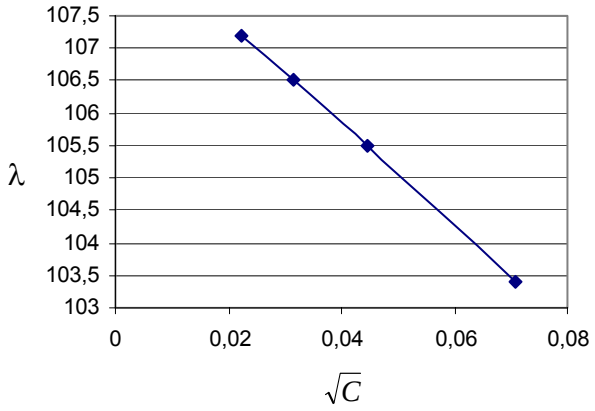
Za razblažene otopine $\lambda = f\left(\sqrt{C}\right)$ je linearna funkcija, gdje je:

$\lambda^{\circ}$ - odsječak na osi ordinati

A – nagib pravca

Crta se grafik funkcije, $\lambda = f\left(\sqrt{C}\right)$.

| $\sqrt{C}$ | $\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C}, Scm^2 mol^{-1}$ | $tg\ \alpha = \frac{\Delta \lambda}{\Delta \sqrt{C}}$ | |
|---|---|---|---|
| 0,0707 | 103,4 | | |
| 0,04472 | 105,5 | tg$\alpha_1$ | -80,8314 |
| 0,03162 | 106,5 | tg$\alpha_2$ | -76,3359 |
| 0,02236 | 107,2 | tg$\alpha_3$ | -75,594 |




Sa grafika se dobije da je $\lambda^{\circ}$ = 108,98 Scm$^2$mol$^{-1}$

$$A = tg\alpha = \sum_{i=1}^{3} \frac{tg\alpha_i}{3} = -77{,}5871$$

$$\lambda = 108{,}98 - 77{,}5871\sqrt{c}$$

5. Prenosni broj $Na^+$ jona u otopini NaCl koncentracije 0,02 moldm$^{-3}$ određivan metodom pokretne granice iznosi 0,39. Koliko je vremena potrebno da se pod dejstvom struje od 1,6·10$^{-3}$ A u cijevi poprečnog presjeka 0,1115 cm$^2$ granica pomjeri za 8 cm.

**Rješenje**

$$t = \frac{FVC}{It_+}$$

$$V = Al = 0{,}1115cm^2 \cdot 8cm = 0{,}892\ \ cm^3$$

$$t = \frac{96500Asmol^{-1} \cdot 0{,}892\ \ cm^3 \cdot 0{,}02 \cdot 10^{-3} molcm^{-3}}{1{,}6 \cdot 10^{-3} A \cdot 0{,}39}$$

t = 2758,91 s = 45,98 min

6. Prenosni broj jona u otopini $CuSO_4$ je za $Cu^{2+}$ 0,48, za $SO_4^{2-}$ 0,52. Elektroliza ove otopine je trajala jedan sat, a jačina struje tokom elektrolize je bila konstantna i iznosila je 0,2 A. Pri elektrolizi su upotrijebljene platinske elektrode. Izračunati smanjenje količine bakar-sulfata u katodnom i anodnom dijelu.

**Rješenje**

$$Q = It = 0{,}2 \cdot 3600 = 720 \;\; As = 720 \;\; C$$

$$\Delta a = t_+ \frac{Q}{F} = 0{,}48 \cdot \frac{720 \;\; C}{96500 \;\; Cmol^{-1}}$$

$$\Delta a = 3{,}58 \cdot 10^{-3} \, mol$$

$$\Delta k = t_- \frac{Q}{F} = 0{,}52 \cdot \frac{720 \;\; C}{96500 \;\; Cmol^{-1}}$$

$$\Delta k = 3{,}88 \cdot 10^{-3} \, mol$$

**Zadaci**

1. Za otopine KCl, $NaNO_3$ i NaCl koncentracija $1 \cdot 10^{-5}$ $moldm^{-3}$ posudom otpornog kapaciteta 0,0362 $cm^{-1}$ izmjereni su otpori 27800, 34400 i 32200 Ω pri temperaturi 18 °C. Izračunati molarnu provodljivost kod beskonačnog razblaženja za $KNO_3$.

   (Rj: $\lambda^{\circ}(KNO_3) = 123$ $Scm^2mol^{-1}$)

2. Električna provodljivost otopine KJ iznosi 0,89 $Scm^{-1}$, a KCl pri istoj koncentraciji 1,8653 $Scm^{-1}$. Pripremljena je otopina koja sadrži obje soli u istoj koncentraciji, čija je električna provodljivost 0,9845 $Scm^{-1}$. Izračunati procenat KCl u otopini.

   (Rj: %KCl = 9,68 %)

3. Molarne električne provodljivosti na 18 °C za 0,1 $moldm^{-3}$ otopine $LiNO_3$, $NaNO_3$ i NaCl iznose respektivno 79,2, 87,2 i 92 $Scm^2mol^{-1}$. Odrediti molarnu električnu provodljivost 0,1 $moldm^{-3}$ otopine LiCl.

   (Rj: $\lambda$(LiCl) = 84 $Scm^2mol^{-1}$)

4. Molarna električna provodljivost otopine KCl na 25 °C mijenja se sa molaritetom kao što je prikazano u tabeli:

| $C \cdot 10^3$, $moldm^{-3}$ | 20 | 10 | 5 | 1 |
|---|---|---|---|---|
| $\lambda$, $Scm^2mol^{-1}$ | 138,34 | 141,27 | 143,55 | 146,95 |

   Odrediti grafički električnu provodljivost pri beskonačnom razblaženju za KCl.

   (Rj: $\lambda^{\circ}$(KCl) = 149,1 $Scm^2mol^{-1}$)

5. Prenosni broj kationa u 0,01 $moldm^{-3}$ otopini NaOH iznosi 0,2, a njihova pokretljivost $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Izračunati:
   a) pokretljivost aniona,

b) brzinu gibanja aniona u polju jakosti 0,8 $Vcm^{-1}$.

(Rj: a) $U_- = 1{,}8 \cdot 10^{-3}\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ b) $v_- = 1{,}44 \cdot 10^{-3}\ cms^{-1}$)

6. Kroz otopinu koja sadrži 5 $\%_{(mas.)}$ LiCl protekla je količina elektriciteta od 1930 C. Elektroliza je vršena između katode od Ag prevučene sa AgCl i anode od Ag. Poslije elektrolize u 199,17 g anodne otopine bilo je 9,737 g LiCl. Odrediti prenosne brojeve jona $Li^+$ i $Cl^-$.

(Rj: $t_+ = 0{,}274$; $t_- = 0{,}726$)

## 8.3. Elektrodni potencijal

Ako se reakcija koja se odigrava na elektrodi napiše u obliku

oksidans + $ze^-$ = reducens,

tj. sa simbolima za elektrone na lijevoj strani (kao reakcija redukcije) tada prema Nernstu, izraz za ravnotežni potencijal elektrode (ili elektrodni redoks potencijal) ima oblik:

$$E = E^{\Theta} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{(red)}}{a_{(oks)}}$$

E – ravnotežni potencijal elektrode, V
$E^{\Theta}$ - standardni potencijal elektrode (ili standardni elektrodni redoks potencijal), V
R – univerzalna gasna konstanta, 8,314 $Jmol^{-1}K^{-1}$
z – broj elektrona izmijenjenih na elektrodi
F – Faradejeva konstanta, ≈ 96 500 $Cmol^{-1}$
T – apsolutna temperatura, K

Pod standardnim potencijalom neke elektrode se podrazumijeva razlika potencijala između te elektrode i standardne hidrogenove elektrode, mjerena u električnom kolu zanemarljivo male jačine struje. Dogovorno je prihvaćeno da je standardna hidrogenova elektroda lijeva elektroda (anoda), a elektroda kojoj se potencijal mjeri desna elektroda (katoda), u električnom kolu. Standardni elektrodni potencijali mjereni u odnosu na standardnu hidrogenovu elektrodu čiji je potencijal 0 V, dati su tabelarno kao potencijali redukcije.

Standardni potencijal elektrode povezan je sa promjenom standardne Gibbsove energije reakcije preko izraza:

$$\Delta_r G^{\Theta} = - zFE^{\Theta}$$

Potencijal elektrode je povezan sa promjenom Gibbsove energije reakcije preko izraza:

$$\Delta_r G = - zFE$$

### 8.4. Elektromotorne sile galvanskih članaka

Za reakciju koja se odigrava u elektrohemijskom članku po šemi:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4,$$

elektromotorna sila članka ($E_{MS}$), prema Nernstu, se računa po izrazu:

$$E_{MS} = E_{MS}^{\Theta} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A_3}^{\nu_3} a_{A_4}^{\nu_4}}{a_{A_1}^{\nu_1} a_{A_2}^{\nu_2}}$$

Galvanske ćelije su ćelije u kojima se reakcije na elektrodama odvijaju spontano. Znak $E_{MS}$ određuje spontanost nekog elektrohemijskog procesa. Reakcije na elektrodama se odvijaju spontano ukoliko je $E_{MS} > 0$. Elektroda čiji je potencijal pozitivniji predstavlja katodu, a elektroda čiji je potencijal negativniji anodu u galvanskoj ćeliji.

Standardna Gibbsova energija u elektrohemijskom članku se računa po izrazima:

$$\Delta_r G^{\Theta} = - zFE^{\Theta}_{MS} = - RT\ln K^{\Theta}$$

$$E_{MS}^{\Theta} = \frac{RT}{zF} \ln K^{\Theta}$$

$K^{\Theta}$ - konstanta ravnoteže u standardnom stanju

Promjena entalpije za reakciju u članku se računa po izrazu:

$$\Delta_r H = -zFE_{MS} + zFT\left(\frac{\partial E_{MS}}{\partial T}\right)_p$$

Promjena entropije reakcije u članku se računa po izrazu:

$$\Delta_r S = zF\left(\frac{\partial E_{MS}}{\partial T}\right)_p$$

Elektromotorna sila galvanskog članka se može računati i kao:

$$E_{MS} = E_K - E_A$$

$E_K$ – potencijal katode , V
$E_A$ – potencijal anode, V

**Primjeri**

1. Na 25 ºC ravnotežni potencijal elektrode $Cu_{(s)}\,|\,Cu^{2+}_{(aq)}$ ($a = 5\cdot10^{-3}$) iznosi 0,271 V. Izračunati standardni potencijal bakarne elektrode.

**Rješenje**

Reakcija na elektrodi je: $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^{\Theta}_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}}}$$

$$0{,}271 = E^{\Theta}{}_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{8{,}314\cdot298}{2\cdot96500}\ln\frac{1}{5\cdot10^{-3}}$$

$$E^{\Theta}{}_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}339\ V$$

2. Napisati reakciju i izračunati ravnotežni potencijal na 25 ºC za elektrodu:

$$Hg_{(l)}\,|\,Hg_2SO_{4(s)},\ SO_4^{2-}{}_{(aq)}\ (a = 0{,}015).$$

Standardni potencijal elektrode $Hg_2SO_4\,|\,Hg$ iznosi 0,615 V.

**Rješenje**

Reakcija na elektrodi:

$$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$$

$$E_{Hg_2SO_4/Hg} = E^{\Theta}_{Hg_2SO_4/Hg} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a^2_{Hg}\,a_{SO_4^{2-}}}{a_{Hg_2SO_4}}$$

$$E_{Hg_2SO_4/Hg} = 0{,}615 - \frac{8{,}314\cdot298}{2\cdot96500}\ln\frac{0{,}015}{1}$$

$$E_{Hg_2SO_4/Hg} = 0{,}669\ V$$

3. Kolika treba da bude aktivnost $Cl^-$ jona da bi ravnotežni potencijal kalomel elektrode $Hg_2Cl_2\,|\,Hg$ na 25 ºC iznosio 0,386 V. Standardni potencijal kalomel elektrode iznosi 0,268 V.

**Rješenje**

Reakcija na elektrodi:

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$$

$$E_{Hg_2Cl_2/Hg} = E^{\Theta}_{Hg_2Cl_2/Hg} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a^2_{Hg}a^2_{Cl^-}}{a_{Hg_2Cl_2}}$$

$$0{,}386 = 0{,}268 - \frac{8{,}314\cdot 298}{2\cdot 96500}\ln\frac{a^2_{Cl^-}}{1}$$

$$\ln a^2_{Cl^-} = -9{,}192$$

$$a^2_{Cl^-} = 0{,}0001$$

$$a_{Cl^-} = \sqrt{0{,}0001} = 0{,}01$$

4. Napisati reakcije na elektrodama i izračunati elektromotornu silu galvanskog članka

$$Zn \mid ZnSO_{4(aq)}\ (0{,}01\ moldm^{-3}) \parallel KCl_{(aq)} \mid Hg_2Cl_{2(s)}, Hg$$

na 298 K. Standardni potencijal cinkove elektrode iznosi – 0,763 V, a ravnotežni potencijal kalomel elektrode iznosi + 0,242 V. Srednji jonski koeficijent aktivnosti $ZnSO_4$ iznosi $f_{\pm} = 0{,}387$.

**Rješenje**

Dvije vertikalne linije u šematskom prikazu galvanske ćelije (‖) predstavljaju eliminaciju difuzionog potencijala pomoću elektrolitičkog ključa.
Pošto je standardni potencijal cinkove elektrode negativniji od ravnotežnog potencijala kalomel elektrode, možemo pretpostaviti da je cinkova elektroda anoda, a kalomel elektroda katoda.

Reakcije na elektrodama:

K: $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$

A: $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$

Ukupna reakcija u članku:

$$Hg_2Cl_2 + Zn \rightarrow 2Hg + 2Cl^- + Zn^{2+}$$

$$E_{MS} = E_K - E_A = E_{Hg_2Cl_2/Hg} - E_{Zn^{2+}/Zn}$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^{\Theta}_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Zn}}{a_{Zn^{2+}}}$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763 - \frac{8{,}314 \cdot 298}{2 \cdot 96500}\ln\frac{1}{(0{,}01 \cdot 0{,}387)}$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}834\ V$$

$$E_{MS} = 0{,}242 - (-0{,}834) = 1{,}076\ V$$

Pošto se dobilo da je $E_{MS} > 0$, to znači da se reakcije na elektrodama, onako kako su napisane, odvijaju spontano.

5. Standardna elektromotorna sila galvanskog članka

$$Pt,\ H_2\ (p=1\ bar)\,|\,HBr,\ AgBr\ |\ Ag$$

na 25 ºC iznosi 0,071 V. Izmjerena elektromotorna sila za 0,5 moldm$^{-3}$ HBr na 25 ºC iznosi 0,1187 V. Izračunati srednji jonski koeficijent aktivnosti za 0,5 moldm$^{-3}$ HBr.

**Rješenje**

Reakcije na elektrodama:

K: $2\ AgBr + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2Br^-$

A: $H_2 - 2e^- \rightarrow 2H^+$

Ukupna reakcija u članku:

$$2\ AgBr + H_2 \rightarrow 2Ag + 2Br^- + 2H^+$$

$$E_{MS} = E^{\Theta}_{MS} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a^2_{Br^-}a^2_{H^+}}{p_{H_2}}$$

Aktiviteti $H^+$ i $Br^-$ jona su isti pa se u gornjoj jednačini mogu zamijeniti sa X.

$$0{,}1187 = 0{,}071 - \frac{8{,}314 \cdot 298}{2 \cdot 96500}\ln a_X^4$$

$$a_X^4 = 0{,}02434$$

$$a_X = (0{,}02434)^{\frac{1}{4}} = 0{,}395$$

$$a_{H^+} = a_{Br^-} = C_\pm f_\pm = 0{,}395$$

$$f_\pm = \frac{0{,}395}{0{,}5} = 0{,}79$$

6. Elektromotorna sila galvanske ćelije

$$Zn \mid ZnCl_2 \ (\ 0{,}05\ moldm^{-3}) \mid AgCl_{(s)}, Ag$$

na 298 K iznosi 1,015 V. Temperaturni koeficijent elektromotorne sile iznosi $-4{,}92\cdot10^{-4}\ VK^{-1}$. Za reakciju u galvanskoj ćeliji izračunati $\Delta_r G$, $\Delta_r S$ i $\Delta_r H$.

**Rješenje**

Reakcije na elektrodama:

K: $2\ AgCl_{(s)} + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2Cl^-$

A: $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$

Ukupna reakcija u članku:

$$Zn + 2\ AgCl_{(s)} \rightarrow 2Ag + 2Cl^- + Zn^{2+}$$

$$\Delta_r G = -zFE_{MS} = -2 \cdot 96500\ \ Asmol^{-1} \cdot 1{,}015\ \ V$$

$$\Delta_r G = -195895\ \ Jmol^{-1}$$

$$\Delta_r S = zF\left(\frac{\partial E_{MS}}{\partial T}\right)_p = 2 \cdot 96500\ \ Asmol^{-1} \cdot (-4{,}92 \cdot 10^{-4})\ \ VK^{-1}$$

$$\Delta_r S = -94{,}956\ \ Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S$$

$$\Delta_r H = -195895 Jmol^{-1} + 298K(-94{,}956 Jmol^{-1}K^{-1})$$

$$\Delta_r H = -224192\ \ Jmol^{-1}$$

7. Izračunati pH otopine HCl upotrijebljene kao elektrolit u članku formiranom od hidrogenove i zasićene kalomel-elektrode. Izmjerena elektromotorna sila članka na 298 K iznosi 0,3395 V. Potencijal zasićene kalomel-elektrode iznosi 0,245 V.

**Rješenje**

Šematski prikaz članka

$$Pt, H_2 \,|\, HCl, Hg_2Cl_{2(s)} \,|\, Hg$$

Reakcije na elektrodama:

K: $Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$

A: $H_2 - 2e^- \rightarrow 2H^+$

$$E_{MS} = E_K - E_A$$

$$E_A = E_K - E_{MS} = 0{,}245 - 0{,}3395 = -0{,}0945$$

$$E_{H^+/H_2} = E^{\Theta}_{H^+/H_2} + 2{,}303\frac{RT}{2F}\log a^2_{H^+}$$

$$E_{H^+/H_2} = 0 + 2{,}303\frac{RT}{F}\log a_{H^+}$$

$$-0{,}0945 = 2{,}303 \cdot \frac{8{,}314 \cdot 298}{96500}\log a_{H^+}$$

$$\log a_{H^+} = -1{,}6$$

$$pH = -\log a_{H^+} = 1{,}6$$

8. Odrediti standardnu konstantu ravnoteže reakcije koja se odigrava u spregu:

$$Zn_{(s)} \,|\, Zn^{2+}_{(aq)}\ (a = 1) \,\|\, Cu^{2+}_{(aq)}\ (a = 1) \,|\, Cu_{(s)}$$

$$E^{\Theta}_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763\ V\ ;\quad E^{\Theta}_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}337\ V$$

**Rješenje**

$$E^{\Theta}_{MS} = E^{\Theta}_{Cu^{2+}/Cu} - E^{\Theta}_{Zn^{2+}/Zn} = 0{,}337 - (-0{,}763) = 1{,}1\ V$$

$$\Delta_r G^{\Theta} = -zFE^{\Theta}_{MS} = -RT \ln K^{\Theta}$$

$$\Delta_r G^{\Theta} = -2 \cdot 96500 \ \ Asmol^{-1} \cdot 1{,}1 \ V = -212300 \ \ Jmol^{-1}$$

$$\ln K^{\Theta} = \frac{-212300}{-8{,}314 \cdot 298} = 85{,}6887$$

$$K^{\Theta} = 1{,}637 \cdot 10^{37}$$

9. Promjena entalpije za reakciju: $Pb_{(s)} + 2\ AgCl_{(s)} \rightarrow PbCl_{2(aq)} + 2\ Ag_{(s)}$ na 298 K iznosi 105,3 kJmol$^{-1}$. Elektromotorna sila sprega koji radi na račun ove reakcije iznosi 0,49 V na 298 K. Odrediti $E_{MS}$ sprega na 293 K.

**Rješenje**

$$\Delta_r G_{298} = -zFE_{MS(298)} = -2 \cdot 96500 Asmol^{-1} \cdot 0{,}49V = -94570 \ \ Jmol^{-1}$$

$$\Delta_r S_{298} = \frac{\Delta_r H_{298} - \Delta_r G_{298}}{298} = \frac{105{,}3 \cdot 10^3 \ Jmol^{-1} - (-94570 Jmol^{-1})}{298K}$$

$$\Delta_r S_{298} = 670{,}7 \ \ Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S}{zF} = \frac{670{,}7 Jmol^{-1}K^{-1}}{2 \cdot 96500 Asmol^{-1}}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 3{,}475 \cdot 10^{-3} VK^{-1}$$

$$E_{MS(293)} = 0{,}49 \ V + 3{,}475 \cdot 10^{-3} VK^{-1} \cdot 5K$$

$$E_{MS(293)} = 0{,}507 \ V$$

10. Elektromotorna sila sprega

$$Ag_{(s)} \mid Ag^{+}_{(aq)} \ (a = 1 \cdot 10^{-3}) \parallel Ag^{+}_{(aq)} \ (a = x) \mid Ag_{(s)}$$

iznosi 0,0579 V na 298 K. Izračunati x.

**Rješenje**

Elektrode prikazane u spregu su identične pa je $E^{\Theta}_{MS} = 0$.
Reakcije na elektrodama:

$$A:\ Ag_{(s)} - e^- \rightarrow Ag^+$$

$$K:\ Ag^+ + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$$

Ukupna reakcija u članku:

$$Ag_{(s)} + Ag^+ \rightarrow Ag^+ + Ag_{(s)}$$

$$E_{MS} = 0 - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Ag^+}(A)}{a_{Ag^+}(K)}$$

$$0{,}0579 = 0 - \frac{8{,}314 \cdot 298}{1 \cdot 96500}\ln\frac{1\cdot 10^{-3}}{a_{Ag^+}(K)}$$

$$\frac{1\cdot 10^{-3}}{a_{Ag^+}(K)} = 0{,}1048$$

$$x = a_{Ag^+}(K) = 9{,}54 \cdot 10^{-3}$$

**Zadaci**

1. Srebrna pločica uronjena je u zasićenu otopinu AgCl koja sadrži i nešto KCl, tako da je aktivitet jona hlora $1\cdot10^{-3}$. Izračunati ravnotežni potencijal ove elektrode ako je poznato da je njen standardni potencijal 0,222 V na 25º.

   (Rj: $E_{AgCl/Ag} = 0{,}399\ V$ )

2. Izračunati potencijal hlorne elektrode na 25º, formirane tako da je platina uronjena u otopinu koja sadrži jone hlora aktiviteta 0,0796, a pod nju se dovodi plin hlor pod pritiskom od 2 bara. Standardni potencijal hlorne elektrode iznosi 1,36 V.

   (Rj: $E_{Cl_2/Cl^-} = 1{,}45\ V$ )

3. Pločica cinka je uronjena u otopinu cink-sulfata. Ravnotežni potencijal ovako formirane elektrode na 25 ºC iznosi – 0,822 V. Izračunati molaritet $ZnSO_4$. Pretpostaviti da je koeficijent aktiviteta jednak jedinici. Standardni potencijal elektrode $Zn^{2+}/Zn$ iznosi – 0,763 V.

   (Rj: C = $1\cdot10^{-2}$ moldm$^{-3}$)

4. Izračunati elektromotornu silu, na 25 ºC, za članak

   $$Tl \mid Tl^+ (a = 0{,}001) \parallel Zn^{2+} (a=0{,}1) \mid Zn,$$

   te napisati jednačinu reakcije u članku onako kako se ona spontano odigrava. Standardni potencijali cinkove i talijum elektrode iznose – 0,763 V odnosno – 0,336 V.

   (Rj: $E_{MS}$ = - 0,633 V)

5. Standardna elektromotorna sila za članak

$$Zn \mid ZnSO_{4(aq)} \mid PbSO_{4(s)}, Pb,$$

na 298 K iznosi 0,4085 V. Izračunati srednji jonski koeficijent aktiviteta za 0,001 moldm$^{-3}$ $ZnSO_4$, ako je elektromotorna sila članka 0,595 V.

(Rj: $f_{\pm} = 0{,}703$)

6. Elektromotorna sila članka

$$Pt, H_2\ (p=1\ bar) \mid HCl_{(aq)}\ (0{,}01\ moldm^{-3}) \mid AgCl_{(s)}, Ag$$

na 298 K iznosi 0,4645 V. Standardni potencijal srebro-srebro hloridne elektrode iznosi 0,2225 V. Izračunati pH za 0,01 moldm$^{-3}$ HCl.

(Rj: pH = 2,046)

7. Izračunati standardnu termodinamičku konstantu ravnoteže na 25 °C za reakciju

$$3\ I^- + 2\ Ce^{4+} \leftrightarrow I_3^- + 2\ Ce^{3+},$$

ako je $E^{\Theta}_{I^-/I_3^-} = 0{,}536\ V$; $E^{\Theta}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1{,}610\ V$.

( Rj: $K_a = 1 \cdot 10^{37}$ )

8. Elektromotorna sila galvanske ćelije u kojoj se odigrava reakcija

$$Zn_{(s)} + Hg_2SO_{4(s)} + 7\ H_2O \rightarrow ZnSO_4 \cdot 7H_2O_{(s)} + 2Hg_{(l)},$$

funkcija je od temperature, izražena preko sljedeće zavisnosti:

$$E_{MS} = 1{,}4151 - 1{,}2 \cdot 10^{-3}(T - 298) - 7 \cdot 10^{-6}(T - 298)^2,\ V.$$

Za reakciju u galvanskoj ćeliji izračunati $\Delta_r G$, $\Delta_r H$ i $\Delta_r S$ na 45 ºC.

(Rj: $\Delta_r G = -267{,}9$ kJmol$^{-1}$; $\Delta_r H = -358{,}7$ kJmol$^{-1}$; $\Delta_r S = -285{,}6$ Jmol$^{-1}$K$^{-1}$)

9. Izračunati koncentraciju jona cinka u otopini cink-sulfata za galvanski element formiran tako da je cink uronjen u otopinu $ZnSO_4$, a kadmij uronjen u otopinu $CdSO_4$ koncentracije 0,001 moldm$^{-3}$. Pretpostaviti da su koeficijenti aktiviteta jednaki jedinici.

$E^{\Theta}_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763\ V$; $E^{\Theta}_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}402\ V$

(Rj: $a_{Zn^{2+}} = C_{Zn^{2+}} = 0{,}01\ moldm^{-3}$)

10. Izračunati teoretski napon razlaganja za sistem

(-) Pt $\mid$ $CdCl_2$ (a = 1) $\mid$ Pt (+), na 25 ºC.

(Rj: $E_T = 1{,}761$ V)

Tabela 1. Hemijski elementi: Simbol, Relativna atomska masa (Ar)

| Element | Simbol | Ar | Element | Simbol | Ar |
|---|---|---|---|---|---|
| Aktinij | Ac | (227) | Molibden | Mo | 95,94 |
| Aluminij | Al | 26,9815 | Neodimij | Nd | 144,24 |
| Americij | Am | (243) | Neon | Ne | 20,179 |
| Antimon | Sb | 121,75 | Neptunij | Np | 237,048 |
| Argon | Ar | 39,948 | Nikal | Ni | 58,70 |
| Arsen | As | 74,9216 | Niobij | Nb | 92,9064 |
| Astat | At | (210) | Dušik | N | 14,0067 |
| Barij | Ba | 137 | Nobelij | No | (255) |
| Berkelij | Bk | (247) | Osmij | Os | 190,2 |
| Berilij | Be | 9,0122 | Kisik | O | 15,9994 |
| Bizmut | Bi | 208,980 | Paladij | Pd | 106,4 |
| Bor | B | 10,81 | Fosfor | P | 30,9738 |
| Brom | Br | 79,904 | Platina | Pt | 195,09 |
| Kadmij | Cd | 112,40 | Plutonij | Pu | (244) |
| Kalcij | Ca | 40,08 | Polonij | Po | (210) |
| Kalifornij | Cf | (251) | Kalij | K | 39,098 |
| Ugljik | C | 12,011 | Praseodimij | Pr | 140,908 |
| Cerij | Ce | 140,12 | Prometij | Pm | (147) |
| Cezij | Cs | 132,9054 | Protaktinij | Pa | 231,036 |
| Klor | Cl | 35,453 | Radij | Ra | 226,025 |
| Krom | Cr | 51,996 | Radon | Rn | (222) |
| Kobalt | Co | 58,9332 | Renij | Re | 186,207 |
| Bakar | Cu | 63,546 | Rodij | Rh | 102,906 |
| Curij | Cm | (247) | Rubidij | Rb | 85,4678 |
| Disprozij | Dy | 162,50 | Rutenij | Ru | 101,07 |
| Einsteinij | Es | (254) | Ruderordij | Rf | (261) |
| Erbij | Er | 167,26 | Samarij | Sm | 150,4 |
| Europij | Eu | 151,96 | Skandij | Sc | 44,9559 |
| Fermij | Fm | (257) | Selenij | Se | 78,96 |
| Fluor | F | 18,9984 | Silicij | Si | 28,086 |
| Francij | Fr | (223) | Srebro | Ag | 107,868 |
| Gadolinij | Gd | 157,25 | Natrij | Na | 22,9898 |
| Galij | Ga | 69,72 | Stroncij | Sr | 87,62 |
| Germanij | Ge | 72,59 | Sumpor | S | 32,06 |
| Zlato | Au | 196,966 | Tantal | Ta | 180,948 |
| Hafnij | Hf | 178,49 | Tehnecij | Tc | 98,9062 |
| Helij | He | 4,00260 | Telurij | Te | 127,60 |
| Holmij | Ho | 164,930 | Terbij | Tb | 158,925 |
| Vodik | H | 1,0079 | Talij | Tl | 204,37 |
| Indij | In | 114,82 | Torij | Th | 232,038 |

| Element | Simbol | Ar | Element | Simbol | Ar |
|---|---|---|---|---|---|
| Jod | I | 126,904 | Tulij | Tm | 168,934 |
| Iridij | Ir | 192,22 | Kositar | Sn | 118,69 |
| Željezo | Fe | 55,847 | Titanij | Ti | 47,90 |
| Kripton | Kr | 83,80 | Volfram | W | 183,85 |
| Lantan | La | 138,905 | Uranij | U | 238,029 |
| Lawrencij | Lr | (256) | Vanadij | V | 50,9414 |
| Olovo | Pb | 207,2 | Ksenon | Xe | 131,30 |
| Litij | Li | 6,941 | Iterbij | Yb | 173,04 |
| Lutecij | Lu | 174,97 | Itrij | Y | 88,9059 |
| Magnezij | Mg | 24,305 | Cink | Zn | 65,38 |
| Mangan | Mn | 54,9380 | Cirkonij | Zr | 91,22 |
| Mendelevij | Md | (258) | | | |
| Živa | Hg | 200,59 | | | |

Tabela 2. Vrijednosti nekih osnovnih konstanti

| | |
|---|---|
| Avogadrova konstanta, $N_A$ | $6{,}022\cdot10^{23}$ $mol^{-1}$ |
| Faradejeva konstanta, F | 96485 $Cmol^{-1}$ |
| Elementarno naelektrisanje, e | $1{,}602\cdot10^{-19}$ C |
| Masa elektrona, me | $9{,}11\cdot10^{-28}$ g |
| Plankova konstanta, h | $6{,}626\cdot10^{-34}$ J s |
| Brzina svjetlosti, c | $2{,}998\cdot10^{8}$ $ms^{-1}$ |
| Gasna konstanta, R | 8,314 $Jmol^{-1}K^{-1}$ |
| Bolcmanova konstanta, k | $1{,}381\cdot10^{-23}$ $JK^{-1}$ |
| Standardni pritisak, $p^{\Theta}$ | $1{,}01325\cdot10^{5}$ Pa |
| Molarni volumen pri STP, $V_M$ | $2{,}241383\cdot10^{-2}$ $m^3mol^{-1}$ |

Tabela 3. Standardna entalpija stvaranja, standardna Gibbsova energija stvaranja i apsolutna entropija anorganskih spojeva

| Spoj | $\Delta_f H^\ominus$ (kJ/mol) | $\Delta_f G^\ominus$ (kJ/mol) | $S^\ominus$ (J/mol K) |
|---|---|---|---|
| $H_2(g)$ | 0 | 0 | 130.5 |
| H(g) | 218 | 203.3 | 114.6 |
| Li(s) | 0 | 0 | 28 |
| Li(g) | 155.2 | 122.2 | 138.5 |
| $Li_2O(s)$ | -595.8 | -560.7 | 37.9 |
| $Li_2O_2(s)$ | -634.7 | -564.8 | 56.5 |
| LiH(s) | -90.4 | -69.9 | 24.7 |
| LiCl(s) | -408.8 | -383.7 | 55.2 |
| LiF(s) | -612.1 | -584.1 | 36 |
| LiI(s) | -271.1 | -270.3 | 86.8 |
| Na(s) | 0 | 0 | 51 |
| Na(g) | 108.8 | 78.2 | 153.6 |
| NaH(s) | -57.3 | -33.5 | 40.0 |
| NaF(s) | -569 | -541 | 58.6 |
| NaCl(s) | -410.9 | -384.1 | 72.4 |
| NaBr(s) | -359.8 | -347.7 | 86.8 |
| NaI(s) | -287.9 | -286.1 | 98.5 |
| $Na_2SO_4(s)$ | -1384.5 | -1266.9 | 149.4 |
| $NaNO_3(s)$ | -466.5 | -365.7 | 116.3 |
| $NaNO_2(s)$ | -359.4 | -284.6 | 103.8 |
| $Na_2CO_3(s)$ | -1130.9 | -1047.7 | 136 |
| $Na_2O(s)$ | -415.9 | -376.6 | 72.8 |
| $Na_2O_2(s)$ | -504.6 | -430.1 | 95.0 |
| $NaO_2(s)$ | -260.7 | -218.8 | 115.9 |
| $NaC_2H_3O_2(s)$ | -710.4 | -607.3 | 123.0 |
| NaOH(s) | -430.5 | -377 | 52.3 |
| K(s) | 0 | 0 | 63.6 |
| K(g) | 90 | 61.1 | 160.2 |
| KF(s) | -562.7 | -533 | 66.5 |
| KCl(s) | -436 | -408.4 | 83 |
| $KClO_3(s)$ | -391.2 | -290 | 143.1 |
| $K_2O(s)$ | -361.5 | -318.8 | 94.1 |
| $K_2O_2(s)$ | -493.7 | -418.4 | 102.1 |
| $KO_2(s)$ | -282.8 | -248.5 | 116.7 |
| KOH(s) | -425.9 | -374.5 | 79 |
| $KNO_3(s)$ | -492.9 | -393.3 | 133 |
| $KClO_4(s)$ | -433.5 | -304.2 | 151 |
| Rb(s) | 0 | 0 | 69.5 |

| Spoj | $\Delta_f H^\ominus$ (kJ/mol) | $\Delta_f G^\ominus$ (kJ/mol) | $S^\ominus$ (J/mol K) |
|---|---|---|---|
| Rb(g) | 85.8 | 56.5 | 169.9 |
| RbF(s) | -549.4 | | 75.3 |
| RbCl(s) | -430.5 | -407.8 | 95.9 |
| $Rb_2O(s)$ | -330.1 | -292.9 | |
| $Rb_2O_2(s)$ | -425.5 | -351.5 | |
| $RbO_2(s)$ | -263.6 | | |
| Cs(s) | 0 | 0 | 82.8 |
| Cs(g) | 78.7 | 51 | 175.3 |
| CsF(s) | -530.9 | -525.5 | 92.8 |
| CsCl(s) | -433 | -414.5 | 101.2 |
| CsI(s) | -336.8 | -333.5 | 123.0 |
| $Cs_2O(s)$ | -317.6 | -326.4 | 146.8 |
| $Cs_2O_2(s)$ | -402.5 | -359.8 | |
| $CsO_2(s)$ | -259.4 | | |
| Be(s) | 0 | 0 | 9.6 |
| Be(g) | 320.5 | 282.8 | 136 |
| $BeCl_2(s)$ | -511.7 | -449.5 | 75.8 |
| Mg(s) | 0 | 0 | 32.6 |
| Mg(g) | 150.2 | 115.5 | 148.5 |
| $MgF_2(s)$ | -1102.5 | -1049.3 | 57.3 |
| $MgCl_2(s)$ | -641.8 | -592.5 | 89.5 |
| MgO(s) | -601.7 | -559.4 | 26.8 |
| $MgSO_4(s)$ | -1278.2 | -1173.6 | 91.6 |
| $Mg(NO_3)_2(s)$ | -789.5 | -588.3 | 164 |
| Ca(s) | 0 | 0 | 41.6 |
| Ca(g) | 192.5 | 167.4 | 154.8 |
| $CaH_2(s)$ | -188.7 | -149.8 | 41.8 |
| CaO(s) | -635.5 | -604.2 | 39.7 |
| $Ca(OH)_2(s)$ | -986.6 | -896.6 | 76.1 |
| $CaF_2(s)$ | -1214.6 | -1161.9 | 69 |
| $CaCl_2(s)$ | -795 | -750.2 | 113.8 |
| $CaCO_3(s)$ | -1207.1 | -1128.8 | 92.9 |
| Sr(s) | 0 | 0 | 54.4 |
| Sr(g) | 164 | 110 | 164.4 |
| $SrCl_2(s)$ | -828.4 | -781.2 | 117.2 |
| Ba(s) | 0 | 0 | 66.9 |
| Ba(g) | 175.7 | 144.8 | 170.3 |
| $BaCl_2(s)$ | -860.2 | -810.9 | 125.5 |

| Spoj | $\Delta_f H^\ominus$ (kJ/mol) | $\Delta_f G^\ominus$ (kJ/mol) | $S^\ominus$ (J/mol K) |
|---|---|---|---|
| $BaCl_2.2H_2O(s)$ | -1461.9 | -1295.8 | 202.9 |
| $BaCO_3(s)$ | -1218.8 | -1138.9 | 112.1 |
| B(s) | 0 | 0 | 6.7 |
| $B_2O_3(s)$ | -1263.6 | -1184.1 | 54 |
| $BF_3(g)$ | -1136.8 | -1120.5 | 254 |
| $BCl_3(g)$ | -402.9 | -387.9 | 290 |
| $B_2H_6(g)$ | 31.4 | 82.8 | 233 |
| Al(s) | 0 | 0 | 28.5 |
| $Al_2O_3(s)$ | -1669.8 | -1576.5 | 51 |
| $Al_2(SO_4)_3(s)$ | -3440.9 | -3506.6 | 239.3 |
| C(s, grafit) | 0 | 0 | 5.9 |
| C(s, dijamant) | 2.1 | 2.9 | 2.5 |
| C(g) | 718.4 | 672.8 | 158.2 |
| $CF_4(g)$ | -933 | -888.3 | 261.5 |
| $CCl_4(g)$ | -100.4 | -58.2 | 310 |
| $CCl_4(l)$ | -132.6 | -62.8 | 216.3 |
| $Cl_2CO(g)$ | -220.9 | -206.7 | 283.7 |
| CO(g) | -110.5 | -137.2 | 197.9 |
| $CO_2(g)$ | -393.3 | -394.6 | 213.8 |
| OCS(g) | -138.5 | -165.7 | 231.4 |
| $CS_2(g)$ | 117.2 | 66.9 | 237.7 |
| HCN(g) | 130.5 | 120.1 | 201.7 |
| Si(s) | 0 | 0 | 19 |
| $SiO_2(s)$ | -859.4 | -856.7 | 41.8 |
| $SiH_4(g)$ | 34.3 | 57.0 | 203.8 |
| $SiCl_4(g)$ | -609.6 | -569.9 | 331.4 |
| $SiCl_4(l)$ | -640.2 | -572.8 | 239.3 |
| Ge(s) | 0 | 0 | 42.2 |
| GeCl4(l) | -543.9 | -462.8 | 245.6 |
| Sn(s) | 0 | 0 | 51.5 |
| SnO(s) | -286.2 | -257.3 | 56.5 |
| $SnO_2(s)$ | -580.7 | -520.5 | 52.3 |
| $SnCl_2(s)$ | -349.8 | | 129.7 |
| $SnCl_4(l)$ | -545.2 | -440.1 | 258.6 |
| $N_2(g)$ | 0 | 0 | 191.6 |
| NH3(g) | -45.6 | -16.3 | 192.5 |
| $N_2H_4(g)$ | 95 | 159 | 238.5 |
| NO(g) | 90.4 | 86.6 | 210.5 |
| $NO_2(g)$ | 33.9 | 51.9 | 239.7 |
| $N_2O(g)$ | 81.6 | 103.8 | 220.1 |
| $N_2O_4(g)$ | 9.6 | 98.3 | 304.2 |
| $NH_4Cl(s)$ | -315.5 | -203.8 | 94.6 |
| $NH_4NO_3(s)$ | -365.3 | -184.0 | 151.1 |
| $NH_4NO_2(s)$ | -264 | | |

| Spoj | $\Delta_f H^\ominus$ (kJ/mol) | $\Delta_f G^\ominus$ (kJ/mol) | $S^\ominus$ (J/mol K) |
|---|---|---|---|
| $HNO_3(l)$ | -173.2 | -79.9 | 155.6 |
| $P_4$(s, bijelo) | 0 | 0 | 44.4 |
| $P_4$(s, crveno) | -18.4 | -13.8 | 29.3 |
| $P_4$(s, crno) | -43.1 | | |
| $P_4O_{10}(s)$ | -3012.5 | -2697.8 | 228.9 |
| $PH_3(g)$ | 9.2 | 18.4 | 210 |
| $PCl_3(g)$ | -278.7 | -258.6 | 311.7 |
| $PCl_5(g)$ | -371.1 | -296.6 | 352.7 |
| As(s) | 0 | 0 | 35.1 |
| $AsH_3(g)$ | 66.4 | 68.9 | 222.7 |
| Sb(s) | 0 | 0 | 45.6 |
| $SbCl_3(s)$ | -382 | -323.8 | 184.1 |
| $SbCl_5(l)$ | -440.2 | -350.2 | 301.2 |
| $O_2(g)$ | 0 | 0 | 205 |
| $O_3(g)$ | 142.3 | 163.6 | 237.7 |
| $H_2O(g)$ | -241.8 | -228.4 | 188.7 |
| $H_2O(l)$ | -285.8 | -237.2 | 69.9 |
| $H_2O_2(l)$ | -187.4 | -120.4 | 109.6 |
| $OCl_2(g)$ | 76.1 | 93.7 | 266.5 |
| $S_8$(s, rombični) | 0 | 0 | 31.8 |
| $H_2S(g)$ | -20.1 | -33.1 | 205.9 |
| $SF_6(g)$ | -1096.2 | -991.6 | 290.8 |
| $SO_2(g)$ | -296.2 | -300.4 | 248.5 |
| $SO_3(g)$ | -395.4 | -370.3 | 256.1 |
| $H_2SO_4(l)$ | -811.3 | -690.1 | 156.9 |
| Se(s) | 0 | 0 | 42.3 |
| $H_2Se(g)$ | 85.8 | 71.1 | 221.3 |
| $SeO_2(s)$ | -236 | | |
| Te(s) | 0 | 0 | 49.8 |
| $H_2Te(g)$ | 154.4 | 138.5 | 243.2 |
| $F_2(g)$ | 0 | 0 | 203.3 |
| HF(g) | -268.6 | -270.7 | 173.6 |
| $Cl_2(g)$ | 0 | 0 | 223 |
| HCl(g) | -92.5 | -95.4 | 186.6 |
| $Br_2(l)$ | 0 | 0 | 152.3 |
| $Br_2(g)$ | 30.5 | 3.3 | 245.2 |
| HBr(g) | -36.4 | -53.1 | 198.3 |
| BrF(g) | -46 | -61.5 | 229.3 |
| $BrF_3(g)$ | -313.8 | -288.7 | 292.5 |
| $I_2(s)$ | 0 | 0 | 116.7 |
| $I_2(g)$ | 62.3 | 19.2 | 260.7 |
| HI(g) | 25.9 | 1.3 | 206.3 |
| $IF_5(g)$ | -816.3 | -746 | 329.3 |

| Spoj | $\Delta_f H^\ominus$ (kJ/mol) | $\Delta_f G^\ominus$ (kJ/mol) | $S^\ominus$ (J/mol K) |
|---|---|---|---|
| Co(s) | 0 | 0 | 30.1 |
| $CoCl_2(s)$ | -312.5 | -269.9 | 109.2 |
| Cr(s) | 0 | 0 | 23.8 |
| $Cr_2O_3(s)$ | -1139.7 | -1058.1 | 81.2 |
| $CrCl_2(s)$ | -395.4 | -356.1 | 115.5 |
| $CrCl_3(s)$ | -556.5 | -486.2 | 123 |
| Fe(s) | 0 | 0 | 27.2 |
| FeO(s) | -266.5 | -244.3 | 54 |
| $Fe_2O_3(s)$ | -822.2 | -741 | 90 |
| Ni(s) | 0 | 0 | 30.1 |
| $NiCl_2.6H_2O(s)$ | -2103.3 | -1713.3 | 344.3 |
| Ti(s) | 0 | 0 | 30.5 |
| $TiCl_4(l)$ | -802.1 | -737.2 | 252.3 |
| $TiO_2(s)$ | -944.7 | -889.1 | 50.2 |
| Cu(s) | 0 | 0 | 33.5 |
| CuO(s) | -157.3 | -129.7 | 42.7 |
| $CuCl_2.2H_2O(s)$ | -821.3 | -656.1 | 167.4 |
| $CuSO_4(s)$ | -769.9 | -661.9 | 113.4 |
| Zn(s) | 0 | 0 | 41.4 |
| ZnO(s) | -348.1 | -318.4 | 43.5 |
| $ZnCl_2(s)$ | -415.5 | -369.4 | 111.7 |
| Cd(s) | 0 | 0 | 51.9 |
| CdS(s) | -161.9 | -156.5 | 64.9 |
| Hg(l) | 0 | 0 | 77.4 |
| $HgCl_2(s)$ | -230.1 | -185.8 | 144.3 |
| $Hg_2Cl_2(s)$ | -264.8 | -210.9 | 195.8 |
| HgO(s) | -90.4 | -58.6 | 72 |
| Ag(s) | 0 | 0 | 42.7 |
| AgF(s) | -204.6 | -229.6 | 84.0 |
| AgCl(s) | -127.2 | -109.6 | 96.2 |
| AgBr(s) | -100.4 | -96.9 | 107.1 |
| AgI(s) | -61.8 | -66.2 | 115.5 |
| $AgNO_3(s)$ | -123 | -32.2 | 141 |

Tabela 4. Standardni elektrodni redoks potencijali u odnosu na standardnu vodikovu (hidrogenovu) elektrodu na 25 ºC

| Reakcija na elektrodi | | $E^{\ominus}$ (V) |
|---|---|---|
| $F_2(g) + 2H^+ + 2e^-$ | $= 2HF(aq)$ | 3.06 |
| $F_2 + 2e^-$ | $= 2\ F^-$ | 2.87 |
| $S_2O_8^{2-} + 2e^-$ | $= 2SO_4^{2-}$ | 2.01 |
| $Co^{3+} + e^-$ | $= Co^{2+}$ | 1.82 |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$ | $= 2H_2O$ | 1.78 |
| $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^-$ | $= MnO_2(s) + 2H_2O$ | 1.70 |
| $H_5IO_6 + H^+ + 2e^-$ | $= IO_3^- + 3H_2O$ | 1.64 |
| $Ce^{4+} + e^-$ | $= Ce^{3+}$ | 1.61 |
| $BrO_3^- + 6H^+ + 5e^-$ | $= 1/2\ Br_2(l) + 3H_2O$ | 1.52 |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$ | $= Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1.51 |
| $PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$ | $= Pb^{2+} + 2H_2O$ | 1.46 |
| $Cl_2 + 2e^-$ | $= 2Cl^-$ | 1.36 |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$ | $= 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | 1.33 |
| $MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$ | $= Mn^{2+} + 2H_2O$ | 1.23 |
| $O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$ | $= 2H_2O(l)$ | 1.23 |
| $IO_3^- + 6H^+ + 5e^-$ | $= 1/2\ I_2 + 3H_2O$ | 1.20 |
| $Br_2(aq) + 2e^-$ | $= 2Br^-$ | 1.09 |
| $VO_2^+ + 2H^+ + e^-$ | $= VO^{2+} + H_2O$ | 1.00 |
| $HNO_2 + H^+ + e^-$ | $= NO(g) + H_2O$ | 1.00 |
| $NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$ | $= HNO_2 + H_2O$ | 0.94 |
| $2Hg^{2+} + 2e^-$ | $= Hg_2^{2+}$ | 0.92 |
| $Ag^+ + e^-$ | $= Ag$ | 0.80 |
| $Hg_2^{2+} + 2e^-$ | $= 2Hg(l)$ | 0.79 |
| $NO_3^- + 2H^+ + e^-$ | $= NO_2 + H_2O$ | 0.78 |
| $Fe^{3+} + e^-$ | $= Fe^{2+}$ | 0.77 |
| $O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$ | $= H_2O_2(aq)$ | 0.68 |
| $Hg_2SO_4(s) + 2e^-$ | $= 2Hg + SO_4^{2-}$ | 0.62 |
| $H_3AsO_4(aq) + 2H^+ + 2e^-$ | $= HAsO_2 + 2H_2O$ | 0.56 |
| $I_3^- + 2e^-$ | $= 3I^-$ | 0.54 |
| $I_2 + 2e^-$ | $= 2I^-$ | 0.54 |
| $Cu^+ + e^-$ | $= Cu$ | 0.52 |
| $O_2 + 2H_2O + 4e^-$ | $= 4OH^-$ | 0.40 |
| $VO^{2+} + 2H^+ + e^-$ | $= V^{3+} + H_2O$ | 0.36 |
| $[Fe(CN)_6]^{3-} + e^-$ | $= [Fe(CN)_6]^{4-}$ | 0.36 |
| $Cu^{2+} + 2e^-$ | $= Cu$ | 0.34 |
| $UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$ | $= U^{4+} + 2H_2O$ | 0.33 |
| $BiO + 2H^+ + 3e^-$ | $= Bi + H_2O$ | 0.32 |
| $Hg_2Cl_2(s) + 2e^-$ | $= 2Hg + 2Cl^-$ | 0.27 |

| Reakcija na elektrodi | | $E^{\ominus}$ (V) |
|---|---|---|
| $AgCl(s) + e^-$ | $= Ag + Cl^-$ | 0.22 |
| $SbO^+ + 2H^+ + 3e^-$ | $= Sb + H_2O$ | 0.21 |
| $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$ | $= H_2SO_3 + H_2O$ | 0.17 |
| $Sn^{4+} + 2e^-$ | $= Sn^{2+}$ | 0.15 |
| $S(rombični) + 2H^+ + 2e^-$ | $= H_2S(aq)$ | 0.14 |
| $CuCl + e^-$ | $= Cu + Cl^-$ | 0.14 |
| $TiO^{2+} + 2H^+ + e^-$ | $= Ti^{3+} + H_2O$ | 0.10 |
| $S_4O_6^{2-} + 2e^-$ | $= 2S_2O_3^{2-}$ | 0.09 |
| $AgBr(s) + e^-$ | $= Ag + Br^-$ | 0.07 |
| $2H^+ + 2e^-$ | $= H_2(g)$ | 0.00 |
| $Pb^{2+} + 2e^-$ | $= Pb$ | -0.13 |
| $Sn^{2+} + 2e^-$ | $= Sn(bijeli)$ | -0.14 |
| $AgI(s) + e^-$ | $= Ag + I^-$ | -0.15 |
| $Mo^{3+} + 3e^-$ | $= Mo$ | -0.20 |
| $Ni^{2+} + 2e^-$ | $= Ni$ | -0.25 |
| $V^{3+} + e^-$ | $= V^{2+}$ | -0.26 |
| $Co^{2+} + 2e^-$ | $= Co$ | -0.28 |
| $[Ag(CN)_2]^- + e^-$ | $= Ag + 2CN^-$ | -0.31 |
| $Cd^{2+} + 2e^-$ | $= Cd$ | -0.40 |
| $Cr^{3+} + e^-$ | $= Cr^{2+}$ | -0.41 |
| $Fe^{2+} + 2e^-$ | $= Fe$ | -0.44 |
| $2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$ | $= H_2C_2O_4$ | -0.49 |
| $U^{4+} + e^-$ | $= U^{3+}$ | -0.61 |
| $Cr^{3+} + 3e^-$ | $= Cr$ | -0.74 |
| $Zn^{2+} + 2e^-$ | $= Zn$ | -0.76 |
| $Mn^{2+} + 2e^-$ | $= Mn$ | -1.18 |
| $Zr^{4+} + 4e^-$ | $= Zr$ | -1.53 |
| $Ti^{2+} + 2e^-$ | $= Ti$ | -1.63 |
| $Al^{3+} + 3e^-$ | $= Al$ | -1.66 |
| $Th^{4+} + 4e^-$ | $= Th$ | -1.90 |
| $Mg^{2+} + 2e^-$ | $= Mg$ | -2.37 |
| $Ce^{3+} + 3e^-$ | $= Ce$ | -2.48 |
| $La^{3+} + 3e^-$ | $= La$ | -2.52 |
| $Na^+ + e^-$ | $= Na$ | -2.71 |
| $Ca^{2+} + 2e^-$ | $= Ca$ | -2.87 |
| $Sr^{2+} + 2e^-$ | $= Sr$ | -2.89 |
| $Ba^{2+} + 2e^-$ | $= Ba$ | -2.91 |
| $Cs^+ + e^-$ | $= Cs$ | -2.92 |
| $K^+ + e^-$ | $= K$ | -2.92 |
| $Li^+ + e^-$ | $= Li$ | -3.04 |

## LITERATURA


1. H. E. Avery, D. J. Shaw: Basic Physical Chemistry Calculations, Second Edition, Butterworth & Co (Publishers), 1980.
2. P. W. Atkins: Physikalische Chemie, Heidelberg-Berlin-oxford, 1993.
3. N.Čegar, J. Penavin, N. Latifagić, B. Škundrić: Zbirka zadataka iz fizičke kemije, Svjetlost Sarajevo, 1991.
4. D.Ovcin, D. Jovanović, V. Dražić, M. Maksimović, N. Jakovljević, Lj. Vračar, S. Jovanović, K. Jeremić, D. Šepa, M. Vojnović: Fizička hemija - zbirka zadataka, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 1987.
5. M. Metikoš-Huković: Zbirka zadataka iz elektrokemije, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2002.
6. S. Đ. Đorđević, V. J. Dražić: Fizička hemija, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 1987.
7. M. V. Šušić: Osnovi elektrohemije i elektrohemijske analize, Naučna knjiga Beograd, 1980.
8. G. M. Barrow: Physical chemistry, sixth edition, McGraw – Hill Companies, United States of America, 1996.
9. I. Štern: Fizikalna kemija, primjeri iz termodinamike, Tehnička knjiga Zagreb, 1968.
10. S. Gleston: Udžbenik fizičke hemije, Naučna knjiga, Beograd, 1967.
11. A. Findli, Dž. A. Kičener: Eksperimentalna fizička hemija, Naučna knjiga Beograd, 1960.
12. G. Woodbury, Physical chemistry, University of Montana, Brooks/Cole Publishing Company, 1997.
13. V. Vujčić, D.Ovcin, N. Jakovljević, D. Jovanović, V. Dražić, S. Jovanović, D. Šepa, M. Vojnović: Zbirka zadataka iz fizičke hemije, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 1983.
14. I. Bajalović: Osnovi fizičke hemije, Građevinska knjiga Beograd, 1983.
15. V. Vukanović: Poglavlja iz fizičke hemije, Naučna knjiga Beograd, 1967.
16. M. Popović, D. Vasojević. Lj. Bogunović, D. Poleti, O. Ćuković: Zbirka zadataka iz opšte hemije, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 1996.
17. V. Simeon: Termodinamika, Školska knjiga Zagreb, 1980.
18. Đ. Kozić, B. Vasiljević, V. Bekavac: Priručnik za termodinamiku i prostiranje toplote, Građevinska knjiga Beograd, 1983.
19. http://wulfenite.fandm.edu
20. http://www.nfinity.com