

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek
Zavod za fizikalnu kemiju

**ZBIRKA RIJEŠENIH ZADATAKA IZ
OSNOVA FIZIKALNE KEMIJE**

1. izdanje

Tin Klaić



Zagreb, 2026.

SADRŽAJ

Predgovor.....	1
§ 1. KEMIJSKA TERMODINAMIKA	2
1.1 Rad, toplina, unutrašnja energija i entalpija	2
1.2. Entropija.....	12
1.3. Gibbsova funkcija i kemijski potencijal.....	17
1.4. Gibbsova funkcija miješanja.....	20
1.5. Konstanta ravnoteže kemijske reakcije	21
1.6. Koligativna svojstva.....	34
1.7. Postupak rješavanja zadataka	41
1.8. Literatura.....	122
§ 2. ELEKTROKEMIJA	123
2.1. Ionika	123
2.2. Elektrodika	133
2.3. Postupak rješavanja zadataka	152
2.4. Literatura.....	218
§ 3. KEMIJSKA KINETIKA	219
3.1. Zakoni brzina kemijskih reakcija	219
3.2. Utjecaj temperature na brzinu reakcije.....	240
3.3. Kinetika enzimski kataliziranih reakcija.....	247
3.4. Postupak rješavanja zadataka	255
3.5. Literatura.....	324
§ 4. KVANTNA KEMIJA	326
4.1. Stara kvantna teorija.....	326
4.2. Heisenbergovo načelo neodredivosti	339
4.3. Harmonički oscilator	340
4.4. Čestica u kutiji.....	344
4.5. Postupak rješavanja zadataka	351
4.6. Literatura.....	397
§ 5. MOLEKULARNA SPEKTROSKOPIJA	398
5.1. Opća načela molekularne spektroskopije	398
5.2. Rotacijska spektroskopija	404
5.3. Vibracijska spektroskopija	410
5.4. Postupak rješavanja zadataka	416
5.5. Literatura.....	455

Predgovor

Zbirka riješenih zadataka iz osnova fizikalne kemije priređena je prema nastavnome programu kolegija *Osnove fizikalne kemije* za potrebe studenata sveučilišnog prijediplomskog studija molekularne biologije Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Osim studentima koji studiraju po navedenom programu, ova zbirka može biti korisna u svladavanju nastavnih sadržaja svim studentima koji u sklopu svojih studijskih programa imaju kolegije kao što su *Osnove fizikalne kemije* ili *Fizikalna kemija*. Zbirka također može poslužiti učenicima srednjih škola za pripreme za natjecanja iz kemije te za pripreme za upis na prirodnoznanstvene i biomedicinske fakultete.

Zbirka je podijeljena u pet tematskih cjelina koje obuhvaćaju sadržaj kemijske termodinamike, elektrokemije, kemijske kinetike, kvantne kemije i molekularne spektroskopije. Na početku svake cjeline zadani su zadatci nakon kojih slijedi postupak njihovog rješavanja. Zbirka sadržava 190 zadataka. Zadatci su složenog tipa što znači da se sastoje od računskog dijela i teorijskih pitanja kojima se dodatno želi provjeriti razumijevanje gradiva. Većina je zadataka temeljena na objavljenim znanstvenim radovima koji su citirani na kraju svake tematske cjeline. Ta literatura može poslužiti čitateljima da dodatno istraže temu pojedinog zadatka.

Iako je za svaki zadatak u zbirci dan cjeloviti postupak njegovog rješavanja, predlažem svim čitateljima da samostalno pokušaju riješiti zadatke. Kako je uz svaki računski zadatak napisano konačno rješenje, čitatelji će moći provjeriti jesu li točno riješili zadatak. Za uspješno rješavanje zadataka potrebno je teorijsko predznanje iz fizikalne kemije, ali i osnovna znanja iz matematike i fizike te organske, anorganske i analitičke kemije. Samostalno rješavanje zadataka čitateljima će pokazati jesu li dovoljno dobro razumjeli i svladali gradivo.

Osobitu zahvalnost dugujem recenzentima 1. izdanja ove zbirke, prof. dr. sc. Tajani Begović i doc. dr. sc. Filipu Šupljiki, koji su posebno pridonijeli kvaliteti zbirke korisnim savjetima i primjedbama.

I na kraju, nadam se da će svaki čitatelj u zbirci naći zanimljivih i korisnih zadataka te da će pronaći drugačije putove do njihovog rješavanja od prikazanih u zbirci. Izuzetno ću cijiniti svaki savjet i primjebu od čitatelja u nastojanju da poboljšam buduća izdanja ove zbirke.

U Zagrebu, 30. travnja 2026.

Autor

§ 1. KEMIJSKA TERMODINAMIKA

1.1 Rad, toplina, unutrašnja energija i entalpija

Z1.1. U Erlenmeyerovu tikvicu u kojoj se nalazilo 52 mg čistog cinka dodano je 10 mL klorovodične kiseline koncentracije $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$.

a) Napišite jednadžbu kemijske reakcije između cinka i klorovodične kiseline pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i atmosferskom tlaku. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

b) Odredite mjerodavni reaktant u navedenoj reakciji.

(Rješenje: HCl)

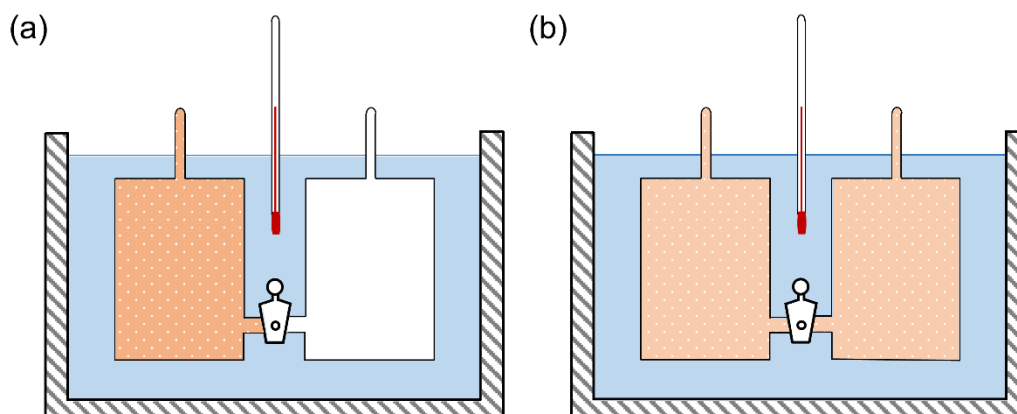
c) Izračunajte volumni rad koji obavi plinoviti produkt reakcije cinka s klorovodičnom kiselinom pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$, ako se reakcija odvija u tikvici začepljenoj čepom. Pretpostavite idealno ponašanje plina.

(Rješenje: $w = 0 \text{ J}$)

d) Izračunajte volumni rad koji obavi plinoviti produkt reakcije cinka s klorovodičnom kiselinom pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$, ako se reakcija odvija u tikvici koja nije začepljena. Pretpostavite idealno ponašanje plina.

(Rješenje: $w = -1,24 \text{ J}$)

Z1.2. James Prescott Joule je u svom eksperimentu dvije bakrene posude spojene s cijevi i pipcem uronio u izoliranu posudu s 7,47 L vode i termometrom (slika 1.1a). U jednoj posudi je bio suhi zrak, a u drugoj vakuum. Otvaranjem pipca plin se slobodno proširio u drugu posudu (slika 1.1b).



Slika 1.1. Shematski prikaz Jouleova pokusa za ekspanziju suhog zraka u vakuum.

- a) Izračunajte volumni rad koji plin napravi ekspanzijom u drugu posudu.
(Rješenje: $w = 0 \text{ J}$)
- b) U pokusu koji je Joule izveo pri $17 \text{ }^\circ\text{C}$ u prvoj posudi nalazilo se $2,20 \text{ L}$ zraka pri tlaku od $22,3 \text{ bara}$. Izračunajte množinu molekula u zraku ako pretpostavite idealno ponašanje plina.
(Rješenje: $n = 2,03 \text{ mol}$)
- c) Nakon ekspanzije plina Joule nije uočio nikakvu promjenu temperature na termometru što ga je navelo na krivi zaključak da unutrašnja energija plina ne ovisi o volumenu. Danas je poznato da između molekula u zraku dominiraju privlačne sile. Objasnite na temelju promjene potencijalne i kinetičke energije plina da li je Joule trebao opaziti porast ili pad temperature na termometru.
- d) Mana Jouleova pokusa je bila velika razlika u toplinskim kapacitetima zraka i vode pa zbog nedovoljne osjetljivosti termometra nije mogao primijetiti promjenu temperature. Izračunajte za koliko Celziusovih stupnjeva će se promijeniti temperatura vode ako se temperatura zraka koji se nalazi u posudi pri ekspanziji promijeni za $1 \text{ }^\circ\text{C}$. Molarni toplinski kapacitet zraka iznosi $20,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, a specifični toplinski kapacitet vode iznosi $4,20 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$.
(Rješenje: $\Delta\theta = -1,3 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$)

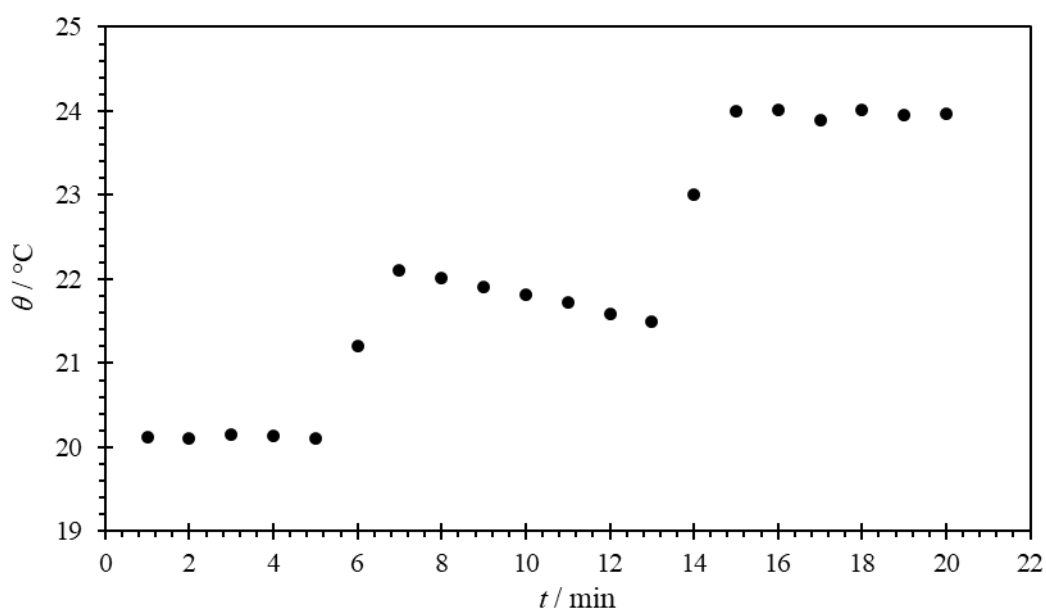
Z1.3. Vodena para zagrijana na $121 \text{ }^\circ\text{C}$ često se koristi za sterilizaciju medicinske opreme i kemijskog posuđa.

- a) Koliko dugo treba grijati 250 mL deionizirane vode početne temperature $23 \text{ }^\circ\text{C}$ električnom grijalicom jakosti struje $10,7 \text{ A}$ i otpora $20,5 \text{ } \Omega$ da bi se sva voda prevela u vodenu paru temperature $121 \text{ }^\circ\text{C}$ pri standardnom tlaku? Specifični toplinski kapacitet vode pri standardnom tlaku iznosi $4,20 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$, a vodene pare $2,01 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Pretpostavite da specifični toplinski kapaciteti vode i pare ne ovise o temperaturi. Standardna entalpija kondenzacije vodene pare pri $100 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi $-40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.
(Rješenje: $t = 280 \text{ s}$)
- b) Skicirajte ovisnost temperature sustava o količini dovedene topline tijekom zagrijavanja deionizirane vode s $23 \text{ }^\circ\text{C}$ na $121 \text{ }^\circ\text{C}$ iz prethodnog podzadatka.

Z1.4. Neutralizacija natrijeve lužine sumpornom kiselinom praćena je adijabatskim reakcijskim kalorimetrom. U kalorimetrijskoj posudi nalazilo se 20 mL vodene otopine

NaOH koncentracije $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$. Kako bi započela reakcija dodano je 5 mL vodene otopine H_2SO_4 koncentracije $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$. Nakon reakcije učinjeno je baždarenje kalorimetra električnom grijalicom napona 3,4 V i otpora $20,2 \Omega$ u trajanju od 2 minute.

- a) Napišite jednadžbu reakcije neutralizacije natrijeve lužine sumpornom kiselinom. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) Iz dobivenog termograma (slika 1.2.) Dickinsonovom metodom odredite temperaturni skok uslijed kemijske reakcije i baždarenja.

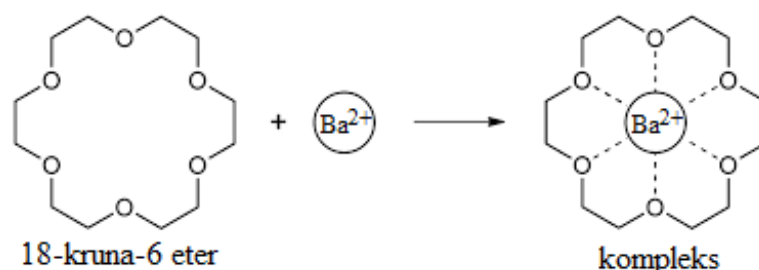


Slika 1.2. Termogram za reakciju neutralizacije NaOH ($V = 20 \text{ mL}$, $c = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$) s H_2SO_4 ($V = 5 \text{ mL}$, $c = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$).

- (Rješenje: $\Delta T_r = 2,2 \text{ K}$ i $\Delta T_b = 2,7 \text{ K}$)
- c) Izračunajte toplinski kapacitet kalorimetra.
(Rješenje: $C = 25,4 \text{ J K}^{-1}$)
- d) Odredite mjerodavni reaktant u reakciji neutralizacije.
(Rješenje: H_2SO_4)
- e) Izračunajte reakcijsku entalpiju za promatranu reakciju.
(Rješenje: $\Delta_r H = -111,8 \text{ kJ mol}^{-1}$)
- f) Objasnite zašto je većina reakcija neutralizacije egzoterman proces.

Z1.5. Toplinski kapacitet kalorimetra određuje se baždarenjem, tj. mjerenjem promjene temperature za poznatu izmijenjenu toplinu. Učestalo se za baždarenje kalorimetra

koristi električna grijalica. Međutim, ponekad se toplinski kapacitet kalorimetra određuje nekom od standardnih reakcija za koju je poznata reakcijska entalpija. Jedna od takvih reakcija je kompleksiranje barijevih kationa s 18-kruna-6 eterom



Spomenuta reakcija je egzotermna sa standardnom reakcijskom entalpijom koja iznosi $-31,42 \text{ kJ mol}^{-1}$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

- a) U kalorimetrijskoj posudi nalazilo se $0,9 \text{ mL}$ vodene otopine 18-kruna-6 etera koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Kako bi započela reakcija dodano je $14 \text{ } \mu\text{L}$ vodene otopine barijeva klorida koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Odredite mjerodavni reaktant u navedenoj reakciji.

(Rješenje: Ba²⁺ ioni)

- b) Uslijed kompleksiranja barijevih kationa s 18-kruna-6 eterom temperatura u reakcijskom kalorimetru povisila se za $9,8 \text{ mK}$. Izračunajte toplinski kapacitet kalorimetra ako pretpostavite da je reakcija kompleksiranja ireverzibilna i ako zanemarite entalpije razrjeđivanja tvari.

(Rješenje: $C = 4,49 \text{ J K}^{-1}$)

- c) Osim što se može eksperimentalno odrediti, toplinski kapacitet kalorimetra može se procijeniti na način da se zbroje toplinski kapaciteti komponenti od kojih je kalorimetar načinjen. Izračunajte koliki udio toplinskog kapaciteta kalorimetra čini toplinski kapacitet otopine 18-kruna-6 etera. Pri tome pretpostavite da su gustoća i toplinski kapacitet te otopine jednaki gustoći i toplinskom kapacitetu vode. Čista voda pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ima specifični toplinski kapacitet $4,20 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

(Rješenje: $u = 84,2 \text{ } \%$)

Z1.6. U kvaziadijabatskom reakcijskom kalorimetru toplinskog kapaciteta $379,7 \text{ J K}^{-1}$ napravljena su tri eksperimenta pri početnoj temperaturi $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ i tlaku 1 bar . U prvom eksperimentu pomiješano je $100,0 \text{ mL}$ otopine bakrovog(II) sulfata koncentracije $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ s $1,0 \text{ g}$ cinka u prahu. U drugom i trećem eksperimentu u potpunosti je otopljeno $39,9 \text{ mg}$ bakrovog(II) sulfata odnosno $40,4 \text{ mg}$ cinkovog sulfata u $100,0 \text{ mL}$

vode. Promjene temperature izmjerene u svakom od eksperimenata prikazane su u tablici 1.1.

Tablica 1.1. Promjene temperature uslijed miješanja 100,0 mL vodene otopine bakrovog(II) sulfata ($c = 2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$) s cinkom ($m = 1,0 \text{ g}$) u prahu (1. eksperiment) te uslijed potpunog otapanja 39,9 mg bakrovog(II) sulfata (2. eksperiment) i 40,4 mg cinkovog sulfata (3. eksperiment) u 100,0 mL vode.

Eksperiment	$\Delta T / \text{K}$
1.	0,145
2.	0,049
3.	0,053

a) Odredite reakcijsku entalpiju za reakciju cinka s vodenom otopinom bakrovog(II) sulfata pri $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ i 1 bar.

(Rješenje: $\Delta_r H = -220,2 \text{ kJ mol}^{-1}$)

b) Kako na točnost određivanja dosega reakcije u prvom eksperimentu utječe izbor mjerodavnog reaktanta?

c) Reakcija cinka s bakrovim(II) sulfatom osim u vodi može se provesti i u čvrstom stanju mljevenjem krutina. Na temelju rezultata prvog, drugog i trećeg kalorimetrijskog eksperimenta odredite reakcijsku entalpiju spomenute reakcije pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i 1 baru u kojoj su svi sudionici reakcije krutine.

(Rješenje: $\Delta_r H = -214,2 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Z1.7. Kalorijske vrijednosti prehrambenih proizvoda mogu se odrediti kombustijskim kalorimetrom. U svrhe određivanja kalorijske vrijednosti kuhinjskog šećera izbaždaren je kombustijski kalorimetar spaljivanjem benzojeve kiseline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$).

a) Napišite jednadžbu kemijske reakcije sagorijevanja benzojeve kiseline pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i standardnom tlaku. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

b) Izračunajte standardnu entalpiju izgaranja benzojeve kiseline pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Standardne entalpije stvaranja pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ iznose za: benzojevu kiselinu $-395,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, ugljikov dioksid $-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ i vodu $-289,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

(Rješenje: $\Delta_c H^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = -3228,7 \text{ kJ mol}^{-1}$)

c) Odredite toplinski kapacitet kalorimetra ako se spaljivanjem 0,58 g benzojeve kiseline temperatura u kalorimetru povisila za $2,09 \text{ }^\circ\text{C}$.

(Rješenje: $C = 7,33 \text{ kJ K}^{-1}$)

- d) Napišite jednadžbu kemijske reakcije sagorijevanja saharoze ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i standardnom tlaku. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- e) Izračunajte kalorijsku vrijednost 100 g kuhinjskog šećera pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ako se izgaranjem 1,25 g saharoze u prethodno izbaždarenom kombustijskom kalorimetaru temperatura povisi za $2,83 \text{ }^\circ\text{C}$. Dobiveni rezultat iskažite u kilokalorijama ($1 \text{ kcal} = 4 184 \text{ J}$).

(Rješenje: $\Delta H = -395,8 \text{ kcal}$)

Z1.8. Kalorijske vrijednosti alkoholnih pića mogu se odrediti kombustijskim kalorimetrom.

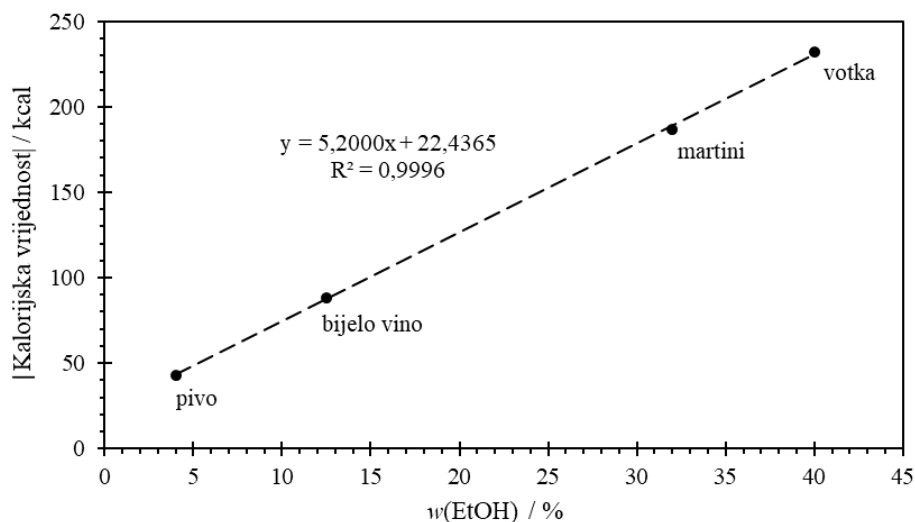
- a) Napišite jednadžbu kemijske reakcije sagorijevanja etanola u kombustijskom kalorimetru pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i tlaku od 1 bar. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) Kombustijski kalorimetar izbaždaren je pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ spaljivanjem 0,825 g benzojeve kiseline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) pri čemu se temperatura u kalorimetru povisila za $1,94 \text{ }^\circ\text{C}$. Odredite toplinski kapacitet kalorimetra, ako standardna unutrašnja energija izgaranja benzojeve kiseline pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi $-3227,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

(Rješenje: $C = 11,24 \text{ kJ K}^{-1}$)

- c) Pored zanemarive količine aditiva okusa, votka se uglavnom sastoji od etanola i vode. Izračunajte kalorijsku vrijednost 100 g votke u kojoj je maseni udio etanola 40,0 % pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ako se izgaranjem 1,25 g etanola u kombustijskom kalorimetru iz prethodnog podzadatka temperatura povisi za $3,30 \text{ }^\circ\text{C}$. Pretpostavite da je kalorijska vrijednost vode 0 kcal. te dobiveni rezultat iskažite u kilokalorijama ($1 \text{ kcal} = 4 184 \text{ J}$).

(Rješenje: $\Delta H = -284,2 \text{ kcal}$)

Z1.9. Neka alkoholna pića se mogu razmatrati kao otopine šećera glukoze ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) u smjesi etanola i vode. Ako se pretpostavi da sadrže jednake količine glukoze, kalorijske vrijednosti takvih alkoholnih pića proporcionalne su udjelu alkohola u njima (slika 1.3.).



Slika 1.3. Kalorijska vrijednost 100 g alkoholnih pića u ovisnosti o udjelu alkohola u njima. Kalorijska vrijednost pića je iskazana apsolutnom vrijednošću pri 25 °C.

- a) Na temelju jednadžbe pravca sa slike 1.3. odredite masu glukoze u 100 grama promatranih alkoholnih pića. Pretpostavite da je kalorijska vrijednost vode 0 kcal. Standardna entalpija sagorijevanja glukoze pri 25 °C iznosi $-2840 \text{ kJ mol}^{-1}$.

(Rješenje: $m = 5,95 \text{ g}$)

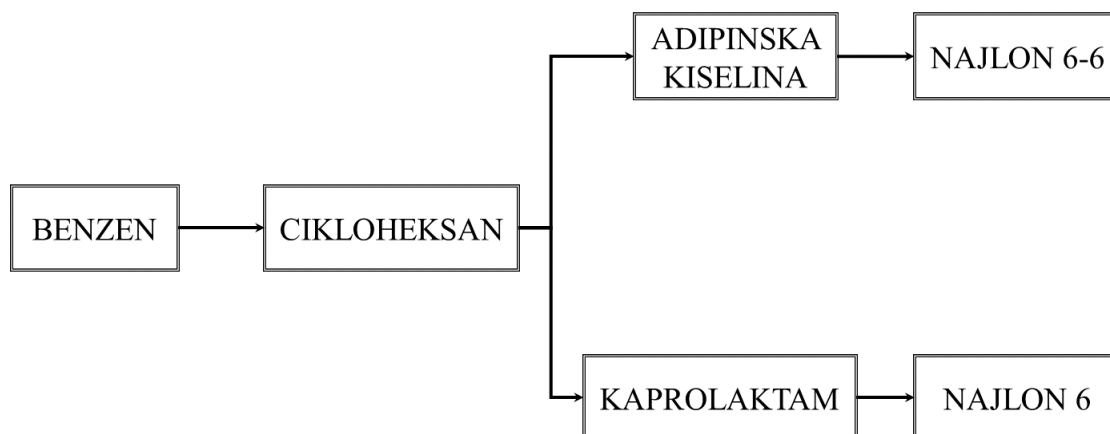
- b) Na temelju jednadžbe pravca sa slike 6. odredite entalpiju sagorijevanja etanola (u kJ mol^{-1}) pri 25 °C.

(Rješenje: $\Delta_c H = -1002,3 \text{ kJ mol}^{-1}$)

- c) Viski je žestoko alkoholno piće u kojem je maseni udio etanola 47 %. Izračunajte kalorijsku vrijednost 100 g viskija pri 25 °C, uz pretpostavku da je udio glukoze u viskiju jednak kao i u drugim promatranim alkoholnim pićima. Dobiveni rezultat iskažite kao apsolutnu vrijednost u kilokalorijama ($1 \text{ kcal} = 4184 \text{ J}$).

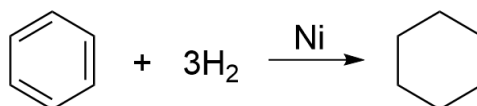
(Rješenje: $\Delta H = -266,8 \text{ kcal}$)

Z1.10. Industrijska proizvodnja najlona sastoji se od nekoliko koraka (slika 1.4.).



Slika 1.4. Shematski prikaz sintetskog puta najlona 6-6 i najlona 6 iz benzena.

Cikloheksan, prekursor u sintezi najlona, dobiva se u prvom koraku izrazito egzotermnom hidrogenacijom benzena uz nikal kao katalizator:



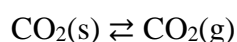
- a) Izračunajte standardnu entalpiju hidrogenacije benzena pri 25 °C koristeći sljedeće podatke. Standardne entalpije sagorijevanja benzena i cikloheksana pri 25 °C iznose redom $-3268 \text{ kJ mol}^{-1}$ te $-3920 \text{ kJ mol}^{-1}$, a standardna entalpija stvaranja vode pri istoj temperaturi iznosi $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

(Rješenje: $\Delta_r H^\ominus = -205,4 \text{ kJ mol}^{-1}$)

- b) Da bi se ubrzala proizvodnja cikloheksana sinteza se odvija pri višoj temperaturi. Molarni toplinski kapaciteti tekućih benzena i cikloheksana te plinovitog vodika pri 1 bar redom iznose $82,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $156,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ i $28,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Izračunajte standardnu entalpiju hidrogenacije benzena pri 50 °C uz pretpostavku da se toplinski kapaciteti ne mijenjaju u danom temperaturnom području.

(Rješenje: $\Delta_r H^\ominus = -205,7 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Z1.11. Suhi led je ugljikov(IV) oksid koji se nalazi u čvrstom agregacijskom stanju. Jedna od glavnih primjena suhog leda je za hlađenje i očuvanje hrane, medicinskih i drugih pokvarljivih proizvoda. Pri tlaku od 1 bar i vrlo niskoj temperaturi suhi led sublimira



Standardna entalpija sublimacije suhog leda pri toj temperaturi iznosi $25,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- a) Izračunajte standardnu entalpiju sublimacije suhog leda pri 25 °C, ako standardne entalpije stvaranja suhog leda i plinovitog ugljikovog(IV) oksida pri 25 °C iznose $-413,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

(Rješenje: $\Delta_{\text{sub}}H^\circ = 19,5 \text{ kJ mol}^{-1}$)

- b) Molarni toplinski kapacitet plinovitog ugljikovog(IV) oksida pri tlaku 1 bar ne ovisi o temperaturi i iznosi $35,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Međutim, molarni toplinski kapacitet suhog leda ($C_{p,m}$) pri 1 bar linearno ovisi o temperaturi (T) prema sljedećem izrazu

$$C_{p,m} = 0,607 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot T - 59,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Pri kojoj temperaturi, koja se nalazi u intervalu od -100 °C do 0 °C , sublimira suhi led na tlaku od 1 bar i time hladi proizvode? Temperaturu izrazite na Celsiusovoj skali.

(Rješenje: $\theta = -78,1 \text{ °C}$)

Z1.12. U prvom pokusu otopljeno je 1,50 g KCl u 35 mL deionizirane vode pri čemu se temperatura otopine smanjila s $24,8 \text{ °C}$ na $22,4 \text{ °C}$. U drugom pokusu otopljeno je 1,14 g CaCl_2 u 100 mL deionizirane vode pri čemu se temperatura otopine povećala s $27,0 \text{ °C}$ na $29,0 \text{ °C}$.

- a) Izračunajte molarnu entalpiju otapanja KCl i CaCl_2 u vodi pri atmosferskom tlaku ako pretpostavite da je specifični toplinski kapacitet otopine jednak specifičnom toplinskom kapacitetu vode i iznosi $4,20 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

(Rješenje: $\Delta_{\text{sol}}H(\text{KCl}) = 18,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta_{\text{sol}}H(\text{CaCl}_2) = -82,7 \text{ kJ mol}^{-1}$)

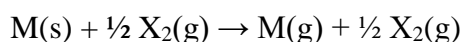
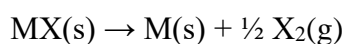
- b) Izračunajte entalpiju hidratacije K^+ i Ca^{2+} iona ako entalpija kristalne rešetke KCl iznosi 717 kJ mol^{-1} , a entalpija kristalne rešetke CaCl_2 2258 kJ mol^{-1} . Entalpija hidratacije Cl^- iona iznosi -363 kJ mol^{-1} .

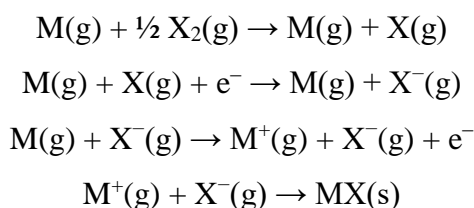
(Rješenje: $\Delta_{\text{hid}}H(\text{K}^+) = -335,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{hid}}H(\text{Ca}^{2+}) = -1614,7 \text{ kJ mol}^{-1}$)

- c) Nacrtajte entalpijske dijagrame otapanja KCl i CaCl_2 te naznačite entalpije kristalne rešetke, entalpije hidratacije iona i entalpije otapanja soli.

- d) Koji su ioni, K^+ ili Ca^{2+} , bolje hidratizirani u vodenoj otopini? Objasnite odgovor.

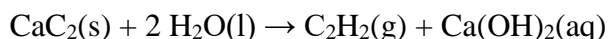
Z1.13. Iako entalpiju kristalne rešetke nije moguće eksperimentalno odrediti, moguće ju je teorijski izračunati Born-Haberovim ciklusom na temelju Hessova zakona. Za kristalnu binarnu sol MX Born-Haberov ciklus sastoji se od sljedećih procesa:





- a) Napišite šest procesa Born-Haberovog ciklusa za kristalnu sol $MgCl_2$. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) Izračunajte entalpiju kristalne rešetke $MgCl_2$ pri $25\text{ }^\circ\text{C}$, ako pri $25\text{ }^\circ\text{C}$: standardna entalpija stvaranja $MgCl_2$ iznosi $-641,8\text{ kJ mol}^{-1}$, standardna entalpija sublimacije Mg iznosi $150,2\text{ kJ mol}^{-1}$, molarna energija disocijacije molekule Cl_2 iznosi $243,0\text{ kJ mol}^{-1}$, elektronski afinitet Cl atoma iznosi $-348,8\text{ kJ mol}^{-1}$, 1. energija ionizacije Mg iznosi $738,1\text{ kJ mol}^{-1}$ i 2. energija ionizacije iznosi $1450,2\text{ kJ mol}^{-1}$.
(Rješenje: $\Delta_{ks}H = 2525,7\text{ kJ mol}^{-1}$)
- c) Hoće li veću apsolutnu vrijednost entalpije kristalne rešetke imati MgO ili $LiCl$? Objasnite zašto.

Z1.14. Početkom 20. stoljeća za rasvjetu se počela koristiti karbidna svjetiljka (slika 1.5.) koja se i danas povremeno koristi, primjerice u speleologiji. Ova svjetiljka sastoji se od gornjeg i donjeg dijela. U donji dio se stavlja kalcijev karbid, a u gornji se ulije voda. Polaganim dokapavanjem vode na kalcijev karbid događa se reakcija



kojom nastaje etin i kalcijeva lužina. Izgaranjem oslobođenog etina dobije se plamen koji osvijetli prostoriju.



Slika 1.5. Primjer karbidne svjetiljke.*

* <http://muzeji.hr/en/collection/object/265534/rudarska-karbidna-nadzornicka-svjetiljka> (preuzeto 10.11.2022.)

- a) Napišite jednadžbu kemijske reakcije izgaranja etina pri 25 °C i standardnom tlaku. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) U donju posudu karbidne svjetiljke stavljeno je 192,3 grama kalcijeva karbida i dodana je voda u velikom suvišku. Sagorijevanjem svog nastalog etina oslobodilo se 3897 kJ energije u obliku topline. Izračunajte standardnu entalpiju sagorijevanja etina pri 25 °C.
- c) Izračunajte standardnu entalpiju stvaranja etina pri 25 °C. Standardne entalpije stvaranja pri 25 °C iznose za ugljikov dioksid $-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ i vodu $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

(Rješenje: $\Delta_c H^\ominus = -1299,0 \text{ kJ mol}^{-1}$)

(Rješenje: $\Delta_f H^\ominus = 226,2 \text{ kJ mol}^{-1}$)

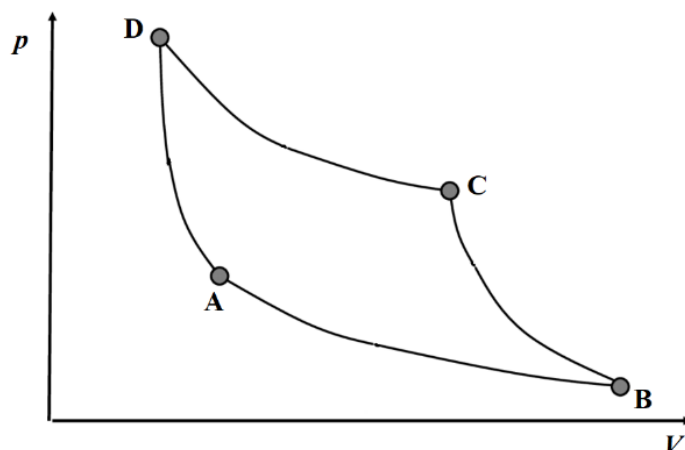
1.2. Entropija

Z1.15. Lizozim je globularni enzim koji je poznat kao “antibiotik tijela” jer ubija razne bakterije.

- a) Pri 75,5 °C lizozim se razmata u svoju izduženu konformaciju. Da li je konformacija izduženog lizozima manje ili veće entropije od konformacije globularnog lizozima? Objasnite odgovor.
- b) Izračunajte entropiju razmatanja lizozima pri temperaturi ove reverzibilne transformacije i tlaku od 1 bar za 50 mL otopine lizozima koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Entalpija transformacije za taj proces pri 75,5 °C iznosi 509 kJ mol^{-1} .

(Rješenje: $\Delta S = 7,3 \text{ J K}^{-1}$)

Z1.16. Princip rada hladnjaka temelji se na kretanju rashladnog plina po Carnotovom ciklusu. Slika 1.6. prikazuje ovisnost tlaka rashladnog plina o njegovom volumenu tijekom tog procesa. U uparivaču plin apsorbira toplinu iz okoline pri čemu dolazi do izotermne ekspanzije (A → B). Zatim se plin u kompresoru adijabatski komprimira uz povišenje temperature (B → C). Potom se u kondenzatoru toplina otpušta u okolinu uslijed izotermne kompresije plina (C → D). I na kraju, plin adijabatski ekspandira prolaskom kroz tlačni ventil uz smanjenje temperature čime se zatvara Carnotov ciklus (D → A).



Slika 1.6. Ovisnost tlaka plina o volumenu za Carnotov ciklus.

- Izračunajte promjenu entropije sustava za proces $A \rightarrow B$ u kojem rashladni plin pri $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $101\,325\text{ Pa}$ ekspandira reverzibilno i izotermno s volumena $2,0\text{ L}$ na $6,0\text{ L}$.
(Rješenje: $\Delta S_{AB} = 0,81\text{ J K}^{-1}$)
- Izračunajte promjenu entropije sustava za proces $B \rightarrow C$ u kojem se rashladni plin pri $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ komprimira adijabatski i reverzibilno na temperaturu $37\text{ }^{\circ}\text{C}$.
(Rješenje: $\Delta S_{BC} = 0\text{ J K}^{-1}$)
- Izračunajte promjenu entropije sustava za proces $C \rightarrow D$ u kojem se rashladni plin pri $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ komprimira reverzibilno i izotermno s volumena $4,5\text{ L}$ na $1,5\text{ L}$.
(Rješenje: $\Delta S_{CD} = -0,81\text{ J K}^{-1}$)
- Izračunajte promjenu entropije sustava za proces $D \rightarrow A$ u kojem se rashladni plin pri $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ adijabatski i reverzibilno ekspandira na temperaturu $1\text{ }^{\circ}\text{C}$.
(Rješenje: $\Delta S_{DA} = 0\text{ J K}^{-1}$)
- Izračunajte ukupnu promjenu entropije sustava za opisani Carnotov ciklus.
(Rješenje: $\Delta S_{UK} = 0\text{ J K}^{-1}$)

Z1.17. Oblaci koji se sastoje od pothlađenih vodenih kapljica vrlo su opasni za zrakoplove, jer se pothlađene kapljice pri sudaru sa zrakoplovom pretvaraju u led koji može oštetiti motore zrakoplova.

- Izračunajte promjenu entropije okoline kada se 360 vodenih kapljica (masa jedne vodene kapljice je $0,05\text{ g}$) ireverzibilno zaledi na površini zrakoplova pri stalnom tlaku od 1 bar i $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Standardna entalpija taljenja leda pri $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ iznosi $6,01\text{ kJ mol}^{-1}$. Molarni toplinski kapacitet vode pri standardnom tlaku iznosi $76,10\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$, a leda $37,15\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$.

(Rješenje: $\Delta S_{OK} = 21,34 \text{ J K}^{-1}$)

- b) Izračunajte promjenu entropije sustava kada se 360 vodenih kapljica ireverzibilno zaledi na površini zrakoplova iz prethodnog podzadatka.

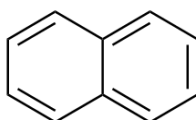
(Rješenje: $\Delta S_{SUS} = -20,53 \text{ J K}^{-1}$)

- c) Izračunajte ukupnu promjenu entropije za promatrani proces.

(Rješenje: $\Delta S_{UK} = 0,81 \text{ J K}^{-1}$)

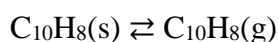
- d) Na temelju dobivene vrijednosti ukupne promjene entropije objasnite zašto se pothlađene vodene kapljice pri sudaru sa zrakoplovom pretvaraju u led uz zanemarivanje trenja pri sudaru sa zrakoplovom i zanemarivanje površinskog rada.

Z1.18. Naftalen (slika 1.7.) je bijela kristalna tvar koja se često koristila kao insekticid, u prvom redu protiv moljaca. Međutim, danas se sve rjeđe koristi jer su znanstvena istraživanja pokazala da je kancerogen.



Slika 1.7. Kemijska struktura molekule naftalena.

Pri tlaku od 101 325 Pa i temperaturi 80 °C čvrsta i plinovita faza naftalena su u ravnoteži



u plin karakteristična i prodorna mirisa. Reakcijska entalpija ovog faznog prijelaza pri tim uvjetima iznosi 66,3 kJ mol⁻¹. Molarni toplinski kapaciteti naftalena u čvrstom i plinovitom stanju pri tlaku 101 325 Pa iznose 165,6 J K⁻¹ mol⁻¹ i 32,8 J K⁻¹ mol⁻¹.

- a) Izračunajte promjenu entropije sustava za sublimaciju 3 g naftalena pri tlaku od 101 325 Pa i sobnoj temperaturi od 25 °C. Pretpostavite da molarni toplinski kapacitet naftalena u čvrstom i plinovitom stanju ne ovisi o temperaturi.

(Rješenje: $\Delta S_{SUS} = 4,92 \text{ J K}^{-1}$)

- b) Izračunajte promjenu entropije okoline iz prethodnog podzadatka.

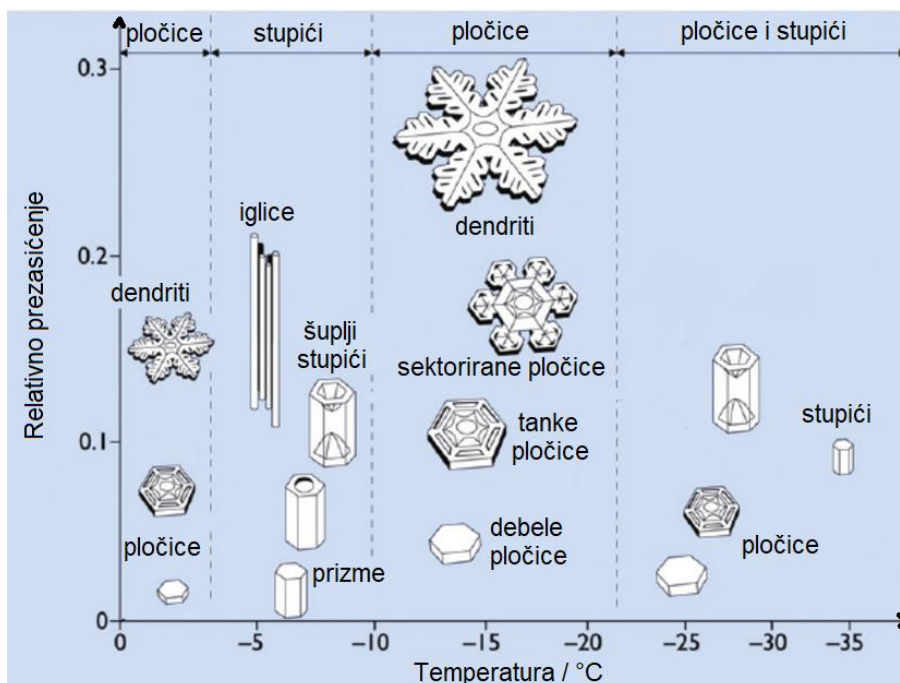
(Rješenje: $\Delta S_{OK} = -5,78 \text{ J K}^{-1}$)

- c) Izračunajte ukupnu promjenu entropije za promatrani proces.

(Rješenje: $\Delta S_{UK} = -0,86 \text{ J K}^{-1}$)

- d) Da li je sublimacija naftalena pri 101 325 Pa i 25 °C spontani proces?

Z1.19. Snježne pahuljice su kristali leda koji nastaje u oblacima pri niskim temperaturama i niskim atmosferskim tlakovima kondenzacijom vodene pare na zrcima prašine prisutnim u atmosferi. Unatoč velikom broju oblika, sve se snježne pahuljice mogu svesti na nekoliko osnovnih oblika koji su prikazani na slici 1.8.



Slika 1.8. Morfološki dijagram snježnih pahuljica.

Na slici 1.8. može se vidjeti da je oblik pahuljice određen temperaturom na kojoj je ona nastala i prezasićenjem atmosfere vodenom parom. Relativno prezasićenje (σ) je svako odstupanje tlaka vodene pare od ravnotežnog tlaka pare koje je definirano sljedećim izrazom

$$\sigma = \frac{p - p_s}{p_s}$$

gdje je p stvarni, tj. trenutačni parcijalni tlak vodene pare, a p_s ravnotežni tlak vodene pare.

a) Izračunajte relativno prezasićenje atmosfere s vodenom parom kada je masena koncentracija pare $2,46 \text{ g m}^{-3}$. Atmosfera se zasiti vodenom parom kada se u 1 m^3 nalazi $1,97 \text{ g}$ vodene pare. Pretpostavite idealno ponašanje vodene pare.

(Rješenje: $\sigma = 0,25$)

b) Na temelju slike 1.8. zaključite koji oblik snježnih pahuljica nastaje pri -15 °C i relativnom prezasićenju izračunatom u prethodnom podzadatku.

- c) Igličasti oblik snježnih pahuljica nastaje pri $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ i relativnom prezasićenju od 0,17 (slika 1.8.). Izračunajte promjenu entropije sustava kada se u 1 m^3 atmosfere sva vodena para ireverzibilno zaledi pri stalnom tlaku tako da nastanu igličaste pahuljice. Zasićeni parcijalni tlak vodene pare pri tim uvjetima iznosi 502,9 Pa. Standardna entalpija sublimacije leda pri $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ iznosi $51,1\text{ kJ mol}^{-1}$. Molarni toplinski kapacitet vodene pare pri atmosferskom tlaku iznosi $33,5\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$, a leda $37,2\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$. Pretpostavite da molarni toplinski kapaciteti vodene pare i leda ne ovise o temperaturi.

(Rješenje: $\Delta S_{\text{SUS}} = -49,4\text{ J K}^{-1}$)

- d) Molarna entropija snježnih pahuljica bilo kojeg oblika je manja od molarne entropije vodene pare. Kako onda objašnjavate da je nastajanje snježnih pahuljica spontani proces?

Z1.20. U blizini vulkanskih otvora zvanih fumarole mogu se pronaći kapljice tekućeg sumpora. Postupnim hlađenjem tekućeg sumpora on pri $115,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ reverzibilno kristalizira i formiraju se igličasti kristali monoklinskog β -sumpora. Daljnjim hlađenjem pri određenoj temperaturi monoklinski β -sumpor prelazi u ortorompski α -sumpor.

- a) Standardna entropija fazne transformacije α -sumpora u β -sumpor iznosi $1,091\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$. Znači li to da pri temperaturi transformacije α -forma sumpora ima veću ili manju molarnu entropiju od β -forme? Za koju od te dvije alotropske modifikacije se očekuje da ima uređeniju strukturu?
- b) Standardna entalpija taljenja monoklinskog sumpora pri $115,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ iznosi 1258 J mol^{-1} . Hipotetski pri istim eksperimentalnim uvjetima mogao bi se taliti i ortorompski sumpor uz iznos standardne entalpija taljenja od 1722 J mol^{-1} . Ako molarni toplinski kapaciteti α - i β -forme sumpora ne ovise o temperaturi te pri tlaku 1 bar redom iznose $22,70\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ i $24,77\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ izračunajte pri kojoj temperaturi (u $^{\circ}\text{C}$) se događa transformacija α - u β -sumpor.

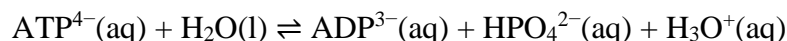
(Rješenje: $\theta_t = 96,4\text{ }^{\circ}\text{C}$)

- c) Pri temperaturi transformacije izračunajte standardnu entalpiju fazne promjene α - u β -sumpor.

(Rješenje: $\Delta_t H^{\circ} = 403,1\text{ J mol}^{-1}$)

1.3. Gibbsova funkcija i kemijski potencijal

Z1.21. U ljudskim stanicama energija je “pohranjena” u adenzin trifosfatu (ATP^{4-}) koji hidrolizom gubi jednu fosfatnu skupinu čime nastaje adenzin difosfat (ADP^{3-}):



a) Pri stalnom tlaku, $\text{pH} = 7,0$ i $37\text{ }^\circ\text{C}$ reakcijska entalpija i reakcijska Gibbsova funkcija hidrolize ATP^{4-} iznose -20 kJ mol^{-1} i -31 kJ mol^{-1} . Izračunajte reakcijsku entropiju hidrolize ATP^{4-} pri tim uvjetima.

(Rješenje: $\Delta_r S = 35,5\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$)

b) Usporedite prosječnu snagu ljudskog organizma (sačinjenog od 5×10^{13} stanica) dobivenu hidrolizom 10^6 ATP^{4-} molekula svake sekunde u svakoj stanici pri $\text{pH} = 7,0$ i $37\text{ }^\circ\text{C}$ s prosječnom snagom električne grijalice napona 3 V i otpora $20\ \Omega$.

(Rješenje: $P_o/P_g = 5,7$)

Z1.22. Haber-Boschov postupak koristi se za industrijsku proizvodnju amonijaka iz dušika i vodika uz osmij kao katalizator.

a) Napišite reverzibilnu egzotermnu reakciju nastajanja dvije molekule amonijaka iz dušika i vodika pri $25\text{ }^\circ\text{C}$ i 1 bar . Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

b) Pri $25\text{ }^\circ\text{C}$ navedena reakcija jako sporo napreduje pa se u Haber-Boschovom postupku amonijak sintetizira pri $227\text{ }^\circ\text{C}$ kako bi se reakcija ubrzala. Da li će se vrijednost standardne reakcijske Gibbsove funkcije smanjiti ili povećati povišenjem temperature i hoće li to povoljno utjecati na nastanak amonijaka? Pretpostavite da standardna reakcijska entalpija i entropija ne ovise o temperaturi.

c) Standardna reakcijska entalpija za promatranu reakciju iznosi $-92,2\text{ kJ mol}^{-1}$, a standardna reakcijska Gibbsova funkcija $-32,9\text{ kJ mol}^{-1}$ pri $25\text{ }^\circ\text{C}$. Izračunajte standardnu reakcijsku Gibbsovu funkciju pri $227\text{ }^\circ\text{C}$ uz pretpostavku da je standardna reakcijska entalpija konstantna u zadanom temperaturnom intervalu.

(Rješenje: $\Delta_r G^\circ = 7,3\text{ kJ mol}^{-1}$)

d) Predložite dva načina kojima bi se moglo povećati iskorištenje proizvodnje amonijaka pri $227\text{ }^\circ\text{C}$.

Z1.23. Prirodni dijamanti nastaju na vulkanskom području oko 150 km duboko u Zemljinoj unutrašnjosti pri visokoj temperaturi i tlaku. Na Zemljinu površinu dospijevaju erupcijom vulkana.

a) Standardna entalpija stvaranja dijamanta pri 25 °C iznosi 1,895 kJ mol⁻¹. Izračunajte razliku standardnih kemijskih potencijala dijamanta i grafita pri 25 °C, ako su pri toj temperaturi standardne molarne entropije grafita i dijamanta redom 5,740 J K⁻¹ mol⁻¹ i 2,377 J K⁻¹ mol⁻¹.

(Rješenje: $\Delta\mu^\ominus = 2,898 \text{ kJ mol}^{-1}$)

b) Na temelju izračunate razlike standardnih kemijskih potencijala objasnite i odgovorite je li pri 25 °C i 1 bar termodinamički stabilnija alotropska modifikacija ugljika grafit ili dijamant?

c) Umjetni dijamanti proizvode se iz grafita pri visokom tlaku. Koliki je minimalni tlak potrebno primijeniti pri 25 °C da bi se iz grafita dobio sintetički dijamant? Pri 25 °C gustoća grafita je 2,260 g cm⁻³, a gustoća dijamanta je 3,513 g cm⁻³. Pretpostavite da su gustoće grafita i dijamanta neovisne o tlaku.

(Rješenje: $p = 1,529 \text{ GPa}$)

Z1.24. Razmotrite utjecaj tlaka na ravnotežu u sustavu led/tekuća voda.

a) Napišite jednadžbu za kemijsku ravnotežu između leda i tekuće vode. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

b) Izračunajte promjenu kemijskog potencijala leda gustoće 0,917 g cm⁻³ ako se tlak poveća s 1,00 bar na 2,00 bara pri 0 °C.

(Rješenje: $\Delta\mu(\text{led}) = 1,96 \text{ J mol}^{-1}$)

c) Izračunajte promjenu kemijskog potencijala tekuće vode gustoće 0,999 g cm⁻³ ako se tlak poveća s 1,00 bar na 2,00 bara pri 0 °C.

(Rješenje: $\Delta\mu(\text{voda}) = 1,80 \text{ J mol}^{-1}$)

d) Na temelju izračunatih promjena kemijskog potencijala leda i vode objasnite hoće li povišenjem tlaka s 1,00 bar na 2,00 bara pri 0 °C u sustavu nastajati led ili tekuća voda.

Z1.25. Morskim organizmima je za preživljavanje neophodno imati dovoljne količine kisika.

a) Napišite jednadžbu reverzibilne reakcije otapanja plinovitog kisika u vodi. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

- b) Ako je množinski udio kisika u atmosferi 20,78 % izračunajte koliko je mg kisika otopljeno u 1 L morske vode pri 25 °C i atmosferskom tlaku od 10⁵ Pa. Razlika standardnih kemijskih potencijala otopljenog i plinovitog kisika pri 25 °C iznosi 16,8 kJ mol⁻¹. Pretpostavite idealno ponašanje kisika u atmosferi i u otopini.

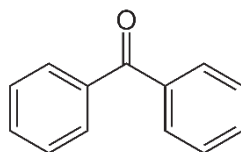
(Rješenje: $\gamma(\text{O}_2) = 7,6 \text{ mg L}^{-1}$)

- c) Između molekula plinova u atmosferi postoje interakcije te ih u izračunu topljivosti kisika nije opravdano zanemariti. Stoga izračunajte topljivost kisika (u mg L⁻¹) pri 25 °C i tlaku od 10⁵ Pa ako je množinski udio kisika u atmosferi 20,78 % i koeficijent fugaciteta 0,92. Razlika standardnih kemijskih potencijala otopljenog i plinovitog kisika pri 25 °C iznosi 16,8 kJ mol⁻¹.

(Rješenje: $\gamma(\text{O}_2) = 7,0 \text{ mg L}^{-1}$)

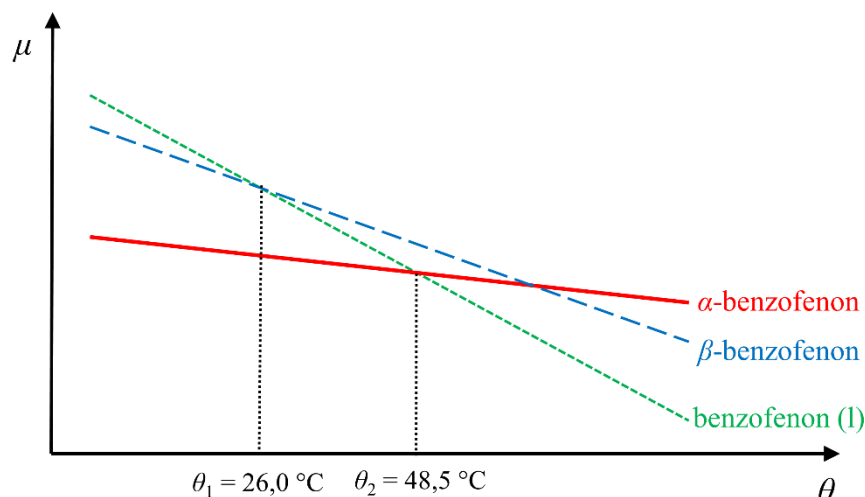
Z1.26. Benzofenon (slika 1.9.) je aromatski keton koji postoji u dvije polimorfne forme (α i β).

U nekim slučajevima ako se kristalići β forme pri 101 325 Pa postupno zagrijevaju krutina će pri 26,0 °C prijeći u tekućinu koja zatim ponovno kristalizira i na kraju se opet rastali pri 48,5 °C.



Slika 1.9. Kemijska struktura benzofenona.

- a) Na temelju grafičkog prikaza temperaturne ovisnosti kemijskog potencijala α i β forme benzofenona te tekućeg benzofenona (slika 1.10.) objasnite zanimljivo ponašanje β benzofenona tijekom zagrijavanja.



Slika 1.10. Skica temperature ovisnosti kemijskog potencijala α -benzofenona (puna crvena linija), β -benzofenona (plava iscrtkana linija) i tekućeg benzofenona (zeleno točkasta linija) pri 101 325 Pa.

- b) U iznimno rijetkim situacijama tijekom zagrijavanja β forma benzofenona će direktno prijeći u α formu pri 101 325 Pa. Izračunajte temperaturu (u $^{\circ}\text{C}$) pri kojoj se događa ova fazna transformacija? Molarne entropije α polimorfa, β polimorfa i tekućeg benzofenona pri 101 325 Pa redom iznose $241,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $251,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ i $294,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Pretpostavite da molarne entropije navedenih tvari ne ovise o temperaturi.

(Rješenje: $\theta_t = 149,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

1.4. Gibbsova funkcija miješanja

Z1.27. Za otapanje neke tvari priređena je smjesa otapala tako da je u tikvici od 250 mL pomiješano 70 mL heksana (C_6H_{14}) i 120 mL heptana (C_7H_{16}) pri $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i tlaku 1 bar. Pri $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gustoće heksana i heptana iznose $0,6606 \text{ g cm}^{-3}$ i $0,6795 \text{ g cm}^{-3}$

- a) Koliko iznosi entalpija miješanja ovih tekućina, ako se one ponašaju idealno?

(Rješenje: $\Delta H_{\text{mix}} = 0$)

- b) Izračunajte entropiju miješanja heksana i heptana pri $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i tlaku od 1 bar.

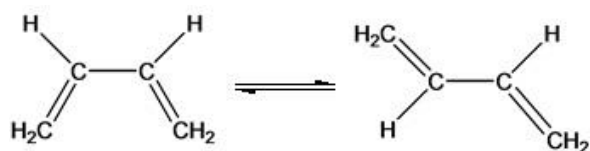
(Rješenje: $\Delta S_{\text{mix}} = 7,54 \text{ J K}^{-1}$)

- c) Izračunajte Gibbsovu funkciju miješanja heksana i heptana pri $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i tlaku 1 bar.

(Rješenje: $\Delta G_{\text{mix}} = -2,21 \text{ kJ}$)

- d) Da li će se heksan i heptan pomiješati u smjesu ili će doći do separacije faza? Ako će doći do separacije, koji sloj u tikvici će biti gornji, a koji donji?

Z1.28. Konformerizacija (S)-*cis*-butadiena u (S)-*trans*-butadien odvija se u plinskoj fazi pri tlaku od 1 atm i 25 °C:



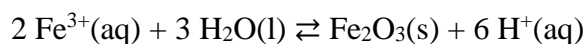
Pri 25 °C i 1 atm entalpije formiranja *cis*- i *trans*-konformera iznose $-6,99 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $-11,17 \text{ kJ mol}^{-1}$, a molarne entropije *cis*- i *trans*-konformera iznose $300,94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ i $296,56 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

- a) Ako je ukupna množina smjese *cis*- i *trans*-butadiena stalna i iznosi 1 mol, izračunajte množine *cis*- i *trans*-konformera, entalpiju, entropiju i Gibbsovu funkciju sustava kada je doseg konformerizacije 0,0 mol, 0,2 mol, 0,4 mol, 0,6 mol, 0,8 mol i 1,0 mol. Pretpostavite da su entalpije kemijskih elemenata u najstabilnijem stanju pri danim eksperimentalnim uvjetima zanemarivo male.
- b) Nacrtajte ovisnost Gibbsove funkcije o dosegu promatrane reakcije.
- c) Iz grafičkog prikaza ovisnosti Gibbsove funkcije o dosegu konformerizacije procijenite množinski udio *cis*- i *trans*-butadiena nakon uspostave kemijske ravnoteže.

(Rješenje: $x(\textit{cis}) \approx 20 \%$ i $x(\textit{trans}) \approx 80 \%$)

1.5. Konstanta ravnoteže kemijske reakcije

Z1.29. Usitnjeni hematit, željezov(III) oksid, se zbog izražene crvene boje koristi u ruževima za usne. Jedan od načina sinteze hematita je hidrolizom Fe^{3+} iona



- a) Izračunajte standardnu konstantu ravnoteže hidrolize Fe^{3+} iona pri 25 °C, ako standardna reakcijska Gibbsova funkcija navedene reakcije pri 25 °C iznosi $-8242,5 \text{ J mol}^{-1}$.

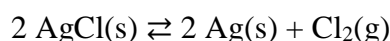
(Rješenje: $K^\ominus = 27,8$)

- b) Kako će pri stalnom tlaku i temperaturi na sintezu hematita utjecati odvođenje hematita iz reakcijske smjese, a kako će utjecati smanjenje pH reakcijske smjese?

- c) Ako se u otopini pri 25 °C i tlaku od 1 bar nalaze Fe³⁺ ioni koncentracije 1 μmol dm⁻³, u kojem pH području neće doći do hidrolize Fe³⁺ iona i nastanka čistog hematita. Pretpostavite idealno ponašanje Fe³⁺ iona u otopini.

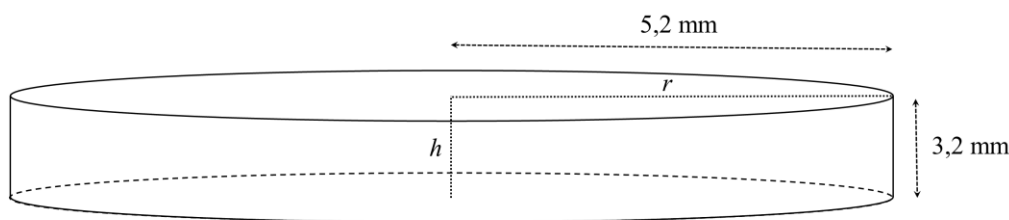
(Rješenje: pH < 1,76)

Z1.30. Poznato je da fotosenzibilne naočale potamne kada su izložene Sunčevoj svjetlosti. Međutim, manje je poznato da se na samim počecima razvitka fotosenzibilnih stakla princip rada temeljio na fotolizi srebrova klorida



kojom, kako se intenzitet Sunčeva zračenja povećava, nastaje sve tamnija homogena smjesa srebrova klorida i srebra te plinoviti klor.

- a) Unutrašnjost šuplje staklene leće cilindričnog oblika (slika 1.11.) presvučena je s 285 mg srebrova klorida. Nakon osvjjetljavanja leće Sunčevom svjetlosti pet minuta pri 25 °C ravnotežni tlak klora u leći iznosi 3×10^{-7} Pa.



Slika 1.11. Leća fotosenzibilnih naočala naznačenog radijusa i debljine.

Ako je stijenka leće (slika 1.11.) zanemarivo tanka izračunajte standardnu konstantu ravnoteže fotolize srebrova klorida pri 25 °C uz pretpostavku idealnog ponašanja svih sudionika reakcije.

(Rješenje: $K^{\ominus} = 3,3 \times 10^{-39}$)

- b) Da li su vrijednosti standardna entalpija i entropija fotolize srebrova klorida pozitivne ili negativne? Objasnite predznak standardne entalpije i entropije.

Z1.31. Pri 800 °C molekule joda u plinskoj fazi disociraju na atome i uspostavlja se kemijska ravnoteža.

- a) Napišite jednadžbu kemijske reakcije disocijacije molekule joda pri 800 °C i atmosferskom tlaku. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

- b) Izračunajte standardnu konstantu ravnoteže za disocijaciju joda pri 800 °C ako je ukupni tlak prije početka reakcije bio 6310 Pa, a nakon uspostavljanja ravnoteže 7500 Pa. Pretpostavite da su se plinovi idealnog ponašanja nalazili u posudi stalnog volumena u kojoj na početku nije bilo atomiziranog joda.

(Rješenje: $K^{\circ} = 0,0111$)

- c) Izračunajte molarnu energiju disocijacije joda pri 25 °C ako molarna energija disocijacije joda pri 800 °C iznosi 155,1 kJ mol⁻¹.

Pomoć: Molarni toplinski kapacitet idealnog plina iznosi

$$C_{p,m} = \frac{d}{2}R + R$$

pri čemu je d broj translacijskih i rotacijskih stupnjeva slobode, a R je opća plinska konstanta.

(Rješenje: $\Delta_{at}H^{\circ} = 145,4$ kJ mol⁻¹)

Z1.32. Fluorit je industrijski značajan mineral koji je po kemijskom sastavu pretežito građen od kalcijeva fluorida.

- a) Fluorit je slabo topljiv u čistoj vodi. Napišite jednadžbu kemijske reakcije otapanja kalcijeva fluorida u vodi. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

- b) Izračunajte standardnu konstantu ravnoteže za napisanu reakciju pri 25 °C, ako standardna reakcijska Gibbsova funkcija pri toj temperaturi iznosi 59,9 kJ mol⁻¹.

(Rješenje: $K^{\circ} = 3,2 \cdot 10^{-11}$)

- c) Koliko miligrama makrokristala fluorita će se otopiti u 1 litri čiste vode pri 25 °C i tlaku od 1 bar, ako je množinski udio nečistoća u fluoritu 4 %? Pretpostavite idealno ponašanje iona u otopini.

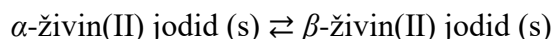
(Rješenje: $\gamma = 15,4$ mg L⁻¹)

- d) Kako objašnjavate činjenicu da se topljivost fluorita povećava smanjenjem pH otopine?

Z1.33. Polimorfi su tvari iste kemijske formule koje imaju različit raspored atoma unutar jedinične ćelije kristalne rešetke i stoga imaju različita fizikalna i kemijska svojstva. Primjeri polimorfa su α i β živin(II) jodid. Najočitija razlika u svojstvima ovih polimorfa je u njihovoj boji. Dok je prah α forme živinog(II) jodida crvene boje, prah β forme je žute boje.

- a) Osim po boji polimorfi živina(II) jodida razlikuju se i po topljivosti. Iako su oba polimorfa slabo topljiva u vodi, β polimorf je nešto topljiviji od α polimorfa. Tako se pri 1 bar i 25 °C u 100 g vode otapa 5,5 mg α polimorfa naspram 6,0 mg β polimorfa. Izračunajte standardnu Gibbsovu funkciju otapanja čiste α i β forme živina(II) jodida pri 25 °C? Pritom pretpostavite idealno ponašanje iona u otopini.
(Rješenje: $\Delta_{\text{sol}}G^\circ(\alpha) = 63\,640 \text{ J mol}^{-1}$ i $\Delta_{\text{sol}}G^\circ(\beta) = 62\,993 \text{ J mol}^{-1}$)

- b) Koliko iznosi standardna reakcijska Gibbsova funkcija polimorfnog prijelaza

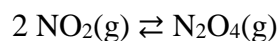


pri 25 °C?

(Rješenje: $\Delta_r G^\circ = 647 \text{ J mol}^{-1}$)

- c) Koji je polimorf živina(II) jodida termodinamički stabilniji pri 1 bar i 25 °C?

Z1.34. Dimerizacijom smeđeg plina dušikovog dioksida pri 25 °C nastaje bezbojni plin didušikov tetraoksid uz oslobađanje topline



Budući da NO_2 apsorbira zračenje u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra, a N_2O_4 ne apsorbira zračenje u tom dijelu spektra ova reverzibilna reakcija bi mogla poslužiti za kontrolirano propuštanje zračenja u vidljivom dijelu spektra.

- a) Izračunajte množinski udio N_2O_4 u ravnotežnoj reakcijskoj smjesi pri 25 °C i standardnom tlaku uz pretpostavku idealnog ponašanja plinova. Standardna konstanta ravnoteže za promatranu reakciju dimerizacije iznosi 6,74 pri 25 °C.

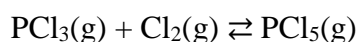
(Rješenje: $x(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,682$)

- b) Predložite dva načina kojima bi se mogao povećati množinski udio N_2O_4 u reakcijskoj smjesi koja se nalazi u zatvorenom sustavu.

- c) Izračunajte množinski udio N_2O_4 u ravnotežnoj reakcijskoj smjesi pri 25 °C i tlaku od 1 MPa uz pretpostavku idealnog ponašanja plinova.

(Rješenje: $x(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,885$)

Z1.35. Fosforov pentaklorid je često korišteni reagens za kloriranje organskih spojeva. Industrijski se proizvodi iz fosforovog triklorida reakcijom s klorom pri 127 °C.



- a) Izračunajte iskorištenje za ovu reakciju provedenu pri 127 °C i ukupnom tlaku od 1 bar, ako početna reakcijska smjesa sadrži 1 mol PCl_3 i 2 mol Cl_2 . Za tu reakciju pri 127 °C standardna konstanta ravnoteže iznosi 2,89. Pretpostavite idealno ponašanje plinova u reakcijskoj smjesi.

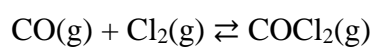
(Rješenje: $\eta = 62,6 \%$)

- b) Predložite tri načina kojima bi se mogla povećati industrijska proizvodnja fosforovog pentaklorida pri 127 °C.

- c) U industriji se PCl_5 proizvodi pri velikim tlakovima. Stoga izračunajte iskorištenje za sintezu PCl_5 provedenu pri 127 °C i ukupnom tlaku od 50 bara, ako početna reakcijska smjesa sadrži 1 mol PCl_3 i 2 mol Cl_2 .

(Rješenje: $\eta = 98,6 \%$)

Z1.36. Fozgen (COCl_2) je bezbojan plin koji miriše na svježe sijeno. Zbog svog toksičnog djelovanja na ljudski organizam, fozgen se često koristio kao bojni otrov u ratovanju. Iako je otrovan, i danas se koristi u kemijskoj industriji za proizvodnju boja, lijekova i pesticida. U industriji se fozgen proizvodi reakcijom ugljičnog monoksida i klora



Standardna konstanta ravnoteže za ovu reakciju pri 400 °C iznosi 114,9.

- a) U reakcijskoj posudi volumena 5,0 m³ nalazilo se 450 mola fozgena. Zatim su u reakcijsku posudu dodani reaktanti i to 3 mola ugljičnog monoksida i 5 mola klora. Izračunajte iznos reakcijske Gibbsove funkcije pri 400 °C nakon dodatka reaktanata u reakcijsku posudu. Pretpostavite idealno ponašanje plinova u smjesi.

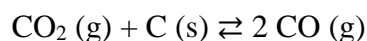
(Rješenje: $\Delta_r G = 17,9 \text{ kJ mol}^{-1}$)

- b) Hoće li se pri 400 °C promatrana reakcija odvijati u smjeru nastanka produkta (fozgena) ili reaktanata nakon dodatka ugljičnog monoksida i klora?

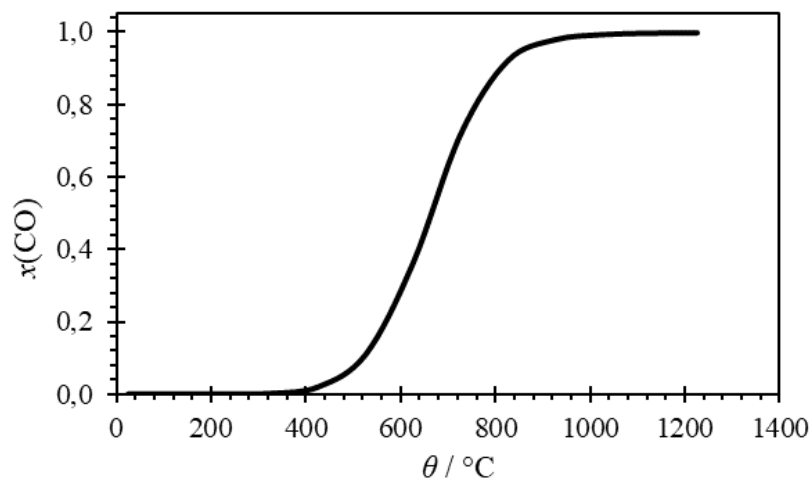
- c) Koliko iznosi ukupni tlak u reakcijskoj posudi nakon što se uspostavi ravnoteža?

(Rješenje: $p = 5,29 \text{ bar}$)

Z1.37. Reverzibilna reakcija ugljičnog dioksida sa zagrijanim ugljenom u kojoj nastaje ugljični monoksid



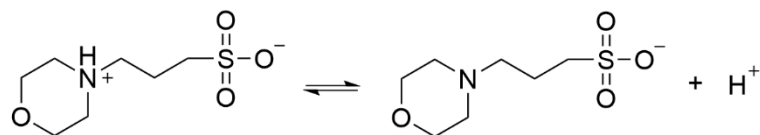
poznata je kao Boudouardova reakcija. Ravnotežni sastav plinova u Boudouardovoj reakciji ovisi o temperaturi na kojoj se sustav nalazi (slika 1.12.).



Slika 1.12. Temperaturna ovisnost množinskog udjela ugljičnog monoksida u plinskoj smjesi nakon uspostavljanja ravnoteže u Boudouardovoj reakciji pri tlaku od 1 bar.

- a) Je li reakcija ugljičnog dioksida i ugljena egzotermna ili endotermna?
- b) Pri $657\text{ }^\circ\text{C}$ množinski udjeli ugljičnog dioksida i ugljičnog monoksida u ravnotežnoj reakcijskoj smjesi su jednaki i iznose 0,5. Izračunajte standardnu konstantu ravnoteže Boudouardove reakcije pri toj temperaturi, ako je ukupni tlak plinske smjese 1 bar. Pretpostavite idealno ponašanje plinova u reakcijskoj smjesi.
(Rješenje: $K^\ominus = 0,5$)
- c) Na slici 1.12. skicirajte krivulje ovisnosti množinskog udjela ugljičnog monoksida o temperaturi za slučajeve kada je ukupni tlak Boudouardove smjese 0,1 bar i kada je ukupni tlak 10 bara. Pretpostavite da se plinovi nalaze u posudi stalnog volumena.
- d) Izračunajte množinski udio ugljičnog monoksida u ravnotežnoj Boudouardovoj smjesi pri $657\text{ }^\circ\text{C}$ i ukupnom tlaku 0,1 bar. Pretpostavite idealno ponašanje plinova u reakcijskoj smjesi.
(Rješenje: $x(\text{CO}) = 0,854$)

Z1.38. 3-(*N*-morfolino)propansulfonska kiselina (MOPS) je pufer koji se često koristi u biologiji i biokemiji. pH takvog pufera često se podešava dodatkom lužine čime se potiče disocijacija molekula MOPS-a:



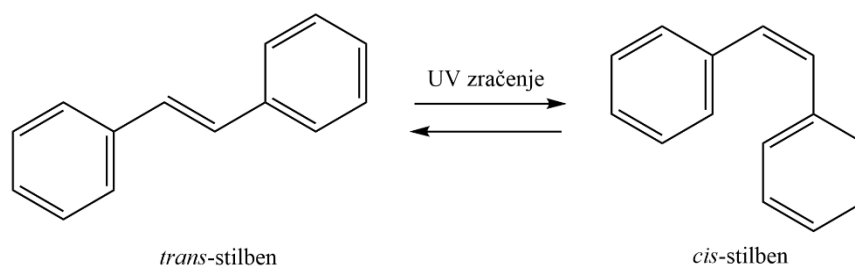
U tablici 1.2. dane su pK_a vrijednosti za reakciju disocijacije MOPS-a pri različitim temperaturama.

Tablica 1.2. Temperaturna ovisnost pK_a vrijednosti pufera MOPS ($c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$).

$\theta / ^\circ\text{C}$	pK_a
4,0	7,41
20,0	7,20
25,0	7,14
37,0	6,98

- Upotpunite tablicu 1.2. s recipročnim vrijednostima termodinamičke temperature i prirodnim logaritmima standardne konstante disocijacije MOPS-a. Pretpostavite da su zbog relativno niske ionske jakosti koeficijenti aktiviteta približno jednaki 1.
- Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $\ln(K_a^\ominus)$ o T^{-1} prema podacima iz tablice 1.2.
- Odredite standardnu reakcijsku entalpiju i entropiju reakcije disocijacije MOPS-a uz pretpostavku da one ne ovise o temperaturi u promatranom temperaturnom intervalu.
(Rješenje: $\Delta_r H^\ominus = 21,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta_r S^\ominus = -64,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

Z1.39. *Cis* i *trans* izomeri organskog kemijskog spoja stilbena značajno se razlikuju u svojim fizikalnim svojstvima. Na primjer, *trans*-stilben je pri sobnoj temperaturi i tlaku 1 bar kristalinična krutina, dok je manje stabilni *cis*-stilben tekućina. Pod utjecajem UV zračenja *trans*-stilben reverzibilno izomerizira u *cis*-stilben.



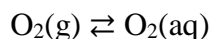
Temperaturna ovisnost standardne konstante ravnoteže ove reakcije provedene u benzenu uz jod kao katalizator prikazana je u tablici 1.3.

Tablica 1.3. Temperaturna ovisnost standardne konstante ravnoteže fotoizomerizacije *trans*-stilbena u *cis*-stilben provedene u benzenu uz jod kao katalizator ($c = 0,01 \text{ mol /L}$).

$\theta / ^\circ\text{C}$	$10^3 K^\ominus$
30,0	0,88
60,0	1,59
77,5	2,21

- a) U potpunosti tablicu 1.3. s recipročnim vrijednostima termodinamičke temperature i prirodnim logaritmima standardne konstante izomerizacije *trans*-stilbena.
- b) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $\ln(K^\ominus)$ o T^{-1} prema podacima iz tablice 1.3.
- c) Odredite standardnu reakcijsku entalpiju i entropiju izomerizacije *trans*-stilbena u *cis*-stilben uz pretpostavku da one ne ovise o temperaturi.
(Rješenje: $\Delta_r H^\ominus = 17,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta_r S^\ominus = -2,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
- d) Je li izomerizacija *cis*-stilbena u *trans*-stilben egzotermna ili endotermna reakcija?

Z1.40. Topljivost većine plinova u vodi smanjuje se povećanjem temperature. Takav trend slijedi i otapanje kisika u vodi



U tablici 1.4. dane su vrijednosti standardne konstante ravnoteže otapanja kisika u vodi pri nekoliko temperatura.

Tablica 1.4. Utjecaj temperature na standardnu konstantu ravnoteže otapanja kisika u deioniziranoj vodi.

$\theta / ^\circ\text{C}$	$10^3 K^\ominus$
15,0	1,58
20,0	1,43
25,0	1,30
30,0	1,18

- a) U potpunosti tablicu 1.4. s recipročnim vrijednostima termodinamičke temperature i vrijednostima prirodnih logaritma standardne konstante otapanja kisika u vodi.
- b) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $\ln(K^\ominus)$ o T^{-1} prema podacima iz tablice 1.4.
- c) Odredite standardnu reakcijsku entalpiju i entropiju otapanja kisika u vodi uz pretpostavku da one ne ovise o temperaturi.

(Rješenje: $\Delta_r H^\ominus = -14,0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_r S^\ominus = -102 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

- d) Objasnite zašto standardna reakcijska entropija otapanja većine plinova u vodi poprima negativne vrijednosti.

Z1.41. Pri povišenim temperaturama srebrov oksid se raspada na elementarno srebro i kisik



U tablici 1.5. prikazan je ravnotežni parcijalni tlak kisika nastalog ovom reakcijom pri različitim temperaturama.

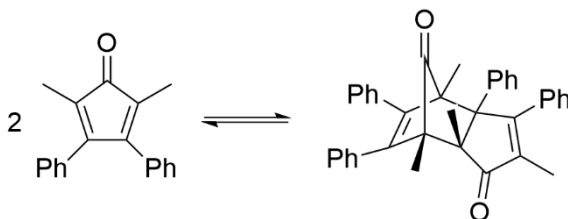
Tablica 1.5. Ovisnost parcijalnog tlaka kisika nastalog raspadom srebrova oksida o temperaturi.

$\theta / ^\circ\text{C}$	p / Pa
173,0	56262
178,0	67861
183,1	80660
188,2	95592
191,2	105325

- a) Upotpunite tablicu 1.5. s recipročnim vrijednostima termodinamičke temperature i dekadskim logaritmima parcijalnog tlaka kisika.
- b) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $\log(p/\text{Pa})$ o T^{-1} prema podacima iz tablice 1.5.
- c) Odredite standardnu entalpiju formiranja srebrova oksida uz pretpostavku da ona ne ovisi o temperaturi. Pretpostavite idealno ponašanje molekule kisika.

(Rješenje: $\Delta_f H^\ominus = -29,67 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Z1.42. U toluenu 2,5-dimetil-3,4-difenilciklopentadienon reverzibilno dimerizira Diels-Alderovom reakcijom



Budući da monomer u ovoj reakciji apsorbira zračenje u vidljivom području elektromagnetskog spektra, spektrofotometrijom je određeno da standardna konstanta ravnoteže (K^\ominus) za navedenu dimerizaciju ovisi o termodinamičkoj temperaturi prema sljedećem izrazu

$$\ln K^\ominus = 9807,2 \text{ K} \times \frac{1}{T} - 22,959$$

- a) Izračunajte koncentraciju monomera i dimera u promatranoj reakciji nakon što se uspostavi ravnoteža pri 55 °C, ako je početna koncentracija monomera bila 5,07 mmol dm⁻³.

(Rješenje: [M] = 1,35 mmol dm⁻³ i [D] = 1,86 mmol dm⁻³)

- b) Odredite standardnu reakcijsku entalpiju i standardnu reakcijsku entropiju dimerizacije 2,5-dimetil-3,4-difenilciklopentadienona u toluenu uz pretpostavku da one ne ovise o temperaturi.

(Rješenje: $\Delta_r H^\ominus = -81,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta_r S^\ominus = -190,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

Z1.43. Jedan od sintetskih koraka pri industrijskoj proizvodnji sumporne kiseline je oksidacija sumporovog(IV) oksida kisikom uz vanadijev(V) oksid kao katalizator.

- a) Napišite reverzibilnu reakciju nastajanja dvije molekule sumporovog(VI) oksida iz dvije molekule sumporovog(IV) oksida i kisika pri 27 °C i 1 bar. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) Standardna reakcijska Gibbsova funkcija za promatranu reakciju iznosi -141,3 kJ mol⁻¹ pri 27 °C. Izračunajte standardnu konstantu ravnoteže te reakcije pri toj temperaturi.

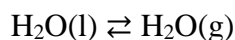
(Rješenje: $K^\ominus = 4,0 \times 10^{24}$)

- c) Pri 27 °C standardna reakcijska entalpija promatrane reakcije iznosi -202,6 kJ mol⁻¹, a standardna konstanta ravnoteže promatrane reakcije iznosi $4,0 \times 10^{24}$. Izračunajte standardnu konstantu ravnoteže pri 227 °C uz pretpostavku da su standardna reakcijska entalpija i entropija konstantne u zadanom temperaturnom intervalu.

(Rješenje: $K^\ominus = 3,2 \times 10^{10}$)

- d) Predložite dva načina kojima bi se mogla povećati proizvodnja sumporovog(VI) oksida u reakcijskoj smjesi koja se nalazi u zatvorenom sustavu.

Z1.44. Rosa je prirodna pojava koja se može opaziti primjerice na biljkama i automobilima kasno navečer ili rano ujutro tijekom proljetnih mjeseci. Da bi se razumilo kako nastaje rosa potrebno je razmotriti ravnotežu između tekuće vode i vodene pare



Zamislimo li da čista voda pri nekoj temperaturi isparava sa zemljine površine tada se relativna vlažnost zraka (RH) može definirati kao omjer trenutnog (p) i ravnotežnog (p_s) parcijalnog tlaka vodene pare u zraku

$$RH = \frac{p}{p_s}$$

a) Izračunajte parcijalni tlak vodene pare u zraku jednog proljetnog poslijepodneva kada je temperatura bila $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ i relativna vlažnost $50,0\%$. Pri toj temperaturi standardna konstanta isparavanja vode iznosi $3,65 \times 10^{-2}$, a entalpija isparavanja iznosi $44,0\text{ kJ mol}^{-1}$. Pretpostavite idealno ponašanje molekula vode u zraku.

(Rješenje: $p = 1825\text{ Pa}$)

b) Da bi se dobio zorniji dojam o količini vlage u zraku, na temelju prethodnog podzadatka izračunajte masu vode koja se nalazila u jednom kubičnom metru zraka tijekom tog proljetnog poslijepodneva.

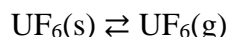
(Rješenje: $m = 13,3\text{ g}$)

c) Kako se bliži noć temperatura zraka postupno se snižava pa se pri konstantnom atmosferskom tlaku i nepromijenjenoj količini vodene pare relativna vlažnost povećava, tj. atmosfera se sve više zasićuje vodenom parom. Temperatura pri kojoj je zrak potpuno zasićen vodenom parom ($RH = 100\%$) naziva se rosište, zato jer se hlađenjem ispod te temperature višak vodene pare iz zraka kondenzira u obliku kapljica na površini i nastaje rosa. Odredite ispod koje temperature (u $^\circ\text{C}$) će nastati rosa tijekom proljetne večeri, ako je parcijalni tlak vodene pare u zraku konstantan i jednak onome iz a) podzadatka. Pretpostavite da su entalpija i entropija isparavanja vode neovisne o temperaturi.

(Rješenje: $\theta = 13,8\text{ }^\circ\text{C}$)

Z1.45. Uranijev heksafluorid (UF_6) koristi se u postupku obogaćivanja uranija kojim se stvara nuklearno gorivo. Primjena ovog spoja u navedene svrhe temelji se na svojstvu

uranijeva heksafluorida da sublimira pri atmosferskom tlaku od 101 325 Pa na relativno niskoj temperaturi od 56,5 °C



Uranijev heksafluorid skladišti se u plinskim spremnicima koji najčešće leže na otvorenim dvorištima u blizini postrojenja za obogaćivanje uranija. Spremnici su valjkastog oblika i prilično veliki. Imaju promjer 1,2 metara i duljinu 3,6 metara. Takvo skladištenje uranijeva heksafluorida predstavlja veliku opasnost za zdravlje i sigurnost ljudi te okoliš jer je uranijev heksafluorid toksičan, radioaktivan i kemijski nestabilan. Zbog navedenog razloga svi spremnici moraju se redovito pregledavati kako ne bi došlo do njihove korozije i ispuštanja uranijeva heksafluorida u atmosferu. Nažalost zabilježeno je nekoliko nesreća vezanih uz rukovanje sa spremnicima uranijeva heksafluorida.

- a) Standardne entalpije formiranja čvrstog i plinovitog uranijeva heksafluorida pri 25 °C iznose $-2197,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $-2148,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Izračunajte standardnu entalpiju sublimacije uranijeva heksafluorida pri 25 °C.

(Rješenje: $\Delta_{\text{sub}}H^\circ = 49,6 \text{ kJ mol}^{-1}$)

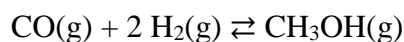
- b) Koliki je tlak u plinskom spremniku koji se nalazi u dvorištu na 15 °C ako je na početku u prazni spremnik stavljeno 4 kilograma čistog praha uranijeva heksafluorida? Pretpostavite da se plinoviti uranijev heksafluorid ponaša idealno te da standardna entalpija sublimacije uranijeva heksafluorida ne ovisi o temperaturi u promatranom temperaturnom intervalu.

(Rješenje: $p = 6686,4 \text{ Pa}$)

- c) Koliki je tlak u plinskom spremniku koji se nalazi u dvorištu na 15 °C ako je na početku u prazni spremnik stavljeno 5 kilograma čistog praha uranijeva heksafluorida? Pretpostavite da se plinoviti uranijev heksafluorid ponaša idealno te da standardna entalpija sublimacije uranijeva heksafluorida ne ovisi o temperaturi u promatranom temperaturnom intervalu.

(Rješenje: $p = 7478,6 \text{ Pa}$)

Z1.46. Metanol se industrijski proizvodi katalitičkom hidrogenacijom ugljikova monoksida



Ova reakcija u plinskoj fazi odvija se uz bakar kao katalizator pri tlaku od 100 bara i temperaturi 250–350 °C uz iskorištenje od 66,5 %.

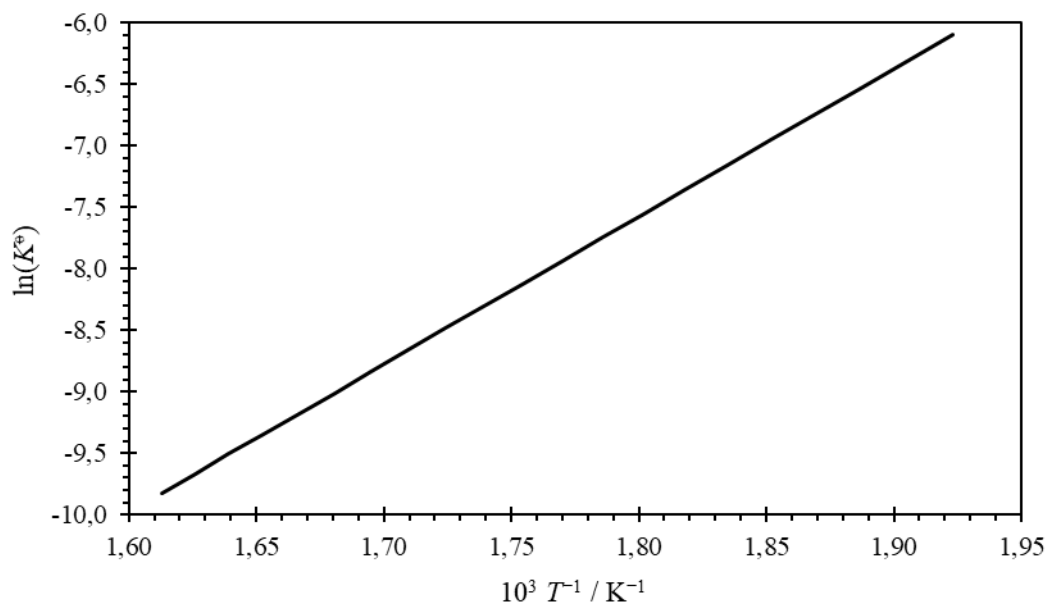
- a) Koliko iznose množinski udjeli sudionika navedene reakcije nakon uspostavljanja ravnoteže ukoliko se 500 mola ugljikova monoksida i 1500 mola vodika uvedu u reaktor iznad katalizatora? Pretpostavite da prije uvođenja plinova u reaktoru nije bilo metanola te pretpostavite idealno ponašanje plinova.

(Rješenje: $x(\text{CO}) = 0,125$; $x(\text{H}_2) = 0,625$; $x(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,250$)

- b) Odredite standardnu konstantu ravnoteže sinteze metanola pri danim uvjetima.

(Rješenje: $K^\ominus = 5,07 \cdot 10^{-4}$)

- c) Standardna konstanta ravnoteže je funkcija temperature (slika 24.) pa iskorištenje ove reakcije osim ukupnog tlaka ovisi i o temperaturi.



Slika 1.13. Van't Hoffov graf – Standardna konstanta ravnoteže katalitičkog hidrogeniranja ugljikova monoksida pri različitim temperaturama.

Da li je reakcija kojom se u industrijskom postrojenju dobiva metanol egzotermna ili endotermna?

- d) Na temelju slike 1.13. procijenite kolika je temperatura reaktora u kojem se odvija sinteza metanola. Temperaturu iskažite u °C.

(Rješenje: $\theta \approx 282 \text{ }^\circ\text{C}$)

1.6. Koligativna svojstva

Z1.47. Pri 25 °C u 200 mL vode otopljeno je 5 g natrijeva klorida. Pretpostavite da gustoća vode pri 25 °C iznosi 1 g cm⁻³.

a) Izračunajte tlak para vode iznad pripravljene vodene otopine NaCl (u kPa) pri 25 °C, ako tlak para čiste vode pri toj temperaturi iznosi 3,17 kPa.

(Rješenje: $p = 3,12$ kPa)

b) Izračunajte temperaturu sleđivanja pripravljene vodene otopine NaCl (u C°), ako krioskopska konstanta vode iznosi 1,857 K kg mol⁻¹. Ledište čiste vode pri 101 325 Pa iznosi 0 °C.

(Rješenje: $\theta_f = -1,59$ °C)

c) Izračunajte temperaturu vrenja pripravljene vodene otopine NaCl (u C°), ako ebulioskopska konstanta vode iznosi 0,51 K kg mol⁻¹. Vrelište čiste vode pri 101 325 Pa iznosi 0 °C.

(Rješenje: $\theta_b = 100,44$ °C)

d) Izračunajte osmotski tlak pripravljene vodene otopine NaCl pri 25 °C (u kPa).

(Rješenje: $\Pi = 2122$ kPa)

Z1.48. Krioskopska konstanta je fizikalna veličina karakteristična za otapalo jer ovisi o molarnoj masi i ledištu čistog otapala te o standardnoj entalpiji sleđivanja čistog otapala. Kako bi se odredila krioskopska konstanta za vodu, izmjerena su ledišta nekoliko otopina natrijeva klorida koje su pripravljene različitim odvagama soli u 100 mL deionizirane vode (tablica 1.6.).

Tablica 1.6. Sniženje ledišta otopina natrijeva klorida koje su pripravljene otapanjem različitih masa natrijeva klorida u 100 mL deionizirane vode.

m / mg	$\Delta T_f / \text{K}$
225	0,156
433	0,291
701	0,459
934	0,610

a) Upotpunite tablicu 1.6. s vrijednostima molalnosti priređenih otopina natrijeva klorida. Pretpostavite da gustoća vode pri 25 °C iznosi 1 g cm⁻³.

b) Prema podacima iz tablice 1.6. nacrtajte grafički prikaz ovisnosti sniženja ledišta o molalnosti otopina natrijeva klorida.

c) Odredite krioskopsku konstantu vode.

(Rješenje: $K_f = 1,89 \text{ K kg mol}^{-1}$)

d) Na temelju vrijednosti krioskopske konstante vode izračunajte standardnu entalpiju sleđivanja vode.

(Rješenje: $\Delta_1^s H^\ominus = -5,91 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Z1.49. Fluorovodična kiselina se često koristi kao prekursor u proizvodnji različitih spojeva fluora (npr. politetrafluoretilena). Zanimljivo je da je to jedina kiselina halogenih elemenata koja slabo disocira u vodi.

a) Napišite jednadžbu kemijske reakcije disocijacije fluorovodične kiseline u vodi.

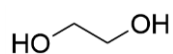
b) Izračunajte stupanj disocijacije fluorovodične kiseline u vodi pri ledištu otopine fluorovodične kiseline ($\theta_f = -0,201 \text{ }^\circ\text{C}$) molalnosti $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. Krioskopska konstanta vode iznosi $1,857 \text{ K kg mol}^{-1}$.

(Rješenje: $\alpha = 0,0824$)

c) Izračunajte koncentracijsku konstantu disocijacije fluorovodične kiseline u vodi pri ledištu otopine fluorovodične kiseline molalnosti $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. Pretpostavite da je gustoća otopine pri temperaturi ledišta jednaka gustoći vode pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

(Rješenje: $K_a = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)

Z1.50. Kako bi se omogućio nesmetan rad motora automobila u zimskim uvjetima koristi se rashladna tekućina koja je homogena smjesa vode i etilen-glikola (slika 1.14.).

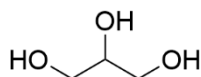


Slika 1.14. Struktura etilen-glikola ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$).

a) Odredite ledište rashladnog sredstva u kojem je maseni udio etilen-glikola 40 %? Krioskopska konstanta vode iznosi $1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$.

(Rješenje: $\theta_f = -20,0 \text{ }^\circ\text{C}$)

b) Osim vode rashladna tekućina mogla bi se pripraviti i s glicerolom (slika 1.15.).

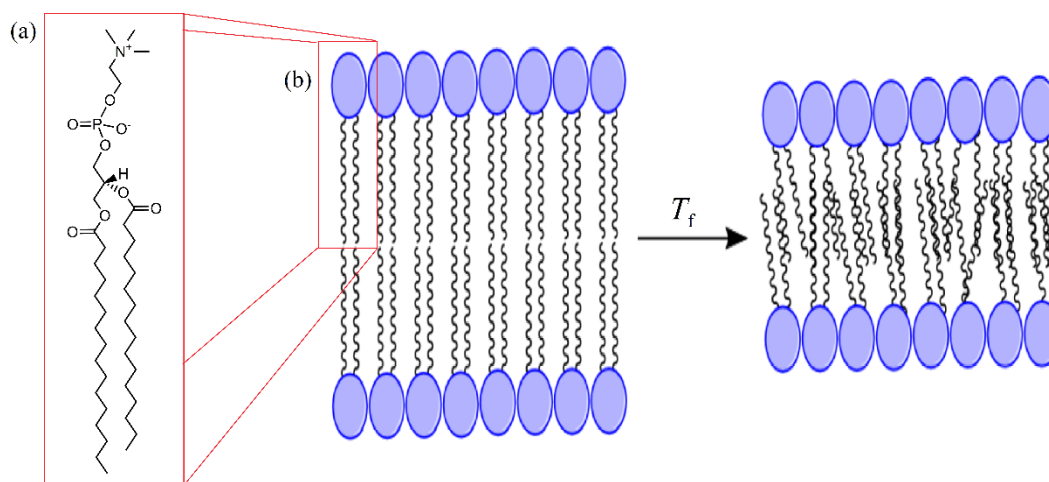


Slika 1.15. Struktura glicerola ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$).

Primjerice ledište smjese etilen-glikola i glicerola u kojoj je molalnost etilen-glikola $10,8 \text{ mol kg}^{-1}$ iznosi $-20,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Koliko iznosi ledište čistog glicerola ako je standardna entalpija taljenja glicerola $18,28 \text{ kJ mol}^{-1}$?

(Rješenje: $\theta_f = 17,9 \text{ }^\circ\text{C}$)

Z1.51. Fosfolipidi poput dipalmitoil-fosfatidilkolina (slika 1.16a) sastavni su dio fosfolipidnog dvosloja koji čini okosnicu stanične membrane. Sam integritet membrane uvelike ovisi o faznoj transformaciji dvosloja iz čvrstog (gel) u tekuće stanje (slika 1.16b). Ova se fazna transformacija dešava pri temperaturi T_f .

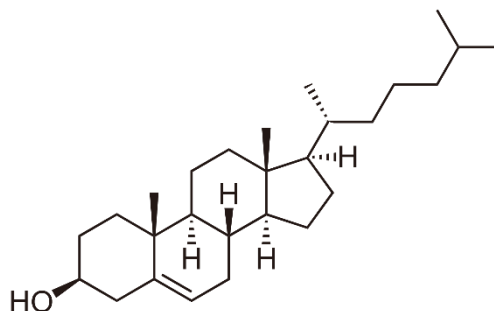


Slika 1.16. (a) Struktura dipalmitoil-fosfatidilkolina (DPPC-a) i (b) transformacija fosfolipidnog dvosloja iz čvrste u tekuću fazu pri temperaturi T_f .

- a) Temperatura fazne transformacije fosfolipidnog dvosloja sačinjenog od dipalmitoil-fosfatidilkolina je $41,4 \text{ }^\circ\text{C}$, a standardna entalpija te transformacije iznosi $36,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Pretpostavi li se da opisana fazna transformacija odgovara taljenju DPPC-a, odredite koliko bi iznosila krioskopska konstanta dipalmitoil-fosfatidilkolina. Molarna masa dipalmitoil-fosfatidilkolina je $734,04 \text{ g mol}^{-1}$.

(Rješenje: $K_f = 16,7 \text{ K kg mol}^{-1}$)

- b) Pretpostavlja se da je jedna od uloga kolesterola (slika 1.17.) koji se nalazi „otopljen“ u fosfolipidnom dvosloju da smanjuje temperaturu fazne transformacije kako bi pri tjelesnoj temperaturi stanična membrana bila u povoljnijoj tekućoj fazi.

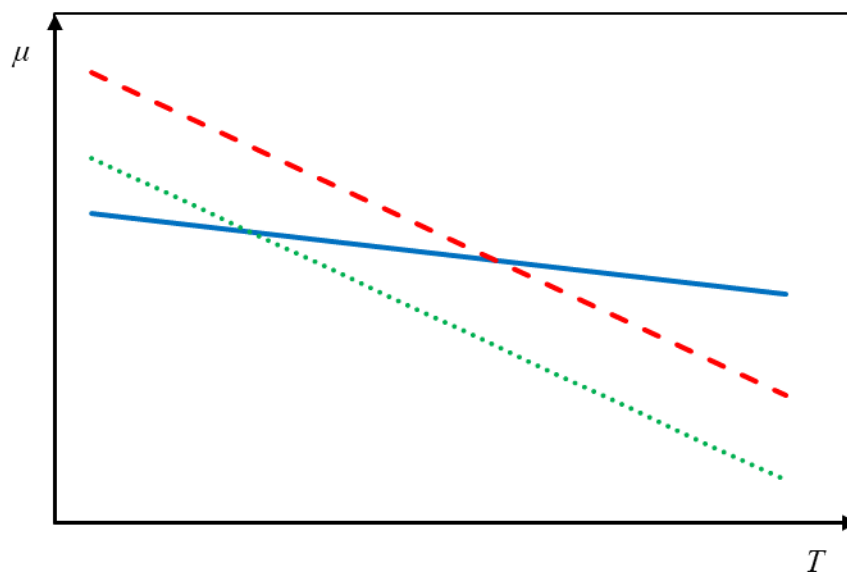


Slika 1.17. Kemijska struktura kolesterola.

Ako je maseni udio kolesterola “otopljenog” u fosfolipidnom dvosloju 10 %, izračunajte kolika će biti temperatura fazne transformacije, tj. talište DPPC dvosloja. Molarna masa kolesterola je $386,65 \text{ g mol}^{-1}$ i on ne disocira u DPPC-u.

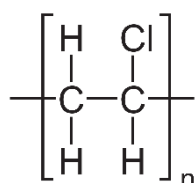
(Rješenje: $\theta_f = 36,6 \text{ }^\circ\text{C}$)

- c) Je li molarna entropija čvrste faze veća ili manja od molarne entropije tekuće faze fosfolipidnog dvosloja?
- d) Slika 1.18. prikazuje temperaturnu ovisnost kemijskog potencijala za čvrstu i tekuću fazu fosfolipidnog dvosloja te za tekuću fazu fosfolipidnog dvosloja s otopljenim kolesterolom. Na slici 1.18. označite slovima S, L i C koji pravac pripada čvrstoj fazi, koji tekućoj fazi, a koji tekućoj fazi s otopljenim kolesterolom. Također s T_f^* i T_f na apscisi označite temperaturu fazne transformacije čistog fosfolipidnog dvosloja i dvosloja s otopljenim kolesterolom.



Slika 1.18. Temperaturna ovisnost kemijskog potencijala za čvrstu i tekuću fazu fosfolipidnog dvosloja te za tekuću fazu fosfolipidnog dvosloja s otopljenim kolesterolom.

Z1.52. Polimer je makromolekula sačinjena od ponavljajućih jedinica (monomera). Primjer polimera je poli(vinil klorid) (slika 1.19.) čija je prosječna molarna masa određena osmometrijski.



Slika 1.19. Struktura poli(vinil klorida), PVC-a.

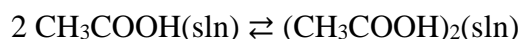
- a) Pripravljeno je pet otopina PVC-a otapanjem određene mase polimera u 50 mL cikloheksanona i izmjeren je osmotski tlak pripremljenim otopinama (tablica 1.7.). U potpunosti tablicu 1.7. s pripadajućim masenim koncentracijama PVC-a.

Tablica 1.7. Osmotski tlak cikloheksanonskih otopina poli(vinil klorida) pri 25 °C.

m / mg	Π / Pa
50	19,2
100	38,5
200	77,1
350	134,9
450	172,8

- b) Nacrtajte graf ovisnosti osmotskog tlaka otopina PVC-a o masenoj koncentraciji PVC-a.
- c) Odredite prosječnu molarnu masu poli(vinil klorida).
(Rješenje: $M = 128 \text{ kg mol}^{-1}$)
- d) Koliko se u prosjeku monomera nalazi u jednoj dugolančanoj molekuli PVC-a?
(Rješenje: $N \approx 2059$)

Z1.53. Molekule octene kiseline disociraju u vodi. Međutim, u benzenu molekule octene kiseline ne disociraju već asociraju tvoreći dimere



Koncentracijsku konstantu ravnoteže ove reakcije moguće je odrediti osmometrijom.

- a) Ako osmotski tlak otopine octene kiseline u benzenu koncentracije $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ iznosi $137\,364 \text{ Pa}$ pri 20 °C , izračunajte stupanj asocijacije, tj. udio molekula octene kiseline koji je dimerizirao u benzenu.
(Rješenje: $\alpha = 0,873$)
- b) Izračunajte koncentracijsku konstantu ravnoteže za dimerizaciju octene kiseline ($c = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$) u benzenu pri 20 °C .
(Rješenje: $K = 270,0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$)
- c) Koja vrsta interakcija je odgovorna za nastanak dimera octene kiseline u benzenu?

Z1.54. Reverzna osmoza jedna je od metoda koja se koristi za dobivanje pitke vode iz morske vode. Ova metoda temelji se na potiskivanju otopine kroz membranu propusnu za molekule otapala, a nepropusnu za otopljene tvari. Na taj se način s jedne strane membrane koncentracija otopljenih tvari u otopini povećava dok se s druge strane membrane dobiva pročišćena voda.

a) Kako bi se proces reverzne osmoze mogao odvijati primijenjeni tlak treba biti veći od osmotskog tlaka otopine. Koliki je minimalni tlak potrebno primijeniti pri 20 °C da bi započela reverzna osmoza morske vode? Pretpostavite da je morska voda otopina natrijeva klorida masenog udjela 3,48 % i gustoće 1,024 g cm⁻³.

(Rješenje: $\Pi = 29,7$ bar)

b) Kod reverzne osmoze voda protječe kroz membranu sve dok se osmotski tlak otopine ne izjednači s primijenjenim vanjskim tlakom. Koliko je litara morske vode potrebno da bi se pri 20 °C reverznom osmozom proizvelo 5 L pitke vode uz vanjski tlak od 68,9 bara? Pretpostavite da je morska voda otopina natrijeva klorida masenog udjela 3,48 % i gustoće 1,024 g cm⁻³.

(Rješenje: $V_p = 8,8$ L)

Z1.55. Fiziološka otopina je sterilna otopina natrijeva klorida i ultračiste vode koja se u medicini koristi kao otopina za infuziju, osobito kod većih gubitaka krvi ili tjelesne tekućine.

a) Standardna entalpija isparavanja vode pri 100 °C iznosi 40,1 kJ mol⁻¹. Izračunajte ebulioskopsku konstantu vode.

(Rješenje: $K_e = 0,52$ K kg mol⁻¹)

b) Koliki je maseni udio natrijeva klorida u fiziološkoj otopini, ako je fiziološkoj otopini određeno vrelište od 100,162 °C pri atmosferskom tlaku.

(Rješenje: $w = 0,9$ %)

c) Osim fiziološke otopine, za infuziju se koristi i vodena otopina glukoze koja ima jednak osmotski tlak kao i otopina u krvnim stanicama. Takva otopina se priprema otapanjem 50 g glukoze (C₆H₁₂O₆) u 1 L vode. Koliko iznosi osmotski tlak krvi pri temperaturi tijela od 37 °C?

(Rješenje: $\Pi = 7,06$ atm)

1.7. Postupak rješavanja zadatka



b)

$$\Delta\xi(\text{Zn}) = \frac{\Delta n(\text{Zn})}{\nu(\text{Zn})} = \frac{n_{\text{k}}(\text{Zn}) - n_{\text{p}}(\text{Zn})}{\nu(\text{Zn})} = \frac{0 - \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})}}{\nu(\text{Zn})} = -\frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn}) \cdot \nu(\text{Zn})}$$

$$\Delta\xi(\text{Zn}) = -\frac{52 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{65,409 \text{ g mol}^{-1} \cdot (-1)} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Delta\xi(\text{HCl}) = \frac{\Delta n(\text{HCl})}{\nu(\text{HCl})} = \frac{n_{\text{k}}(\text{HCl}) - n_{\text{p}}(\text{HCl})}{\nu(\text{HCl})} = \frac{0 - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{\nu(\text{HCl})}$$

$$\Delta\xi(\text{HCl}) = -\frac{0,10 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}{(-2)} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Mjerodavni reaktant u promatranoj reakciji je HCl(aq).

c)

$$w = -p_{\text{ex}}\Delta V$$

$$\Delta V = 0$$

$$w = 0$$

d)

$$w = -p_{\text{ex}}\Delta V$$

$$w = -p_{\text{ex}}(V_{\text{k}} - V_{\text{p}})$$

$$V_{\text{k}} = V(\text{H}_2) \gg V_{\text{p}}$$

$$w = -p_{\text{ex}}V_{\text{k}}$$

$$p_{\text{ex}}V_{\text{k}} = n(\text{H}_2)RT$$

$$V_{\text{k}} = \frac{n(\text{H}_2)RT}{p_{\text{ex}}}$$

$$w = -p_{\text{ex}} \cdot \frac{n(\text{H}_2)RT}{p_{\text{ex}}} = -n(\text{H}_2)RT$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{1}{2}n(\text{HCl}) = \xi(\text{HCl})$$

$$w = -\xi(\text{HCl})RT = -5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}$$

$$w = -1,24 \text{ J}$$

Z1.2. a)

$$w = -p_{\text{ex}}\Delta V$$

$$p_{\text{ex}} = 0$$

$$w = 0$$

b)

$$pV = nRT$$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{22,3 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 290 \text{ K}}$$

$$n = 2,03 \text{ mol}$$

c) Između molekula u zraku dominiraju privlačne sile što znači da bi se ekspanzijom molekule udaljavale i potencijalna bi energija rasla na račun kinetičke energije što se zamjećuje kao pad temperature plina. Odgovarajuća toplina bi onda trebala prijeći iz okoline (termostat) u sustav (plin) i temperatura vode u termostatu bi pala.

d)

$$q_z = -q_v$$

$$q_z = C(\text{zrak}) \cdot \Delta T_1$$

$$C_m(\text{zrak}) = \frac{C(\text{zrak})}{n(\text{zrak})}$$

$$q_z = C_m(\text{zrak}) \cdot n(\text{zrak}) \cdot \Delta T_1 = 20,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 2,03 \text{ mol} \cdot 1 \text{ K} = 42,2 \text{ J}$$

$$q_v = C(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T_2$$

$$c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{C(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{C(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})}$$

$$q_z = -q_v = -c(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T_2$$

$$\Delta T_2 = \frac{-q_z}{c(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{-42,2 \text{ J}}{4,20 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \cdot 1 \text{ g cm}^{-3} \cdot 7,47 \cdot 10^3 \text{ cm}^3}$$

$$\Delta T_2 = -1,3 \text{ mK}$$

$$\Delta \theta = -1,3 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$$

Z1.3. a)



$$w_{\text{el}} = q_{\text{el}} = q_{\text{uk}}$$

$$w_{\text{el}} = U \cdot \Delta Q = U \cdot I \cdot \Delta t = I^2 \cdot R \cdot \Delta t$$

$$q_{\text{uk}} = q_1 + q_{\text{vap}} + q_2$$

$$q_{\text{uk}} = \int_{296,15 \text{ K}}^{373,15 \text{ K}} C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) dT + n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta_{\text{vap}} H^\ominus + \int_{373,15 \text{ K}}^{394,15 \text{ K}} C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) dT$$

$$q_{\text{uk}} = C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \cdot \Delta T_1 + n(\text{H}_2\text{O}) \cdot (-\Delta_{\text{g}}^{\text{l}} H^\ominus) + C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \cdot \Delta T_2$$

$$q_{\text{uk}} = c(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T_1 + \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} \cdot (-\Delta_{\text{g}}^{\text{l}} H^\ominus) + c(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T_2$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{V(\text{H}_2\text{O})}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ g cm}^{-3} \cdot 250 \text{ cm}^3 = 250 \text{ g}$$

$$q_{\text{uk}} = 4,20 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \cdot 250 \text{ g} \cdot (100 - 23) \text{ K} + \frac{250 \text{ g}}{18,016 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 40,7 \text{ kJ mol}^{-1} \\ + 2,01 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \cdot 250 \text{ g} \cdot (121 - 100) \text{ K}$$

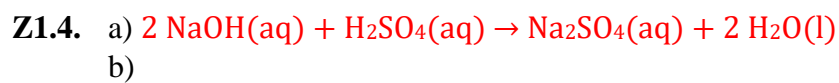
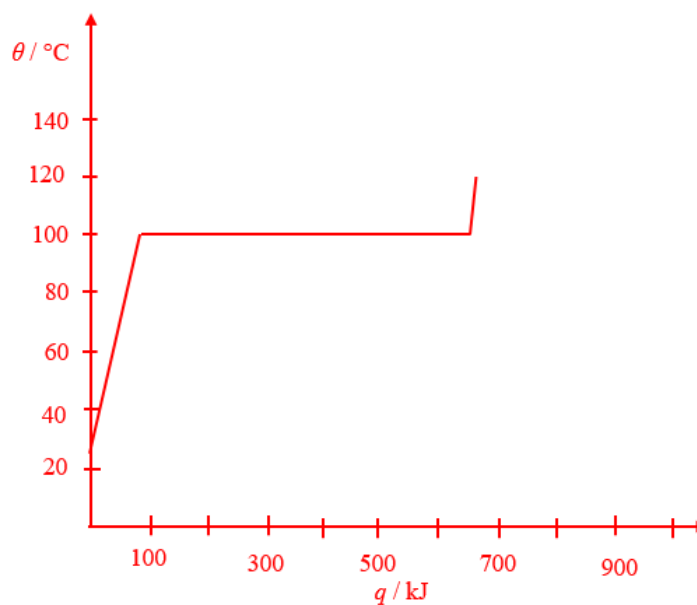
$$q_{\text{uk}} = 80\,850 \text{ J} + 564\,776 \text{ kJ} + 10\,553 \text{ J}$$

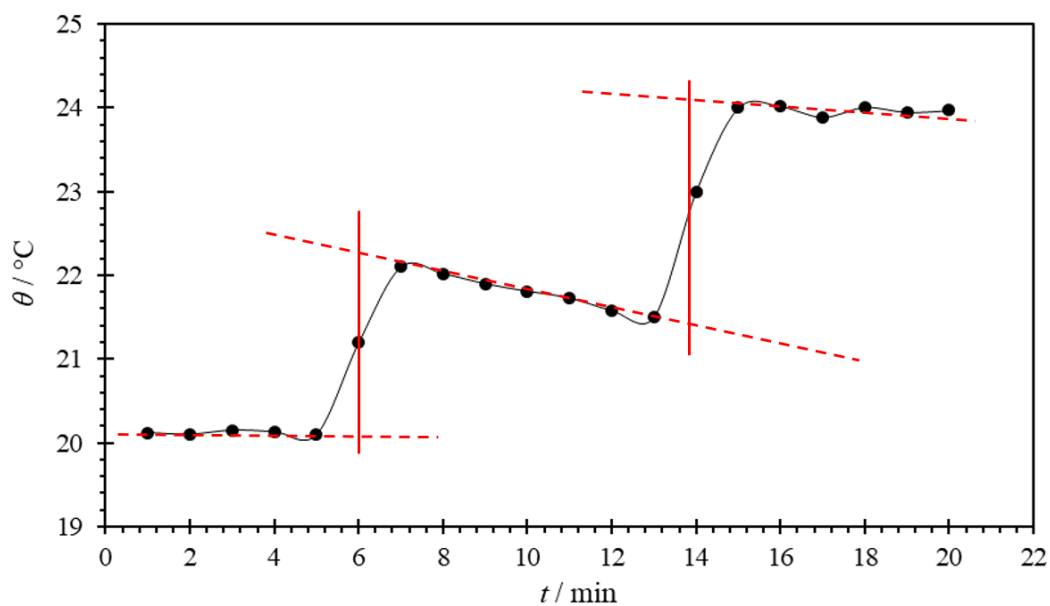
$$q_{\text{uk}} = 656\,179 \text{ J}$$

$$\Delta t = \frac{q_{\text{uk}}}{I^2 \cdot R} = \frac{656\,179 \text{ J}}{(10,7 \text{ A})^2 \cdot 20,5 \Omega}$$

$$\Delta t = 280 \text{ s} = 4 \text{ min i } 40 \text{ s}$$

b)





$$\Delta T_r = (22,3 - 20,1) \text{ K} = 2,2 \text{ K}$$

$$\Delta T_b = (24,1 - 21,4) \text{ K} = 2,7 \text{ K}$$

c)

$$C = \frac{q_{el}}{\Delta T_b}$$

$$q_{el} = U \cdot \Delta Q = U \cdot I \cdot t = \frac{U^2 \cdot t}{R}$$

$$C = \frac{U^2 \cdot t}{R \cdot \Delta T_b} = \frac{(3,4 \text{ V})^2 \cdot 120 \text{ s}}{20,2 \Omega \cdot 2,7 \text{ K}}$$

$$C = 25,4 \text{ J K}^{-1}$$

d)

$$\Delta \xi(\text{NaOH}) = \frac{\Delta n(\text{NaOH})}{\nu(\text{NaOH})} = \frac{[c_k(\text{NaOH}) - c_p(\text{NaOH})] \cdot V(\text{NaOH})}{\nu(\text{NaOH})}$$

$$\Delta \xi(\text{NaOH}) = \frac{[0 - 0,10 \text{ mol dm}^{-3}] \cdot 20 \text{ mL}}{-2} = 1 \text{ mmol}$$

$$\Delta \xi(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\Delta n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\nu(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{[c_k(\text{H}_2\text{SO}_4) - c_p(\text{H}_2\text{SO}_4)] \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\nu(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

$$\Delta \xi(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{[0 - 0,10 \text{ mol dm}^{-3}] \cdot 5 \text{ mL}}{-1} = 0,5 \text{ mmol}$$

Mjerodavni reaktant u promatranoj reakciji je $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$.

e)

$$\Delta_r H = \frac{\partial H}{\partial \xi} \approx \frac{\Delta H}{\Delta \xi} = \frac{q_p}{\Delta \xi}$$

$$q_p = -C \cdot \Delta T_r$$

$$q_p = -25,4 \text{ J K}^{-1} \cdot 2,2 \text{ K} = -55,88 \text{ J}$$

$$\Delta_r H = \frac{-55,88 \text{ J}}{0,5 \text{ mmol}}$$

$$\Delta_r H = -111,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

f) Reakcija kiseline i baze svodi se na reakciju H^+ i OH^- iona kojima se formira nova veza i nastaje molekula vode. Nastanak nove veze popraćen je oslobađanjem topline.

Z1.5. a)

$$\Delta \xi(\text{eter}) = \frac{\Delta n(\text{eter})}{\nu(\text{eter})} = \frac{n_k(\text{eter}) - n_p(\text{eter})}{\nu(\text{eter})} = \frac{0 - c_p(\text{eter}) \cdot V(\text{eter})}{\nu(\text{eter})}$$

$$\Delta \xi(\text{eter}) = - \frac{0,01 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}{(-1)} = 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\Delta \xi(\text{Ba}^{2+}) = \frac{\Delta n(\text{Ba}^{2+})}{\nu(\text{Ba}^{2+})} = \frac{n_k(\text{Ba}^{2+}) - n_p(\text{Ba}^{2+})}{\nu(\text{Ba}^{2+})} = \frac{0 - c_p(\text{Ba}^{2+}) \cdot V(\text{BaCl}_2)}{\nu(\text{Ba}^{2+})}$$

$$\Delta \xi(\text{Ba}^{2+}) = - \frac{0,1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 14 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3}{(-1)} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Mjerodavni reaktant u promatranoj reakciji je $\text{BaCl}_2(\text{aq})$.

b)

$$q_p = -C \cdot \Delta T_b$$

$$C = - \frac{q_p}{\Delta T_b}$$

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^\ominus$$

$$\Delta_r H^\ominus = \frac{\partial H}{\partial \xi(\text{Ba}^{2+})} \approx \frac{\Delta H}{\Delta \xi(\text{Ba}^{2+})} = \frac{q_p}{\Delta \xi(\text{Ba}^{2+})}$$

$$q_p = \Delta_r H^\ominus \cdot \Delta \xi(\text{Ba}^{2+})$$

$$C = - \frac{\Delta_r H^\ominus \cdot \Delta \xi(\text{Ba}^{2+})}{\Delta T_b}$$

$$C = - \frac{-31\,420 \text{ J mol}^{-1} \cdot 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{0,0098 \text{ K}}$$

$$C = 4,49 \text{ J K}^{-1}$$

c)

$$u = \frac{C(\text{otopine})}{C} \cdot 100 \%$$

$$C(\text{otopine}) \approx C(\text{H}_2\text{O})$$

$$c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{C(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$C(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{V(\text{H}_2\text{O})}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})$$

$$C(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})$$

$$u = \frac{c(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})}{C} \cdot 100 \%$$

$$u = \frac{4,20 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \cdot 1 \text{ g mL}^{-1} \cdot 0,9 \text{ mL}}{4,49 \text{ J K}^{-1}} \cdot 100 \%$$

$$u = 84,2 \%$$

Z1.6. a)

$$\Delta_r H_1 = \frac{\Delta H}{\Delta \xi} = \frac{q_p}{\Delta \xi}$$

$$q_p = -C \cdot \Delta T_1$$

$$q_p = -379,7 \text{ J K}^{-1} \cdot 0,145 \text{ K} = -55,06 \text{ J}$$

$$\Delta \xi(\text{Zn}) = \frac{\Delta n(\text{Zn})}{\nu(\text{Zn})} = \frac{n_k(\text{Zn}) - n_p(\text{Zn})}{\nu(\text{Zn})} = \frac{0 - \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})}}{\nu(\text{Zn})} = -\frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn}) \cdot \nu(\text{Zn})}$$

$$\Delta \xi(\text{Zn}) = -\frac{1 \text{ g}}{65,409 \text{ g mol}^{-1} \cdot (-1)} = 0,015 \text{ mol}$$

$$\Delta \xi(\text{CuSO}_4) = \frac{\Delta n(\text{CuSO}_4)}{\nu(\text{CuSO}_4)} = \frac{n_k(\text{CuSO}_4) - n_p(\text{CuSO}_4)}{\nu(\text{CuSO}_4)}$$

$$\Delta \xi(\text{CuSO}_4) = \frac{0 - c(\text{CuSO}_4) \cdot V(\text{CuSO}_4)}{\nu(\text{CuSO}_4)}$$

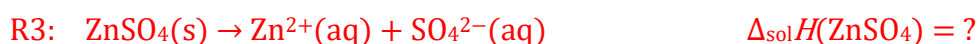
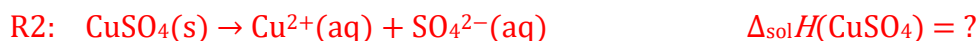
$$\Delta \xi(\text{CuSO}_4) = -\frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,1 \text{ dm}^3}{(-1)} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Delta_r H_1 = \frac{-55,06 \text{ J}}{2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

$$\Delta_r H_1 = -220,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) Prilikom reakcije cinka s otopinom bakrovog(II) sulfata Cu^{2+} ioni se reduciraju do bakra na površini čestica cinka. Kada bi cink bio mjerodavni reaktant, površina čestica cinka bi ubrzo nakon početka reakcije bila prekrivena slojem nastalog bakra čime bi se onemogućila daljnja reakcija cinka, koji se nalazi u središtu čestica, s otopinom bakrovog(II) sulfata.

c)



$$R = R1 + R2 - R3$$

$$\Delta_r H_4 = \Delta_r H_1 + \Delta_{\text{sol}} H(\text{CuSO}_4) - \Delta_{\text{sol}} H(\text{ZnSO}_4)$$

$$\Delta_{\text{sol}} H(\text{CuSO}_4) = \frac{\Delta H(\text{CuSO}_4)}{\Delta \xi(\text{CuSO}_4)} = \frac{q_p(\text{CuSO}_4)}{\frac{\Delta n(\text{CuSO}_4)}{v(\text{CuSO}_4)}} = \frac{C \cdot \Delta T_2 \cdot M(\text{CuSO}_4)}{m(\text{CuSO}_4) \cdot v(\text{CuSO}_4)}$$

$$\Delta_{\text{sol}} H(\text{CuSO}_4) = \frac{379,7 \text{ J K}^{-1} \cdot 0,049 \text{ K} \cdot 159,609 \text{ g mol}^{-1}}{39,9 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot (-1)}$$

$$\Delta_{\text{sol}} H(\text{CuSO}_4) = -74,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sol}} H(\text{ZnSO}_4) = \frac{\Delta H(\text{ZnSO}_4)}{\Delta \xi(\text{ZnSO}_4)} = \frac{q_p(\text{ZnSO}_4)}{\frac{\Delta n(\text{ZnSO}_4)}{v(\text{ZnSO}_4)}} = \frac{C \cdot \Delta T_3 \cdot M(\text{ZnSO}_4)}{m(\text{ZnSO}_4) \cdot v(\text{ZnSO}_4)}$$

$$\Delta_{\text{sol}} H(\text{CuSO}_4) = \frac{379,7 \text{ J K}^{-1} \cdot 0,053 \text{ K} \cdot 161,47 \text{ g mol}^{-1}}{40,4 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot (-1)}$$

$$\Delta_{\text{sol}} H(\text{CuSO}_4) = -80,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_4 = -220,2 \text{ kJ mol}^{-1} - 74,4 \text{ kJ mol}^{-1} + 80,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

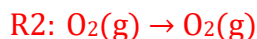
$$\Delta_r H_4 = -214,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$



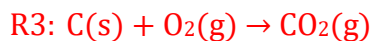
b)



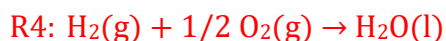
$$\Delta_f H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = -395,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H^\ominus(\text{O}_2) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = -289,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$R = -R1 - 15/2 R2 + 7 \cdot R3 + 3 \cdot R4$$

$$\Delta_c H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = -\Delta_f H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) + 7 \cdot \Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_c H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = (395,2 - 7 \cdot 393,5 - 3 \cdot 289,8) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = -3228,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c)

$$C = -\frac{q_V}{\Delta T_b} = -\frac{\Delta U}{\Delta T_b} = -\frac{\Delta_c U \cdot n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})}{\Delta T_b} = -\frac{\Delta_c U \cdot m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})}{M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) \cdot \Delta T_b}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + V\Delta p + p\Delta V = \Delta U + V\Delta p$$

$$V\Delta p = RT\Delta n_g$$

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_g$$

$$\Delta_c H = \Delta_c U + \frac{RT\Delta n_g}{\Delta \xi}$$

$$\Delta n_g = \sum_{i=1}^N \Delta n_{g,i} = \sum_{i=1}^N \Delta \xi_i \cdot \nu_{g,i} = \Delta \xi \cdot \sum_{i=1}^N \nu_{g,i}$$

$$\Delta_c H = \Delta_c U + RT \sum_{i=1}^N \nu_{g,i}$$

$$\Delta_c U = \Delta_c H - RT \sum_{i=1}^N \nu_{g,i}$$

$$\Delta_c H(p) \approx \Delta_c H^\circ$$

$$\Delta_c U = -3228,7 \text{ kJ mol}^{-1} - 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot \left(7 - \frac{15}{2}\right)$$

$$\Delta_c U = -3228,7 \text{ kJ mol}^{-1} + 1239,5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_c U = -3227,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C = -\frac{-3227,5 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot 0,58 \text{ g}}{122,12 \text{ g mol}^{-1} \cdot 2,09 \text{ K}}$$

$$C = 7,33 \text{ kJ K}^{-1}$$

d) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s}) + 12 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 12 \text{ CO}_2(\text{g}) + 11 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$

e)

$$C = -\frac{\Delta U}{\Delta T}$$

$$\Delta U = -C \cdot \Delta T = -7,33 \text{ kJ K}^{-1} \cdot 2,83 \text{ K}$$

$$\Delta U = -20,7 \text{ kJ}$$

$$\Delta_c U = \frac{\Delta U}{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} = \frac{\Delta U \cdot M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} = \frac{-20,7 \text{ kJ} \cdot 342,3 \text{ g mol}^{-1}}{1,25 \text{ g}}$$

$$\Delta_c U = -5668,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H = \Delta_c U + RT \sum_{i=1}^N \nu_{g,i}$$

$$\Delta_c H = -5668,5 \text{ kJ mol}^{-1} + 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot (12 - 12)$$

$$\Delta_c H = \Delta_c U = -5668,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta_c H \cdot n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \Delta_c H \cdot \frac{m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}$$

$$\Delta H = -5668,5 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot \frac{100 \text{ g}}{342,3 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$\Delta H = -1656 \text{ kJ} = -395,8 \text{ kcal}$$

Z1.8. a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) + 3 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ CO}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$

b)

$$C = -\frac{q_V}{\Delta T} = -\frac{\Delta U}{\Delta T} = -\frac{\Delta_c U^\ominus \cdot n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})}{\Delta T} = -\frac{\Delta_c U \cdot m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})}{M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) \cdot \Delta T}$$

$$C = -\frac{-3227,5 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot 0,825 \text{ g}}{122,12 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1,94 \text{ K}}$$

$$C = 11,24 \text{ kJ K}^{-1}$$

c)

$$C = -\frac{\Delta U}{\Delta T}$$

$$\Delta U = -C \cdot \Delta T = -11,24 \text{ kJ K}^{-1} \cdot 3,30 \text{ K}$$

$$\Delta U = -37,09 \text{ kJ}$$

$$\Delta_c U = \frac{\Delta U}{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = \frac{\Delta U \cdot M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = \frac{-37,09 \text{ kJ} \cdot 46,068 \text{ g mol}^{-1}}{1,25 \text{ g}}$$

$$\Delta_c U = -1366,92 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H = \Delta_c U + RT \sum_{i=1}^N \nu_{g,i}$$

$$\Delta_c H = -1366,92 \text{ kJ mol}^{-1} + 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot (2 - 3)$$

$$\Delta_c H = -1369,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta_c H \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH u votki}) = \Delta_c H \cdot \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}$$

$$\Delta H = \Delta_c H \cdot \frac{w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH u votki}) \cdot m_{\text{UK}}}{M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}$$

$$\Delta H = -1369,4 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot \frac{0,400 \cdot 100 \text{ g}}{46,068 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$\Delta H = -1189,02 \text{ kJ} = -284,2 \text{ kcal}$$

Z1.9. a)

$$\Delta H = \Delta_c H \cdot n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

$$\Delta H = \Delta_c H \cdot \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{\Delta H \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{\Delta_c H}$$

$$\Delta H(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = b = -22,4365 \text{ kcal}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{-22,4365 \cdot 4184 \text{ J} \cdot 180,156 \text{ g mol}^{-1}}{-284000 \text{ J mol}^{-1}}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 5,95 \text{ g}$$

b)

$$\Delta H = \Delta_c H \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH u piću}) = \Delta_c H \cdot \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}$$

$$\Delta H = \frac{\Delta_c H \cdot m_{\text{UK}}}{M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} \cdot w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH u piću})$$

$$\frac{\Delta_c H \cdot m_{\text{UK}}}{M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = -a = -5,2 \frac{\text{kcal}}{\%}$$

$$\Delta_c H = \frac{-a \cdot M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{m_{\text{UK}}}$$

$$\Delta_c H = \frac{-5,2 \cdot 4184 \text{ J} \cdot 100 \cdot 46,068 \text{ g mol}^{-1}}{100 \text{ g}}$$

$$\Delta_c H = -1002,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c)

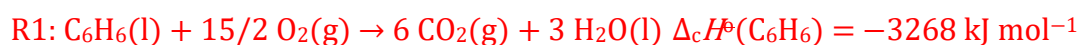
$$|\Delta H| = 5,2 \frac{\text{kcal}}{\%} \cdot w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH u viskiju}) + 22,4365 \text{ kcal}$$

$$|\Delta H| = 5,2 \frac{\text{kcal}}{\%} \cdot 47 \% + 22,4365 \text{ kcal}$$

$$|\Delta H| = 266,8 \text{ kcal}$$

$$\Delta H = -266,8 \text{ kcal}$$

Z1.10. a)



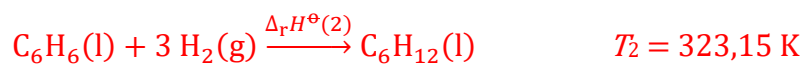
$$\text{R} = \text{R1} - \text{R2} + 3 \cdot \text{R3}$$

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_c H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6) - \Delta_c H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}) + 3 \cdot \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O})$$

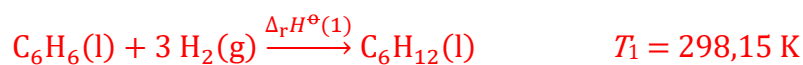
$$\Delta_r H^\ominus = (-3268 + 3920 - 3 \cdot 285,8) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus = -205,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b)



$$\Delta H_m(1) \downarrow \qquad \qquad \qquad \uparrow \Delta H_m(2)$$



$$\Delta_r H^\ominus(2) = \Delta H_m(1) + \Delta_r H^\ominus(1) + \Delta H_m(2)$$

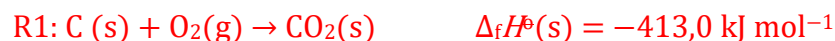
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus(2) &= C_{m,p}(\text{C}_6\text{H}_6) \cdot (T_1 - T_2) + 3 \cdot C_{m,p}(\text{H}_2) \cdot (T_1 - T_2) + \Delta_r H^\ominus(1) \\ &\quad + C_{m,p}(\text{C}_6\text{H}_{12}) \cdot (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

$$\Delta_r H^\ominus(2) = \Delta_r H^\ominus(1) + [C_{m,p}(\text{C}_6\text{H}_{12}) - C_{m,p}(\text{C}_6\text{H}_6) - 3 \cdot C_{m,p}(\text{H}_2)] \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus(2) &= -205,4 \text{ kJ mol}^{-1} + (156,0 - 82,8 - 3 \cdot 28,6) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &\quad \cdot (323,15 - 298,15) \text{ K} \end{aligned}$$

$$\Delta_r H^\ominus(2) = -205,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Z1.11. a)



$$\text{R} = -\text{R1} + \text{R2}$$

$$\Delta_{\text{sub}} H^\ominus(1) = -\Delta_f H^\ominus(\text{s}) + \Delta_f H^\ominus(\text{g})$$

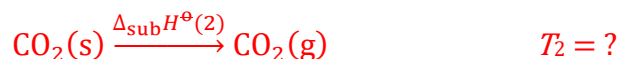
$$\Delta_{\text{sub}} H^\ominus(1) = 413,0 \text{ kJ mol}^{-1} - 393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sub}} H^\ominus(1) = 19,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b)



$$\Delta H_{\text{m}}^\ominus(\text{a}) \uparrow \quad \quad \quad \downarrow \Delta H_{\text{m}}^\ominus(\text{b})$$



$$\Delta_{\text{sub}}H^\ominus(2) = \Delta H_{\text{m}}^\ominus(\text{a}) + \Delta_{\text{sub}}H^\ominus(1) + \Delta H_{\text{m}}^\ominus(\text{b})$$

$$\Delta_{\text{sub}}H^\ominus(2) = \int_{T_2}^{T_1} C_{p,\text{m}}(\text{s}) dT + \Delta_{\text{sub}}H^\ominus(1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,\text{m}}(\text{g}) dT$$

$$C_{p,\text{m}}(\text{s}) = 0,607 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot T - 59,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$A = 0,607 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1} \quad B = -59,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sub}}H^\ominus(2) = \int_{T_2}^{T_1} (A \cdot T - B) dT + \Delta_{\text{sub}}H^\ominus(1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,\text{m}}(\text{g}) dT$$

$$\Delta_{\text{sub}}H^\ominus(2) = \left[\frac{A}{2} T^2 + BT \right]_{T_2}^{T_1} + \Delta_{\text{sub}}H^\ominus(1) + C_{p,\text{m}}(\text{g})(T_2 - T_1)$$

$$\Delta_{\text{sub}}H^\ominus(2) = \frac{A}{2} T_1^2 + BT_1 - \frac{A}{2} T_2^2 - BT_2 + \Delta_{\text{sub}}H^\ominus(1) + C_{p,\text{m}}(\text{g})(T_2 - T_1)$$

$$\frac{A}{2} T_2^2 + [B - C_{p,\text{m}}(\text{g})]T_2 + \Delta_{\text{sub}}H^\ominus(2) - \Delta_{\text{sub}}H^\ominus(1) - \frac{A}{2} T_1^2 - BT_1 + C_{p,\text{m}}(\text{g})T_1 = 0$$

$$aT_2^2 + bT_2 + c = 0$$

$$a = \frac{A}{2} = \frac{0,607 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}}{2} = 0,3035 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$$

$$b = B - C_{p,\text{m}}(\text{g}) = -59,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 35,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -94,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$c = \Delta_{\text{sub}}H^\ominus(2) - \Delta_{\text{sub}}H^\ominus(1) - \frac{A}{2} T_1^2 - BT_1 + C_{p,\text{m}}(\text{g})T_1$$

$$\begin{aligned}
 c &= 25\,200 \text{ J mol}^{-1} - 19\,500 \text{ J mol}^{-1} - \frac{0,607 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}}{2} (298,15 \text{ K})^2 \\
 &\quad - 59,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} + 35,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \\
 &= 6866,2 \text{ J mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$T_{2,1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$T_{2_1} = 116,0 \text{ K} \quad \theta_{2_1} = -157,2 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{2_2} = 195,0 \text{ K} \quad \theta_{2_2} = -78,1 \text{ }^\circ\text{C}$$

Kada je tlak 1 bar suhi led sublimira pri $-78,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Z1.12. a)

$$\Delta_{\text{sol}}H = \frac{\Delta H}{\Delta \xi} = \frac{q_p}{n(\text{sol})} = \frac{q_p \cdot M(\text{sol})}{m(\text{sol})}$$

$$q_p = -C(\text{otopine}) \cdot \Delta T$$

$$q_p = -c(\text{otopine}) \cdot m(\text{otopine}) \cdot \Delta T$$

$$c(\text{otopine}) = c(\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{otopine}) = m(\text{sol}) + m(\text{H}_2\text{O})$$

$$q_p = -c(\text{H}_2\text{O}) \cdot [m(\text{sol}) + m(\text{H}_2\text{O})] \cdot \Delta T$$

$$q_p = -c(\text{H}_2\text{O}) \cdot [m(\text{sol}) + \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})] \cdot \Delta T$$

$$\Delta_{\text{sol}}H = \frac{-c(\text{H}_2\text{O}) \cdot [m(\text{sol}) + \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})] \cdot \Delta T \cdot M(\text{sol})}{m(\text{sol})}$$

$$\begin{aligned}
 &\Delta_{\text{sol}}H(\text{KCl}) \\
 &= \frac{-4,20 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \cdot [1,5 \text{ g} + 1 \text{ g cm}^{-3} \cdot 35 \text{ cm}^3] \cdot (-2,40 \text{ K}) \cdot 74,55 \text{ g mol}^{-1}}{1,50 \text{ g}}
 \end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{sol}}H(\text{KCl}) = 18,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sol}}H(\text{CaCl}_2) = \frac{-4,20 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \cdot [1,14 \text{ g} + 1 \text{ g cm}^{-3} \cdot 100 \text{ cm}^3] \cdot 2,00 \text{ K} \cdot 110,98 \text{ g mol}^{-1}}{1,14 \text{ g}}$$

$$\Delta_{\text{sol}}H(\text{CaCl}_2) = -82,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b)



$$\Delta_{\text{sol}}H(\text{KCl}) = \Delta_{\text{ks}}H(\text{KCl}) + \Delta_{\text{hid}}H(\text{K}^+) + \Delta_{\text{hid}}H(\text{Cl}^-)$$

$$\Delta_{\text{hid}}H(\text{K}^+) = \Delta_{\text{sol}}H(\text{KCl}) - \Delta_{\text{ks}}H(\text{KCl}) - \Delta_{\text{hid}}H(\text{Cl}^-)$$

$$\Delta_{\text{hid}}H(\text{K}^+) = 18,3 \text{ kJ mol}^{-1} - 717 \text{ kJ mol}^{-1} - (-363 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta_{\text{hid}}H(\text{K}^+) = -335,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$



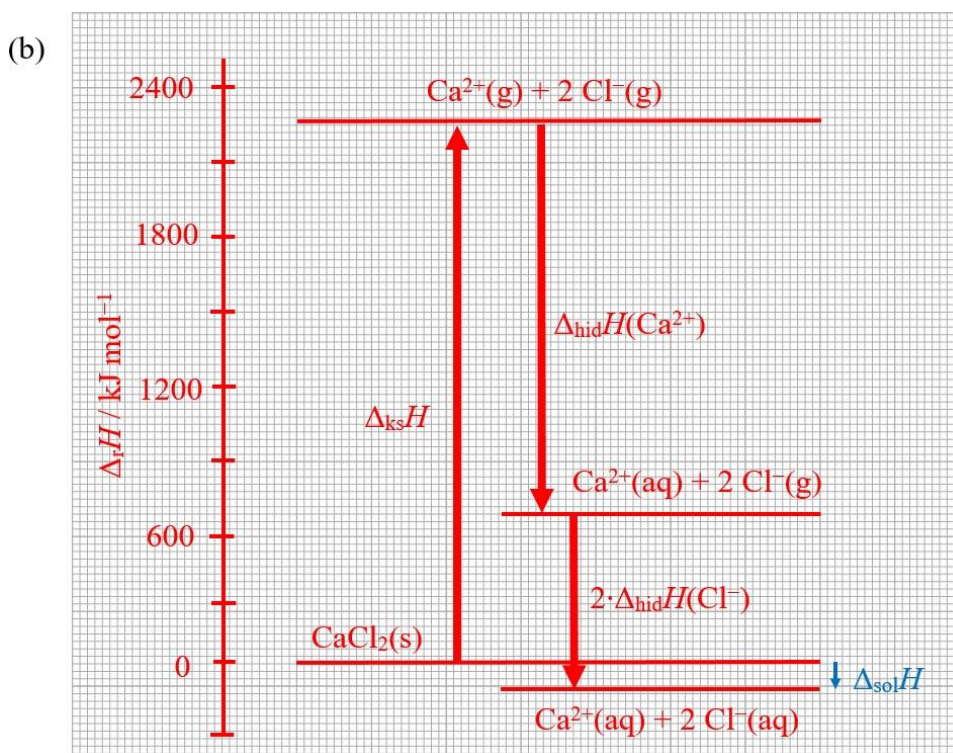
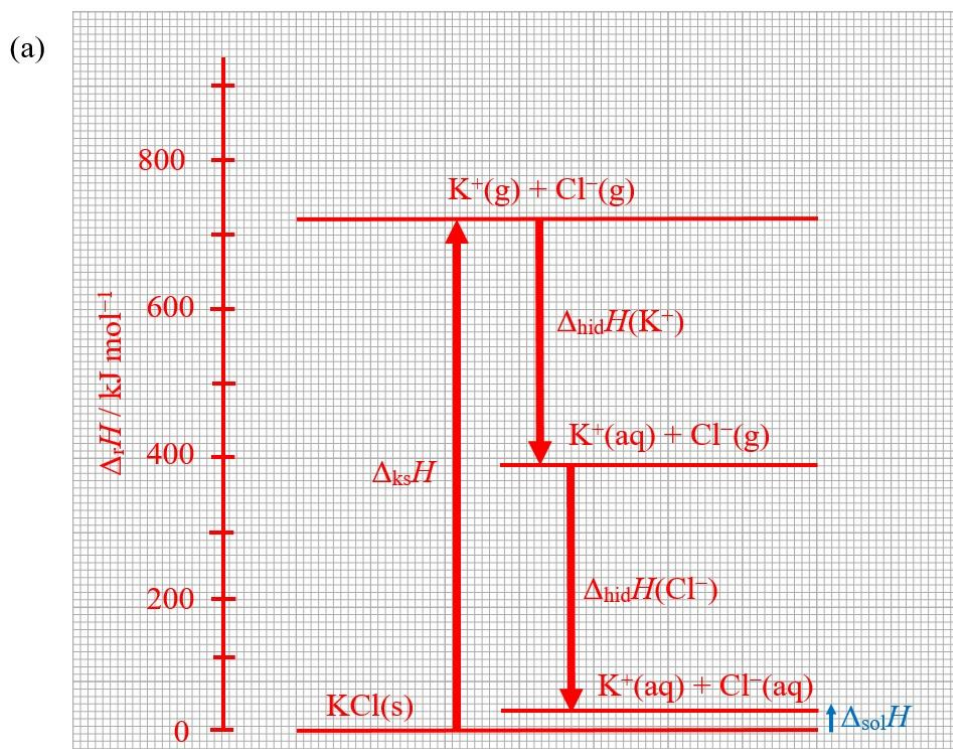
$$\Delta_{\text{sol}}H(\text{CaCl}_2) = \Delta_{\text{ks}}H(\text{CaCl}_2) + \Delta_{\text{hid}}H(\text{Ca}^{2+}) + 2 \cdot \Delta_{\text{hid}}H(\text{Cl}^-)$$

$$\Delta_{\text{hid}}H(\text{Ca}^{2+}) = \Delta_{\text{sol}}H(\text{CaCl}_2) - \Delta_{\text{ks}}H(\text{CaCl}_2) - 2 \cdot \Delta_{\text{hid}}H(\text{Cl}^-)$$

$$\Delta_{\text{hid}}H(\text{Ca}^{2+}) = -82,7 \text{ kJ mol}^{-1} - 2258 \text{ kJ mol}^{-1} - 2 \cdot (-363 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta_{\text{hid}}H(\text{Ca}^{2+}) = -1614,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

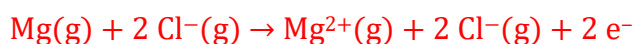
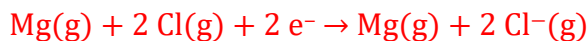
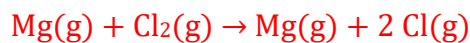
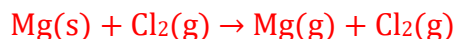
c)



Entalpijski dijagram otapanja: (a) KCl-a i (b) CaCl₂-a.

- d) U vodenoj otopini su bolje hidratizirani Ca²⁺ ioni. Iako su K⁺ i Ca²⁺ ioni približno jednake veličine, Ca²⁺ ioni ostvaruju veći broj interakcija s molekulama vode zbog toga što imaju jedan pozitivan naboj više od K⁺ iona.

Z1.13. a)



b)

$$\Delta_f H^\ominus = \Delta_{\text{sub}} H^\ominus + E_{\text{d,m}} + 2 \cdot E_{\text{ea,m}} + E_{i,1} + E_{i,2} - \Delta_{\text{ks}} H^\ominus$$

$$\Delta_{\text{ks}} H^\ominus = \Delta_{\text{sub}} H^\ominus + E_{\text{d,m}} + 2 \cdot E_{\text{ea,m}} + E_{i,1} + E_{i,2} - \Delta_f H^\ominus$$

$$\Delta_{\text{ks}} H^\ominus = [150,2 + 243,0 + 2 \cdot (-348,8) + 738,1 + 1450,2 - (-641,8)] \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{ks}} H^\ominus = 2525,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- c) Veću entalpiju kristalne rešetke će imati MgO, jer je potrebno uložiti više energije da bi se odvojili kation i anion većeg naboja u plinsku fazu. Između Mg^{2+} i O^{2-} prevladavaju jače elektrostatske interakcije, nego između Li^+ i Cl^- .

Z1.14. a) $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 5/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

b)

$$\Delta_c H = \frac{\Delta H}{\Delta \xi} = \frac{q}{n(\text{C}_2\text{H}_2)}$$

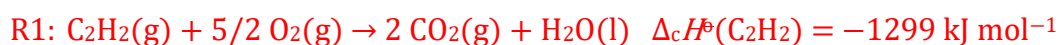
$$n(\text{C}_2\text{H}_2) = n(\text{CaC}_2)$$

$$\Delta_c H = \frac{q}{n(\text{CaC}_2)} = \frac{q \cdot M(\text{CaC}_2)}{m(\text{CaC}_2)}$$

$$\Delta_c H = \frac{-3897 \text{ kJ} \cdot 64,099 \text{ g mol}^{-1}}{192,3 \text{ g}}$$

$$\Delta_c U = -1299 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c)



$$\text{R} = -\text{R1} + 2 \cdot \text{R2} + \text{R3}$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{C}_2\text{H}_2) = -\Delta_c H^\ominus(\text{C}_2\text{H}_2) + 2 \cdot \Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2) + \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{C}_2\text{H}_2) = (1299 - 2 \cdot 393,5 - 285,8) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{C}_2\text{H}_2) = 226,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Z1.15. a) Izdužena konformacija lizozima je veće entropije od globularne konformacije, jer prema Boltzmannovoj jednačbi za entropiju

$$S = k_B \ln W$$

postoji više mikrostanja (W) za izduženu konformaciju koje molekula lizozima može postići. Kod globularne konformacije puno je više bočnih ogrankata polipeptidnog lanca u interakciji pa je takva konformacija proteina „uređenija“ i zato ima manju entropiju.

b)



$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev},p}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta_{\text{trs}} H^\ominus \cdot n}{T} = \frac{\Delta_{\text{trs}} H^\ominus \cdot c \cdot V}{T}$$

$$\Delta S = \frac{509 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}{348,65 \text{ K}}$$

$$\Delta S = 7,3 \text{ J K}^{-1}$$

Z1.16. a)

$$\Delta S_{AB} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

$$dU = \delta q_{\text{rev}} + \delta w_{\text{rev}} = 0 \rightarrow \delta q_{\text{rev}} = -\delta w_{\text{rev}} = -(-pdV) = pdV$$

$$q_{\text{rev}} = \int_{V_A}^{V_B} pdV$$

$$pV = n(\text{NH}_3)RT \rightarrow p = \frac{n(\text{NH}_3)RT}{V}$$

$$q_{\text{rev}} = n(\text{NH}_3)RT \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV = n(\text{NH}_3)RT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$\Delta S_{AB} = n(\text{NH}_3)R \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$p_A V_A = n(\text{NH}_3)RT$$

$$n(\text{NH}_3) = \frac{p_A V_A}{RT} = \frac{101\,325 \text{ Pa} \cdot 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 274,15 \text{ K}} = 0,0889 \text{ mol}$$

$$\Delta S_{AB} = 0,0889 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \ln\left(\frac{6 \text{ L}}{2 \text{ L}}\right) = 0,81 \text{ J K}^{-1}$$

b)

$$\Delta S_{BC} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

$$q_{\text{rev}} = 0 \text{ J} \rightarrow \text{adijabatski sustav}$$

$$\Delta S_{BC} = 0 \text{ J K}^{-1}$$

c)

$$\Delta S_{CD} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = n(\text{NH}_3)R \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

$$\Delta S_{CD} = 0,0889 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \ln\left(\frac{1,5 \text{ L}}{4,5 \text{ L}}\right)$$

$$\Delta S_{CD} = -0,81 \text{ J K}^{-1}$$

d)

$$\Delta S_{DA} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = 0 \text{ J K}^{-1}$$

$$q_{\text{rev}} = 0 \text{ J} \quad \rightarrow \quad \text{adijabatski sustav}$$

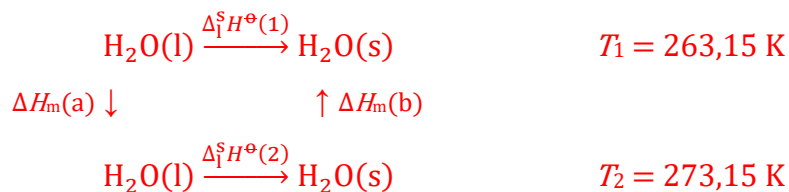
$$\Delta S_{DA} = 0 \text{ J K}^{-1}$$

e)

$$\Delta S_{\text{UK}} = \Delta S_{\text{AB}} + \Delta S_{\text{BC}} + \Delta S_{\text{CD}} + \Delta S_{\text{DA}}$$

$$\Delta S_{\text{UK}} = 0,8121 \text{ J K}^{-1} + 0 \text{ J K}^{-1} + -0,8121 \text{ J K}^{-1} + 0 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{UK}} = 0 \text{ J K}^{-1}$$

Z1.17. a)

$$\Delta S_{\text{OK}} = \frac{q_{\text{OK,rev}}}{T_1} = \frac{-q_{\text{SUS,rev}}}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{OK}} = \frac{-\Delta H}{T_1} = \frac{-\Delta_1^s H^\ominus(1) \cdot n(\text{H}_2\text{O})}{T_1} = \frac{-\Delta_1^s H^\ominus(1) \cdot 360 \cdot m(\text{H}_2\text{O})}{T_1 \cdot M(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\Delta_1^s H^\ominus(1) = \Delta H_m(\text{a}) + \Delta_1^s H^\ominus(2) + \Delta H_m(\text{b})$$

$$\Delta_1^s H^\ominus(1) = C_{p,m}(\text{voda}) \cdot (T_2 - T_1) - \Delta_{\text{fus}} H^\ominus(2) + C_{p,m}(\text{led}) \cdot (T_1 - T_2)$$

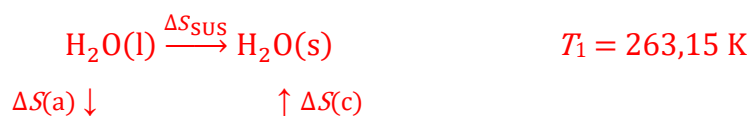
$$\begin{aligned} \Delta_1^s H^\ominus(1) &= 76,10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (273,15 - 263,15) \text{ K} - 6,01 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} \\ &\quad + 37,15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (263,15 - 273,15) \text{ K} \end{aligned}$$

$$\Delta_1^s H^\ominus(1) = -5620,5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{OK}} = \frac{5620,5 \text{ J mol}^{-1} \cdot 360 \cdot 0,05 \text{ g}}{263,15 \text{ K} \cdot 18,016 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$\Delta S_{OK} = 21,34 \text{ J K}^{-1}$$

b)



$$dS_{SUS} = dS(a) + dS(b) + dS(c)$$

$$dS_{SUS} = \frac{\delta q(a)}{T} + \frac{\delta q(b)}{T} + \frac{\delta q(c)}{T}$$

$$dS_{SUS} = \frac{C_p(\text{voda})dT}{T} + \frac{dH(2)}{T_2} + \frac{C_p(\text{led})dT}{T}$$

$$\int_{S_p}^{S_k} dS_{SUS} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(\text{voda})dT}{T} + \int_{H_p}^{H_k} \frac{dH(2)}{T_2} + \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_p(\text{led})dT}{T}$$

$$\Delta S_{SUS} = C_p(\text{voda}) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta H(2)}{T_2} + C_p(\text{led}) \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$\Delta S_{SUS} = n(\text{H}_2\text{O})C_{p,m}(\text{voda}) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta_1^s H^\ominus(2)}{T_2} + n(\text{H}_2\text{O})C_{p,m}(\text{led}) \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$\Delta S_{SUS} = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \left[C_{m,p}(\text{voda}) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta_1^s H^\ominus(2)}{T_2} + C_{m,p}(\text{led}) \ln \frac{T_1}{T_2} \right]$$

$$\Delta S_{SUS} = \frac{360 \cdot m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} \cdot \left[C_{m,p}(\text{voda}) \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\ominus(2)}{T_2} + C_{m,p}(\text{led}) \ln \frac{T_1}{T_2} \right]$$

$$\Delta S_{SUS} = \frac{360 \cdot 0,05 \text{ g}}{18,016 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$\cdot \left[76,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{273,15}{263,15} - \frac{6,01 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{273,15 \text{ K}} + 37,15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{263,15 \text{ K}}{273,15 \text{ K}} \right]$$

$$\Delta S_{SUS} = -20,53 \text{ J K}^{-1}$$

c)

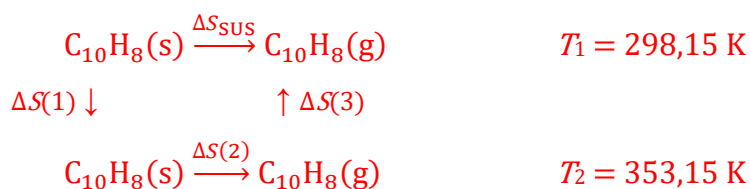
$$\Delta S_{\text{UK}} = \Delta S_{\text{SUS}} + \Delta S_{\text{OK}}$$

$$\Delta S_{\text{UK}} = (-20,53 + 21,34) \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{UK}} = 0,81 \text{ J K}^{-1}$$

d) Pothlađene vodene kapljice nalaze se u metastabilnom stanju pa se pri sudaru sa zrakoplovom pretvaraju u led jer je promjena ukupne entropije za taj proces malo veća od nule i jer postoji centar nukleacije.

Z1.18. a)



$$dS_{\text{SUS}} = dS(1) + dS(2) + dS(3)$$

$$dS_{\text{SUS}} = \frac{\delta q(1)}{T} + \frac{\delta q(2)}{T} + \frac{\delta q(3)}{T}$$

$$dS_{\text{SUS}} = \frac{C_p(\text{s})dT}{T} + \frac{dH(2)}{T_2} + \frac{C_p(\text{g})dT}{T}$$

$$\int_{S_p}^{S_k} dS_{\text{SUS}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(\text{s})dT}{T} + \int_{H_p}^{H_k} \frac{dH(2)}{T_2} + \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_p(\text{g})dT}{T}$$

$$\Delta S_{\text{SUS}} = C_p(\text{s}) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta H(2)}{T_2} + C_p(\text{g}) \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{SUS}} &= n(\text{C}_{10}\text{H}_8) C_{m,p}(\text{s}) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{n(\text{C}_{10}\text{H}_8) \Delta_{\text{sub}} H^\circ(2)}{T_2} \\ &+ n(\text{C}_{10}\text{H}_8) \cdot C_{m,p}(\text{g}) \ln \frac{T_1}{T_2} \end{aligned}$$

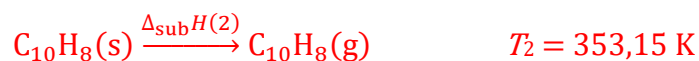
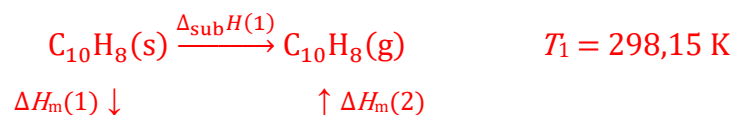
$$\Delta S_{\text{SUS}} = n(\text{C}_{10}\text{H}_8) \cdot \left[C_{m,p}(\text{s}) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta_{\text{sub}} H^\circ(2)}{T_2} + C_{m,p}(\text{g}) \ln \frac{T_1}{T_2} \right]$$

$$\Delta S_{\text{SUS}} = \frac{m(\text{C}_{10}\text{H}_8)}{M(\text{C}_{10}\text{H}_8)} \cdot \left[C_{m,p}(\text{s}) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta_{\text{sub}}H^\ominus(2)}{T_2} + C_{m,p}(\text{g}) \ln \frac{T_1}{T_2} \right]$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{SUS}} &= \frac{3,0 \text{ g}}{128,171 \text{ g mol}^{-1}} \\ &\cdot \left[165,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{353,15}{298,15} + \frac{66,3 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{353,15 \text{ K}} \right. \\ &\left. + 32,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{298,15}{353,15} \right] \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{SUS}} = 4,92 \text{ J K}^{-1}$$

b)



$$\Delta S_{\text{OK}} = \frac{q_{\text{OK,rev}}}{T_1} = \frac{-q_{\text{SUS}}}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{OK}} = \frac{-\Delta H(1)}{T_1} = \frac{-\Delta_{\text{sub}}H(1) \cdot n(\text{C}_{10}\text{H}_8)}{T_1} = \frac{-\Delta_{\text{sub}}H(1) \cdot m(\text{C}_{10}\text{H}_8)}{T_1 \cdot M(\text{C}_{10}\text{H}_8)}$$

$$\Delta_{\text{sub}}H(1) = \Delta H_m(1) + \Delta_{\text{sub}}H(2) + \Delta H_m(2)$$

$$\Delta_{\text{sub}}H(1) = C_{m,p}(\text{s}) \cdot (T_2 - T_1) + \Delta_{\text{sub}}H(2) + C_{m,p}(\text{g}) \cdot (T_1 - T_2)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sub}}H(1) &= 165,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (353,15 - 298,15) \text{ K} + 66,3 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} \\ &+ 32,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (298,15 - 353,15) \text{ K} \end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{sub}}H^\ominus(1) = -73604 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{OK}} = - \frac{73604 \text{ J mol}^{-1} \cdot 3,00 \text{ g}}{298,15 \text{ K} \cdot 128,171 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$\Delta S_{\text{OK}} = -5,78 \text{ J K}^{-1}$$

c)

$$\Delta S_{\text{UK}} = \Delta S_{\text{SUS}} + \Delta S_{\text{OK}}$$

$$\Delta S_{\text{UK}} = (4,92 - 5,78) \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{UK}} = -0,86 \text{ J K}^{-1}$$

d) Sublimacija naftalena pri 101 325 Pa i 25 °C nije spontani proces.

Z1.19. a)

$$pV = nRT$$

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{MV} = \gamma \frac{RT}{M}$$

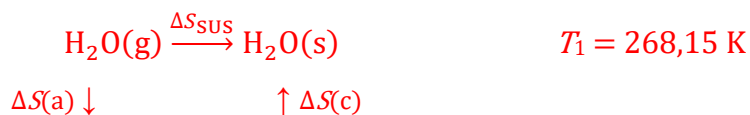
$$\sigma = \frac{p - p_s}{p_s} = \frac{\gamma \frac{RT}{M} - \gamma_s \frac{RT}{M}}{\gamma_s \frac{RT}{M}} = \frac{\gamma - \gamma_s}{\gamma_s}$$

$$\sigma = \frac{2,46 \text{ g m}^{-3} - 1,97 \text{ g m}^{-3}}{1,97 \text{ g m}^{-3}}$$

$$\sigma = 0,25$$

b) Pri tim uvjetima nastaju dendriti.

c)



$$dS_{\text{SUS}} = dS(\text{a}) + dS(\text{b}) + dS(\text{c})$$

$$dS_{\text{SUS}} = \frac{\dot{d}q(\text{a})}{T} + \frac{\dot{d}q(\text{b})}{T} + \frac{\dot{d}q(\text{c})}{T}$$

$$dS_{\text{SUS}} = \frac{C_p(\text{para})dT}{T} + \frac{dH(2)}{T_2} + \frac{C_p(\text{led})dT}{T}$$

$$\int_{S_p}^{S_k} dS_{\text{SUS}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(\text{para})dT}{T} + \int_{H_p}^{H_k} \frac{dH(2)}{T_2} + \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_p(\text{led})dT}{T}$$

$$\Delta S_{\text{SUS}} = C_p(\text{para}) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta H(2)}{T_2} + C_p(\text{led}) \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$\Delta S_{\text{SUS}} = n(\text{H}_2\text{O})C_{p,m}(\text{para}) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta_{\text{g}}^{\text{s}} H^{\ominus}(2)}{T_2} + n(\text{H}_2\text{O})C_{p,m}(\text{led}) \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$\Delta S_{\text{SUS}} = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \left[C_{m,p}(\text{para}) \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{\Delta_{\text{sub}} H^{\ominus}(2)}{T_2} + C_{m,p}(\text{led}) \ln \frac{T_1}{T_2} \right]$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{pV}{RT}$$

$$p = (1 + \sigma)p_s$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{(1 + \sigma)p_s V}{RT} = \frac{(1 + 0,17) \cdot 502,9 \text{ Pa} \cdot 1 \text{ m}^3}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 268,15 \text{ K}}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,2639 \text{ mol}$$

$$\Delta S_{\text{SUS}} = 0,2639 \text{ mol}$$

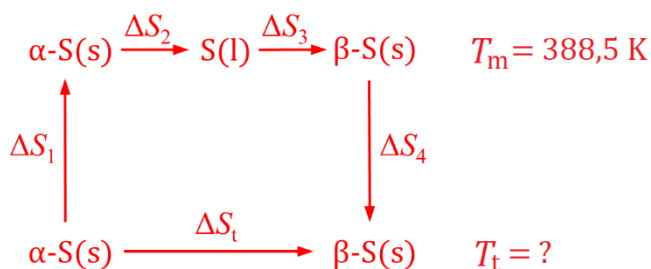
$$\cdot \left[33,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{273,15}{268,15} - \frac{51\,100 \text{ J mol}^{-1}}{273,15 \text{ K}} \right. \\ \left. + 37,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{268,15 \text{ K}}{273,15 \text{ K}} \right]$$

$$\Delta S_{\text{SUS}} = -49,4 \text{ J K}^{-1}$$

- d) To je u skladu s 2. zakonom termodinamike. Iako se nastankom pahuljica smanjuje entropija sustava, entropija okoline se još više poveća tako da je ukupna entropija veća od nule.

Z1.20. a) Pri temperaturi transformacije α -forma sumpora ima manju molarnu entropiju od β -forme sumpora. To znači da se za ortorompsku modifikaciju sumpora očekuje uređenija struktura.

b)



$$\Delta S_t = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$\Delta S_t = C_{p,m}(\alpha) \ln \frac{T_m}{T_t} + \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\ominus(\alpha)}{T_m} - \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\ominus(\beta)}{T_m} + C_{p,m}(\beta) \ln \frac{T_t}{T_m}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta S_t &= C_{p,m}(\alpha) \ln \frac{T_m}{K} - C_{p,m}(\alpha) \ln \frac{T_t}{K} + \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\ominus(\alpha)}{T_m} - \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\ominus(\beta)}{T_m} + C_{p,m}(\beta) \ln \frac{T_t}{K} \\
 &\quad - C_{p,m}(\beta) \ln \frac{T_m}{K}
 \end{aligned}$$

$$[C_{p,m}(\alpha) - C_{p,m}(\beta)] \ln \frac{T_t}{K}$$

$$= [C_{p,m}(\alpha) - C_{p,m}(\beta)] \ln \frac{T_m}{K} - \Delta S_t + \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\ominus(\alpha) - \Delta_{\text{fus}} H^\ominus(\beta)}{T_m}$$

$$\ln \frac{T_t}{K} = \ln \frac{T_m}{K} - \frac{\Delta S_t}{C_{p,m}(\alpha) - C_{p,m}(\beta)} + \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\ominus(\alpha) - \Delta_{\text{fus}} H^\ominus(\beta)}{[C_{p,m}(\alpha) - C_{p,m}(\beta)] \cdot T_m}$$

$$\frac{T_t}{K} = e^{\ln \frac{T_m}{K} - \frac{\Delta S_t}{C_{p,m}(\alpha) - C_{p,m}(\beta)} + \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\ominus(\alpha) - \Delta_{\text{fus}} H^\ominus(\beta)}{[C_{p,m}(\alpha) - C_{p,m}(\beta)] \cdot T_m}}$$

$$\frac{T_t}{K} = e^{\ln 388,5 - \frac{1,091 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{(22,70 - 24,77) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} + \frac{(1722 - 1258) \text{ J mol}^{-1}}{(22,70 - 24,77) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 388,5 \text{ K}}}$$

$$T_t = 369,5 \text{ K}$$

$$\theta_t = 96,4 \text{ }^\circ\text{C}$$

c)

$$\Delta S_t = \frac{\Delta_t H^\ominus}{T_t}$$

$$\Delta_t H^\ominus = \Delta S_t \cdot T_t$$

$$\Delta_t H^\ominus = 1,091 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 369,5 \text{ K}$$

$$\Delta_t H^\ominus = 403,1 \text{ J mol}^{-1}$$

Z1.21. a)

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

$$\Delta_r S = \frac{\Delta_r H - \Delta_r G}{T}$$

$$\Delta_r S = \frac{-20 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 31 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{310,15 \text{ K}}$$

$$\Delta_r S = 35,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

b)

$$\frac{P_o}{P_g} = \frac{\frac{w_o}{\Delta t}}{\frac{w_g}{\Delta t}} = \frac{w_o}{w_g}$$

$$\frac{w_o}{w_g} = \frac{\Delta G_o}{-U \cdot \Delta Q} = \frac{N_s \cdot \Delta G}{-U \cdot \Delta Q} = \frac{N_s \cdot \Delta_r G \cdot n(\text{ATP}^{4-})}{-U \cdot I \cdot \Delta t}$$

$$U = IR$$

$$I = \frac{U}{R}$$

$$\frac{w_o}{w_g} = \frac{N_s \cdot \Delta_r G \cdot \frac{N(\text{ATP}^{4-})}{L}}{-U \cdot \frac{U}{R} \cdot \Delta t}$$

$$\frac{w_o}{w_g} = \frac{N_s \cdot \Delta_r G \cdot \frac{N(\text{ATP}^{4-})}{L}}{-\frac{U^2}{R} \cdot \Delta t}$$

$$\frac{w_o}{w_g} = \frac{5 \cdot 10^{13} \cdot (-31 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}) \cdot \frac{10^6}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}}{-\frac{(3 \text{ V})^2}{20 \Omega} \cdot 1 \text{ s}}$$

$$\frac{P_o}{P_g} = 5,7$$



- b) Standardna reakcijska entropija nastanka amonijaka je negativna vrijednost jer je čestica plinovitog produkta manje ($N_p = 2$) od čestica plinovitih reaktanata ($N_r = 4$) pa je entropija produkta manja od entropije reaktanata. Reakcija je egzotermna što znači da je standardna reakcijska entalpija negativna vrijednost. Ako se pretpostavi da standardna reakcijska entalpija i entropija ne ovise o temperaturi tada će se prema

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

vrijednost standardne reakcijske Gibbsove funkcije povećati povišenjem temperature što će nepovoljno utjecati na nastanak amonijaka.

c)

$$dG = V dp - S dT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^\ominus}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

$$\Delta_r S^\ominus = \frac{\Delta_r H^\ominus - \Delta_r G^\ominus}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^\ominus}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r G^\ominus - \Delta_r H^\ominus}{T}$$

$$\frac{1}{\Delta_r G^\ominus - \Delta_r H^\ominus} d\Delta_r G^\ominus = \frac{1}{T} dT$$

$$\int_{\Delta_r G^\ominus(T_1)}^{\Delta_r G^\ominus(T_2)} \frac{1}{\Delta_r G^\ominus - \Delta_r H^\ominus} d\Delta_r G^\ominus = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT$$

$$\ln \left[\frac{\Delta_r G^\ominus(T_2) - \Delta_r H^\ominus}{\Delta_r G^\ominus(T_1) - \Delta_r H^\ominus} \right] = \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$\frac{\Delta_r G^\ominus(T_2) - \Delta_r H^\ominus}{\Delta_r G^\ominus(T_1) - \Delta_r H^\ominus} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta_r G^\ominus(T_2) = \frac{T_2}{T_1} \cdot [\Delta_r G^\ominus(T_1) - \Delta_r H^\ominus] + \Delta_r H^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus(T_2) = \frac{500,15 \text{ K}}{298,15 \text{ K}} \cdot [-32,9 \text{ kJ mol}^{-1} - (-92,2 \text{ kJ mol}^{-1})] + -92,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\ominus(T_2) = 7,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- d) Proizvodnja amonijaka bi se mogla povećati dovođenjem reaktanta u reakcijsku smjesu, odvođenjem produkta iz reakcijske smjese ili povećanjem tlaka reakcijske smjese.

Z1.23. a)

$$\Delta\mu^\ominus = \mu^\ominus(\text{dijamant}) - \mu^\ominus(\text{grafit})$$

$$\Delta\mu^\ominus = G_m^\ominus(\text{dijamant}) - G_m^\ominus(\text{grafit}) = \Delta_f G^\ominus$$

$$\Delta_f G^\ominus = \Delta_f H^\ominus - T \Delta_f S^\ominus$$

$$\Delta_f S^\ominus = S_m^\ominus(\text{dijamant}) - S_m^\ominus(\text{grafit})$$

$$\Delta\mu^\ominus = \Delta_f H^\ominus - T[S_m^\ominus(\text{dijamant}) - S_m^\ominus(\text{grafit})]$$

$$\Delta\mu^\ominus = 1,895 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} - 298,15 \text{ K} \cdot [2,377 - 5,740] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta\mu^\ominus = 2,898 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- b) Termodinamički stabilnija alotropska modifikacija ugljika pri 25 °C i 1 bar je grafit, jer je pri tim eksperimentalnim uvjetima kemijski potencijal grafita manji od kemijskog potencijala dijamanta.

c)

$$d\mu = V_m dp - S_m dT$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$$

$$\int_{\mu^\ominus}^{\mu(p)} d\mu = V_m \int_{p^\ominus}^p dp$$

$$\mu(p) - \mu^\ominus = V_m(p - p^\ominus)$$

$$\mu(p) = \mu^\ominus + V_m(p - p^\ominus)$$

$$\mu(\text{grafit}) = \mu(\text{dijamant})$$

$$\mu^\ominus(\text{grafit}) + V_m(\text{grafit}) \cdot (p - p^\ominus) = \mu^\ominus(\text{dijamant}) + V_m(\text{dijamant}) \cdot (p - p^\ominus)$$

$$p = p^\ominus + \frac{\mu^\ominus(\text{dijamant}) - \mu^\ominus(\text{grafit})}{V_m(\text{grafit}) - V_m(\text{dijamant})}$$

$$p = p^\ominus + \frac{\Delta\mu^\ominus}{V_m(\text{grafit}) - V_m(\text{dijamant})}$$

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{\frac{m}{\rho}}{\frac{m}{M}} = \frac{M}{\rho}$$

$$p = p^\ominus + \frac{\Delta\mu^\ominus}{\frac{M(\text{C})}{\rho(\text{grafit})} - \frac{M(\text{C})}{\rho(\text{dijamant})}}$$

$$p = 10^5 \text{ Pa} + \frac{2,898 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{\frac{12,01 \text{ g mol}^{-1}}{2,260 \cdot 10^6 \text{ g m}^{-3}} - \frac{12,01 \text{ g mol}^{-1}}{3,513 \cdot 10^6 \text{ g cm}^{-3}}}$$

$$p = 1,529 \text{ GPa}$$

Z1.24. a) $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

b)

$$dG(\text{led}) = V(\text{led})dp - S(\text{led})dT$$

$$\frac{dG(\text{led})}{n(\text{led})} = \frac{V(\text{led})}{n(\text{led})} dp - \frac{S(\text{led})}{n(\text{led})} dT$$

$$d\mu(\text{led}) = V_m(\text{led})dp - S_m(\text{led})dT$$

$$\left(\frac{\partial\mu(\text{led})}{\partial p}\right)_T = V_m(\text{led})$$

$$\int_{\mu_1(\text{led})}^{\mu_2(\text{led})} d\mu(\text{led}) = V_m(\text{led}) \int_{p_1}^{p_2} dp$$

$$\Delta\mu(\text{led}) = V_m(\text{led})\Delta p$$

$$V_m(\text{led}) = \frac{V(\text{led})}{n(\text{led})} = \frac{\frac{m(\text{led})}{\rho(\text{led})}}{\frac{m(\text{led})}{M(\text{led})}} = \frac{M(\text{led})}{\rho(\text{led})}$$

$$\Delta\mu(\text{led}) = \frac{M(\text{led})}{\rho(\text{led})} (p_2 - p_1)$$

$$\Delta\mu(\text{led}) = \frac{18,016 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{917 \text{ kg m}^{-3}} (2 - 1) \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Delta\mu(\text{led}) = 1,96 \text{ J mol}^{-1}$$

c)

$$\Delta\mu(\text{voda}) = \frac{M(\text{voda})}{\rho(\text{voda})} (p_2 - p_1)$$

$$\Delta\mu(\text{voda}) = \frac{18,016 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{999 \text{ kg m}^{-3}} (2 - 1) \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Delta\mu(\text{voda}) = 1,80 \text{ J mol}^{-1}$$

d) U stanju ravnoteže kemijski potencijal leda je jednak kemijskom potencijal vode pa će se povišenjem tlaka s 1,00 bar na 2,00 bara pri 0 °C ravnoteža pomaknuti prema nastanku tekuće vode koja ima manji kemijski potencijal od kemijskog potencijala leda pri 2,00 bara i 0 °C.

Z1.25. a) $\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{aq})$

b)

$$\mu(\text{O}_2, \text{g}) = \mu(\text{O}_2, \text{aq})$$

$$\mu^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) + RT \ln \left[\frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right] = \mu^\ominus(\text{O}_2, \text{aq}) + RT \ln \left(\frac{[\text{O}_2]}{c^\ominus} \right)$$

$$\mu^\ominus(\text{O}_2, \text{aq}) - \mu^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) = RT \ln \left[\frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right] - RT \ln \left(\frac{[\text{O}_2]}{c^\ominus} \right)$$

$$\Delta\mu^\ominus = RT \ln \left[\frac{x(\text{O}_2) \cdot p}{p^\ominus} \right] - RT \ln \left[\frac{n(\text{O}_2)}{V \cdot c^\ominus} \right]$$

$$\Delta\mu^\ominus = RT \ln \left[\frac{x(\text{O}_2) \cdot p^\ominus}{p^\ominus} \right] - RT \ln \left[\frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2) \cdot V \cdot c^\ominus} \right]$$

$$-\frac{\Delta\mu^\ominus}{RT} = \ln \left[\frac{\gamma(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2) \cdot c^\ominus} \right] - \ln[x(\text{O}_2)]$$

$$-\frac{\Delta\mu^\ominus}{RT} = \ln \left[\frac{\gamma(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2) \cdot c^\ominus \cdot x(\text{O}_2)} \right]$$

$$\frac{\gamma(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2) \cdot c^\ominus \cdot x(\text{O}_2)} = e^{-\frac{\Delta\mu^\ominus}{RT}}$$

$$\gamma(\text{O}_2) = M(\text{O}_2) \cdot c^\ominus \cdot x(\text{O}_2) \cdot e^{-\frac{\Delta\mu^\ominus}{RT}}$$

$$\gamma(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,2078 \cdot e^{-\frac{16,8 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}}$$

$$\gamma(\text{O}_2) = 7,6 \text{ mg L}^{-1}$$

c)

$$\mu(\text{O}_2, \text{g}) = \mu(\text{O}_2, \text{aq})$$

$$\mu^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) + RT \ln[a(\text{O}_2, \text{g})] = \mu^\ominus(\text{O}_2, \text{aq}) + RT \ln[a(\text{O}_2, \text{aq})]$$

$$\mu^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) + RT \ln \left[\frac{\varphi(\text{O}_2) \cdot p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right] = \mu^\ominus(\text{O}_2, \text{aq}) + RT \ln \left(\frac{\gamma(\text{O}_2) \cdot [\text{O}_2]}{c^\ominus} \right)$$

$\gamma(\text{O}_2) = 1$ jer je otopljeni kisik nenabijena kemijska vrsta

$$\mu^\ominus(\text{O}_2, \text{aq}) - \mu^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) = RT \ln \left[\frac{\varphi(\text{O}_2) \cdot p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right] - RT \ln \left(\frac{[\text{O}_2]}{c^\ominus} \right)$$

$$\Delta\mu^\ominus = RT \ln \left[\frac{\varphi(\text{O}_2) \cdot x(\text{O}_2) \cdot p}{p^\ominus} \right] - RT \ln \left[\frac{n(\text{O}_2)}{V \cdot c^\ominus} \right]$$

$$\Delta\mu^\ominus = RT \ln \left[\frac{\varphi(\text{O}_2) \cdot x(\text{O}_2) \cdot p^\ominus}{p^\ominus} \right] - RT \ln \left[\frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2) \cdot V \cdot c^\ominus} \right]$$

$$-\frac{\Delta\mu^\ominus}{RT} = \ln \left[\frac{\gamma(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2) \cdot c^\ominus} \right] - \ln[\varphi(\text{O}_2) \cdot x(\text{O}_2)]$$

$$-\frac{\Delta\mu^\ominus}{RT} = \ln \left[\frac{\gamma(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2) \cdot c^\ominus \cdot \varphi(\text{O}_2) \cdot x(\text{O}_2)} \right]$$

$$\frac{\gamma(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2) \cdot c^\ominus \cdot \varphi(\text{O}_2) \cdot x(\text{O}_2)} = e^{-\frac{\Delta\mu^\ominus}{RT}}$$

$$\gamma(\text{O}_2) = M(\text{O}_2) \cdot c^\ominus \cdot \varphi(\text{O}_2) \cdot x(\text{O}_2) \cdot e^{-\frac{\Delta\mu^\ominus}{RT}}$$

$$\gamma(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,92 \cdot 0,2078 \cdot e^{-\frac{16,8 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}}$$

$$\gamma(\text{O}_2) = 7,0 \text{ mg L}^{-1}$$

Z1.26. a) Zagrijavanjem β -benzofenona taj polimorf se pri 26,0 °C rastali. Nastala tekućina ima veći kemijski potencijal od α -benzofenona, tj. metastabilna je pa spontano na temperaturi većoj od 26,0 °C i manjoj od 48,5 °C kristalizira u α formu benzofenona. Nastali α -benzofenon ima talište pri 48,5 °C pa se pri toj temperaturi rastali i ponovno nastaje tekući benzofenon koji je na temperaturi višoj od 48,5 °C najstabilniji od sve tri promatrane faze.

b)

$$d\mu = V_m dp - S_m dT$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S_m$$

$$\int_{\mu_P}^{\mu_K} d\mu = -S_m \int_{T_P}^{T_K} dT$$

$$\mu_K = \mu_P - S_m(T_K - T_P)$$

$$\mu_\alpha(T_3) = \mu_\beta(T_3)$$

$$\mu_\alpha(T_1) - S_m(\alpha)(T_3 - T_1) = \mu_\beta(T_1) - S_m(\beta)(T_3 - T_1)$$

$$T_3 = T_1 + \frac{\mu_\alpha(T_1) - \mu_\beta(T_1)}{S_m(\alpha) - S_m(\beta)}$$

$$\mu_\alpha(T_2) = \mu_l(T_2)$$

$$\mu_\alpha(T_1) - S_m(\alpha)(T_2 - T_1) = \mu_l(T_1) - S_m(l)(T_2 - T_1)$$

$$\mu_\beta(T_1) = \mu_l(T_1)$$

$$\mu_\alpha(T_1) - S_m(\alpha)(T_2 - T_1) = \mu_\beta(T_1) - S_m(l)(T_2 - T_1)$$

$$\mu_\alpha(T_1) - \mu_\beta(T_1) = [S_m(\alpha) - S_m(l)](T_2 - T_1)$$

$$T_3 = T_1 + \frac{[S_m(\alpha) - S_m(l)](T_2 - T_1)}{S_m(\alpha) - S_m(\beta)}$$

$$T_3 = 299,15 \text{ K} + \frac{[241,5 - 294,8] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (321,65 \text{ K} - 299,15 \text{ K})}{[241,5 - 251,2] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

$$T_3 = 422,8 \text{ K}$$

$$\theta_3 = 149,6 \text{ }^\circ\text{C}$$

Z1.27. a) Tekućine tvore idealnu smjesu pa je $\Delta H_{\text{mix}} = 0$.

b)

$$\Delta S_{\text{mix}} = -nR[x(\text{C}_6\text{H}_{14})\ln x(\text{C}_6\text{H}_{14}) + x(\text{C}_7\text{H}_{16})\ln x(\text{C}_7\text{H}_{16})]$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_{14}) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{14})}{M(\text{C}_6\text{H}_{14})} = \frac{\rho(\text{C}_6\text{H}_{14})V(\text{C}_6\text{H}_{14})}{M(\text{C}_6\text{H}_{14})}$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_{14}) = \frac{0,6606 \text{ g mL}^{-1} \cdot 70 \text{ mL}}{86,178 \text{ g mol}^{-1}} = 0,5366 \text{ mol}$$

$$n(\text{C}_7\text{H}_{16}) = \frac{m(\text{C}_7\text{H}_{16})}{M(\text{C}_7\text{H}_{16})} = \frac{\rho(\text{C}_7\text{H}_{16})V(\text{C}_7\text{H}_{16})}{M(\text{C}_7\text{H}_{16})}$$

$$n(\text{C}_7\text{H}_{16}) = \frac{0,6795 \text{ g mL}^{-1} \cdot 120 \text{ mL}}{100,205 \text{ g mol}^{-1}} = 0,8137 \text{ mol}$$

$$n = n(\text{C}_6\text{H}_{14}) + n(\text{C}_7\text{H}_{16}) = 1,3503 \text{ mol}$$

$$x(\text{C}_6\text{H}_{14}) = \frac{n(\text{C}_6\text{H}_{14})}{n} = \frac{0,5366 \text{ mol}}{1,3503 \text{ mol}} = 0,3974$$

$$x(\text{C}_7\text{H}_{16}) = \frac{n(\text{C}_7\text{H}_{16})}{n} = \frac{0,8137 \text{ mol}}{1,3503 \text{ mol}} = 0,6026$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -1,3503 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot [0,3974 \cdot \ln(0,3974) + 0,6026 \cdot \ln(0,6026)]$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = 7,54 \text{ J K}^{-1}$$

c)

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = 0 - 293,15 \text{ K} \cdot 7,54 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = -2,2 \text{ kJ}$$

d) Heksan i heptan će se pomiješati u smjesu jer je $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ za taj proces, odnosno proces je spontan.

Z1.28. a)

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{cis})}{\nu(\text{cis})} = \frac{n(\text{cis}) - n_{\text{p}}(\text{cis})}{-1} = n_{\text{uk}} - n(\text{cis})$$

$$n(\text{cis}) = n_{\text{uk}} - \xi$$

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{trans})}{\nu(\text{trans})} = \frac{n(\text{trans}) - n_{\text{p}}(\text{trans})}{1} = n(\text{trans}) - 0$$

$$n(\text{trans}) = \xi$$

$$H = n(\text{trans}) \cdot H_m(\text{trans}) + n(\text{cis}) \cdot H_m(\text{cis})$$

$$\Delta_f H = H_m(\text{produkt}) - \sum_{i=1}^N |v_i| H_{m,i}(\text{element})$$

$$H_{m,i}(\text{element}) \approx 0$$

$$\Delta_f H = H_m(\text{produkt})$$

$$H = n(\text{trans}) \cdot \Delta_f H(\text{trans}) + n(\text{cis}) \cdot \Delta_f H(\text{cis})$$

$$S = n(\text{trans}) \cdot S_m(\text{trans}) + n(\text{cis}) \cdot S_m(\text{cis}) + \Delta S_{\text{mix}}$$

$$S = n(\text{trans}) \cdot S_m(\text{trans}) + n(\text{cis}) \cdot S_m(\text{cis}) - R \sum_i n_i \ln x_i$$

$$S = n(\text{trans}) \cdot S_m(\text{trans}) + n(\text{cis}) \cdot S_m(\text{cis}) - R[n(\text{trans}) \ln x(\text{trans}) + n(\text{cis}) \ln x(\text{cis})]$$

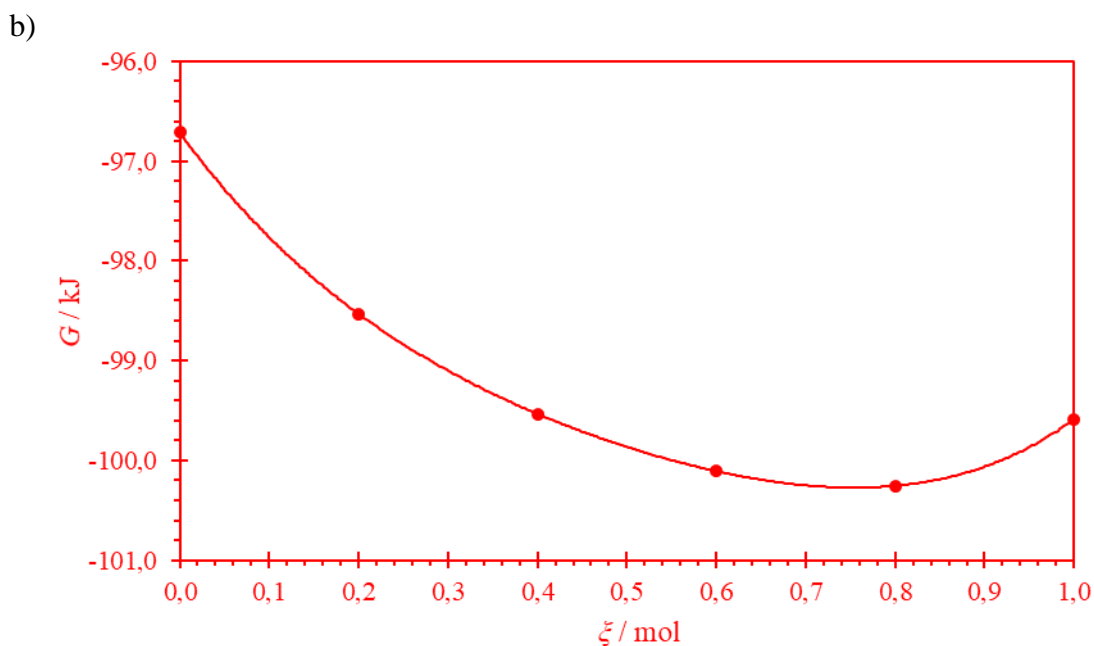
$$x(\text{trans}) = \frac{n(\text{trans})}{n_{\text{uk}}} = \frac{n(\text{trans})}{1 \text{ mol}}$$

$$x(\text{cis}) = \frac{n(\text{cis})}{n_{\text{uk}}} = \frac{n(\text{cis})}{1 \text{ mol}}$$

$$S = n(\text{trans}) \cdot S_m(\text{trans}) + n(\text{cis}) \cdot S_m(\text{cis}) - R \left\{ n(\text{trans}) \ln \left[\frac{n(\text{trans})}{1 \text{ mol}} \right] + n(\text{cis}) \ln \left[\frac{n(\text{cis})}{1 \text{ mol}} \right] \right\}$$

$$G = H - TS$$

ξ / mol	$n(\text{cis}) / \text{mol}$	$n(\text{trans}) / \text{mol}$	H / kJ	$S / \text{J K}^{-1}$	G / kJ
0,0	1,0	0,0	-6,99	300,94	-96,72
0,2	0,8	0,2	-7,83	304,22	-98,53
0,4	0,6	0,4	-8,66	304,78	-99,53
0,6	0,4	0,6	-9,50	303,91	-100,11
0,8	0,2	0,8	-10,33	301,60	-100,26
1,0	0,0	1,0	-11,17	296,56	-99,59



- c) U minimumu ovisnosti Gibbsove funkcije o dosegu konformacije reakcijska Gibbsova funkcija je 0 pa će nakon uspostave kemijske ravnoteže množinski udio *cis*-konformera biti oko 20 %, a *trans*-konformera oko 80 %.

Z1.29. a)

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln(K^\ominus)$$

$$K^\ominus = e^{\frac{-\Delta_r G^\ominus}{RT}}$$

$$K^\ominus = e^{\frac{8242,5 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}}$$

$$K^\ominus = 27,8$$

- b) Odvođenje hematita neće utjecati na stanje ravnoteže jer je hematit čista čvrsta tvar. Smanjenjem pH povećat će se relativni aktivitet, tj. koncentracija H^+ iona i ravnoteža će se pomaknuti prema reaktantima, tj. potaknut će se otapanje hematita.

$$K^\ominus = \frac{a(\text{Fe}_2\text{O}_3)a(\text{H}^+)^6}{a(\text{Fe}^{3+})^2a(\text{H}_2\text{O})^3} = \frac{x(\text{Fe}_2\text{O}_3)a(\text{H}^+)^6}{a(\text{Fe}^{3+})^2x(\text{H}_2\text{O})^3}$$

c)

$$\Delta_r G > 0$$

$$\Delta_r G^\ominus + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} > 0$$

$$\Delta_r G^\ominus + RT \ln \left[\frac{a(\text{Fe}_2\text{O}_3) a(\text{H}^+)^6}{a(\text{Fe}^{3+})^2 a(\text{H}_2\text{O})^3} \right] > 0$$

$$a(\text{Fe}_2\text{O}_3) = a(\text{H}_2\text{O}) = \gamma(\text{Fe}^{3+}) = 1$$

$$\Delta_r G^\ominus + RT \ln \left[\frac{(c^\ominus)^2 a(\text{H}^+)^6}{c(\text{Fe}^{3+})^2} \right] > 0$$

$$\ln[a(\text{H}^+)]^6 - \ln \left[\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c^\ominus} \right]^2 > -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}$$

$$-6 \cdot \ln 10 \cdot \log[a(\text{H}^+)] < \frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} - \ln \left[\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c^\ominus} \right]^2$$

$$\text{pH} = -\log[a(\text{H}^+)]$$

$$\text{pH} < \frac{\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} - 2 \ln \left[\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c^\ominus} \right]}{6 \cdot \ln 10}$$

$$\text{pH} < \frac{\frac{-8242,5 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} - 2 \cdot \ln \left[\frac{10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}}{c^\ominus} \right]}{6 \cdot \ln 10}$$

$$\text{pH} < 1,76$$

Z1.30. a)

$$K^\ominus = \frac{a(\text{Ag})^2 \cdot a(\text{Cl}_2)}{a(\text{AgCl})^2} = \frac{\gamma(\text{Ag})^2 \cdot x(\text{Ag})^2 \cdot \varphi(\text{Cl}_2) \cdot \frac{p(\text{Cl}_2)}{p^\ominus}}{\gamma(\text{AgCl})^2 \cdot x(\text{AgCl})^2}$$

$$\gamma(\text{Ag}) = \gamma(\text{AgCl}) = \varphi(\text{Cl}_2) = 1$$

$$K^\ominus = \frac{x(\text{Ag})^2 \cdot \frac{p(\text{Cl}_2)}{p^\ominus}}{x(\text{AgCl})^2} = \frac{\frac{n(\text{Ag})^2}{n_{\text{uk}}^2} \cdot \frac{p(\text{Cl}_2)}{p^\ominus}}{\frac{n(\text{AgCl})^2}{n_{\text{uk}}^2}} = \frac{n(\text{Ag})^2 \cdot p(\text{Cl}_2)}{p^\ominus \cdot n(\text{AgCl})^2}$$

$$n(\text{Ag}) = 2 \cdot n(\text{Cl}_2) = \frac{2 \cdot p(\text{Cl}_2) \cdot V}{RT} = \frac{2 \cdot p(\text{Cl}_2) \cdot r^2 \pi \cdot h}{RT}$$

$$n(\text{AgCl}) = n_0(\text{AgCl}) - n(\text{Ag}) = \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} - \frac{2 \cdot p(\text{Cl}_2) \cdot r^2 \pi \cdot h}{RT}$$

$$K^\ominus = \frac{\left[\frac{2 \cdot p(\text{Cl}_2) \cdot r^2 \pi \cdot h}{RT} \right]^2 \cdot p(\text{Cl}_2)}{p^\ominus \cdot \left[\frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} - \frac{2 \cdot p(\text{Cl}_2) \cdot r^2 \pi \cdot h}{RT} \right]^2}$$

$$K^\ominus = \frac{4 \cdot p(\text{Cl}_2)^3 \cdot r^4 \pi^2 \cdot h^2}{p^\ominus \cdot R^2 \cdot T^2 \cdot \left[\frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} - \frac{2 \cdot p(\text{Cl}_2) \cdot r^2 \pi \cdot h}{RT} \right]^2}$$

$$K^\ominus = \frac{4 \cdot (3 \cdot 10^{-7} \text{ Pa})^3 \cdot (5,2 \cdot 10^{-3} \text{ m})^4 \cdot \pi^2 \cdot (3,2 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2}{10^5 \text{ Pa} \cdot (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})^2 \cdot (298,15 \text{ K})^2} \cdot \frac{1}{\left[\frac{0,285 \text{ g}}{143,318 \text{ g mol}^{-1}} - \frac{2 \cdot 3 \cdot 10^{-7} \text{ Pa} \cdot (5,2 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 \pi \cdot 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} \right]^2}$$

$$K^\ominus = 3,3 \cdot 10^{-39}$$

- b) Standardna entalpija je pozitivna vrijednost. Reakcija je endotermna, jer se dovođenjem Sunčeve energije ravnoteža pomiče prema produktima. Standardna entropija je isto pozitivna vrijednost, jer produkti reakcije zbog plinovitog klora imaju veću entropiju (veću neuređenost sustava) nego reaktant u čvrstom stanju.

Z1.31. a) $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{I}(\text{g})$

b)

$$K^\ominus = \frac{[a(\text{I})]^2}{a(\text{I}_2)} = \frac{\varphi(\text{I})^2 \cdot \frac{p(\text{I})^2}{(p^\ominus)^2}}{\varphi(\text{I}_2) \cdot \frac{p(\text{I}_2)}{p^\ominus}}$$

$$\varphi(\text{I}) = \varphi(\text{I}_2) = 1$$

$$K^\ominus = \frac{p(\text{I})^2}{p(\text{I}_2)p^\ominus}$$

$$p(\text{I}) = 2x$$

$$p(\text{I}_2) = p_0 - x$$

$$p_{\text{uk}} = p(\text{I}) + p(\text{I}_2) = 2x + p_0 - x = p_0 + x$$

$$x = p_{\text{uk}} - p_0$$

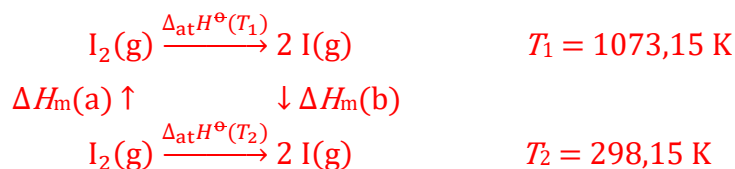
$$p(\text{I}) = 2(p_{\text{uk}} - p_0)$$

$$p(\text{I}_2) = 2p_0 - p_{\text{uk}}$$

$$K^\ominus = \frac{[2(p_{\text{uk}} - p_0)]^2}{(2p_0 - p_{\text{uk}})p^\ominus} = \frac{[2(7500 \text{ Pa} - 6310 \text{ Pa})]^2}{(2 \cdot 6310 \text{ Pa} - 7500 \text{ Pa})p^\ominus}$$

$$K^\ominus = 0,0111$$

c)



$$\Delta_{\text{at}}H^\ominus(T_2) = \Delta H_{\text{m}}(\text{a}) + \Delta_{\text{at}}H^\ominus(T_1) + \Delta H_{\text{m}}(\text{b})$$

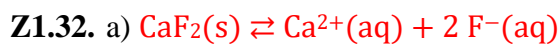
$$\Delta_{\text{at}}H^\ominus(T_2) = C_{p,\text{m}}(\text{I}_2)(T_1 - T_2) + \Delta_{\text{at}}H^\ominus(T_1) + 2C_{p,\text{m}}(\text{I})(T_2 - T_1)$$

$$C_{p,\text{m}}(\text{I}_2) = \frac{5}{2}R + R = \frac{7}{2}R$$

$$C_{p,\text{m}}(\text{I}) = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{at}}H^\ominus(T_2) &= \frac{7 \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{2} \cdot (1073,15 - 298,15) \text{ K} + 155,1 \\ &\cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 2 \cdot \frac{5 \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{2} \cdot (298,15 - 1073,15) \text{ K} \end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{at}}H^\ominus(T_2) = 145,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$



b)

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln(K^\ominus)$$

$$K^\ominus = e^{\frac{-\Delta_r G^\ominus}{RT}}$$

$$K^\ominus = e^{\frac{-59,9 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}}$$

$$K^\ominus = 3,2 \cdot 10^{-11}$$

c)

$$K^\ominus = \frac{a(\text{Ca}^{2+}) \cdot [a(\text{F}^{-})]^2}{a(\text{CaF}_2)} = \frac{\gamma(\text{Ca}^{2+}) \cdot \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{c^\ominus} \cdot \left\{ \gamma(\text{F}^{-}) \cdot \frac{[\text{F}^{-}]}{c^\ominus} \right\}^2}{\gamma(\text{CaF}_2) \cdot x(\text{CaF}_2)}$$

$$\gamma(\text{Ca}^{2+}) = \gamma(\text{F}^{-}) = \gamma(\text{CaF}_2) = 1$$

$$K^\ominus = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2}{x(\text{CaF}_2) \cdot (c^\ominus)^3}$$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{CaF}_2)$$

$$n(\text{F}^{-}) = 2 \cdot n(\text{CaF}_2)$$

$$K^\ominus = \frac{[\text{CaF}_2] \cdot 4[\text{CaF}_2]^2}{x(\text{CaF}_2) \cdot (c^\ominus)^3}$$

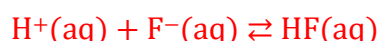
$$[\text{CaF}_2] = \sqrt[3]{\frac{K^\ominus \cdot x(\text{CaF}_2) \cdot (c^\ominus)^3}{4}}$$

$$[\text{CaF}_2] = \frac{n(\text{CaF}_2)}{V} = \frac{m(\text{CaF}_2)}{V \cdot M(\text{CaF}_2)} = \frac{\gamma(\text{CaF}_2)}{M(\text{CaF}_2)}$$

$$\begin{aligned}\gamma(\text{CaF}_2) &= \sqrt[3]{\frac{K^\ominus \cdot x(\text{CaF}_2) \cdot (c^\ominus)^3}{4}} \cdot M(\text{CaF}_2) \\ &= \sqrt[3]{\frac{3,2 \cdot 10^{-11} \cdot 0,96 \cdot (c^\ominus)^3}{4}} \cdot 78,06 \text{ g mol}^{-1}\end{aligned}$$

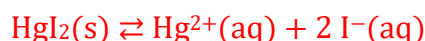
$$\gamma(\text{CaF}_2) = 15,4 \text{ mg L}^{-1}$$

- d) Smanjenjem pH otopine povećava se koncentracija H^+ iona koji kompleksiraju F^- ione stvarajući slabu fluorovodičnu kiselinu:



Budući da se ovom reakcijom F^- ioni troše ravnoteža otapanja CaF_2 se pomiče prema nastanku Ca^{2+} i F^- iona čime se topljivost fluorita povećava.

Z1.33. a)



$$\Delta_{\text{sol}}G^\ominus = -RT \ln(K^\ominus)$$

$$K^\ominus = \frac{a(\text{Hg}^{2+}) \cdot [a(\text{I}^-)]^2}{a(\text{HgI}_2)} = \frac{\gamma(\text{Hg}^{2+}) \cdot \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{c^\ominus} \cdot \left\{ \gamma(\text{I}^-) \cdot \frac{[\text{I}^-]}{c^\ominus} \right\}^2}{a(\text{HgI}_2)}$$

$$\gamma(\text{Hg}^{2+}) = \gamma(\text{I}^-) = a(\text{HgI}_2) = 1$$

$$K^\ominus = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2}{(c^\ominus)^3}$$

$$n(\text{Hg}^{2+}) = n(\text{HgI}_2) \quad n(\text{I}^-) = 2 \cdot n(\text{HgI}_2)$$

$$K^\ominus = \frac{[\text{HgI}_2] \cdot 4[\text{HgI}_2]^2}{(c^\ominus)^3} = \frac{4[\text{HgI}_2]^3}{(c^\ominus)^3}$$

$$\Delta_{\text{sol}}G^\ominus = -RT \ln \left(\frac{4[\text{HgI}_2]^3}{(c^\ominus)^3} \right)$$

$$[\text{HgI}_2] = \frac{n(\text{HgI}_2)}{V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{HgI}_2) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{HgI}_2) \cdot m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$[\alpha\text{-HgI}_2] = \frac{5,5 \text{ mg} \cdot 1 \text{ g mL}^{-1}}{454,4 \text{ g mol}^{-1} \cdot 100 \text{ g}} = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\beta\text{-HgI}_2] = \frac{6,0 \text{ mg} \cdot 1 \text{ g mL}^{-1}}{454,4 \text{ g mol}^{-1} \cdot 100 \text{ g}} = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

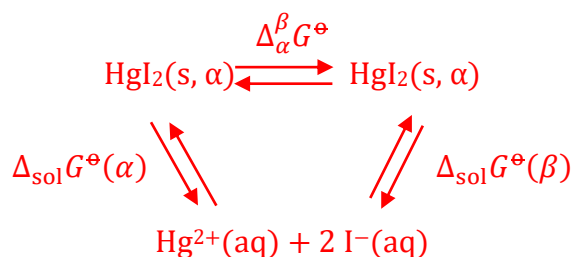
$$\Delta_{\text{sol}}G^\ominus(\alpha) = -8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{4 \cdot (1,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})^3}{(c^\ominus)^3}\right)$$

$$\Delta_{\text{sol}}G^\ominus(\alpha) = 63\,640 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sol}}G^\ominus(\beta) = -8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{4 \cdot (1,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})^3}{(c^\ominus)^3}\right)$$

$$\Delta_{\text{sol}}G^\ominus(\beta) = 62\,993 \text{ J mol}^{-1}$$

b)



$$\Delta_\alpha^\beta G^\ominus = \Delta_{\text{sol}}G^\ominus(\alpha) - \Delta_{\text{sol}}G^\ominus(\beta)$$

$$\Delta_\alpha^\beta G^\ominus = 63\,640 \text{ J mol}^{-1} - 62\,993 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_\alpha^\beta G^\ominus = 647 \text{ J mol}^{-1}$$

c) Pri 1 bar i 25 °C α polimorf živina(II) jodida je stabilniji od β polimorfa.

Z1.34. a)

$$K^\ominus = \frac{a(\text{N}_2\text{O}_4)}{[a(\text{NO}_2)]^2} = \frac{\varphi(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p^\ominus}}{\left[\varphi(\text{NO}_2) \cdot \frac{p(\text{NO}_2)}{p^\ominus}\right]^2}$$

$$\varphi(\text{N}_2\text{O}_4) = \varphi(\text{NO}_2) = 1$$

$$K^\ominus = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot p^\ominus}{[p(\text{NO}_2)]^2}$$

$$p_i = x_i \cdot p$$

$$K^\ominus = \frac{x(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot p^\ominus}{[x(\text{NO}_2)]^2 \cdot p}$$

$$x(\text{NO}_2) = 1 - x(\text{N}_2\text{O}_4)$$

$$K^\ominus = \frac{x(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot p^\ominus}{[1 - x(\text{N}_2\text{O}_4)]^2 \cdot p}$$

$$\frac{p}{p^\ominus} K^\ominus [x(\text{N}_2\text{O}_4)]^2 - \left(2 \frac{p}{p^\ominus} K^\ominus + 1\right) x(\text{N}_2\text{O}_4) + \frac{p}{p^\ominus} K^\ominus = 0$$

$$a[x(\text{N}_2\text{O}_4)]^2 + bx(\text{N}_2\text{O}_4) + c = 0$$

$$a = c = \frac{p}{p^\ominus} K^\ominus = \frac{p^\ominus}{p^\ominus} \cdot 6,74 = 6,74$$

$$b = -\left(2 \frac{p}{p^\ominus} K^\ominus + 1\right) = -\left(2 \frac{p^\ominus}{p^\ominus} \cdot 6,74 + 1\right) = -14,48$$

$$x(\text{N}_2\text{O}_4)_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x(\text{N}_2\text{O}_4)_1 = 1,466$$

$$x(\text{N}_2\text{O}_4)_2 = 0,682$$

b) Množinski udio N_2O_4 bi se mogao povećati tako da se povisi ukupni tlak ili tako da se smanji temperatura sustava.

c)

$$\frac{p}{p^\ominus} K^\ominus [x(\text{N}_2\text{O}_4)]^2 - \left(2 \frac{p}{p^\ominus} K^\ominus + 1\right) x(\text{N}_2\text{O}_4) + \frac{p}{p^\ominus} K^\ominus = 0$$

$$a[x(\text{N}_2\text{O}_4)]^2 + bx(\text{N}_2\text{O}_4) + c = 0$$

$$a = c = \frac{p}{p^\ominus} K^\ominus = \frac{10 p^\ominus}{p^\ominus} \cdot 6,74 = 67,4$$

$$b = -\left(2 \frac{p}{p^\ominus} K^\ominus + 1\right) = -\left(2 \frac{10 p^\ominus}{p^\ominus} \cdot 6,74 + 1\right) = -135,8$$

$$x(\text{N}_2\text{O}_4)_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x(\text{N}_2\text{O}_4)_1 = 1,129$$

$$x(\text{N}_2\text{O}_4)_2 = 0,885$$

Z1.35. a)

$$\eta = \frac{\xi}{\xi_{\max}} \cdot 100 \% = \frac{n(\text{PCl}_5)}{n_{\max}(\text{PCl}_5)} \cdot 100 \%$$

$$n_{\max}(\text{PCl}_5) = n_0(\text{PCl}_3)$$

$$\eta = \frac{n(\text{PCl}_5)}{n_0(\text{PCl}_3)} \cdot 100 \%$$

$$K^\ominus = \frac{a(\text{PCl}_5)}{a(\text{PCl}_3) \cdot a(\text{Cl}_2)} = \frac{\varphi(\text{PCl}_5) \cdot \frac{p(\text{PCl}_5)}{p^\ominus}}{\varphi(\text{PCl}_3) \cdot \frac{p(\text{PCl}_3)}{p^\ominus} \cdot \varphi(\text{Cl}_2) \cdot \frac{p(\text{Cl}_2)}{p^\ominus}}$$

$$\varphi(\text{PCl}_5) = \varphi(\text{PCl}_3) = \varphi(\text{Cl}_2) = 1$$

$$K^\ominus = \frac{p(\text{PCl}_5) \cdot p^\ominus}{p(\text{PCl}_3) \cdot p(\text{Cl}_2)} \quad p_i = x_i \cdot p \quad K^\ominus = \frac{x(\text{PCl}_5)}{x(\text{PCl}_3) \cdot x(\text{Cl}_2)} \cdot \frac{p^\ominus}{p}$$

$$n(\text{PCl}_5) = \xi \quad n(\text{PCl}_3) = n_0(\text{PCl}_3) - \xi \quad n(\text{Cl}_2) = n_0(\text{Cl}_2) - \xi$$

$$n_{\text{uk}} = n(\text{PCl}_3) + n(\text{Cl}_2) + n(\text{PCl}_5) = n_0(\text{PCl}_3) + n_0(\text{Cl}_2) - \xi$$

$$x(\text{PCl}_5) = \frac{n(\text{PCl}_5)}{n_{\text{uk}}} = \frac{\xi}{n_0(\text{PCl}_3) + n_0(\text{Cl}_2) - \xi}$$

$$x(\text{PCl}_3) = \frac{n(\text{PCl}_3)}{n_{\text{uk}}} = \frac{n_0(\text{PCl}_3) - \xi}{n_0(\text{PCl}_3) + n_0(\text{Cl}_2) - \xi}$$

$$x(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2)}{n_{\text{uk}}} = \frac{n_0(\text{Cl}_2) - \xi}{n_0(\text{PCl}_3) + n_0(\text{Cl}_2) - \xi}$$

$$K^\ominus = \frac{\xi \cdot [n_0(\text{PCl}_3) + n_0(\text{Cl}_2) - \xi]}{[n_0(\text{PCl}_3) - \xi] \cdot [n_0(\text{Cl}_2) - \xi]} \cdot \frac{p^\ominus}{p}$$

$$\begin{aligned} \frac{p}{p^\ominus} K^\ominus \xi^2 - \frac{p}{p^\ominus} [n_0(\text{PCl}_3) + n_0(\text{Cl}_2)] K^\ominus \xi + \frac{p}{p^\ominus} K^\ominus n_0(\text{PCl}_3) n_0(\text{Cl}_2) \\ = [n_0(\text{PCl}_3) + n_0(\text{Cl}_2)] \xi - \xi^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{p}{p^\ominus} K^\ominus + 1 \right) \xi^2 - [n_0(\text{PCl}_3) + n_0(\text{Cl}_2)] \left(\frac{p}{p^\ominus} K^\ominus + 1 \right) \xi + \frac{p}{p^\ominus} K^\ominus n_0(\text{PCl}_3) n_0(\text{Cl}_2) \\ = 0 \end{aligned}$$

$$\xi^2 - [n_0(\text{PCl}_3) + n_0(\text{Cl}_2)] \xi + \frac{\frac{p}{p^\ominus} K^\ominus n_0(\text{PCl}_3) n_0(\text{Cl}_2)}{\frac{p}{p^\ominus} K^\ominus + 1} = 0$$

$$a\xi^2 + b\xi + c = 0$$

$$a = 1$$

$$b = -n_0(\text{PCl}_3) - n_0(\text{Cl}_2) = -3 \text{ mol}$$

$$c = \frac{\frac{p}{p^\ominus} K^\ominus n_0(\text{PCl}_3) n_0(\text{Cl}_2)}{\frac{p}{p^\ominus} K^\ominus + 1} = \frac{\frac{p^\ominus}{p^\ominus} \cdot 2,89 \cdot 2 \text{ mol} \cdot 1 \text{ mol}}{\frac{p^\ominus}{p^\ominus} \cdot 2,89 + 1} = 1,4859 \text{ mol}^2$$

$$\xi_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad \xi_1 = 2,374 \text{ mol} \quad \xi_2 = 0,626 \text{ mol}$$

$$\eta = \frac{n(\text{PCl}_5)}{n_0(\text{PCl}_3)} \cdot 100 \% = \frac{0,626 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \cdot 100 \%$$

$$\eta = 62,6 \%$$

b) Industrijska proizvodnja PCl_5 bi se mogla povećati povećanjem tlaka, povećanjem množine reaktanata i odvođenjem nastalog PCl_5 iz reakcijske smjese.

c)

$$\xi^2 - [n_0(\text{PCl}_3) + n_0(\text{Cl}_2)]\xi + \frac{\frac{p}{p^\ominus} K^\ominus n_0(\text{PCl}_3)n_0(\text{Cl}_2)}{\frac{p}{p^\ominus} K^\ominus + 1} = 0$$

$$a\xi^2 + b\xi + c = 0$$

$$a = 1$$

$$b = -n_0(\text{PCl}_3) - n_0(\text{Cl}_2) = -3 \text{ mol}$$

$$c = \frac{\frac{p}{p^\ominus} K^\ominus n_0(\text{PCl}_3)n_0(\text{Cl}_2)}{\frac{p}{p^\ominus} K^\ominus + 1} = \frac{\frac{50p^\ominus}{p^\ominus} \cdot 2,89 \cdot 2 \text{ mol} \cdot 1 \text{ mol}}{\frac{50p^\ominus}{p^\ominus} \cdot 2,89 + 1} = 1,4859 \text{ mol}^2$$

$$\xi_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$\xi_1 = 2,014 \text{ mol}$$

$$\xi_2 = 0,986 \text{ mol}$$

$$\eta = \frac{n(\text{PCl}_5)}{n_0(\text{PCl}_3)} \cdot 100 \% = \frac{0,986 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \cdot 100 \%$$

$$\eta = 98,6 \%$$

Z1.36. a)

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \left[\frac{a(\text{COCl}_2)}{a(\text{CO})a(\text{Cl}_2)} \right]$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \left[\frac{\varphi(\text{COCl}_2) \cdot \frac{p(\text{COCl}_2)}{p^\ominus}}{\varphi(\text{CO}) \cdot \frac{p(\text{CO})}{p^\ominus} \cdot \varphi(\text{Cl}_2) \cdot \frac{p(\text{Cl}_2)}{p^\ominus}} \right]$$

$$\varphi(\text{COCl}_2) = \varphi(\text{CO}) = \varphi(\text{Cl}_2) = 1$$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln(K^\ominus)$$

$$\Delta_r G = -RT \ln(K^\ominus) + RT \ln \left[\frac{p(\text{COCl}_2)p^\ominus}{p(\text{CO})p(\text{Cl}_2)} \right]$$

$$\Delta_r G = RT \left\{ \ln \left[\frac{p(\text{COCl}_2)p^\ominus}{p(\text{CO})p(\text{Cl}_2)} \right] - \ln(K^\ominus) \right\} = RT \ln \left[\frac{p(\text{COCl}_2)p^\ominus}{p(\text{CO})p(\text{Cl}_2)K^\ominus} \right]$$

$$p(X) = \frac{n(X)RT}{V}$$

$$p(\text{COCl}_2) = \frac{n(\text{COCl}_2)RT}{V} = \frac{450 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 673,15 \text{ K}}{5,0 \text{ m}^3} = 5,04 \text{ bar}$$

$$p(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO})RT}{V} = \frac{3 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 673,15 \text{ K}}{5,0 \text{ m}^3} = 0,03 \text{ bar}$$

$$p(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2)RT}{V} = \frac{5 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 673,15 \text{ K}}{5,0 \text{ m}^3} = 0,06 \text{ bar}$$

$$\Delta_r G = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 673,15 \text{ K} \cdot \ln \left[\frac{5,04 \text{ bar} \cdot 1 \text{ bar}}{0,03 \text{ bar} \cdot 0,06 \text{ bar} \cdot 114,9} \right]$$

$$\Delta_r G = 17,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) Reakcija će se odvijati u smjeru nastanka reaktanata.

c)

$$p_{\text{uk}} = p_r(\text{COCl}_2) + p_r(\text{CO}) + p_r(\text{Cl}_2)$$

$$K^\ominus = \frac{a(\text{COCl}_2)}{a(\text{CO})a(\text{Cl}_2)} = \frac{\varphi(\text{COCl}_2) \cdot \frac{p_r(\text{COCl}_2)}{p^\ominus}}{\varphi(\text{CO}) \cdot \frac{p_r(\text{CO})}{p^\ominus} \cdot \varphi(\text{Cl}_2) \cdot \frac{p_r(\text{Cl}_2)}{p^\ominus}}$$

$$\varphi(\text{COCl}_2) = \varphi(\text{CO}) = \varphi(\text{Cl}_2) = 1$$

$$K^\ominus = \frac{p_r(\text{COCl}_2)p^\ominus}{p(\text{CO})_r p(\text{Cl}_2)_r}$$

$$K^\ominus = \frac{[p(\text{COCl}_2) - x]p^\ominus}{[p(\text{CO}) + x][p(\text{Cl}_2) + x]} = \frac{p(\text{COCl}_2)p^\ominus - p^\ominus x}{p(\text{CO})p(\text{Cl}_2) + p(\text{CO})x + p(\text{Cl}_2)x + x^2}$$

$$K^\ominus x^2 + [K^\ominus p(\text{CO}) + K^\ominus p(\text{Cl}_2) + p^\ominus]x + p(\text{CO})p(\text{Cl}_2)K^\ominus - p(\text{COCl}_2)p^\ominus = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$a = K^\ominus = 114,9$$

$$b = K^\ominus p(\text{CO}) + K^\ominus p(\text{Cl}_2) + p^\ominus$$

$$b = 114,9 \cdot 0,03 \text{ bar} + 114,9 \cdot 0,06 \text{ bar} + 1 \text{ bar} = 11,3 \text{ bar}$$

$$c = p(\text{CO})p(\text{Cl}_2)K^\ominus - p(\text{COCl}_2)p^\ominus$$

$$c = 0,03 \cdot 0,06 \text{ bar}^2 \cdot 114,9 - 5,04 \text{ bar}^2 = -4,83 \text{ bar}^2$$

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x_1 = -0,26 \text{ bar} \quad x_2 = 0,16 \text{ bar}$$

$$p_r(\text{COCl}_2) = p(\text{COCl}_2) - x = 5,04 \text{ bar} - 0,16 \text{ bar} = 4,88 \text{ bar}$$

$$p_r(\text{CO}) = p(\text{CO}) + x = 0,03 \text{ bar} + 0,16 \text{ bar} = 0,19 \text{ bar}$$

$$p_r(\text{Cl}_2) = p(\text{Cl}_2) + x = 0,06 \text{ bar} + 0,16 \text{ bar} = 0,22 \text{ bar}$$

$$p_{\text{uk}} = (4,88 + 0,19 + 0,22) \text{ bar} = 5,29 \text{ bar}$$

Z1.37. a) Reakcija je endotermna.

b)

$$K^\ominus = \frac{a(\text{CO})^2}{a(\text{CO}_2)a(\text{C})} = \frac{\left[\varphi(\text{CO}) \cdot \frac{p(\text{CO})}{p^\ominus} \right]^2}{\varphi(\text{CO}_2) \cdot \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\ominus} \cdot a(\text{C})}$$

$$\varphi(\text{CO}) = \varphi(\text{CO}_2) = a(\text{C}) = 1$$

$$K^\ominus = \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2) \cdot p^\ominus}$$

$$p_i = x_i \cdot p$$

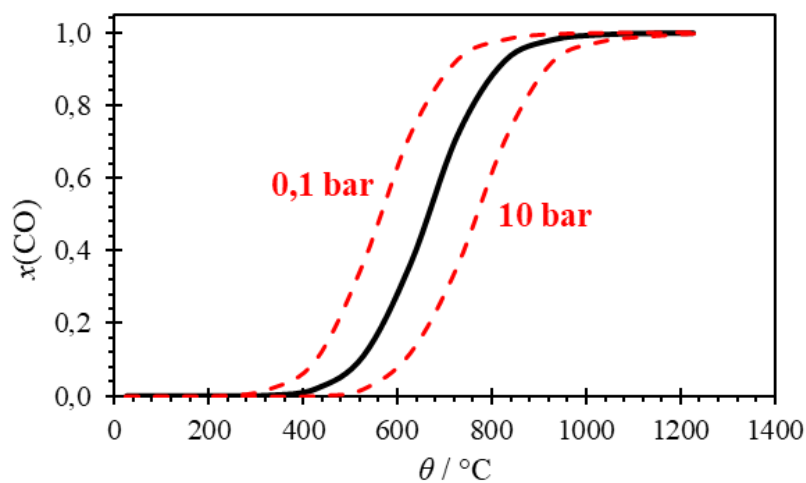
$$K^\ominus = \frac{x(\text{CO})^2 \cdot p^2}{x(\text{CO}_2) \cdot p \cdot p^\ominus} = \frac{x(\text{CO})^2 \cdot p}{x(\text{CO}_2) \cdot p^\ominus}$$

$$K^\ominus = \frac{x(\text{CO})^2 \cdot p^\ominus}{x(\text{CO}_2) \cdot p^\ominus} = \frac{x(\text{CO})^2}{x(\text{CO}_2)}$$

$$x(\text{CO}) = x(\text{CO}_2) = 0,5$$

$$K^\ominus = 0,5$$

c)



d)

$$K^\ominus = \frac{x(\text{CO})^2 \cdot p}{x(\text{CO}_2) \cdot p^\ominus}$$

$$x(\text{CO}_2) = 1 - x(\text{CO})$$

$$K^\ominus = \frac{x(\text{CO})^2}{1 - x(\text{CO})} \cdot \frac{p}{p^\ominus}$$

$$x(\text{CO})^2 + \frac{p^\ominus}{p} K^\ominus x(\text{CO}) - \frac{p^\ominus}{p} K^\ominus = 0$$

$$ax(\text{CO})^2 + bx(\text{CO}) + c = 0$$

$$a = 1$$

$$b = \frac{p^\ominus}{p} K^\ominus = \frac{p^\ominus}{0,1 \cdot p^\ominus} K^\ominus = 5$$

$$c = -\frac{p^\ominus}{p} K^\ominus = -\frac{p^\ominus}{0,1 \cdot p^\ominus} K^\ominus = -5$$

$$x(\text{CO})_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x(\text{CO})_1 = -5,854$$

$$x(\text{CO})_2 = 0,854$$

Z1.38. a)

$$10^4 T^{-1} = 10^4 \cdot \frac{1}{\left(273,15 + \frac{\theta}{C^\ominus}\right) \text{K}}$$

$$K_a^\ominus = \frac{a(\text{A}^-) \cdot a(\text{H}^+)}{a(\text{HA})}$$

$$K_a^\ominus = \frac{\gamma(\text{A}^-) \cdot \frac{[\text{A}^-]}{c^\ominus} \cdot \gamma(\text{H}^+) \cdot \frac{[\text{H}^+]}{c^\ominus}}{\gamma(\text{HA}) \cdot \frac{[\text{HA}]}{c^\ominus}}$$

$$\gamma(\text{A}^-) = \gamma(\text{H}^+) = \gamma(\text{HA}) = 1$$

$$K_a^\ominus = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{1}{c^\ominus} = K_a \cdot \frac{1}{c^\ominus}$$

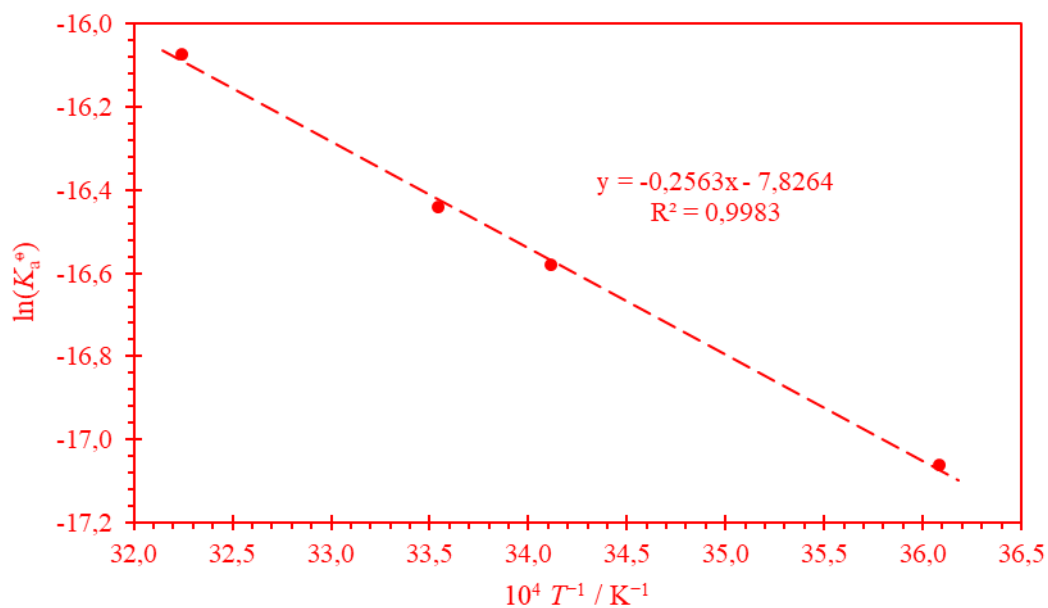
$$K_a = K_a^\ominus \cdot c^\ominus$$

$$\text{p}K_a = -\log\left(\frac{K_a}{c^\ominus}\right) = -\log K_a^\ominus$$

$$\ln K_a^\ominus = \frac{\log K_a^\ominus}{\log e} = -2,3026 \cdot \text{p}K_a$$

$\theta / ^\circ\text{C}$	$\text{p}K_a$	$10^4 T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$\ln K_a^\ominus$
4,0	7,41	36,08	-17,06
20,0	7,20	34,11	-16,58
25,0	7,14	33,54	-16,44
37,0	6,98	32,24	-16,07

b)



c)

$$-RT \ln(K^{\ominus}) = \Delta_r G^{\ominus} = \Delta_r H^{\ominus} - T \Delta_r S^{\ominus}$$

$$\ln(K^{\ominus}) = -\frac{\Delta_r H^{\ominus}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^{\ominus}}{R}$$

$$a = -\frac{\Delta_r H^{\ominus}}{R} = \frac{\ln(K^{\ominus})_2 - \ln(K^{\ominus})_1}{T_2^{-1} - T_1^{-1}} = \frac{-16,07 + 17,06}{(32,24 - 36,08) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}} = -2579,03 \text{ K}$$

$$\Delta_r H^{\ominus} = R \cdot 2579,03 \text{ K} = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 2579,03 \text{ K}$$

$$\Delta_r H^{\ominus} = 21,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$b = \frac{\Delta_r S^{\ominus}}{R} = \ln(K^{\ominus}) - (-2579,03 \text{ K}) \cdot T^{-1}$$

$$= -17,06 + 2579,03 \text{ K} \cdot 36,08 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{\Delta_r S^{\ominus}}{R} = -7,7566$$

$$\Delta_r S^{\ominus} = R \cdot (-7,7566) = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (-7,7566)$$

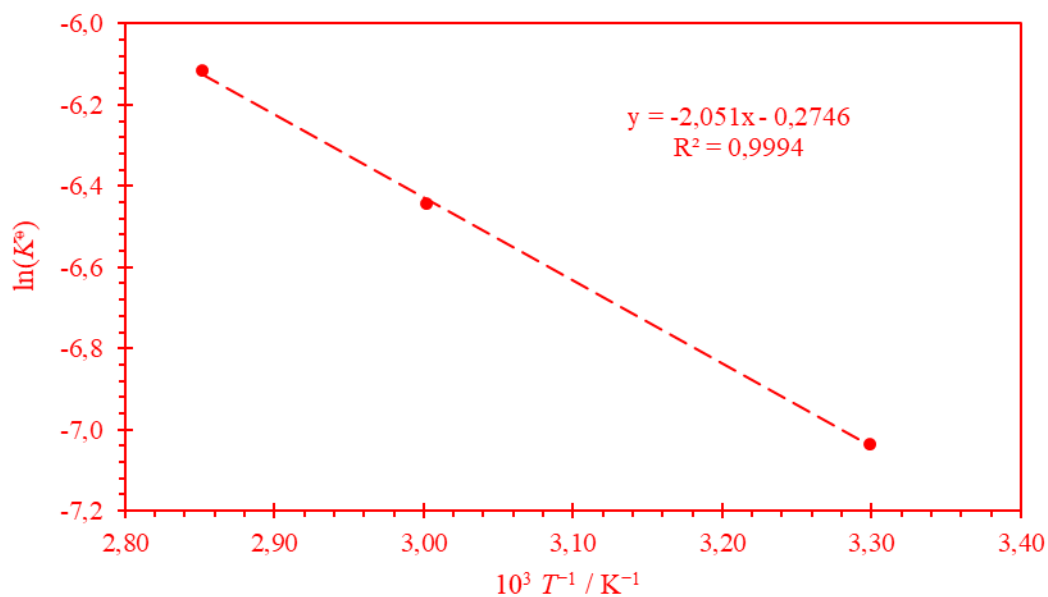
$$\Delta_r S^{\ominus} = -64,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Z1.39. a)

$$10^3 \cdot \frac{1}{T} = 10^3 \cdot \frac{1}{(273,15 + \theta)} \cdot \frac{^\circ\text{C}}{\text{K}}$$

$\theta / ^\circ\text{C}$	$10^3 K^\ominus$	$10^3 T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$\ln K^\ominus$
30,0	0,88	3,30	-7,036
60,0	1,59	3,00	-6,444
77,5	2,21	2,85	-6,115

b)



c)

$$-RT \ln(K^\ominus) = \Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

$$\ln(K^\ominus) = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$

$$a = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$$

$$a = \frac{\ln(K^\ominus)_2 - \ln(K^\ominus)_1}{T_2^{-1} - T_1^{-1}} = \frac{-6,115 + 7,036}{(2,85 - 3,30) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}} = -2061 \text{ K}$$

$$\Delta_r H^\ominus = -8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (-2061 \text{ K})$$

$$\Delta_r H^\ominus = 17,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$b = \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$

$$b = \ln(K^\ominus)_3 + 2061 \text{ K} \cdot T_3^{-1} = -6,444 + 2061 \text{ K} \cdot 3,00 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$b = -0,2585$$

$$\Delta_r S^\ominus = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (-0,2585)$$

$$\Delta_r S^\ominus = -2,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

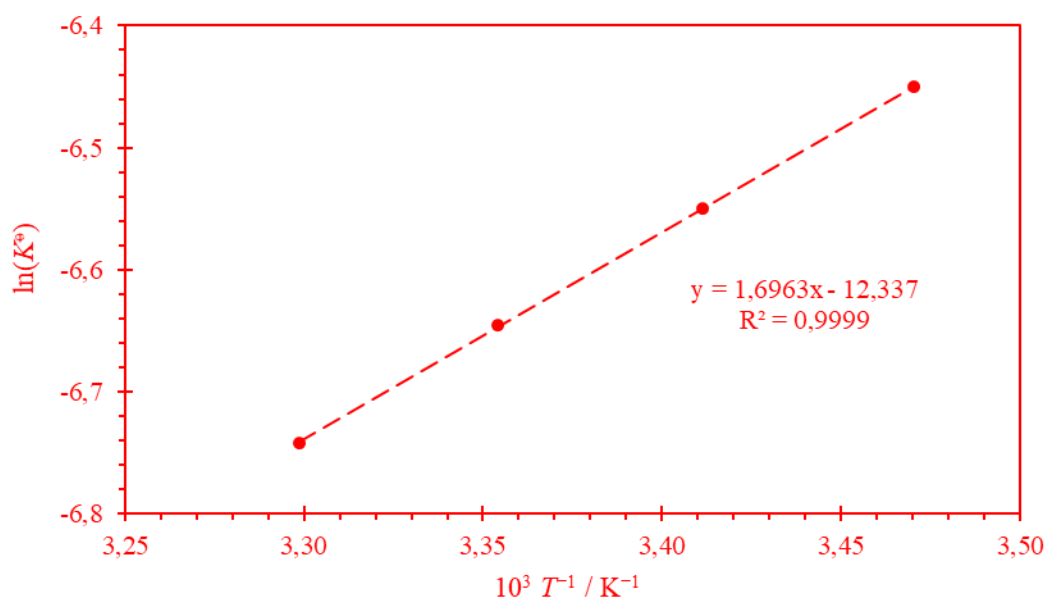
d) Izomerizacija *cis*-stilbena u *trans*-stilben je egzotermna reakcija.

Z1.40. a)

$$10^3 \cdot \frac{1}{T} = 10^3 \cdot \frac{1}{(273,15 + \theta) \cdot \frac{\text{°C}}{\text{K}}}$$

$\theta / \text{°C}$	$10^3 K^\ominus$	$10^3 T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$\ln K^\ominus$
15,0	1,58	3,47	-6,45
20,0	1,43	3,41	-6,55
25,0	1,30	3,35	-6,65
30,0	1,18	3,30	-6,74

b)



c)

$$-RT \ln(K^\ominus) = \Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

$$\ln(K^\ominus) = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$

$$a = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$$

$$a = \frac{\ln(K^\ominus)_2 - \ln(K^\ominus)_1}{T_2^{-1} - T_1^{-1}} = \frac{-6,550 + 6,450}{(3,41 - 3,47) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}} = 1685 \text{ K}$$

$$\Delta_r H^\ominus = -R \cdot 1685 \text{ K} = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1685 \text{ K}$$

$$\Delta_r H^\ominus = -14,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$b = \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$

$$b = \ln(K^\ominus)_3 - 1685 \text{ K} \cdot T_3^{-1} = -6,645 - 1685 \text{ K} \cdot 3,35 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$b = \frac{\Delta_r S^\ominus}{R} = -12,3$$

$$\Delta_r S^\ominus = R \cdot (-12,3) = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (-12,3)$$

$$\Delta_r S^\ominus = -102 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

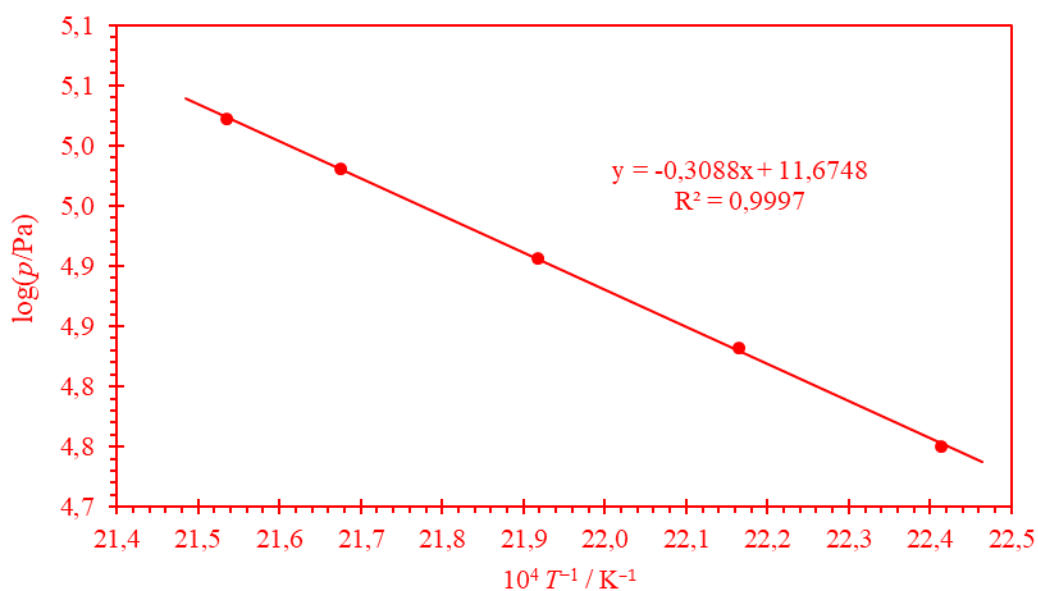
- d) U ovom slučaju standardna reakcijska entropija predstavlja razliku između standardne entropije plina otopljenog u vodi i standardne entropije plina u plinskoj fazi. Kako je plin u plinskoj fazi neuređeniji sustav od hidratiziranog plina u otopini, imat će veću standardnu entropiju pa će spomenuta razlika biti manja od 0.

Z1.41. a)

$$10^4 T^{-1} = 10^4 \cdot \frac{1}{\left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}} + 273,15\right) \text{ K}}$$

$\theta / ^\circ\text{C}$	p / Pa	$10^4 T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$\log(p/\text{Pa})$
173,0	56262	22,41	4,750
178,0	67861	22,17	4,832
183,1	80660	21,92	4,907
188,2	95592	21,68	4,980
191,2	105325	21,54	5,023

b)



c)

$$\ln(K^\ominus) = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$

$$K^\ominus = \frac{a(\text{Ag})^2 a(\text{O}_2)^{1/2}}{a(\text{Ag}_2\text{O})} = \frac{a(\text{Ag})^2 \left[\varphi(\text{O}_2) \cdot \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right]^{1/2}}{a(\text{Ag}_2\text{O})}$$

$$a(\text{Ag}) = a(\text{Ag}_2\text{O}) = \varphi(\text{O}_2) = 1$$

$$K^\ominus = \left[\frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right]^{1/2}$$

$$\ln \left[\frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right]^{1/2} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$

$$\ln[p(\text{O}_2)] = -\frac{2 \cdot \Delta_r H^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{2 \cdot \Delta_r S^\ominus}{R} + \ln(p^\ominus)$$

$$\ln[p(\text{O}_2)] = \frac{\log[p(\text{O}_2)]}{\log(e)}$$

$$\log[p(\text{O}_2)] = -\frac{2 \log(e) \Delta_r H^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{2 \log(e) \Delta_r S^\ominus}{R} + \ln(p^\ominus) \cdot \log(e)$$

$$a = -\frac{2 \log(e) \Delta_r H^\ominus}{R}$$

$$\Delta_r H^\ominus = -\frac{aR}{2 \log(e)}$$

$$a = \frac{\log[p(\text{O}_2)]_2 - \log[p(\text{O}_2)]_1}{T_2^{-1} - T_1^{-1}} = \frac{5,023 - 4,750}{(21,54 - 22,41) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}}$$

$$a = -3099,75 \text{ K}$$

$$\Delta_r H^\ominus = -\frac{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (-3099,75 \text{ K})}{2 \log(e)}$$

$$\Delta_r H^\ominus = 29,67 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus = \Delta_r H^\ominus$$

$$\Delta_f H^\ominus = -29,67 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Z1.42. a)

$$\ln K^\ominus = 9807,2 \text{ K} \times \frac{1}{328,15 \text{ K}} - 22,959 = 6,93$$

$$K^\ominus = 1019,77$$

$$K^\ominus = \frac{a(\text{D})}{a(\text{M})^2} = \frac{[\text{D}]c^\ominus}{[\text{M}]^2}$$

$$[\text{D}] = \frac{x}{2}$$

$$[\text{M}] = c_0 - x$$

$$K^\ominus = \frac{xc^\ominus}{2(c_0 - x)^2} = \frac{xc^\ominus}{2c_0^2 - 4c_0x + 2x^2}$$

$$2K^\ominus x^2 - (4c_0K^\ominus + c^\ominus)x + 2K^\ominus c_0^2 = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$a = 2K^\ominus$$

$$b = -4c_0K^\ominus - c^\ominus$$

$$c = 2K^\ominus c_0^2$$

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x_1 = 6,91 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$x_2 = 3,72 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$[\text{M}] = 1,35 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$[\text{D}] = 1,86 \text{ mmol dm}^{-3}$$

b)

$$\ln(K^\ominus) = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$

$$a = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$$

$$\Delta_r H^\ominus = R \cdot 9807,2 \text{ K} = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 9807,2 \text{ K}$$

$$\Delta_r H^\ominus = -81,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$b = \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$

$$\Delta_r S^\ominus = R \cdot (-22,959) = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (-22,959)$$

$$\Delta_r S^\ominus = -190,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Z1.43. a) $2 \text{ SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ SO}_3(\text{g})$

b)

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln(K^\ominus)$$

$$\ln(K^\ominus) = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}$$

$$K^\ominus = e^{-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}}$$

$$K^\ominus = e^{-\frac{-141,3 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 300,15 \text{ K}}}$$

$$K^\ominus = 3,88 \cdot 10^{24}$$

c)

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln(K^\ominus)$$

$$\Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus = -RT \ln(K^\ominus)$$

$$\ln(K^\ominus) = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$

$$\frac{d[\ln(K^\ominus)]}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$$

$$\int_{\ln(K_1^\ominus)}^{\ln(K_2^\ominus)} d[\ln(K^\ominus)] = - \int_{1/T_1}^{1/T_2} \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\ln(K_2^\ominus) - \ln(K_1^\ominus) = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln(K_2^\ominus) = \ln(K_1^\ominus) - \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln(K_2^\ominus) = \ln(4,0 \cdot 10^{24}) - \frac{-202,6 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{500,15 \text{ K}} - \frac{1}{300,15 \text{ K}} \right)$$

$$\ln(K_2^\ominus) = 24,1849$$

$$K_2^\ominus = e^{24,1849}$$

$$K_2^\ominus = 3,2 \cdot 10^{10}$$

- d) Proizvodnja SO_3 bi se mogla povećati tako da se povisi ukupni tlak ili tako da se smanji temperatura sustava.

Z1.44. a)

$$p = RH \cdot p_s$$

$$K^\ominus = \frac{a(\text{H}_2\text{O}, \text{g})}{a(\text{H}_2\text{O}, \text{l})}$$

$$K^\ominus = \frac{\varphi(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \cdot \frac{p_s}{p^\ominus}}{\gamma(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \cdot x(\text{H}_2\text{O}, \text{l})}$$

$$\varphi(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \gamma(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = x(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 1$$

$$K^\ominus = \frac{p_s}{p^\ominus}$$

$$p_s = K^\ominus \cdot p^\ominus$$

$$p = RH \cdot K^\ominus \cdot p^\ominus$$

$$p = 0,50 \cdot 3,65 \cdot 10^{-2} \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$p = 1825 \text{ Pa}$$

b)

$$pV = nRT$$

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

$$m = \frac{pVM}{RT}$$

$$m = \frac{1825 \text{ Pa} \cdot 1 \text{ m}^3 \cdot 18,015 \text{ g mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}$$

$$m = 13,3 \text{ g}$$

c)

$$RH = 1 \quad \rightarrow \quad p = p_s$$

$$p_s = K_2^\ominus \cdot p^\ominus$$

$$p = K_2^\ominus \cdot p^\ominus$$

$$\frac{p}{p^\ominus} = K_2^\ominus$$

$$\ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) = \ln(K_2^\ominus)$$

$$\ln(K_2^\ominus) = \ln(K_1^\ominus) - \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\ominus}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) = \ln(K_1^\ominus) - \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\ominus}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\frac{\Delta_{\text{vap}}H^\ominus}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \ln(K_1^\ominus) - \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)$$

$$\frac{\Delta_{\text{vap}}H^\ominus}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \ln\left(\frac{K_1^\ominus \cdot p^\ominus}{p}\right)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}H^\ominus} \ln\left(\frac{3,65 \cdot 10^{-2} \cdot 10^5 \text{ Pa}}{p}\right)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{298,15 \text{ K}} + \frac{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{44 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}} \ln\left(\frac{3,65 \cdot 10^{-2} \cdot 10^5 \text{ Pa}}{1825 \text{ Pa}}\right)$$

$$\frac{1}{T_2} = 3,485 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$T_2 = 286,9 \text{ K}$$

$$\theta_2 = 13,8 \text{ }^\circ\text{C}$$

Z1.45. a)



$$\text{R} = -\text{R1} + \text{R2}$$

$$\Delta_{\text{sub}} H^\ominus = -\Delta_f H^\ominus(\text{s}) + \Delta_f H^\ominus(\text{g})$$

$$\Delta_{\text{sub}} H^\ominus(1) = 2197,8 \text{ kJ mol}^{-1} - 2148,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sub}} H^\ominus = 49,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b)

$$\ln(K_2^\ominus) = \ln(K_1^\ominus) - \frac{\Delta_{\text{sub}} H^\ominus}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$K^\ominus = \frac{a(\text{UF}_6, \text{g})}{a(\text{UF}_6, \text{s})} = \frac{\varphi(\text{UF}_6, \text{g}) \cdot \frac{p_s}{p^\ominus}}{\gamma(\text{UF}_6, \text{s}) \cdot x(\text{UF}_6, \text{s})}$$

$$\varphi(\text{UF}_6, \text{g}) = \gamma(\text{UF}_6, \text{s}) = x(\text{UF}_6, \text{s}) = 1$$

$$K^\ominus = \frac{p_s}{p^\ominus}$$

$$\ln \left[\frac{p_s(T_2)}{p^\ominus} \right] = \ln \left[\frac{p_s(T_1)}{p^\ominus} \right] - \frac{\Delta_{\text{sub}} H^\ominus}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$p_s(T_2) = p_s(T_1) \cdot e^{-\frac{\Delta_{\text{sub}} H^\ominus}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$p_s(T_2) = 101325 \text{ Pa} \cdot e^{-\frac{49\,600 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{288,15 \text{ K}} - \frac{1}{329,65 \text{ K}} \right)}$$

$$p_s(T_2) = 7478,6 \text{ Pa}$$

$$p(T_2)V = nRT_2$$

$$p(T_2) = \frac{nRT_2}{V}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$V = r^2\pi l = \left(\frac{d}{2}\right)^2 \pi l$$

$$p(T_2) = \frac{4mRT_2}{Md^2\pi l} = \frac{4 \cdot 4 \text{ kg} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 288,15 \text{ K}}{352,02 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \cdot (1,2 \text{ m})^2 \cdot \pi \cdot 3,6 \text{ m}}$$

$$p(T_2) = 6686,4 \text{ Pa}$$

c)

$$p(T_2) = \frac{4mRT_2}{Md^2\pi l}$$

$$p(T_2) = \frac{4 \cdot 5 \text{ kg} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 288,15 \text{ K}}{352,02 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \cdot (1,2 \text{ m})^2 \cdot \pi \cdot 3,6 \text{ m}}$$

$$p(T_2) = 8358,0 \text{ Pa}$$

$$p_s(T_2) = 7478,6 \text{ Pa}$$

Z1.46. a)

$$\eta = \frac{\xi}{\xi_{\max}} \cdot 100 \%$$

$$\xi_{\max}(\text{CO}) = \frac{\Delta n(\text{CO})}{\nu(\text{CO})} = \frac{0 - n_0(\text{CO})}{-1} = 500 \text{ mol}$$

$$\xi_{\max}(\text{H}_2) = \frac{\Delta n(\text{H}_2)}{\nu(\text{H}_2)} = \frac{0 - n_0(\text{H}_2)}{-2} = 750 \text{ mol}$$

$$\xi_{\max} = 500 \text{ mol}$$

$$\xi = \frac{\eta \cdot \xi_{\max}}{100 \%} = \frac{66,5 \% \cdot 500 \text{ mol}}{100 \%} = 332,5 \text{ mol}$$

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = \xi$$

$$n(\text{CO}) = n_0(\text{CO}) - \xi$$

$$n(\text{H}_2) = n_0(\text{H}_2) - 2\xi$$

$$n_{\text{uk}} = n(\text{CO}) + n(\text{H}_2) + n(\text{CH}_3\text{OH}) = n_0(\text{CO}) + n_0(\text{H}_2) - 2\xi$$

$$n_{\text{uk}} = 500 \text{ mol} + 1500 \text{ mol} - 2 \cdot 332,5 \text{ mol} = 1335 \text{ mol}$$

$$x(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n_{\text{uk}}} = \frac{\xi}{n_{\text{uk}}} = \frac{332,5 \text{ mol}}{1335 \text{ mol}}$$

$$x(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,250$$

$$x(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO})}{n_{\text{uk}}} = \frac{n_0(\text{CO}) - \xi}{n_{\text{uk}}} = \frac{500 \text{ mol} - 332,5 \text{ mol}}{1335 \text{ mol}}$$

$$x(\text{CO}) = 0,125$$

$$x(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n_{\text{uk}}} = \frac{n_0(\text{H}_2) - 2\xi}{n_{\text{uk}}} = \frac{1500 \text{ mol} - 2 \cdot 332,5 \text{ mol}}{1335 \text{ mol}}$$

$$x(\text{H}_2) = 0,625$$

b)

$$K^\ominus = \frac{a(\text{CH}_3\text{OH})}{a(\text{CO}) \cdot a(\text{H}_2)^2} = \frac{\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot \frac{p(\text{CH}_3\text{OH})}{p^\ominus}}{\varphi(\text{CO}) \cdot \frac{p(\text{CO})}{p^\ominus} \cdot \left[\varphi(\text{H}_2) \cdot \frac{p(\text{H}_2)}{p^\ominus} \right]^2}$$

$$\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = \varphi(\text{CO}) = \varphi(\text{H}_2) = 1$$

$$K^\ominus = \frac{p(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot (p^\ominus)^2}{p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2)^2}$$

$$p_i = x_i \cdot p$$

$$K^\ominus = \frac{x(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot p \cdot (p^\ominus)^2}{x(\text{CO}) \cdot p \cdot x(\text{H}_2)^2 \cdot p^2} = \frac{x(\text{CH}_3\text{OH})}{x(\text{CO}) \cdot x(\text{H}_2)^2} \cdot \left(\frac{p^\ominus}{p}\right)^2$$

$$K^\ominus = \frac{0,250}{0,125 \cdot 0,625^2} \cdot \left(\frac{1 \text{ bar}}{100 \text{ bar}}\right)^2$$

$$K^\ominus = 5,07 \cdot 10^{-4}$$

c) Kako se $\ln(K^\ominus)$ linearno povečava s T^{-1} prema Van't Hoffovej enačbi

$$\ln(K^\ominus) = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$

to znači da je reakcija egzotermna.

d)

$$\ln(K^\ominus) = \ln(5,07 \cdot 10^{-4}) = -7,59$$

$$\ln(K^\ominus) = -7,59 \rightarrow T^{-1} = 1,80 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$T = 555 \text{ K}$$

$$\theta = 282 \text{ }^\circ\text{C}$$

Z1.47. a)

$$p = p^* \cdot x(\text{H}_2\text{O})$$

$$p = p^* \cdot \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n_{\text{uk}}} = p^* \cdot \left[\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{Na}^+) + n(\text{Cl}^-) + n(\text{H}_2\text{O})} \right]$$

$$p = p^* \cdot \left\{ \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{[n(\text{Na}^+) + n(\text{Cl}^-) + n(\text{H}_2\text{O})] \cdot M(\text{H}_2\text{O})} \right\}$$

$$n(\text{Na}^+) = n(\text{Cl}^-) = n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})$$

$$p = p^* \cdot \left\{ \frac{\rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})}{\left[2 \cdot \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} + \frac{\rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} \right] \cdot M(\text{H}_2\text{O})} \right\}$$

$$p = 3,17 \text{ kPa} \cdot \left\{ \frac{1 \text{ g cm}^{-3} \cdot 200 \text{ mL}}{\left[2 \cdot \frac{5 \text{ g}}{58,44 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{1 \text{ g cm}^{-3} \cdot 200 \text{ mL}}{18,016 \text{ g mol}^{-1}} \right] \cdot 18,016 \text{ g mol}^{-1}} \right\}$$

$$p = 3,12 \text{ kPa}$$

b)

$$\Delta T_f = K_f \cdot \sum_{i=1}^N b_i$$

$$\Delta T_f = \Delta \theta_f = K_f \cdot [b(\text{Na}^+) + b(\text{Cl}^-)]$$

$$b(\text{Na}^+) = b(\text{Cl}^-) = b(\text{NaCl})$$

$$\Delta \theta_f = K_f \cdot 2 \cdot b(\text{NaCl})$$

$$\theta_f^* - \theta_f = K_f \cdot 2 \cdot \frac{n(\text{NaCl})}{m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\theta_f = \theta_f^* - K_f \cdot 2 \cdot \frac{m(\text{NaCl})}{\rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{NaCl})}$$

$$\theta_f = 0 \text{ }^\circ\text{C} - 1,857 \cdot 10^3 \text{ }^\circ\text{C g mol}^{-1} \cdot 2 \cdot \frac{5 \text{ g}}{1 \text{ g cm}^{-3} \cdot 200 \text{ mL} \cdot 58,44 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$\theta_f = -1,59 \text{ }^\circ\text{C}$$

c)

$$\Delta T_b = K_e \cdot \sum_{i=1}^N b_i$$

$$\Delta T_b = \Delta \theta_b = K_e \cdot [b(\text{Na}^+) + b(\text{Cl}^-)]$$

$$b(\text{Na}^+) = b(\text{Cl}^-) = b(\text{NaCl})$$

$$\Delta\theta_b = K_e \cdot 2 \cdot b(\text{NaCl})$$

$$\theta_b - \theta_b^* = K_e \cdot 2 \cdot \frac{n(\text{NaCl})}{m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\theta_b = \theta_b^* + K_e \cdot 2 \cdot \frac{m(\text{NaCl})}{\rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{NaCl})}$$

$$\theta_b = 100 \text{ }^\circ\text{C} + 0,51 \cdot 10^3 \text{ }^\circ\text{C g mol}^{-1} \cdot 2 \cdot \frac{5 \text{ g}}{1 \text{ g cm}^{-3} \cdot 200 \text{ mL} \cdot 58,44 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$\theta_b = 100,44 \text{ }^\circ\text{C}$$

d)

$$\Pi = RT \cdot \sum_{i=1}^N c_i$$

$$\Pi = RT \cdot [c(\text{Na}^+) + c(\text{Cl}^-)]$$

$$c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{NaCl})$$

$$\Pi = RT \cdot 2 \cdot c(\text{NaCl})$$

$$\Pi = RT \cdot 2 \cdot \frac{n(\text{NaCl})}{V} = RT \cdot 2 \cdot \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot V}$$

$$\Pi = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 2 \cdot \frac{5 \text{ g}}{58,44 \text{ g mol}^{-1} \cdot 200 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}$$

$$\Pi = 2121 \text{ kPa}$$

Z1.48. a)

$$b = \frac{n(\text{NaCl})}{m(\text{H}_2\text{O})}$$

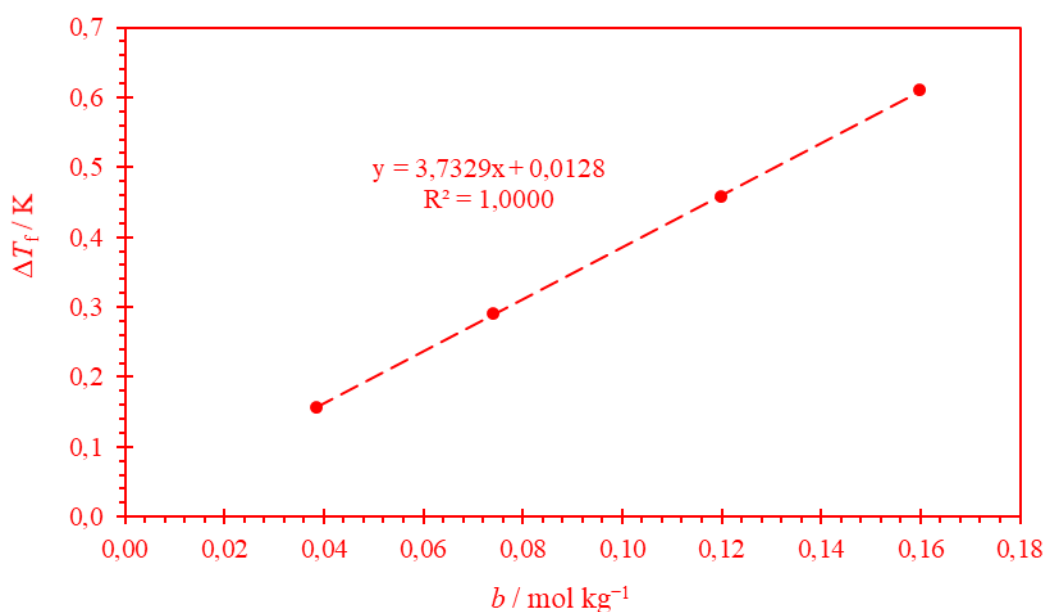
$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})$$

$$b = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})}$$

m / mg	$b / \text{mol kg}^{-1}$	$\Delta T_f / \text{K}$
225	0,0385	0,156
433	0,0741	0,291
701	0,1199	0,459
934	0,1598	0,610

b)



c)

$$\Delta T_f = K_f \cdot \sum_{i=1}^N b_i = K_f \cdot [b(\text{Na}^+) + b(\text{Cl}^-)]$$

$$b(\text{Na}^+) = b(\text{Cl}^-) = b(\text{NaCl})$$

$$\Delta \theta_f = 2K_f b(\text{NaCl})$$

$$a = 2K_f = \frac{\Delta T_{f_2} - \Delta T_{f_1}}{b(\text{NaCl})_2 - b(\text{NaCl})_1}$$

$$a = \frac{(0,291 - 0,156) \text{ K}}{(0,0741 - 0,0385) \text{ mol kg}^{-1}} = 3,78 \text{ K kg mol}^{-1}$$

$$K_f = \frac{a}{2} = \frac{3,78 \text{ K kg mol}^{-1}}{2}$$

$$K_f = 1,89 \text{ K kg mol}^{-1}$$

d)

$$K_f = - \frac{(T_f^*)^2 R M(\text{H}_2\text{O})}{\Delta_1^s H^\ominus}$$

$$\Delta_1^s H^\ominus = - \frac{(T_f^*)^2 R M(\text{H}_2\text{O})}{K_f}$$

$$\Delta_1^s H^\ominus = - \frac{(273,15 \text{ K})^2 \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 18,016 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{1,89 \text{ K kg mol}^{-1}}$$

$$\Delta_1^s H^\ominus = -5,91 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Z1.49. a) $\text{HF}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq})$

b)

$$\Delta T_f = \Delta \theta_f = K_f \cdot \sum_{i=1}^N b_i = K_f \cdot [b(\text{HF}) + b(\text{H}^+) + b(\text{F}^-)]$$

$$b(\text{HF})_{\text{uk}} = b(\text{HF}) + b(\text{F}^-) = b(\text{HF}) + b(\text{H}^+)$$

$$\alpha = \frac{n(\text{H}^+)}{n(\text{HF})_{\text{uk}}} = \frac{b(\text{H}^+)}{b(\text{HF})_{\text{uk}}} = \frac{n(\text{F}^-)}{n(\text{HF})_{\text{uk}}} = \frac{b(\text{F}^-)}{b(\text{HF})_{\text{uk}}}$$

$$b(\text{HF}) = b(\text{HF})_{\text{uk}} - b(\text{H}^+) = b(\text{HF})_{\text{uk}} - \alpha \cdot b(\text{HF})_{\text{uk}}$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot [b(\text{HF})_{\text{uk}} - \alpha \cdot b(\text{HF})_{\text{uk}} + \alpha \cdot b(\text{HF})_{\text{uk}} + \alpha \cdot b(\text{HF})_{\text{uk}}]$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot [b(\text{HF})_{\text{uk}} + \alpha \cdot b(\text{HF})_{\text{uk}}]$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot b(\text{HF})_{\text{uk}} \cdot [1 + \alpha]$$

$$\alpha = \frac{\Delta T_f}{K_f \cdot b(\text{HF})_{\text{uk}}} - 1$$

$$\alpha = \frac{0,201 \text{ K}}{1,857 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ mol kg}^{-1}} - 1$$

$$\alpha = 0,0824$$

c)

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

$$c(\text{HF})_{\text{uk}} = [\text{HF}] + [\text{F}^-] = [\text{HF}] + [\text{H}^+]$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c(\text{HF})_{\text{uk}}} = \frac{[\text{F}^-]}{c(\text{HF})_{\text{uk}}}$$

$$[\text{HF}] = c(\text{HF})_{\text{uk}} - [\text{H}^+] = c(\text{HF})_{\text{uk}} - \alpha \cdot c(\text{HF})_{\text{uk}}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c(\text{HF})_{\text{uk}}^2}{c(\text{HF})_{\text{uk}} - \alpha \cdot c(\text{HF})_{\text{uk}}} = \frac{\alpha^2 \cdot c(\text{HF})_{\text{uk}}^2}{c(\text{HF})_{\text{uk}} \cdot [1 - \alpha]}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c(\text{HF})_{\text{uk}}}{1 - \alpha}$$

$$c(\text{HF})_{\text{uk}} = \frac{n(\text{HF})_{\text{uk}}}{V(\text{otopine})}$$

$$V(\text{otopine}) \approx V(\text{H}_2\text{O})$$

$$c(\text{HF})_{\text{uk}} = \frac{\rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{HF})_{\text{uk}}}{m(\text{H}_2\text{O})} = \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot b(\text{HF})_{\text{uk}}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot b(\text{HF})_{\text{uk}}}{1 - \alpha}$$

$$K_a = \frac{0,0824^2 \cdot 1 \text{ kg dm}^{-3} \cdot 0,1 \text{ mol kg}^{-1}}{1 - 0,0824}$$

$$K_a = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Z1.50. a)

$$\Delta T_f = K_f \cdot b(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$$

$$T_f^* - T_f = K_f \cdot b(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$$

$$T_f = T_f^* - K_f \cdot \frac{n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)}{m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$T_f = T_f^* - K_f \cdot \frac{m(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)}{M(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) \cdot m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$w(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)}{m_{\text{uk}}} \quad m(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = w(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)m_{\text{uk}}$$

$$m_{\text{uk}} = m(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) + m(\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{uk}} - m(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = m_{\text{uk}} - w(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)m_{\text{uk}}$$

$$b(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = \frac{w(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)m_{\text{uk}}}{M(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) \cdot [m_{\text{uk}} - w(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)m_{\text{uk}}]}$$

$$b(\text{kol.}) = \frac{w(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)}{M(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) \cdot [1 - w(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)]}$$

$$T_f = T_f^* - K_f \cdot \frac{w(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)}{M(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) \cdot [1 - w(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)]}$$

$$T_f = 273,15 \text{ K} - 1,86 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot \frac{0,4}{62,068 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \cdot [1 - 0,4]}$$

$$T_f = 253,2 \text{ K}$$

$$\theta_f = -20,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

b)

$$T_f^* - T_f = K_f \cdot b(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$$

$$K_f = \frac{(T_f^*)^2 RM(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)}{\Delta_{\text{fus}}H^\ominus}$$

$$T_f^* - T_f = \frac{b(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)RM(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)}{\Delta_{\text{fus}}H^\ominus} (T_f^*)^2$$

$$\frac{b(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)RM(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)}{\Delta_{\text{fus}}H^\ominus}(T_f^*)^2 - T_f^* + T_f = 0$$

$$a = \frac{b(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)RM(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)}{\Delta_{\text{fus}}H^\ominus}$$

$$a = \frac{10,8 \text{ mol kg}^{-1} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 92,094 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{18\,280 \text{ J mol}^{-1}}$$

$$a = 4,52 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$b = -1$$

$$c = 252,75 \text{ K}$$

$$T_{f\,1,2}^* = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$T_{f\,1}^* = 1919,4 \text{ K}$$

$$T_{f\,2}^* = 291,1 \text{ K}$$

$$\theta_f^* = 17,9 \text{ }^\circ\text{C}$$

Z1.51. a)

$$K_f = \frac{(T_f^*)^2 RM(\text{DPPC})}{\Delta_s^1 H^\ominus}$$

$$K_f = \frac{(314,55 \text{ K})^2 \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 734,04 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{36,2 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}$$

$$K_f = 16,7 \text{ K kg mol}^{-1}$$

b)

$$\Delta T_f = K_f \cdot b(\text{kol.})$$

$$T_f^* - T_f = K_f \cdot b(\text{kol.})$$

$$T_f = T_f^* - K_f \cdot \frac{n(\text{kol.})}{m(\text{DPPC})}$$

$$T_f = T_f^* - K_f \cdot \frac{m(\text{kol.})}{M(\text{kol.}) \cdot m(\text{DPPC})}$$

$$w(\text{kol.}) = \frac{m(\text{kol.})}{m_{\text{uk}}} \quad m(\text{kol.}) = w(\text{kol.})m_{\text{uk}}$$

$$m_{\text{uk}} = m(\text{kol.}) + m(\text{DPPC})$$

$$m(\text{DPPC}) = m_{\text{uk}} - m(\text{kol.}) = m_{\text{uk}} - w(\text{kol.})m_{\text{uk}}$$

$$b(\text{kol.}) = \frac{w(\text{kol.})m_{\text{uk}}}{M(\text{kol.}) \cdot [m_{\text{uk}} - w(\text{kol.})m_{\text{uk}}]}$$

$$b(\text{kol.}) = \frac{w(\text{kol.})}{M(\text{kol.}) \cdot [1 - w(\text{kol.})]}$$

$$T_f = T_f^* - K_f \cdot \frac{w(\text{kol.})}{M(\text{kol.}) \cdot [1 - w(\text{kol.})]}$$

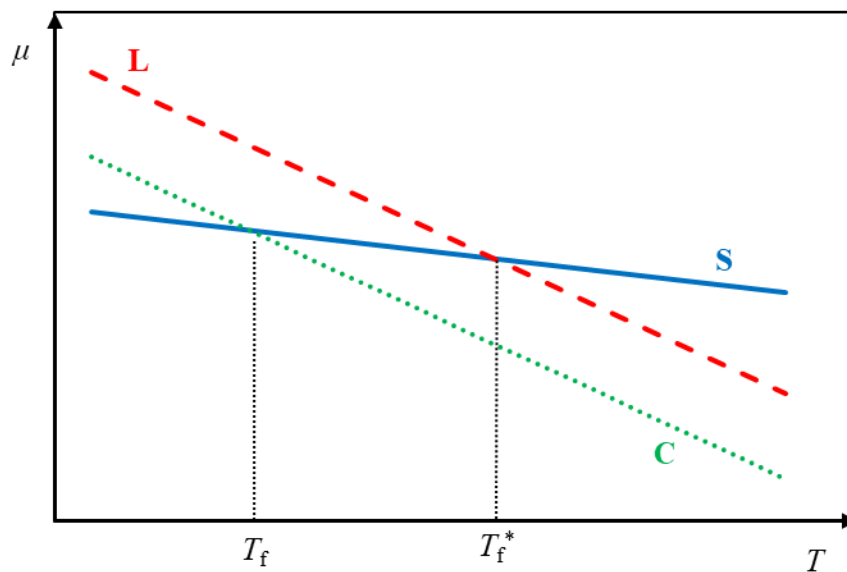
$$T_f = 314,55 \text{ K} - 16,7 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot \frac{0,1}{386,65 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \cdot [1 - 0,1]}$$

$$T_f = 309,8 \text{ K}$$

$$\theta_f = 36,6 \text{ }^\circ\text{C}$$

c) Molarna entropija čvrste faze fosfolipidnog dvosloja je manja od molarne entropije tekuće faze.

d)

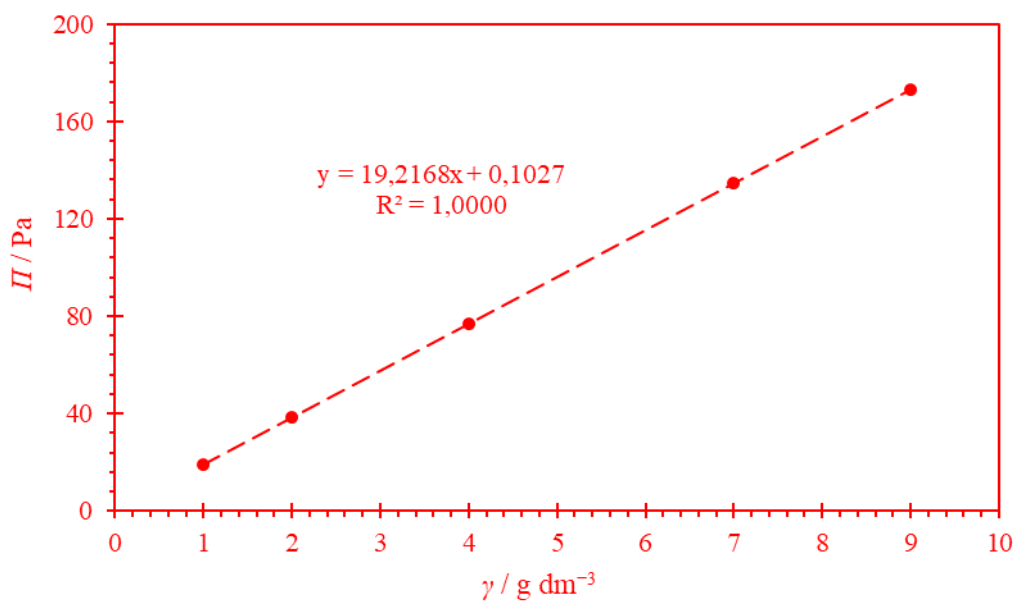


Z1.52. a)

$$\gamma_i = \frac{m_i}{V}$$

m / mg	$\gamma / \text{g dm}^{-3}$	Π / Pa
50	1,00	19,2
100	2,00	38,5
200	4,00	77,1
350	7,00	134,9
450	9,00	172,8

b)



c)

$$\Pi = RTc(\text{PVC})$$

$$\Pi = RT \cdot \frac{n(\text{PVC})}{V}$$

$$\Pi = RT \cdot \frac{m(\text{PVC})}{\bar{M}(\text{PVC}) \cdot V}$$

$$\Pi = \frac{RT}{\bar{M}(\text{PVC})} \cdot \gamma(\text{PVC})$$

$$a = \frac{\Pi_2 - \Pi_1}{\gamma(\text{PVC})_2 - \gamma(\text{PVC})_1} = \frac{(134,9 - 77,1) \text{ Pa}}{(7 - 4) \text{ g dm}^{-3}} = 19,3 \text{ Pa dm}^3 \text{ g}^{-1}$$

$$a = \frac{RT}{\bar{M}(\text{PVC})}$$

$$\bar{M}(\text{PVC}) = \frac{RT}{a}$$

$$\bar{M}(\text{PVC}) = \frac{8,3145 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{19,3 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}}$$

$$\bar{M}(\text{PVC}) = 128\,666 \text{ g mol}^{-1}$$

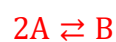
d)

$$\bar{N}(\text{monomera}) = \frac{\bar{M}(\text{PVC})}{M(\text{monomera})}$$

$$\bar{N}(\text{monomera}) = \frac{128\,666 \text{ g mol}^{-1}}{62,494 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$\bar{N}(\text{monomera}) \approx 2059$$

Z1.53. a)



$$\Pi = RT \cdot \sum_{i=1}^N c_i = RTc(A) + RTc(B)$$

$$\alpha = \frac{x}{c_0}$$

$$c(A) = c_0 - x = c_0 - \alpha c_0$$

$$c(B) = \frac{x}{2} = \frac{\alpha c_0}{2}$$

$$\Pi = RT \cdot \left(c_0 - \alpha c_0 + \frac{\alpha c_0}{2} \right) = RTc_0 \cdot \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right)$$

$$\alpha = 2 - \frac{2\Pi}{RTc_0}$$

$$\alpha = 2 - \frac{2 \cdot 137364 \text{ Pa}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K} \cdot 100 \text{ mol m}^{-3}}$$

$$\alpha = 0,873$$

b)

$$K = \frac{c(B)}{c(A)^2}$$

$$K = \frac{\frac{x}{2}}{(c_0 - x)^2} = \frac{\alpha c_0}{2 \cdot (c_0 - \alpha c_0)^2}$$

$$K = \frac{\alpha}{2c_0 \cdot (1 - 2\alpha + \alpha^2)}$$

$$K = \frac{0,873}{2 \cdot 0,10 \text{ mol dm}^{-3} \cdot (1 - 2 \cdot 0,873 + 0,873^2)}$$

$$K = 270,0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

c) Za nastanak dimera octene kiseline u benzenu odgovorne su vodikove veze.

Z1.54. a)

$$\Pi = RT \cdot \sum_{i=1}^N c_i = RT \cdot [c(\text{Na}^+) + c(\text{Cl}^-)]$$

$$c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{NaCl})$$

$$\Pi = 2RTc(\text{NaCl})$$

$$\Pi = 2RT \cdot \frac{n(\text{NaCl})}{V} = 2RT \cdot \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot V}$$

$$\Pi = 2RT \cdot \frac{w(\text{NaCl}) \cdot m_{\text{uk}}}{M(\text{NaCl}) \cdot V} = 2RT \cdot \frac{w(\text{NaCl}) \cdot \rho \cdot V}{M(\text{NaCl}) \cdot V}$$

$$\Pi = 2RT \cdot \frac{w(\text{NaCl}) \cdot \rho}{M(\text{NaCl})}$$

$$\Pi = 2 \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K} \cdot \frac{0,0348 \cdot 1,024 \cdot 10^6 \text{ g m}^{-3}}{58,44 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$\Pi = 29,7 \text{ bar}$$

b)

$$\Pi = 2RTc(\text{NaCl})$$

$$\Pi = 2RT \cdot \frac{n(\text{NaCl})}{V_p - V(\text{H}_2\text{O})} = 2RT \cdot \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot [V_p - V(\text{H}_2\text{O})]}$$

$$\Pi = 2RT \cdot \frac{w(\text{NaCl}) \cdot m_{\text{uk}}}{M(\text{NaCl}) \cdot [V_p - V(\text{H}_2\text{O})]} = 2RT \cdot \frac{w(\text{NaCl}) \cdot \rho \cdot V_p}{M(\text{NaCl}) \cdot [V_p - V(\text{H}_2\text{O})]}$$

$$2RTw(\text{NaCl})\rho V_p = \Pi M(\text{NaCl}) \cdot [V_p - V(\text{H}_2\text{O})]$$

$$V_p = - \frac{\Pi M(\text{NaCl}) V(\text{H}_2\text{O})}{2RTw(\text{NaCl})\rho - \Pi M(\text{NaCl})}$$

$$V_p = \frac{-68,9 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 58,44 \text{ g mol}^{-1} \cdot 5 \text{ L}}{(2 \cdot 8,3145 \cdot 293,15 \cdot 0,0348 \cdot 1,024 \cdot 10^6 - 68,9 \cdot 10^5 \cdot 58,44) \text{ Pa g mol}^{-1}}$$

$$V_p = 8,8 \text{ L}$$

Z1.55. a)

$$K_e = \frac{(T_b^*)^2 R M(\text{H}_2\text{O})}{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus}$$

$$K_e = \frac{(373,15 \text{ K})^2 \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 18,016 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{40,1 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}$$

$$K_e = 0,52 \text{ K kg mol}^{-1}$$

b)

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m_{\text{uk}}}$$

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{NaCl}) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1}{1 + \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{NaCl})}}$$

$$\Delta T_b = \Delta \theta_b = K_e \cdot \sum_{i=1}^N b_i = K_e \cdot [b(\text{Na}^+) + b(\text{Cl}^-)] = K_e \cdot 2 \cdot b(\text{NaCl})$$

$$\Delta \theta_b = \theta_b - \theta_b^* = K_e \cdot 2 \cdot \frac{n(\text{NaCl})}{m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\theta_b - \theta_b^* = \frac{2K_e}{M(\text{NaCl})} \cdot \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{NaCl})} = \frac{2K_e}{M(\text{NaCl}) \cdot (\theta_b - \theta_b^*)}$$

$$w(\text{NaCl}) = \frac{1}{1 + \frac{2K_e}{M(\text{NaCl}) \cdot (\theta_b - \theta_b^*)}}$$

$$w(\text{NaCl}) = \frac{M(\text{NaCl}) \cdot (\theta_b - \theta_b^*)}{M(\text{NaCl}) \cdot (\theta_b - \theta_b^*) + 2K_e}$$

$$w(\text{NaCl}) = \frac{58,443 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \cdot (100,162 - 100,000) \text{ K}}{58,443 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \cdot (100,162 - 100,000) \text{ K} + 2 \cdot 0,52 \text{ K kg mol}^{-1}}$$

$$w(\text{NaCl}) = 0,9 \%$$

c)

$$\Pi = RT \cdot \sum_{i=1}^N c_i$$

$$\Pi = RTc(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

$$\Pi = RT \cdot \frac{n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{V}$$

$$\Pi = RT \cdot \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \cdot V}$$

$$\Pi = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 310,15 \text{ K} \cdot \frac{50 \text{ g}}{180,156 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}$$

$$\Pi = 715697 \text{ Pa}$$

$$\Pi = 7,06 \text{ atm}$$

1.8. Literatura

1. P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 8. izd., Oxford University Press, Oxford, 2006, str. 36–37. (zadatci Z1.1.)
2. T. Cvitaš, Fizikalna kemija, skripta, pogl. 16, str. 18–19. (zadatci Z1.2.)
3. L. Briggner, I. Wadsö, *J. Biochem. Biophys. Methods* **22** (1991) 101–118. (zadatak Z1.5.)
4. O. Maass, W. H. Barnes, *Proc. A* **111** (1926) 224–244. (zadatak Z1.11.)
5. K. G. Libbrecht, *Rep. Prog. Phys.* **68** (2005) 855–895. (zadatak Z1.19.)
6. Z. Černošek, J. Holubová, E. Černošková, A. Růžička, *Journal of Non-oxide Glasses* **1** (2009) 38–42. (zadatak Z1.20.)
7. H. Kutzke, H. Klapper, R. B. Hammond, K. J. Roberts, *Acta Cryst.* **B56** (2000) 486–496. (zadatak Z1.26.)
8. R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, W. V. Steele, *J. Chem. Thermodynamics* **34** (2002) 1885–1895. (zadatak Z1.26.)
9. A. Sirota, *The preparatory problems from the International Chemistry Olympiads, Series I*, IUVENTA, Bratislava, 2016, str. 47–50. (zadatci Z1.31.)
10. J. Saltiel, S. Ganapathy, C. Werking, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 2755–2758. (zadatak Z1.39.)
11. A. F. Benton, L. C. Drake, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 2186–2194. (zadatak Z1.41.)
12. L. M. Hancock, D. J. McGarvey, D. Plana, *J. Chem. Educ.* **100** (2023) 1283–1288. (zadatak Z1.42.)
13. B. Weinstock, R. H. Crist, *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 436–441. (zadatak Z1.45.)
14. G. K. Johnson, *J. Chem. Thermodynamics* **11** (1979) 483–490. (zadatak Z1.45.)
15. N. S. Zaugg, S. P. Steed, E. M. Woolley, *Thermochim. Acta.* **3** (1972) 349–354. (zadatak Z1.53.)
16. R. O'Connor, *J. Chem. Educ.* **58** (1981) 726. (zadatak Z1.54.)

§ 2. ELEKTROKEMIJA

2.1. Ionika

Z2.1. Jaki elektroliti poput klorovodične kiseline su tvari koje u otopinama u potpunosti disociraju na ione.

a) Konduktometrijska ćelija izbaždarena je pri 25 °C vodenom otopinom KCl koncentracije 0,01 mol dm⁻³ i električne provodnosti 1,4087 mS cm⁻¹ te je izmjeren otpor od 688 Ω. Izračunajte konstantu konduktometrijske ćelije.

(Rješenje: $K_{\text{cell}} = 0,969 \text{ cm}^{-1}$)

b) Izbaždarenom konduktometrijskom ćelijom izmjeren je otpor četiri otopine HCl različitih koncentracija. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Ovisnost otpora vodene otopine HCl o njezinoj koncentraciji. Otpori otopina su izmjereni konduktometrijskom ćelijom ($K_{\text{cell}} = 0,969 \text{ cm}^{-1}$) pri 25 °C.

$c / \text{mol dm}^{-3}$	R / Ω
0,0005	4585,7
0,0010	2299,9
0,0050	466,2
0,0100	235,2

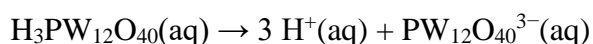
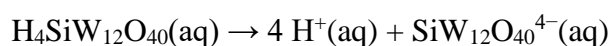
Upotpunite tablicu 2.1. s vrijednostima korijena koncentracija HCl i molarnim provodnostima otopina HCl.

c) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti molarne provodnosti HCl o korijenu njezine koncentracije prema podacima iz tablice 2.1.

d) Izračunajte molarnu provodnost vodene otopine HCl pri beskonačnom razrjeđenju i 25 °C.

(Rješenje: $\Lambda_0 = 425,7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)

Z2.2. Heteropolikiseline poput silikovolframove kiseline (H₄SiW₁₂O₄₀) i fosfovolframove kiseline (H₃PW₁₂O₄₀) su jake kiseline koje u vodi u potpunosti disociraju na H⁺ ione i složene anione



Vodene otopine ovih jakih elektrolita pogodne su za primjenu u gorivnim člancima jer imaju veliku električnu vodljivost i kemijsku stabilnost.

- a) Koncentracija ovih kiselina u gorivnom članku obično je $0,476 \text{ mol dm}^{-3}$. Pri toj koncentraciji otopina $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ima električnu provodnost $0,32 \text{ S cm}^{-1}$, dok otopina $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ima električnu provodnost $0,26 \text{ S cm}^{-1}$. Koji je glavni razlog da otopina $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ima veću električnu provodnost od otopine $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$?
- b) Pripravljeno je nekoliko otopina silikovolframove kiseline različitih koncentracija. Otopinama su određene molarne provodnosti koje su prikazane u tablici 2.2.

Tablica 2.2. Ovisnost molarne provodnosti vodene otopine silikovolframove kiseline o korišćenju njezine koncentracije pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

$(c / \text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$A / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$
0,021	1575,5
0,031	1537,4
0,045	1513,3
0,065	1440,4

Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti molarne provodnosti silikovolframove kiseline o korišćenju njezine koncentracije prema podacima iz tablice 2.2.

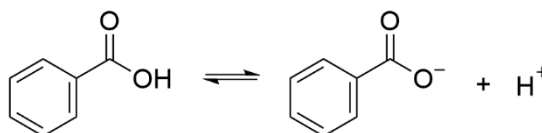
- c) Na temelju podataka iz tablice 2.2. izračunajte molarnu provodnost vodene otopine silikovolframove kiseline pri beskonačnom razrjeđenju i $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

(Rješenje: $\lambda_0 = 1632,6 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$)

- d) Ako molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju H^+ iona iznosi $349,8 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$, izračunajte molarnu provodnost pri beskonačnom razrjeđenju $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ iona.

(Rješenje: $\lambda_0 = 233,4 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$)

Z2.3. Benzojeva kiselina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) se upotrebljava pri konzerviranju hrane, jer ima antibakterijska svojstva. Ova slaba kiselina u vodi djelomično disocira



Pripravljene su tri otopine benzojeve kiseline različitih koncentracija te su im određene molarne provodnosti na temelju konduktometrijskih mjerenja. Dobiveni rezultati su prikazani u tablici 2.3.

Tablica 2.3. Molarne provodnosti vodenih otopina benzojeve kiseline različitih koncentracija pri 25 °C.

$10^4 c / \text{mol dm}^{-3}$	$\Lambda / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$
3,83	112,8
2,93	125,3
2,62	130,9

- a) U potpunosti tablicu 2.3. s pripadajućim vrijednostima električnih provodnosti (u $\mu\text{S cm}^{-1}$) i recipročnim vrijednostima molarnih provodnosti (u $\text{mmol S}^{-1} \text{cm}^{-2}$).
- b) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti recipročne vrijednosti molarne provodnosti o električnoj provodnosti otopine benzojeve kiseline prema podacima iz tablice 2.3.
- c) Na temelju Ostwaldovog zakona razrijeđenja odredite koncentracijsku konstantu disocijacije benzojeve kiseline u vodi pri 25 °C i izrazite je u mol dm^{-3} .

(Rješenje: $K_a = 6,24 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

- d) $\text{p}K_a$ vrijednost benzojeve kiseline u vodi pri 40 °C iznosi 4,327. Koliki je pH otopine benzojeve kiseline koncentracije 0,3 mmol dm^{-3} pri 40 °C. Pretpostavite idealno ponašanje iona u otopini.

(Rješenje: $\text{pH} = 4,01$)

Z2.4. Prijenosni broj iona je udio električne struje koju otopinom prenese neka ionska vrsta. U Hittorfovom aparatu nalazi se vodena otopina HCl koncentracije 1,04 mol dm^{-3} . Nakon 47 min elektrolize otopine strujom jakosti 0,50 A ionski selektivnom elektrodom određeno je da se koncentracija Cl^- iona u anodnom prostoru smanjila na 0,934 mol dm^{-3} .

- a) Napišite polureakcije koje se odvijaju na katodi i anodi u Hittorfovom aparatu.
- b) Ako volumen anodnog prostora iznosi 113,5 mL odredite prijenosni broj H^+ i Cl^- iona pri 25 °C u vodenoj otopini HCl.

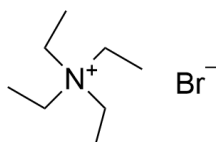
(Rješenje: $t(\text{H}^+) = 0,823$ i $t(\text{Cl}^-) = 0,177$)

- c) Objasnite zašto je prijenosni broj H^+ iona puno veći od prijenosnog broja Cl^- iona u vodenoj otopini HCl pri 25 °C.

d) Izračunajte molarnu provodnost H^+ i Cl^- iona pri beskonačnom razrjeđenju, ako su poznate molarne provodnosti pri beskonačnom razrjeđenju HNO_3 , $NaCl$ i $NaNO_3$ koje pri $25\text{ }^\circ\text{C}$ iznose $421,3\text{ S cm}^2\text{ mol}^{-1}$, $126,2\text{ S cm}^2\text{ mol}^{-1}$ i $121,6\text{ S cm}^2\text{ mol}^{-1}$.

(Rješenje: $\lambda_0(H^+) = 350,6\text{ S cm}^2\text{ mol}^{-1}$ i $\lambda_0(Cl^-) = 75,3\text{ S cm}^2\text{ mol}^{-1}$)

Z2.5. Tetraetilamonijev bromid (TEABr) je kvaterna amonijeva sol koja u vodi u potpunosti disocira na tetraetilamonijeve katione i bromidne anione (slika 2.1.).



Slika 2.1. Struktura tetraetilamonijeva bromida.

Osim u vodi, ova sol u potpunosti disocira i u nekim organskim otapalima poput smjese nitrobenzena i tekućeg broma. Kako bi se istražio mehanizam ionske vodljivosti TEABr u ovom organskom otapalu, priređene su otopine TEABr-a različitih koncentracija u smjesi nitrozobenzena i broma volumnog omjera 2:3. Priređenim otopinama konduktometrom izmjerene su električne provodnosti iz kojih su kasnije izračunate molarne provodnosti (tablica 2.4.).

Tablica 2.4. Utjecaj koncentracije TEABr na molarnu provodnost otopine TEABr priređene u smjesi nitrobenzena i tekućeg broma volumnog omjera 2:3 pri $16\text{ }^\circ\text{C}$.

$c / \text{mmol dm}^{-3}$	$\Lambda / \text{S cm}^2\text{ mol}^{-1}$
3,5	93,8
5,0	53,5
6,0	30,1
7,2	5,6

a) U potpunosti tablicu 2.4. s vrijednostima korijena koncentracija TEABr i nacrtajte grafički prikaz ovisnosti molarne provodnosti o korijenu koncentracije TEABr.

b) Prema podacima iz tablice 2.4. izračunajte molarnu provodnost pri beskonačnom razrjeđenju otopine TEABr u smjesi otapala nitrobenzena i broma.

(Rješenje: $\Lambda_0 = 296,9\text{ S cm}^2\text{ mol}^{-1}$)

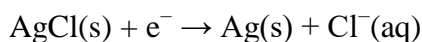
c) Nezavisnim eksperimentom pri $16\text{ }^\circ\text{C}$ određen je prijenosni broj Br^- iona pri beskonačnom razrjeđenju u otopini TEABr-a priređenoj u smjesi nitrobenzena i

broma volumnog omjera 2:3. Ako prijenosni broj Br^- iona iznosi 0,82 izračunajte molarnu provodnost Br^- iona pri beskonačnom razrjeđenju u toj otopini pri 16 °C.

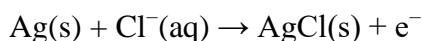
(Rješenje: $\lambda_0 = 243,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)

- d) Molarna provodnost Br^- iona pri beskonačnom razrjeđenju otopine TEABr u smjesi nitrobenzena i broma volumnog omjera 2:3 je oko četiri puta veća od molarne provodnosti Br^- iona pri beskonačnom razrjeđenju otopine TEABr u vodi. Kako objašnjavate ovakvu veliku razliku u molarnoj provodnosti Br^- iona pri beskonačnom razrjeđenju u ova dva otapala?

Z2.6. U Hittorfovoj aparaturi pri 25 °C je provedena elektroliza otopine kalijeva klorida masenog udjela 0,14941 % uz elektrode od srebra presvućene s poroznim slojem srebrova klorida. Tijekom elektrolize na katodi su se oslobađali kloridni ioni



dok su se na anodi trošili



Nakon elektrolize ustanovljeno je da se maseni udio kalijeva klorida u katodnom prostoru povećao na 0,19404 %. Kako bi se odredio protekao naboj, u seriju sa Hittorfovom aparaturom spojen je srebrni kulometar. Srebrni kulometar sastoji se od platinskog lončića koji djeluje kao katoda. U lončiću je otopina čistog srebrovog nitrata. Anoda je štapić od čistog srebra i nalazi se u poroznoj posudi koja sprječava da čestice koje se otkinu s anode dođu do katode.

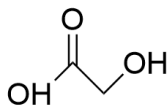
- a) Napišite polureakciju koja se odvija na katodi srebrnog kulometra. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) Vaganjem platinskog lončića prije i poslije elektrolize određeno je da se 160,24 mg srebra deponiralo u kulometru. Izračunajte količinu elektrike koja je prošla kroz kulometar.

(Rješenje: $Q = 143,3 \text{ C}$)

- c) Odredite prijenosni broj kloridnih iona u otopini kalijeva klorida, ako masa otopine u katodnom prostoru iznosi 120,99 g. U izračunu zanemarite prijenos molekula vode iz katodnog u anodni prostor i obrnuto.

(Rješenje: $t(\text{Cl}^-) = 0,51$)

Z2.7. Glikolna kiselina je α -hidroksikiselina (slika 2.2.) koja se učestalo nalazi u sastavu kozmetičkih preparata.



Slika 2.2. Struktura glikolne kiseline.

- a) Glikolna kiselina u vodi djelomično disocira na H^+ i glikolne ione pa spada u slabe elektrolite. Napišite jednadžbu kemijske reakcije disocijacije glikolne kiseline u vodi.
- b) Vodena otopina glikolne kiseline koncentracije $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ima provodnost $273 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$. Pri toj temperaturi molarne provodnost pri beskonačnom razrjeđenju H^+ iona i aniona glikolne kiseline iznose $350 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ i $41 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Izračunajte stupanj disocijacije glikolne kiseline pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

(Rješenje: $\alpha = 0,58$)

- c) Izračunajte koncentracijsku konstantu ravnoteže disocijacije glikolne kiseline u vodi pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i tlaku 1 bar.

(Rješenje: $K_a = 9,7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)

Z2.8. U konduktometrijskoj ćeliji napunjenoj vodenom otopinom kalijeva klorida koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ izmjeren je otpor od $24,36 \text{ } \Omega$. U istoj konduktometrijskoj ćeliji napunjenoj vodenom otopinom octene kiseline koncentracije 10 mmol dm^{-3} pri istoj temperaturi izmjeren je otpor od $1982 \text{ } \Omega$, a otpor destilirane vode pomoću koje su pripravljene otopine iznosio je $21 \text{ k}\Omega$.

- a) Napišite jednadžbu kemijske reakcije disocijacije octene kiseline u vodi pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) Poznato je da pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ molarna provodnost otopine KCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ iznosi $128,8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Odredite molarnu provodnost vodene otopine octene kiseline zadane koncentracije uz korekciju provodnosti za otapalo.

(Rješenje: $\Lambda = 14,34 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)

- c) Molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju H^+ iona iznosi $349,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, a acetatnog aniona $40,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Izračunajte stupanj disocijacije octene kiseline pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

(Rješenje: $\alpha = 0,0367$)

d) Izračunajte koncentracijsku konstantu disocijacije octene kiseline u vodi pri 25 °C.

(Rješenje: $K_a = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

Z2.9. Konduktometrijskim mjerenjima se mogu odrediti standardne konstante otapanja u vodi slabo topljivih soli poput magnezijeva fluorida.

a) Napišite jednadžbu kemijske reakcije otapanja magnezijeva fluorida u vodi pri 25 °C i tlaku od 1 bar. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

b) Pri 25 °C i beskonačnom razrjeđenju molarna provodnost F^- iona iznosi $54,4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, a prijenosni broj F^- iona iznosi 0,51. Kolika je vrijednost molarne provodnosti otopine magnezijeva fluorida pri tim uvjetima?

(Rješenje: $\Lambda_0 = 213,3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)

c) Konduktometrom je izmjerena električna provodnost zasićene otopine magnezijeva fluorida i ultračiste vode. Za razliku od provodnosti vode od $2,6 \mu\text{S cm}^{-1}$, otopina je očekivano imala veću provodnost od $50,4 \mu\text{S cm}^{-1}$. Izračunajte topljivost (u mol dm^{-3}) čistog magnezijeva fluorida u vodi pri 25 °C i tlaku od 1 bar. Pretpostavite idealno ponašanje iona u otopini.

(Rješenje: $s = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)

d) Izračunajte standardnu konstantu otapanja magnezijeva fluorida u vodi pri 25 °C i tlaku od 1 bar uz pretpostavku idealnog ponašanja iona u otopini.

(Rješenje: $K^\ominus = 5,18 \times 10^{-11}$)

Z2.10. Deionizirana voda (često zvana i ultračista voda) proizvodi se iz destilirane vode primjenom ionskih izmjenjivača.

a) Napišite jednadžbu kemijske reakcije autoprotolize vode. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

b) Otpor konduktometrijske ćelije ($K_{\text{cell}} = 20,63 \text{ m}^{-1}$) uronjene u svježe pripravljenu deioniziranu vodu pri 25 °C iznosi $3,75 \text{ M}\Omega$. Odredite standardnu konstantu autoprotolize vode pri 25 °C uz pretpostavku idealnog ponašanja iona, ako molarna provodnost H^+ i OH^- iona pri beskonačnom razrjeđenju iznosi $349,8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ i $198,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

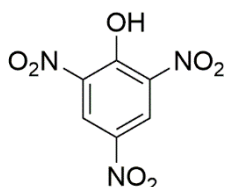
(Rješenje: $K^\ominus = 1 \times 10^{-14}$)

c) Izračunajte pH svježe pripravljene deionizirane vode pri 25 °C uz pretpostavku idealnog ponašanja iona.

(Rješenje: pH = 7,0)

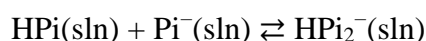
- d) Kako objašnjavate činjenicu da se provodnost svježe pripravljene deionizirane vode povećava, a pH smanjuje stajanjem vode u kontaktu sa zrakom.

Z2.11. Pikrinska kiselina, čija je kemijska struktura prikazana na slici 2.3., je organski spoj slabo topljiv u vodi, no dobro topljiv u acetonitrilu.



Slika 2.3. Kemijska struktura pikrinske kiseline.

U acetonitrilnim otopinama koje sadrže pikrinsku kiselinu (HPi) i pikratni anion (Pi^-) dolazi do njihove homokonjugacije. Taj proces može se prikazati jednadžbom



Električna provodnost acetonitrilne otopine u kojoj je koncentracija pikrinske kiseline $0,968 \text{ mol dm}^{-3}$, a tetraetilamonijeva pikrata (TEAPi) $3,37 \text{ mmol dm}^{-3}$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi $5,02 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i navedenim koncentracijama molarne provodnosti TEA^+ , Pi^- i HPi_2^- iona iznose redom 85, 77 i $57 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

- a) Izračunajte ravnotežnu koncentraciju pikrinske kiseline, pikratnih aniona i homokonjugata HPi_2^- u navedenoj otopini. Disocijacija pikrinske kiseline u acetonitrilu može se zanemariti, a TEAPi u potpunosti disocira u acetonitrilu.

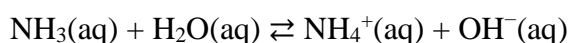
(Rješenje: $[\text{HPi}] = 0,966 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Pi}^-] = 1,17 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $[\text{HPi}_2^-] = 2,20 \text{ mmol dm}^{-3}$)

- b) Izračunajte koncentracijsku konstantu ravnoteže homokonjugacije pikrinske kiseline i pikratnog aniona u acetonitrilu pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

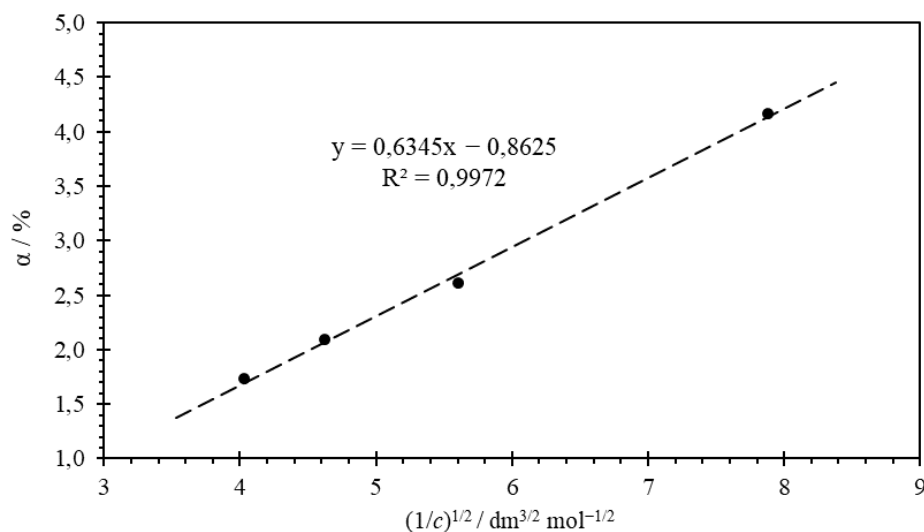
(Rješenje: $K_c = 1,94 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

- c) Hoće li se električna provodnost otopine pikrinske kiseline i tetraetilamonijeva pikrata u acetonitrilu povećati, smanjiti ili će ostati ista ako se poveća koncentracija pikrinske kiseline u otopini? Objasnite odgovor.

Z2.12. Amonijak je bezbojan plin oštrog mirisa koji reagira s vodom pri čemu nastaje lužina



Stupanj hidrolize, tj. ionizacije amonijaka ovisi o ukupnoj koncentraciji amonijaka otopljenog u vodi (slika 2.4.).



Slika 2.4. Konduktometrijski određena ovisnost stupnja ionizacije amonijaka o recipročnoj vrijednosti korijena njegove ukupne koncentracije pri 20 °C.

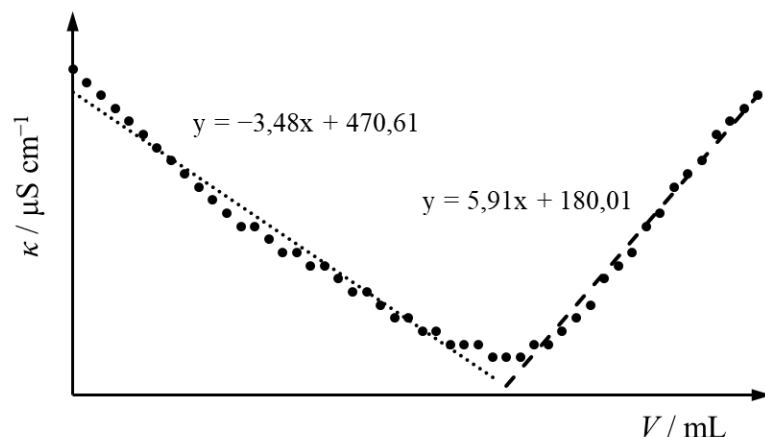
a) Na temelju eksperimentalno određene jednadžbe pravca sa slike 2.4. izračunajte koncentracijsku konstantu ravnoteže za hidrolizu amonijaka pri 20 °C.

(Rješenje: $K_b = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

b) Povećane koncentracije amonijaka u pitkoj vodi mogu biti opasne za ljudsko zdravlje. Ako je razlika u električnoj provodnosti pitke vode onečišćene s amonijakom i vode bez kontaminacije $220 \mu\text{S cm}^{-1}$, izračunajte kolika je koncentracija amonijaka otopljenog u tom uzorku vode. Molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju NH_4^+ iona iznosi $73,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, a hidroksidnog aniona $198,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

(Rješenje: $c = 0,0170 \text{ mol dm}^{-3}$)

Z2.13. Sulfatni anion je od velikog značaja za okoliš jer je treća najzastupljenija ionska vrsta u morskoj vodi. Jedan od načina kako se može odrediti koncentracija sulfata u uzorku morske vode je konduktometrijskom titracijom. Ova metoda se temelji na mjerenju električne provodnosti otopine uzorka tijekom titracije. Na slici 2.5. prikazan je rezultat konduktometrijske titracije 100,0 mL vodene otopine kalijeva sulfata nepoznate koncentracije s vodenom otopinom barijeva klorida koncentracije $0,013 \text{ mol dm}^{-3}$.



Slika 2.5. Konduktometrijska titracija vodene otopine kalijeva sulfata ($V = 100 \text{ mL}$) s vodenom otopinom barijeva klorida ($c = 0,013 \text{ mol dm}^{-3}$) pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Napišite jednadžbu kemijske reakcije koja se događa tijekom titracije otopine kalijeva sulfata s otopinom barijeva klorida pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- Objasnite zašto se električna provodnost otopine kalijeva sulfata na početku titracije smanjuje, a zatim se povećava. Molarne provodnosti K^+ , SO_4^{2-} , Ba^{2+} i Cl^- iona pri beskonačnom razrjeđenju i $25 \text{ }^\circ\text{C}$ iznose $73,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $160,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $127,2 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ i $73,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.
- Na temelju jednadžbi pravaca prikazanih na slici 2.5. izračunajte volumen dodane otopine barijeva klorida u točki ekvivalencije.
(Rješenje: $V_e = 30,95 \text{ mL}$)
- Iz volumena ekvivalencije izračunajte koncentraciju sulfata u uzorku na početku titracije.
(Rješenje: $c = 0,0040 \text{ mol dm}^{-3}$)
- Izračunajte vrijednost električne provodnosti otopine uzorka pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ u točki ekvivalencije.
(Rješenje: $\kappa = 903,3 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$)

Z2.14. Barijev sulfat je slabo topljiva sol u vodi koja se koristi u rendgenologiji kao kontrastno sredstvo prilikom snimanja probavnog sustava rendgenskim zrakama.

- Napišite jednadžbu kemijske reakcije otapanja barijeva sulfata u vodi. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

- b) Standardna konstanta ravnoteže otapanja barijeva sulfata u vodi pri 25 °C iznosi $9,2 \times 10^{-11}$. Izračunajte topljivost barijeva sulfata (u mjernoj jedinici mol dm⁻³) u čistoj vodi pri 25 °C i tlaku od 1 bar. Pretpostavite idealno ponašanje iona u otopini.
(Rješenje: $s = 9,6 \times 10^{-6}$ mol dm⁻³)
- c) Primijenite Debye-Hückelov granični zakon i izračunajte topljivost barijeva sulfata (u mjernoj jedinici mol dm⁻³) u vodenoj otopini kalijeva klorida koncentracije 0,05 mol dm⁻³ pri 25 °C i tlaku od 1 bar.
(Rješenje: $s = 2,7 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³)
- d) Kako objašnjavate činjenicu da je topljivost barijeva sulfata veća u otopini kalijeva klorida u odnosu na čistu vodu.

Z2.15. Koncentracijska konstanta ravnoteže disocijacije octene kiseline ovisi o temperaturi i tlaku, ali i o ionskoj jakosti otopine.

- a) Napišite jednadžbu kemijske reakcije disocijacije octene kiseline u vodi. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) Izračunajte ionsku jakost vodene otopine koja sadrži veliki suvišak litijeva klorida koncentracije 0,1 mol dm⁻³ s obzirom na octenu kiselinu čija koncentracija iznosi 1×10^{-4} mol dm⁻³.
(Rješenje: $I_c = 0,1$ mol dm⁻³)
- c) Ako standardna konstanta ravnoteže disocijacije octene kiseline u vodi pri 25 °C iznosi $1,753 \times 10^{-5}$ izračunajte koncentracijsku konstantu ravnoteže disocijacije octene kiseline u vodenoj otopini litijeva klorida koncentracije 0,1 mol dm⁻³ pri 25 °C. U računu koristite Debye-Hückelov zakon za određivanje prosječnih koeficijenta aktiviteta.
(Rješenje: $K_c = 3,08 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³)

2.2. Elektrolika

Z2.16. Aluminij se industrijski proizvodi elektrolizom taline aluminijeva oksida u Hall-Héroutovoj ćeliji. Tijekom Hall-Héroutova procesa na katodi se izdvaja rastaljeni aluminij, a na grafitnoj anodi se razvija ugljikov(IV) oksid.

- a) Napišite polureakcije na katodi i anodi te ukupnu redoks reakciju Hall-Héroutova procesa. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

- b) Kolika se masa aluminija proizvede u jednoj Hall–Héroultovoj ćeliji tijekom jednog dana (24 h), ako se elektroliza odvija pri stalnoj jakosti struje od 50 kA uz iskorištenje struje od 82 %?

(Rješenje: $\Delta m = 330 \text{ kg}$)

- c) Predložite način kojim bi tvornica mogla povećati dnevnu proizvodnju aluminija u Hall–Héroultovoj ćeliji.

- d) Tijekom Hall–Héroultova procesa grafitna anoda se troši i u okoliš se oslobađa ekološki neprihvatljiv CO_2 . Koliki volumen CO_2 proizvede tvornica aluminija tijekom jednog dana (24 h) pri atmosferskom tlaku od 101 325 Pa i 25 °C, ako se elektroliza odvija pri stalno jakosti struje od 100 kA uz iskorištenje struje od 91 %?

(Rješenje: $\Delta V = 498 \text{ m}^3$)

Z2.17. Posrebrivanjem je moguće vratiti stari sjaj raznim srebrnim predmetima. Spoje li se srebrena naušnica na (–) pol i pločica srebra na (+) pol baterije napona 1,5 V i unutrašnjeg otpora 0,11 Ω izoliranim žicama i urone li se u 0,01 mol dm^{-3} vodenu otopinu AgNO_3 doći će do elektrolize.

- a) Napišite polureakcije koje se odvijaju na naušnici i pločici srebra pri 25 °C i tlaku 1 atm. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

- b) Koliko je minuta potrebno provoditi spomenutu elektrolizu pri 25 °C i tlaku 1 atm da bi se na naušnici oblika kugle i volumena 5,1 cm^3 napravio novi sloj srebra debljine 1,2 mm, ako je gustoća srebra pri 25 °C 10,49 g cm^{-3} . Zanemarite otpor žice, naušnice i pločice srebra u računu.

(Rješenje: $t = 22 \text{ min}$)

- c) Predložite način kojim bi se promatrani proces posrebrivanja naušnice mogao napraviti u kraćem vremenu.

Z2.18. Jedan od čestih načina zaštite od korozije je presvlačenje površine metala s tankim slojem reaktivnijeg metala. Razmotrite tvornički proces kod kojeg se željezne cilindrične šipke polumjera 17 mm i dužine 2,6 dm žele zaštititi od korozije tako da se na njih elektrodeponira 300 μm debeli sloj nikla. Za te svrhe koristi se katoda od željezne šipke, platinska anoda te elektrokemijska ćelija ispunjena otopinom niklova sulfata heptahidrata koja je priređena otapanjem 4,2 kg soli u 6,8 L vode.

- a) Napišite polureakcije koje se događaju na katodi i anodi te ukupnu redoks reakciju opisanog elektroliznog procesa koji se odvija pri 25 °C i 1 atm. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) Ukoliko se elektroliza odvija pri stalnoj jakosti struje od 2,1 kA uz iskorištenje struje od 88 %, koliko je minuta potrebno provoditi spomenutu elektrolizu pri 25 °C i tlaku 1 atm da bi se jedna šipka zaštitila niklom? Gustoća nikla je 8,9 g cm⁻³ pri 25 °C.
(Rješenje: $t = 141$ s)
- c) Koliko željeznih šipki se maksimalno može presvući niklom, a da se ne nadopuni ili zamijeni otopina niklova sulfata heptahidrata u elektrokemijskoj ćeliji?
(Rješenje: $N = 11$)

Z2.19. Sastavljen je galvanski članak tako da je negativna elektroda od željeza postavljena u čašu sa 100 mL pH-neutralne otopine željezova(II) sulfata, a pozitivna elektroda od platine čija je površina obložena manganovim(IV) oksidom postavljena je u čašu sa 100 mL otopine manganova(II) sulfata i sumporne kiseline. Polučlanci su povezani solnim mostom.

- a) Nacrtajte, tj. skicirajte galvanski članak i kemijskim formulama označite elektrode i otopine. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) Shematski prikažite navedeni galvanski članak i naznačite agregacijska stanja tvari.
- c) Napišite polureakcije koje se odvijaju na pozitivnoj i negativnoj elektrodi te ukupnu reakciju koja se događa u promatranom galvanskom članku. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- d) Nakon što je pri 25 °C u 100 mL otopine željezova(II) sulfata dodano još 10 mL otopine željezova(II) sulfata koncentracije 0,10 mol dm⁻³ elektromotivnost promatranog galvanskog članka smanjila se za 10,5 mV. Odredite koncentraciju otopine željezova(II) sulfata prije dodatka, ako pretpostavite da su sve čvrste tvari koje sudjeluju u reakciji čiste i da se ioni u otopinama ponašaju idealno.
(Rješenje: $c = 6,71$ mmol dm⁻³)

Z2.20. Kadmijeva baterija sastavljena je na sljedeći način: jedan polučlanak sastoji se od kadmijeve žice uronjene u otopinu kadmijeva(II) nitrata molalnosti 0,01 mol kg⁻¹, dok se drugi polučlanak sastoji od srebrne žice uronjene u otopinu srebrova nitrata molalnosti 0,05 mol kg⁻¹. Polučlanci su povezani solnim mostom.

- a) Shematski prikažite navedeni članak s odgovarajućim agregacijskim stanjima tvari.
- b) Napišite polureakcije koje se odvijaju na pozitivnoj i negativnoj elektrodi te ukupnu reakciju koja se događa u kadmijevoj bateriji. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- c) Izračunajte napon kadmijeve baterije pri 25 °C i tlaku od 1 bar kada njome teče zanemarivo mala struja. Standardni elektrodni potencijal redukcije Cd²⁺ iona iznosi –0,402 V, a redukcije Ag⁺ iona 0,799 V pri 25 °C i 1 bar. Koristite Debye-Hückelov zakon za određivanje prosječnih koeficijenta aktiviteta.

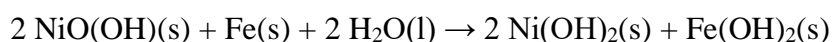
(Rješenje: $E = 1,18 \text{ V}$)

Z2.21. John Frederic Daniell je 1836. godine u svojoj publikaciji opisao galvanski članak sačinjen od cinkovog štapića uronjenog u 0,05 mol dm⁻³ otopinu cinkova sulfata i bakrovog štapića uronjenog u 0,5 mol dm⁻³ otopinu bakrova sulfata. Daniell je ove polučlanke povezoao poroznom keramičkom membranom.

- a) Shematski prikažite navedeni galvanski članak s odgovarajućim agregacijskim stanjima tvari.
- b) Napišite polureakcije koje se odvijaju na pozitivnoj i negativnoj elektrodi te ukupnu reakciju koja se događa u Daniellovom članku. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- c) Izračunajte elektromotivnost Daniellovog članka pri 25 °C i tlaku od 1 bar. Standardni elektrodni potencijal redukcije Zn²⁺ iona iznosi –0,762 V, a redukcije Cu²⁺ iona 0,337 V pri 25 °C. Koristite Debye-Hückelov zakon za određivanje prosječnih koeficijenta aktiviteta.

(Rješenje: $E = 1,11 \text{ V}$)

Z2.22. Nikal-željezo baterija je punjiva baterija s pozitivnom elektrodom od niklova(III) oksihidrata i negativnom elektrodom od željeza koje se nalaze u kontaktu s vodenom otopinom kalijevoog hidroksida. Tijekom pražnjenja ove baterije odvija se reakcija



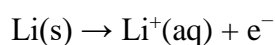
kojom se na pozitivnoj elektrodi deponira niklov(II) hidroksid, a na negativnoj elektrodi željezov(II) hidroksid.

- a) Napišite reakciju oksidacije i redukcije koja se događa u nikal-željezo bateriji tijekom njezinog pražnjenja. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

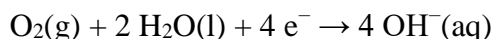
- b) Odredite množinski udio kalijevog hidroksida u nikal-željezo bateriji nakon što se uspostavi kemijska ravnoteža pri 25 °C. Pri 25 °C standardni redukcijski potencijal niklova(III) oksihidrata iznosi 0,49 V, a standardni redukcijski potencijal željezovog(II) hidroksida -0,88 V. Pretpostavite da su sve čvrste tvari koje sudjeluju u reakciji čiste.

(Rješenje: $x \approx 1$)

Z2.23. Litijeve baterije imaju brojne prednosti nad drugim baterijama pa se sve češće koriste (npr. kod električnih automobila). Litij-zrak baterija je punjiva baterija kod koje se tijekom pražnjenja negativna elektroda od čistog litija oksidira do litijevih iona



dok se na grafitnoj pozitivnoj elektrodi reducira kisik iz zraka



Kod ove baterije obje elektrode nalaze se u 1 mL vodene otopine litijeve lužine pri čemu je anoda obložena separatorom (propusnim za ione, ali ne i za molekule vode) kako ne bi došlo do reakcije između litija i vode.

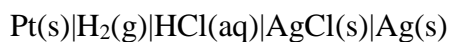
- a) Na temelju navedenih polureakcija napišite ukupnu reakciju koja se zbiva u litij-zrak bateriji tijekom njezinog pražnjenja. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) Stajanjem litij-zrak baterije dolazi do njezinog samopražnjenja. Izračunajte koliko se smanjila masa čvrstog litija, ako se samopražnjenjem pri 25 °C i konstantom tlaku kisika elektromotivnost litij-zrak baterije smanjila s početnih 3,49 V na 3,46 V. Prije samopražnjenja koncentracija litijeve lužine iznosila je 1,5 mol dm⁻³. Pretpostavite idealno ponašanje iona u otopini te pretpostavite da je množinski udio vode konstantan i jednak 1.

(Rješenje: $m = 8,3$ mg)

- c) Ako se litij-zrak baterija puni 28 minuta na punjaču jakosti struje 0,2 A uz iskorištenje od 96,0 %, kolika je debljina novog sloja litija koji se deponira na elektrodi od litija kvadratnog oblika i površine izložene otopini 1,96 cm²? Gustoća litija pri 25 °C je 0,534 g cm⁻³. Pretpostavite da je deponirani sloj litija homogen i uniformne debljine.

(Rješenje: $h = 221,7$ μm)

Z2.24. Harnedov članak



može poslužiti za određivanje pH otopina.

a) Napišite polureakcije koje se odvijaju na pozitivnoj i negativnoj elektrodi te ukupnu reakciju koja se događa u Harnedovom članku. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

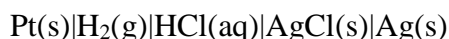
b) Izračunajte standardni potencijal Harnedovog članka pri 25 °C i 1 bar. Pri tim uvjetima standardni potencijal srebrene elektrode iznosi 0,799 V, a standardna konstanta otapanja srebrova klorida iznosi $1,78 \times 10^{-10}$.

(Rješenje: $E^\ominus = 0,222$ V)

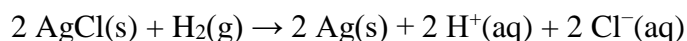
c) Koliki je pH otopine klorovodične kiseline pri 25 °C i 1 bar, ako elektromotivnost Harnedovog članka pri tim uvjetima iznosi 0,636 V. Pretpostavite idealno ponašanje vodika propuhivanog pod tlakom 1 bar.

(Rješenje: pH = 3,5)

Z2.25. U Harnedovom članku



odvija se sljedeća elektrokemijska reakcija



Standardnu elektromotivnost ovog članka (E^\ominus) moguće je odrediti mjerenjem elektromotivnosti tog članka za otopine klorovodične kiseline različitih molalnosti.

a) Koristeći Debye-Hückelov granični zakon izvedite jednadžbu

$$E + \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{b}{b^\ominus} \right) = E^\ominus + \frac{2RTA_b |z(\text{H}^+)z(\text{Cl}^-)| \ln 10}{F} \sqrt{\frac{b}{b^\ominus}}$$

koja povezuje elektromotivnost Harnedovog članka (E) s molalnošću otopina klorovodične kiseline (b). U tom izrazu T je termodinamička temperatura, R je opća plinska konstanta, F je Faradayeva konstanta, b^\ominus je standardna molalnost, A_b je konstanta iz Debye-Hückelove jednadžbe, a $z(\text{H}^+)$ i $z(\text{Cl}^-)$ su nabojni brojevi H^+ i Cl^- iona. Pretpostavite idealno ponašanje vodika propuhivanog pod 1 bar.

b) U tablici 2.5. prikazane su vrijednosti elektromotivnosti Harnedovog članka za otopine klorovodične kiseline različitih molalnosti.

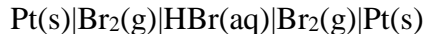
Tablica 2.5. Izmjerene elektromotivnosti Harnedovog članka pri 25 °C za otopine klorovodične kiseline različitih molalnosti i izračunate vrijednosti za obradu podataka.

$b / \text{mmol kg}^{-1}$	E / mV	$(b / \text{mmol kg}^{-1})^{1/2}$	$E + \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{b}{b^\ominus} \right) / \text{mV}$
3,215	520,5	1,793	225,6
5,619	492,6	2,370	226,3
9,138	468,6	3,023	227,3
25,63	418,2	5,063	229,9

Prema podacima iz tablice 2.5. nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $E + \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{b}{b^\ominus} \right)$ o $(b / \text{mmol kg}^{-1})^{1/2}$.

- c) Odredite standardnu elektromotivnost Harnedovog članka pri 25 °C.
(Rješenje: $E^\ominus = 223,2 \text{ mV}$)

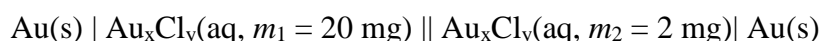
Z2.26. U koncentracijskom članku



nalazi se vodena otopina bromovodične kiseline koncentracije $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Pozitivna elektroda članka propuhuje se bromom parcijalnog tlaka 1,0 bar, a negativna elektroda bromom parcijalnog tlaka 0,1 bar.

- a) Napišite polureakcije koje se odvijaju na elektrodama te ukupnu reakciju koja se događa u koncentracijskom članku. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) Izračunajte elektromotivnost navedenog koncentracijskog članka pri 25 °C uz pretpostavku idealnog ponašanja plinova.
(Rješenje: $E = 29,5 \text{ mV}$)
- c) Ovisi li elektromotivnost promatranog koncentracijskog članka o pH otopine HBr?
- d) Izračunajte pH vodene otopine HBr ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) pri 25 °C, ako je koncentracijskim člankom izmjerena elektromotivnost od 29,5 mV. U računu koristite Debye-Hückelov zakon za određivanje koeficijenta aktiviteta.
(Rješenje: $\text{pH} = 0,51$)

Z2.27. Direktnim kloriranjem praškastog uzorka zlata pri 180 °C pripremljen je dimer klorida zlata nepoznate kemijske formule (Au_xCl_y). Da bi se odredila valencija metala u nastalom kloridu načinjen je koncentracijski članak uranjanjem elektroda od čistoga zlata u otopine soli Au_xCl_y različitih koncentracija koje su povezane solnim mostom. Otopina spomenute soli u koju je postavljena negativna elektroda pripravljena je otapanjem 20 mg soli u 100 mL vode, dok je otopina u koju je postavljena pozitivna elektroda pripravljena otapanjem 2 mg soli u 100 mL vode. Elektromotivnost opisanog članka



pri 25 °C i 10^5 Pa iznosi $-19,3$ mV.

- Uz pretpostavku da je navedena sol Au_xCl_y jaki elektrolit koji ne hidrolizira napišite polureakcije koje se odvijaju na elektrodama i ukupnu reakciju koja se događa u koncentracijskom članku. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari, a kation zlata označite s Au^{z+} .
- Odredite valenciju zlata u spoju Au_xCl_y uz pretpostavku da se ioni u otopinama nastalim otapanjem navedene soli ponašaju idealno.
(Rješenje: $z = 3$)
- Napišite kemijsku formulu sintetiziranog dimera zlatovog klorida.

Z2.28. Staklena elektroda je ionski selektivna elektroda čiji elektrodni potencijal u određenim eksperimentalnim uvjetima ovisi samo o aktivitetu H^+ iona u otopini. Izmjerene su elektromotivnosti članka sastavljenog od staklene i kalomelove elektrode za nekoliko standardnih pufera (tablica 2.6.).

Tablica 2.6. Elektromotivnosti članka staklena elektroda-kalomelova elektroda u ovisnosti o pH pufera pri 24,1 °C.

pH	E / mV
4,01	150
6,00	40
6,95	-15
8,00	-75

- Prema podacima iz tablice 2.6. nacrtajte baždarni dijagram staklene elektrode.
- Odredite jednadžbu baždarnog pravca prema podacima iz tablice 2.6.

(Rješenje: $E = -56,39 \text{ mV} \times \text{pH} + 376,86 \text{ mV}$)

- c) Fosfatni pufer se često koristi u biokemiji, jer vrlo dobro simulira biološki pH. Pripravljen je fosfatni pufer i izmjerena je elektromotivnost otopine pufera izbaždarenom staklenom i kalomelovom elektrodom pri 24,1 °C i ona iznosi -40 mV. Odredite pH otopine pufera.

(Rješenje: $\text{pH} = 7,40$)

- d) Ako ukupna koncentracija fosfata u puferu, u obliku H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} iona, čiji je $\text{pH} = 7,40$ iznosi 1 mmol dm^{-3} kolike su ravnotežne koncentracije pojedinih fosfatnih oblika u otopini? Koncentracijska konstanta ravnoteže disocijacije H_2PO_4^- u vodi pri 24,1 °C iznosi $6,15 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$. Pretpostavite idealno ponašanje iona u otopini.

(Rješenje: $[\text{HPO}_4^{2-}] = 6,08 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ i $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 3,92 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)

Z2.29. Kišnica, kao što joj samo ime kaže, je meka voda dobivena sakupljanjem kiše. Meka voda u ovom kontekstu znači da sadrži manje iona od ostalih vrsta voda. Detaljan ionski sastav kišnice s riječkog područja prikazan je u tablici 2.7.

Tablica 2.7. Prosječni ionski sastav uzoraka kišnice sakupljenih u centru grada Rijeke u periodu od ožujka 1990. do svibnja 1991. godine.

ION	$c / \mu\text{mol dm}^{-3}$
Na^+	67,5
Ca^{2+}	26,7
NH_4^+	79,7
SO_4^{2-}	54,6
NO_3^-	49,4
Cl^-	61,3

- a) Kako bi se odredio pH jednog od uzoraka kišnice izbaždaren je članak staklena elektroda/kalomelova elektroda pri 25 °C i dobivena je sljedeća jednadžba baždarnog pravca

$$E / \text{mV} = -56,635 \times \text{pH} + 386,885$$

Koliki je pH uzorka kišnice, ako je za taj uzorak izmjerena elektromotivnost navedenog članka u iznosu od 109,4 mV?

(Rješenje: $\text{pH} = 4,90$)

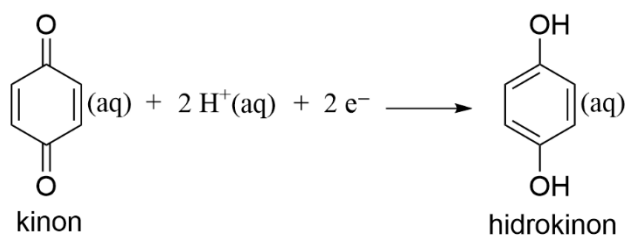
- b) Prema podacima iz tablice 2.7. izračunajte prosječnu ionsku jakost uzorka kišnice uz pretpostavku da je koncentracija ostalih iona zanemarivo mala.

(Rješenje: $I_c = 291,6 \mu\text{mol dm}^{-3}$)

- c) Naravno, osim iona navedenih u tablici 2.7., kišnica sadrži H^+ i OH^- ione. Izračunajte koncentraciju H^+ iona u uzorku kišnice iz a) podzadatka. Pri izračunu pH koristite Debye-Hückelov granični zakon za računanje koeficijenta aktiviteta H^+ iona.

(Rješenje: $c(\text{H}^+) = 1,29 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

Z2.30. Osim staklene elektrode za mjerenje pH otopina upotrebljava se i kinhidronova elektroda. Ova elektroda sastoji se od plemenitog metala uronjenog u zasićenu otopinu kinhidrona. Kinhidron je ekvimolarna smjesa kinona ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) i njegova reduciranog oblika hidrokinona ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$). Reakcija redukcije kod takve elektrode može se prikazati jednadžbom



- a) Napišite reakciju oksidacije i ukupnu reakciju koja se događa u članku sačinjenom od kinhidronove katode i zasićene kalomelove anode. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) Zašto je kinhidronova elektroda pogodna za mjerenje pH samo u kiselom i neutralnom području?
- c) Ako elektromotivnost članka sastavljenog od kinhidronove i zasićene kalomelove elektrode za uzorak klorovodične kiseline pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi 313 mV , izračunajte koliki je pH te otopine uz pretpostavku da su relativni aktiviteti kinona i hidrokinona jednaki. Pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ standardni redukcijski potencijal kinhidronove elektrode iznosi 699 mV , a elektrodni potencijal kalomelove elektrode 244 mV .

(Rješenje: $\text{pH} = 2,4$)

Z2.31. Današnje paste za zube sadrže fluoride poput natrijeva fluorida čime se sprječava nastanak karijesa. Sadržaj fluorida u pasti za zube može se odrediti fluoridnom ionski selektivnom elektrodom (F-ISE). Pri određenim eksperimentalnim uvjetima elektrodni

potencijal fluoridne ionski selektivne elektrode ovisi samo o aktivitetu F^- iona u otopini. Stoga će izraz za elektromotivnost članka između te elektrode i referentne elektrode (E) biti sličan kao i za staklenu elektrodu

$$E = E^\ominus - E_{\text{ref}} + \frac{RT \ln 10}{F} \text{pF}$$

pri čemu je E^\ominus standardni elektrodni potencijal F-ISE, E_{ref} je potencijal referentne elektrode, T je termodinamička temperatura, R je opća plinska konstanta, F je Faradayeva konstanta, a pF je negativni logaritam relativnog aktiviteta F^- iona. Prije određivanja sadržaja fluorida u zubnoj pasti F-ISE je izbaždarena tako da su izmjerene elektromotivnosti članka sačinjenog od F-ISE i referentne elektrode za nekoliko standardnih otopina NaF (tablica 2.8.).

Tablica 2.8. Elektromotivnost članka fluoridna ionski selektivna elektroda-Ag|AgCl|3 mol dm⁻³ KCl elektroda u ovisnosti o koncentraciji standardnih otopina NaF pri 25 °C, ionskoj jakosti 1 mmol dm⁻³ i pH = 5,0.

$c(\text{NaF}) / \mu\text{mol dm}^{-3}$	E / mV
0,1	354,6
0,5	317,6
1,0	300,5
5,0	262,5

- Upotpunite tablicu 2.8. s vrijednostima dekadskog logaritma koncentracija otopina NaF.
- Prema podacima iz tablice 2.8. nacrtajte ovisnost elektromotivnosti članka F-ISE/referentna elektroda o logaritmu koncentracije NaF.
- Otopljeno je 5 mg zubne paste u 100 mL vodene otopine KCl koncentracije 1 mmol dm⁻³ i pH = 5,0. U pripremljenoj otopini izmjerena je elektromotivnost između F-ISE i Ag|AgCl|3 mol dm⁻³ KCl elektrode pri 25 °C u iznosu 288,6 mV. Odredite maseni udio natrijeva fluorida u zubnoj pasti i iskažite ga u postocima.
(Rješenje: $w(\text{NaF}) = 0,1377 \%$)

Z2.32. Ukupna koncentracija kalcija u krvnom serumu može se odrediti kalcijevom ionski selektivnom elektrodom (Ca-ISE), jer pri određenim eksperimentalnim uvjetima elektrodni potencijal te elektrode ovisi samo o aktivitetu Ca^{2+} iona. Stoga će elektromotivnost između Ca-ISE i referentne elektrode (E) biti

$$E = E^\ominus - E_{\text{ref}} - \frac{RT \ln 10}{2F} \text{pCa}$$

pri čemu je E^\ominus standardni elektrodni potencijal Ca-ISE, E_{ref} je elektrodni potencijal referentne elektrode, T je termodinamička temperatura, R je opća plinska konstanta, F je Faradayeva konstanta, a pCa je negativni dekadski logaritam relativnog aktiviteta Ca^{2+} iona. Prije određivanja koncentracije Ca^{2+} iona u krvnom serumu Ca-ISE je izbaždarena tako da su izmjerene elektromotivnosti članka sačinjenog od Ca-ISE i referentne elektrode za nekoliko standardnih otopina CaCl_2 (tablica 2.9.).

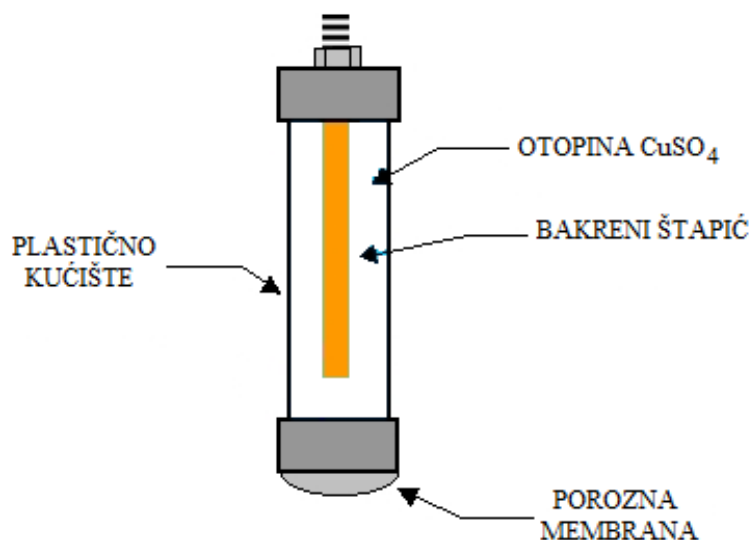
Tablica 2.9. Elektromotivnost članka kalcijeva ionski selektivna elektroda-Ag|AgCl|3 mol dm^{-3} KCl elektroda u ovisnosti o koncentraciji otopina CaCl_2 uz pozadinski elektrolit KCl ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) pri 25 °C i pH = 3,5.

$10^4 c(\text{CaCl}_2) / \text{mmol dm}^{-3}$	E / mV
0,1	96,0
0,5	113,7
1,0	121,2
5,0	140,5

- Upotpunite tablicu 2.9. s vrijednostima logaritma koncentracija Ca^{2+} iona u otopinama standarda.
- Prema podacima iz tablice 2.9. nacrtajte baždarni dijagram – grafički prikaz ovisnosti elektromotivnosti Ca-ISE/referentna elektroda o dekadskom logaritmu koncentracije Ca^{2+} iona.
- Razrjeđivanjem 500 μL ljudskog krvnog seruma u odmjernoj tikvici od 25 mL s acetatnim puferom (pH = 3,5) u otopini KCl ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) pripremljen je uzorak u kojem je izmjerena elektromotivnost između Ca-ISE i Ag|AgCl|3 mol dm^{-3} KCl elektrode pri 25 °C u iznosu 113,0 mV. Odredite koncentraciju Ca^{2+} iona u krvnom serumu.

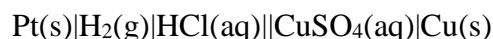
(Rješenje: $c = 2,05 \text{ mmol dm}^{-3}$)

Z2.33. Bakar-bakrov(II) sulfat je referentna elektroda prve vrste koja se sastoji od bakrenog štapića uronjenog u otopinu bakrova(II) sulfata (slika 2.6.). Zbog svoje praktične izvedbe ova referentna elektroda često se koristi u terenskim mjerenjima.



Slika 2.6. Izvedba bakar-bakrov(II) sulfat referentne elektrode.

- a) Napišite polureakcije koje se odvijaju na pozitivnoj i negativnoj elektrodi te ukupnu reakciju koja se događa u članku sačinjenom od standardne vodikove elektrode i bakar-bakrov(II) sulfat referentne elektrode



pri 25 °C i 10⁵ Pa. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

- b) O čemu ovisi elektrodni potencijal bakar-bakrov(II) sulfat referentne elektrode?
- c) Izračunajte elektromotivnost članka sačinjenog od standardne vodikove elektrode i Cu-CuSO₄ referentne elektrode pri 25 °C i 10⁵ Pa, ako se u referentnoj elektrodi nalazi zasićena otopina CuSO₄. Pri 25 °C standardni redukcijski potencijal Cu²⁺ iona iznosi 0,337 V, a standardna ravnotežna konstanta otapanja CuSO₄ iznosi 2,28×10⁻².
(Rješenje: E = 0,313 V)

Z2.34. Iz standardnih redukcijskih potencijala mogu se odrediti standardne ravnotežne konstante otapanja različitih soli.

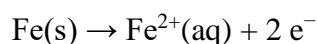
- a) Izračunajte standardne ravnotežne konstante otapanja srebrova klorida i srebrova bromida pri 25 °C i 1 bar. Pri tim uvjetima standardni redukcijski potencijal Ag/Ag⁺ elektrode iznosi 799 mV, dok standardni elektrodni potencijali srebro-srebrov klorid i srebro-srebrov bromid elektrode iznose 220 mV i 71,3 mV.
(Rješenje: K^o(AgCl)= 1,6·10⁻¹⁰ i K^o(AgBr)= 5,0·10⁻¹³)

- b) Da li je u čistoj vodi pri 25 °C i 1 bar topljiviji AgCl ili AgBr?

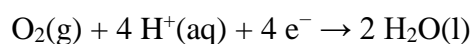
- c) Molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju Ag^+ iona iznosi $61,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, a Br^- aniona $78,1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Predvidite kolika će biti električna provodnost zasićene vodene otopine srebrova bromida pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Pretpostavite idealno ponašanje iona u otopini.

(Rješenje: $\kappa = 9,9 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$)

Z2.35. Jedan od velikih problema tehnološkog razvitka današnje civilizacije jest korozija (hrđanje) željeza. Naime, oko 20 % željeza proizvedenog u jednoj godini potroši se za zamjenu proizvoda koji su uništeni hrđom što za posljedicu ima velike financijske gubitke. Proces hrđanja počne tako da se željezo na vlažnoj površini oksidira i prijeđe u otopinu



Elektroni oslobođeni oksidacijom na metalnoj površini zatim reduciraju kisik u prisutnosti kiselog medija i nastaje voda



- a) Na temelju navedenih polureakcija napišite ukupnu reakciju koja se zbiva na početku hrđanja željeza. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) Za razliku od standardnog potencijala redukcije kisika u kiselom mediju koji iznosi $1,23 \text{ V}$, standardni redukcijski potencijal Fe^{2+} iona je negativan i iznosi $-0,44 \text{ V}$. Izračunajte standardnu reakcijsku Gibbsovu funkciju za ukupnu reakciju napisanu u a) podzadatku.

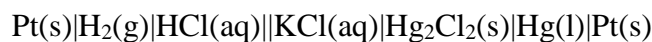
(Rješenje: $\Delta_r G^\circ = -644,5 \text{ kJ mol}^{-1}$)

- c) U kojem pH području će se pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i $101\,325 \text{ Pa}$ događati reakcija hrđanja čistog željeza iz a) podzadatka, ako je u kapljici vode koja se nalazi na površini željeza koncentracija Fe^{2+} iona 1 mmol dm^{-3} ? Množinski udio kisika u atmosferi iznosi 20,8 %. Pretpostavite idealno ponašanje Fe^{2+} iona u otopini i kisika u zraku.

(Rješenje: $\text{pH} < 29,5$)

Z2.36. Kalomelova elektroda je referentna elektroda druge vrste čiju osnovnu građu čini elementarna živa i živin(I) klorid koji se naziva kalomel.

- a) Napišite polureakcije i ukupnu reakciju koja se pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ događa u galvanskom članku sačinjenom od kalomelove i standardne vodikove elektrode



U jednadžbama obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

- b) Izmjerena je elektromotivnost galvanskog članka iz a) podzadatka pri nekoliko temperatura i rezultati su prikazani u tablici 2.10.

Tablica 2.10. Temperaturna ovisnost elektromotivnosti galvanskog članka sačinjenog od kalomelove i standardne vodikove elektrode.

T / K	E / mV
283	254,1
293	247,7
303	241,1
313	234,3

Prema podacima iz tablice 2.10. nacrtajte grafički prikaz ovisnosti elektromotivnosti galvanskog članka sačinjenog od kalomelove i standardne vodikove elektrode o temperaturi.

- c) Odredite standardni elektrodni potencijal kalomelove elektrode uz pretpostavku da on ne ovisi o temperaturi.

(Rješenje: $E^\circ = 441,1 \text{ mV}$)

Z2.37. U galvanskom članku



nalazi se vodena otopina sumporne kiseline koncentracije $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Negativna elektroda članka je živa-živin(I) sulfat elektroda, a pozitivna elektroda članka je srebro-srebrov sulfat elektroda.

- a) Napišite polureakcije koje se odvijaju na elektrodama te ukupnu reakciju koja se događa u članku pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i 1 bar. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) Izmjerena je elektromotivnost galvanskog članka iz a) podzadatka pri nekoliko temperatura. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 2.11.

Tablica 2.11. Temperaturna ovisnost elektromotivnosti galvanskog članka sačinjenog od živa-živin(I) sulfat i srebro-srebrov sulfat elektrode.

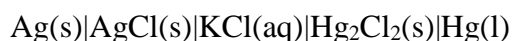
T / K	E / mV
310,9	40,1
351,3	23,9
378,0	14,2
422,7	-3,6

Prema podacima iz tablice 2.11. nacrtajte grafički prikaz ovisnosti elektromotivnosti galvanskog članka sačinjenog od živa-živin(I) sulfat i srebro-srebrov sulfat elektrode o temperaturi.

- c) Na temelju podataka iz tablice 2.11. odredite reakcijsku entropiju za reakciju koja se odvija u promatranom galvanskom članku. Pretpostavite da reakcijska entalpija i entropija ne ovise o temperaturi.

(Rješenje: $\Delta_r S = -74,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

Z2.38. U galvanskom članku



nalazi se vodena otopina kalijeve klorida koncentracije $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$. Svaki od polučlanaka ovog galvanskog članka je referentna elektroda. Negativna elektroda članka je srebro-srebrov klorid elektroda, a pozitivna elektroda članka je kalomelova elektroda. Standardni redukcijski potencijali ovih elektroda pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ iznose 222 mV za srebro-srebrov klorid elektrodu i 268 mV za kalomelovu elektrodu.

- a) Napišite polureakcije koje se odvijaju na elektrodama te ukupnu reakciju koja se događa u članku pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i 1 bar . Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) Izračunajte elektromotivnost navedenog galvanskog članka pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i tlaku od 1 bar . Pretpostavite da su srebro i živa te njihovi kloridi koji sudjeluju u elektrokemijskim reakcijama potpuno čisti.

(Rješenje: $E = 46,0 \text{ mV}$)

- c) Povećanjem temperature za $1 \text{ }^\circ\text{C}$ elektromotivnost promatranog članka se poveća za $0,334 \text{ mV}$. Izračunajte standardnu reakcijsku entalpiju, standardnu reakcijsku entropiju i standardnu reakcijsku Gibbsovu funkciju pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i 1 bar za ukupnu reakciju koja se odvija u promatranom članku. Pretpostavite da sve fizikalne veličine koje trebate izračunati ne ovise o temperaturi.

(Rješenje: $\Delta_r H^\ominus = 10,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\ominus = 64,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ i $\Delta_r G^\ominus = -8,88 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Z2.39. Vodena otopina željezova(II) klorida je nestabilna u kontaktu sa zrakom, jer se Fe^{2+} ioni oksidiraju s kisikom iz zraka.

a) Napišite reakciju redukcije, oksidacije i ukupnu redoks reakciju oksidacije Fe^{2+} iona s kisikom. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

b) Koliki udio Fe^{2+} iona će se oksidirati u otopini FeCl_2 kisikom iz zraka pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 bar i $\text{pH} = 2,0$ nakon uspostavljanja kemijske ravnoteže? Pri tim uvjetima standardni redukcijski potencijal Fe^{2+} iona iznosi $0,77 \text{ V}$, dok standardni redukcijski potencijal O_2 iznosi $1,23 \text{ V}$. Množinski udio O_2 u zraku je $21,0 \%$. Radi jednostavnosti pretpostavite idealno ponašanje O_2 i iona u otopini.

(Rješenje: $\alpha = 100 \%$)

c) Povećanjem temperature za $1 \text{ }^\circ\text{C}$ standardni potencijal oksidacije Fe^{2+} iona se smanji za $1,175 \text{ mV}$ pri $\text{pH} = 2,0$. Izračunajte standardnu reakcijsku entropiju za ovu reakciju pri $\text{pH} = 2,0$ i $25 \text{ }^\circ\text{C}$, ako od 20 do $30 \text{ }^\circ\text{C}$ standardni potencijal linearno ovisi o temperaturi uz konstantnu standardnu reakcijsku entropiju.

(Rješenje: $\Delta_r S^\ominus = -113,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

d) Kako objašnjavate činjenicu da je standardna reakcijska entropija oksidacije Fe^{2+} iona negativna?

Z2.40. Nikal-kadmijeva baterija je punjiva baterija koja se koristi za napajanje kalkulatora, videokamera i drugih manjih kućanskih aparata. Elektrode ove baterije izrađene su od niklova(III) oksihidrata i kadmija, a elektrolit koji povezuje elektrode sadrži kalijevu lužinu. Ovisno o tome da li se nikal-kadmijeva baterija puni ili prazni polureakcija redukcije može biti



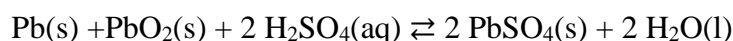
ili



pri čemu su s E^\ominus označeni standardni redukcijski potencijali pripadajućih reakcija pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

- a) Na temelju navedenih polureakcija napišite ukupnu reakciju koja se zbiva u nikal-kadmijevoj bateriji tijekom njezinog pražnjenja. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) Izračunajte standardnu elektromotivnost nikal-kadmijeve baterije pri 25 °C.
(Rješenje: $E^\circ = 1,35 \text{ V}$)
- c) Ako se u nikal-kadmijevoj bateriji nalazi kalijeva lužina masenog udjela 21,1 %, koliko iznosi elektromotivnost te baterije pri 5 °C? Standardna entalpija reakcije koja se događa u nikal-kadmijevoj bateriji tijekom pražnjenja iznosi $-306,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Pretpostavite da su sve čvrste tvari koje sudjeluju u reakciji čiste te da standardna reakcijska entalpija i entropija ne ovise o temperaturi.
(Rješenje: $E = 1,36 \text{ V}$)

Z2.41. Olovni akumulator sastoji se od šest olovnih ploča i šest ploča olovljeva(IV) oksida naizmjenice postavljenih u otopinu sumporne kiseline što čini šest serijski spojenih galvanskih članaka. U olovnom akumulatoru događa se sljedeća reakcija



- a) Napišite polureakcije koje se odvijaju na pozitivnoj i negativnoj elektrodi tijekom pražnjenja olovnog akumulatora. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- b) Temperaturna ovisnost elektromotivnosti jednog članka u olovnom akumulatoru dana je sljedećom jednačinom:

$$\frac{E}{\text{V}} = 2,1191 + 1,62 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{\vartheta}{^\circ\text{C}} \right) + 8,50 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{\vartheta}{^\circ\text{C}} \right)^2$$

Izračunajte napon olovnog akumulatora pri 25 °C i 1 bar.

(Rješenje: $E = 12,7 \text{ V}$)

- c) Izračunajte reakcijsku Gibbsovu funkciju pri 25 °C i 1 bar za reakciju pražnjenja olovnog akumulatora.
(Rješenje: $\Delta_r G = -409,8 \text{ kJ mol}^{-1}$)
- d) Izračunajte reakcijsku entalpiju i entropiju pri 25 °C i 1 bar za reakciju pražnjenja olovnog akumulatora.
(Rješenje: $\Delta_r H = -398,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta_r S = 39,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

Z2.42. Ovisnost standardne elektromotivnosti Daniellovog članka (E°)



o temperaturi (θ) opisana je u temperaturnom intervalu od 0 do 50 °C jednadžbom

$$\frac{E^\ominus}{\text{V}} = 1,1028 - 0,641 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right) + 0,72 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right)^2$$

- Napišite polureakcije koje se odvijaju na pozitivnoj i negativnoj elektrodi te ukupnu reakciju koja se događa u Daniellovom članku. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.
- Izvedite izraz koji opisuje temperaturnu ovisnost standardne reakcijske entalpije za reakciju koja se događa u Daniellovom članku.
- Izračunajte standardnu reakcijsku entalpiju dane reakcije pri 25 °C.

(Rješenje: $\Delta_r H^\ominus = -226,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ i

2.3. Postupak rješavanja zadataka

Z2.1. a)

$$K_{\text{cell}} = R \cdot \kappa(\text{KCl})$$

$$K_{\text{cell}} = 688 \, \Omega \cdot 1,4087 \cdot 10^{-3} \, \text{S cm}^{-1}$$

$$K_{\text{cell}} = 0,969 \, \text{cm}^{-1}$$

b)

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

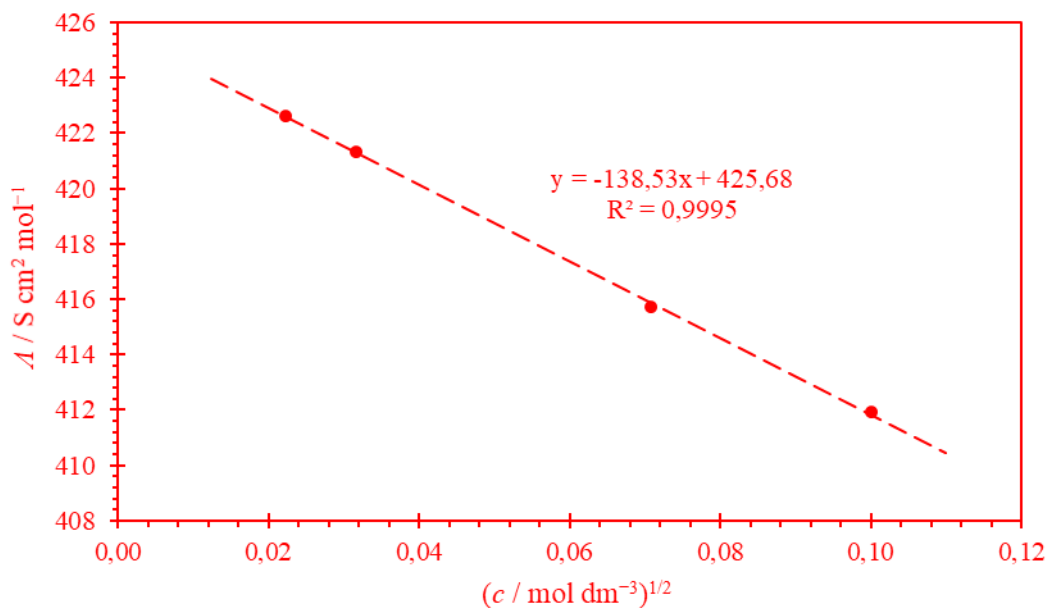
$$\kappa = \frac{K_{\text{cell}}}{R}$$

$$\Lambda = \frac{K_{\text{cell}}}{R \cdot c}$$

$$\frac{\Lambda}{\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}} = 1000 \cdot \frac{\frac{K_{\text{cell}}}{\text{cm}^{-1}}}{\frac{R \cdot c}{\Omega \text{ mol dm}^{-3}}}$$

$c / \text{mol dm}^{-3}$	R / Ω	$(c / \text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$\Lambda / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
0,0005	4585,7	0,0224	422,6
0,0010	2299,9	0,0316	421,3
0,0050	466,2	0,0707	415,7
0,0100	235,2	0,1000	411,9

c)



d)

$$\Lambda = \Lambda_0 - b \cdot \sqrt{c}$$

$$y = \beta + \alpha \cdot x$$

$$\alpha = -b = \frac{\Lambda_2 - \Lambda_1}{\sqrt{c_2} - \sqrt{c_1}} = \frac{(421,3 - 422,6) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{0,0316 \text{ mol}^{1/2} \text{ dm}^{-3/2} - 0,0224 \text{ mol}^{1/2} \text{ dm}^{-3/2}}$$

$$\alpha = -140,33 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-3/2} \text{ dm}^{3/2}$$

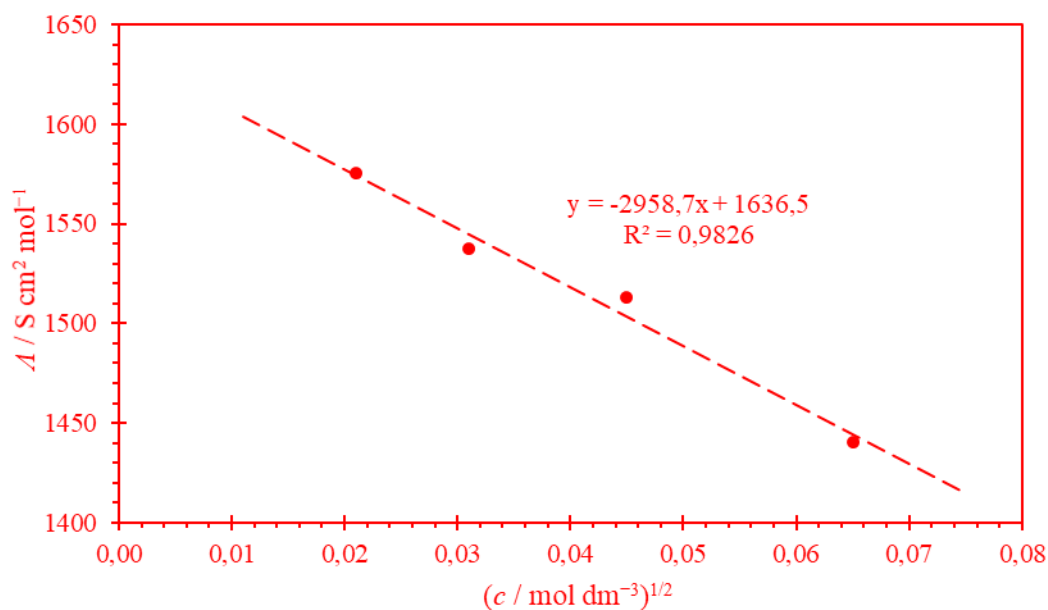
$$\beta = \Lambda_0 = \Lambda_3 - \alpha \cdot \sqrt{c_3}$$

$$\Lambda_0 = 415,7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} + 140,33 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-3/2} \text{ dm}^{3/2} \cdot 0,1 \text{ mol}^{1/2} \text{ dm}^{-3/2}$$

$$\Lambda_0 = 453,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Z2.2. a) Od svih iona prisutnih u otopinama $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ i $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, H^+ ioni imaju najveću molarnu provodnost. Kako disocijacijom $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ u vodi nastaje pet ionskih vrsta (od toga 4 H^+ iona), a disocijacijom $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ nastaju četiri ionske vrste (od toga 3 H^+ iona), otopina $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ima veću električnu provodnost od otopine $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

b)



c)

$$\Lambda = \Lambda_0 - b \cdot \sqrt{c}$$

$$y = \beta + \alpha \cdot x$$

$$\alpha = -b = \frac{\Lambda_2 - \Lambda_1}{\sqrt{c_2} - \sqrt{c_1}} = \frac{(1575,5 - 1440,4) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{0,021 \text{ mol}^{1/2} \text{ dm}^{-3/2} - 0,065 \text{ mol}^{1/2} \text{ dm}^{-3/2}}$$

$$\alpha = -3070,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-3/2} \text{ dm}^{3/2}$$

$$\beta = \Lambda_0 = \Lambda_3 - \alpha \cdot \sqrt{c_3}$$

$$\Lambda_0 = 1537,4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} + 3070,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-3/2} \text{ dm}^{3/2} \cdot 0,031 \text{ mol}^{1/2} \text{ dm}^{-3/2}$$

$$\Lambda_0 = 1632,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

d)

$$\Lambda_0(\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) = 4\lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^-)$$

$$\lambda_0(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^-) = \Lambda_0(\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) - 4\lambda_0(\text{H}^+)$$

$$\lambda_0(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^-) = 1632,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} - 4 \cdot 349,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_0(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^-) = 233,4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

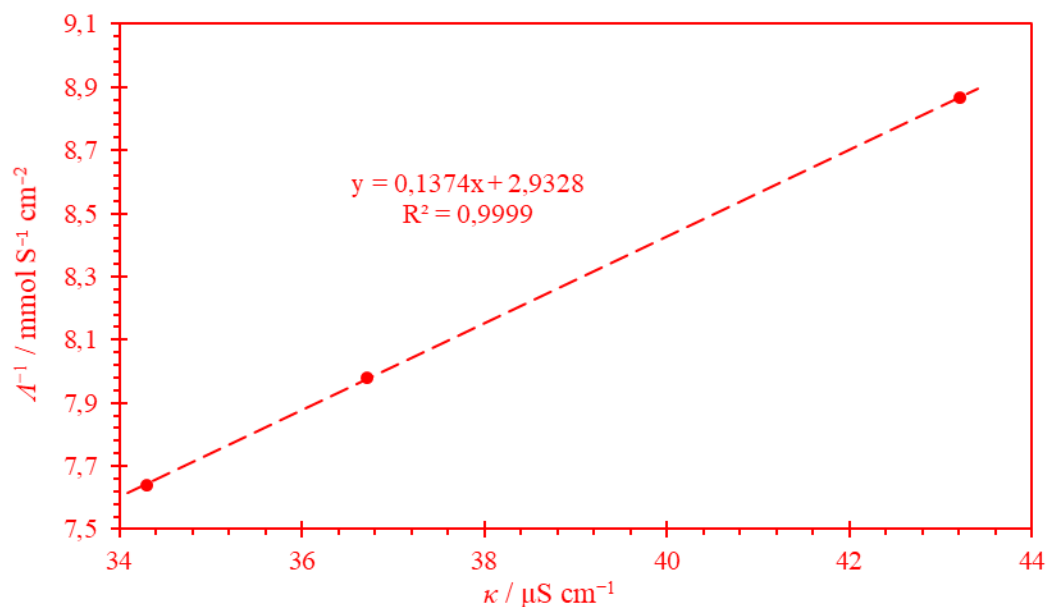
Z2.3. a)

$$\frac{\kappa}{\mu\text{S cm}^{-1}} = 0,1 \cdot \frac{\Lambda}{\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}} \cdot \frac{c}{10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$\frac{\Lambda^{-1}}{\text{mmol S}^{-1} \text{ cm}^{-2}} = 10^3 \cdot \left(\frac{\Lambda}{\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}} \right)^{-1}$$

$10^4 c / \text{mol dm}^{-3}$	$\Lambda / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S cm}^{-1}$	$\Lambda^{-1} / \text{mmol S}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
3,83	112,8	43,20	8,87
2,93	125,3	36,71	7,98
2,62	130,9	34,30	7,64

b)



c)

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{\kappa}{\Lambda_0^2 K_a}$$

$$a = \frac{\Delta\Lambda^{-1}}{\Delta\kappa} = \frac{(7,64 - 8,87) \cdot 10^{-3} \text{ mol S}^{-1} \text{ cm}^{-2}}{(34,30 - 43,20) \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}} = 137,63 \text{ mol S}^{-2} \text{ cm}^{-1}$$

$$b = \Lambda^{-1} - a \cdot \kappa$$

$$b = 7,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol S}^{-1} \text{ cm}^{-2} - 137,63 \text{ mol S}^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot 36,71 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$$

$$b = \frac{1}{\Lambda_0} = 2,93 \text{ mmol S}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

$$a = \frac{1}{\Lambda_0^2 K_a}$$

$$K_a = \frac{1}{\Lambda_0^2 a}$$

$$K_a = (2,93 \cdot 10^{-3} \text{ mol S}^{-1} \text{ cm}^{-2})^2 \cdot \frac{1}{137,63 \text{ mol S}^{-2} \text{ cm}^{-1}}$$

$$K_a = 6,24 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$$

$$K_a = 6,24 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

d)

$$\text{pH} = -\log[a(\text{H}^+)] = -\log\left(\frac{\gamma(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+]}{c^\ominus}\right)$$

$$\gamma(\text{H}^+) = 1$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\ominus}\right)$$

$$\text{p}K_a = -\log\left(\frac{K_a}{c^\ominus}\right)$$

$$K_a = 10^{-\text{p}K_a} c^\ominus = 10^{-4,327} c^\ominus = 4,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] \quad [\text{HA}] = c_0 - [\text{H}^+]$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_0 - [\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] - K_a c_0 = 0$$

$$[\text{H}^+]_{1,2} = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0}}{2}$$

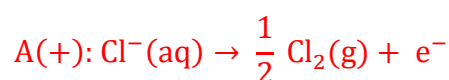
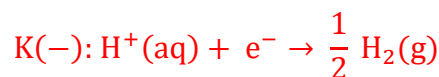
$$[\text{H}^+]_{1,2} = \frac{-4,71 \cdot 10^{-5} \text{ c}^\ominus \pm \sqrt{(4,71 \cdot 10^{-5} \text{ c}^\ominus)^2 + 4 \cdot 4,71 \cdot 10^{-5} \text{ c}^\ominus \cdot 0,0003 \text{ c}^\ominus}}{2}$$

$$[\text{H}^+] = 9,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{9,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}{\text{c}^\ominus}\right)$$

$$\text{pH} = 4,01$$

Z2.4. a)



b)

$$t(\text{Cl}^-) = \frac{I(\text{Cl}^-)}{I_{\text{uk}}} = \frac{\frac{Q(\text{Cl}^-)}{\Delta t}}{\frac{Q_{\text{uk}}}{\Delta t}} = \frac{|z(\text{Cl}^-)| \cdot \Delta n(\text{Cl}^-) \cdot e}{Q_{\text{uk}}} = \frac{|z(\text{Cl}^-)| \cdot \Delta n(\text{Cl}^-)_t \cdot L \cdot e}{Q_{\text{uk}}}$$

$$t(\text{Cl}^-) = \frac{|z(\text{Cl}^-)| \cdot \Delta n(\text{Cl}^-)_t \cdot F}{I \cdot t}$$

$$\Delta n(\text{Cl}^-)_{\text{uk}} = \Delta n(\text{Cl}^-)_r + \Delta n(\text{Cl}^-)_t$$

$$\Delta n(\text{Cl}^-)_t = \Delta n(\text{Cl}^-)_{\text{uk}} - \Delta n(\text{Cl}^-)_r$$

$$\Delta n(\text{Cl}^-)_{\text{uk}} = \Delta c(\text{Cl}^-) \cdot V(\text{a. p.})$$

$$\xi = \frac{Q_{\text{uk}}}{z \cdot F} = \frac{\Delta n(\text{Cl}^-)_r}{\nu(\text{Cl}^-)}$$

$$\Delta n(\text{Cl}^-)_r = \frac{\nu(\text{Cl}^-) \cdot Q_{\text{uk}}}{z \cdot F} = \frac{\nu(\text{Cl}^-) \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$\Delta n(\text{Cl}^-)_t = \Delta c(\text{Cl}^-) \cdot V(\text{a. p.}) - \frac{\nu(\text{Cl}^-) \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$t(\text{Cl}^-) = \frac{|z(\text{Cl}^-)| \cdot \left[\Delta c(\text{Cl}^-) \cdot V(\text{a. p.}) - \frac{\nu(\text{Cl}^-) \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \right] \cdot F}{I \cdot t}$$

$$t(\text{Cl}^-) = \frac{1 \cdot \left[(0,934 - 1,040) \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 113,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 - \frac{(-1) \cdot 0,50 \text{ A} \cdot 47 \cdot 60 \text{ s}}{1 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \right] \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}}{0,50 \text{ A} \cdot 47 \cdot 60 \text{ s}}$$

$$t(\text{Cl}^-) = 0,177$$

$$t(\text{H}^+) = 1 - t(\text{Cl}^-) = 1 - 0,177$$

$$t(\text{H}^+) = 0,823$$

- c) Prijenosni broj H^+ iona puno je veći od prijenosnog broja Cl^- iona zbog Grotthussovog mehanizma koji opisuje kretanje H^+ iona otopinom. Prema Grotthussovom mehanizmu H^+ ioni se ne kreću vodenom otopinom samostalno sa svojom hidratacijskom sferom, već se kreću "preskakujući" s jedne molekule vode na drugu.

d)

$$t(\text{H}^+) = \frac{\lambda_0(\text{H}^+)}{\Lambda_0(\text{HCl})}$$

$$\lambda_0(\text{H}^+) = t(\text{H}^+) \cdot \Lambda_0(\text{HCl})$$

$$\Lambda_0(\text{HCl}) = \lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-)$$

$$\Lambda_0(\text{HCl}) = \Lambda_0(\text{HNO}_3) + \Lambda_0(\text{NaCl}) - \Lambda_0(\text{NaNO}_3)$$

$$\Lambda_0(\text{HCl}) = (421,3 + 126,2 - 121,6) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_0(\text{HCl}) = 425,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_0(\text{H}^+) = 0,823 \cdot 425,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_0(\text{H}^+) = 350,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

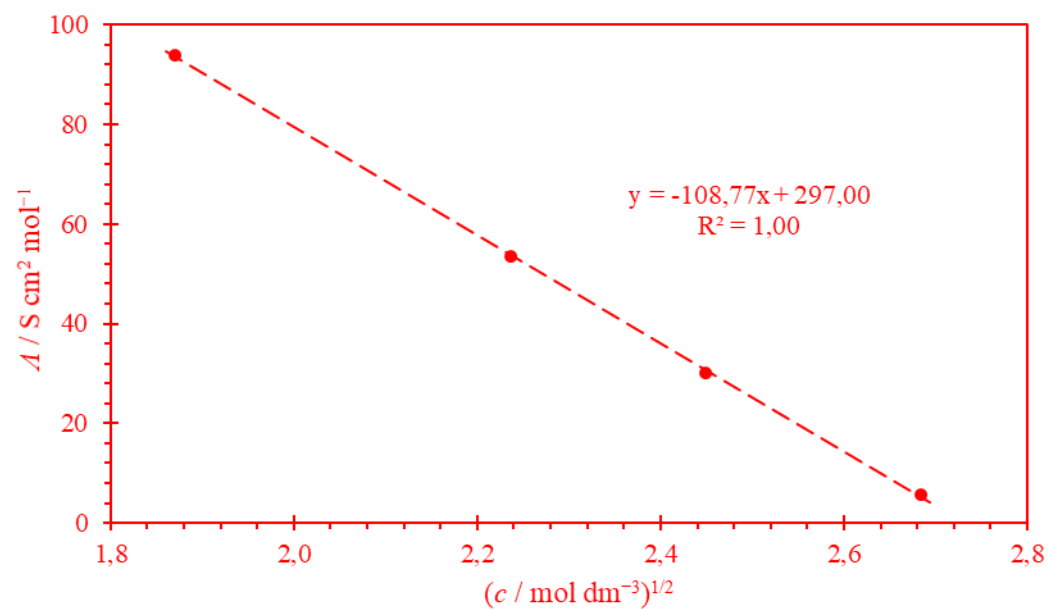
$$\lambda_0(\text{Cl}^-) = \Lambda_0(\text{HCl}) - \lambda_0(\text{H}^+) = (425,9 - 350,6) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_0(\text{Cl}^-) = 75,3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Z2.5. a)

$c / \text{mmol dm}^{-3}$	$A / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$(c / \text{mmol dm}^{-3})^{1/2}$
3,5	93,8	1,87
5,0	53,5	2,24
6,0	30,1	2,45
7,2	5,6	2,68

b)



c)

$$\Lambda = \Lambda_0 - b \cdot \sqrt{c}$$

$$y = \beta + \alpha \cdot x$$

$$\alpha = -b \quad \beta = \Lambda_0$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_2 - \Lambda_1}{\sqrt{c_2} - \sqrt{c_1}}$$

$$\alpha = \frac{(5,6 - 93,8) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{\sqrt{7,2 \text{ mmol dm}^{-3}} - \sqrt{3,5 \text{ mmol dm}^{-3}}}$$

$$\alpha = -108,56 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ mmol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2}$$

$$\beta = \Lambda_1 - \alpha \cdot \sqrt{c_1}$$

$$\Lambda_0 = 93,8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} + 108,56 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ mmol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2} \cdot \sqrt{3,5 \text{ mmol dm}^{-3}}$$

$$\Lambda_0 = 296,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

d)

$$t(\text{Br}^-) = \frac{\lambda_0(\text{Br}^-)}{\Lambda_0(\text{TEABr})}$$

$$\lambda_0(\text{Br}^-) = t(\text{Br}^-) \cdot \Lambda_0(\text{TEABr})$$

$$\lambda_0(\text{Br}^-) = 0,82 \cdot 296,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_0(\text{Br}^-) = 243,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

e) Razlika u molarnoj provodnosti Br^- iona pri beskonačnom razrjeđenju u ova dva otapala posljedica je različitog mehanizma vodljivosti struje u njima. Dok u vodenom mediju Br^- ioni samostalno migriraju sa svojom hidratacijskom sferom kroz otapalo, u smjesi nitrobenzena i broma Br^- ioni se kreću otopinom mehanizmom nalik Grotthusovom tako da Br^- ioni "preskaću" s jedne molekule broma na drugu.

Z2.6. a) K (-): $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$

b)

$$\xi = \frac{Q}{zF}$$

$$Q = zF\xi$$

$$Q = zF \frac{\Delta n(\text{Ag})}{\nu(\text{Ag})} = zF \frac{\Delta m(\text{Ag})}{M(\text{Ag}) \cdot \nu(\text{Ag})}$$

$$Q = 1 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \cdot \frac{160,24 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{107,8682 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1}$$

$$Q = 143,3 \text{ C}$$

c)

$$\Delta n(\text{Cl}^-)_{\text{uk}} = \Delta n(\text{Cl}^-)_{\text{r}} + \Delta n(\text{Cl}^-)_{\text{t}}$$

$$\xi = \frac{Q}{zF} = \frac{\Delta n(\text{Cl}^-)_{\text{r}}}{\nu(\text{Cl}^-)}$$

$$\Delta n(\text{Cl}^-)_{\text{r}} = \frac{\nu(\text{Cl}^-) \cdot Q}{z \cdot F}$$

$$\Delta n(\text{Cl}^-)_{\text{t}} = -t(\text{Cl}^-) \frac{Q}{F}$$

$$\Delta n(\text{Cl}^-)_{\text{uk}} = \frac{\nu(\text{Cl}^-) \cdot Q}{z \cdot F} - t(\text{Cl}^-) \frac{Q}{F}$$

$$\nu(\text{Cl}^-) = z = 1$$

$$t(\text{Cl}^-) = 1 - \frac{\Delta n(\text{Cl}^-)_{\text{uk}} \cdot F}{Q}$$

$$\Delta n(\text{Cl}^-)_{\text{uk}} = n(\text{KCl})_{\text{k}} - n(\text{KCl})_{\text{p}} = \frac{m(\text{KCl})_{\text{k}} - m(\text{KCl})_{\text{p}}}{M(\text{KCl})}$$

$$m(\text{KCl})_{\text{k}} = w(\text{KCl})_{\text{k}} \cdot m_{\text{uk,k}} = 1,9404 \cdot 10^{-3} \cdot 120,99 \text{ g} = 234,8 \text{ mg}$$

$$w(\text{KCl})_{\text{p}} = \frac{m(\text{KCl})_{\text{p}}}{m_{\text{uk,p}}}$$

$$m_{\text{uk,p}} = m(\text{KCl})_{\text{p}} + m(\text{H}_2\text{O})$$

$$w(\text{KCl})_{\text{p}} = \frac{m(\text{KCl})_{\text{p}}}{m(\text{KCl})_{\text{p}} + m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$m(\text{KCl})_{\text{p}} = \frac{w(\text{KCl})_{\text{p}} m(\text{H}_2\text{O})}{[1 - w(\text{KCl})_{\text{p}}]}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{uk,k}} - m(\text{KCl})_{\text{k}}$$

$$m(\text{KCl})_{\text{p}} = \frac{w(\text{KCl})_{\text{p}} \cdot [m_{\text{uk,k}} - m(\text{KCl})_{\text{k}}]}{[1 - w(\text{KCl})_{\text{p}}]}$$

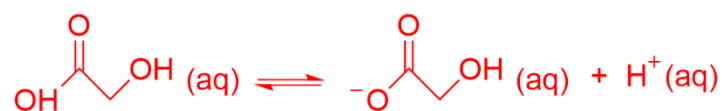
$$m(\text{KCl})_p = \frac{1,4941 \cdot 10^{-3} \cdot [120,99 \text{ g} - 0,2348 \text{ g}]}{[1 - 1,4941 \cdot 10^{-3}]} = 180,7 \text{ mg}$$

$$t(\text{Cl}^-) = 1 - \frac{\frac{m(\text{KCl})_k - m(\text{KCl})_p \cdot F}{M(\text{KCl})}}{Q}$$

$$t(\text{Cl}^-) = 1 - \frac{\frac{0,2348 \text{ g} - 0,1807 \text{ g}}{74,5513 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1}}{143,3 \text{ C}}$$

$$t(\text{Cl}^-) = 0,51$$

Z2.7. a)



b)

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{c(\text{HA})_0} \quad [\text{A}^-] = [\text{H}^+] \quad \alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c(\text{HA})_0}$$

$$\kappa = \sum_i \kappa_i = \kappa(\text{H}^+) + \kappa(\text{A}^-)$$

$$\lambda_i = \frac{\kappa_i}{c_i}$$

$$\kappa = \lambda(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+] + \lambda(\text{A}^-) \cdot [\text{A}^-]$$

$$\lambda(\text{H}^+) \approx \lambda_0(\text{H}^+) \quad \lambda(\text{A}^-) \approx \lambda_0(\text{A}^-)$$

$$\kappa = \lambda_0(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+] + \lambda_0(\text{A}^-) \cdot [\text{A}^-]$$

$$\kappa = \lambda_0(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+] + \lambda_0(\text{A}^-) \cdot [\text{H}^+] = [\lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{A}^-)] \cdot [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{\kappa}{\lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{A}^-)}$$

$$\alpha = \frac{\frac{\kappa}{\lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{A}^-)}}{c(\text{HA})_0} = \frac{\kappa}{c(\text{HA})_0 \cdot [\lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{A}^-)]} = \frac{\Lambda(\text{HA})}{\Lambda_0(\text{HA})}$$

$$\alpha = \frac{273 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}}{1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3} \cdot [350 + 41] \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$$

$$\alpha = 0,58$$

c)

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c(\text{HA})_0 \quad [\text{A}^-] = \alpha \cdot c(\text{HA})_0$$

$$[\text{HA}] = c(\text{HA})_0 - [\text{H}^+] = c(\text{HA})_0 - \alpha \cdot c(\text{HA})_0$$

$$K_a = \frac{\alpha \cdot c(\text{HA})_0 \cdot \alpha \cdot c(\text{HA})_0}{c(\text{HA})_0 - \alpha \cdot c(\text{HA})_0}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c(\text{HA})_0}{1 - \alpha}$$

$$K_a = \frac{0,58^2 \cdot 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}{1 - 0,58}$$

$$K_a = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Z2.8. a) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$

b)

$$\frac{\Lambda(\text{HOAc})}{\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}} = 10^3 \cdot \frac{\frac{\kappa(\text{HOAc})}{\text{S cm}^{-1}}}{\frac{c(\text{HOAc})}{\text{mol dm}^{-3}}}$$

$$\kappa_{\text{UK}} = \kappa(\text{HOAc}) + \kappa(\text{H}_2\text{O})$$

$$\kappa(\text{HOAc}) = \kappa_{\text{UK}} - \kappa(\text{H}_2\text{O})$$

$$\kappa(\text{HOAc}) = \frac{K_{\text{cell}}}{R_{\text{UK}}} - \frac{K_{\text{cell}}}{R(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\kappa(\text{HOAc}) = K_{\text{cell}} \left[\frac{1}{R_{\text{UK}}} - \frac{1}{R(\text{H}_2\text{O})} \right]$$

$$K_{\text{cell}} = \kappa(\text{KCl}) \cdot R(\text{KCl})$$

$$K_{\text{cell}} = 10^{-3} \cdot \frac{\Lambda(\text{KCl})}{\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}} \cdot \frac{c(\text{KCl})}{\text{mol dm}^{-3}} \cdot R(\text{KCl})$$

$$\frac{\Lambda(\text{HOAc})}{\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}} = 10^3 \cdot \frac{10^{-3} \cdot \frac{\Lambda(\text{KCl})}{\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}} \cdot \frac{c(\text{KCl})}{\text{mol dm}^{-3}} \cdot R(\text{KCl}) \cdot \left[\frac{1}{R_{\text{UK}}} - \frac{1}{R(\text{H}_2\text{O})} \right]}{\frac{c(\text{HOAc})}{\text{mol dm}^{-3}}}$$

$$\frac{\Lambda(\text{HOAc})}{\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}} = \frac{128,8 \cdot 0,1 \cdot 24,36 \cdot \left[\frac{1}{1982} - \frac{1}{21 \cdot 10^3} \right]}{0,01}$$

$$\Lambda(\text{HOAc}) = 14,34 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

c)

$$\alpha = \frac{\Lambda(\text{HOAc})}{\Lambda_0(\text{HOAc})}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda(\text{HOAc})}{\lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{AcO}^-)}$$

$$\alpha = \frac{14,34 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{(349,6 + 40,9) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$$

$$\alpha = 0,0367$$

d)

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{AcO}^-]}{[\text{HOAc}]}$$

$$c(\text{HOAc})_{\text{uk}} = [\text{HOAc}] + [\text{AcO}^-] = [\text{HOAc}] + [\text{H}^+]$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c(\text{HOAc})_{\text{uk}}} = \frac{[\text{AcO}^-]}{c(\text{HOAc})_{\text{uk}}}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{AcO}^-] = \alpha \cdot c(\text{HOAc})_{\text{uk}}$$

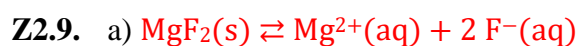
$$[\text{HOAc}] = c(\text{HOAc})_{\text{uk}} - [\text{H}^+] = c(\text{HOAc})_{\text{uk}} - \alpha \cdot c(\text{HOAc})_{\text{uk}}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c(\text{HOAc})_{\text{uk}}^2}{c(\text{HOAc})_{\text{uk}} - \alpha \cdot c(\text{HOAc})_{\text{uk}}}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c(\text{HOAc})_{\text{uk}}}{1 - \alpha}$$

$$K_a = \frac{0,0367^2 \cdot 0,01 \text{ mol dm}^{-3}}{1 - 0,0367}$$

$$K_a = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$



b)

$$t(\text{F}^{-}) = \frac{2\lambda_0(\text{F}^{-})}{\Lambda_0(\text{MgF}_2)}$$

$$\Lambda_0(\text{MgF}_2) = \frac{2\lambda_0(\text{F}^{-})}{t(\text{F}^{-})}$$

$$\Lambda_0(\text{MgF}_2) = \frac{2 \cdot 54,4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{0,51}$$

$$\Lambda_0(\text{MgF}_2) = 213,3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

c)

$$\kappa_{\text{uk}} = \kappa(\text{MgF}_2) + \kappa(\text{H}_2\text{O})$$

$$\kappa(\text{MgF}_2) = 50,4 \mu\text{S cm}^{-1} - 2,6 \mu\text{S cm}^{-1} = 47,8 \mu\text{S cm}^{-1}$$

$$\kappa(\text{MgF}_2) = \kappa(\text{Mg}^{2+}) + \kappa(\text{F}^{-})$$

$$\lambda_i = \frac{\kappa_i}{c_i}$$

$$\kappa(\text{MgF}_2) = \lambda(\text{Mg}^{2+}) \cdot [\text{Mg}^{2+}] + \lambda(\text{F}^{-}) \cdot [\text{F}^{-}]$$

$$\lambda(\text{Mg}^{2+}) \approx \lambda_0(\text{Mg}^{2+}) \quad \lambda(\text{F}^{-}) \approx \lambda_0(\text{F}^{-})$$

$$\kappa(\text{MgF}_2) = \lambda_0(\text{Mg}^{2+}) \cdot [\text{Mg}^{2+}] + \lambda_0(\text{F}^-) \cdot [\text{F}^-]$$

$$s = [\text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{F}^-]}{2}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = s \quad [\text{F}^-] = 2s$$

$$\kappa(\text{MgF}_2) = \lambda_0(\text{Mg}^{2+})s + \lambda_0(\text{F}^-) 2s = [\lambda_0(\text{Mg}^{2+}) + 2\lambda_0(\text{F}^-)] \cdot s$$

$$\kappa(\text{MgF}_2) = \Lambda_0(\text{MgF}_2)s$$

$$s = \frac{\kappa(\text{MgF}_2)}{\Lambda_0(\text{MgF}_2)} = \frac{47,8 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}}{213,3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}} = 2,24 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$$

$$s = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

d)

$$K^\ominus = \frac{a(\text{Mg}^{2+}) \cdot [a(\text{F}^-)]^2}{a(\text{MgF}_2)}$$

$$K^\ominus = \frac{\gamma(\text{Mg}^{2+}) \cdot \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{c^\ominus} \cdot \left\{ \gamma(\text{F}^-) \cdot \frac{[\text{F}^-]}{c^\ominus} \right\}^2}{\gamma(\text{MgF}_2) \cdot x(\text{MgF}_2)}$$

$$\gamma(\text{Mg}^{2+}) = \gamma(\text{F}^-) = \gamma(\text{MgF}_2) = x(\text{MgF}_2) = 1$$

$$K^\ominus = \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2}{(c^\ominus)^3}$$

$$s = [\text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{F}^-]}{2}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = s \quad [\text{F}^-] = 2s$$

$$K^\ominus = \frac{s \cdot 4s^2}{(c^\ominus)^3} = \frac{4s^3}{(c^\ominus)^3}$$

$$K^\ominus = \frac{4 \cdot (2,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})^3}{(c^\ominus)^3}$$

$$K^\ominus = 5,18 \cdot 10^{-11}$$

Z2.10. a) $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

b)

$$K^\ominus = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{\gamma(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+]}{c^\ominus} \cdot \frac{\gamma(\text{OH}^-) \cdot [\text{OH}^-]}{c^\ominus}}{a(\text{H}_2\text{O})}$$

$$a(\text{H}_2\text{O}) = \gamma(\text{H}^+) = \gamma(\text{OH}^-) = 1$$

$$K^\ominus = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{(c^\ominus)^2}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$K^\ominus = \frac{[\text{H}^+]^2}{(c^\ominus)^2}$$

$$\kappa = \sum_i \kappa_i = \kappa(\text{H}^+) + \kappa(\text{OH}^-)$$

$$\lambda_i = \frac{\kappa_i}{c_i}$$

$$\kappa = \lambda(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+] + \lambda(\text{OH}^-) \cdot [\text{OH}^-]$$

$$\lambda(\text{H}^+) \approx \lambda_0(\text{H}^+) \quad \lambda(\text{OH}^-) \approx \lambda_0(\text{OH}^-)$$

$$\kappa = \lambda_0(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+] + \lambda_0(\text{OH}^-) \cdot [\text{OH}^-] = [\lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{OH}^-)] \cdot [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{\kappa}{\lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{OH}^-)} = \frac{K_{\text{cell}}}{R \cdot [\lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{OH}^-)]}$$

$$K^\ominus = \frac{\left\{ \frac{K_{\text{cell}}}{R \cdot [\lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{OH}^-)]} \right\}^2}{(c^\ominus)^2}$$

$$K^\ominus = \frac{\left[\frac{2,063 \text{ dm}^{-1}}{3,75 \cdot 10^6 \Omega \cdot (349,8 + 198,6) \cdot 10^{-2} \text{ S dm}^2 \text{ mol}^{-1}} \right]^2}{(c^\ominus)^2}$$

$$K^{\ominus} = 1 \cdot 10^{-14}$$

c)

$$\text{pH} = -\log[a(\text{H}^+)] = -\log\left\{\frac{\gamma(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+]}{c^{\ominus}}\right\}$$

$$\gamma(\text{H}^+) = 1$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K^{\ominus} \cdot (c^{\ominus})^2}$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^{\ominus}}\right) = -\log\left(\frac{\sqrt{K^{\ominus} \cdot (c^{\ominus})^2}}{c^{\ominus}}\right)$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{\sqrt{1 \cdot 10^{-14} \cdot (c^{\ominus})^2}}{c^{\ominus}}\right)$$

$$\text{pH} = 7,00$$

d) Stajanjem svježe pripravljene deionizirane vode u kontaktu sa zrakom u njoj se otapa ugljikov(IV) oksid iz zraka čime nastaje nestabilna ugljična kiselina koja se raspada na H^+ ione i karbonatne ione.

Z2.11. a)

$$\kappa = \sum_i \kappa_i = \kappa(\text{TEA}^+) + \kappa(\text{Pi}^-) + \kappa(\text{HPi}_2^-)$$

$$\lambda_i = \frac{\kappa_i}{c_i}$$

$$\kappa = \lambda(\text{TEA}^+) \cdot [\text{TEA}^+] + \lambda(\text{Pi}^-) \cdot [\text{Pi}^-] + \lambda(\text{HPi}_2^-) \cdot [\text{HPi}_2^-]$$

$$[\text{TEA}^+] = c_0(\text{TEAPi})$$

$$[\text{Pi}^-] = c_0(\text{TEAPi}) - [\text{HPi}_2^-]$$

$$\kappa = \lambda(\text{TEA}^+)c_0(\text{TEAPi}) + \lambda(\text{Pi}^-)\{c_0(\text{TEAPi}) - [\text{HPi}_2^-]\} + \lambda(\text{HPi}_2^-)[\text{HPi}_2^-]$$

$$[\text{HPi}_2^-] = \frac{\kappa - [\lambda(\text{TEA}^+) + \lambda(\text{Pi}^-)]c_0(\text{TEAPi})}{\lambda(\text{HPi}_2^-) - \lambda(\text{Pi}^-)}$$

$$[\text{HPi}_2^-] = \frac{5,02 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1} - (85 + 77) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \cdot 3,37 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}}{(57 - 77) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$$

$$[\text{HPi}_2^-] = 2,20 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3} = 2,20 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$[\text{Pi}^-] = 3,37 \text{ mmol dm}^{-3} - 2,20 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$[\text{Pi}^-] = 1,17 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$[\text{HPi}] = c_0(\text{HPi}) - [\text{HPi}_2^-]$$

$$[\text{HPi}] = 0,968 \text{ mol dm}^{-3} - 2,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{HPi}] = 0,966 \text{ mol dm}^{-3}$$

b)

$$K_c = \frac{[\text{HPi}_2^-]}{[\text{HPi}] \cdot [\text{Pi}^-]}$$

$$K_c = \frac{2,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}{0,966 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$K_c = 1,94 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

c) Električna provodnost otopine pikrinske kiseline i tetraetilamonijeva pikrata će se smanjiti ako se poveća koncentracija pikrinske kiseline u otopini. Razlog smanjenja provodnosti je homokonjugacijska reakcija kojom se jedan Pi^- ion u otopini zamjenjuje jednim HPi_2^- ionom koji ima manju molarnu provodnost od Pi^- iona.

Z2.12. a)

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]}{c(\text{NH}_3)_0} \quad [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] \quad \alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{c(\text{NH}_3)_0}$$

$$K_c = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \alpha \cdot c(\text{NH}_3)_0 \quad [\text{OH}^-] = \alpha \cdot c(\text{NH}_3)_0$$

$$[\text{NH}_3] = c(\text{NH}_3)_0 - [\text{NH}_4^+] = c(\text{NH}_3)_0 - \alpha \cdot c(\text{NH}_3)_0$$

$$K_c = \frac{\alpha \cdot c(\text{HA})_0 \cdot \alpha \cdot c(\text{NH}_3)_0}{c(\text{NH}_3)_0 - \alpha \cdot c(\text{NH}_3)_0} = \frac{\alpha^2 \cdot c(\text{NH}_3)_0}{1 - \alpha}$$

$$\alpha \ll 1$$

$$K_c = \alpha^2 \cdot c(\text{NH}_3)_0$$

$$\alpha = \sqrt{K_c} \cdot \frac{1}{\sqrt{c(\text{NH}_3)_0}}$$

$$\sqrt{K_c} = \frac{a}{100} = \frac{0,6345 \text{ mol}^{1/2} \text{ dm}^{-3/2}}{100}$$

$$K_c = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

b)

$$\kappa = \sum_i \kappa_i = \kappa(\text{NH}_4^+) + \kappa(\text{OH}^-) + \kappa(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta\kappa = \kappa - \kappa(\text{H}_2\text{O}) = \kappa(\text{NH}_4^+) + \kappa(\text{OH}^-) = 220 \mu\text{S cm}^{-1}$$

$$K_b = \frac{\alpha^2 \cdot c(\text{NH}_3)_0}{1 - \alpha}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda(\text{NH}_3)}{\Lambda_0(\text{NH}_3)} = \frac{\Delta\kappa}{c(\text{NH}_3)_0 \cdot \Lambda_0(\text{NH}_3)}$$

$$K_b = \frac{\frac{\Delta\kappa^2}{c(\text{NH}_3)_0^2 \cdot \Lambda_0(\text{NH}_3)^2} \cdot c(\text{NH}_3)_0}{1 - \frac{\Delta\kappa}{c(\text{NH}_3)_0 \cdot \Lambda_0(\text{NH}_3)}} = \frac{\frac{\Delta\kappa^2}{c(\text{NH}_3)_0 \cdot \Lambda_0(\text{NH}_3)^2}}{\frac{c(\text{NH}_3)_0 \cdot \Lambda_0(\text{NH}_3) - \Delta\kappa}{c(\text{NH}_3)_0 \cdot \Lambda_0(\text{NH}_3)}}$$

$$K_b = \frac{\Delta\kappa^2}{c(\text{NH}_3)_0 \cdot \Lambda_0(\text{NH}_3)^2 - \Delta\kappa \Lambda_0(\text{NH}_3)}$$

$$K_b c(\text{NH}_3)_0 \Lambda_0(\text{NH}_3)^2 - K_b \Delta\kappa \Lambda_0(\text{NH}_3) = \Delta\kappa^2$$

$$c(\text{NH}_3)_0 = \frac{\Delta\kappa^2 + K_b \Delta\kappa \Lambda_0(\text{NH}_3)}{K_b \Lambda_0(\text{NH}_3)^2}$$

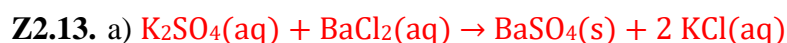
$$\Lambda_0(\text{NH}_3) = \lambda_0(\text{NH}_4^+) + \lambda_0(\text{OH}^-) = (73,5 + 198,6) \cdot 10^{-2} \text{ S dm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_0(\text{NH}_3) = 2,721 \text{ S dm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$c(\text{NH}_3)_0$$

$$= \frac{(220 \cdot 10^{-5} \text{ S dm}^{-1})^2 + 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 220 \cdot 10^{-5} \text{ S dm}^{-1} \cdot 2,721 \text{ S dm}^2 \text{ mol}^{-1}}{4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \cdot (2,721 \text{ S dm}^2 \text{ mol}^{-1})^2}$$

$$c(\text{NH}_3)_0 = 0,0170 \text{ mol dm}^{-3}$$



- b) Električna provodnost otopine kalijeva sulfata se na početku (do točke ekvivalencije) smanjuje zbog razrjeđivanja otopine. Naime, sulfatni anioni koji se u reakciji troše na nastajanje teško topljive soli BaSO_4 imaju sličnu molarnu provodnost ($\lambda_0 = 160,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) kao dva kloridna aniona koji se dodaju u otopinu ($2\lambda_0 = 2 \times 73,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} = 147,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$). Nakon točke ekvivalencije električna provodnost otopine kalijeva sulfata se povećava jer više ne nastaje BaSO_4 već se u otopinu dodaju barijevi i kloridni ioni.

c)

$$-3,48 \cdot \left(\frac{V_e}{\text{mL}}\right) + 470,61 = -5,91 \cdot \left(\frac{V_e}{\text{mL}}\right) + 180,01$$

$$V_e = 30,95 \text{ mL}$$

d)

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{c(\text{BaCl}_2)V_e}{V_p}$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{0,013 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 30,95 \text{ mL}}{100,0 \text{ mL}}$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,0040 \text{ mol dm}^{-3}$$

e)

$$\kappa = \sum_i \kappa_i = \kappa(\text{K}^+) + \kappa(\text{Cl}^-)$$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

$$\kappa = \lambda(\text{K}^+) \cdot c(\text{K}^+) + \lambda(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Cl}^-)$$

$$\lambda(\text{K}^+) \approx \lambda_0(\text{K}^+) \quad \lambda(\text{Cl}^-) \approx \lambda_0(\text{Cl}^-)$$

$$\kappa = \lambda_0(\text{K}^+) \cdot c(\text{K}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Cl}^-)$$

$$c(\text{K}^+) = c(\text{Cl}^-) \quad \lambda_0(\text{K}^+) = \lambda_0(\text{Cl}^-)$$

$$\kappa = 2\lambda_0(\text{K}^+)c(\text{K}^+)$$

$$c(\text{K}^+) = \frac{2c(\text{BaCl}_2)V_e}{V_p + V_e}$$

$$c(\text{K}^+) = \frac{2 \cdot 0,013 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 30,95 \text{ mL}}{100,0 \text{ mL} + 30,95 \text{ mL}}$$

$$c(\text{K}^+) = 0,0061 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\kappa = 2 \cdot 73,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \cdot 0,0061 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$$

$$\kappa = 903,3 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$$

Z2.14. a) $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

b)

$$K^\ominus = \frac{a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})}{a(\text{BaSO}_4)}$$

$$K^\ominus = \frac{\frac{\gamma(\text{Ba}^{2+}) \cdot [\text{Ba}^{2+}]}{c^\ominus} \cdot \frac{\gamma(\text{SO}_4^{2-}) \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{c^\ominus}}{a(\text{BaSO}_4)}$$

$$a(\text{BaSO}_4) = \gamma(\text{Ba}^{2+}) = \gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 1$$

$$K^\ominus = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{(c^\ominus)^2}$$

$$s = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$K^\ominus = \frac{s^2}{(c^\ominus)^2}$$

$$s = \sqrt{K^\ominus \cdot (c^\ominus)^2}$$

$$s = \sqrt{9,2 \cdot 10^{-11} (c^\ominus)^2}$$

$$s = 9,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

c)

$$K^\ominus = \frac{a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})}{a(\text{BaSO}_4)} = \frac{\frac{\gamma(\text{Ba}^{2+}) \cdot [\text{Ba}^{2+}]}{c^\ominus} \cdot \frac{\gamma(\text{SO}_4^{2-}) \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{c^\ominus}}{a(\text{BaSO}_4)}$$

$$K^\ominus = \frac{\bar{\gamma}_\pm \cdot [\text{Ba}^{2+}] \cdot \bar{\gamma}_\pm \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{(c^\ominus)^2} = \frac{(\bar{\gamma}_\pm)^2 \cdot s^2}{(c^\ominus)^2}$$

$$s = \sqrt{\frac{K^\ominus \cdot (c^\ominus)^2}{(\bar{\gamma}_\pm)^2}}$$

$$\bar{\gamma}_\pm = 10^{-A_c \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I_c / c^\ominus}}$$

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot c_i$$

$$I_c = \frac{1}{2} [z(\text{K}^+)^2 c(\text{K}^+) + z(\text{Cl}^-)^2 c(\text{Cl}^-) + z(\text{Ba}^{2+})^2 c(\text{Ba}^{2+}) + z(\text{SO}_4^{2-})^2 c(\text{SO}_4^{2-})]$$

$$c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) \ll c(\text{K}^+) = c(\text{Cl}^-)$$

$$I_c = \frac{1}{2} [z(\text{K}^+)^2 c(\text{K}^+) + z(\text{Cl}^-)^2 c(\text{Cl}^-)] = \frac{1}{2} [z(\text{K}^+)^2 c(\text{KCl}) + z(\text{Cl}^-)^2 c(\text{KCl})]$$

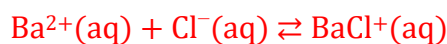
$$I_c = \frac{1}{2} [1^2 c(\text{KCl}) + (-1)^2 c(\text{KCl})] = c(\text{KCl}) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\bar{\gamma}_{\pm} = 10^{-0,509 \cdot |2 \cdot (-2)| \cdot \sqrt{0,05}} = 0,3505$$

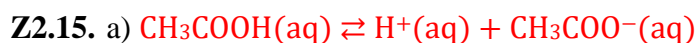
$$s = \sqrt{\frac{9,2 \cdot 10^{-11} \cdot (c^{\ominus})^2}{(0,3505)^2}}$$

$$s = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

- d) U otopini kalijeva klorida Ba^{2+} i SO_4^{2-} ioni su stabilizirani elektrostatskim interakcijama s protuionima (Cl^- odnosno K^+ ionima) koji tvore tzv. ionsku atmosferu. Nadalje, Ba^{2+} i SO_4^{2-} ioni stvaraju u otopini kalijeva klorida ionske parove BaCl^+ , KSO_4^- i BaSO_4 . Primjer takvog ionskog sparivanja je kako slijedi



Zbog ova dva navedena razloga ravnoteža otapanja BaSO_4 se pomiče prema nastanku iona.



b)

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot c_i$$

$$I_c = \frac{1}{2} [z(\text{Li}^+)^2 c(\text{Li}^+) + z(\text{Cl}^-)^2 c(\text{Cl}^-)]$$

$$I_c = \frac{1}{2} [z(\text{Li}^+)^2 c(\text{LiCl}) + z(\text{Cl}^-)^2 c(\text{LiCl})]$$

$$I_c = \frac{1}{2} [1^2 c(\text{LiCl}) + (-1)^2 c(\text{LiCl})]$$

$$I_c = c(\text{LiCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$$

c)

$$K^{\ominus} = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{a(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$$K^\ominus = \frac{\frac{\gamma(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+]}{c^\ominus} \cdot \frac{\gamma(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c^\ominus}}{\frac{\gamma(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{c^\ominus}}$$

$\gamma(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1$ jer je CH_3COOH nenabijena vrsta

$$K^\ominus = \frac{\bar{\gamma}_\pm \cdot [\text{H}^+] \cdot \bar{\gamma}_\pm \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot c^\ominus}$$

$$K^\ominus = \frac{(\bar{\gamma}_\pm)^2}{c^\ominus} \cdot \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(\bar{\gamma}_\pm)^2}{c^\ominus} \cdot K_c$$

$$K_c = \frac{K^\ominus \cdot c^\ominus}{(\bar{\gamma}_\pm)^2}$$

$$\bar{\gamma}_\pm = 10^{-A_c \cdot |z_+ z_-| \cdot \frac{\sqrt{I_c / c^\ominus}}{1 + \sqrt{I_c / c^\ominus}}}$$

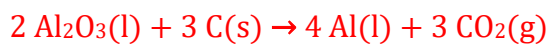
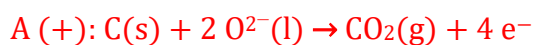
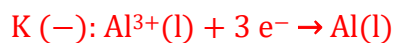
$$\bar{\gamma}_\pm = 10^{-0,509 \cdot |1 \cdot (-1)| \cdot \frac{\sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}}}$$

$$\bar{\gamma}_\pm = 0,7546$$

$$K_c = \frac{1,753 \cdot 10^{-5} \cdot c^\ominus}{(0,7546)^2}$$

$$K_c = 3,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Z2.16. a)



b)

$$\xi = \frac{Q}{zF}$$

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{Al})}{\nu(\text{Al})} = \frac{\Delta m(\text{Al})}{M(\text{Al}) \cdot \nu(\text{Al})}$$

$$\frac{\Delta m(\text{Al})}{M(\text{Al}) \cdot \nu(\text{Al})} = \frac{Q}{zF}$$

$$\eta = \frac{Q}{Q_{\text{UK}}} = \frac{Q}{I \cdot \Delta t}$$

$$Q = \eta \cdot I \cdot \Delta t$$

$$\frac{\Delta m(\text{Al})}{M(\text{Al}) \cdot \nu(\text{Al})} = \frac{\eta \cdot I \cdot \Delta t}{zF}$$

$$\Delta m(\text{Al}) = \frac{M(\text{Al}) \cdot \nu(\text{Al}) \cdot \eta \cdot I \cdot \Delta t}{zF}$$

$$\Delta m(\text{Al}) = \frac{26,98 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 \cdot 0,82 \cdot 50\,000 \text{ A} \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s}}{3 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1}}$$

$$\Delta m(\text{Al}) = 330,2 \text{ kg}$$

c) Tvornica bi mogla povećati dnevnu proizvodnju aluminija kada bi se elektroliza provodila pri većoj jakosti struje i većem iskorištenju struje.

d)

$$\xi = \frac{Q}{zF}$$

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{CO}_2)}{\nu(\text{CO}_2)} = \frac{Q}{zF}$$

$$\eta = \frac{Q}{Q_{\text{UK}}} = \frac{Q}{I \cdot \Delta t}$$

$$Q = \eta \cdot I \cdot \Delta t$$

$$\frac{\Delta n(\text{CO}_2)}{\nu(\text{CO}_2)} = \frac{\eta \cdot I \cdot \Delta t}{zF}$$

$$p \cdot \Delta V(\text{CO}_2) = \Delta n(\text{CO}_2) \cdot RT$$

$$\Delta n(\text{CO}_2) = \frac{p \cdot \Delta V(\text{CO}_2)}{RT}$$

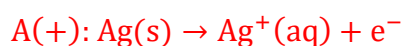
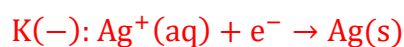
$$\frac{p \cdot \Delta V(\text{CO}_2)}{\nu(\text{CO}_2) \cdot RT} = \frac{\eta \cdot I \cdot \Delta t}{zF}$$

$$\Delta V(\text{CO}_2) = \frac{\nu(\text{CO}_2) \cdot RT \cdot \eta \cdot I \cdot \Delta t}{p \cdot zF}$$

$$\Delta V(\text{CO}_2) = \frac{1 \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 0,91 \cdot 10^5 \text{ A} \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s}}{101\,325 \text{ Pa} \cdot 4 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1}}$$

$$\Delta V(\text{CO}_2) = 498,4 \text{ m}^3$$

Z2.17. a)



b)

$$V_p = \frac{4}{3} r_p^3 \Pi$$

$$r_p = \sqrt[3]{\frac{3V_p}{4\Pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 5,1 \text{ cm}^3}{4 \cdot 3,1415}} = 1,0678 \text{ cm}$$

$$V_k = \frac{4}{3} (r_p + d)^3 \Pi$$

$$V_k = \frac{4}{3} (1,0678 + 0,12)^3 \text{ cm}^3 \cdot 3,1415$$

$$V_k = 7,0 \text{ cm}^3$$

$$\xi = \frac{Q}{zF}$$

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{Ag})}{\nu(\text{Ag})} = \frac{\Delta m(\text{Ag})}{\nu(\text{Ag}) \cdot M(\text{Ag})} = \frac{\rho(\text{Ag}) \cdot (V_k - V_p)}{\nu(\text{Ag}) \cdot M(\text{Ag})}$$

$$\frac{\rho(\text{Ag}) \cdot (V_k - V_p)}{\nu(\text{Ag}) \cdot M(\text{Ag})} = \frac{Q}{zF}$$

$$\nu(\text{Ag}) = z = 1$$

$$Q = I \cdot t$$

$$\frac{\rho(\text{Ag}) \cdot (V_k - V_p)}{M(\text{Ag})} = \frac{I \cdot t}{F}$$

$$t = \frac{F \cdot \rho(\text{Ag}) \cdot (V_k - V_p)}{I \cdot M(\text{Ag})}$$

$$I = \frac{U}{R}$$

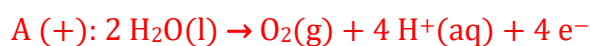
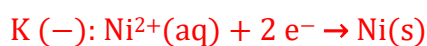
$$t = \frac{F \cdot \rho(\text{Ag}) \cdot (V_k - V_p)}{\frac{U}{R} \cdot M(\text{Ag})}$$

$$t = \frac{96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 10,49 \text{ g cm}^{-3} \cdot (7,0 - 5,1) \text{ cm}^3}{\frac{1,5 \text{ V}}{0,11 \Omega} \cdot 107,868 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$t = 22 \text{ min}$$

- c) Da bi posrebrivanje bilo brže potrebno je povećati jakost struje odnosno povećati napon ili smanjiti otpor izvora struje.

Z2.18. a)



b)

$$\xi = \frac{Q}{zF}$$

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{Ni})}{\nu(\text{Ni})} = \frac{\Delta m(\text{Ni})}{\nu(\text{Ni}) \cdot M(\text{Ni})} = \frac{\rho(\text{Ni}) \cdot (V_k - V_p)}{\nu(\text{Ni}) \cdot M(\text{Ni})}$$

$$\frac{\rho(\text{Ni}) \cdot (V_k - V_p)}{\nu(\text{Ni}) \cdot M(\text{Ni})} = \frac{Q}{zF}$$

$$\eta = \frac{Q}{Q_{\text{UK}}} = \frac{Q}{I \cdot \Delta t}$$

$$Q = \eta \cdot I \cdot \Delta t$$

$$\frac{\rho(\text{Ni}) \cdot (V_{\text{k}} - V_{\text{p}})}{\nu(\text{Ni}) \cdot M(\text{Ni})} = \frac{\eta \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$t = \frac{z \cdot F \cdot \rho(\text{Ni}) \cdot (V_{\text{k}} - V_{\text{p}})}{\eta \cdot I \cdot \nu(\text{Ni}) \cdot M(\text{Ni})}$$

$$V_{\text{p}} = r^2 \Pi l = (1,7 \text{ cm})^2 \cdot \Pi \cdot 26 \text{ cm}$$

$$V_{\text{p}} = (1,7 \text{ cm})^2 \cdot \Pi \cdot 26 \text{ cm}$$

$$V_{\text{p}} = 236,1 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{k}} = (r + d)^2 \Pi \cdot (l + 2d)$$

$$V_{\text{k}} = (1,7 \text{ cm} + 0,03 \text{ cm})^2 \cdot \Pi \cdot (26 \text{ cm} + 2 \cdot 0,03 \text{ cm})$$

$$V_{\text{k}} = 245,0 \text{ cm}^3$$

$$t = \frac{4 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 8,9 \text{ g cm}^{-3} \cdot (236,1 - 245,0) \text{ cm}^3}{0,88 \cdot 2100 \text{ A} \cdot 2 \cdot 58,969 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$t = 141 \text{ s}$$

c)

$$N = \frac{n(\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O})}{n(\text{Ni})}$$

$$n(\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O})}{M(\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O})} = \frac{4200 \text{ g}}{281,147 \text{ g mol}^{-1}} = 14,94 \text{ mol}$$

$$n(\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = \frac{4200 \text{ g}}{281,147 \text{ g mol}^{-1}} = 14,94 \text{ mol}$$

$$n(\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = 14,94 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni})}{M(\text{Ni})} = \frac{\rho(\text{Ni}) \cdot (V_k - V_p)}{M(\text{Ni})}$$

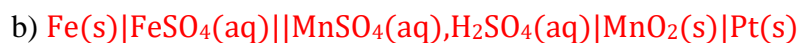
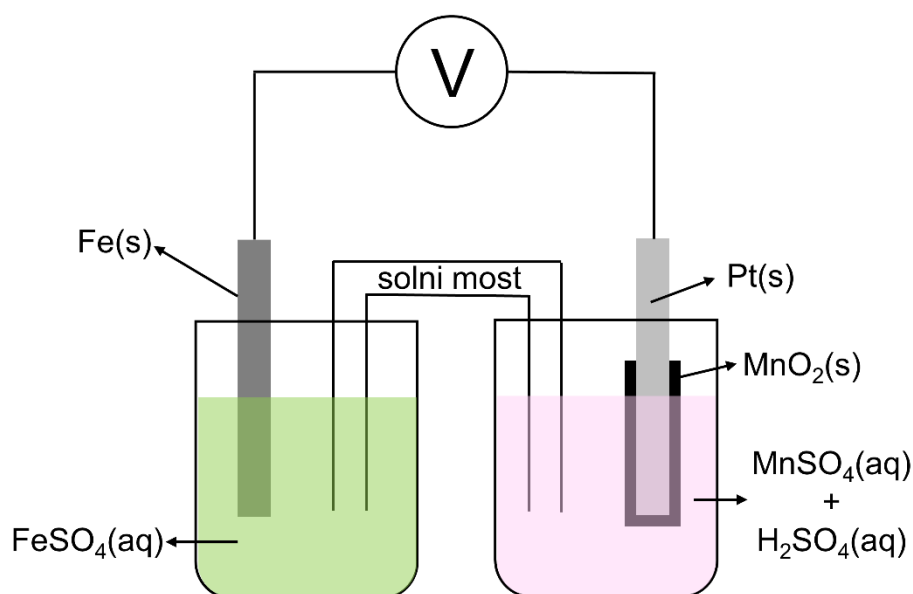
$$n(\text{Ni}) = \frac{8,9 \text{ g cm}^{-3} \cdot (236,1 - 245,0) \text{ cm}^3}{58,969 \text{ g mol}^{-1}} = 1,35 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ni}) = 1,35 \text{ mol}$$

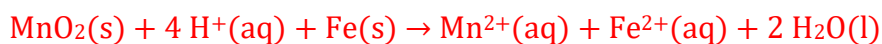
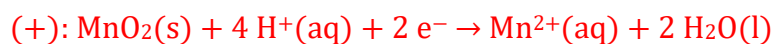
$$N = \frac{14,94 \text{ mol}}{1,35 \text{ mol}}$$

$$N = 11$$

Z2.19. a)



c)



d)

$$E_1 - E_2 = E_K - E_{A,1} - E_K + E_{A,2} = E_{A,2} - E_{A,1}$$

$$E_1 - E_2 = E_A^\ominus + \frac{RT}{\nu(\text{e}^-)F} \ln \left[\frac{a(\text{Fe}^{2+})_2}{a(\text{Fe})} \right] - E_A^\ominus - \frac{RT}{\nu(\text{e}^-)F} \ln \left[\frac{a(\text{Fe}^{2+})_1}{a(\text{Fe})} \right]$$

$$a(\text{Fe}) = 1$$

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{\nu(e^-)F} \ln \left[\frac{a(\text{Fe}^{2+})_2}{a(\text{Fe}^{2+})_1} \right]$$

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{\nu(e^-)F} \ln \left[\frac{\frac{\gamma_2(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Fe}^{2+})_2}{c^\ominus}}{\frac{\gamma_1(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Fe}^{2+})_1}{c^\ominus}} \right]$$

$$\gamma_1(\text{Fe}^{2+}) = \gamma_2(\text{Fe}^{2+}) = 1$$

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{\nu(e^-)F} \ln \left[\frac{c(\text{Fe}^{2+})_2}{c(\text{Fe}^{2+})_1} \right]$$

$$c(\text{Fe}^{2+})_2 = \frac{c(\text{Fe}^{2+})_1 V_1 + c(\text{Fe}^{2+})_D V_D}{V_1 + V_D}$$

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{\nu(e^-)F} \ln \left[\frac{c(\text{Fe}^{2+})_1 V_1 + c(\text{Fe}^{2+})_D V_D}{c(\text{Fe}^{2+})_1 (V_1 + V_D)} \right]$$

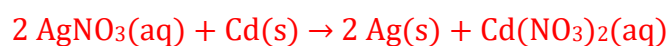
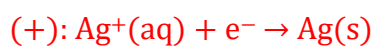
$$c(\text{Fe}^{2+})_1 = \frac{c(\text{Fe}^{2+})_D V_D}{(V_1 + V_D) e^{\frac{\nu(e^-)F(E_1 - E_2)}{RT}} - V_1}$$

$$c(\text{Fe}^{2+})_1 = \frac{0,10 \text{ mol dm}^{-3} \times 10 \text{ mL}}{(100 + 10) \text{ mL} e^{\frac{2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times 0,0105 \text{ V}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}} - 100 \text{ mL}}$$

$$c(\text{Fe}^{2+})_1 = 6,71 \text{ mmol dm}^{-3}$$

Z2.20. a) $\text{Cd(s)}|\text{Cd(NO}_3)_2(\text{aq})||\text{AgNO}_3(\text{aq})|\text{Ag(s)}$

b)



c)

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a(\text{Ag})^2 a[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]}{a(\text{AgNO}_3)^2 a(\text{Cd})} \right]$$

$$E^\ominus = E_K^\ominus - E_A^\ominus$$

$$E = E_K^\ominus - E_A^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a(\text{Ag})^2 a[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]}{a(\text{AgNO}_3)^2 a(\text{Cd})} \right]$$

$$a(\text{Ag}) = a(\text{Cd}) = 1$$

$$E = E_K^\ominus - E_A^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]}{a(\text{AgNO}_3)^2} \right]$$

$$E = E_K^\ominus - E_A^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left\{ \frac{\frac{\bar{\gamma}_\pm[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2] \cdot b[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]}{b^\ominus}}{\left[\frac{\bar{\gamma}_\pm(\text{AgNO}_3) \cdot b(\text{AgNO}_3)}{b^\ominus} \right]^2} \right\}$$

$$\bar{\gamma}_\pm[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2] = 10^{-A_b \cdot |z(\text{Cd}^{2+}) \cdot z(\text{NO}_3^-)| \cdot \frac{\sqrt{I_b[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]/b^\ominus}}{1 + \sqrt{I_b[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]/b^\ominus}}}$$

$$I_b[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2] = \frac{1}{2} \cdot [z(\text{Cd}^{2+})^2 \cdot b(\text{Cd}^{2+}) + z(\text{NO}_3^-)^2 \cdot b(\text{NO}_3^-)]$$

$$b(\text{Cd}^{2+}) = b[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2] = 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$b(\text{NO}_3^-) = 2 \cdot b[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2] = 0,02 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$I_b[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2] = 3 \cdot b[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2] = 0,03 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\bar{\gamma}_\pm[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2] = 10^{-0,511 \cdot |2 \cdot (-1)| \cdot \frac{\sqrt{0,03}}{1 + \sqrt{0,03}}} = 0,7065$$

$$\bar{\gamma}_\pm(\text{AgNO}_3) = 10^{-A_b \cdot |z(\text{Ag}^+) \cdot z(\text{NO}_3^-)| \cdot \frac{\sqrt{I_b(\text{AgNO}_3)/b^\ominus}}{1 + \sqrt{I_b(\text{AgNO}_3)/b^\ominus}}}$$

$$I_b(\text{AgNO}_3) = \frac{1}{2} \cdot [z(\text{Ag}^+)^2 \cdot b(\text{Ag}^+) + z(\text{NO}_3^-)^2 \cdot b(\text{NO}_3^-)]$$

$$I_b(\text{AgNO}_3) = b(\text{Ag}^+) = b(\text{NO}_3^-) = b(\text{AgNO}_3) = 0,05 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\bar{\gamma}_{\pm}(\text{AgNO}_3) = 10^{-0,511 \cdot |1 \cdot (-1)| \cdot \frac{\sqrt{0,05}}{1 + \sqrt{0,05}}} = 0,8065$$

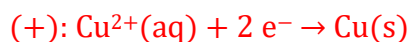
$$E = 0,799 \text{ V} + 0,402 \text{ V}$$

$$- \frac{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{2 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \left[\frac{\frac{0,7065 \cdot 0,01 \text{ mol kg}^{-1}}{b^{\ominus}}}{\left[\frac{0,8065 \cdot 0,05 \text{ mol kg}^{-1}}{b^{\ominus}} \right]^2} \right]$$

$$E = 1,18 \text{ V}$$

Z2.21. a) $\text{Zn(s)}|\text{ZnSO}_4(\text{aq}):\text{CuSO}_4(\text{aq})|\text{Cu(s)}$

b)



c)

$$E = E_K - E_A$$

$$E = E_K^{\ominus} - E_A^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a(\text{Cu})a(\text{ZnSO}_4)}{a(\text{Zn})a(\text{CuSO}_4)} \right]$$

$$a(\text{Zn}) = a(\text{Cu}) = 1$$

$$E = E_K^{\ominus} - E_A^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a(\text{ZnSO}_4)}{a(\text{CuSO}_4)} \right] = E_K^{\ominus} - E_A^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{\frac{\bar{\gamma}_{\pm}(\text{ZnSO}_4) \cdot c(\text{ZnSO}_4)}{c^{\ominus}}}{\frac{\bar{\gamma}_{\pm}(\text{CuSO}_4) \cdot c(\text{CuSO}_4)}{c^{\ominus}}} \right]$$

$$E = E_K^{\ominus} - E_A^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{\bar{\gamma}_{\pm}(\text{ZnSO}_4) \cdot c(\text{ZnSO}_4)}{\bar{\gamma}_{\pm}(\text{CuSO}_4) \cdot c(\text{CuSO}_4)} \right]$$

$$\bar{\gamma}_{\pm}(\text{ZnSO}_4) = 10^{-A_c \cdot |z(\text{Zn}^{2+}) \cdot z(\text{SO}_4^{2-})| \cdot \frac{\sqrt{I_c(\text{ZnSO}_4)/c^{\ominus}}}{1 + \sqrt{I_c(\text{ZnSO}_4)/c^{\ominus}}}}$$

$$I_c(\text{ZnSO}_4) = \frac{1}{2} \cdot [z(\text{Zn}^{2+})^2 \cdot c(\text{Zn}^{2+}) + z(\text{SO}_4^{2-})^2 \cdot c(\text{SO}_4^{2-})]$$

$$c(\text{Zn}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{ZnSO}_4) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$I_c(\text{ZnSO}_4) = 4 \cdot c(\text{ZnSO}_4) = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\bar{\gamma}_{\pm}(\text{ZnSO}_4) = 10^{-0,509 \cdot |2 \cdot (-2)| \cdot \frac{\sqrt{0,2}}{1 + \sqrt{0,2}}} = 0,2349$$

$$\bar{\gamma}_{\pm}(\text{CuSO}_4) = 10^{-A_c \cdot |z(\text{Cu}^{2+}) \cdot z(\text{SO}_4^{2-})| \cdot \frac{\sqrt{I_c(\text{CuSO}_4)/c^\ominus}}{1 + \sqrt{I_c(\text{CuSO}_4)/c^\ominus}}}$$

$$I_c(\text{CuSO}_4) = \frac{1}{2} \cdot [z(\text{Cu}^{2+})^2 \cdot c(\text{Cu}^{2+}) + z(\text{SO}_4^{2-})^2 \cdot c(\text{SO}_4^{2-})]$$

$$c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{CuSO}_4) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$$

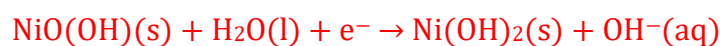
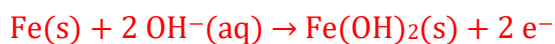
$$I_c(\text{CuSO}_4) = 4 \cdot c(\text{CuSO}_4) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\bar{\gamma}_{\pm}(\text{CuSO}_4) = 10^{-0,509 \cdot |2 \cdot (-2)| \cdot \frac{\sqrt{2}}{1 + \sqrt{2}}} = 0,0642$$

$$E = 0,337 \text{ V} + 0,762 \text{ V} - \frac{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{2 \cdot 96 485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \left[\frac{0,2349 \cdot 0,05}{0,0642 \cdot 0,5} \right]$$

$$E = 1,11 \text{ V}$$

Z2.22. a)



b)

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus = -zFE^\ominus$$

$$-RT \ln K^\ominus = -zFE^\ominus$$

$$K^\ominus = e^{\frac{zFE^\ominus}{RT}}$$

$$E^\ominus = E_K^\ominus - E_A^\ominus$$

$$K^\ominus = e^{\frac{zF(E_K^\ominus - E_A^\ominus)}{RT}}$$

$$K^\ominus = \frac{a(\text{Fe}(\text{OH})_2)a(\text{Ni}(\text{OH})_2)^2}{a(\text{Fe})a(\text{H}_2\text{O})^2a(\text{NiO}(\text{OH}))^2}$$

$$a(\text{Fe}(\text{OH})_2) = a(\text{Ni}(\text{OH})_2) = a(\text{Fe}) = a(\text{NiO}(\text{OH})) = 1$$

$$K^\ominus = \frac{1}{a(\text{H}_2\text{O})^2}$$

$$a(\text{H}_2\text{O}) = \gamma(\text{H}_2\text{O}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})$$

$$\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 1$$

$$a(\text{H}_2\text{O}) = x(\text{H}_2\text{O})$$

$$K^\ominus = \frac{1}{x(\text{H}_2\text{O})^2}$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \sqrt{\frac{1}{K^\ominus}}$$

$$x(\text{KOH}) = 1 - x(\text{H}_2\text{O}) = 1 - \sqrt{\frac{1}{K^\ominus}}$$

$$x(\text{KOH}) = 1 - \sqrt{\frac{1}{e^{\frac{zF(E_K^\ominus - E_A^\ominus)}{RT}}}}$$

$$x(\text{KOH}) = 1 - \sqrt{\frac{1}{e^{\frac{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (0,49 + 0,88) \text{ V}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}}}}$$

$$x(\text{KOH}) \approx 1$$



b)

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a(\text{Li}^+)^4 a(\text{OH}^-)^4}{a(\text{H}_2\text{O})^2 a(\text{O}_2) a(\text{Li})^4} \right]$$

$$a(\text{Li}) = a(\text{H}_2\text{O}) = 1$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a(\text{Li}^+)^4 a(\text{OH}^-)^4}{a(\text{O}_2)} \right]$$

$$= E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{\left[\frac{\bar{\gamma}_\pm \cdot c(\text{Li}^+)}{c^\ominus} \right]^4 \cdot \left[\frac{\bar{\gamma}_\pm \cdot c(\text{OH}^-)}{c^\ominus} \right]^4}{a(\text{O}_2)} \right]$$

$$\bar{\gamma}_\pm = 1$$

$$c(\text{Li}^+) = c(\text{OH}^-) = c(\text{LiOH})$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{c(\text{LiOH})^8}{a(\text{O}_2)} \right]$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 3,49 \text{ V} - 3,46 \text{ V} = -0,03 \text{ V}$$

$$\Delta E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{c_2(\text{LiOH})^8}{a(\text{O}_2)} \right] - E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{c_1(\text{LiOH})^8}{a(\text{O}_2)} \right]$$

$$\Delta E = \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{c_1(\text{LiOH})^8}{c_2(\text{LiOH})^8} \right] = \frac{8RT}{zF} \ln \left[\frac{c_1(\text{LiOH})}{c_2(\text{LiOH})} \right]$$

$$c_2(\text{LiOH}) = \frac{c_1(\text{LiOH})}{e^{\frac{\Delta E z F}{8RT}}}$$

$$c_2(\text{LiOH}) = \frac{1,5 \text{ mol dm}^{-3}}{\frac{-0,03 \text{ V} \cdot 4 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}}{e^{8 \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}}}$$

$$c_2(\text{LiOH}) = 2,7 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$n(\text{Li}) = n(\text{LiOH}) = [c_2(\text{LiOH}) - c_1(\text{LiOH})] \cdot V$$

$$n(\text{Li}) = \frac{m(\text{Li})}{M(\text{Li})}$$

$$m(\text{Li}) = n(\text{Li})M(\text{Li}) = [c_2(\text{LiOH}) - c_1(\text{LiOH})] \cdot VM(\text{Li})$$

$$m(\text{Li}) = (2,7 - 1,5) \text{ mol dm}^{-3} \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 6,941 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{Li}) = 8,3 \text{ mg}$$

c)

$$\xi = \frac{Q}{zF}$$

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{Li})}{\nu(\text{Li})} = \frac{\Delta m(\text{Li})}{M(\text{Li}) \cdot \nu(\text{Li})}$$

$$\frac{\Delta m(\text{Li})}{M(\text{Li}) \cdot \nu(\text{Li})} = \frac{Q}{zF}$$

$$\eta = \frac{Q}{Q_{\text{UK}}} = \frac{Q}{I \cdot \Delta t}$$

$$Q = \eta \cdot I \cdot \Delta t$$

$$\frac{\Delta m(\text{Li})}{M(\text{Li}) \cdot \nu(\text{Li})} = \frac{\eta \cdot I \cdot \Delta t}{zF}$$

$$\Delta m(\text{Li}) = \frac{M(\text{Li}) \cdot \nu(\text{Li}) \cdot \eta \cdot I \cdot \Delta t}{zF}$$

$$\rho(\text{Li}) = \frac{\Delta m(\text{Li})}{\Delta V(\text{Li})} = \frac{\Delta m(\text{Li})}{wlh}$$

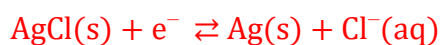
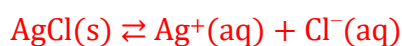
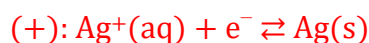
$$h = \frac{\Delta m(\text{Li})}{\rho(\text{Li})wl}$$

$$h = \frac{M(\text{Li}) \cdot \nu(\text{Li}) \cdot \eta \cdot I \cdot \Delta t}{zF\rho(\text{Li})wl}$$

$$h = \frac{6,941 \text{ g mol}^{-1} \cdot 4 \cdot 0,96 \cdot 0,2 \text{ A} \cdot 28 \cdot 60 \text{ s}}{4 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0,534 \text{ g cm}^{-3} \cdot 1,4 \text{ cm} \cdot 1,4 \text{ cm}}$$

$$h = 221,7 \text{ } \mu\text{m}$$

Z2.24. a)





b)

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-) - E^\ominus(\text{H}^+|\text{H}_2)$$

$$E^\ominus(\text{H}^+|\text{H}_2) = 0$$

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-)$$

$$E_K = E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) + \frac{RT}{\nu(\text{e}^-)F} \ln \left[\frac{a(\text{Ag})}{a(\text{Ag}^+)} \right]$$

$$a(\text{Ag}) \approx 1 \quad \nu(\text{e}^-) = -1$$

$$E_K = E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln[a(\text{Ag}^+)]^{-1}$$

$$E_K = E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln[a(\text{Ag}^+)]$$

$$K^\ominus = \frac{a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)}{a(\text{AgCl})}$$

$$a(\text{Ag}^+) = \frac{K^\ominus}{a(\text{Cl}^-)}$$

$$E_K = E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{K^\ominus}{a(\text{Cl}^-)} \right]$$

$$E_K = E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln[K^\ominus] - \frac{RT}{F} \ln[a(\text{Cl}^-)]$$

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-) = E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln[K^\ominus]$$

$$E^\ominus = 0,799 \text{ V} + \frac{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{96\,485 \text{ C mol}^{-1}} \ln[1,78 \cdot 10^{-10}]$$

$$E^\ominus = 0,222 \text{ V}$$

c)

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a(\text{Ag})^2 a(\text{H}^+)^2 \cdot a(\text{Cl}^-)^2}{a(\text{AgCl})^2 a(\text{H}_2)} \right]$$

$$a(\text{Ag}) = a(\text{AgCl}) \approx 1$$

$$a(\text{H}^+) = a(\text{Cl}^-)$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a(\text{H}^+)^4}{a(\text{H}_2)} \right]$$

$$a(\text{H}_2) = \frac{\varphi(\text{H}_2) \cdot p(\text{H}_2)}{p^\ominus} = \frac{1 \cdot p^\ominus}{p^\ominus} = 1$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln [a(\text{H}^+)]^4$$

$$\ln [a(\text{H}^+)] = \ln(10) \cdot \log [a(\text{H}^+)]$$

$$E = E^\ominus - \frac{4RT \ln(10)}{zF} \log [a(\text{H}^+)]$$

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$$

$$E = E^\ominus + \frac{4RT \ln(10)}{zF} \text{pH}$$

$$\text{pH} = \frac{(E - E^\ominus) \cdot zF}{4RT \ln(10)}$$

$$\text{pH} = \frac{(0,636 - 0,222) \text{ V} \cdot 2 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1}}{4 \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot \ln(10)}$$

$$\text{pH} = 3,5$$

Z2.25. a)

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a(\text{Ag})^2 a(\text{H}^+)^2 \cdot a(\text{Cl}^-)^2}{a(\text{AgCl})^2 a(\text{H}_2)} \right]$$

$$z = 2 \quad a(\text{Ag}) = a(\text{AgCl}) = a(\text{H}_2) = 1$$

$$a(\text{H}^+) = a(\text{Cl}^-) = \frac{\overline{\gamma}_\pm \cdot b}{b^\ominus}$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\bar{\gamma}_\pm \cdot b}{b^\ominus} \right)^4$$

$$E = E^\ominus - \frac{4RT}{2F} \ln \left(\frac{\bar{\gamma}_\pm \cdot b}{b^\ominus} \right)$$

$$E = E^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{b}{b^\ominus} \right) - \frac{2RT}{F} \ln \bar{\gamma}_\pm$$

$$\ln \bar{\gamma}_\pm = \ln 10 \cdot \log \bar{\gamma}_\pm$$

$$E = E^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{b}{b^\ominus} \right) - \frac{2RT \ln 10}{F} \log \bar{\gamma}_\pm$$

$$E + \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{b}{b^\ominus} \right) = E^\ominus - \frac{2RT \ln 10}{F} \log \bar{\gamma}_\pm$$

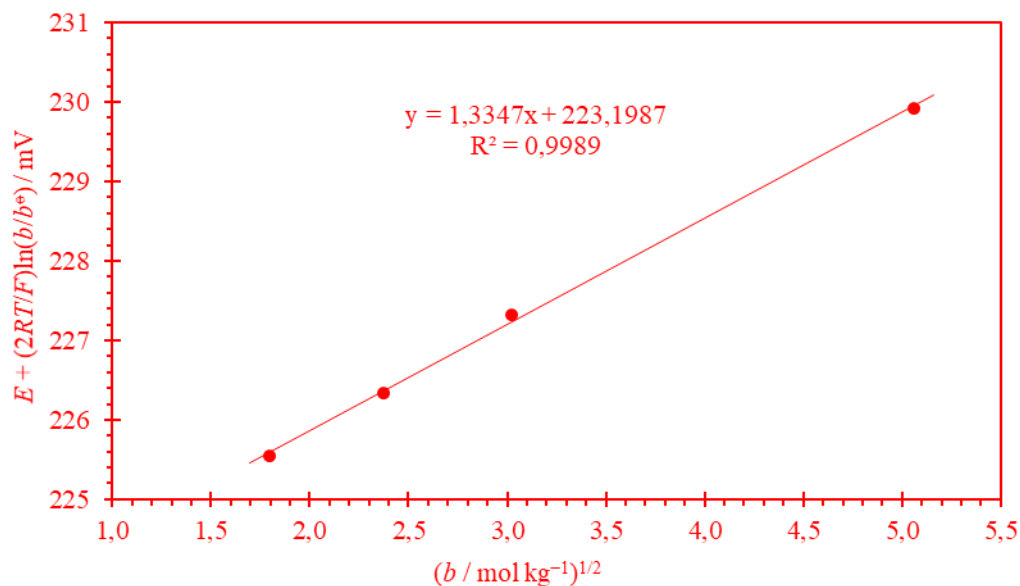
$$\log \bar{\gamma}_\pm = -A_b |z(\text{H}^+) \cdot z(\text{Cl}^-)| \cdot \sqrt{\frac{I_b}{b^\ominus}}$$

$$I_b = \frac{1}{2} \cdot [z(\text{H}^+)^2 \cdot b(\text{H}^+) + z(\text{Cl}^-)^2 \cdot b(\text{Cl}^-)] = b$$

$$\log \bar{\gamma}_\pm = -A_b |z(\text{H}^+) \cdot z(\text{Cl}^-)| \cdot \sqrt{\frac{b}{b^\ominus}}$$

$$E + \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{b}{b^\ominus} \right) = E^\ominus + \frac{2RT A_b |z(\text{H}^+) \cdot z(\text{Cl}^-)| \ln 10}{F} \sqrt{\frac{b}{b^\ominus}}$$

b)



c)

$$E + \frac{2RT}{F} \ln\left(\frac{b}{b^\ominus}\right) = E^\ominus + \frac{2RTA_b |z(\text{H}^+) \cdot z(\text{Cl}^-)| \ln 10}{F} \sqrt{\frac{b}{b^\ominus}}$$

$$a = \frac{2RTA_b |z(\text{H}^+) \cdot z(\text{Cl}^-)| \ln 10}{F}$$

$$a = \frac{\left[E + \frac{2RT}{F} \ln\left(\frac{b}{b^\ominus}\right) \right]_2 - \left[E + \frac{2RT}{F} \ln\left(\frac{b}{b^\ominus}\right) \right]_1}{\left(\sqrt{\frac{b}{b^\ominus}} \right)_2 - \left(\sqrt{\frac{b}{b^\ominus}} \right)_1}$$

$$a = \frac{229,9 \text{ mV} - 225,6 \text{ mV}}{5,063 - 1,793}$$

$$a = 1,3375 \text{ mV}$$

$$b = E^\ominus$$

$$b = \left[E + \frac{2RT}{F} \ln\left(\frac{b}{b^\ominus}\right) \right]_3 - a \cdot \left(\sqrt{\frac{b}{b^\ominus}} \right)_3$$

$$b = 226,3 \text{ mV} - 1,3375 \text{ mV} \cdot 2,370$$

$$E^\ominus = 223,2 \text{ mV}$$

Z2.26. a)



b)

$$E = E_{\text{K}}^{\ominus} - E_{\text{A}}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a(\text{Br}_2)_{\text{A}}}{a(\text{Br}_2)_{\text{K}}} \right]$$

$$E_{\text{K}}^{\ominus} = E_{\text{A}}^{\ominus}$$

$$E = -\frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{\frac{\varphi(\text{Br}_2)_{\text{A}} \cdot p(\text{Br}_2)_{\text{A}}}{p^{\ominus}}}{\frac{\varphi(\text{Br}_2)_{\text{K}} \cdot p(\text{Br}_2)_{\text{K}}}{p^{\ominus}}} \right]$$

$$\varphi(\text{Br}_2)_{\text{A}} = \varphi(\text{Br}_2)_{\text{K}} = 1$$

$$E = -\frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{p(\text{Br}_2)_{\text{A}}}{p(\text{Br}_2)_{\text{K}}} \right]$$

$$E = -\frac{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \left[\frac{0,1 \text{ bar}}{1,0 \text{ bar}} \right]$$

$$E = 0,0295 \text{ V}$$

$$E = 29,5 \text{ mV}$$

c) Elektromotivnost promatranog članka ne ovisi o pH otopine HBr.

d)

$$\text{pH} = -\log[a(\text{H}^+)]$$

$$\text{pH} = -\log \left[\frac{\gamma(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}^+)}{c^{\ominus}} \right]$$

$$\gamma(\text{H}^+) = 10^{-A_c \cdot z(\text{H}^+)^2 \cdot \frac{\sqrt{I_c/c^\ominus}}{1+\sqrt{I_c/c^\ominus}}}$$

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot c_i$$

$$I_c = \frac{1}{2} \cdot [z(\text{H}^+)^2 \cdot c(\text{H}^+) + z(\text{Br}^-)^2 \cdot c(\text{Br}^-)]$$

$$c(\text{H}^+) = c(\text{Br}^-) = c(\text{HBr}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$I_c = \frac{1}{2} \cdot [z(\text{H}^+)^2 \cdot c(\text{HBr}) + z(\text{Br}^-)^2 \cdot c(\text{HBr})]$$

$$I_c = \frac{1}{2} \cdot [1^2 \cdot 0,5 \text{ mol dm}^{-3} + (-1)^2 \cdot 0,5 \text{ mol dm}^{-3}]$$

$$I_c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$$

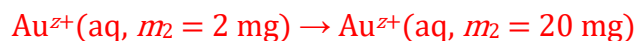
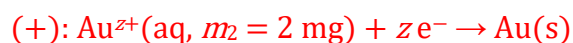
$$\gamma(\text{H}^+) = 10^{-0,509 \cdot |1 \cdot (-1)| \cdot \frac{\sqrt{0,5}}{1+\sqrt{0,5}}}$$

$$\gamma(\text{H}^+) = 0,6154$$

$$\text{pH} = -\log \left[\frac{0,6154 \cdot 0,5 \text{ mol dm}^{-3}}{c^\ominus} \right]$$

$$\text{pH} = 0,51$$

Z2.27. a)



b)

$$E = E_K^\ominus - E_A^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a(\text{Au}^{z+})_A}{a(\text{Au}^{z+})_K} \right]$$

$$E_K^\ominus = E_A^\ominus$$

$$E = -\frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{\frac{\gamma(\text{Au}^{z+})_A \cdot c(\text{Au}^{z+})_A}{c^\ominus}}{\frac{\gamma(\text{Au}^{z+})_K \cdot c(\text{Au}^{z+})_K}{c^\ominus}} \right]$$

$$\gamma(\text{Au}^{z+})_A = \gamma(\text{Au}^{z+})_K = 1$$

$$E = -\frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{c(\text{Au}^{z+})_A}{c(\text{Au}^{z+})_K} \right] = -\frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{\frac{n(\text{Au}^{z+})_A}{V_1}}{\frac{n(\text{Au}^{z+})_K}{V_2}} \right]$$

$$V_1 = V_2$$

$$E = -\frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{n(\text{Au}^{z+})_A}{n(\text{Au}^{z+})_K} \right] = -\frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{x \cdot n(\text{Au}_x\text{Cl}_y)_A}{x \cdot n(\text{Au}_x\text{Cl}_y)_K} \right]$$

$$= -\frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{\frac{x \cdot m(\text{Au}_x\text{Cl}_y)_A}{M(\text{Au}_x\text{Cl}_y)}}{\frac{x \cdot m(\text{Au}_x\text{Cl}_y)_K}{M(\text{Au}_x\text{Cl}_y)}} \right]$$

$$E = -\frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{m(\text{Au}_x\text{Cl}_y)_A}{m(\text{Au}_x\text{Cl}_y)_K} \right]$$

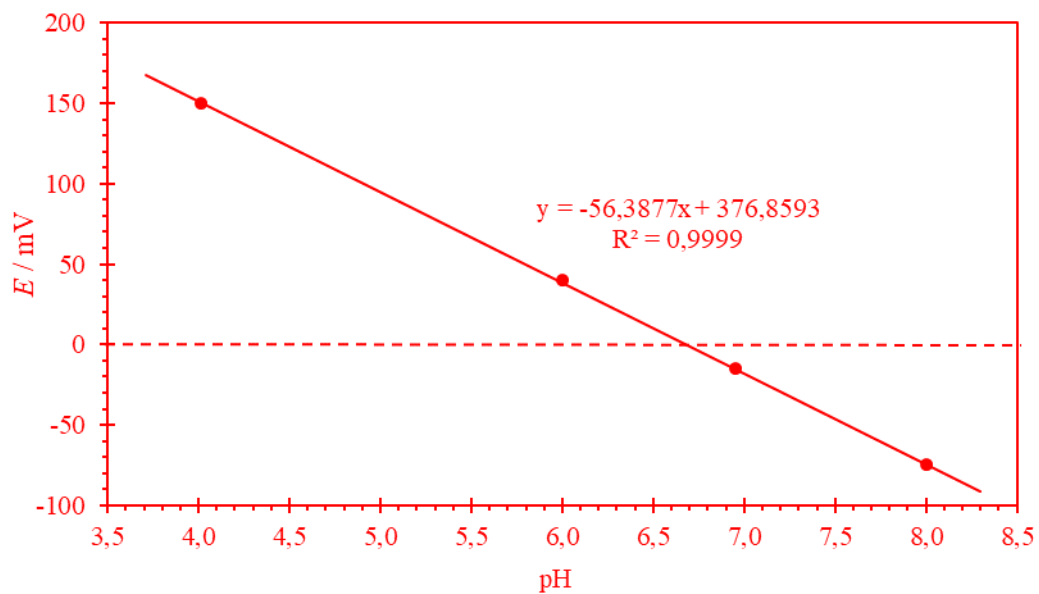
$$z = -\frac{RT}{EF} \ln \left[\frac{m(\text{Au}_x\text{Cl}_y)_A}{m(\text{Au}_x\text{Cl}_y)_K} \right]$$

$$z = -\frac{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{(-0,0193 \text{ V}) \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \left[\frac{20 \text{ mg}}{2 \text{ mg}} \right]$$

$$z = 3$$

c) Al_2Cl_6

Z2.28. a)



b)

$$E = E^\ominus - E_{\text{ref}} - \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}$$

$$a = -\frac{RT \ln 10}{F}$$

$$a = \frac{E_2 - E_1}{\text{pH}_2 - \text{pH}_1} = \frac{40,0 \text{ mV} - 150,0 \text{ mV}}{6,00 - 4,01}$$

$$a = -55,28 \text{ mV}$$

$$b = E^\ominus - E_{\text{ref}}$$

$$b = E_3 - a \cdot \text{pH}_3$$

$$b = -15 \text{ mV} + 55,28 \text{ mV} \cdot 6,95$$

$$b = 369,2 \text{ mV}$$

$$E = -55,28 \text{ mV} \cdot \text{pH} + 369,2 \text{ mV}$$

c)

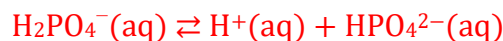
$$E = -55,28 \text{ mV} \cdot \text{pH} + 369,2 \text{ mV}$$

$$\text{pH} = \frac{E - 369,2 \text{ mV}}{-55,28 \text{ mV}}$$

$$\text{pH} = \frac{-40,0 \text{ mV} - 369,2 \text{ mV}}{-55,28 \text{ mV}}$$

$$\text{pH} = 7,40$$

d)



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+) = -\log \left\{ \frac{\gamma(\text{H}^+) [\text{H}^+]}{c^\ominus} \right\}$$

$$\gamma(\text{H}^+) = 1 \quad \rightarrow \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} c^\ominus$$

$$K_a = \frac{10^{-\text{pH}} c^\ominus \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$c_{\text{uk}} = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{K_a \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{10^{-\text{pH}} c^\ominus}$$

$$c_{\text{uk}} = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + \frac{K_a \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{10^{-\text{pH}} c^\ominus}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{c_{\text{uk}}}{1 + \frac{K_a}{10^{-\text{pH}} c^\ominus}}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{0,001 \text{ mol dm}^{-3}}{1 + \frac{6,15 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}}{10^{-7,40} c^\ominus}}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 3,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = c_{\text{uk}} - [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,001 \text{ mol dm}^{-3} - 3,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 6,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Z2.29. a)

$$\text{pH} = \frac{E - 386,885 \text{ mV}}{-56,635 \text{ mV}}$$

$$\text{pH} = \frac{109,4 \text{ mV} - 386,885 \text{ mV}}{-56,635 \text{ mV}}$$

$$\text{pH} = 4,90$$

b)

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot c_i$$

$$I_c = \frac{1}{2} [z(\text{Na}^+)^2 c(\text{Na}^+) + z(\text{Ca}^{2+})^2 c(\text{Ca}^{2+}) + z(\text{NH}_4^+)^2 c(\text{NH}_4^+) + z(\text{SO}_4^{2-})^2 c(\text{SO}_4^{2-}) + z(\text{NO}_3^-)^2 c(\text{NO}_3^-) + z(\text{Cl}^-)^2 c(\text{Cl}^-)]$$

$$I_c = \frac{1}{2} [1^2 \cdot 67,5 + 2^2 \cdot 26,7 + 1^2 \cdot 79,7 + (-2)^2 \cdot 54,6 + (-1)^2 \cdot 49,4 + (-1)^2 \cdot 61,3] \mu\text{mol dm}^{-3}$$

$$I_c = 291,6 \mu\text{mol dm}^{-3}$$

c)

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$$

$$\text{pH} = -\log \left[\frac{\gamma(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}^+)}{c^\ominus} \right]$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma(\text{H}^+)} c^\ominus$$

$$\gamma(\text{H}^+) = 10^{-A_c \cdot z(\text{H}^+)^2 \cdot \sqrt{I_c / c^\ominus}}$$

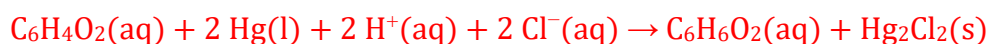
$$\gamma(\text{H}^+) = 10^{-0,509 \cdot 1 \cdot \sqrt{291,6 \cdot 10^{-6}}}$$

$$\gamma(\text{H}^+) = 0,98$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{10^{-4,90}}{0,98} c^\ominus$$

$$c(\text{H}^+) = 1,29 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Z2.30. a)



b) Kinhidronova elektroda nije pogodna za mjerenje u lužnatom području jer je hidrokinon slaba kiselina. Prema tome kada je koncentracija H^+ iona same otopine dovoljno niska, prisutnost hidrokinona će činiti glavni doprinos koncentraciji H^+ iona.

c)

$$E = E_K - E_A$$

$$E = E_K^\ominus + \frac{RT}{\nu(\text{e}^-)F} \ln \left[\frac{a(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2)}{a(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)a(\text{H}^+)^2} \right] - E_A$$

$$a(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2) = a(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)$$

$$E = E_K^\ominus - \frac{2RT}{\nu(\text{e}^-)F} \ln[a(\text{H}^+)] - E_A$$

$$\ln[a(\text{H}^+)] = \frac{\log[a(\text{H}^+)]}{\log(e)}$$

$$E = E_K^\ominus - \frac{2RT}{\nu(\text{e}^-)F \log(e)} \log[a(\text{H}^+)] - E_A$$

$$E = E_K^\ominus - E_A + \frac{2RT}{\nu(\text{e}^-)F \log(e)} \text{pH}$$

$$\text{pH} = \frac{\nu(\text{e}^-)F \log(e)(E - E_K^\ominus + E_A)}{2RT}$$

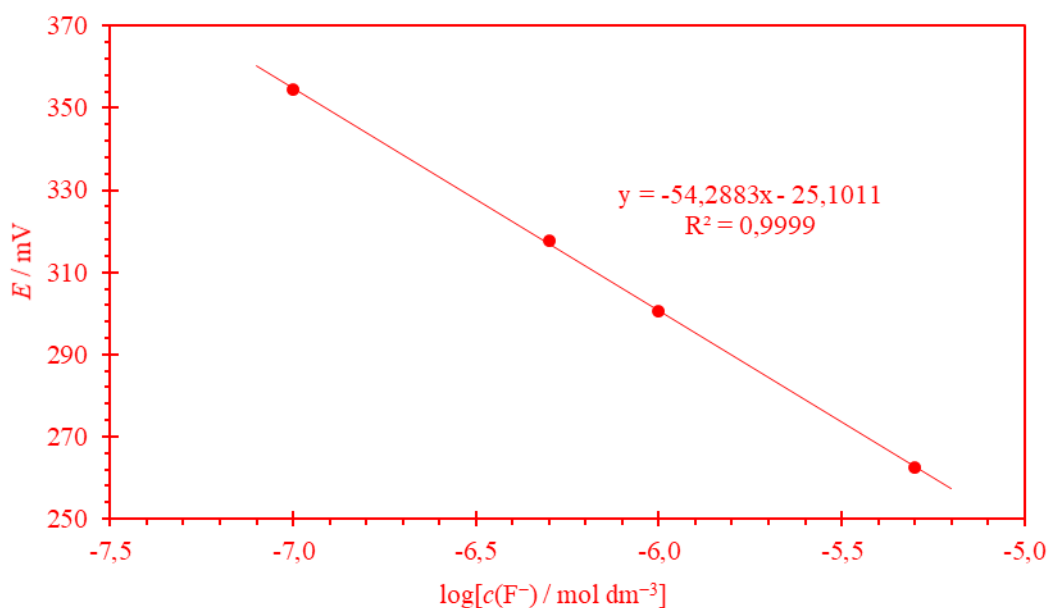
$$\text{pH} = \frac{(-2) \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \cdot \log(e) \cdot (0,313 - 0,699 + 0,244)\text{V}}{2 \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}$$

pH = 2,4

Z2.31. a)

$c(\text{NaF}) / \mu\text{mol dm}^{-3}$	E / mV	$\log[c(\text{NaF})/\text{mol dm}^{-3}]$
0,1	354,6	-7,0
0,5	317,6	-6,3
1,0	300,5	-6,0
5,0	262,5	-5,3

b)



c)

$$w(\text{NaF}) = \frac{m(\text{NaF})}{m(\text{pasta})} \cdot 100 \% = \frac{n(\text{NaF}) \cdot M(\text{NaF})}{m(\text{pasta})} \cdot 100 \%$$

$$w(\text{NaF}) = \frac{c(\text{F}^-) \cdot V \cdot M(\text{NaF})}{m(\text{pasta})} \cdot 100 \%$$

$$E = E^\ominus - E_{\text{ref}} + \frac{RT \ln 10}{F} \text{pF}$$

$$\text{pF} = -\log[a(\text{F}^-)]$$

$$E = E^\ominus - E_{\text{ref}} - \frac{RT \ln 10}{F} \log[a(\text{F}^-)]$$

$$E = E^\ominus - E_{\text{ref}} - \frac{RT \ln 10}{F} \log \left[\gamma(\text{F}^-) \cdot \frac{c(\text{F}^-)}{c^\ominus} \right]$$

$$E = E^\ominus - E_{\text{ref}} - \frac{RT \ln 10}{F} \log[\gamma(\text{F}^-)] - \frac{RT \ln 10}{F} \log \left[\frac{c(\text{F}^-)}{c^\ominus} \right]$$

$$\gamma(\text{F}^-) = 10^{-A_c \cdot z(\text{F}^-)^2 \cdot \frac{\sqrt{I_c/c^\ominus}}{1 + \sqrt{I_c/c^\ominus}}}$$

Ionska jakost otopine uzorka je praktički stalna i jednaka je ionskim jakostima standardnih otopina NaF pa je koeficijent aktiviteta F^- iona konstanta.

$$E = b + a \cdot \log \left[\frac{c(\text{F}^-)}{c^\ominus} \right]$$

$$a = -\frac{RT \ln 10}{F}$$

$$b = E^\ominus - E_{\text{ref}} - \frac{RT \ln 10}{F} \log[\gamma(\text{F}^-)]$$

$$a = \frac{E_2 - E_1}{\log \left[\frac{c(\text{F}^-)}{c^\ominus} \right]_2 - \log \left[\frac{c(\text{F}^-)}{c^\ominus} \right]_1} = \frac{262,5 \text{ mV} - 300,5 \text{ mV}}{-5,3 + 6,0} = -54,37 \text{ mV}$$

$$b = E_3 - a \cdot \log \left[\frac{c(\text{F}^-)}{c^\ominus} \right]_3 = 354,6 \text{ mV} + 54,37 \text{ mV} \cdot (-7) = -25,96 \text{ mV}$$

$$E = -25,96 \text{ mV} - 54,37 \text{ mV} \cdot \log \left[\frac{c(\text{F}^-)}{c^\ominus} \right]$$

$$\log \left[\frac{c(\text{F}^-)}{c^\ominus} \right] = -\frac{E + 25,96 \text{ mV}}{54,37 \text{ mV}} = -\frac{288,6 \text{ mV} + 25,96 \text{ mV}}{54,37 \text{ mV}} = -5,7855$$

$$c(\text{F}^-) = 1,64 \mu\text{mol dm}^{-3}$$

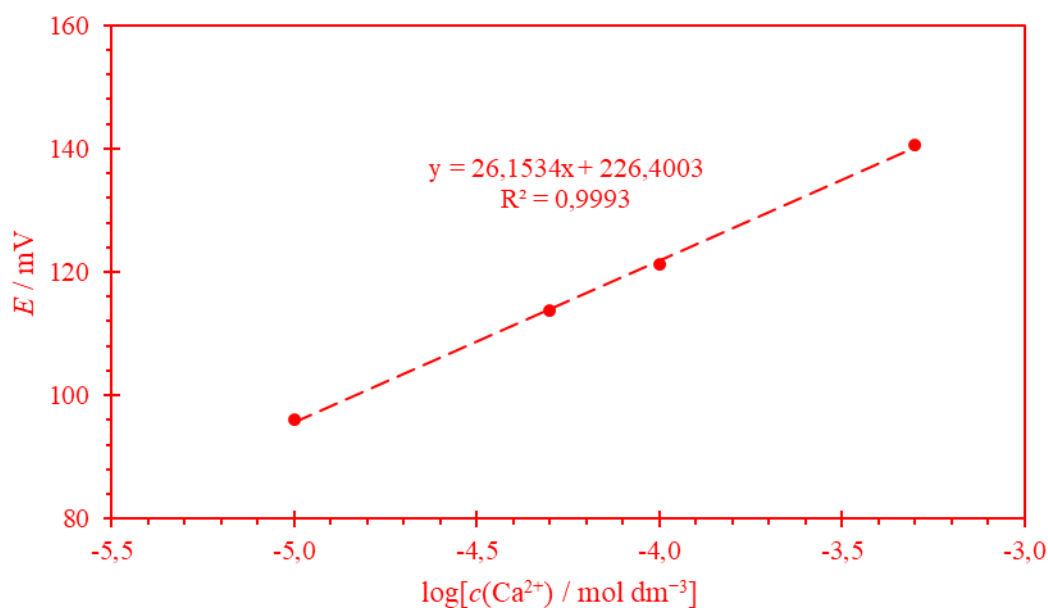
$$w(\text{NaF}) = \frac{1,64 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,1 \text{ dm}^3 \cdot 41,988 \text{ g mol}^{-1}}{0,005 \text{ g}} \cdot 100 \%$$

$$w(\text{NaF}) = 0,1377 \%$$

Z2.32. a)

$10^4 c(\text{CaCl}_2) / \text{mmol dm}^{-3}$	E / mV	$\log[c(\text{Ca}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}]$
0,1	96,0	-5,0
0,5	113,7	-4,3
1,0	121,2	-4,0
5,0	140,5	-3,3

b)



c)

$$E = E^\ominus - E_{\text{ref}} + \frac{RT \ln 10}{2F} \log[a(\text{Ca}^{2+})]$$

$$E = E^\ominus - E_{\text{ref}} + \frac{RT \ln 10}{2F} \log \left[\gamma(\text{Ca}^{2+}) \cdot \frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c^\ominus} \right]$$

$$E = E^\ominus - E_{\text{ref}} + \frac{RT \ln 10}{2F} \log[\gamma(\text{Ca}^{2+})] + \frac{RT \ln 10}{2F} \log \left[\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c^\ominus} \right]$$

$$\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-A_c \cdot z(\text{Ca}^{2+})^2 \cdot \frac{\sqrt{I_c/c^\ominus}}{1 + \sqrt{I_c/c^\ominus}}}$$

Ionska jakost otopine uzorka je praktički stalna i jednaka je ionskim jakostima standardnih otopina CaCl_2 pa je koeficijent aktiviteta Ca^{2+} iona konstanta.

$$E = b + a \cdot \log \left[\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c^\ominus} \right]$$

$$a = \frac{RT \ln 10}{2F}$$

$$b = E^\ominus - E_{\text{ref}} + \frac{RT \ln 10}{F} \log[\gamma(\text{Ca}^{2+})]$$

$$a = \frac{E_2 - E_1}{\log \left[\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c^\ominus} \right]_2 - \log \left[\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c^\ominus} \right]_1} = \frac{113,7 \text{ mV} - 96,0 \text{ mV}}{-4,301 + 5,000} = 25,32 \text{ mV}$$

$$b = E_3 - a \cdot \log \left[\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c^\ominus} \right]_3 = 140,5 \text{ mV} - 25,32 \text{ mV} \cdot (-3,301) = 224,09 \text{ mV}$$

$$E = 224,09 \text{ mV} + 25,32 \text{ mV} \cdot \log \left[\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c^\ominus} \right]$$

$$\log \left[\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c^\ominus} \right] = \frac{E - 224,09 \text{ mV}}{25,32 \text{ mV}}$$

$$\log \left[\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c^\ominus} \right] = \frac{113,0 \text{ mV} - 224,09 \text{ mV}}{25,32 \text{ mV}} = -4,3870$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

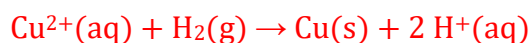
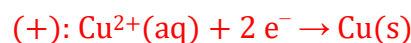
$$c(\text{Ca}^{2+})_1 \cdot V_1 = c(\text{Ca}^{2+})_2 \cdot V_2$$

$$c(\text{Ca}^{2+})_1 = \frac{c(\text{Ca}^{2+})_2 \cdot V_2}{V_1} = \frac{4,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 25,0 \text{ mL}}{0,5 \text{ mL}}$$

$$c(\text{Ca}^{2+})_1 = \frac{4,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 25,0 \text{ mL}}{0,5 \text{ mL}}$$

$$c(\text{Ca}^{2+})_1 = 2,05 \text{ mmol dm}^{-3}$$

Z2.33. a)



b) Elektrodni potencijal bakar-bakrov(II) sulfat referentne elektrode ovisi o temperaturi, čistoći bakrene elektrode i relativnom aktivitetu Cu^{2+} iona.

c)

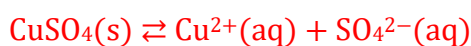
$$E = E_K - E_A$$

$$E_A = E^\ominus(\text{Pt}|\text{H}^+|\text{H}_2) = 0$$

$$E = E_K = E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) + \frac{RT}{\nu(\text{e}^-)F} \ln \left[\frac{a(\text{Cu})}{a(\text{Cu}^{2+})} \right]$$

$$a(\text{Cu}) = 1$$

$$E = E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) - \frac{RT}{\nu(\text{e}^-)F} \ln a(\text{Cu}^{2+})$$



$$K_s^\ominus = \frac{a(\text{Cu}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-})}{a(\text{CuSO}_4)}$$

$$a(\text{CuSO}_4) = 1$$

$$a(\text{Cu}^{2+}) = a(\text{SO}_4^{2-})$$

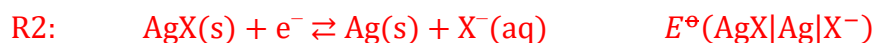
$$a(\text{Cu}^{2+}) = \sqrt{K_s^\ominus}$$

$$E = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) - \frac{RT}{\nu(\text{e}^-)F} \ln \sqrt{K_s^\ominus}$$

$$E = 0,337 \text{ V} + \frac{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{2 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \sqrt{2,28 \cdot 10^{-2}}$$

$$E = 0,313 \text{ V}$$

Z2.34. a)



$$K^\ominus = e^{\frac{-\Delta_r G^\ominus}{RT}}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -zFE^\ominus$$

$$K^\ominus = e^{\frac{zFE^\ominus}{RT}}$$

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{AgX}|\text{Ag}|X^-) - E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag})$$

$$K^\ominus = e^{\frac{zF[E^\ominus(\text{AgX}|\text{Ag}|X^-) - E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag})]}{RT}}$$

$$K^\ominus(\text{AgCl}) = e^{\frac{1 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (0,220 - 0,799) \text{ V}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}}$$

$$K^\ominus(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

$$K^\ominus(\text{AgBr}) = e^{\frac{1 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (0,0713 - 0,799) \text{ V}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}}$$

$$K^\ominus(\text{AgBr}) = 5,0 \cdot 10^{-13}$$

b) U čistoj vodi je topljiviji AgCl.

c)

$$\kappa = \sum_i \kappa_i = \kappa(\text{Ag}^+) + \kappa(\text{Br}^-)$$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

$$\kappa = \lambda(\text{Ag}^+) \cdot [\text{Ag}^+] + \lambda(\text{Br}^-) \cdot [\text{Br}^-]$$

$$\lambda(\text{Ag}^+) \approx \lambda_0(\text{Ag}^+) \quad \lambda(\text{Br}^-) \approx \lambda_0(\text{Br}^-)$$

$$\kappa = \lambda_0(\text{Ag}^+) \cdot [\text{Ag}^+] + \lambda_0(\text{Br}^-) \cdot [\text{Br}^-]$$

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-]$$

$$\kappa = \lambda_0(\text{Ag}^+) \cdot s + \lambda_0(\text{Br}^-) \cdot s = [\lambda_0(\text{Ag}^+) + \lambda_0(\text{Br}^-)] \cdot s$$

$$K^\ominus = \frac{a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Br}^-)}{a(\text{AgBr})} = \frac{\frac{\gamma(\text{Ag}^+) \cdot [\text{Ag}^+]}{c^\ominus} \cdot \frac{\gamma(\text{Br}^-) \cdot [\text{Br}^-]}{c^\ominus}}{a(\text{AgBr})}$$

$$a(\text{AgBr}) = \gamma(\text{Ag}^+) = \gamma(\text{Br}^-) \approx 1$$

$$K^\ominus = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-]}{(c^\ominus)^2} = \frac{s^2}{(c^\ominus)^2}$$

$$s = \sqrt{K^\ominus (c^\ominus)^2}$$

$$\kappa = [\lambda_0(\text{Ag}^+) + \lambda_0(\text{Br}^-)] \cdot \sqrt{K^\ominus (c^\ominus)^2}$$

$$\kappa = [61,9 + 78,1] \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \frac{\text{mol}}{1000 \text{ cm}^3} \sqrt{5,0 \cdot 10^{-13}}$$

$$\kappa = 9,9 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$$



b)

$$\Delta_r G^\ominus = -z \cdot F \cdot E^\ominus$$

$$E^\ominus = E_K^\ominus - E_A^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus = -z \cdot F \cdot (E_K^\ominus - E_A^\ominus)$$

$$\Delta_r G^\ominus = -4 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (1,23 + 0,44) \text{ V}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -644,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c)

$$\Delta_r G < 0$$

$$\Delta_r G^\ominus + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} < 0$$

$$\Delta_r G^\ominus + RT \ln \left[\frac{a(\text{Fe}^{2+})^2 a(\text{H}_2\text{O})^2}{a(\text{Fe})^2 a(\text{O}_2) a(\text{H}^+)^4} \right] < 0$$

$$a(\text{Fe}) = a(\text{H}_2\text{O}) = \gamma(\text{Fe}^{2+}) = f(\text{O}_2) = 1$$

$$\Delta_r G^\ominus + RT \ln \left[\frac{c(\text{Fe}^{2+})^2 p^\ominus}{p(\text{O}_2) a(\text{H}^+)^4 (c^\ominus)^2} \right] < 0$$

$$\ln \left[\frac{c(\text{Fe}^{2+})^2 p^\ominus}{p(\text{O}_2)(c^\ominus)^2} \right] - \ln[a(\text{H}^+)]^4 < -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}$$

$$-4 \cdot \ln 10 \cdot \log[a(\text{H}^+)] < -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} - \ln \left[\frac{c(\text{Fe}^{2+})^2 p^\ominus}{x(\text{O}_2) \cdot p \cdot (c^\ominus)^2} \right]$$

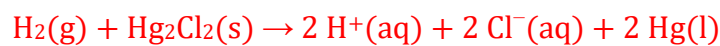
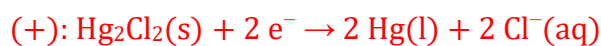
$$\text{pH} = -\log[a(\text{H}^+)]$$

$$\text{pH} < \frac{-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} - \ln \left[\frac{c(\text{Fe}^{2+})^2 p^\ominus}{x(\text{O}_2) \cdot p \cdot (c^\ominus)^2} \right]}{4 \cdot \ln 10}$$

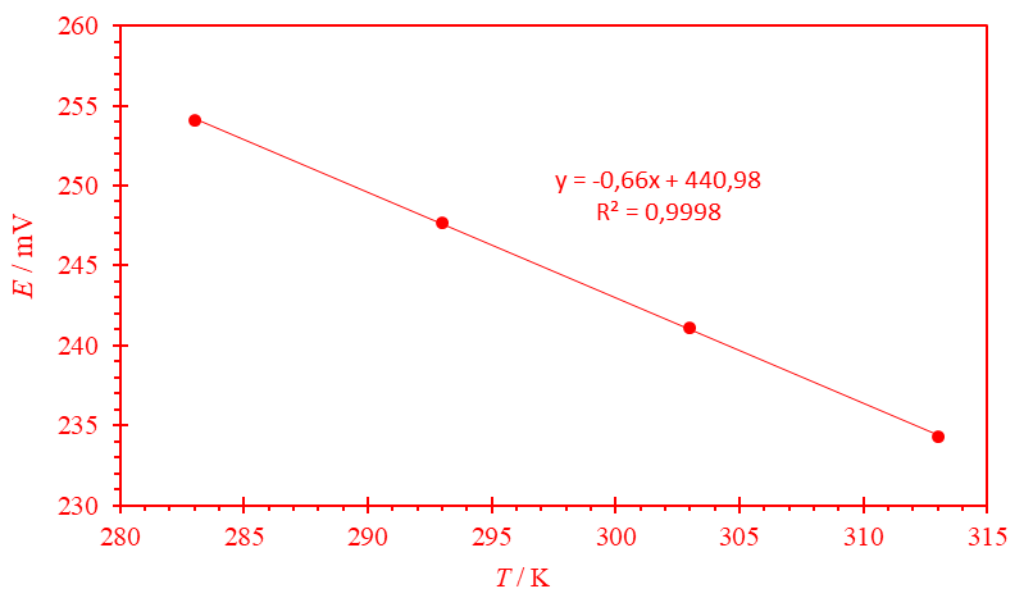
$$\text{pH} < \frac{-\frac{-644,5 \text{ kJ mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} - \ln \left[\frac{(10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})^2 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{0,208 \cdot 101325 \text{ Pa} \cdot (c^\ominus)^2} \right]}{4 \cdot \ln 10}$$

$$0 < \text{pH} < 29,5$$

Z2.36. a)



b)



c)

$$E = E_K - E_A$$

$$E_A = E^\ominus(\text{H}^+|\text{H}_2) = 0$$

$$E = E_K = E^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}|\text{Cl}^-) - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a(\text{Cl}^-)^2 a(\text{Hg})^2}{a(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)} \right]$$

$$a(\text{Cl}^-) = a(\text{Hg}) = a(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = \text{konst.}$$

$$a = -\frac{R}{zF} \ln \left[\frac{a(\text{Cl}^-)^2 a(\text{Hg})^2}{a(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)} \right]$$

$$a = \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1} = \frac{234,3 \text{ mV} - 254,1 \text{ mV}}{313 \text{ K} - 283 \text{ K}}$$

$$a = -0,6600 \text{ mV K}^{-1}$$

$$b = E^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}|\text{Cl}^-)$$

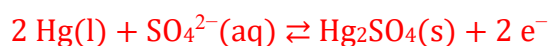
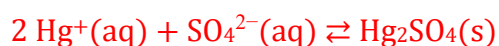
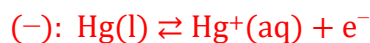
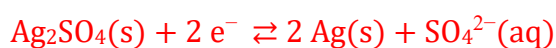
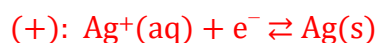
$$b = E_3 - a \cdot T_3$$

$$b = 241,1 \text{ mV} + 0,6600 \text{ mV K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}$$

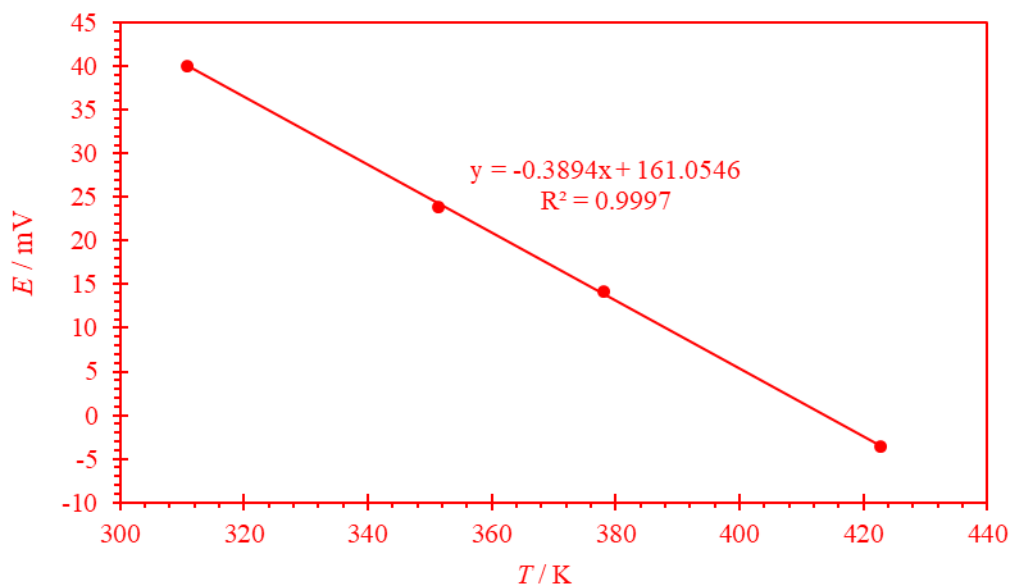
$$b = 441,1 \text{ mV}$$

$$E^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}|\text{Cl}^-) = 441,1 \text{ mV}$$

Z2.37. a)



b)



c)

$$\Delta_r G = -zFE$$

$$\Delta_r H - T\Delta_r S = -zFE$$

$$E = -\frac{\Delta_r H}{zF} + \frac{\Delta_r S}{zF}T$$

$$a = \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1} = \frac{(40,1 - 14,2) \text{ mV}}{(310,9 - 378,0) \text{ K}}$$

$$a = -0,3860 \text{ mV K}^{-1}$$

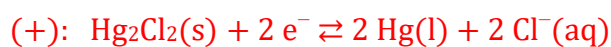
$$a = \frac{\Delta_r S}{zF}$$

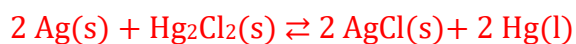
$$\Delta_r S = azF$$

$$\Delta_r S = -0,3860 \cdot 10^{-3} \text{ V K}^{-1} \cdot 2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S = -74,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Z2.38. a)





b)

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a(\text{AgCl})^2 a(\text{Hg})^2}{a(\text{Ag})^2 a(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)} \right]$$

$$a(\text{Ag}) = a(\text{AgCl}) = a(\text{Hg}) = a(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1$$

$$E = E^\ominus$$

$$E = E^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}|\text{Cl}^-) - E^\ominus(\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-)$$

$$E = 268 \text{ mV} - 222 \text{ mV}$$

$$E = 46 \text{ mV}$$

c)

$$\Delta_r G^\ominus = -z \cdot F \cdot E^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus = -2 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0,046 \text{ V}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -8,88 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus = -z \cdot F \cdot E^\ominus$$

$$E^\ominus = \frac{\Delta_r S^\ominus}{zF} T - \frac{\Delta_r H^\ominus}{zF}$$

$$\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p \approx \frac{\Delta E^\ominus}{\Delta T} = \frac{\Delta_r S^\ominus}{zF}$$

$$\Delta_r S^\ominus = z \cdot F \cdot \frac{\Delta E^\ominus}{\Delta T}$$

$$\Delta_r S^\ominus = 2 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \cdot \frac{3,34 \cdot 10^{-4} \text{ V}}{1 \text{ K}}$$

$$\Delta_r S^\ominus = 64,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

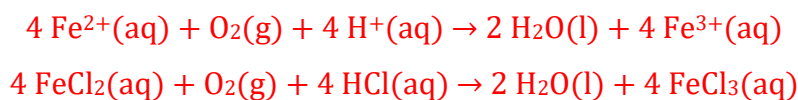
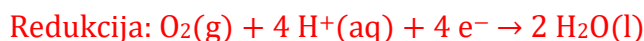
$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_r G^\ominus + T \Delta_r S^\ominus$$

$$\Delta_r H^\ominus = -8,88 \text{ kJ mol}^{-1} + 298,15 \text{ K} \cdot 64,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus = 10,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Z2.39. a)



b)

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left\{ \frac{a(\text{Fe}^{3+})^4 a(\text{H}_2\text{O})^2}{a(\text{Fe}^{2+})^4 a(\text{O}_2) a(\text{H}^+)^4} \right\}$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left\{ \frac{\left(\frac{\gamma_{\pm}[\text{Fe}^{3+}]}{c^\ominus} \right)^4 \cdot a(\text{H}_2\text{O})^2}{\left(\frac{\gamma_{\pm}[\text{Fe}^{2+}]}{c^\ominus} \right)^4 \cdot \frac{\varphi(\text{O}_2) \cdot p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \cdot a(\text{H}^+)^4} \right\}$$

$$\gamma_{\pm} = \varphi(\text{O}_2) = a(\text{H}_2\text{O}) = 1 \quad E^\ominus = E_{\text{R}}^\ominus - E_{\text{O}}^\ominus$$

$$E = E_{\text{R}}^\ominus - E_{\text{O}}^\ominus - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left\{ \frac{[\text{Fe}^{3+}]^4 \cdot p^\ominus}{[\text{Fe}^{2+}]^4 \cdot p(\text{O}_2) \cdot a(\text{H}^+)^4} \right\}$$

$$\text{pH} = -\log[a(\text{H}^+)] \quad \rightarrow \quad a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}}$$

$$p(\text{O}_2) = x(\text{O}_2) \cdot p$$

$$E = E_{\text{R}}^\ominus - E_{\text{O}}^\ominus - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left\{ \frac{[\text{Fe}^{3+}]^4 \cdot p^\ominus}{[\text{Fe}^{2+}]^4 \cdot x(\text{O}_2) \cdot p \cdot (10^{-\text{pH}})^4} \right\}$$

$$\Delta_r G = -zFE \quad \rightarrow \quad E = -\frac{\Delta_r G}{zF}$$

U stanju kemijske ravnoteže $\Delta_r G = 0$ pa vrijedi da je $E = 0$

$$E_R^\ominus - E_O^\ominus - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left\{ \frac{[\text{Fe}^{3+}]^4 \cdot p^\ominus}{[\text{Fe}^{2+}]^4 \cdot x(\text{O}_2) \cdot p \cdot (10^{-\text{pH}})^4} \right\} = 0$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]^4 \cdot p^\ominus}{[\text{Fe}^{2+}]^4 \cdot x(\text{O}_2) \cdot p \cdot (10^{-\text{pH}})^4} = e^{\frac{zF}{RT}(E_R^\ominus - E_O^\ominus)}$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \sqrt[4]{x(\text{O}_2) \cdot \frac{p}{p^\ominus} \cdot (10^{-\text{pH}})^4 \cdot e^{\frac{zF}{RT}(E_R^\ominus - E_O^\ominus)}}$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \sqrt[4]{0,210 \cdot \frac{1 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \cdot (10^{-2,0})^4 \cdot e^{\frac{4 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}(1,23 \text{ V} - 0,77 \text{ V})}}$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 403\,740,7$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \alpha \cdot c_0(\text{Fe}^{2+}) \quad [\text{Fe}^{2+}] = c_0(\text{Fe}^{2+}) - \alpha \cdot c_0(\text{Fe}^{2+})$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{\alpha \cdot c_0(\text{Fe}^{2+})}{c_0(\text{Fe}^{2+}) - \alpha \cdot c_0(\text{Fe}^{2+})} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} = 403\,740,7$$

$$\alpha = 403\,740,7 - 403\,740,7 \cdot \alpha$$

$$\alpha = \frac{403\,740,7}{403\,740,7 + 1}$$

$$\alpha \approx 100 \%$$

c)

$$\Delta_r G^\ominus = -z \cdot F \cdot E^\ominus$$

$$\Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus = -z \cdot F \cdot E^\ominus$$

$$E^\ominus = \frac{\Delta_r S^\ominus}{zF} T - \frac{\Delta_r H^\ominus}{zF}$$

$$\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p \approx \frac{\Delta E^\ominus}{\Delta T} = \frac{\Delta_r S^\ominus}{zF}$$

$$\Delta_r S^\ominus = z \cdot F \cdot \frac{\Delta E^\ominus}{\Delta T}$$

$$\Delta_r S^\ominus = 1 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \cdot \frac{-1,175 \cdot 10^{-3} \text{ V}}{1 \text{ K}}$$

$$\Delta_r S^\ominus = -113,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- d) Budući da su molekule otapala, tj. vode koje okružuju Fe^{3+} ione uređenije zbog većeg naboja iona u odnosu na Fe^{2+} ione, entropija konačnog stanja će biti manja od entropije početnog stanja pa će razlika entropija biti negativna.



b)

$$E^\ominus = E_K^\ominus - E_A^\ominus$$

$$E^\ominus = 0,49 \text{ V} + 0,86 \text{ V}$$

$$E^\ominus = 1,35 \text{ V}$$

c)

$$E(T_2) = E^\ominus(T_2) - \frac{RT_2}{zF} \ln \left[\frac{a(\text{Cd(OH)}_2)a(\text{Ni(OH)}_2)^2}{a(\text{Cd})a(\text{H}_2\text{O})^2a(\text{NiO(OH)})^2} \right]$$

$$a(\text{Cd(OH)}_2) = a(\text{Ni(OH)}_2) = a(\text{Cd}) = a(\text{NiO(OH)}) = 1$$

$$E(T_2) = E^\ominus(T_2) - \frac{RT_2}{zF} \ln \left[\frac{1}{a(\text{H}_2\text{O})^2} \right]$$

$$E(T_2) = E^\ominus(T_2) + \frac{2RT_2}{zF} \ln a(\text{H}_2\text{O})$$

$$a(\text{H}_2\text{O}) = \gamma(\text{H}_2\text{O}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})$$

$$\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 1$$

$$a(\text{H}_2\text{O}) = x(\text{H}_2\text{O})$$

$$E(T_2) = E^\ominus(T_2) + \frac{2RT_2}{zF} \ln x(\text{H}_2\text{O})$$

$$E^\ominus(T_2) = - \frac{\Delta_r G^\ominus(T_2)}{zF}$$

$$\Delta_r G^\ominus(T_2) = \frac{T_2}{T_1} \cdot [\Delta_r G^\ominus(T_1) - \Delta_r H^\ominus] + \Delta_r H^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus(T_1) = -zFE^\ominus(T_1)$$

$$\Delta_r G^\ominus(T_2) = \frac{T_2}{T_1} \cdot [-zFE^\ominus(T_1) - \Delta_r H^\ominus] + \Delta_r H^\ominus$$

$$E^\ominus(T_2) = -\frac{\frac{T_2}{T_1} \cdot [-zFE^\ominus(T_1) - \Delta_r H^\ominus] + \Delta_r H^\ominus}{zF}$$

$$E^\ominus(T_2)$$

$$= -\frac{\frac{278,15 \text{ K}}{298,15 \text{ K}} \cdot [-2 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 1,35 + 306\,300 \text{ J mol}^{-1}] - 306\,300 \text{ J mol}^{-1}}{2 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1}}$$

$$E^\ominus(T_2) = 1,37 \text{ V}$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n_{\text{uk}}} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{K}^+) + n(\text{OH}^-) + n(\text{H}_2\text{O})}$$

$$n(\text{K}^+) = n(\text{OH}^-) = n(\text{KOH})$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{2n(\text{KOH}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1}{\frac{2n(\text{KOH})}{n(\text{H}_2\text{O})} + 1}$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{\frac{2m(\text{KOH})M(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{H}_2\text{O})M(\text{KOH})} + 1} = \frac{1}{\frac{2w(\text{KOH})m_{\text{uk}}M(\text{H}_2\text{O})}{w(\text{H}_2\text{O})m_{\text{uk}}M(\text{KOH})} + 1}$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{\frac{2w(\text{KOH})M(\text{H}_2\text{O})}{[1 - w(\text{KOH})]M(\text{KOH})} + 1}$$

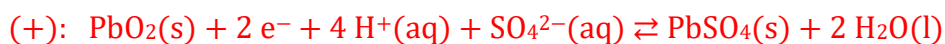
$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{\frac{2 \cdot 0,211 \cdot 18,016 \text{ g mol}^{-1}}{[1 - 0,211] \cdot 56,106 \text{ g mol}^{-1}} + 1}$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 0,853$$

$$E(T_2) = 1,37 \text{ V} + \frac{2 \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 278,15 \text{ K}}{2 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1}} \ln 0,853$$

$$E(T_2) = 1,36 \text{ V}$$

Z2.41. a)



b)

$$E(\text{akumulator}) = 6E$$

$$E(\text{akumulator}) = 6 \cdot [2,1191 + 1,62 \cdot 10^{-4} (\theta / ^\circ\text{C}) + 8,50 \cdot 10^{-7} (\theta / ^\circ\text{C})^2]$$

$$E(\text{akumulator}) = 6 \cdot [2,1191 + 1,62 \cdot 10^{-4} \cdot 25 + 8,50 \cdot 10^{-7} \cdot 25^2]$$

$$E(\text{akumulator}) = 6 \cdot 2,12 \text{ V}$$

$$E(\text{akumulator}) = 12,7 \text{ V}$$

c)

$$\Delta_r G = -zFE$$

$$\Delta_r G = -2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 2,12 \text{ V}$$

$$\Delta_r G = -409,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

d)

$$\Delta_r G = -zFE$$

$$\Delta_r H - T \Delta_r S = -zFE$$

$$E = -\frac{\Delta_r H}{zF} + \frac{\Delta_r S}{zF} T$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S}{zF}$$

$$\Delta_r S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE}{d\theta} \cdot \frac{d\theta}{dT}$$

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE}{d\theta} \cdot \frac{d(T - 273,15)}{dT} = \frac{dE}{d\theta}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S &= zF \left(\frac{\partial E}{\partial \theta} \right)_p \\ &= zF \left\{ \frac{d[2,1191 + 1,62 \cdot 10^{-4} (\theta / ^\circ\text{C}) + 8,50 \cdot 10^{-7} (\theta / ^\circ\text{C})^2]}{d\theta} \right\} \end{aligned}$$

$$\Delta_r S = zF \cdot [1,62 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot 8,50 \cdot 10^{-7} (\theta / ^\circ\text{C})]$$

$$\Delta_r S = 2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot [1,62 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot 8,50 \cdot 10^{-7} \cdot 25] \text{ V K}^{-1}$$

$$\Delta_r S = 39,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

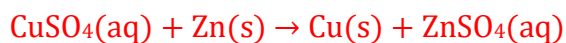
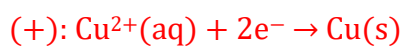
$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S$$

$$\Delta_r H = -409,8 \text{ kJ mol}^{-1} + 298,15 \text{ K} \cdot 39,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H = -398,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Z2.42. a)



b)

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_r G^\ominus + T \Delta_r S^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus = -zFE^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus = -2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot \left[1,1028 - 0,641 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right) + 0,72 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right)^2 \right] \text{ V}$$

$$\Delta_r G^\ominus = \left[-212807,3 + 123,7 \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right) - 1,4 \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right)^2 \right] \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus = - \left(\frac{\partial \Delta_r G^\ominus}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial \Delta_r G^\ominus}{\partial \theta} \right)_p$$

$$\Delta_r S^\ominus = \left[-123,7 + 2,8 \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right) \right] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus = \left[-212807,3 + 123,7 \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right) - 1,4 \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right)^2 \right] \text{ J mol}^{-1} + T \cdot \left[-123,7 + 2,8 \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right) \right] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}} + 273,15 \right) \text{ K}$$

$$\Delta_r H^\ominus = \left[-212807,3 + 123,7 \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right) - 1,4 \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right)^2 \right] \text{ J mol}^{-1} + \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}} + 273,15 \right) \text{ K} \cdot \left[-123,7 + 2,8 \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right) \right] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus = \left[-212807,3 + 123,7 \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right) - 1,4 \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right)^2 \right] \text{ J mol}^{-1} + \left[-123,7 \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right) + 2,8 \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right)^2 - 33788,7 + 764,8 \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right) \right] \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus = \left[-246596 + 764,8 \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right) + 1,4 \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right)^2 \right] \text{ J mol}^{-1}$$

c)

$$\Delta_r H^\ominus = \left[-246596 + 764,8 \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right) + 1,4 \cdot \left(\frac{\theta}{^\circ\text{C}}\right)^2 \right] \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus = \left[-246596 + 764,8 \cdot \left(\frac{25 \text{ }^\circ\text{C}}{\text{ }^\circ\text{C}} \right) + 1,4 \cdot \left(\frac{25 \text{ }^\circ\text{C}}{\text{ }^\circ\text{C}} \right)^2 \right] \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus = -226,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

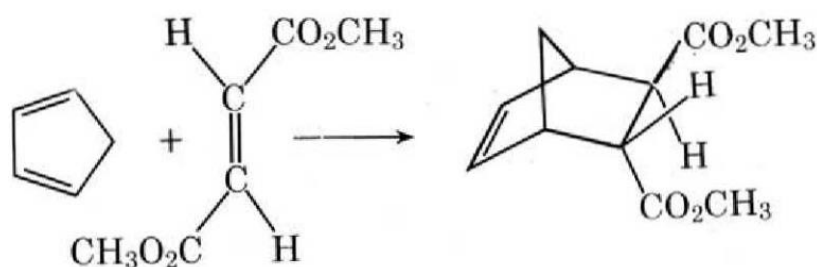
2.4. Literatura

1. A. Horkey, N. P. Kherani, G. Xu, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) A1219–A1224. (zadatak Z2.2.)
2. I. Rubinstein, M. Bixon, E. Gileadi, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 715–721. (zadatak Z2.5.)
3. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni Jr., *J. Phys. Chem.* **73** (1969) 4029–4030. (zadatak Z2.11.)
4. F. Nyasulu, M. Moehring, P. Arthasery, R. Barlag, *J. Chem. Educ.* **88** (2011) 640–642. (zadatak Z2.12.)
5. J. Garcia, L. D. Schultz, *J. Chem. Educ.* **93** (2016) 910–914. (zadatak Z2.13.)
6. W. E. Haupin, u J. W. Evans (ur.), *Light Metals 1995*, Minerals, Metals & Materials Society, 1995, str. 3–11. (zadatak Z2.16.)
7. H. Minami, H. Izumi, T. Hasegawa, F. Bai, D. Mori, S. Taminato, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, *Journal of Energy and Power Technology.* **3** (2021) 010. (zadatak Z2.23.)
8. P. Spitzer, K. W. Pratt, *J. Solid State Electrochem.* **15** (2011) 69–76. (zadatak Z2.24.)
9. A. Alebić-Juretić, V. Šojat, *Arh. Hig. Rada Toksikol.* **49** (1998) 245–250. (zadatak Z2.29.)
10. S. R. Gupta, G. J. Hills, D. J. G. Ives, *Trans. Faraday Soc.* **59** (1963) 1874–1885. (zadatak Z2.36.)
11. M. H. Lietzke, R. W. Stoughton, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1963) 5226–5227. (zadatak Z2.37.)
12. C. A. Vincent, *J. Chem. Educ.* **47** (1953) 365–368. (zadatak Z2.38.)
13. D. D. Macdonald, M. L. Challingsworth, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 606–608. (zadatak Z2.38.)
14. B. Buckbee, R. E. Surdzial, C. R. Metz, *Proc. Indiana Acad. Sci.* **79** (1969) 123–128. (zadatak Z2.42.)

§ 3. KEMIJSKA KINETIKA

3.1. Zakoni brzina kemijskih reakcija

Z3.1. Diels-Alderova reakcija je važna periciklička reakcija kojom se u organskoj sintezi dobivaju strukture sa šesteročlanim prstenovima poznate stereoselektivnosti i regioselektivnosti. Primjer Diels-Alderove reakcije je reakcija ciklopentadiena i dimetil fumarata



Kinetika ove reakcije praćena je plinskom kromatografijom uz jednake početne koncentracije oba reaktanta (tablica 3.1.).

Tablica 3.1. Koncentracija dimetil fumarata u ovisnosti o vremenu tijekom Diels-Alderove reakcije između ciklopentadiena i dimetil fumarata pri 25 °C.

t / min	$c / \text{mol dm}^{-3}$
24,0	0,220
42,0	0,176
60,0	0,149
70,0	0,136
100	0,113

- Upotpunite tablicu 3.1. s prirodnim logaritmima koncentracija i recipročnim vrijednostima koncentracija dimetil fumarata.
- Prema podacima iz tablice 3.1. grafičkom metodom odredite ukupni red promatrane reakcije.
(Rješenje: $n = 2$)
- Odredite opaženi koeficijent brzine reakcije ciklopentadiena s dimetil fumaratom pri 25 °C.
(Rješenje: $k = 0,0572 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

Z3.2. Kemijski inertan plin dušik koristi se za konzerviranje hrane poput grickalica. Jedan od načina dobivanja dušika je raspadom benzendiazonijeva klorida



Kinetika ove reakcije praćena je pri 50 °C mjerenjem volumena razvijenog dušika pri konstantnom tlaku od 10 bara (tablica 3.2.).

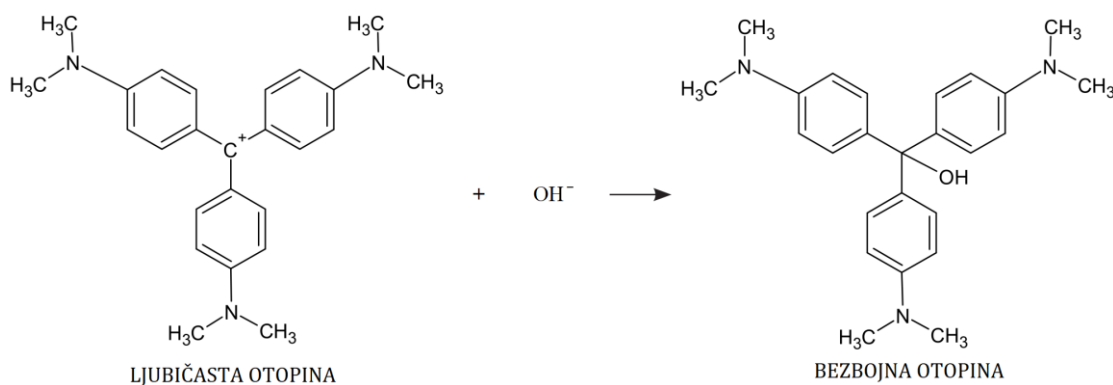
Tablica 3.2. Volumen nastalog dušika tijekom raspada benzendiazonijeva klorida ($c_0 = 0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$) pri 10 bara i 50 °C.

t / min	V / mL
1,00	7,20
7,00	28,5
13,0	41,3
19,0	48,1
25,0	52,3

- a) U potpunosti tablicu 3.2. s izračunatim vrijednostima koncentracija i prirodnih logaritma koncentracija te recipročnim vrijednostima koncentracija benzendiazonijeva klorida, ako je početna koncentracija benzendiazonijeva klorida u volumenu otopine od 434 mL iznosila $0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$.
- b) Prema podacima iz tablice 3.2. grafičkom metodom odredite red promatrane reakcije.

(Rješenje: $n = 1$)

Z3.3. “Gencijana-violet” (CV^+) je triarilmetansko bojilo koje se primjenjuje u Gramovoj metodi razvrstavanja bakterija. U jako lužnatom mediju ljubičasta otopina CV^+ se obezboji pa je kinetiku ove reakcije pogodno pratiti spektrofotometrijski.



Spektrofotometrijski je praćena kinetika obezbojenja otopine “gencijana-violet” (tablica 3.3.) pri ćemu je poćetna koncentracija NaOH bila znatno veća ($c_0 = 0,0100 \text{ mol dm}^{-3}$) od poćetne koncentracije CV^+ ($c_0 = 12,5 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$). Prije kinetićkog mjerenja odrećen je molarni apsorpcijski koeficijent vodene otopine CV^+ pri 565 nm i 25 °C u iznosu $0,0626 \text{ dm}^3 \text{ } \mu\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Tablica 3.3. Apsorbancija vodene otopine “gencijana-violet” ($c_0 = 12,5 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$) i NaOH ($c_0 = 0,0100 \text{ mol dm}^{-3}$) snimljena u kiveti debljine 1 cm pri 565 nm i 25 °C u ovisnosti o vremenu.

t / s	A
60,0	0,746
300	0,557
420	0,475
600	0,375
900	0,250

a) Pretpostavite da je CV^+ jedina kemijska vrsta koja apsorbira zraćenje pri 565 nm i upotpunite tablicu 3.3. s koncentracijama, prirodnim logaritmima koncentracija i reciproćnim vrijednostima koncentracija CV^+ .

b) Prema podacima iz tablice 3.3. grafićkom metodom odredite parcijalni red reakcije s obzirom na CV^+ .

(Rješenje: $n = 1$)

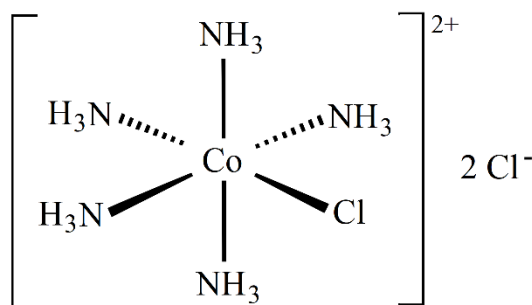
c) Odredite opaženii koeficijent brzine reakcije CV^+ s OH^- ionima ($c_0 = 0,0100 \text{ mol dm}^{-3}$) pri 25 °C.

(Rješenje: $k_{\text{obs}} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)

d) Ako opaženii koeficijent brzine reakcije CV^+ s OH^- ionima pri koncentraciji NaOH $5,00 \text{ mmol dm}^{-3}$ i 25 °C iznosi $6,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ odredite parcijalni red reakcije s obzirom na OH^- ione, koeficijent brzine reakcije i napišite zakon brzine promatrane reakcije.

(Rješenje: $m = 1$, $k = 0,13 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $v = 0,13 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} c(\text{CV}^+)c(\text{OH}^-)$)

Z3.4. Alfred Werner jedan je od utemeljitelja koordinacijske kemije koji je 1913. godine za svoj rad dobio Nobelovu nagradu za kemiju. Jedan od kompleksnih spojeva koje je Werner istražio bio je kloropentaaminkobaltov(III) klorid (slika 3.1.).

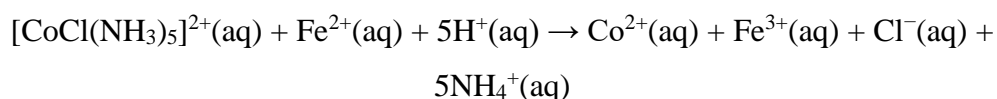


Slika 3.1. Struktura kloropentaaminkobaltovog(III) klorida.

- a) Pripravljena je vodena otopina ovog spoja koncentracije $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ te joj je u kiveti debljine 1 cm izmjerena transmitancija pri 520 nm i $25 \text{ }^\circ\text{C}$ u iznosu $7,5 \%$. Odredite molarni apsorpcijski koeficijent ovog spoja pri navedenim uvjetima.

(Rješenje: $\varepsilon = 56,3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

- b) U kiselom mediju Fe^{2+} ioni reduciraju Co^{3+} ion u ovom kompleksnom spoju do Co^{2+} iona



Spektrofotometrijski je praćena kinetika ove reakcije (tablica 3.4.) pri čemu je početna koncentracija Fe^{2+} iona bila znatno veća ($c_0 = 0,30 \text{ mol dm}^{-3}$) od početne koncentracije $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ iona ($c_0 = 0,033 \text{ mol dm}^{-3}$).

Tablica 3.4. Apsorbancija reakcijske smjese tijekom redukcije $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ iona ($c_0 = 0,033 \text{ mol dm}^{-3}$) s Fe^{2+} ionima ($c_0 = 0,30 \text{ mol dm}^{-3}$) izmjerena u kiveti debljine 1 cm pri 520 nm i $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

t / min	A
10,0	1,150
20,0	0,875
40,0	0,558
60,0	0,410

Pretpostavite da je $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ jedina kemijska vrsta koja apsorbira zračenje pri 520 nm i upotpunite tablicu 3.4. s koncentracijama, prirodnim logaritmima koncentracija i recipročnim vrijednostima koncentracija $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ iona.

- c) Ako brzina promatrane reakcija ovisi samo o koncentraciji $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ i Fe^{2+} iona i prvog je reda s obzirom na Fe^{2+} ione, prema podacima iz tablice 3.4. grafičkom metodom odredite ukupni red promatrane reakcije.

(Rješenje: $n = 3$)

Z3.5. Ciklopropan se do sredine 1980-tih godina koristio za anesteziju u medicini. Ovaj anestetik pri višim temperaturama izomerizira u propen:



U zatvorenoj posudi stalna volumena praćen je parcijalni tlak plinovitog ciklopropana za vrijeme izomerizacije (tablica 3.5.).

Tablica 3.5. Parcijalni tlak ciklopropana tijekom njegove izomerizacije u propen pri 500 °C i početnom tlaku od 1,3 bara.

t / s	p / bar
10,0	0,898
40,0	0,296
70,0	0,0974
100	0,0321

- Upotpunite tablicu 3.5. s prirodnim logaritmima parcijalnih tlakova i recipročnim vrijednostima parcijalnih tlakova ciklopropana. Prilikom izračuna pretpostavite idealno ponašanje plinova.
- Prema podacima iz tablice 3.6. grafičkom metodom odredite ukupni red reakcije izomerizacije ciklopropana.

(Rješenje: $n = 1$)

- Odredite koeficijent brzine izomerizacije ciklopropana pri 500 °C.

(Rješenje: $k = 6,00 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)

Z3.6. Sulfuril diklorid (SO_2Cl_2) je spoj od industrijskog, ekološkog i znanstvenog interesa koji se široko koristi kao klorirajuće i sulfonirajuće sredstvo u organskoj sintezi. Na sobnoj temperaturi SO_2Cl_2 je stabilna bezbojna tekućina oštrog mirisa, no kada se zagrije na temperaturu iznad 100 °C raspada se na sumporov(IV) oksid i klor



- a) Prazna posuda stalnog volumena napunjena je sa SO_2Cl_2 i njegov raspad je praćen preko promjene ukupnog tlaka smjese na $100\text{ }^\circ\text{C}$. Dobiveni podaci prikazani su u tablici 3.6.

Tablica 3.6. Ukupni tlak reakcijske smjese prilikom raspada SO_2Cl_2 pri $100\text{ }^\circ\text{C}$ u posudi stalnog volumena.

t / s	$p_{\text{uk}} / \text{bar}$
0	1,000
2500	1,050
5000	1,105
7500	1,152
10000	1,197

Upotpunite tablicu 3.6. s parcijalnim tlakovima SO_2Cl_2 u reakcijskoj smjesi i prirodnim logaritmom parcijalnih tlakova SO_2Cl_2 . Pretpostavite da na početku raspada u posudi nije bilo produkata reakcije te da se plinovi ponašaju idealno.

- b) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $\ln[p(\text{SO}_2\text{Cl}_2) / \text{bar}]$ o vremenu i pokažite da raspad SO_2Cl_2 prati kinetiku prvog reda.
- c) Odredite koeficijent brzine raspada SO_2Cl_2 pri $100\text{ }^\circ\text{C}$.

(Rješenje: $k = 0,0013\text{ min}^{-1}$)

- Z3.7.** Pri $504\text{ }^\circ\text{C}$ dimetileter, jedan od rashladnih plinova u hladnjacima, se raspada prema jednadžbi kemijske reakcije



Kako bi se proučila kinetika raspada dimetiletera praćen je ukupni tlak reakcijskog sustava stalnog volumena kao funkcija vremena (tablica 3.7.).

Tablica 3.7. Ukupni tlak reakcijske smjese prilikom raspada dimetiletera pri $504\text{ }^\circ\text{C}$.

t / s	$p_{\text{uk}} / \text{kPa}$
0	41,6
777,0	65,1
1195	74,9
3155	104

a) U potpunosti popunite tablicu 3.7. s izrazima i izračunatim vrijednostima za nulti, prvi i drugi red reakcije. Prilikom izračuna pretpostavite idealno ponašanje plinova.

b) Prema podacima iz tablice 3.7. grafičkom metodom odredite ukupni red reakcije raspada dimetiletera.

(Rješenje: $n = 1$)

c) Odredite koeficijent brzine raspada dimetiletera pri 504 °C.

(Rješenje: $k = 4,38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)

d) Izračunajte vrijeme polureakcije raspada dimetiletera pri 504 °C.

(Rješenje: $t_{1/2} = 1581,3 \text{ s}$)

Z3.8. Brzina vezanja glukoze ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) na enzim heksokinazu koji je imobiliziran na površini zlatne pločice ovisi samo o koncentraciji glukoze u otopini. Kako bi se proučila kinetika ovog procesa polarimetrom je izmjeren kut zakretanja linearno polarizirane svjetlosti otopine optički aktivne glukoze nakon 1 ms procesa pri različitim početnim koncentracijama glukoze (tablica 3.8.).

Tablica 3.8. Kut zakretanja linearno polarizirane svjetlosti izmjeren u debljini kivete 1 dm pri 20 °C i 589,3 nm na samom početku ($\Delta t = 1 \text{ ms}$) vezanja glukoze na imobilizirani enzim heksokinazu u ovisnosti o početnoj koncentraciji glukoze.

$c_0 / \text{mol dm}^{-3}$	$\alpha / ^\circ$
1,00	9,45
1,54	14,6
3,12	29,5
4,02	38,0

a) Ako specifični kut zakretanja vodene otopine glukoze pri 20 °C i 589,3 nm iznosi $52,7^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3$ izračunajte koncentracije glukoze (c) nakon 1 ms promatranog procesa i upotpunite tablicu 3.8.

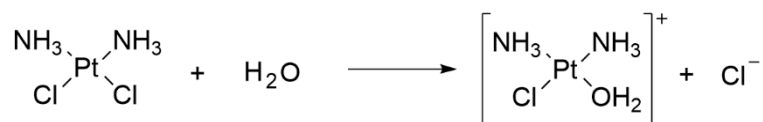
b) Za različite početne koncentracije glukoze izračunajte početne brzine promatrane reakcije (v_0) i pripadajuće logaritamske vrijednosti te upotpunite tablicu 3.8.

c) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $\log(v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-3})$ o $\log(c_0 / \text{mol dm}^{-3})$.

d) Metodom početnih brzina odredite red i koeficijent brzine reakcije vezanja glukoze na imobilizirani enzim pri 20 °C.

(Rješenje: $n = 1$ i $k = 5,00 \text{ s}^{-1}$)

Z3.9. Cisplatin je jedan od prvih anorganskih kemoterapijskih lijekova koji se koristi za liječenje čitavog niza karcinoma. Farmakološki aktivna forma cisplatina nastaje njegovom hidrolizom



koja dalje vodi do vezanja molekula aktiviranog cisplatina na DNA i time do inhibicije rasta tumorskih stanica. Kako bi se bolje proučila kinetika hidrolize cisplatina, određena je početna brzina ove reakcije pri različitim početnim koncentracijama reaktanta (tablica 3.9.).

Tablica 3.9. Početna brzina hidrolize cisplatina u ovisnosti o početnoj koncentraciji cisplatina pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 7,0$.

$c_0 / \text{mmol dm}^{-3}$	$v_0 / \mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$	$\log(c_0 / \text{mol dm}^{-3})$	$\log(v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1})$
6,0	9,10	-2,22	-5,04
12	18,0	-1,92	-4,74
24	35,9	-1,62	-4,44
30	45,2	-1,52	-4,34

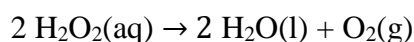
- a) U tablici 3.9. dane su i logaritamske vrijednosti početnih koncentracija i početnih brzina za hidrolizu cisplatina. Prema tim podacima nacrtajte grafički prikaz ovisnosti logaritma početne brzine o logaritmu početne koncentracije cisplatina.
- b) Metodom početnih brzina odredite parcijalni red reakcije s obzirom na cisplatin i opaženi koeficijent brzine hidrolize cisplatina pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 7,0$.

(Rješenje: $n = 1$ i $k = 1,41 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)

- c) Koliko je vremena potrebno da se hidrolizira 90,0 % molekula cisplatina pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 7,0$?

(Rješenje: $t = 1633 \text{ min}$)

Z3.10. Raspad vodikova peroksida



spora je reakcija koja se može ubrzati dodatkom kalijeva jodida koji djeluje kao katalizator. Brzina raspada H_2O_2 u tom slučaju ovisi o koncentraciji H_2O_2 i o koncentraciji katalizatora (KI). Na samom početku raspada, volumen razvijenog kisika linearno se mijenja u vremenu pa se jednostavno može odrediti početna brzina te reakcije.

- a) Učinjen je set kinetičkih eksperimenata u kojima su određene početne brzine raspada H_2O_2 za različite početne koncentracije KI (tablica 3.10.). Pri tome je u svim eksperimentima početna koncentracija H_2O_2 bila jednaka i puno veća od početne koncentracije KI.

Tablica 3.10. Početna brzina raspada vodikova peroksida ($c_0 = 0,948 \text{ mol dm}^{-3}$) pri 20°C u ovisnosti o početnoj koncentraciji katalizatora kalijeva jodida.

$c_0 / \text{mol dm}^{-3}$	$v_0 / \text{mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$\log(c_0 / \text{mol dm}^{-3})$	$\log(v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})$
0,05	0,45	-1,30	-3,35
0,10	0,95	-1,00	-3,02
0,15	1,40	-0,82	-2,85
0,20	1,93	-0,70	-2,71

Prema podacima iz tablice 3.10. nacrtajte grafički prikaz ovisnosti logaritma početne brzine raspada H_2O_2 o logaritmu početne koncentracije KI.

- b) Metodom početnih brzina odredite parcijalni red reakcije s obzirom na KI.

(Rješenje: $m = 1$)

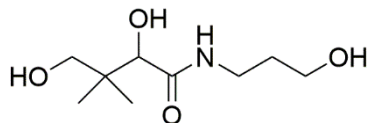
- c) Analogno prvom, učinjen je drugi set kinetičkih eksperimenata u kojima su određene početne brzine raspada H_2O_2 ali ovoga puta za različite početne koncentracije H_2O_2 . Pri tome je u svim eksperimentima početna koncentracija KI bila jednaka i iznosila je $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$. Eksperimentalno dobivena ovisnost logaritma početne brzine raspada H_2O_2 o logaritmu početne koncentracije H_2O_2 pri 20°C glasi

$$\log(v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}) = 1,0026 \times \log [c_0(\text{H}_2\text{O}_2) / \text{mol dm}^{-3}] - 2,8569$$

Metodom početnih brzina odredite parcijalni red reakcije s obzirom na H_2O_2 te koeficijent brzine raspada H_2O_2 kataliziranog s KI.

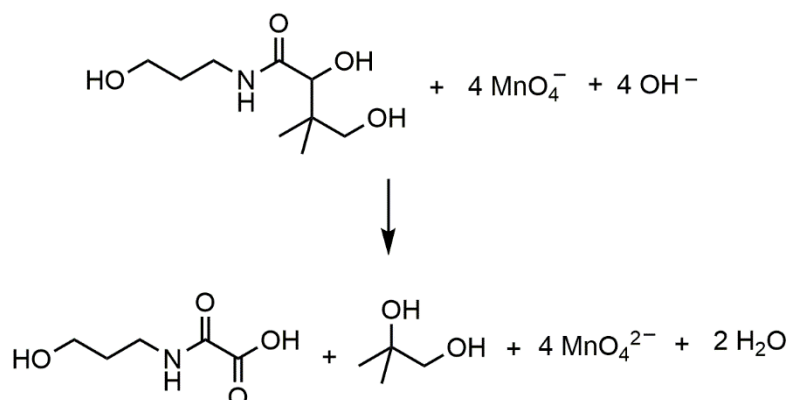
(Rješenje: $n = 1$ i $k = 9,3 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Z3.11. Pantenol je alkoholni analog pantotenske kiseline (vitamina B₅) koji se često koristi u kozmetičkim preparatima. Kemijska struktura pantenola prikazana je na slici 3.2.



Slika 3.2. Kemijska struktura pantenola.

U lužnatim vodenim otopinama pantenol se može oksidirati permanganatnim anionima prema jednadžbi kemijske reakcije



Da bi se istražila kinetika ove reakcije napravljena su četiri eksperimenta pri 25 °C u kojima su varirane početne koncentracije reaktanata te su za svaku kombinaciju koncentracija reaktanata određene početne brzine reakcije. Rezultati eksperimenata prikazani su u tablici 3.11.

Tablica 3.11. Utjecaj početne koncentracije reaktanata na početnu brzinu oksidacije pantenola permanganatnim anionima u lužnatom mediju pri 25 °C.

MJERENJE	$\frac{c_0(\text{MnO}_4^-)}{\text{mmol dm}^{-3}}$	$\frac{c_0(\text{pantenol})}{\text{mmol dm}^{-3}}$	$\frac{c_0(\text{OH}^-)}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{10^7 v_0}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}$
1.	0,1	2,0	0,050	1,10
2.	0,2	2,0	0,050	2,18
3.	0,2	1,0	0,050	1,10
4.	0,2	2,0	0,005	0,22

a) Na temelju rezultata kinetičkih eksperimenata prikazanih u tablici 3.10. odredite parcijalni red reakcije s obzirom na pantenol, MnO_4^- i OH^- ione.

(Rješenje: $n = 1$, $m = 1$ i $p = 1$)

- b) Odredite koeficijent brzine oksidacije pantenola permanganatnim ionima u lužnatom mediju pri 25 °C.

(Rješenje: $k = 11,0 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

- c) Oksidacija pantenola permanganatnim ionima može se ubrzati u prisutnosti rutenijevih(III) iona koji djeluju kao katalizator. Istražen je utjecaj početne koncentracije Ru^{3+} iona na početnu brzinu oksidacije pantenola permanganatnim ionima u lužnatom mediju pri 25 °C. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 3.12.

Tablica 3.12. Početna brzina oksidacije pantenola ($c_0 = 2,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) permanganatnim ionima ($c_0 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) u otopini OH^- iona ($c_0 = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$) pri 25 °C u ovisnosti o početnoj koncentraciji katalizatora Ru^{3+} iona.

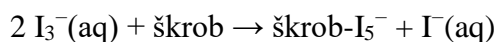
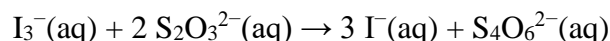
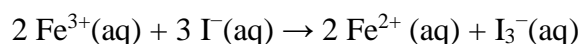
$c_0 / \mu\text{mol dm}^{-3}$	$\frac{10^7 v_0}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}$	$\log(c_0 / \text{mol dm}^{-3})$	$\log(v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})$
1,0	1,62	-6,00	-6,79
3,0	4,72	-5,52	-6,33
5,0	8,00	-5,30	-6,10
7,0	11,3	-5,15	-5,95
9,0	14,8	-5,05	-5,83

Prema podacima iz tablice 3.12. nacrtajte grafički prikaz ovisnosti logaritma početne brzine reakcije o logaritmu početne koncentracije Ru^{3+} iona.

- d) Metodom početnih brzina odredite parcijalni red promatrane reakcije s obzirom na Ru^{3+} ione.

(Rješenje: $o = 1$)

Z3.12. Satna reakcija je kemijski proces u kojem se uočljiva promjena boje ili pojava taloga događa naglo nakon određenog vremenskog perioda. Primjer takve reakcije je oksidacija jodida željezovim(III) ionima u kiselom mediju uz prisutnost tiosulfatnih aniona kao limitirajućeg reagensa i škroba kao indikatora. Kemijske promjene u toj satnoj reakciji mogu se opisati sljedećim jednadžbama kemijskih reakcija



Reakcija se pokreće miješanjem bezbojne otopine Fe^{3+} iona s bezbojnom otopinom koja sadrži $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ i I^{-} anione te škrob. Odmah nakon miješanja Fe^{3+} ioni oksidiraju I^{-} te daju

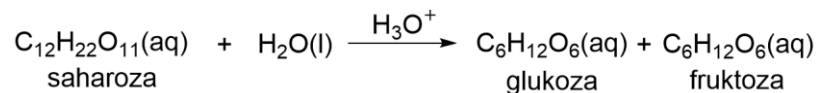
I_3^- ione koji odmah reagiraju s $S_2O_3^{2-}$. Taj slijed reakcija odvija se sve dok se ne potroše svi $S_2O_3^{2-}$ ioni. Tada I_3^- ioni brzo reagiraju sa škrobom stvarajući kompleks što rezultira naglim tamno plavim obojenjem otopine. Kinetika ove satne reakcije istražena je metodom početnih brzina pri čemu se mjerilo vrijeme proteklo od miješanja reaktanata do nagle promjene boje otopine (Δt) odnosno do potpunog utroška limitirajućeg reagensa. U tablici 3.13. prikazani su rezultati za utjecaj početne koncentracije Fe^{3+} iona na brzinu oksidacije I^- iona.

Tablica 3.13. Utjecaj početne koncentracije Fe^{3+} iona na brzinu oksidacije I^- iona ($c_0 = 0,013 \text{ mol dm}^{-3}$) pri 25°C uz $S_2O_3^{2-}$ ione ($c_0 = 0,25 \text{ mmol dm}^{-3}$) kao limitirajući reagens.

$c_0(Fe^{3+}) / \text{mmol dm}^{-3}$	$\Delta t / \text{s}$	$\ln[c_0(Fe^{3+}) / \text{mol dm}^{-3}]$	$\ln[\Delta t / \text{s}]$
5,0	17,4	-5,30	2,86
7,0	11,8	-4,96	2,47
9,0	9,1	-4,71	2,21
11,0	7,4	-4,51	2,00

- a) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $\ln[\Delta t / \text{s}]$ o $\ln[c_0(Fe^{3+}) / \text{mol dm}^{-3}]$.
- b) Odredite parcijalni red reakcije s obzirom na Fe^{3+} ione i koeficijent brzine oksidacije I^- iona pri 25°C , ako je reakcija drugoga reda s obzirom na I^- ione i ako su početne koncentracije I^- i $S_2O_3^{2-}$ iona u eksperimentu bile $0,013 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,25 \text{ mmol dm}^{-3}$.
(Rješenje: $n = 1$ i $k = 13,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

Z3.13. U kiselom mediju saharoza hidrolizira na svoje sastavne monosaharide glukozu i fruktozu. To možemo prikazati pojednostavljenom jednažbom kemijske reakcije:



Kinetika ove reakcije praćena je polarimetrom (tablica 3.14.).

Tablica 3.14. Kut zakretanja linearno polarizirane svjetlosti izmjeren u kiveti širine 1 dm pri 20 °C i 589 nm tijekom hidrolize saharoze u otopini HCl ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$).

t / min	$\alpha / ^\circ$
0	11,3
60,0	8,8
120	6,7

- a) Reakcijska smjesa sadrži tri optički aktivne tvari (saharozu, glukozu i fruktozu) pa će izmjereni kut zakretanja te otopine u nekom trenutku t biti jednak

$$\alpha = \alpha(\text{S}) + \alpha(\text{G}) + \alpha(\text{F})$$

pri čemu su $\alpha(\text{S})$, $\alpha(\text{G})$ i $\alpha(\text{F})$ kutevi zakretanja saharoze, glukozu i fruktoze u tom trenutku vremena. Izračunajte koncentraciju saharoze na početku hidrolize, u 60. i 120. minuti hidrolize te upotpunite tablicu 3.14. Specifični kutevi zakretanja otopina saharoze, glukozu i fruktoze pri 20 °C i 589 nm redom iznose $66,4^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3$, $52,7^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3$ i $-92,0^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3$.

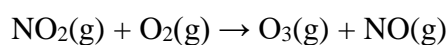
- b) Bez upotrebe grafičke metode odredite kojeg je reda promatrana reakcija i izračunajte koeficijent brzine te reakcije pri 20 °C i koncentraciji HCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.
(Rješenje: $n = 1$ i $k = 0,0031 \text{ min}^{-1}$)

- c) Zakon brzine hidrolize saharoze pri 20 °C i koncentraciji HCl $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ glasi

$$v = 0,0115 \text{ min}^{-1} c_t(\text{S})$$

Nakon koliko vremena od početka hidrolize će omjer množina saharoze, glukozu i fruktoze u reakcijskoj smjesi biti 1:1:1 pri navedenim eksperimentalnim uvjetima?
(Rješenje: $t = 60,3 \text{ min}$)

Z3.14. Ozon koji se nalazi u višim dijelovima atmosfere (stratosferi) nas štiti od štetnog UV zračenja. S druge strane, ozon koji se nalazi u nižim dijelovima atmosfere (u troposferi) zbog svojih izraženih oksidirajućih svojstva oštećuje ljudski respiratorni sustav. U urbanim područjima ozon nastaje reakcijom kisika s dušikovim dioksidom kojeg u velikoj mjeri ispuštaju automobili i tvornice



Zakon brzine za navedenu reakciju glasi:

$$v = kc(\text{NO}_2)$$

a) Koje je reda napisana kemijska reakcija?

(Rješenje: $n = 1$)

b) Da bi se koncentracija NO_2 u atmosferi smanjila na četvrtinu početne koncentracije pri 20°C potrebno je 3 minute i 18 sekundi. Izračunajte koeficijent brzine reakcije kojom nastaje ozon. Prilikom izračuna pretpostavite idealno ponašanje plinova.

(Rješenje: $k = 7,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)

c) Množinski udio dušikova dioksida u zraku je 10^{-7} (0,1 ppm). Izračunajte početnu brojčanu koncentraciju molekula NO_2 u atmosferi (u cm^{-3}) pri 101 325 Pa i 20°C .

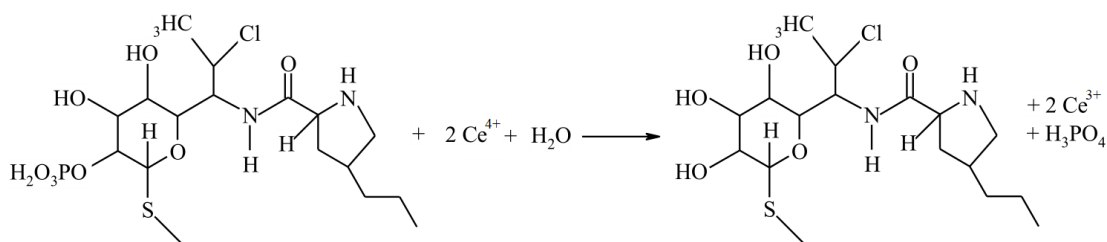
(Rješenje: $C_0 = 2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$)

d) Ako pretpostavimo da u atmosferi na početku nije bilo ozona, kolika će biti brojčana koncentracija ozona (u cm^{-3}) nakon 1 minute reakcije dušikovog dioksida s kisikom pri navedenim uvjetima ?

(Rješenje: $C(\text{O}_3) = 8,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$)

Z3.15. Klindamicin fosfat (CYN-P) je semisintetski antibiotik koji se pripravlja iz linkomicina.

Ovaj antibiotik djelotvoran je protiv gram-pozitivnih bakterija, toksoplazma i mikoplazma te mnogih anaerobnih bakterija. Oksidacijom klindamicin fosfata s Ce^{4+} ionima u vodenoj otopini perkloratne kiseline nastaje hidroksilna forma klindamicin fosfata (CYN-OH)



Zakon brzine ove reakcije pri stalnom pH otopine i konstantnoj temperaturi glasi

$$v = kc(\text{Ce}^{4+})c(\text{CYN-P})$$

pri čemu je k koeficijent brzine reakcije, a $c(\text{Ce}^{4+})$ i $c(\text{CYN-P})$ su koncentracije reaktanata. U slučaju kada je početna koncentracija CYN-P, $c_0(\text{CYN-P})$, značajno veća od početne koncentracije Ce^{4+} iona, $c_0(\text{Ce}^{4+})$, ovisnost koncentracije tih iona o vremenu (t) bit će dana izrazom

$$c(\text{Ce}^{4+}) = c_0(\text{Ce}^{4+})e^{-2kc_0(\text{CYN-P})t}$$

a) Kada su početne koncentracije klindamicin fosfata $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i Ce^{4+} iona $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ vrijeme polureakcije s obzirom na Ce^{4+} ione pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi 12,3 minuta. Odredite koeficijent brzine oksidacije klindamicin fosfata pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

(Rješenje: $k = 0,470 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

b) Izračunajte brzinu oksidacije klindamicin fosfata i koncentraciju Ce^{4+} iona u 20-toj minuti nakon početka reakcije pri $37 \text{ }^\circ\text{C}$ kada su početne koncentracije klindamicin fosfata $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i Ce^{4+} iona $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Pri $37 \text{ }^\circ\text{C}$ koeficijent brzine oksidacije klindamicin fosfata iznosi $0,870 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

(Rješenje: $v = 5,39 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)

c) Kolika je koncentracija produkta CYN-OH u petoj minuti nakon početka oksidacije klindamicin fosfata pri $37 \text{ }^\circ\text{C}$, ako su početne koncentracije klindamicin fosfata $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i Ce^{4+} iona $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$? Pretpostavite da na početku reakcije nije bilo CYN-OH u otopini.

(Rješenje: $c(\text{CYN-OH}) = 1,02 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

Z3.16. Folati (često zvani i vitamini B9) grupa su spojeva koji imaju pozitivan biološki efekt na ljudsko tijelo. Ovi spojevi nalaze se u hrani poput špinata, kelja, brokule, jaja i telećih jetra. Kuhanjem ili pečenjem ove hrane folati se raspadaju prema kinetici prvog reda na biološki manje aktivne spojeve. U špinatu se folati nalaze u obliku 5-metil-tetrahidrofolata (5MTHF), tetrahidrofolata (THF), folne kiseline (FA) i 10-formilfolne kiseline (10FFA). Množinski udjeli ovih vrsta folata u špinatu i njihovi koeficijent brzine raspada u vodi pri $100 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 3,0$ dani su u tablici 3.15.

Tablica 3.15. Množinski udjeli i koeficijenti brzine raspada folata koji se nalaze u špinatu pri $100 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 3,0$.

FOLAT	x	k / min^{-1}
5MTHF	0,60	$2,8 \cdot 10^{-2}$
THF	0,20	$1,6 \cdot 10^{-2}$
FA	0,10	$4,0 \cdot 10^{-5}$
10FFA	0,10	$1,8 \cdot 10^{-3}$

a) Ako pretpostavite da se odmah na početku kuhanja svi folati ekstrahiraju iz špinata, koji oblik folata će se najsporije raspadati pri $100 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 3,0$?

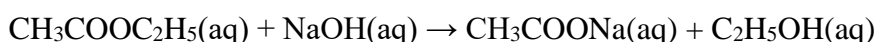
- b) Za koliki će se postotak smanjiti ukupna množina svih folata ekstrahiranih iz špinata zbog njihovog raspada ako se kuhaju sat vremena u vodi pri 100 °C i pH = 3,0?

(Rješenje: $x = 62,2 \%$)

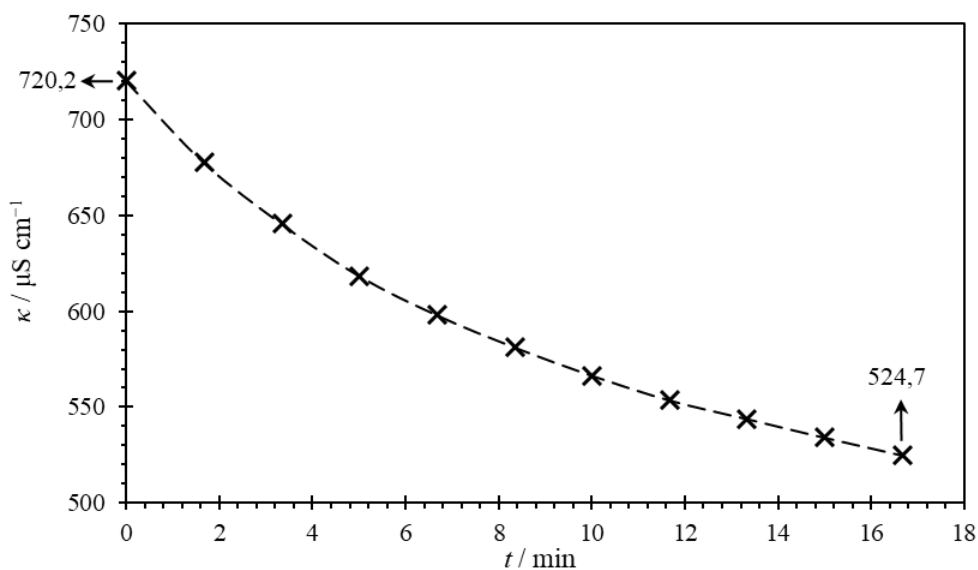
- c) Koliki je udio folne kiseline od ukupne množine folata prisutan u smjesi nakon sat vremena kuhanja špinata u vodi pri 100 °C i pH = 3,0?

(Rješenje: $x = 26,4 \%$)

Z3.17. Hidroliza etil-acetata u vodenoj otopini natrijeva hidroksida



industrijski je značajan proces kojim se dobiva etanol i natrijev acetat. Kinetika ove reakcije drugog reda (prvog reda s obzirom na oba reaktanta) praćena je mjerenjem električne provodnosti reakcijske smjese u vremenu (slika 3.3.) za slučaj kada su početne koncentracije reaktanata bile jednake.



Slika 3.3. Vremenska ovisnost električne provodnosti reakcijske smjese tijekom hidrolize etil-acetata natrijevom lužinom pri 50 °C.

- a) Napišite izraz za zakon brzine promatrane reakcije, ako koeficijent brzine iznosi $0,437 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pri 50 °C.

(Rješenje: $v = 0,437 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \times c_t(\text{NaOH})^2 = 0,437 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \times c_t(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)^2$)

- b) Na temelju slike 3.3. izračunajte maksimalnu brzinu hidrolize etil-acetata pri istraženim uvjetima. Ionske molarne provodnosti pri beskonačnom razrjeđenju i 50

$^{\circ}\text{C}$ za ione Na^+ , OH^- i CH_3COO^- redom iznose $86,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $288,7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ i $81,8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

(Rješenje: $v_{\text{max}} = 1,6 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)

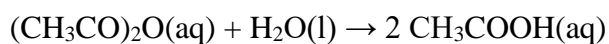
c) Kolika je koncentracija etil-acetata u desetoj minuti ove reakcije?

(Rješenje: $c_t(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 1,3 \text{ mmol dm}^{-3}$)

d) Koliko vremena je potrebno da množine etil-acetata i natrijeva acetata budu jednake u reakcijskoj smjesi?

(Rješenje: $t = 1193 \text{ s}$)

Z3.18. Acetanhidrid je jedan od najvažnijih članova anhidrida organskih kiselina, jer se često koristi za acetiliranje u organskoj sintezi. Ovaj anhidrid reagira s vodom



pri čemu nastaje octena kiselina. Kako je octena kiselina slabi elektrolit, hidrolizu acetanhidrida pogodno je pratiti konduktometrijski.

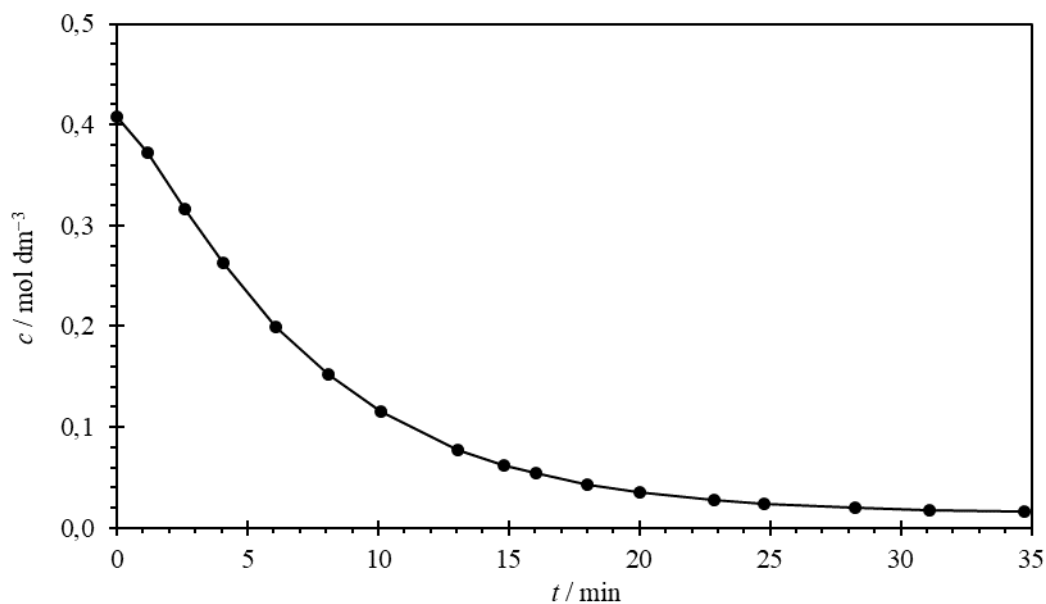
a) U reakcijskoj ćeliji pomiješan je acetanhidrid s deioniziranom vodom i nakon četvrte minute hidrolize izmjerena je električna provodnost otopine pri $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Provodnost je iznosila $873,6 \mu\text{S cm}^{-1}$. Izračunajte stupanj disocijacije octene kiseline pri $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$ u tom trenutku hidrolize. Molarna provodnost octene kiseline pri beskonačnom razrjeđenju iznosi $390,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, dok je koncentracijska konstanta disocijacije octene kiseline u vodi $1,75 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

(Rješenje: $\alpha = 7,76 \times 10^{-3}$)

b) Kolika je koncentracija acetanhidrida nakon četvrte minute hidrolize provedene pri $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$, ako je početna koncentracija acetanhidrida bila $0,4075 \text{ mol dm}^{-3}$?

(Rješenje: $c = 0,2634 \text{ mol dm}^{-3}$)

c) Konduktometrijskim mjerenjima ustanovljeno je da hidroliza acetanhidrida prati kinetiku prvog reda. Na slici 3.4. prikazano je smanjenje koncentracije acetanhidrida tijekom hidrolize pri $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Skicirajte kako bi izgledala vremenska ovisnost koncentracije acetanhidrida tijekom njegove hidrolize pri $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, ako je početna koncentracija acetanhidrida ista kao i pri $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

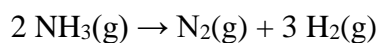


Slika 3.4. Vremenska ovisnost koncentracije acetanhidrida tijekom njegove hidrolize pri 23 °C. Početna koncentracija acetanhidrida bila je 0,4075 mol dm⁻³.

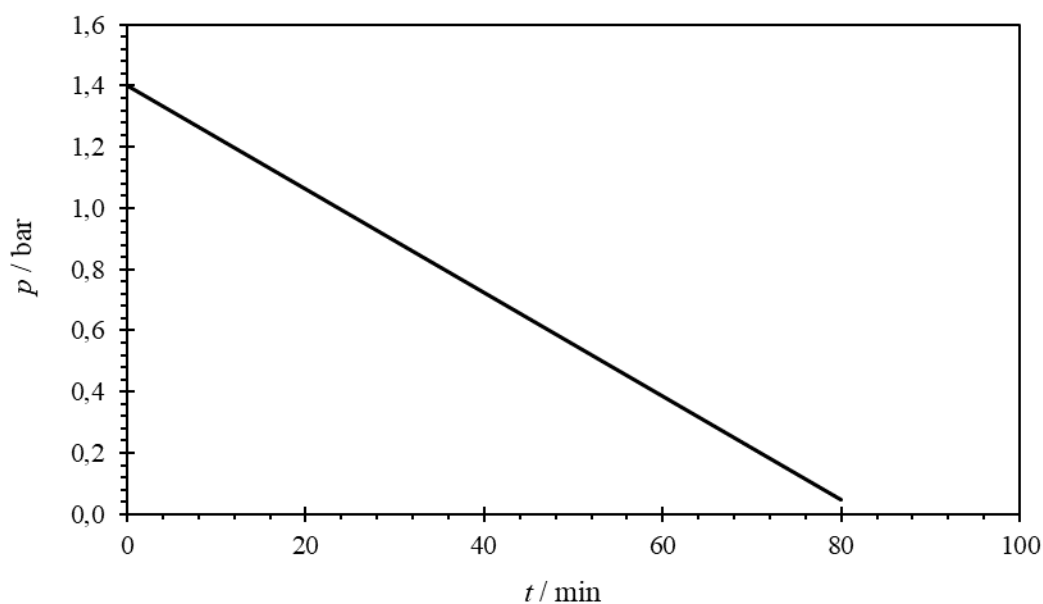
- d) Izračunajte koncentraciju acetanhidrida nakon četvrte minute hidrolize provedene pri 20 °C, ako je početna koncentracija acetanhidrida 0,4075 mol dm⁻³. Koeficijent brzine hidrolize acetanhidrida pri 20 °C iznosi 0,106 min⁻¹.

(Rješenje: $c_t = 0,2667$ mol dm⁻³)

Z3.19. Pri 856 °C plinoviti amonijak se raspada na elementarni dušik i vodik



U jednom eksperimentu je u reakcijskoj posudi stalnog volumena praćeno kako se mijenja parcijalni tlak amonijaka u vremenu prilikom njegova raspada pri 856 °C (slika 3.5.).



Slika 3.5. Parcijalni tlak amonijaka u ovisnosti o vremenu prilikom njegovog raspada u reakcijskoj posudi stalnog volumena pri 856 °C.

a) Koje je reda promatrana reakcija?

(Rješenje: $n = 0$)

b) Ako je eksperimentalno određeno da se parcijalni tlak amonijaka tijekom raspada mijenja prema izrazu

$$p = -0,0169 \text{ bar min}^{-1} \times t + 1,3989 \text{ bar}$$

odredite koeficijent brzine te reakcije pri 856 °C i izrazite ga u $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

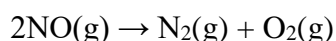
(Rješenje: $k = 1,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)

c) Kolika je množinska koncentracija amonijaka (izražena u mol dm^{-3}) nakon jednog sata od početka raspada?

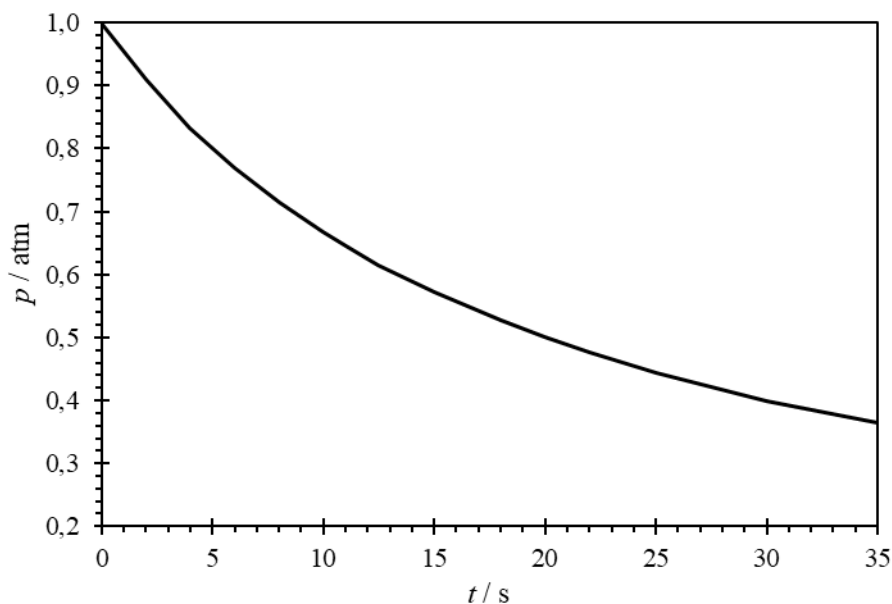
(Rješenje: $c = 0,0041 \text{ mol dm}^{-3}$)

d) Skicirajte ovisnost promjene parcijalnog tlaka amonijaka prilikom njegovog raspada pri 856 °C kada je početni parcijalni tlak amonijaka 1,0 bar.

Z3.20. Pri visokim temperaturama dušikov monoksid se raspada na kisik i dušik



Ovaj raspad slijedi kinetiku drugog reda. Vremenska promjena parcijalnog tlaka dušikova monoksida uslijed njegovog raspada prikazana je na slici 3.6.



Slika 3.6. Smanjenje parcijalnog tlaka dušikova monoksida tijekom njegovog raspada pri 1200 °C. Početni parcijalni tlak dušikova monoksida bio je 1 atm.

- a) Sa slike 3.6. odredite vrijeme poluraspada dušikova monoksida, tj. vrijeme koje je potrebno da se parcijalni tlak dušikova monoksida smanji na polovinu početnog.

(Rješenje: $t_{1/2} = 20$ s)

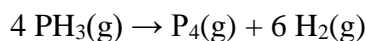
- b) Na temelju vremena poluraspada izračunajte koeficijent brzine raspada dušikova monoksida pri 1200 °C. U računu pretpostavite idealno ponašanje plinova.

(Rješenje: $k = 3,02 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

- c) Izračunajte množinsku koncentraciju dušikova monoksida u desetoj sekundi njegova raspada pri 1200 °C i iskažite je u mol dm^{-3} .

(Rješenje: $c_t = 5,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)

Z3.21. Fosfin je proziran, zapaljiv i vrlo otrovan plin koji se pri 698 °C uz nanočestice volframa kao katalizatora raspada na elementarni fosfor i vodik



Pri velikim tlakovima fosfina i 698 °C ovaj raspad slijedi kinetiku nultog reda uz koeficijent brzine od $4,22 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

- a) Raspadom fosfina koji se nalazi u bakrenoj posudi stalnog volumena povećava se broj čestica plina, a time i tlak unutar posude raste. Kada tlak unutar posude postigne kritičnu vrijednost od 1,7 bara posuda će puknuti. Izračunajte koliko vremena mora proći od početka raspada fosfina da posuda pukne, ako je na početku reakcije u

posudi bio prisutan samo fosfin pri tlaku od 1,0 bar. Prilikom izračuna pretpostavite idealno ponašanje plinova.

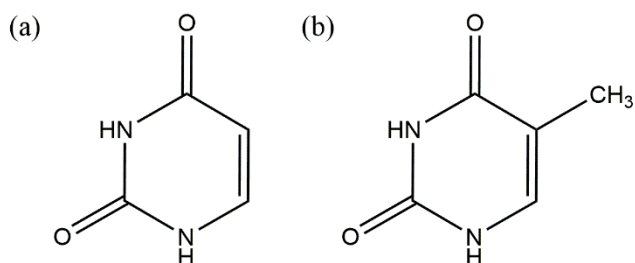
(Rješenje: $t = 6847$ s)

- b) Izračunajte koliki je maksimalni tlak koji se može postići u posudi raspadom fosfina pri 698 °C kada bi se sav fosfin potrošio. U računu pretpostavite idealno ponašanje plinova te da je na početku reakcije u posudi od čvrstih čeličnih stijenki koje ne mogu puknuti bio prisutan samo fosfin pri tlaku od 1,0 bar.

(Rješenje: $p_{\text{uk}} = 1,75$ bar)

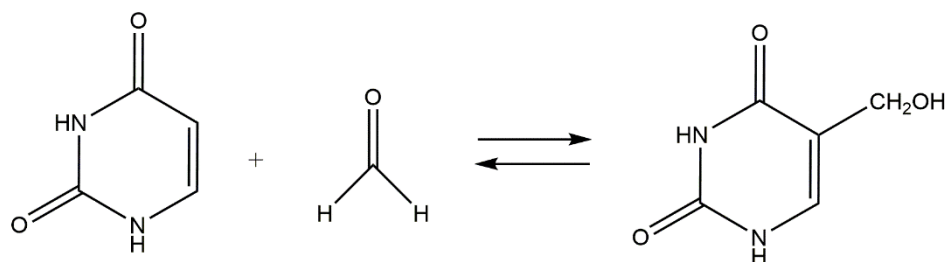
- c) Za razliku od reakcije koja se dešava pri velikim tlakovima kod kojih je brzina raspada fosfina katalizirana nanočesticama volframa neovisna o koncentraciji fosfina, pri malim tlakovima fosfina brzina njegovog raspada bit će proporcionalna njegovoj koncentraciji. Zašto pri velikim tlakovima brzina raspada fosfina prestaje ovisiti o koncentraciji fosfina?

Z3.22. Uracil (slika 3.7a) je jedna od četiri dušične baze koja se nalazi u ribonukleinskoj kiselini (RNK). U strukturi deoksiribonukleinske kiseline (DNK) umjesto uracila nalazi se timin (slika 3.7b) koji se razlikuje od uracila za samo jednu metilnu skupinu.



Slika 3.7. Kemijska struktura (a) uracila i (b) timina.

Pretpostavlja se da je timin nastao iz uracila davno u Zemljinoj prošlosti dok još nije bilo značajnih količina kisika u atmosferi. Za nastanak timina ključna je bila reverzibilna reakcija uracila i formaldehida kojom nastaje 5-hidroksi-metiluracil



- a) Pri $\text{pH} = 7,0$ i $25\text{ }^\circ\text{C}$ koeficijent brzine nastanka 5-hidroksi-metiluracila iz uracila i formaldehida iznosi $2,20 \times 10^{-7}\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Pri istim uvjetima koeficijent brzine raspada 5-hidroksi-metiluracila na uracil i formaldehid iznosi $4,85 \times 10^{-12}\text{ s}^{-1}$. Izračunajte koncentracijsku konstantu ravnoteže za nastanak 5-hidroksi-metiluracila, ako su obje reakcije elementarni procesi.

(Rješenje: $K_c = 45361\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}$)

- b) Koliko je minimalno godina bilo potrebno da se uspostavi ravnoteža između uracila i 5-hidroksi-metiluracila u vodi na Zemlji pri $25\text{ }^\circ\text{C}$ ako su početne koncentracije uracila i formaldehida bile $0,1\text{ mol dm}^{-3}$? Pretpostavite da na početku reakcije u vodi nije bilo 5-hidroksi-metiluracila te da je brzina raspada 5-hidroksi-metiluracila zanemariva u odnosu na brzinu njegovog nastanka.

(Rješenje: $t = 96,4$ godina)

3.2. Utjecaj temperature na brzinu reakcije

Z3.23. Tijekom industrijske proizvodnje najlona kao nusprodukt nastaje dušikov(I) oksid. Dušikov(I) oksid je staklenički plin koji doprinosi globalnom zatopljenju Zemlje. Jedan od načina kojim se smanjuje otpuštanje dušikovog(I) oksida u atmosferu je katalitička razgradnja dušikovog(I) oksida na platinskoj mreži do elementarnog dušika i kisika



Poznato je da navedeni katalitički raspad dušikovog(I) oksida prati kinetiku nultog reda.

- a) Energija aktivacije za raspad dušikovog(I) oksida na platini je $131,6\text{ kJ mol}^{-1}$, a predeksponencionalni faktor je $589\text{ mol dm}^{-3}\text{ s}^{-1}$. Izračunajte početnu brzinu navedene reakcije pri $775\text{ }^\circ\text{C}$.

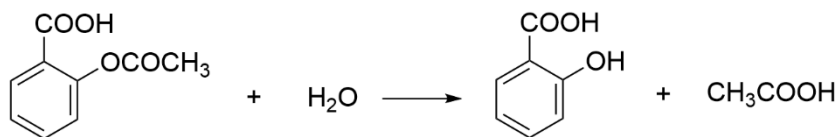
(Rješenje: $v = 1,63 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}\text{ s}^{-1}$)

- b) Koliko vremena je potrebno da se u potpunosti katalitički raspadne nastali dušikov(I) oksid pri $775\text{ }^\circ\text{C}$ i 1010 hPa , ako je množinski udio dušikovog(I) oksida u smjesi nastalih plinova na početku raspada $40,0\%$. Pretpostavite idealno ponašanje dušikovog(I) oksida.

(Rješenje: $t = 14,2\text{ s}$)

- c) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti brzine raspada N_2O na platini o vremenu pri $775\text{ }^\circ\text{C}$ i 1010 hPa .

Z3.24. Aspirin je jedan od najčešće korištenih lijekova u svijetu. Glavni sastojak aspirina je farmakološki aktivna acetilsalicilna kiselina. Ova kiselina hidrolizira pri čemu nastaju salicilna i octena kiselina



- a) Pri 75 °C i pH = 7,4 koeficijent brzine za hidrolizu acetilsalicilne kiseline iznosi $3,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Koliko iznosi vrijeme polureakcije pri tim uvjetima za hidrolizu acetilsalicilne kiseline?

(Rješenje: $t_{1/2} = 2310 \text{ s}$)

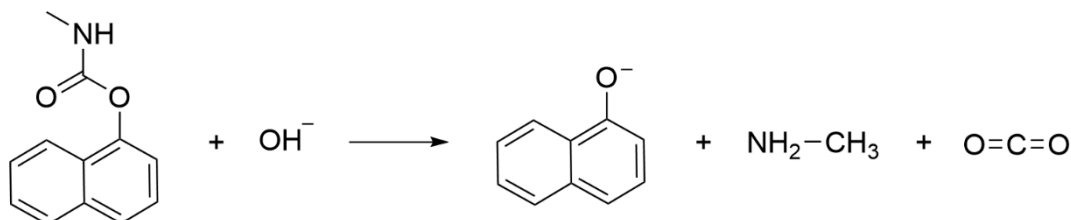
- b) Vrijeme polureakcije za hidrolizu acetilsalicilne kiseline pri 25 °C i pH = 7,4 iznosi 1650 minuta. Izračunajte vrijeme polureakcije za hidrolizu acetilsalicilne kiseline pri 50 °C i pH = 7,4.

(Rješenje: $t_{1/2} = 13078 \text{ s}$)

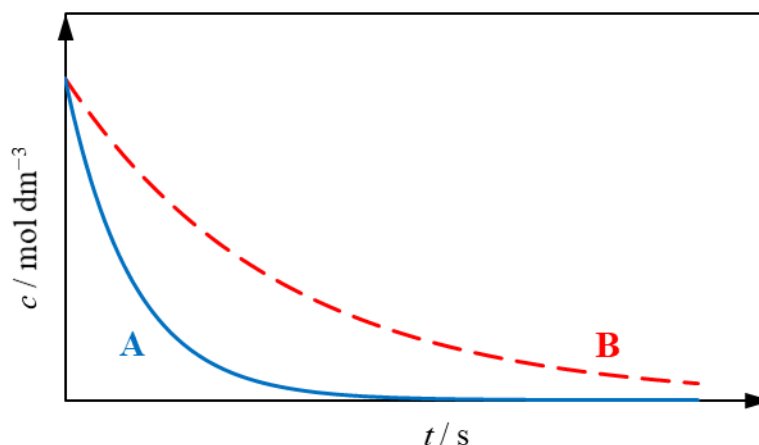
- c) Koliko iznose koncentracije salicilne i octene kiseline nakon 50 minuta hidrolize acetilsalicilne kiseline pri 75 °C i pH = 7,4 ako je početna koncentracija acetilsalicilne kiseline bila $11,1 \text{ mmol dm}^{-3}$. Pretpostavite da na početku nije bilo salicilne i octene kiseline u otopini.

(Rješenje: $c(\text{SA}) = c(\text{HOAc}) = 6,6 \text{ mmol dm}^{-3}$)

Z3.25. Karbaril je organski spoj koji se više od pola stoljeća koristi u poljoprivredi kao insekticid. Zbog svoje toksičnosti karbaril predstavlja veliku opasnost za ekosustav. Jedan od načina kako se ovaj ekološki neprihvatljivi spoj može zbrinuti je tako da se hidrolizira. Hidrolizom karbarila u lužnatom mediju nastaju značajno manje toksični spojevi 1-naftoksid, metilamin i ugljični dioksid



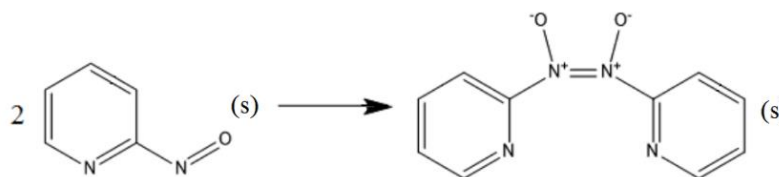
- a) Na slici 3.8. shematski je prikazano kako se koncentracija karbarila smanjuje tijekom hidrolize provedene u otopini natrijeve lužine pri pH = 10,0 i pH = 10,5.



Slika 3.8. Vremenska ovisnost koncentracije karbarila za reakciju karbarila s natrijevom lužinom pri 20 °C te pH = 10,0 i pH = 10,5.

- a) Odgovara li iscrtkana krivulja B hidrolizi karbarila provedenoj pri pH = 10,0 ili pH = 10,5? Hidroliza karbarila reakcija je prvoga reda s obzirom na oba reaktanta.
- b) Pri 20 °C koeficijent brzine za reakciju karbarila s natrijevom lužinom iznosi $1,82 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Kolika bi trebala biti minimalna pH-vrijednost otopine da se pri 20 °C 90 % molekula karbarila u 10 minuta prevede u manje toksične produkte? Pretpostavite da se ioni ponašaju idealno te da je na početku natrijeva lužina dodana u velikom suvišku.
- (Rješenje: pH = 11,3)
- c) Jedan od načina kako se može ubrzati hidroliza karbarila povećanje je temperature reakcijske smjese. Izračunajte koliko će se puta ubrzati hidroliza karbarila, ako se temperatura smjese poveća s 25 °C na 35 °C. Energija aktivacije za reakciju karbarila s natrijevom lužinom iznosi $70,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- (Rješenje: $v_2/v_1 = 2,5$)

Z3.26. Reakcijama u čvrstom stanju nisu potrebna ekološki neprihvatljiva otapala. Jedna od takvih reakcija je dimerizacija 2-nitrozopiridina pri kriogenim temperaturama:



Pripravljen je 2-nitrozopiridin fotolizom Z-dimera prikazanog na shemi reakcije te je praćena brzina dimerizacije u temperaturnom području od 80 do 115 K (tablica 3.16.).

Tablica 3.16. Ovisnost koeficijenta brzine dimerizacije 2-nitrozopiridina o temperaturi.

T / K	$10^4 k / \text{s}^{-1}$
80	2,23
90	3,71
100	4,91
105	6,23
115	8,47

- a) U potpunosti tablicu 3.16. s iznosima recipročnih vrijednosti termodinamičke temperature i pripadajućim logaritamskim vrijednostima koeficijenta brzine.
- b) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $\ln(k/\text{s}^{-1})$ o T^{-1} .
- c) Izračunajte energiju aktivacije za promatrano reakciju u čvrstom stanju.
(Rješenje: $E_a = 2,85 \text{ kJ mol}^{-1}$)
- d) Energija aktivacije dimerizacije pripremljenog 2-nitrozopiridina u čvrstom stanju iznosi $2,85 \text{ kJ mol}^{-1}$, a u kloroformu (CHCl_3) iznosi $84,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Objasnite zašto se energije aktivacije za tu reakciju u čvrstom stanju i u CHCl_3 toliko razlikuju. Je li ta reakcija pri istoj temperaturi brža u čvrstom stanju ili u CHCl_3 ? Pretpostavite da su predeksponencijalni faktori za ta dva slučaja jednakog iznosa.

Z3.27. Malonska kiselina je dikarboksilna kiselina koja se raspada pri višim temperaturama:



Za ovu reakciju određena je temperaturna ovisnost koeficijenta brzine (tablica 3.17.).

Tablica 3.17. Ovisnost koeficijenta brzine raspada malonske kiseline o temperaturi.

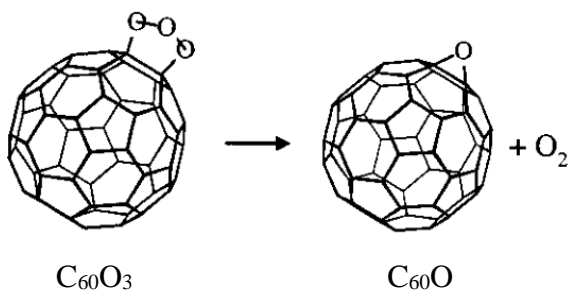
$\theta / ^\circ\text{C}$	$10^3 k / \text{s}^{-1}$
153,6	1,083
143,2	0,410
134,2	0,169
129,4	0,107

- a) Kojege reda je promatrana reakcija i na temelju čega to zaključujete?

- b) U potpunosti tablicu 3.17. s iznosima recipročnih vrijednosti termodinamičke temperature i pripadajućim logaritamskim vrijednostima koeficijenta brzine.
- c) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $\ln(k/s^{-1})$ o T^{-1} .
- d) Odredite energiju aktivacije za promatranu reakciju.

(Rješenje: $E_a = 138,1 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Z3.28. Uz dijamant i grafit, fuleren je treća alotropska modifikacija ugljika koja je otkrivena 1985. godine. Molekula fulerena sastoji se od 60 atoma ugljika povezanih u 12 peterokuta i 20 šesterokuta i slična je nogometnoj lopti. Ozonizacijom fulerena nastaje $C_{60}O_3$. Ovaj derivat fulerena je nestabilan pa se brzo raspada u organskim otapalima prema kinetici prvog reda na $C_{60}O$ i molekularni kisik



Spektrofotometrijski su određena vremena poluraspada $C_{60}O_3$ u toluenu pri nekoliko temperatura (tablica 3.18.).

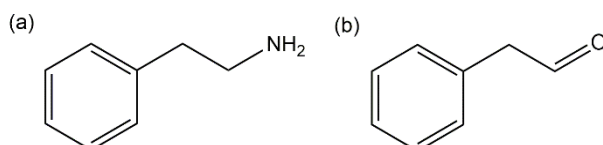
Tablica 3.18. Ovisnost vremena poluraspada $C_{60}O_3$ u toluenu o temperaturi.

$\theta / ^\circ\text{C}$	$t_{1/2} / \text{min}$
0,40	239,0
9,9	70,7
14,2	40,5
23,0	14,9

- a) U potpunosti tablicu 3.18. s iznosima recipročnih vrijednosti termodinamičke temperature i pripadajućim koeficijentima brzine te njihovim logaritamskim vrijednostima.
- b) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $\ln(k/\text{min}^{-1})$ o T^{-1} .
- c) Odredite energiju aktivacije i predeksponencijalni faktor za promatranu reakciju.

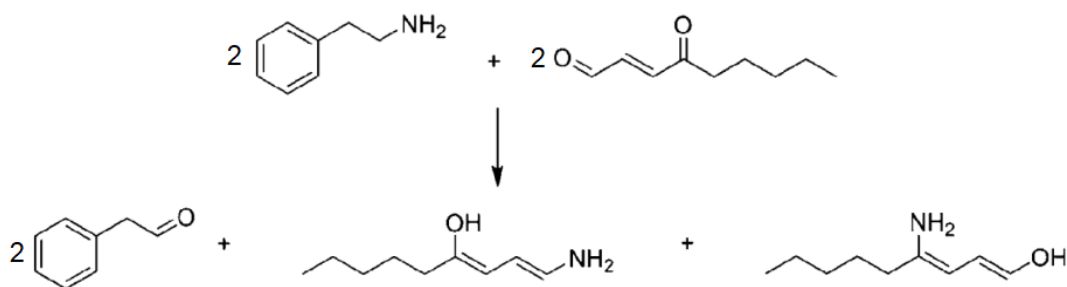
(Rješenje: $E_a = 138,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $A = 1,73 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$)

Z3.29. Feniletilamin (slika 3.9a) je neuromodulator koji nas čini uzbuđenima i sretnim. Pri zaljubljenosti u mozgu se stvaraju povećane količine ovog spoja pa se feniletilamin naziva i „molekulom zaljubljenosti“. Feniletilamin se prirodno sintetizira u ljudskom organizmu iz aminokiseline fenilalanina, a može se pronaći i u određenoj hrani poput čokolade pa neki tvrde da je čokolada afrodisijak. U čokoladi se nalazi i fenilacetaldehid (slika 3.9b). Fenilacetaldehid je derivat feniletilamina koji čokoladi uz ostale arome daje karakterističan miris.



Slika 3.9. Kemijska struktura (a) feniletilamina i (b) fenilacetaldehida.

Fenilacetaldehid se može pripraviti iz feniletilamina u reakciji s 4-okso-2-nonenalom



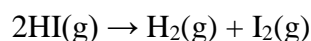
Za ovu reakciju određena je temperaturna ovisnost koeficijenta brzine (tablica 3.19.).

Tablica 3.19. Ovisnost koeficijenta brzine reakcije feniletilamina i 4-okso-2-nonenala pri pH = 3,0 o temperaturi.

$\theta / ^\circ\text{C}$	$10^3 k / \text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$
180	82,1
160	41,2
140	20,2
120	9,1

- Upotpunite tablicu 3.19. s iznosima recipročnih vrijednosti termodinamičke temperature i pripadajućim logaritamskim vrijednostima koeficijenta brzine.
- Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $\ln(k/\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1})$ o T^{-1} .
- Odredite energiju aktivacije i predeksponencijalni faktor za promatranu reakciju.
(Rješenje: $E_a = 54,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $A = 1,48 \times 10^5 \text{ mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$)

Z3.30. Brzina raspada jodovodika koja se odvija jednim elementarnim procesom

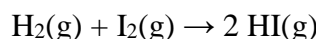


praćena je u temperaturnom području od 647 do 781 K (tablica 3.20.).

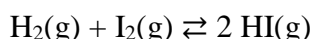
Tablica 3.20. Ovisnost koeficijenta brzine reakcije raspada HI o temperaturi.

T / K	$k / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
647	$8,59 \times 10^{-5}$
683	$5,11 \times 10^{-4}$
716	$2,50 \times 10^{-3}$
781	$3,95 \times 10^{-2}$

- Upotpunite tablicu 3.20. s iznosima recipročnih vrijednosti termodinamičke temperature i pripadajućim logaritamskim vrijednostima koeficijenta brzine.
- Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $\ln(k/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$ o T^{-1} .
- Odredite preeksponencijalni faktor i energiju aktivacije za reakciju raspada HI.
(Rješenje: $A = 2,9761 \times 10^{11} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ i $E_a = 192,8 \text{kJ mol}^{-1}$)
- Preeksponencijalni faktor i energija aktivacije za sintezu jodovodika iz elemenata, koja se odvija u jednom elementarnom procesu



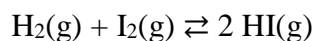
iznose $8,6493 \times 10^{11} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ i $176,3 \text{kJ mol}^{-1}$. Izračunajte standardnu konstantu ravnoteže za reverzibilnu reakciju



pri 700 K uz pretpostavku idealnog ponašanja plinova.

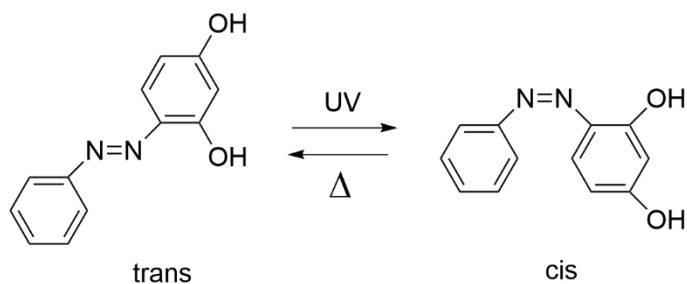
(Rješenje: $K^\ominus = 44,6$)

- Objasnite kako povišenje temperature utječe na ravnotežu reakcije



Z3.31. Molekulski prekidači su molekule sposobne za reverzibilno prebacivanje između dva ili više stabilnih stanja (npr. konfiguracije) pod utjecajem vanjskih stimulansa kao što su svjetlost ili promjena temperature. Takvi spojevi su u zadnje vrijeme ključni za razvoj senzora, molekularnih strojeva i pohranu podataka. Jedan od molekulskih prekidača je i 2,4-dihidroksiazobenzen koji pod utjecajem ultraljubičaste svjetlosti

izomerizira iz trans u cis oblik i zatim opet iz cis u trans izomer pod utjecajem povišene temperature



Za reakciju izomerizacije cis u trans 2,4-dihidroksiazobenzen određena je temperaturna ovisnost koeficijenta brzine (tablica 3.21.).

Tablica 3.21. Ovisnost koeficijenta brzine izomerizacije cis u trans 2,4-dihidroksiazobenzen o temperaturi.

T / K	k / s^{-1}
302,1	796,9
307,7	897,0
315,5	1047,4
322,6	1231,9
337,8	1656,7

- Upotpunite tablicu 3.21. s iznosima T^{-1} i $\ln(k / T \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1})$.
- Prema podacima iz tablice 3.21. nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $\ln(k / T \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1})$ o T^{-1} .
- Odredite entalpiju aktivacije i entropiju aktivacije za izomerizaciju cis u trans 2,4-dihidroksiazobenzen. Pretpostavite da je transmisijski faktor za tu reakciju jednak jedinici.

(Rješenje: $\Delta^\ddagger H = 14,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta^\ddagger S = -140,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

3.3. Kinetika enzimski kataliziranih reakcija

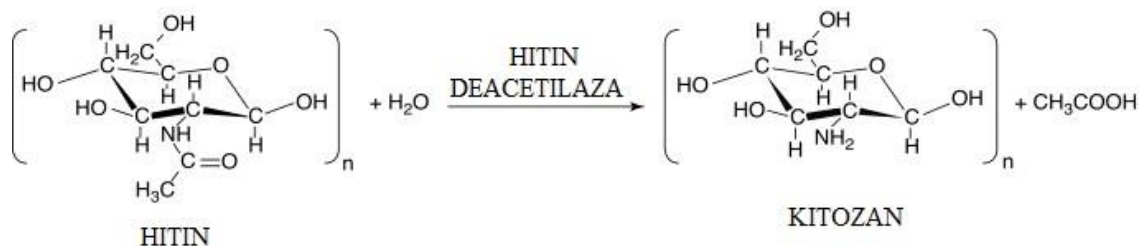
Z3.32. Praćena je kinetika reakcije hidrolize adenzin-trifosfata (ATP) katalizirane miozinom pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 7,0$ (tablica 3.22.).

Tablica 3.22. Početna brzina hidrolize ATP-a katalizirana miozinom pri 25 °C i pH = 7,0 u ovisnosti o početnoj koncentraciji supstrata.

$c_0 / \mu\text{mol dm}^{-3}$	$v_0 / \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
7,5	0,067
12,5	0,095
43,5	0,150
62,5	0,180
320	0,190

- a) Upotpunite tablicu 3.22. s recipročnim vrijednostima početne koncentracija supstrata i recipročnim vrijednostima početnih brzina.
- b) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $1/v_0$ o $1/c_0$.
- c) Odredite maksimalnu brzinu reakcije i Michaelisovu konstantu za promatranu enzimsku reakciju koristeći se Lineweaver-Burkovom linearizacijom Michaelis-Menteničine jednadžbe.
(Rješenje: $v_{\text{max}} = 0,211 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ i $K_M = 15,9 \mu\text{mol dm}^{-3}$)
- d) Upotpunite tablicu 3.22. s vrijednostima omjera početne brzine i početne koncentracije supstrata.
- e) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti v_0 o (v_0 / c_0) .
- f) Odredite maksimalnu brzinu reakcije i Michaelisovu konstantu za promatranu enzimsku reakciju koristeći se Eadie-Hofsteevom linearizacijom Michaelis-Menteničine jednadžbe.
(Rješenje: $v_{\text{max}} = 0,208 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$; $K_M = 15,2 \mu\text{mol dm}^{-3}$)

Z3.33. Enzim hitin deacetilaza je jedini poznati enzim koji katalizira hidrolizu prirodnog polisaharida hitina do drugog biopolimera kitozana i octene kiseline



Kinetika navedene reakcije praćena je pri početnoj koncentraciji enzima 0,823 mg dm^{-3} , 50 °C i pH = 4,0 (tablica 3.23.).

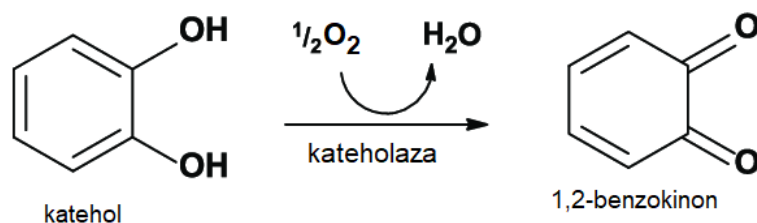
Tablica 3.23. Početna brzina hidrolize hitina katalizirana hitin deacetilazom ($\gamma = 0,823$ mg dm⁻³) pri 50 °C i pH = 4,0 u ovisnosti o početnoj koncentraciji acetiliranih monomernih jedinica hitina.

$c_0 / \text{mmol dm}^{-3}$	$v_0 / \text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$
10,0	7,71
6,75	6,99
5,00	6,82
1,35	2,98

- Upotpunite tablicu 3.23. s recipročnim vrijednostima koncentracija supstrata i recipročnim vrijednostima početnih brzina.
- Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $1/v_0$ o $1/c_0$.
- Odredite maksimalnu brzinu reakcije i Michaelisovu konstantu za promatranu enzimsku reakciju koristeći se Lineweaver-Burkovom linearizacijom Michaelis-Menteničine jednadžbe.

(Rješenje: $v_{\max} = 7,7 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ i $K_M = 2,1 \text{ mmol dm}^{-3}$)

Z3.34. Enzim kateholaza nalazi se u brojnom voću i povrću poput jabuka i banana. Ovaj enzim katalizira oksidaciju katehola kisikom iz zraka do 1,2-benzokinona



Nastali produkt 1,2-benzokinon polimerizira što za posljedicu ima posmeđivanje voća i povrća. Kinetika oksidacije katehola uz kateholazu izoliranu iz jabuka praćena je spektrofotometrijski (tablica 3.24.).

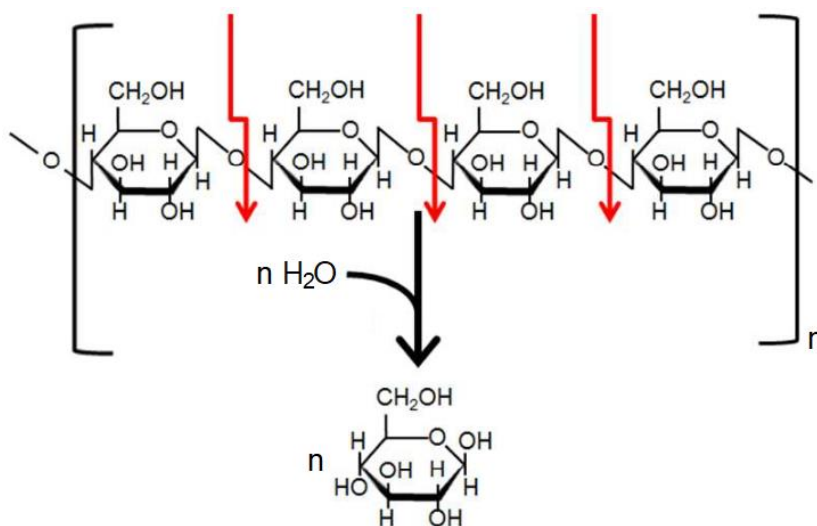
Tablica 3.24. Početna brzina oksidacije katehola katalizirana kateholazom pri 25 °C i pH = 7,0 u ovisnosti o početnoj koncentraciji katehola.

$c_0 / \text{mol dm}^{-3}$	$v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
0,1000	0,1311
0,0100	0,0512
0,0075	0,0402
0,0050	0,0310

- Upotpunite tablicu 3.24. s recipročnim vrijednostima koncentracija supstrata i recipročnim vrijednostima početnih brzina.
- Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $1/v_0$ o $1/c_0$.
- Odredite maksimalnu brzinu reakcije i Michaelisovu konstantu za promatranu enzimsku reakciju koristeći se Lineweaver-Burkovom linearizacijom Michaelis-Menteničine jednačbe.

(Rješenje: $v_{\max} = 0,173 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ i $K_M = 22,9 \text{ mmol dm}^{-3}$)

Z3.35. Endo-(1,4)- β -D-glukanaza je enzim koji razgrađuje polisaharid celulozu do glukoze tako da cijepa (1,4)- β glikozidnu vezu u lančanoj molekuli celuloze (slika 3.10.).



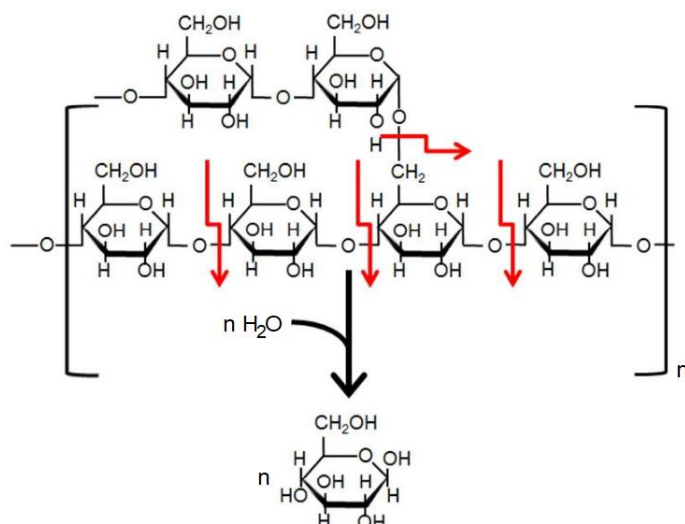
Slika 3.10. Predložena reakcijska shema za enzimsku hidrolizu celuloze. Crvenim strelicama su označene glikozidne veze koje cijepa endo-(1,4)- β -D-glukanaza.

Kinetika ove reakcije praćena je spektrofotometrijski tako da su određene početne brzine ove reakcije u ovisnosti o početnoj koncentraciji celuloze (tablica 3.25.).

Tablica 3.25. Početna brzina hidrolize celuloze katalizirana endo-(1,4)- β -D-glukanazom ($c_0 = 1,7 \text{ mmol dm}^{-3}$) pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 5,0$ u ovisnosti o početnoj masenoj koncentraciji supstrata.

$\gamma_0 / \text{g dm}^{-3}$	$v_0 / \text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$
5	24,66
15	32,16
25	35,65
35	35,89
50	37,22

- a) Upotpunite tablicu 3.25. s omjerom masenih koncentracija supstrata i početnih brzina (γ_0 / v_0).
- b) Prema podacima iz tablice 3.25. nacrtajte grafički prikaz ovisnosti (γ_0 / v_0) o γ_0 .
- c) Odredite maksimalnu brzinu reakcije (u $\text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$) i Michaelisovu konstantu (u g dm^{-3}) za promatranu enzimsku reakciju koristeći se Hanesovom linearizacijom Michaelis-Menteničine jednadžbe.
(*Rješenje:* $v_{\text{max}} = 39,5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ i $K_M = 2,67 \text{ g dm}^{-3}$)
- d) Osim celuloze endo-(1,4)- β -D-glukanaza može razgraditi i amilopektin (slika 3.11.). Amilopektin je razgranati polisaharid izgrađen od molekula D-glukoze povezanih (1,4)- α glikozidnom vezom u strukturi ravnog lanca i (1,6)- α glikozidnom vezom na mjestima grananja.



Slika 3.11. Predložena reakcijska shema za enzimsku hidrolizu amilopektina. Crvenim strelicama su označene glikozidne veze koje cijepa endo-(1,4)- β -D-glukanaza.

Očekujete li da će katalitička efikasnost endo-(1,4)- β -D-glukanaze biti veća ili manja kada je supstrat amilopektin?

Z3.36. Enzim ugljikova anhidraza katalizira hidrolizu ugljikova(IV) oksida u crvenim krvnim stanicama do nestabilne ugljične kiseline. Kinetika navedene reakcije praćena je pri početnoj koncentraciji enzima $2,3 \text{ nmol dm}^{-3}$, $0,35 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 7,1$ (tablica 3.26.).

Tablica 3.26. Početna brzina hidrolize CO_2 katalizirana ugljikovom anhidrazom ($c = 2,3 \text{ nmol dm}^{-3}$) pri $0,35 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 7,1$ u ovisnosti o početnoj koncentraciji supstrata.

$c_0 / \text{mmol dm}^{-3}$	$v_0 / \text{mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
1,25	0,0278
2,50	0,0500
5,00	0,0833
20,0	0,1670

- Upotpunite tablicu 3.26. s recipročnim vrijednostima koncentracija supstrata i recipročnim vrijednostima početnih brzina.
- Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti $1/v_0$ o $1/c_0$.

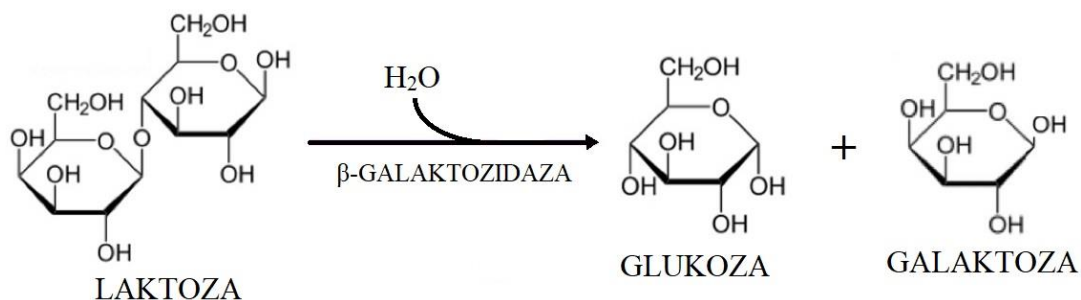
- c) Odredite maksimalnu brzinu reakcije i Michaelisovu konstantu za promatranu enzimsku reakciju koristeći se Lineweaver-Burkovom linearizacijom Michaelis-Menteničine jednađbe.

(Rješenje: $v_{\max} = 0,250 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ i $K_M = 9,98 \text{ mmol dm}^{-3}$)

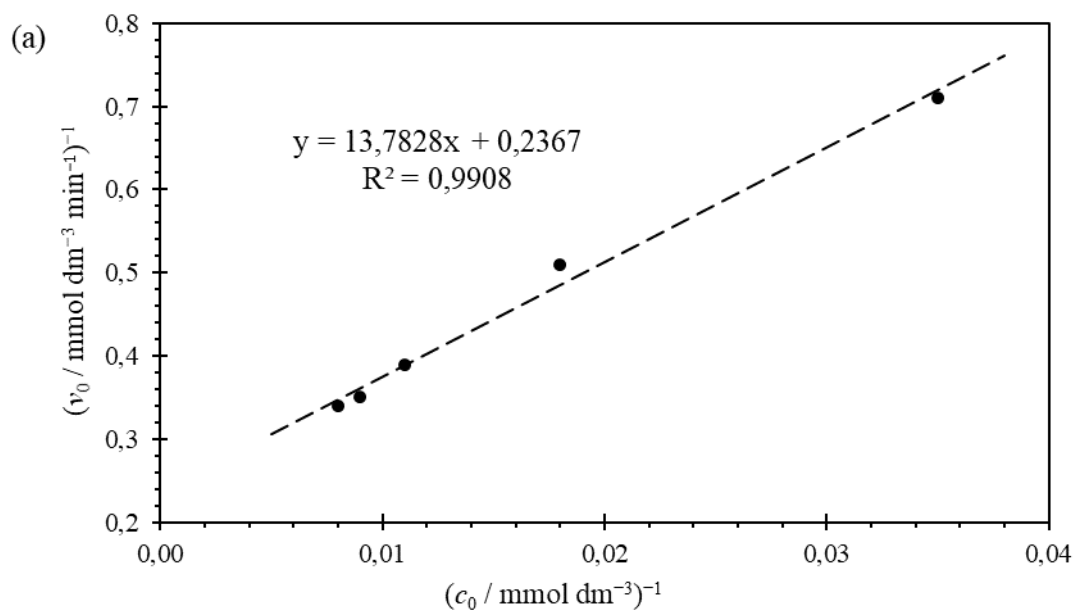
- d) Izračunajte katalitičku konstantu (obrti broj) i katalitičku efikasnost ugljikove anhidraze pri navedenim eksperimentalnim uvjetima.

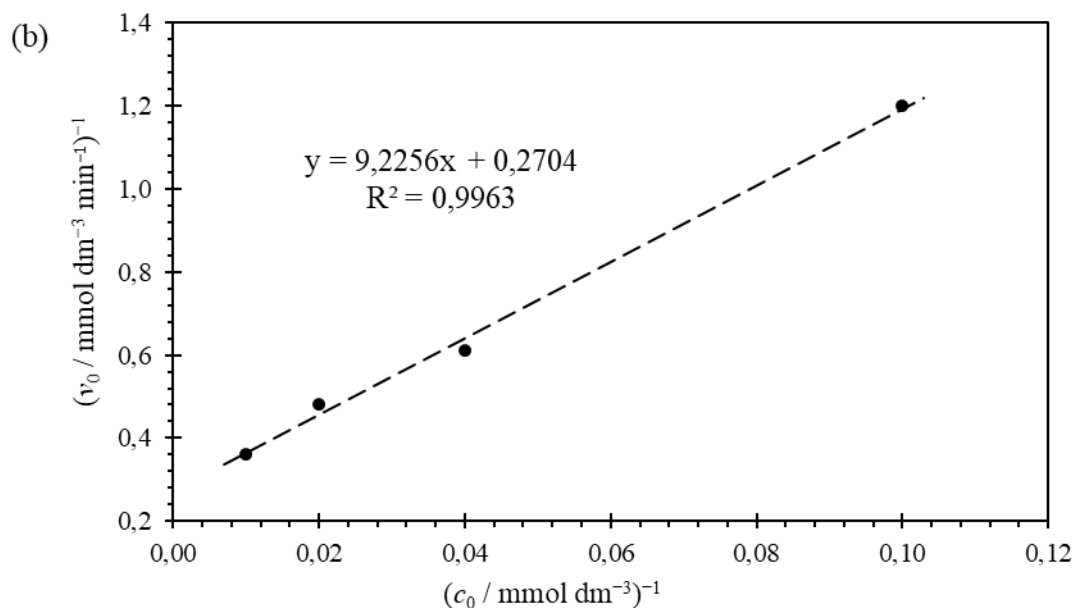
(Rješenje: $k_{\text{cat}} = 1,09 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ i $\varepsilon = 1,09 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Z3.37. Intolerancija na laktozu je poremećaj probave karakteriziran pojavom probavnih tegoba nakon konzumiranja hrane koja sadrži laktozu poput mlijeka i mliječnih proizvoda. Glavni uzrok intolerancije na laktozu smanjena je aktivnost enzima β -galaktozidaze koji katalizira hidrolizu disaharida laktoze na monosaharide glukozu i galaktozu



Eksperimenti su pokazali da se kinetika ove enzimski katalizirana reakcija može zadovoljavajuće opisati Michaelis-Menteničinom jednađbom kada se kao katalizator koristi β -galaktozidaza izolirana iz kvasca *Kluyveromyces lactis* i β -galaktozidaza izolirana iz plijesni *Aspergillus oryzae* (slika 3.12.).





Slika 3.12. Lineweaver-Burkov prikaz kinetike hidrolize laktoze pri 32 °C i pH = 6,8 β -galaktozidazom izoliranom iz kvasca *Kluyveromyces lactis* (a) i β -galaktozidazom izoliranom iz plijesni *Aspergillus oryzae* (b). Početna koncentracija enzima u oba eksperimenta bila je 1,4 $\mu\text{mol dm}^{-3}$.

- a) Na temelju eksperimentalno određenih jednadžbi pravaca sa slike 3.12. odredite maksimalnu brzinu reakcije i Michaelisovu konstantu za hidrolizu laktoze kataliziranu β -galaktozidazom izoliranom iz kvasca i iz plijesni.

(Rješenje: za kvasac: $v_{\text{max}} = 4,2 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ i $K_M = 58,2 \text{ mmol dm}^{-3}$;

za plijesan: $v_{\text{max}} = 3,7 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ i $K_M = 34,1 \text{ mmol dm}^{-3}$)

- b) Pri istraženim eksperimentalnim uvjetima izračunajte katalitičku konstantu (obrtni broj) i katalitičku efikasnost β -galaktozidaze izolirane iz kvasca i iz plijesni.

(Rješenje: za kvasac: $k_{\text{cat}} = 3017,4 \text{ min}^{-1}$ i $\varepsilon = 51,8 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$;

za plijesan: $k_{\text{cat}} = 2641,5 \text{ min}^{-1}$ i $\varepsilon = 77,4 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

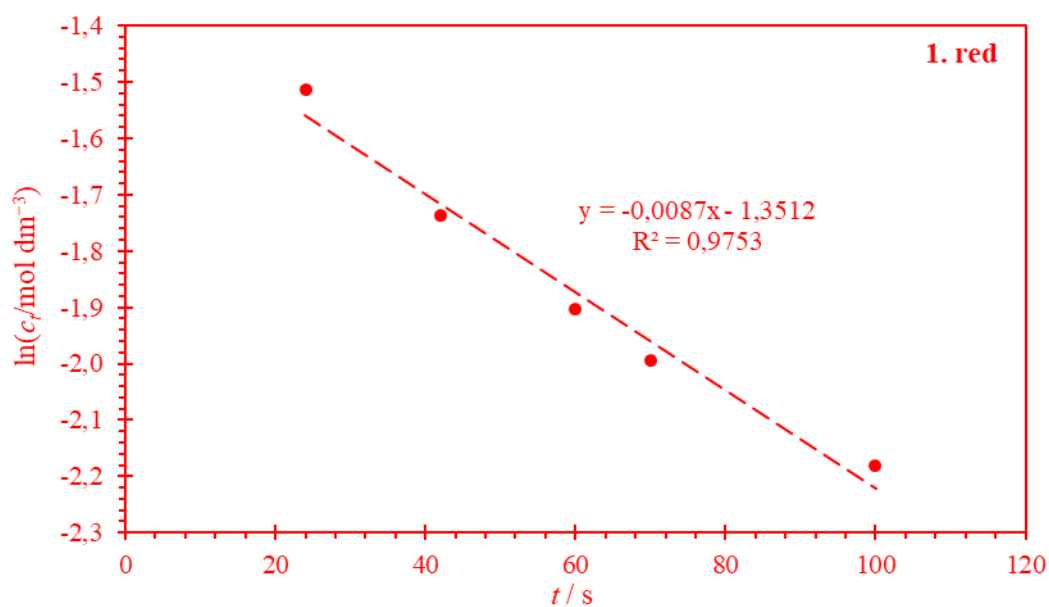
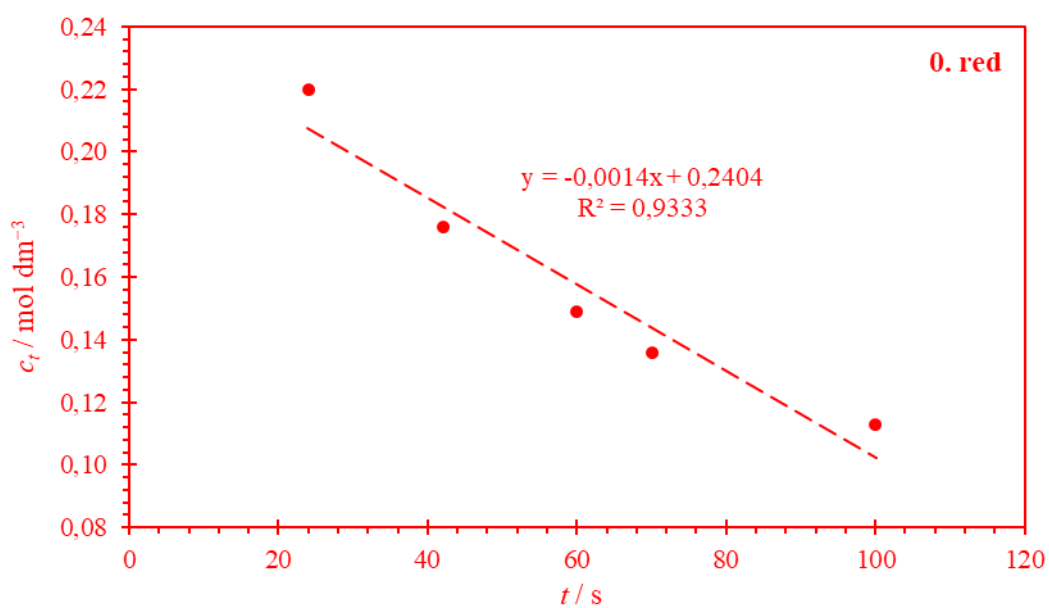
- c) Jedan od načina kojima ljudi intolerantni na laktozu mogu probaviti ovaj šećer je uzimanje pripravaka (kapi ili tableta) koje sadrže β -galaktozidazu. Hoće li kod ovih pripravaka u svome djelovanju biti efikasnija β -galaktozidaza izolirana iz kvasca *Kluyveromyces lactis* ili β -galaktozidaza izolirana iz plijesni *Aspergillus oryzae*?

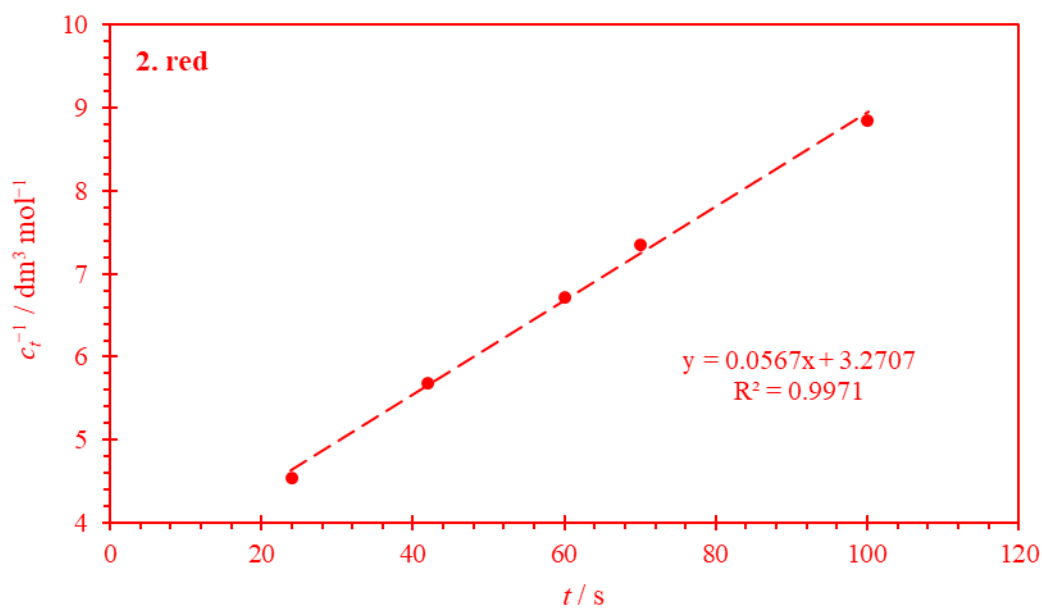
3.4. Postupak rješavanja zadatka

Z3.1. a)

t / min	$c / \text{mol dm}^{-3}$	$\ln(c / \text{mol dm}^{-3})$	$c^{-1} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
24,0	0,220	-1,51	4,55
42,0	0,176	-1,74	5,68
60,0	0,149	-1,90	6,71
70,0	0,136	-2,00	7,35
100	0,113	-2,18	8,85

b)





Kinetika reakcije ciklopentadiena s dimetil fumaratom je drugog reda.

c)

$$\frac{1}{c_t} = \frac{1}{c_0} + |v|kt$$

$$a = |v|k \quad \rightarrow \quad k = \frac{a}{|v|}$$

$$|v| = 1 \quad \rightarrow \quad k = a$$

$$a = \frac{(1/c_t)_2 - (1/c_t)_1}{t_2 - t_1}$$

$$a = \frac{(6,71 - 5,68) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}{(60 - 42) \text{ min}}$$

$$a = 0,0572 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k = 0,0572 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Z3.2. a)

$$v = k \cdot c_t^n$$

0. red (n = 0): $v = k \quad \rightarrow \quad c_t = c_0 - |v|kt$

1. red (n = 1): $v = kc_t \quad \rightarrow \quad c_t = c_0 e^{-|v|kt}$

$$\ln\left(\frac{c_t}{\text{mol dm}^{-3}}\right) = \ln\left(\frac{c_0}{\text{mol dm}^{-3}}\right) - |v|kt$$

2. red ($n=2$): $v = kc_t^2 \rightarrow \frac{1}{c_t} = \frac{1}{c_0} + |v|kt$

$c_t = c_0 - c(\text{p.r.})$ $c(\text{p.r.}) \rightarrow$ koncentracija potrošenog reaktanta

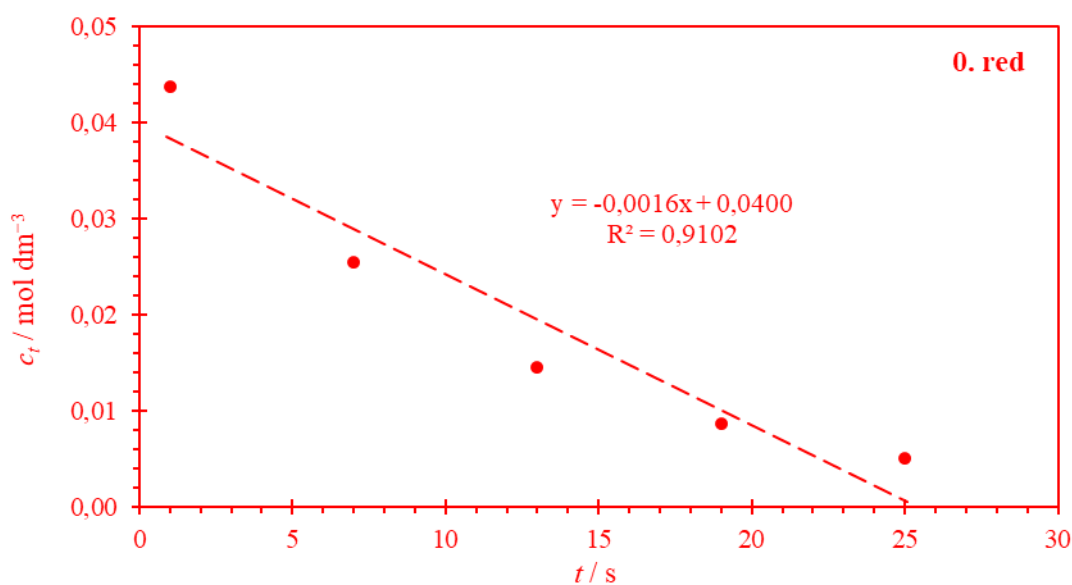
$$c(\text{p.r.}) = \frac{n(\text{p.r.})}{V} = \frac{n(\text{N}_2)}{V}$$

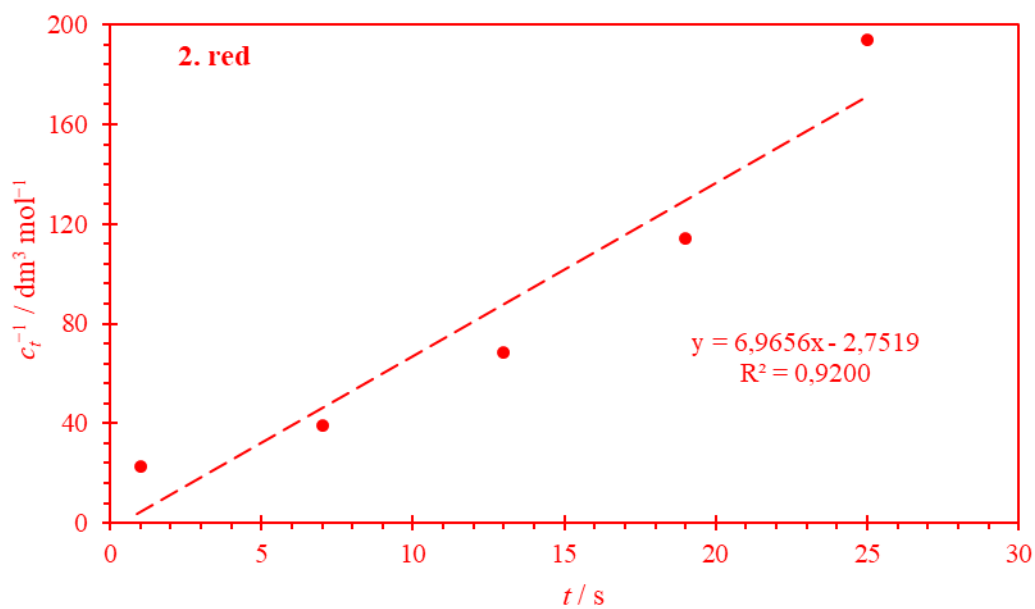
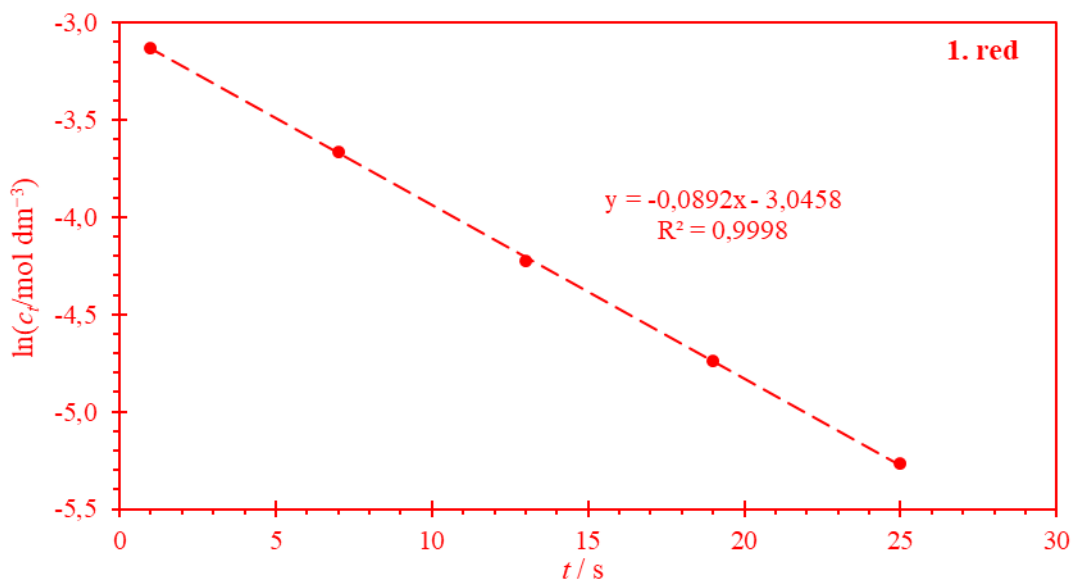
$$pV(\text{N}_2) = n(\text{N}_2)RT \rightarrow n(\text{N}_2) = \frac{pV(\text{N}_2)}{RT} \rightarrow c(\text{p.r.}) = \frac{pV(\text{N}_2)}{VRT}$$

$$c_t = c_0 - \frac{pV(\text{N}_2)}{VRT}$$

t / min	V / mL	$c / \text{mol dm}^{-3}$	$\ln(c / \text{mol dm}^{-3})$	$c^{-1} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
1,00	7,20	0,0438	-3,13	22,8
7,00	28,5	0,0256	-3,67	39,1
13,0	41,3	0,0146	-4,23	68,6
19,0	48,1	0,0088	-4,74	114,3
25,0	52,3	0,0051	-5,27	194,2

b)





Kinetika reakcije raspada benzendazonijeva klorida je prvog reda.

Z3.3. a)

$$A = \varepsilon l c_t$$

$$c_t = \frac{A}{\varepsilon l}$$

t / s	A	$c / \mu\text{mol dm}^{-3}$	$\ln(c / \mu\text{mol dm}^{-3})$	$c^{-1} / \text{dm}^3 \mu\text{mol}^{-1}$
60,0	0,746	11,9	2,48	0,08
300	0,557	8,90	2,19	0,11
420	0,475	7,59	2,03	0,13
600	0,375	5,99	1,79	0,17
900	0,250	3,99	1,38	0,25

b)

$$v = k \cdot c_t(\text{CV}^+)^n \cdot c_t(\text{OH}^-)^m$$

$$c_t(\text{OH}^-) \gg c_t(\text{CV}^+)$$

$$v = k' \cdot c_t(\text{CV}^+)^n$$

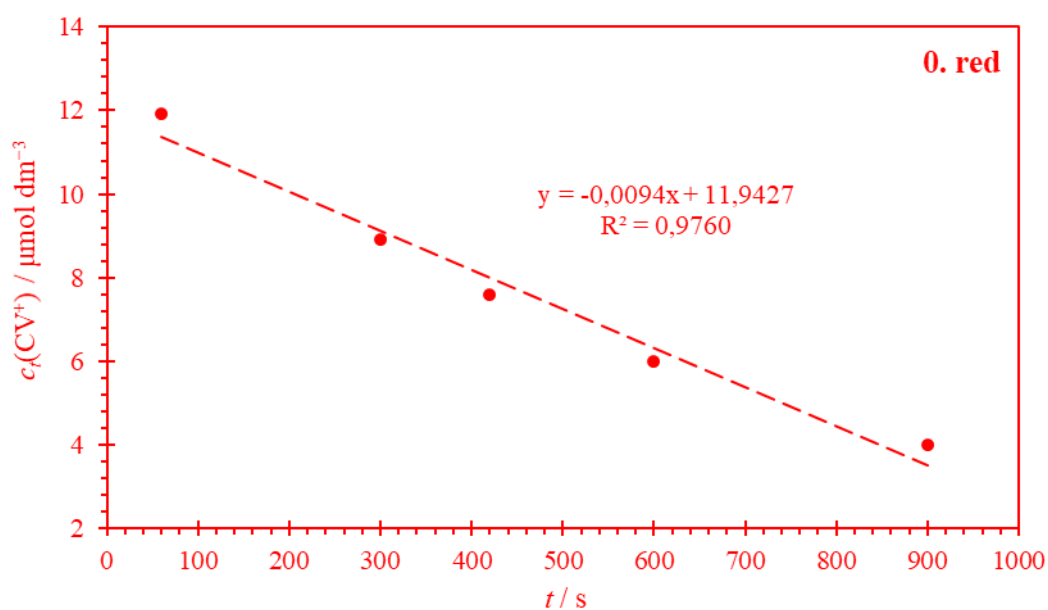
$$k' = k \cdot c_0(\text{OH}^-)^m$$

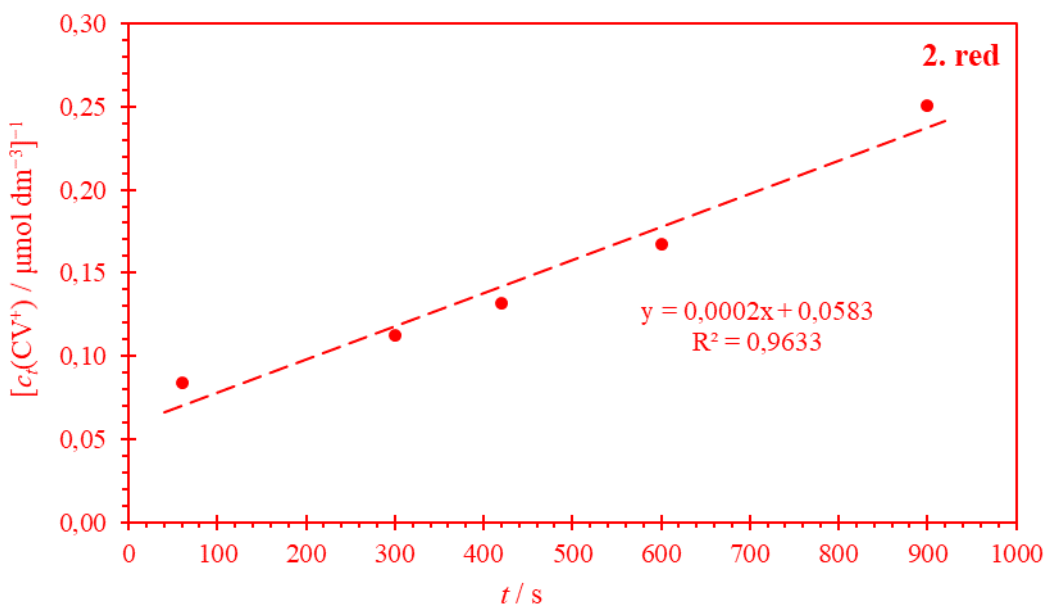
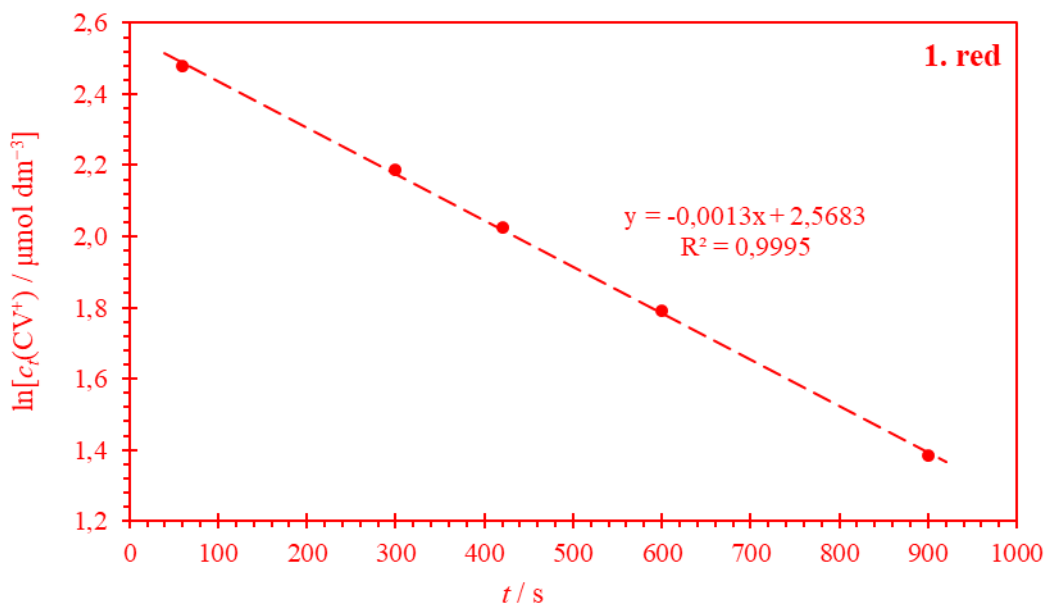
0. red: $c_t(\text{CV}^+) = c_0(\text{CV}^+) - |v(\text{CV}^+)|k't$

1. red: $c_t(\text{CV}^+) = c_0(\text{CV}^+)e^{-|v(\text{CV}^+)|k't}$

$$\ln \left[\frac{c_t(\text{CV}^+)}{\mu\text{mol dm}^{-3}} \right] = \ln \left[\frac{c_0(\text{CV}^+)}{\mu\text{mol dm}^{-3}} \right] - |v(\text{CV}^+)|k't$$

2. red: $\frac{1}{c_t(\text{CV}^+)} = \frac{1}{c_0(\text{CV}^+)} + |v(\text{CV}^+)|k't$





c)

$$\ln \left[\frac{c_t(\text{CV}^+)}{\mu\text{mol dm}^{-3}} \right] = \ln \left[\frac{c_0(\text{CV}^+)}{\mu\text{mol dm}^{-3}} \right] - |\nu(\text{CV}^+)| k' t$$

$$a = -|\nu(\text{CV}^+)| k' \quad \rightarrow \quad k' = -\frac{a}{|\nu(\text{CV}^+)|}$$

$$|\nu(\text{CV}^+)| = 1 \quad \rightarrow \quad k' = -a$$

$$a = \frac{\ln[c_t(\text{CV}^+)]_2 - \ln[c_t(\text{CV}^+)]_1}{t_2 - t_1}$$

$$a = \frac{1,7902 - 2,0265}{(600 - 420) \text{ s}} = -1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k' = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

d)

$$k' = k \cdot c_0(\text{OH}^-)^m$$

$$k = \frac{k'}{c_0(\text{OH}^-)^m}$$

$$\frac{k'_{0,01}}{c_{0,01}(\text{OH}^-)^m} = \frac{k'_{0,005}}{c_{0,005}(\text{OH}^-)^m}$$

$$\frac{k'_{0,01}}{k'_{0,005}} = \frac{c_{0,01}(\text{OH}^-)^m}{c_{0,005}(\text{OH}^-)^m} = \left[\frac{c_{0,01}(\text{OH}^-)}{c_{0,005}(\text{OH}^-)} \right]^m$$

$$\frac{1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{6,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = \left[\frac{0,01 \text{ mol dm}^{-3}}{0,005 \text{ mol dm}^{-3}} \right]^m$$

$$2 = 2^m$$

$$m = 1$$

$$k = \frac{6,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}{0,005 \text{ mol dm}^{-3}} = 0,13 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 0,13 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$v = 0,13 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot c_t(\text{CV}^+) \cdot c_t(\text{OH}^-)$$

Z3.4. a)

$$A = -\log T$$

$$A = \epsilon l c$$

$$\varepsilon = \frac{A}{lc} = \frac{-\log T}{lc}$$

$$\varepsilon = \frac{-\log(0,075)}{1 \text{ cm} \cdot 0,02 \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$\varepsilon = 56,3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

b)

$$A = \varepsilon l c_t$$

$$c_t = \frac{A}{\varepsilon l}$$

t / min	A	$c / \text{mol dm}^{-3}$	$\ln(c / \text{mol dm}^{-3})$	$c^{-1} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
10,0	1,150	0,0204	-3,89	48,9
20,0	0,875	0,0156	-4,16	64,3
40,0	0,558	0,0099	-4,61	100,8
60,0	0,410	0,0073	-4,92	137,2

c)

$$v = k \cdot c_t(\text{Fe}^{2+})^n \cdot c_t(\text{Co}^{3+})^m$$

$$c_t(\text{Fe}^{2+}) \gg c_t(\text{Co}^{3+}) \quad n = 1$$

$$v = k' \cdot c_t(\text{Co}^{3+})^m$$

$$k' = k \cdot c_0(\text{Fe}^{2+})$$

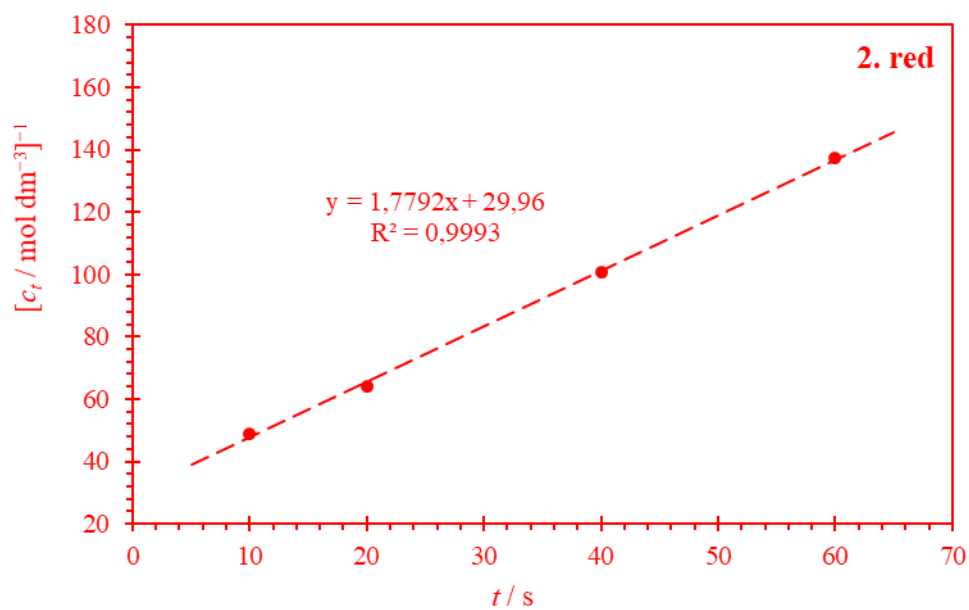
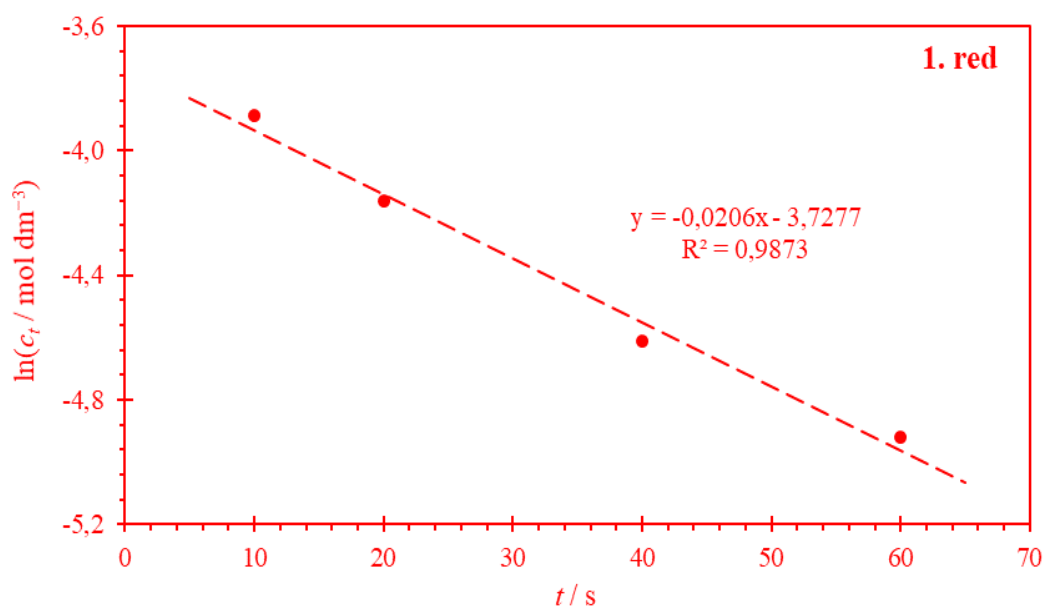
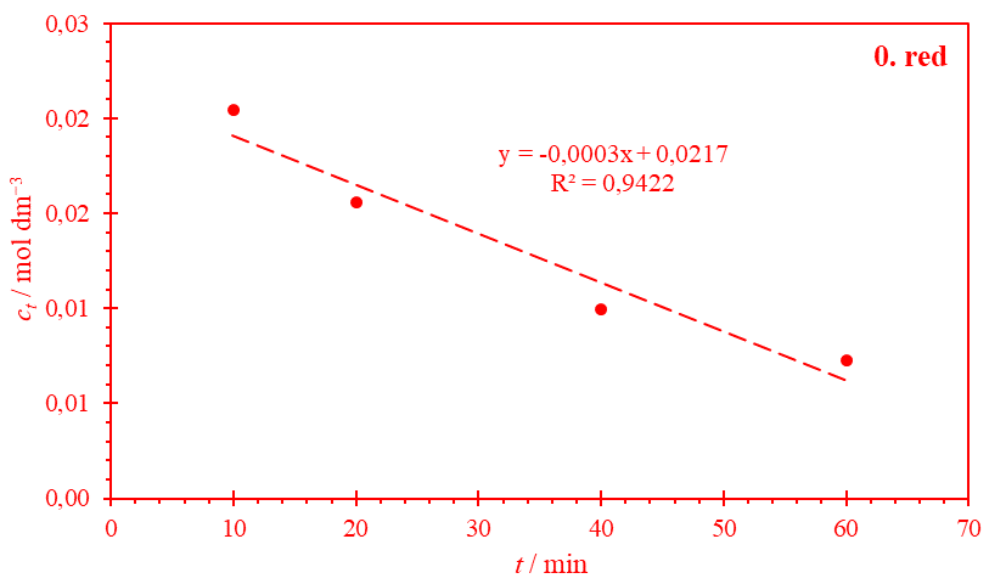
0. red: $c_t(\text{Co}^{3+}) = c_0(\text{Co}^{3+}) - |v(\text{Co}^{3+})|k't$

1. red: $c_t(\text{Co}^{3+}) = c_0(\text{Co}^{3+})e^{-|v(\text{Co}^{3+})|k't}$

$$\ln \left[\frac{c_t(\text{Co}^{3+})}{\text{mol dm}^{-3}} \right] = \ln \left[\frac{c_0(\text{Co}^{3+})}{\text{mol dm}^{-3}} \right] - |v(\text{Co}^{3+})|k't$$

2. red: $\frac{1}{c_t(\text{Co}^{3+})} = \frac{1}{c_0(\text{Co}^{3+})} + |v(\text{Co}^{3+})|k't$

§ 3. Kemijska kinetika



Kinetika redukcije $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ iona Fe^{2+} ionima je trećeg reda.

Z3.5. a)

$$p_t = c_t RT \quad \rightarrow \quad c_t = \frac{p_t}{RT}$$

0. red: $c_t = c_0 - |\nu(\text{C}_3\text{H}_6)|kt$

$$p_t = p_0 - |\nu(\text{C}_3\text{H}_6)|RTkt$$

1. red: $p_t = p_0 e^{-|\nu(\text{C}_3\text{H}_6)|kt}$

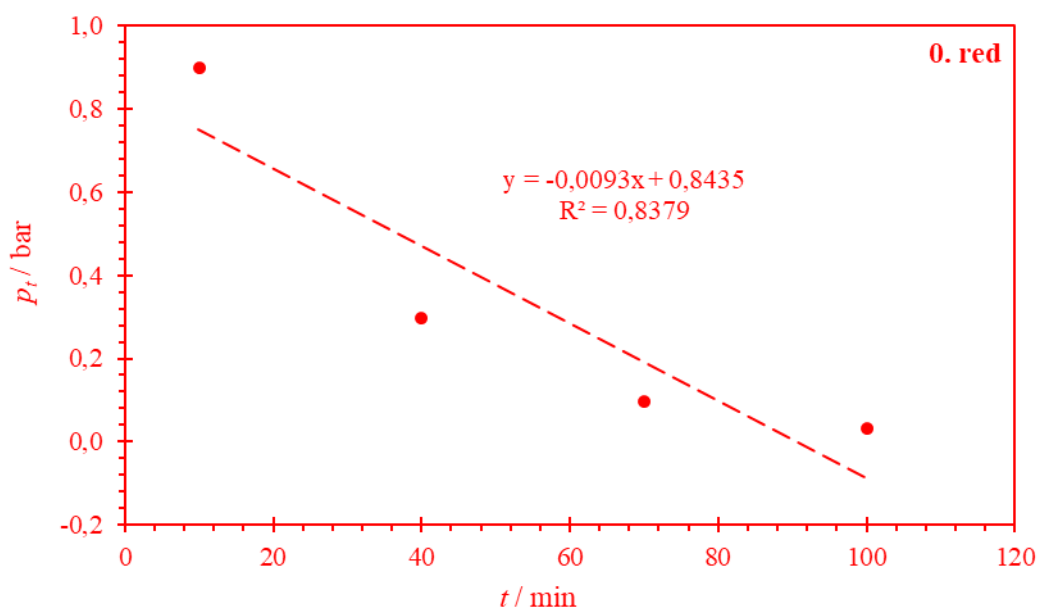
$$\ln[p_t/\text{bar}] = \ln[p_0/\text{bar}] - |\nu(\text{C}_3\text{H}_6)|kt$$

2. red: $\frac{1}{c_t} = \frac{1}{c_0} + |\nu(\text{C}_3\text{H}_6)|kt$

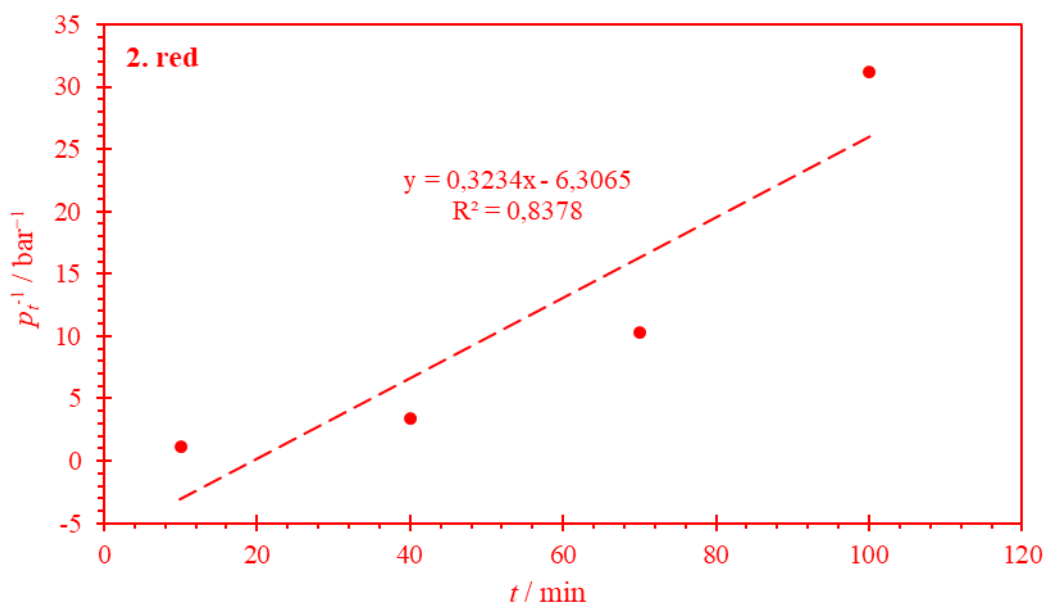
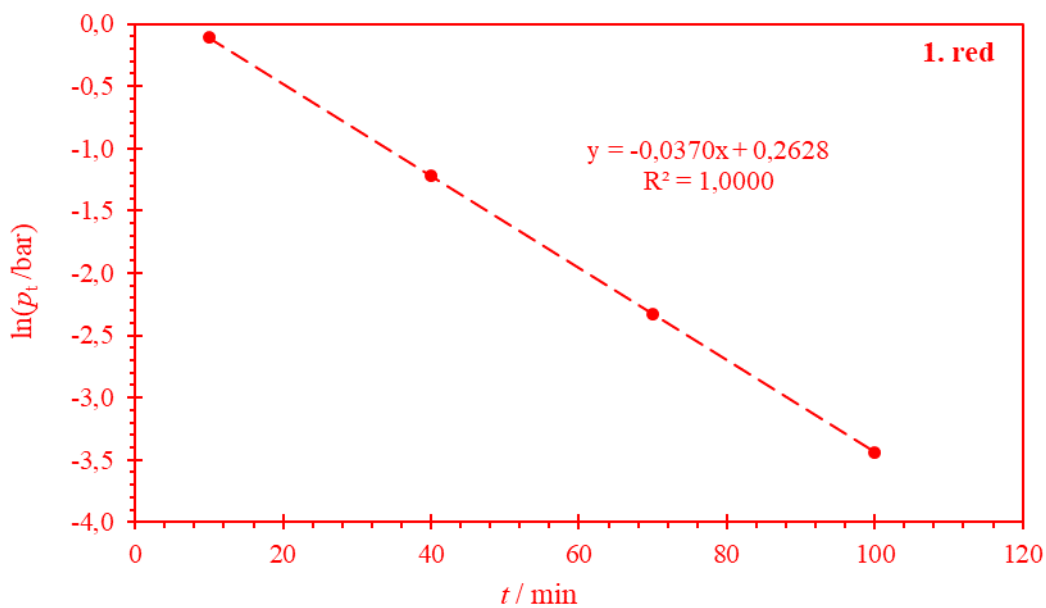
$$\frac{1}{p_t} = \frac{1}{p_0} + \frac{|\nu(\text{C}_3\text{H}_6)|k}{RT}t$$

t / s	p / bar	$\ln(p / \text{bar})$	p^{-1} / bar^{-1}
10,0	0,898	-0,1076	1,1136
40,0	0,296	-1,2174	3,3784
70,0	0,0974	-2,3289	10,267
100	0,0321	-3,4389	31,153

b)



§ 3. Kemijska kinetika



Kinetika reakcije izomerizacije ciklopropana je prvog reda.

c)

$$\ln[p_t/\text{bar}] = \ln[p_0/\text{bar}] - |\nu(\text{C}_3\text{H}_6)|kt$$

$$a = -|\nu(\text{C}_3\text{H}_6)|k \quad \rightarrow \quad k = -\frac{a}{|\nu(\text{C}_3\text{H}_6)|}$$

$$|\nu(\text{C}_3\text{H}_6)| = 1 \quad \rightarrow \quad k = -a$$

$$a = \frac{\ln[p_t/\text{bar}]_2 - \ln[p_t/\text{bar}]_1}{t_2 - t_1}$$

$$a = \frac{-1,2174 + 0,1076}{(40 - 10) \text{ min}} = -0,037 \text{ min}^{-1}$$

$$k = 0,037 \text{ min}^{-1}$$

$$k = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Z3.6. a)

$$p(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = p_0 - x$$

$$p(\text{SO}_2) = p(\text{Cl}_2) = x$$

$$p_{\text{uk}} = p(\text{SO}_2\text{Cl}_2) + p(\text{SO}_2) + p(\text{Cl}_2) = p_0 - x + x + x = p_0 + x$$

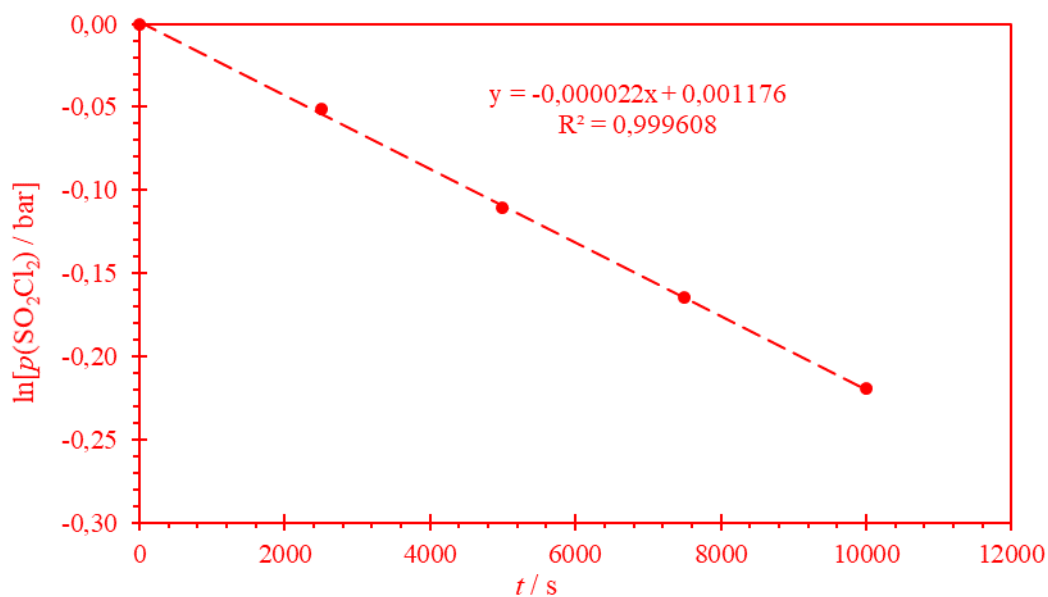
$$x = p_{\text{uk}} - p_0$$

$$p(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = p_0 - p_{\text{uk}} + p_0$$

$$p(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 2p_0 - p_{\text{uk}}$$

t / s	$p_{\text{uk}} / \text{bar}$	$p(\text{SO}_2\text{Cl}_2) / \text{bar}$	$\ln[p(\text{SO}_2\text{Cl}_2) / \text{bar}]$
0	1,000	1,000	0,000
2500	1,050	0,950	-0,051
5000	1,105	0,895	-0,111
7500	1,152	0,848	-0,165
10000	1,197	0,803	-0,219

b)



c)

$$\ln[p(\text{SO}_2\text{Cl}_2)/\text{bar}] = \ln[p_0/\text{bar}] - |\nu(\text{SO}_2\text{Cl}_2)|kt$$

$$a = -|\nu(\text{SO}_2\text{Cl}_2)|k \quad \rightarrow \quad k = -\frac{a}{|\nu(\text{SO}_2\text{Cl}_2)|}$$

$$|\nu(\text{SO}_2\text{Cl}_2)| = 1 \quad \rightarrow \quad k = -a$$

$$a = \frac{\ln[p(\text{SO}_2\text{Cl}_2)/\text{bar}]_2 - \ln[p(\text{SO}_2\text{Cl}_2)/\text{bar}]_1}{t_2 - t_1}$$

$$a = \frac{-0,219 + 0,165}{(10\,000 - 7\,500)\text{ s}} = -2,18 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 2,18 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 0,0013 \text{ min}^{-1}$$

Z3.7. a)



$$v = k \cdot c_t(\text{A})^n$$

0. red (n = 0):

$$v = k$$

$$c_t(\text{A}) = c_0(\text{A}) - |\nu(\text{A})|kt$$

$$p_t(A)V = n_t(A)RT$$

$$p_t(A) = c_t(A)RT$$

$$c_t(A)RT = c_0(A)RT - |v(A)|RTkt$$

$$p_t(A) = p_0(A) - |v(A)|RTkt$$

$$n_{\text{uk},t} = n_t(A) + n_t(B) + n_t(C) + n_t(D)$$

$$n_t(B) = n_t(C) = n_t(D) = n_0(A) - n_t(A)$$

$$n_{\text{uk},t} = n_t(A) + 3 \cdot [n_0(A) - n_t(A)]$$

$$n_{\text{uk},t} = 3n_0(A) - 2n_t(A)$$

$$n_t(A) = \frac{3}{2}n_0(A) - \frac{1}{2}n_{\text{uk},t}$$

$$\frac{p_t(A)V}{RT} = \frac{3}{2} \frac{p_0(A)V}{RT} - \frac{1}{2} \frac{p_{\text{uk},t}V}{RT}$$

$$p_t(A) = \frac{3}{2}p_0(A) - \frac{1}{2}p_{\text{uk},t}$$

$$\frac{3}{2}p_0(A) - \frac{1}{2}p_{\text{uk},t} = p_0(A) - |v(A)|RTkt$$

$$p_{\text{uk},t} = p_0(A) + 2|v(A)|RTkt$$

1. red ($n = 1$):

$$v = k \cdot c_t(A)$$

$$c_t(A) = c_0(A)e^{-|v(A)|kt}$$

$$p_t(A) = p_0(A)e^{-|v(A)|kt}$$

$$\frac{3}{2}p_0(A) - \frac{1}{2}p_{\text{uk},t} = p_0(A)e^{-|v(A)|kt}$$

$$3p_0(A) - p_{\text{uk},t} = 2p_0(A)e^{-|v(A)|kt}$$

$$\frac{3p_0(A) - p_{uk,t}}{2p_0(A)} = e^{-|v(A)|kt}$$

$$\ln \left[\frac{3p_0(A) - p_{uk,t}}{2p_0(A)} \right] = -|v(A)|kt$$

2. red (n = 2):

$$v = k \cdot c_t(A)^2$$

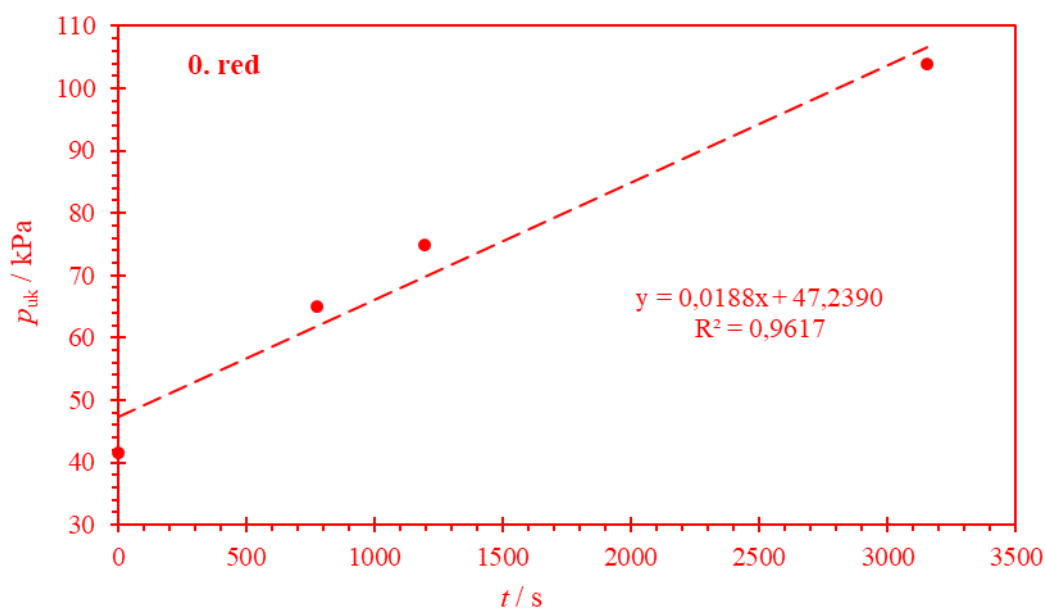
$$\frac{1}{c_t(A)} = \frac{1}{c_0(A)} + |v(A)|kt$$

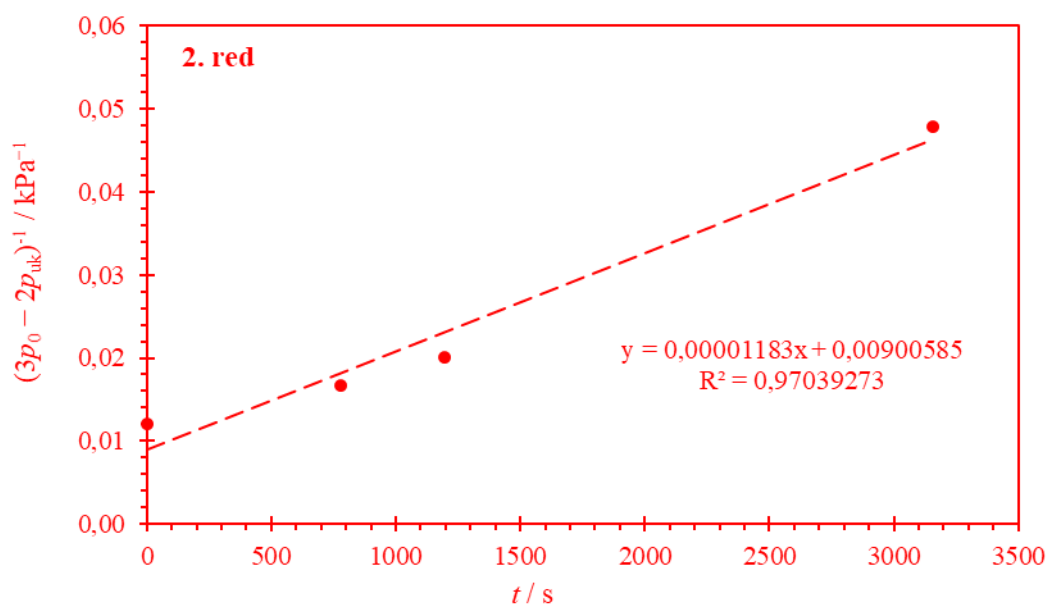
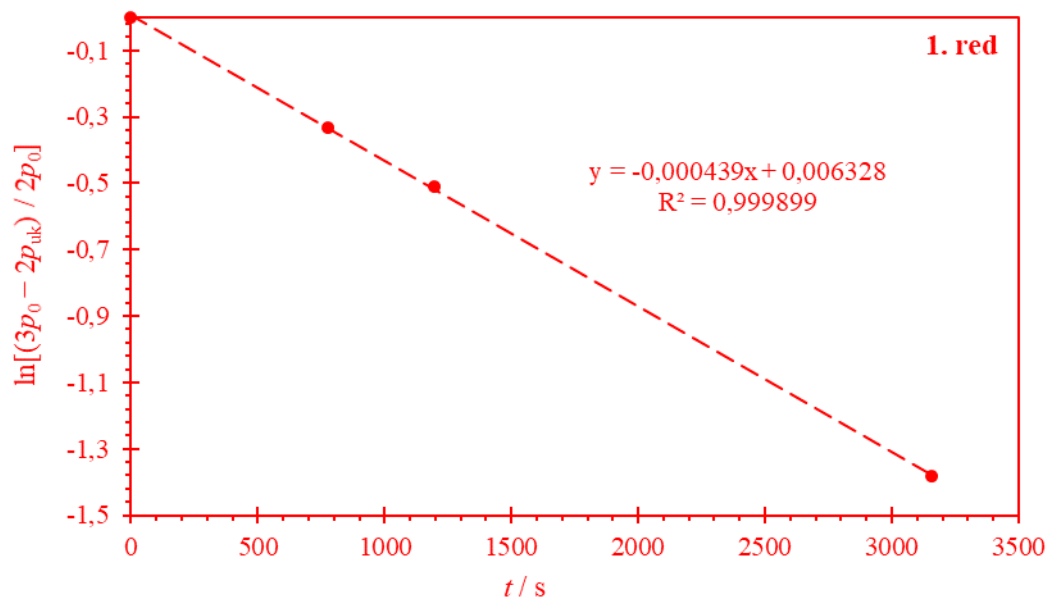
$$\frac{1}{p_t(A)} = \frac{1}{p_0(A)} + \frac{|v(A)|k}{RT}t$$

$$\frac{1}{3p_0(A) - p_{uk,t}} = \frac{1}{2p_0(A)} + \frac{|v(A)|k}{2RT}t$$

t / s	p _{uk} / kPa	ln(3p ₀ - p _{uk})/2p ₀	(3p ₀ - p _{uk}) ⁻¹ / kPa ⁻¹
0	41,6	0,000	0,01202
777,0	65,1	-0,332	0,01675
1195	74,9	-0,511	0,02004
3155	104	-1,381	0,04785

b)





Kinetika reakcije raspada dimetiletera je prvog reda.

c)

$$\ln \left[\frac{3p_0(A) - p_{uk,t}}{2p_0(A)} \right] = -|v(A)|kt$$

$$a = -|v(A)|k \quad \rightarrow \quad k = -\frac{a}{|v(A)|}$$

$$|v(A)| = 1 \quad \rightarrow \quad k = -a$$

$$a = \frac{\ln \left[\frac{3p_0(A) - p_{uk,t}}{2p_0(A)} \right]_2 - \ln \left[\frac{3p_0(A) - p_{uk,t}}{2p_0(A)} \right]_1}{t_2 - t_1}$$

$$a = \frac{-1,3799 + 0,3314}{(3155 - 777) \text{ s}} = -4,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

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

d)

$$c_t(A) = c_0(A)e^{-|v(A)|kt}$$

U trenutku $t_{1/2}$ vrijednost $c_t(A)$ jednaka je $\frac{c_0(A)}{2}$.

$$\frac{c_0(A)}{2} = c_0(A)e^{-|v(A)|kt_{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-|v(A)|kt_{1/2}}$$

$$-\ln(2) = -|v(A)|kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{|v(A)|k}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{4,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

$$t_{1/2} = 1581,3 \text{ s}$$

Z3.8. a)

$$\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot \gamma(G)$$

$$\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot \frac{m(G)}{V}$$

$$\frac{\alpha}{M(G)} = [\alpha] \cdot l \cdot \frac{m(G)}{M(G) \cdot V}$$

$$\frac{\alpha}{M(G)} = [\alpha] \cdot l \cdot c(G)$$

$$c(G) = \frac{\alpha}{[\alpha] \cdot l \cdot M(G)}$$

$$\frac{c(G)}{\text{mmol dm}^{-3}} = 10^6 \cdot \frac{\alpha / ^\circ}{\frac{[\alpha]}{^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3} \cdot \frac{l}{\text{dm}} \cdot \frac{M(G)}{\text{g mol}^{-1}}}$$

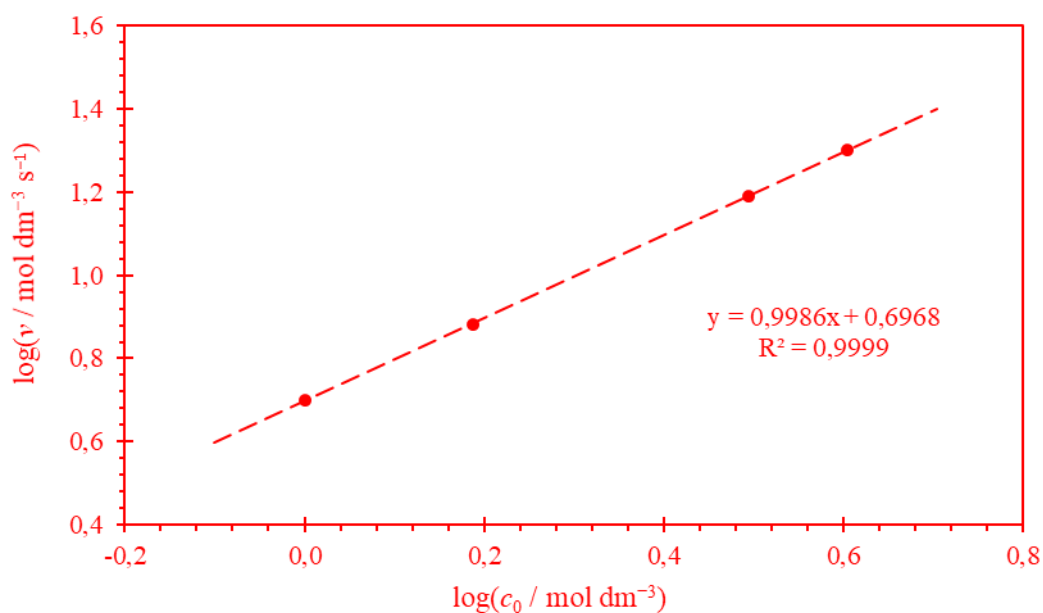
b)

$$v_0 = \frac{\Delta c}{v(G)\Delta t}$$

$$v_0 = \frac{c - c_0}{v(G)\Delta t}$$

$c_0 / \text{mol dm}^{-3}$	$\alpha / ^\circ$	$c / \text{mol dm}^{-3}$	$v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$\log(c_0 / \text{mol dm}^{-3})$	$\log(v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})$
1,00	9,45	0,9950	5,0	0,0000	0,6990
1,54	14,6	1,5324	7,6	0,1875	0,8808
3,12	29,5	3,1045	15,5	0,4942	1,1903
4,02	38,0	4,0000	20,0	0,6042	1,3010

c)



d)

$$v = k \cdot c_t(G)^n \rightarrow v_0 = k \cdot c_0(G)^n$$

$$\log\left(\frac{v_0}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}\right) = n \cdot \log\left[\frac{c_0(\text{G})}{\text{mol dm}^{-3}}\right] + \log\left(\frac{k}{\text{s}^{-1}}\right)$$

$$a = n = \frac{\log\left(\frac{v_0}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}\right)_2 - \log\left(\frac{v_0}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}\right)_1}{\log\left[\frac{c_0(\text{G})}{\text{mol dm}^{-3}}\right]_2 - \log\left[\frac{c_0(\text{G})}{\text{mol dm}^{-3}}\right]_1}$$

$$a = \frac{0,8808 - 0,6990}{0,1875 - 0,0000} = 0,97 \rightarrow n = 1$$

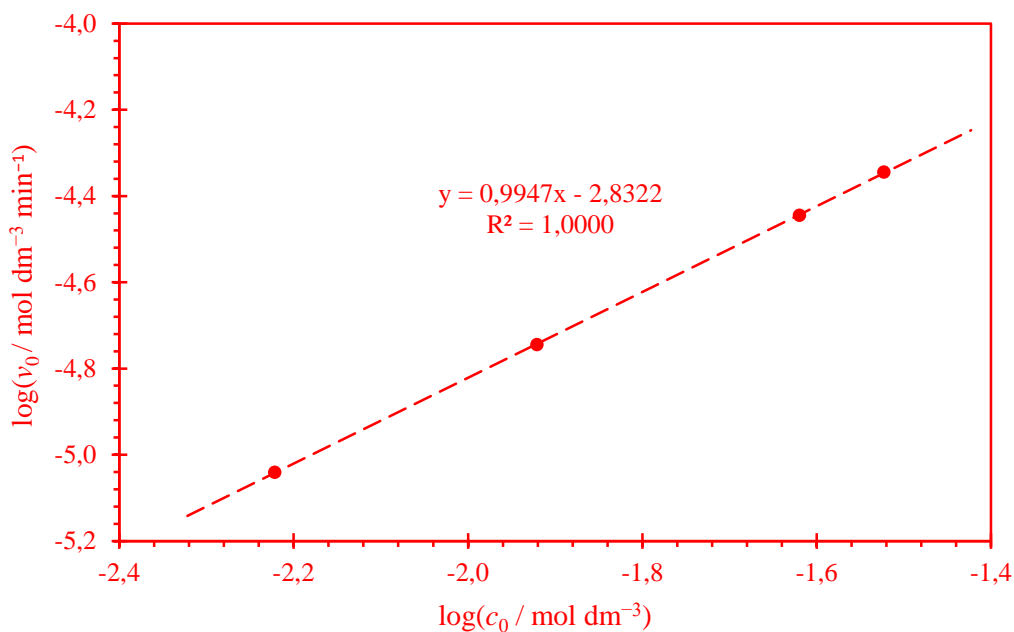
$$b = \log\left(\frac{k}{\text{s}^{-1}}\right) = \log\left(\frac{v_0}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}\right)_3 - a \cdot \log\left(\frac{c_0(\text{G})}{\text{mol dm}^{-3}}\right)_3$$

$$b = 0,6990 - 0,97 \cdot 0,0000 = 0,699$$

$$\log\left(\frac{k}{\text{s}^{-1}}\right) = 0,699$$

$$k = 5,00 \text{ s}^{-1}$$

Z3.9. a)



b)

$$v = k \cdot c_t^n$$

$$v_0 = k \cdot c_0^n$$

$$\log\left(\frac{v_0}{\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}\right) = n \cdot \log\left[\frac{c_0}{\text{mol dm}^{-3}}\right] + \log\left(\frac{k}{\text{min}^{-1}}\right)$$

$$a = n$$

$$a = \frac{\log\left(\frac{v_0}{\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}\right)_2 - \log\left(\frac{v_0}{\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}\right)_1}{\log\left[\frac{c_0}{\text{mol dm}^{-3}}\right]_2 - \log\left[\frac{c_0}{\text{mol dm}^{-3}}\right]_1}$$

$$a = \frac{-4,74 + 5,04}{-1,92 + 2,22} = 0,98$$

$$n = 1$$

$$b = \log\left(\frac{k}{\text{s}^{-1}}\right)$$

$$b = \log\left(\frac{k}{\text{min}^{-1}}\right) = \log\left(\frac{v_0}{\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}\right)_3 - a \cdot \log\left(\frac{c_0}{\text{mol dm}^{-3}}\right)_3$$

$$b = -4,44 - 0,98 \cdot (-1,62) = -2,85$$

$$\log\left(\frac{k}{\text{min}^{-1}}\right) = -2,85$$

$$k = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

c)

$$c_t = c_0 e^{-|v|kt}$$

$$\frac{c_t}{c_0} = e^{-|v|kt}$$

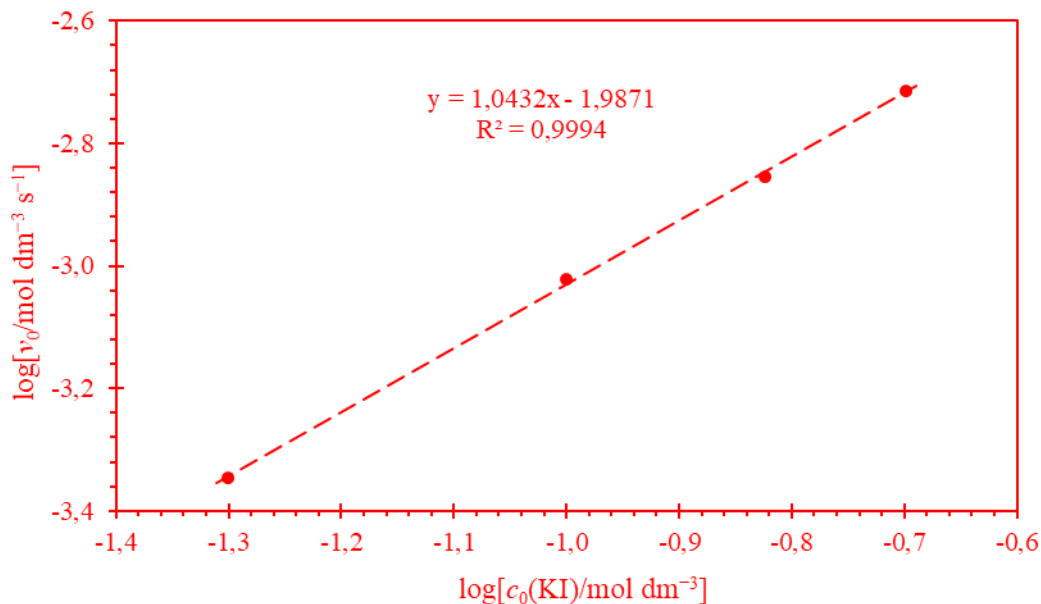
$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = -|v|kt$$

$$t = -\frac{\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right)}{|v|k}$$

$$t = -\frac{\ln\left(\frac{0,10 \cdot c_0}{c_0}\right)}{1 \cdot 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}}$$

$t = 1633 \text{ min}$

Z3.10. a)



b)

$$v_0 = k \cdot c_0(\text{H}_2\text{O}_2)^n \cdot c_0(\text{KI})^m$$

$$c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = \text{konst.} \rightarrow k' = k \cdot c_0(\text{H}_2\text{O}_2)^n$$

$$v_0 = k' \cdot c_0(\text{KI})^m$$

$$\log\left(\frac{v_0}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}\right) = m \cdot \log\left[\frac{c_0(\text{KI})}{\text{mol dm}^{-3}}\right] + \log\left(\frac{k'}{\text{s}^{-1}}\right)$$

$$a = m = \frac{\log\left(\frac{v_0}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}\right)_2 - \log\left(\frac{v_0}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}\right)_1}{\log\left[\frac{c_0(\text{KI})}{\text{mol dm}^{-3}}\right]_2 - \log\left[\frac{c_0(\text{KI})}{\text{mol dm}^{-3}}\right]_1}$$

$$a = \frac{-2,71 + 3,35}{-0,70 + 1,00} = 1,02$$

$$m = 1$$

c)

$$v_0 = k \cdot c_0(\text{H}_2\text{O}_2)^n \cdot c_0(\text{KI})$$

$$c_0(\text{KI}) = \text{konst.} \rightarrow k' = k \cdot c_0(\text{KI})$$

$$v_0 = k' \cdot c_0(\text{H}_2\text{O}_2)^n$$

$$\log\left(\frac{v_0}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}\right) = n \cdot \log\left[\frac{c_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{\text{mol dm}^{-3}}\right] + \log\left(\frac{k'}{\text{s}^{-1}}\right)$$

$$\log\left(\frac{v_0}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}\right) = 1,0026 \cdot \log\left[\frac{c_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{\text{mol dm}^{-3}}\right] - 2,8569$$

$$n = 1$$

$$\log\left(\frac{k'}{\text{s}^{-1}}\right) = -2,8569$$

$$k' = 10^{-2,8569} \text{ s}^{-1}$$

$$k = \frac{10^{-2,8569} \text{ s}^{-1}}{c_0(\text{KI})} = \frac{10^{-2,8569} \text{ s}^{-1}}{0,15 \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$k = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Z3.11. a)

$$\frac{v_{0,2}}{v_{0,1}} = \frac{k c_{0,2}(\text{MnO}_4^-)^n c_{0,2}(\text{pantenol})^m c_{0,2}(\text{OH}^-)^p}{k c_{0,1}(\text{MnO}_4^-)^n c_{0,1}(\text{pantenol})^m c_{0,1}(\text{OH}^-)^p}$$

$$\frac{v_{0,2}}{v_{0,1}} = \left[\frac{c_{0,2}(\text{MnO}_4^-)}{c_{0,1}(\text{MnO}_4^-)}\right]^n$$

$$\frac{2,18 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{1,10 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}} = \left(\frac{2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}{1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}\right)^n$$

$$n = 1$$

$$\frac{v_{0,2}}{v_{0,3}} = \frac{k c_{0,2}(\text{MnO}_4^-)^n c_{0,2}(\text{pantenol})^m c_{0,2}(\text{OH}^-)^p}{k c_{0,3}(\text{MnO}_4^-)^n c_{0,3}(\text{pantenol})^m c_{0,3}(\text{OH}^-)^p}$$

$$\frac{v_{0,2}}{v_{0,3}} = \left[\frac{c_{0,2}(\text{pantenol})}{c_{0,1}(\text{pantenol})}\right]^m$$

$$\frac{2,18 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{1,10 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}} = \left(\frac{2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}\right)^m$$

$$m = 1$$

$$\frac{v_{0,2}}{v_{0,4}} = \frac{kc_{0,2}(\text{MnO}_4^-)^n c_{0,2}(\text{pantenol})^m c_{0,2}(\text{OH}^-)^p}{kc_{0,4}(\text{MnO}_4^-)^n c_{0,4}(\text{pantenol})^m c_{0,4}(\text{OH}^-)^p}$$

$$\frac{v_{0,2}}{v_{0,4}} = \left[\frac{c_{0,2}(\text{OH}^-)}{c_{0,4}(\text{OH}^-)} \right]^p$$

$$\frac{2,18 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{0,22 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}} = \left(\frac{0,05 \text{ mol dm}^{-3}}{0,005 \text{ mol dm}^{-3}} \right)^p$$

$$p = 1$$

b)

$$v_{0,1} = kc_{0,1}(\text{MnO}_4^-)^n c_{0,1}(\text{pantenol})^m c_{0,1}(\text{OH}^-)^p$$

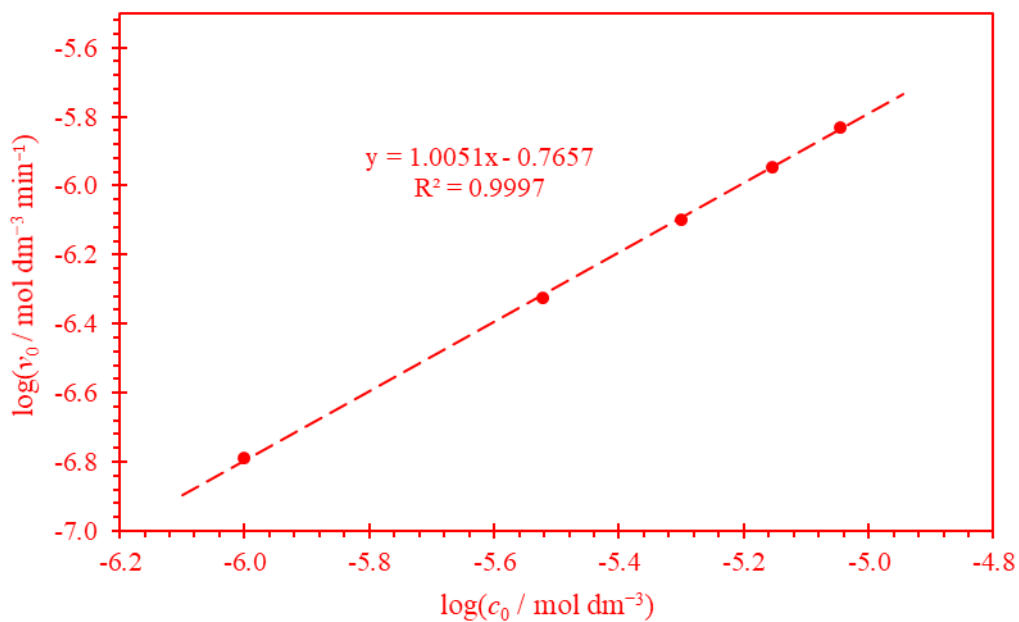
$$v_{0,1} = kc_{0,1}(\text{MnO}_4^-)c_0(\text{pantenol})c_0(\text{OH}^-)$$

$$k = \frac{v_{0,1}}{c_{0,1}(\text{MnO}_4^-)c_0(\text{pantenol})c_0(\text{OH}^-)}$$

$$k = \frac{1,10 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,050 \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$k = 11,0 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

c)



d)

$$v_0 = k_{\text{obs}} \cdot c_0(\text{Ru}^{3+})^o$$

$$\log\left(\frac{v_0}{\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}\right) = o \cdot \log\left[\frac{c_0(\text{Ru}^{3+})}{\text{mol dm}^{-3}}\right] + \log(k_{\text{obs}})$$

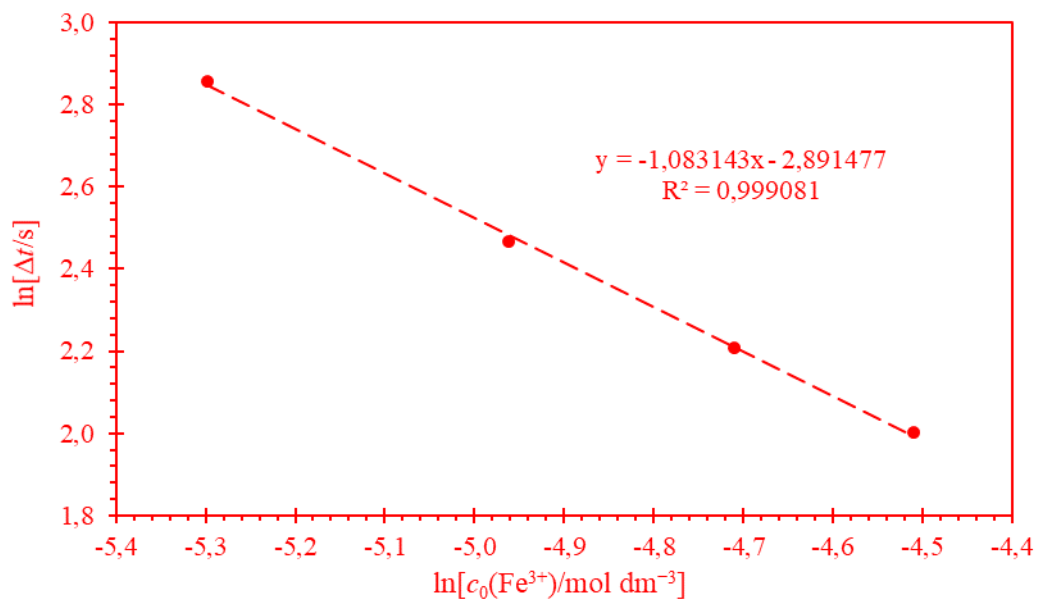
$$a = o$$

$$a = \frac{\log\left(\frac{v_0}{\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}\right)_2 - \log\left(\frac{v_0}{\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}\right)_1}{\log\left[\frac{c_0(\text{Ru}^{3+})}{\text{mol dm}^{-3}}\right]_2 - \log\left[\frac{c_0(\text{Ru}^{3+})}{\text{mol dm}^{-3}}\right]_1}$$

$$a = \frac{-5,83 + 6,79}{-5,05 + 6,00} = 1,01$$

$$o = 1$$

Z3.12. a)



b)

$$v_0 = kc_0(\text{Fe}^{3+})^n c_0(\text{I}^-)^2$$

$$v_0 = -\frac{\Delta c(\text{Fe}^{3+})}{2\Delta t}$$

$$-\Delta c(\text{Fe}^{3+}) = c_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$\frac{c_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2\Delta t} = kc_0(\text{Fe}^{3+})^n c_0(\text{I}^-)^2$$

$$\ln \Delta t = -n \ln c_0(\text{Fe}^{3+}) + \ln \frac{c_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2kc_0(\text{I}^-)^2}$$

$$a = -n = \frac{\ln\left(\frac{\Delta t}{\text{s}}\right)_2 - \ln\left(\frac{\Delta t}{\text{s}}\right)_1}{\ln\left[\frac{c_0(\text{Fe}^{3+})}{\text{mol dm}^{-3}}\right]_2 - \ln\left[\frac{c_0(\text{Fe}^{3+})}{\text{mol dm}^{-3}}\right]_1}$$

$$a = \frac{2,856 - 2,001}{-5,298 + 4,510} = 1,08$$

$$n = 1$$

$$b = \ln \frac{c_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2kc_0(\text{I}^-)^2}$$

$$b = \ln\left(\frac{\Delta t}{s}\right)_3 - a \ln\left[\frac{c_0(\text{Fe}^{3+})}{\text{mol dm}^{-3}}\right]_3$$

$$b = 2,208 - 1,08 \cdot (-4,711) = -2,90$$

$$\ln \frac{c_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2kc_0(\text{I}^-)^2} = -2,90$$

$$k = \frac{c_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2c_0(\text{I}^-)^2 e^{-2,90}}$$

$$k = \frac{0,25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}{2 \times (0,013 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})^2 e^{-2,90}}$$

$$k = 13,4 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Z3.13. a)

$$\alpha_t = \alpha_t(\text{S}) + \alpha_t(\text{G}) + \alpha_t(\text{F})$$

$$\alpha(\text{X}) = [\alpha]_{\text{X}} \cdot l \cdot \gamma(\text{X})$$

$$c(\text{X}) = \frac{n(\text{X})}{V} = \frac{m(\text{X})}{V} \cdot \frac{1}{M(\text{X})} = \frac{\gamma(\text{X})}{M(\text{X})}$$

$$\gamma(\text{X}) = c(\text{X}) \cdot M(\text{X})$$

$$\alpha(\text{X}) = [\alpha]_{\text{X}} \cdot l \cdot M(\text{X}) \cdot c(\text{X})$$

$$c_0(\text{S}) = \frac{\alpha_t}{[\alpha]_{\text{S}} \cdot l \cdot M(\text{S})} = \frac{11,27^\circ}{66,4^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3 \cdot 1 \text{ dm} \cdot 342,296 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$c_0(\text{S}) = \frac{11,27^\circ}{66,4^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3 \cdot 1 \text{ dm} \cdot 342,296 \text{ g mol}^{-1}} = 0,4959 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\alpha_t = [\alpha]_{\text{S}} \cdot l \cdot M(\text{S}) \cdot c_t(\text{S}) + [\alpha]_{\text{G}} \cdot l \cdot M(\text{G}) \cdot c_t(\text{G}) + [\alpha]_{\text{F}} \cdot l \cdot M(\text{F}) \cdot c_t(\text{F})$$

$$\alpha_t = A(\text{S}) \cdot c_t(\text{S}) + A(\text{G}) \cdot c_t(\text{G}) + A(\text{F}) \cdot c_t(\text{F})$$

$$A(\text{S}) = [\alpha]_{\text{S}} \cdot l \cdot M(\text{S}) = 66,4^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3 \cdot 1 \text{ dm} \cdot 342,296 \text{ g mol}^{-1}$$

$$A(\text{S}) = 22\,728 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 22,728 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$A(G) = [\alpha]_G \cdot l \cdot M(G) = 52,7^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3 \cdot 1 \text{ dm} \cdot 180,156 \text{ g mol}^{-1}$$

$$A(G) = 9\,494 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 9,494 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$A(F) = [\alpha]_F \cdot l \cdot M(F) = -92,0^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3 \cdot 1 \text{ dm} \cdot 180,156 \text{ g mol}^{-1}$$

$$A(F) = -16574 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = -16,574 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$c_t(G) = c_t(F) = c_0(S) - c_t(S)$$

$$\alpha_t = A(S) \cdot c_t(S) + A(G) \cdot [c_0(S) - c_t(S)] + A(F) \cdot [c_0(S) - c_t(S)]$$

$$\alpha_t = [A(S) - A(G) - A(F)] \cdot c_t(S) + [A(G) + A(F)] \cdot c_0(S)$$

$$c_t(S) = \frac{\alpha_t - [A(G) + A(F)] \cdot c_0(S)}{[A(S) - A(G) - A(F)]}$$

$$c_{60}(S) = \frac{8,76^\circ - (9,494 - 16,574) \cdot 0,4959 \text{ mol dm}^{-3}}{[22,728 - 9,494 + 16,574]} = 0,4117 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{120}(S) = \frac{6,69^\circ - (9,494 - 16,574) \cdot 0,4959 \text{ mol dm}^{-3}}{[22,728 - 9,494 + 16,574]} = 0,3422 \text{ mol dm}^{-3}$$

t / min	$\alpha / ^\circ$	$c / \text{mol dm}^{-3}$
0	11,3	0,4959
60,0	8,8	0,4117
120	6,7	0,3422

b)

0. red nije, jer $\Delta c / \Delta t$ nije konstantno.

1. red

$$c_t = c_0 \cdot e^{-kt}$$

$$-kt = \ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right)$$

$$k = -\frac{\ln\left(\frac{c_{60}}{c_0}\right)}{t} = -\frac{\ln\left(\frac{0,4117}{0,4959}\right)}{60 \text{ min}} = 0,0031 \text{ min}^{-1}$$

$$c_{120} = 0,4959 \text{ mol dm}^{-3} \cdot e^{-0,0031 \cdot 120}$$

$$c_{120} = 0,3418 \text{ mol dm}^{-3}$$

2. red

$$\frac{1}{c_t} = \frac{1}{c_0} + kt$$

$$k = \frac{\frac{1}{c_{60}} - \frac{1}{c_0}}{t} = \frac{\frac{1}{0,4117} - \frac{1}{0,4959}}{60} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k = 0,0069 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$c_{120} = \frac{1}{\frac{1}{c_0} + kt} = \frac{1}{\frac{1}{0,4959} + 0,0069 \cdot 120} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{120} = 0,3519 \text{ mol dm}^{-3}$$

Reakcija je prvog reda s koeficijentom brzine $0,0031 \text{ min}^{-1}$.

c) Reakcija je prvog reda s koeficijentom brzine:

$$k = 0,0115 \text{ min}^{-1}$$

Kada se koncentracija saharoze smanji na pola (vrijeme polureakcije) vrijedi:

$$n(\text{S}):n(\text{G}):n(\text{F}) = 1:1:1$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,0115 \text{ min}^{-1}}$$

$$t_{1/2} = 60,3 \text{ min}$$

Z3.14. a) Reakcija je prvog reda.

b)

$$c_t(\text{NO}_2) = c_0(\text{NO}_2)e^{-|\nu(\text{NO}_2)|kt}$$

$$\frac{c_0(\text{NO}_2)}{4} = c_0(\text{NO}_2)e^{-|\nu(\text{NO}_2)|kt_{1/4}}$$

$$\frac{1}{4} = e^{-|\nu(\text{NO}_2)|kt_{1/4}}$$

$$-\ln(4) = -|\nu(\text{NO}_2)|kt_{1/4}$$

$$k = \frac{\ln(4)}{|\nu(\text{NO}_2)|t_{1/4}}$$

$$k = \frac{\ln(4)}{|(-1)| \cdot 198 \text{ s}}$$

$$k = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

c)

$$C_0(\text{NO}_2) = \frac{N(\text{NO}_2)}{V}$$

$$N(\text{NO}_2) = n(\text{NO}_2) \cdot L$$

$$C_0(\text{NO}_2) = \frac{n(\text{NO}_2) \cdot L}{V}$$

$$p(\text{NO}_2)V = n(\text{NO}_2)RT$$

$$n(\text{NO}_2) = \frac{p(\text{NO}_2)V}{RT}$$

$$C_0(\text{NO}_2) = \frac{\frac{p(\text{NO}_2)V}{RT} \cdot L}{V} = \frac{p(\text{NO}_2)L}{RT}$$

$$p(\text{NO}_2) = x(\text{NO}_2)p$$

$$C_0(\text{NO}_2) = \frac{x(\text{NO}_2)pL}{RT}$$

$$C_0(\text{NO}_2) = \frac{1 \cdot 10^{-7} \cdot 101\,325 \text{ Pa} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}}$$

$$C_0(\text{NO}_2) = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$$

$$C_0(\text{NO}_2) = 2,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$$

d)

$$c(\text{O}_3) = c_0(\text{NO}_2) - c(\text{NO}_2)$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{N}{VL} = \frac{C}{L}$$

$$\frac{C(\text{O}_3)}{L} = \frac{C_0(\text{NO}_2)}{L} - \frac{C(\text{NO}_2)}{L}$$

$$C(\text{O}_3) = C_0(\text{NO}_2) - C(\text{NO}_2)$$

$$c(\text{NO}_2) = c_0(\text{NO}_2)e^{-|v(\text{NO}_2)|kt}$$

$$C(\text{NO}_2) = C_0(\text{NO}_2)e^{-|v(\text{NO}_2)|kt}$$

$$C(\text{O}_3) = C_0(\text{NO}_2) - C_0(\text{NO}_2)e^{-|v(\text{NO}_2)|kt}$$

$$C(\text{O}_3) = (1 - e^{-|v(\text{NO}_2)|kt})C_0(\text{NO}_2)$$

$$C(\text{O}_3) = (1 - e^{-|(-1)| \cdot 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot 60 \text{ s}}) \cdot 2,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$$

$$C(\text{O}_3) = 8,6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$$

Z3.15. a)

$$c(\text{Ce}^{4+}) = c_0(\text{Ce}^{4+})e^{-2kc_0(\text{CYN-P})t}$$

$$\frac{c_0(\text{Ce}^{4+})}{2} = c_0(\text{Ce}^{4+})e^{-2kc_0(\text{CYN-P})t_{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-2kc_0(\text{CYN-P})t_{1/2}}$$

$$-\ln(2) = -2kc_0(\text{CYN-P})t_{1/2}$$

$$k = \frac{\ln(2)}{2c_0(\text{CYN-P})t_{1/2}}$$

$$k = \frac{\ln(2)}{2 \cdot 0,001 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 738 \text{ s}}$$

$$k = 0,470 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

b)

$$c(\text{Ce}^{4+}) = c_0(\text{Ce}^{4+})e^{-2kc_0(\text{CYN-P})t}$$

$$c(\text{Ce}^{4+}) = 5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \cdot e^{-2 \cdot 0,870 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 0,001 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1200 \text{ s}}$$

$$c(\text{Ce}^{4+}) = 6,20 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$v = kc(\text{Ce}^{4+})c(\text{CYN-P})$$

$$v = kc(\text{Ce}^{4+})c_0(\text{CYN-P})$$

$$v = 0,870 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 6,20 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$v = 5,39 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

c)

$$c(\text{CYN-OH}) = \frac{v(\text{CYN-OH})}{|v(\text{Ce}^{4+})|} [c_0(\text{Ce}^{4+}) - c(\text{Ce}^{4+})]$$

$$c(\text{Ce}^{4+}) = c_0(\text{Ce}^{4+})e^{-2kc_0(\text{CYN-P})t}$$

$$c(\text{CYN-OH}) = \frac{v(\text{CYN-OH})}{|v(\text{Ce}^{4+})|} [c_0(\text{Ce}^{4+}) - c_0(\text{Ce}^{4+})e^{-2kc_0(\text{CYN-P})t}]$$

$$c(\text{CYN-OH}) = \frac{v(\text{CYN-OH})}{|v(\text{Ce}^{4+})|} c_0(\text{Ce}^{4+}) [1 - e^{-2kc_0(\text{CYN-P})t}]$$

$$c(\text{CYN-OH}) = \frac{1}{|-2|} \cdot 5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \cdot [1 - e^{-2 \cdot 0,870 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 0,001 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 300 \text{ s}}]$$

$$c(\text{CYN-OH}) = 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Z3.16. a) Najsporije će se raspadati folna kiselina.

b)

$$x = 1 - x_{\text{uk},t}$$

$$x_{\text{uk},t} = \frac{n_{\text{uk},t}}{n_{\text{uk},0}} = \frac{n_t(\text{5MTHF}) + n_t(\text{THF}) + n_t(\text{FA}) + n_t(\text{10FFA})}{n_{\text{uk},0}}$$

$$c_t(\text{X}) = c_0(\text{X})e^{-k(\text{X})t}$$

$$c_t(\text{X}) = \frac{n_t(\text{X})}{V}$$

$$\frac{n_t(\text{X})}{V} = \frac{n_0(\text{X})}{V} e^{-k(\text{X})t}$$

$$n_t(\text{X}) = n_0(\text{X})e^{-k(\text{X})t}$$

 $x_{\text{uk},t}$

$$= \frac{n_0(\text{5MTHF})e^{-k(\text{5MTHF})t} + n_0(\text{THF})e^{-k(\text{THF})t} + n_0(\text{FA})e^{-k(\text{FA})t} + n_0(\text{10FFA})e^{-k(\text{10FFA})t}}{n_{\text{uk},0}}$$

$$x_0(\text{X}) = \frac{n_0(\text{X})}{n_{\text{uk},0}}$$

$$x_{\text{uk},t} = x_0(\text{5MTHF})e^{-k(\text{5MTHF})t} + x_0(\text{THF})e^{-k(\text{THF})t} + x_0(\text{FA})e^{-k(\text{FA})t} + x_0(\text{10FFA})e^{-k(\text{10FFA})t}$$

$$x_{\text{uk},t} = 0,6e^{-2,8 \cdot 10^{-2} \cdot 60} + 0,2e^{-1,6 \cdot 10^{-2} \cdot 60} + 0,1e^{-4,0 \cdot 10^{-5} \cdot 60} + 0,1e^{-1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 60}$$

$$x_{\text{uk},t} = 0,378$$

$$x = 62,2 \%$$

c)

$$x_t(\text{FA}) = \frac{n_t(\text{FA})}{n_{\text{uk},t}}$$

$$n_{\text{uk},t} = x_{\text{uk},t} \cdot n_{\text{uk},0}$$

$$x_t(\text{FA}) = \frac{n_t(\text{FA})}{x_{\text{uk},t} \cdot n_{\text{uk},0}}$$

$$n_t(\text{FA}) = n_0(\text{FA})e^{-k(\text{FA})t}$$

$$x_t(\text{FA}) = \frac{n_0(\text{FA})e^{-k(\text{FA})t}}{x_{\text{uk},t} \cdot n_{\text{uk},0}}$$

$$n_0(\text{X}) = x_0(\text{FA}) \cdot n_{\text{uk},0}$$

$$x_t(\text{FA}) = \frac{x_0(\text{FA}) \cdot n_{\text{uk},0} \cdot e^{-k(\text{FA})t}}{x_{\text{uk},t} \cdot n_{\text{uk},0}}$$

$$x_t(\text{FA}) = \frac{x_0(\text{FA}) \cdot e^{-k(\text{FA})t}}{x_{\text{uk},t}}$$

$$x_t(\text{FA}) = \frac{0,1 \cdot e^{-4,0 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1} \cdot 60 \text{ min}}}{0,378}$$

$$x_t(\text{FA}) = 0,264$$

$$x_t(\text{FA}) = 26,4\%$$

Z3.17. a)

$$v = 0,437 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot c_t(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot c_t(\text{NaOH})$$

$$v = 0,437 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot c_t(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)^2$$

$$v = 0,437 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot c_t(\text{NaOH})^2$$

b)

$$v_{\text{max}} = v_0 = 0,437 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot c_0(\text{NaOH})^2$$

$$c_0(\text{NaOH}) = \frac{\kappa_0}{\Lambda(\text{NaOH})}$$

$$\Lambda(\text{NaOH}) \approx \Lambda_0(\text{NaOH}) = \lambda_0(\text{Na}^+) + \lambda_0(\text{OH}^-)$$

$$\frac{c_0(\text{NaOH})}{\text{mol dm}^{-3}} = 1000 \cdot \frac{\frac{\kappa_0}{\text{S cm}^{-1}}}{\frac{\lambda_0(\text{Na}^+) + \lambda_0(\text{OH}^-)}{\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}}$$

S grafičkog prikaza na slici 3.3. očitano je da κ_0 iznosi $720,2 \mu\text{S cm}^{-1}$.

$$c_0(\text{NaOH}) = 1000 \cdot \frac{720,2 \cdot 10^{-6}}{86,9 + 288,7} \text{ mol dm}^{-3} = 0,0019 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$v_{\max} = 0,437 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot (0,0019 \text{ mol dm}^{-3})^2$$

$$v_{\max} = 1,6 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

c)

$$\frac{1}{c_t(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)} = \frac{1}{c_0(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)} + kt$$

$$\frac{1}{c_t(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)} = \frac{1}{0,0019 \text{ mol dm}^{-3}} + 0,437 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 600 \text{ s}$$

$$\frac{1}{c_t(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)} = 783,7218 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$c_t(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 0,0013 \text{ mol dm}^{-3}$$

d)

$$n_t(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = n_t(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{n_0(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)}{2}$$

$$\frac{1}{c_t(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)} = \frac{1}{c_0(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)} + kt$$

$$\frac{2}{c_0(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)} = \frac{1}{c_0(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)} + kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{c_0(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot k}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{0,0019 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,437 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

$$t_{1/2} = 1193,4 \text{ s} \approx 20 \text{ min}$$

Z3.18. a)



$$\alpha = \frac{[A^-]}{c(\text{HA})} \quad [A^-] = [H^+] \quad \alpha = \frac{[H^+]}{c(\text{HA})}$$

$$\kappa = \sum_i \kappa_i = \kappa(H^+) + \kappa(A^-)$$

$$\lambda_i = \frac{\kappa_i}{c_i}$$

$$\kappa = \lambda(H^+) \cdot [H^+] + \lambda(A^-) \cdot [A^-]$$

$$\lambda(H^+) \approx \lambda_0(H^+) \quad \lambda(A^-) \approx \lambda_0(A^-)$$

$$\kappa = \lambda_0(H^+) \cdot [H^+] + \lambda_0(A^-) \cdot [A^-]$$

$$\kappa = \lambda_0(H^+) \cdot [H^+] + \lambda_0(A^-) \cdot [H^+] = [\lambda_0(H^+) + \lambda_0(A^-)] \cdot [H^+]$$

$$\kappa = \Lambda_0(\text{HA}) \cdot [H^+]$$

$$[H^+] = \frac{\kappa}{\Lambda_0(\text{HA})}$$

$$\alpha = \frac{\kappa}{c(\text{HA}) \cdot \Lambda_0(\text{HA})}$$

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[H^+] = \alpha \cdot c(\text{HA}) \quad [A^-] = \alpha \cdot c(\text{HA})$$

$$[\text{HA}] = c(\text{HA}) - [H^+] = c(\text{HA}) - \alpha \cdot c(\text{HA})_0$$

$$K_a = \frac{\alpha \cdot c(\text{HA}) \cdot \alpha \cdot c(\text{HA})}{c(\text{HA}) - \alpha \cdot c(\text{HA})}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c(\text{HA})}{1 - \alpha}$$

$$c(\text{HA}) = \frac{K_a \cdot (1 - \alpha)}{\alpha^2}$$

$$\alpha = \frac{\kappa \alpha^2}{K_a \Lambda_0(\text{HA})(1 - \alpha)}$$

$$1 = \frac{\kappa\alpha}{K_a\Lambda_0(\text{HA})(1-\alpha)}$$

$$K_a\Lambda_0(\text{HA}) - K_a\Lambda_0(\text{HA})\alpha = \kappa\alpha$$

$$\alpha = \frac{K_a\Lambda_0(\text{HA})}{\kappa + K_a\Lambda_0(\text{HA})}$$

$$\alpha = \frac{1,75 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3} \cdot 390,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{873,6 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1} + 1,75 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3} \cdot 390,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$$

$$\alpha = 0,00776$$

b)

$$c_t = c_0 - \frac{c(\text{HA})}{2}$$

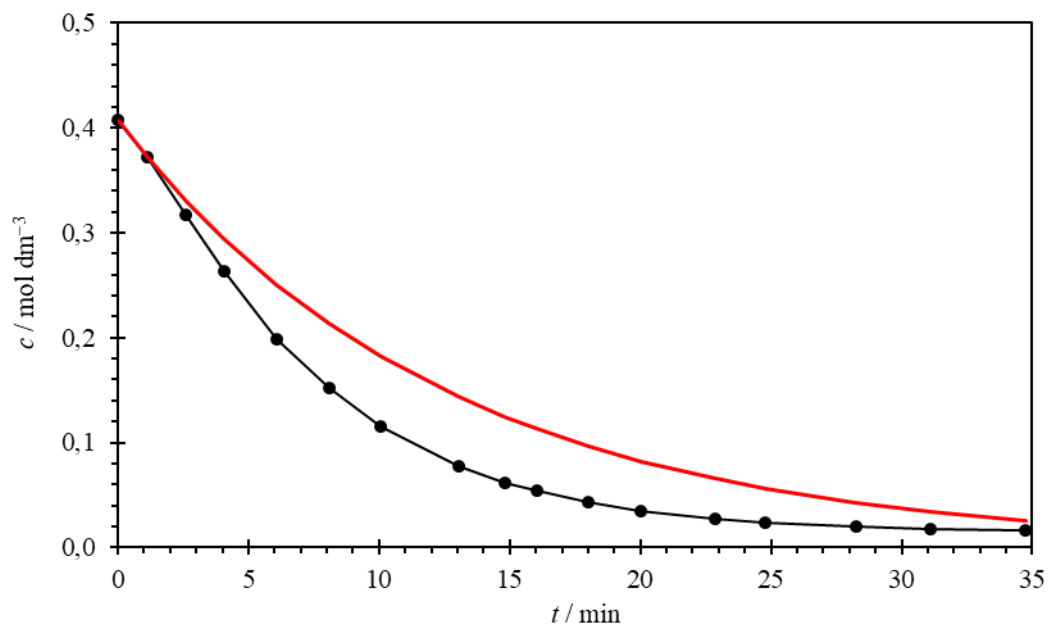
$$c(\text{HA}) = \frac{K_a \cdot (1 - \alpha)}{\alpha^2}$$

$$c_t = c_0 - \frac{K_a \cdot (1 - \alpha)}{2\alpha^2}$$

$$c_t = 0,4075 \text{ mol dm}^{-3} - \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \cdot (1 - 0,00776)}{2 \cdot 0,00776^2}$$

$$c_t = 0,2634 \text{ mol dm}^{-3}$$

c)



d)

$$c = c_0 e^{-|v|kt}$$

$$c = 0,4075 \text{ mol dm}^{-3} \cdot e^{-1,016 \text{ min}^{-1} \cdot 4,0 \text{ min}}$$

$$c = 0,2667 \text{ mol dm}^{-3}$$

Z3.19. a) Reakcija je nultog reda.

b)

$$c_t(\text{NH}_3) = c_0(\text{NH}_3) - |v(\text{NH}_3)|kt$$

$$p_t(\text{NH}_3)V = n_t(\text{NH}_3)RT$$

$$p_t(\text{NH}_3) = c_t(\text{NH}_3)RT$$

$$c_t(\text{NH}_3)RT = c_0(\text{NH}_3)RT - |v(\text{NH}_3)|RTkt$$

$$p_t(\text{NH}_3) = p_0(\text{NH}_3) - |v(\text{NH}_3)|RTkt$$

$$a = -|v(\text{NH}_3)|RTk$$

$$k = -\frac{a}{|v(\text{NH}_3)|RT}$$

$$k = -\frac{-0,0169 \text{ bar min}^{-1}}{|-2| \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1129,15 \text{ K}}$$

$$k = \frac{0,0169}{2 \cdot 8,3145 \cdot 1129,15} \cdot \frac{100}{60} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

c)

$$c_t(\text{NH}_3) = c_0(\text{NH}_3) - |\nu(\text{NH}_3)|kt$$

$$p_0(\text{NH}_3) = c_0(\text{NH}_3)RT$$

$$c_0(\text{NH}_3) = \frac{p_0(\text{NH}_3)}{RT}$$

$$c_t(\text{NH}_3) = \frac{p_0(\text{NH}_3)}{RT} - |\nu(\text{NH}_3)|kt$$

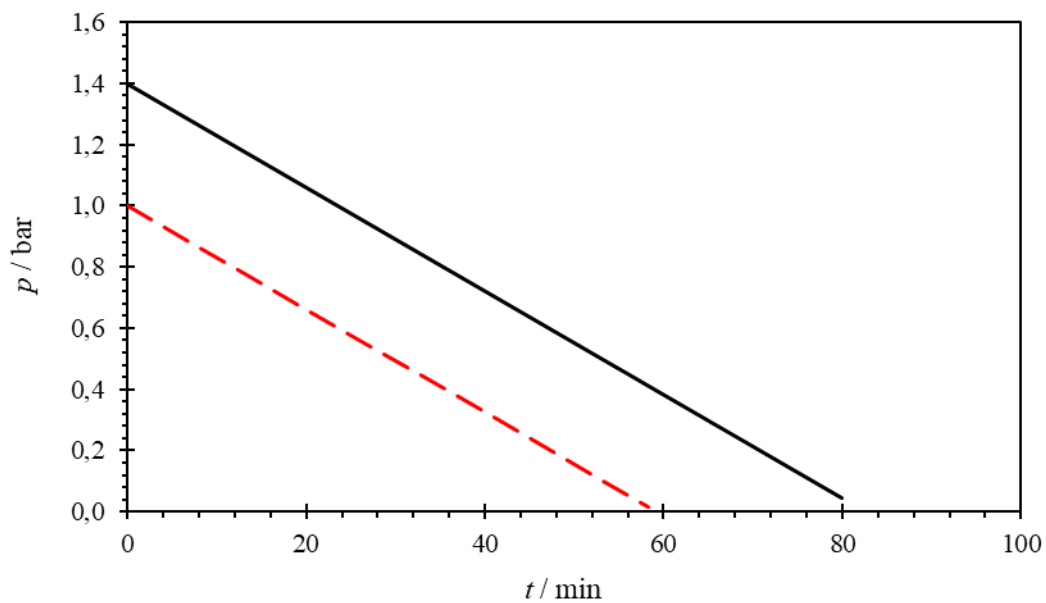
$$c_t(\text{NH}_3) = \frac{1,3989 \text{ bar}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1129,15 \text{ K}} - 2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot 1 \text{ h}$$

$$c_t(\text{NH}_3) = \frac{1,3989}{8,3145 \cdot 1129,15} \cdot 100 \text{ mol dm}^{-3} - 2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot 3600 \text{ s}$$

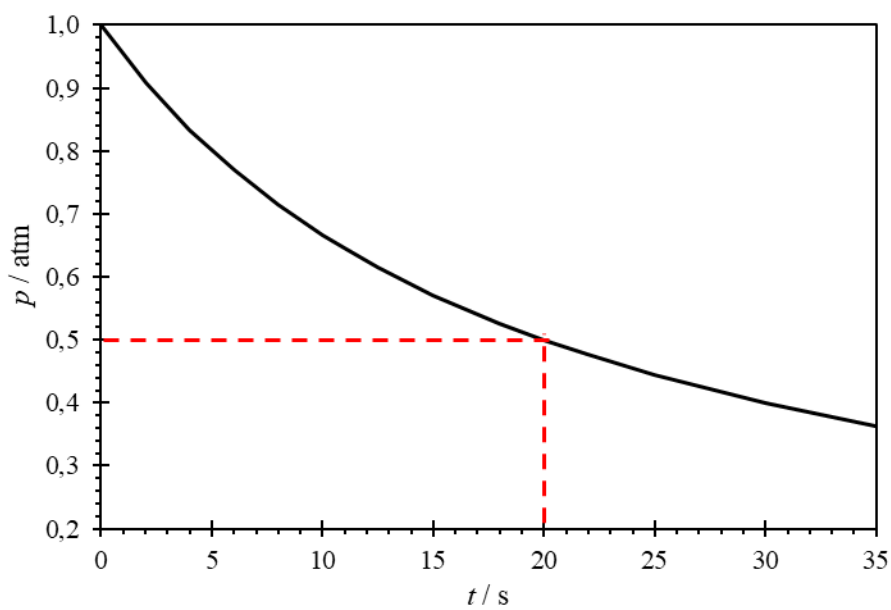
$$c_t(\text{NH}_3) = 0,0041 \text{ mol dm}^{-3}$$

d)

§ 3. Kemijska kinetika



Z3.20. a)



$$t_{1/2} = 20 \text{ s}$$

b)

$$\frac{1}{c_t} = \frac{1}{c_0} + |v|kt$$

$$p_t V = n_t RT$$

$$p_t = c_t RT$$

$$\frac{1}{c_t RT} = \frac{1}{c_0 RT} + \frac{|v|k}{RT} t$$

$$\frac{1}{p_t} = \frac{1}{p_0} + \frac{|v|k}{RT} t$$

$$t_{1/2} \rightarrow p_t = \frac{p_0}{2}$$

$$\frac{2}{p_0} = \frac{1}{p_0} + \frac{|v|k}{RT} t_{1/2}$$

$$k = \frac{RT}{p_0 |v| t_{1/2}}$$

$$k = \frac{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1473,15 \text{ K}}{101\,325 \text{ Pa} \cdot |-2| \cdot 20 \text{ s}}$$

$$k = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 3,02 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

c)

$$\frac{1}{c_t} = \frac{1}{c_0} + |v|kt$$

$$c_t = \frac{1}{\frac{1}{c_0} + |v|kt}$$

$$c_t = \frac{1}{\frac{1 + c_0 |v|kt}{c_0}}$$

$$c_t = \frac{c_0}{1 + c_0 |v|kt}$$

$$c_0 = \frac{p_0}{RT}$$

$$c_0 = \frac{101\,325 \text{ Pa}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1473,15 \text{ K}}$$

$$c_0 = 8,27 \text{ mol m}^{-3}$$

$$c_0 = 8,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_t = \frac{8,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}{1 + 8,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \cdot |-2| \cdot 3,02 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 10}$$

$$c_t = 5,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Z3.21. a)



$$n_{\text{uk},t} = n_t(\text{A}) + n_t(\text{B}) + n_t(\text{C})$$

$$n_t(\text{B}) = \frac{1}{4} [n_0(\text{A}) - n_t(\text{A})]$$

$$n_t(\text{C}) = \frac{6}{4} [n_0(\text{A}) - n_t(\text{A})]$$

$$n_{\text{uk},t} = n_t(\text{A}) + \frac{1}{4} [n_0(\text{A}) - n_t(\text{A})] + \frac{6}{4} [n_0(\text{A}) - n_t(\text{A})]$$

$$n_{\text{uk},t} = \frac{7}{4} n_0(\text{A}) - \frac{3}{4} n_t(\text{A}) \quad \Big/ \frac{RT}{V}$$

$$\frac{n_{\text{uk},t} RT}{V} = \frac{7 n_0(\text{A}) RT}{4 V} - \frac{3 n_t(\text{A}) RT}{4 V}$$

$$p_{\text{uk},t} = \frac{7}{4} p_0(\text{A}) - \frac{3}{4} p_t(\text{A})$$

$$c_t(\text{A}) = c_0(\text{A}) - |\nu(\text{A})| kt$$

$$p_t(\text{A}) V = n_t(\text{A}) RT$$

$$p_t(\text{A}) = c_t(\text{A}) RT$$

$$c_t(\text{A}) RT = c_0(\text{A}) RT - |\nu(\text{A})| RT kt$$

$$p_t(\text{A}) = p_0(\text{A}) - |\nu(\text{A})| RT kt$$

$$p_{\text{uk},t} = \frac{7}{4}p_0(\text{A}) - \frac{3}{4}[p_0(\text{A}) - |\nu(\text{A})|RTkt]$$

$$4p_{\text{uk},t} = 4p_0(\text{A}) + 3|\nu(\text{A})|RTkt$$

$$t = \frac{4[p_{\text{uk},t} - p_0(\text{A})]}{3|\nu(\text{A})|RTk}$$

$$t = \frac{4[1,7 - 1,0] \cdot 10^5 \text{ Pa}}{3 \cdot |-4| \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 971,15 \text{ K} \cdot 4,22 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

$$t = 6847 \text{ s}$$

b)

$$p_{\text{uk},t} = \frac{7}{4}p_0(\text{A}) - \frac{3}{4}p_t(\text{A})$$

$$p_t(\text{A}) = 0$$

$$p_{\text{uk},t} = \frac{7}{4}p_0(\text{A})$$

$$p_{\text{uk},t} = \frac{7}{4} \cdot 1,0 \text{ bar}$$

$$p_{\text{uk},t} = 1,75 \text{ bar}$$

- c) Pri velikim tlakovima fosfina brzina njegovog raspada prestaje ovisiti o koncentraciji zato što se ova reakcija odvija uz pomoć površine katalizatora (površine nanočestica volframa) koja je pri velikim tlakovima zasićena s molekulama fosfina.

Z3.22. a)

$$K_c = \frac{c(\text{HMU})}{c(\text{U}) \cdot c(\text{H}_2\text{CO})}$$

$$v_1 = v_{-1}$$

$$k_1c(\text{U})c(\text{H}_2\text{CO}) = k_{-1}c(\text{HMU})$$

$$\frac{c(\text{HMU})}{c(\text{U})c(\text{H}_2\text{CO})} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$K_c = \frac{2,20 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{4,85 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}}$$

$$K_c = 45360,8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

b)

$$K_c = \frac{c(\text{HMU})}{c(\text{U}) \cdot c(\text{H}_2\text{CO})}$$

$$K_c = \frac{x}{(c_0 - x) \cdot (c_0 - x)} = \frac{x}{c_0^2 - 2c_0x + x^2}$$

$$K_c x^2 - (1 + 2c_0 K_c)x + K_c c_0^2 = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$a = K_c = 45360,8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$b = -(1 + 2c_0 K_c) = -(1 + 2 \cdot 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 45360,8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}) \\ = -9073,2$$

$$c = K_c c_0^2 = 45360,8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot (0,1 \text{ mol dm}^{-3})^2 = 453,6 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x_1 = 1,015 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$x_2 = 0,0985 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{\text{eq}}(\text{U}) = c_0 - x = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} - 0,0985 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{\text{eq}}(\text{U}) = 0,00147 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\frac{1}{c_{\text{eq}}(\text{U})} = \frac{1}{c_0} + |\nu(\text{U})|k_1 t$$

$$t = \frac{\frac{1}{c_{\text{eq}}(\text{U})} - \frac{1}{c_0}}{|\nu(\text{U})|k_1}$$

$$t = \frac{\frac{1}{0,00147 \text{ mol dm}^{-3}} - \frac{1}{0,1 \text{ mol dm}^{-3}}}{|-1| \cdot 2,20 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

$$t = 3,0387 \cdot 10^9 \text{ s}$$

$$t = 96,36 \text{ godina}$$

Z3.23. a)

$$v = k$$

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$v = 589 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{131600 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1048,15 \text{ K}}}$$

$$v = 1,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

b)

$$c_t = c_0 - |\nu(\text{N}_2\text{O})|kt$$

$$c_t = 0$$

$$t = \frac{c_0}{|\nu(\text{N}_2\text{O})|k}$$

$$p_0 V = n_0 RT$$

$$p_0 = c_0 RT$$

$$c_0 = \frac{p_0}{RT}$$

$$p_0 = x(\text{N}_2\text{O})p_{\text{uk}}$$

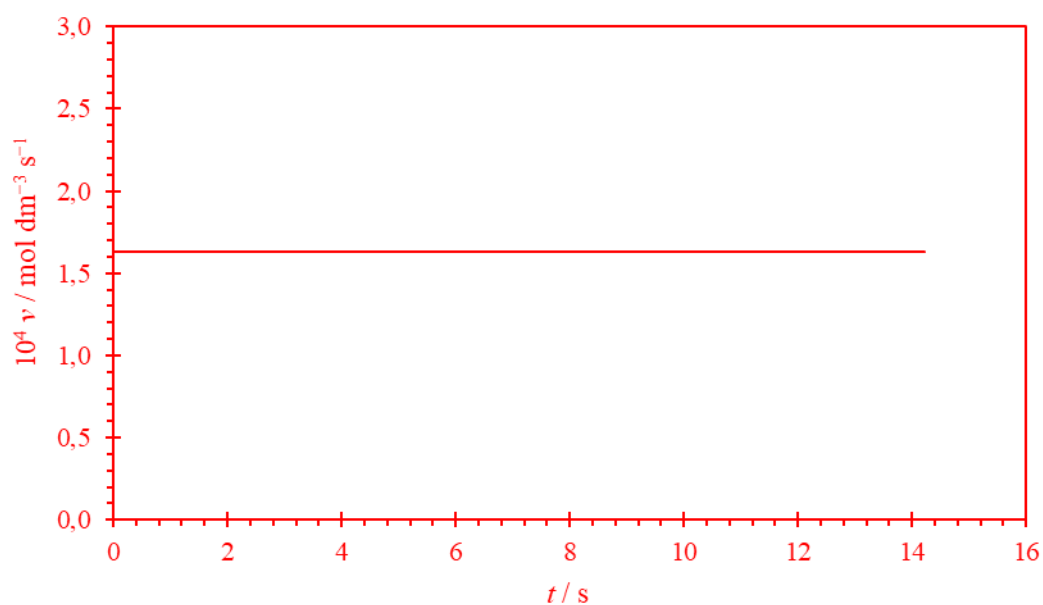
$$c_0 = \frac{x(\text{N}_2\text{O})p_{\text{uk}}}{RT}$$

$$t = \frac{x(\text{N}_2\text{O})p_{\text{uk}}}{RT|\nu(\text{N}_2\text{O})|k}$$

$$t = \frac{0,4 \cdot 101\,000 \text{ Pa}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1048,15 \text{ K} \cdot 2 \cdot 0,163 \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

$$t = 14,2 \text{ s}$$

c)



Z3.24. a)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{|\nu|k}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{|-1| \cdot 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

$$t_{1/2} = 2310 \text{ s}$$

b)

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

$$k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} = e^{\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1}} = e^{\frac{E_a(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2}}$$

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{T_1 - T_2}$$

$$k_1 = \frac{\ln 2}{|v|t_{1/2}(T_1)} = \frac{\ln 2}{|-1| \cdot 99000 \text{ s}} = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$E_a = \frac{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 348,15 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{7,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}}{3,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}\right)}{298,15 \text{ K} - 348,15 \text{ K}}$$

$$E_a = 64861 \text{ J mol}^{-1}$$

$$A = \frac{k_2}{e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} = \frac{3,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}{e^{-\frac{64861 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 348,15 \text{ K}}}} = 1615569,8 \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_3}} = 1615569,8 \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{64861 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 323,15 \text{ K}}}$$

$$k_3 = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 13078 \text{ s}$$

c)

$$c(\text{SA}) = c(\text{HOAc}) = \frac{v(\text{SA})}{|v(\text{ASA})|} c_0(\text{ASA}) [1 - e^{-|v(\text{ASA})|kt}]$$

$$c(\text{SA}) = c(\text{HOAc}) = \frac{1}{|-1|} \cdot 11,1 \text{ mmol dm}^{-3} \cdot [1 - e^{-|-1| \cdot 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot 3000 \text{ s}}]$$

$$c(\text{SA}) = c(\text{HOAc}) = 6,6 \text{ mmol dm}^{-3}$$

Z3.25. a) Iscrtna krivulja B odgovara hidrolizi karbarila provedenoj pri pH = 10,0.

b)

$$v = kc_t(\text{Car})c_t(\text{OH}^-)$$

$$c_t(\text{OH}^-) \gg c_t(\text{CV}^+)$$

$$v = k' \cdot c_t(\text{CV}^+)^n$$

$$k' = kc_0(\text{OH}^-)$$

$$c_t(\text{Car}) = c_0(\text{Car})e^{-|v(\text{Car})|kc_0(\text{OH}^-)t}$$

$$c_t(\text{Car}) = 0,1c_0(\text{Car})$$

$$0,1c_0(\text{Car}) = c_0(\text{Car})e^{-|v(\text{Car})|kc_0(\text{OH}^-)t}$$

$$\ln 0,1 = -|v(\text{Car})|kc_0(\text{OH}^-)t$$

$$c_0(\text{OH}^-) = \frac{\ln 10}{|v(\text{Car})|kt}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log a_0(\text{OH}^-) = 14 + \log \left[\frac{\gamma(\text{OH}^-) \cdot c_0(\text{OH}^-)}{c^\circ} \right]$$

$$\gamma(\text{OH}^-) = 1$$

$$\text{pH} = 14 + \log \left[\frac{\ln 10}{c^\circ |v(\text{Car})|kt} \right]$$

$$\text{pH} = 14 + \log \left[\frac{\ln 10}{1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot |-1| \cdot 1,82 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 600 \text{ s}} \right]$$

$$\text{pH} = 11,3$$

c)

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2 c_t(\text{Car}) c_t(\text{OH}^-)}{k_1 c_t(\text{Car}) c_t(\text{OH}^-)} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

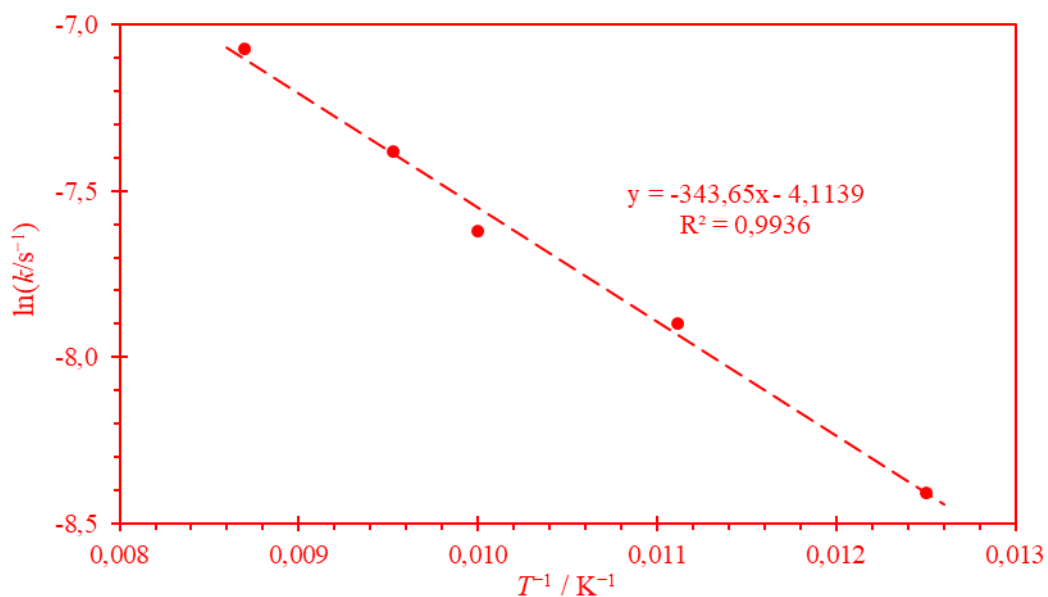
$$\frac{v_2}{v_1} = e^{\frac{70\,700 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{298,15 \text{ K}} - \frac{1}{308,15 \text{ K}} \right)}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = 2,5$$

Z3.26. a)

T / K	$10^4 k / \text{s}^{-1}$	T^{-1} / K^{-1}	$\ln(k / \text{s}^{-1})$
80	2,23	0,0125	-8,41
90	3,71	0,0111	-7,90
100	4,91	0,0100	-7,62
105	6,23	0,0095	-7,38
115	8,47	0,0087	-7,07

b)



c)

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln(k/\text{s}^{-1}) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A/\text{s}^{-1})$$

$$a = -\frac{E_a}{R}$$

$$a = \frac{\Delta \ln\left(\frac{k}{\text{s}^{-1}}\right)}{\Delta T^{-1}} = \frac{-7,3810 + 8,4083}{(0,0095 - 0,0125) \text{ K}^{-1}} = -342,43 \text{ K}$$

$$E_a = -a \cdot R$$

$$E_a = 342,43 \text{ K} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$E_a = 2,85 \text{ kJ mol}^{-1}$$

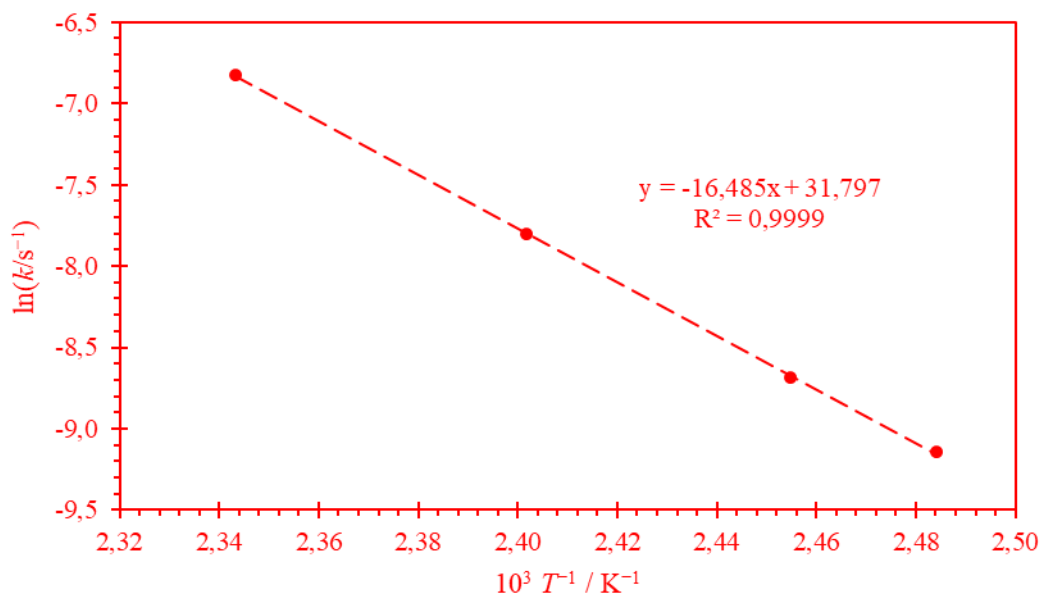
- d) Energija aktivacije za dimerizaciju 2-nitrozopiridina je značajno manja u čvrstom stanju ($E_a = 2,85 \text{ kJ mol}^{-1}$) nego li u klorofomu ($E_a = 84,5 \text{ kJ mol}^{-1}$), zbog toga što je reaktant 2-nitrozopiridin pripremljen fotolizom *Z*-dimera pa su nitrozo ($-N=O$) skupine susjednih molekula reaktanata izuzetno povoljne orijentacije. Za razliku od toga u kloroformu se nitrozo skupine trebaju dovesti u povoljnu orijetaciju uz „smetnju“ molekula otapala. Stoga će reakcija dimerizacije 2-nitrozopiridina biti enormno brža u čvrstom stanju.

Z3.27. a) Reakcija je prvog reda i to se može zaključiti na temelju mjerne jedinice koeficijenta brzine te reakcije (s^{-1}).

b)

$\theta / ^\circ\text{C}$	$10^3 k / \text{s}^{-1}$	$10^3 T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$\ln(k / \text{s}^{-1})$
153,6	1,083	2,343	-6,828
143,2	0,410	2,402	-7,799
134,2	0,169	2,455	-8,686
129,4	0,107	2,484	-9,143

c)



d)

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln\left(\frac{k}{\text{s}^{-1}}\right) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A/\text{s}^{-1})$$

$$a = -\frac{E_a}{R}$$

$$a = \frac{\Delta \ln\left(\frac{k}{\text{s}^{-1}}\right)}{\Delta T^{-1}} = \frac{-7,7994 + 6,8280}{(2,4018 - 2,3433) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}} = -16605,13 \text{ K}$$

$$E_a = -a \cdot R$$

$$E_a = 16605,13 \text{ K} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$E_a = 138,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Z3.28. a)

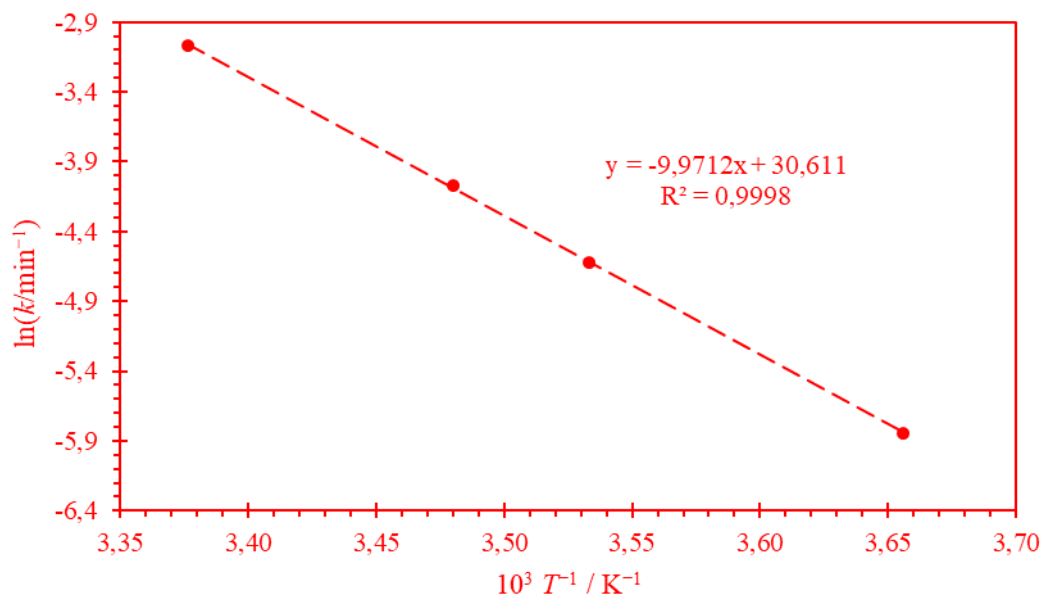
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

§ 3. Kemijska kinetika

$\theta / ^\circ\text{C}$	$t_{1/2} / \text{min}$	$10^3 k / \text{min}^{-1}$	$10^3 T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$\ln(k / \text{s}^{-1})$
0,40	239,0	2,9	3,656	-5,843
9,9	70,7	9,8	3,533	-4,625
14,2	40,5	17,1	3,480	-4,068
23,0	14,9	46,5	3,377	-3,068

b)



c)

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln\left(\frac{k}{\text{min}^{-1}}\right) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{A}{\text{min}^{-1}}\right)$$

$$a = -\frac{E_a}{R}$$

$$a = \frac{\ln\left(\frac{k}{\text{min}^{-1}}\right)_2 - \ln\left(\frac{k}{\text{min}^{-1}}\right)_1}{T_2^{-1} - T_1^{-1}}$$

$$a = \frac{-4,625 + 5,843}{(3,533 - 3,656) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}} = -9927,27 \text{ K}$$

$$E_a = -aR$$

$$E_a = -9927,27 \text{ K} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$E_a = 82,54 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$b = \ln\left(\frac{A}{\text{min}^{-1}}\right)$$

$$b = \ln\left(\frac{k}{\text{min}^{-1}}\right)_3 - a \cdot \frac{1}{T_3}$$

$$b = -4,068 + 9927,27 \text{ K} \cdot 3,480 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} = 30,48$$

$$A = e^b \text{ min}^{-1}$$

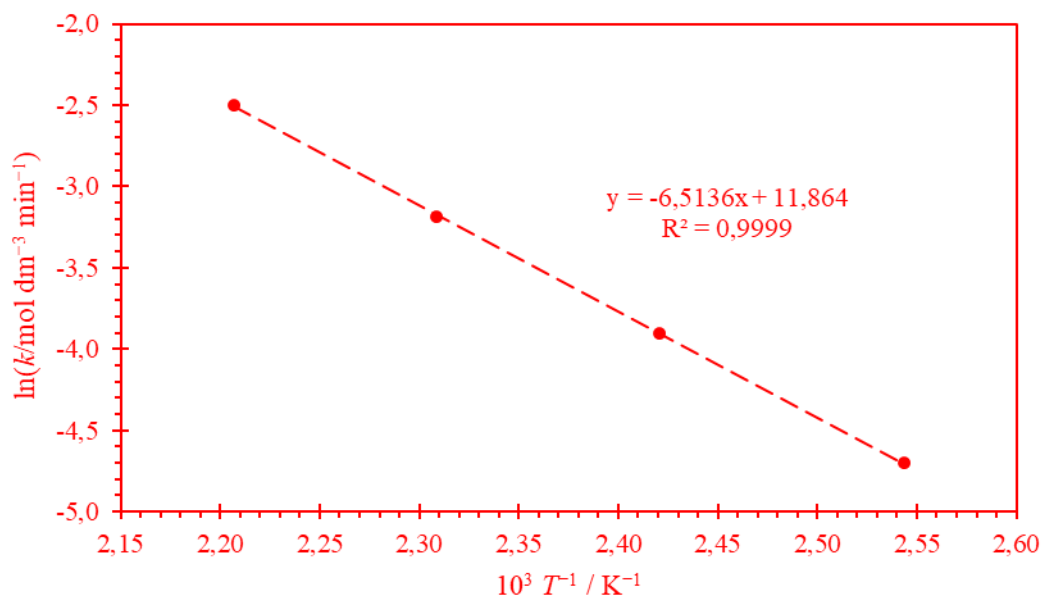
$$A = e^{26,37} \text{ min}^{-1}$$

$$A = 1,73 \cdot 10^{13} \text{ min}^{-1}$$

Z3.29. a)

$\theta / ^\circ\text{C}$	$10^3 k / \text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$	$10^3 T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$\ln(k/\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1})$
180	82,1	2,207	-2,500
160	41,2	2,309	-3,189
140	20,2	2,420	-3,902
120	9,1	2,544	-4,699

b)



c)

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln\left(\frac{k}{\text{mol dm}^{-1} \text{ min}^{-1}}\right) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{A}{\text{mol dm}^{-1} \text{ min}^{-1}}\right)$$

$$a = -\frac{E_a}{R}$$

$$a = \frac{\ln\left(\frac{k}{\text{mol dm}^{-1} \text{ min}^{-1}}\right)_2 - \ln\left(\frac{k}{\text{mol dm}^{-1} \text{ min}^{-1}}\right)_1}{T_2^{-1} - T_1^{-1}}$$

$$a = \frac{-4,699 + 2,500}{(2,544 - 2,207) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}} = -6531,39 \text{ K}$$

$$E_a = -aR$$

$$E_a = -6531,39 \text{ K} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$E_a = 54,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$b = \ln\left(\frac{A}{\text{mol dm}^{-1} \text{ min}^{-1}}\right)$$

$$b = \ln\left(\frac{k}{\text{mol dm}^{-1} \text{ min}^{-1}}\right)_3 - a \cdot \frac{1}{T_3}$$

$$b = -3,902 + 6531,39 \text{ K} \cdot 2,420 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} = 11,91$$

$$A = e^b \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

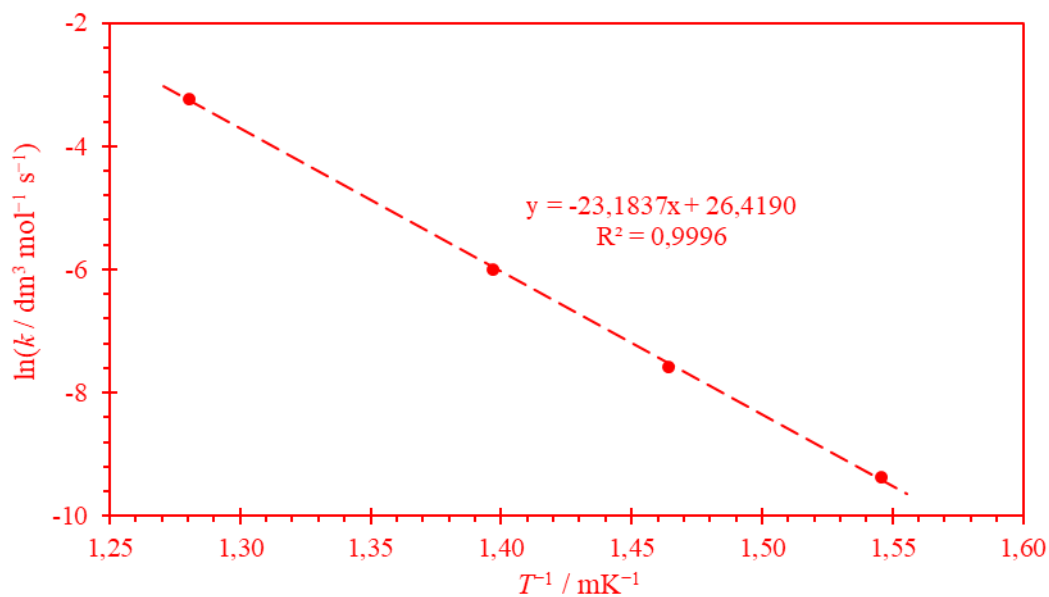
$$A = e^{11,91} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$A = 1,48 \cdot 10^5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Z3.30. a)

T / K	$k / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$10^3 T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$\ln(k / \text{s}^{-1})$
647	$8,59 \times 10^{-5}$	1,55	-9,36
683	$5,11 \times 10^{-4}$	1,46	-7,58
716	$2,50 \times 10^{-3}$	1,40	-5,99
781	$3,95 \times 10^{-2}$	1,28	-3,23

b)



c)

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln\left(\frac{k}{\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}\right) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{A}{\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}\right)$$

$$a = -\frac{E_a}{R}$$

$$a = \frac{\ln\left(\frac{k}{\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}\right)_2 - \ln\left(\frac{k}{\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}\right)_1}{T_2^{-1} - T_1^{-1}}$$

$$a = \frac{-3,23 + 9,36}{(1,28 - 1,55) \text{ mK}^{-1}} = -23\,119 \text{ K}$$

$$E_a = -aR$$

$$E_a = -23\,119 \text{ K} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$E_a = 192,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$b = \ln\left(\frac{A}{\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}\right)$$

$$b = \ln\left(\frac{k}{\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}\right)_3 - a \cdot \frac{1}{T_3}$$

$$b = -9,36 + 23\,119 \text{ K} \cdot 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} = 26,37$$

$$A = e^b \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$A = e^{26,37} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$A = 2,9761 \cdot 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

d)

$$K^\ominus = \frac{a(\text{HI})^2}{a(\text{H}_2) \cdot a(\text{I}_2)} = \frac{\varphi(\text{HI})^2 \cdot \left[\frac{p(\text{HI})}{p^\ominus}\right]^2}{\varphi(\text{H}_2) \cdot \frac{p(\text{H}_2)}{p^\ominus} \cdot \varphi(\text{I}_2) \cdot \frac{p(\text{I}_2)}{p^\ominus}}$$

$$\varphi(\text{HI}) = \varphi(\text{H}_2) = \varphi(\text{I}_2) = 1$$

$$K^\ominus = \frac{p(\text{HI})^2}{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{I}_2)} = K_p$$

$$pV = nRT$$

$$p = cRT$$

$$K^\ominus = \frac{c(\text{HI})^2 \cdot R^2 T^2}{c(\text{H}_2)RT \cdot c(\text{I}_2)RT}$$

$$K^\ominus = \frac{c(\text{HI})^2}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)} = K_c$$

$$v_1 = v_{-1}$$

$$k_1 c(\text{H}_2)c(\text{I}_2) = k_{-1}c(\text{HI})^2$$

$$\frac{c(\text{HI})^2}{c(\text{H}_2)c(\text{I}_2)} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$K^\ominus = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$K^\ominus = \frac{A_1 \cdot e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}}}{A_{-1} \cdot e^{-\frac{E_{a,-1}}{RT}}}$$

$$K^\ominus = \frac{8,6493 \cdot 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{176,3 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 700 \text{ K}}}}{2,9761 \cdot 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{192,2 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 700 \text{ K}}}}$$

$$K^\ominus = \frac{0,0605 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0,0013 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

$$K^\ominus = 44,6$$

e)

$$K^\ominus = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$K^\ominus = \frac{A_1 \cdot e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}}}{A_{-1} \cdot e^{-\frac{E_{a,-1}}{RT}}}$$

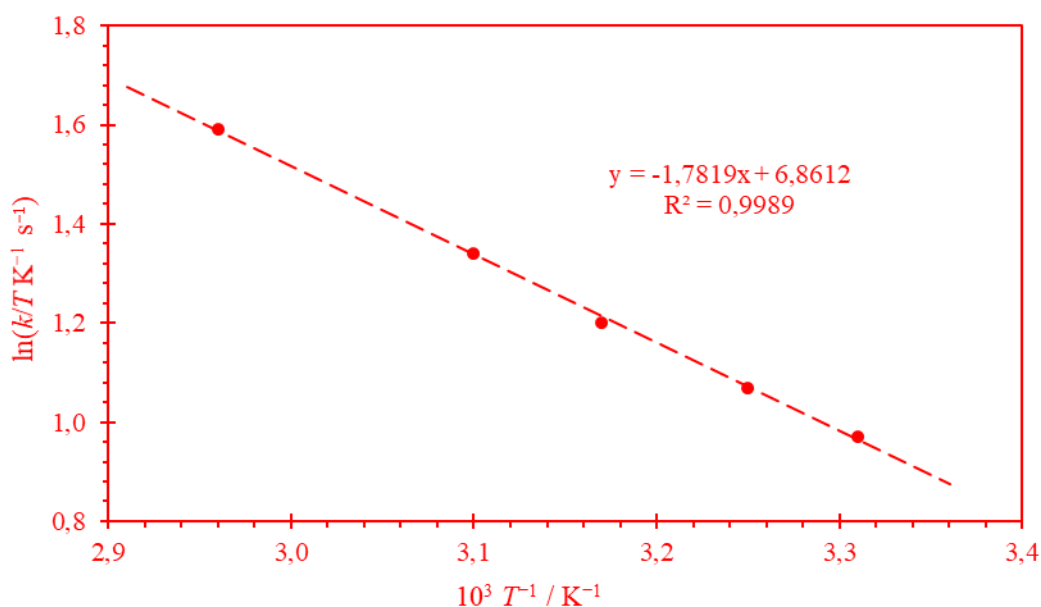
$$K^\ominus = \frac{A_1}{A_{-1}} \cdot e^{-\frac{-E_{a,1} + E_{a,-1}}{RT}}$$

Budući da je $E_{a,1}$ ($176,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) manji od $E_{a,-1}$ ($192,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) član $\frac{-E_{a,1}+E_{a,-1}}{RT}$ će biti veći od 0. Stoga će se eksponencijalna funkcija $e^{\frac{-E_{a,1}+E_{a,-1}}{RT}}$, a time i standardna konstanta ravnoteže smanjivati s povišenjem temperature, tj. ravnoteža će se povišenjem temperature pomaknuti prema reaktantima.

Z3.31. a)

T / K	k / s^{-1}	$10^3 T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$\ln(k / \text{TK}^{-1} \text{s}^{-1})$
302,1	796,9	3,31	0,97
307,7	897,0	3,25	1,07
315,5	1047,4	3,17	1,20
322,6	1231,9	3,10	1,34
337,8	1656,7	2,96	1,59

b)



c)

$$k = \kappa \frac{k_B T}{hc^\ominus} e^{\frac{\Delta^\ddagger S}{R}} e^{-\frac{\Delta^\ddagger H}{RT}}$$

$$\kappa = 1$$

$$\frac{k}{T} = \frac{k_B}{hc^\ominus} e^{\frac{\Delta^\ddagger S}{R}} e^{-\frac{\Delta^\ddagger H}{RT}}$$

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta^\ddagger H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta^\ddagger S}{R} + \ln\left(\frac{k_B}{hc^\ominus}\right)$$

$$a = -\frac{\Delta^\ddagger H}{R}$$

$$\Delta^\ddagger H = -aR$$

$$a = \frac{\ln\left(\frac{k}{T}\right)_2 - \ln\left(\frac{k}{T}\right)_1}{T_2^{-1} - T_1^{-1}}$$

$$a = \frac{1,34 - 1,59}{(3,10 - 2,96) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}} = -1793,9 \text{ K}$$

$$\Delta^\ddagger H = -1793,9 \text{ K} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta^\ddagger H = 14,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$b = \frac{\Delta^\ddagger S}{R} + \ln\left(\frac{k_B}{hc^\ominus}\right)$$

$$\Delta^\ddagger S = R \left[b - \ln\left(\frac{k_B}{hc^\ominus}\right) \right]$$

$$b = \ln\left(\frac{k}{T}\right)_3 - a \cdot \frac{1}{T_3}$$

$$b = 1,07 + 1793,9 \text{ K} \cdot 3,25 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} = 6,9$$

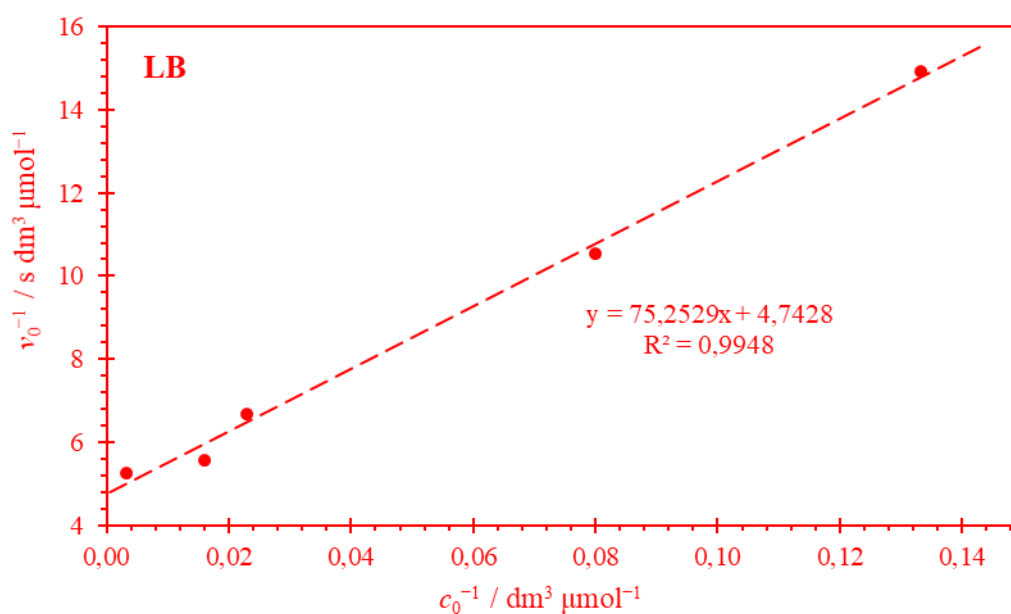
$$\Delta^\ddagger S = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \left[6,9 - \ln\left(\frac{1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}}{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s c}^\ominus}\right) \right]$$

$$\Delta^\ddagger S = -140,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Z3.32. a)

$c_0 / \mu\text{mol dm}^{-3}$	$v_0 / \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$c_0^{-1} / \text{dm}^3 \mu\text{mol}^{-1}$	$v_0^{-1} / \text{s dm}^3 \mu\text{mol}^{-1}$	$(v_0 / c_0) / \text{s}^{-1}$
7,5	0,067	0,1333	14,93	0,0089
12,5	0,095	0,0800	10,53	0,0076
43,5	0,150	0,0230	6,67	0,0034
62,5	0,180	0,0160	5,56	0,0029
320	0,190	0,0031	5,26	0,0006

b)



c)

$$v_0 = \frac{v_m \cdot c_0}{K_M + c_0}$$

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M + c_0}{v_m \cdot c_0}$$

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_m \cdot c_0} + \frac{c_0}{v_m \cdot c_0}$$

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_m} \cdot \frac{1}{c_0} + \frac{1}{v_m}$$

$$a = \frac{K_M}{v_m} \quad b = \frac{1}{v_m}$$

$$a = \frac{\frac{1}{v_{0,2}} - \frac{1}{v_{0,1}}}{\frac{1}{c_{0,2}} - \frac{1}{c_{0,1}}} = \frac{(6,6667 - 14,9254) \text{ s dm}^3 \mu\text{mol}^{-1}}{(0,0230 - 0,1333) \text{ dm}^3 \mu\text{mol}^{-1}} = 74,84 \text{ s}$$

$$b = \frac{1}{v_{0,3}} - a \cdot \frac{1}{c_{0,3}}$$

$$b = 10,5263 \text{ s dm}^3 \mu\text{mol}^{-1} - 74,84 \text{ s} \cdot 0,08 \text{ dm}^3 \mu\text{mol}^{-1} \\ = 4,5388 \text{ s dm}^3 \mu\text{mol}^{-1}$$

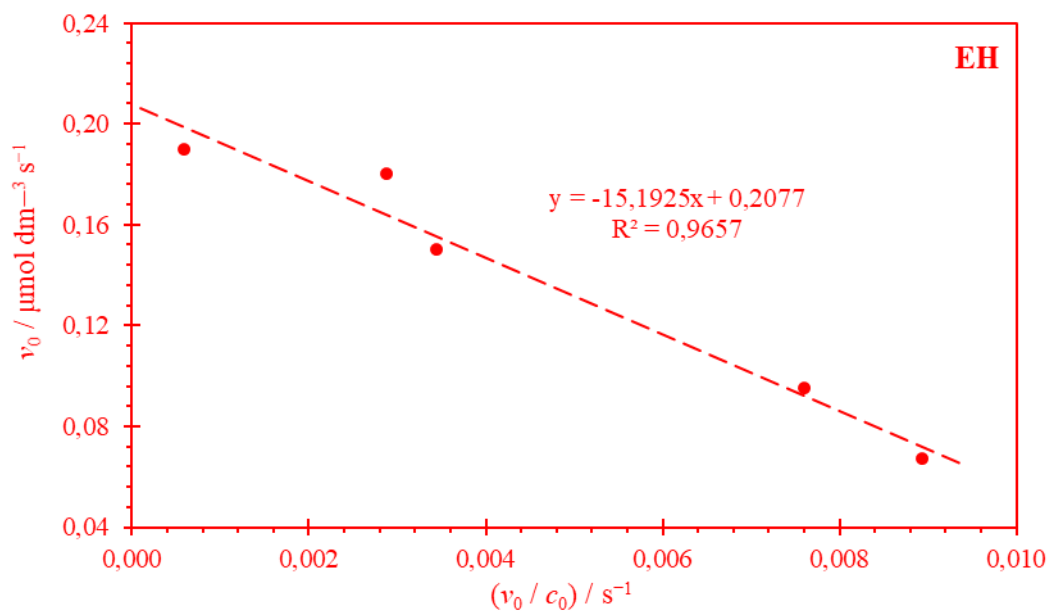
$$v_m = \frac{1}{b} = \frac{1}{4,5388 \text{ s dm}^3 \mu\text{mol}^{-1}}$$

$$v_m = 0,220 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$K_M = a \cdot v_m = 74,84 \text{ s} \cdot 0,220 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$K_M = 16,5 \mu\text{mol dm}^{-3}$$

d)



$$v_0 = \frac{v_m \cdot c_0}{K_M + c_0}$$

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_m} \cdot \frac{1}{c_0} + \frac{1}{v_m} \quad / \cdot v_0 v_m$$

$$v_0 = -K_M \cdot \frac{v_0}{c_0} + v_m$$

$$a = -K_M \quad b = v_m$$

$$a = \frac{v_{0,2} - v_{0,1}}{\frac{v_{0,2}}{c_{0,2}} - \frac{v_{0,1}}{c_{0,1}}}$$

$$a = \frac{(0,150 - 0,067) \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(0,0034 - 0,0089) \text{ s}^{-1}} = -15,13 \mu\text{mol dm}^{-3}$$

$$K_M = -a$$

$$K_M = 15,13 \mu\text{mol dm}^{-3}$$

$$b = v_{0,3} - a \cdot \frac{v_{0,3}}{c_{0,3}}$$

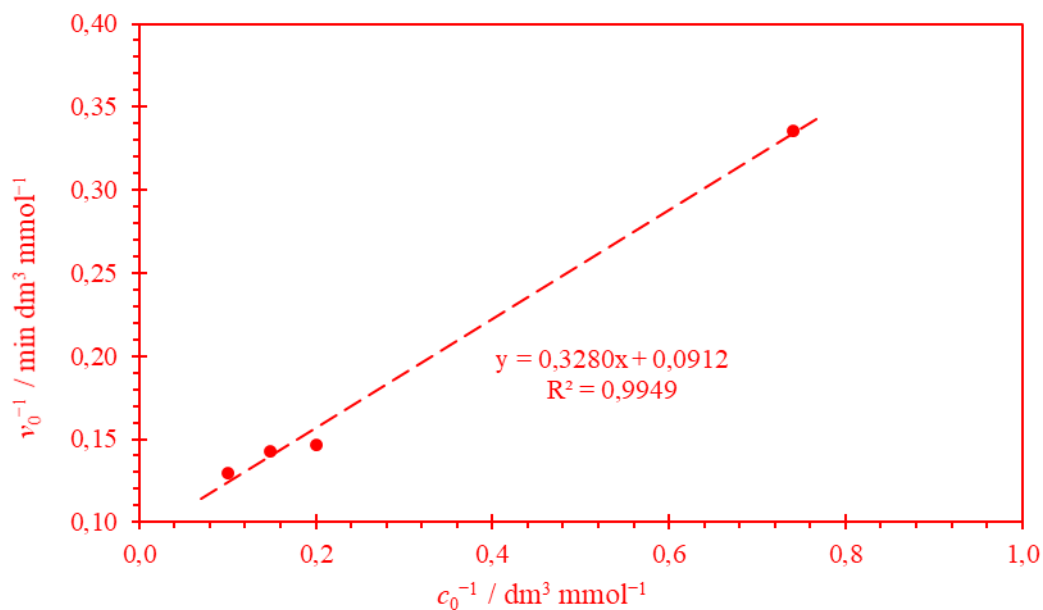
$$v_m = 0,150 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} + 15,13 \mu\text{mol dm}^{-3} \cdot 0,0034 \text{ s}^{-1}$$

$$v_m = 0,202 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Z3.33. a)

$c_0 / \text{mmol dm}^{-3}$	$v_0 / \text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$	$c_0^{-1} / \text{dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$	$v_0^{-1} / \text{min dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$
10,0	7,71	0,100	0,130
6,75	6,99	0,148	0,143
5,00	6,82	0,200	0,147
1,35	2,98	0,741	0,336

b)



c)

$$v_0 = \frac{v_m \cdot c_0}{K_M + c_0}$$

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M + c_0}{v_m \cdot c_0}$$

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_m \cdot c_0} + \frac{c_0}{v_m \cdot c_0}$$

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_m} \cdot \frac{1}{c_0} + \frac{1}{v_m}$$

$$a = \frac{K_M}{v_m} \quad b = \frac{1}{v_m}$$

$$a = \frac{\frac{1}{v_{0,2}} - \frac{1}{v_{0,1}}}{\frac{1}{c_{0,2}} - \frac{1}{c_{0,1}}}$$

$$a = \frac{(0,1431 - 0,1297) \text{ min dm}^3 \text{ mmol}^{-1}}{(0,1481 - 0,1000) \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1}} = 0,2775 \text{ min}$$

$$b = \frac{1}{v_{0,3}} - a \cdot \frac{1}{c_{0,3}}$$

$$b = 0,3356 \text{ min dm}^3 \text{ mmol}^{-1} - 0,2775 \text{ min} \cdot 0,7407 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$$

$$b = 0,1300 \text{ min dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$$

$$v_m = \frac{1}{b}$$

$$v_m = \frac{1}{0,1300 \text{ min dm}^3 \text{ mmol}^{-1}}$$

$$v_m = 7,7 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$K_M = a \cdot v_m$$

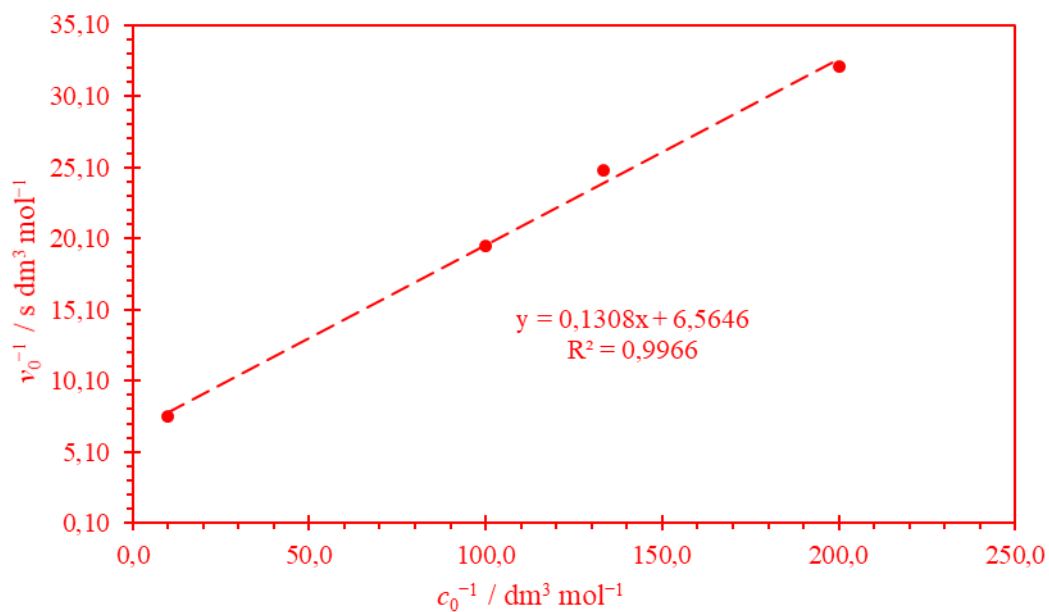
$$K_M = 0,2775 \text{ min} \cdot 7,7 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$K_M = 2,1 \text{ mmol dm}^{-3}$$

Z3.34. a)

$c_0 / \text{mol dm}^{-3}$	$v_0 / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$c_0^{-1} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$v_0^{-1} / \text{s dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
0,1000	0,1311	10,0	7,6
0,0100	0,0512	100,0	19,5
0,0075	0,0402	133,3	24,9
0,0050	0,0310	200,0	32,2

b)



c)

$$v_0 = \frac{v_m \cdot c_0}{K_M + c_0}$$

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M + c_0}{v_m \cdot c_0}$$

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_m \cdot c_0} + \frac{c_0}{v_m \cdot c_0}$$

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_m} \cdot \frac{1}{c_0} + \frac{1}{v_m}$$

$$a = \frac{K_M}{v_m} \quad b = \frac{1}{v_m}$$

$$a = \frac{\frac{1}{v_{0,2}} - \frac{1}{v_{0,1}}}{\frac{1}{c_{0,2}} - \frac{1}{c_{0,1}}}$$

$$a = \frac{(19,5 - 7,6) \text{ s dm}^3 \text{ mol}^{-1}}{(100,0 - 10,0) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0,1323 \text{ s}$$

$$b = \frac{1}{v_{0,3}} - a \cdot \frac{1}{c_{0,3}}$$

$$b = 32,2 \text{ s dm}^3 \text{ mol}^{-1} - 0,1323 \text{ s} \cdot 200 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$b = 5,7643 \text{ s dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$v_m = \frac{1}{b}$$

$$v_m = \frac{1}{5,7643 \text{ s dm}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

$$v_m = 0,173 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$K_M = a \cdot v_m$$

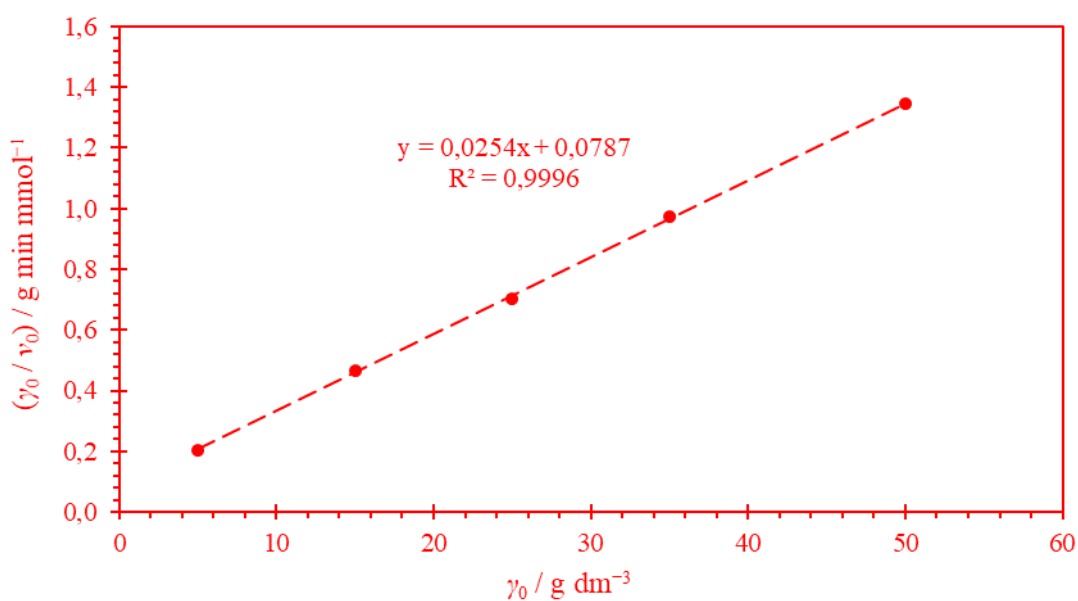
$$K_M = 0,1323 \text{ s} \cdot 0,173 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$K_M = 22,9 \text{ mmol dm}^{-3}$$

Z3.35. a)

$\gamma_0 / \text{g dm}^{-3}$	$v_0 / \text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$	$(\gamma_0 / v_0) / \text{g min mmol}^{-1}$
5	24,66	0,20
15	32,16	0,47
25	35,65	0,70
35	35,89	0,98
50	37,22	1,34

b)



c)

$$v_0 = \frac{v_m \cdot \gamma_0}{K_M + \gamma_0}$$

$$v_0(K_M + \gamma_0) = v_m \cdot \gamma_0$$

$$\frac{\gamma_0}{v_0} = \frac{1}{v_m} \gamma_0 + \frac{K_M}{v_m}$$

$$a = \frac{1}{v_m} = \frac{\frac{\gamma_{0,2}}{v_{0,2}} - \frac{\gamma_{0,1}}{v_{0,1}}}{\gamma_{0,2} - \gamma_{0,1}} = \frac{(1,34 - 0,20) \text{ g min mmol}^{-1}}{(50 - 5) \text{ g dm}^{-3}}$$

$$a = 0,0253 \text{ dm}^3 \text{ min mmol}^{-1}$$

$$v_m = \frac{1}{a} = \frac{1}{0,0253 \text{ dm}^3 \text{ min mmol}^{-1}} = 39,5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$v_m = 39,5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$b = 0,70 \text{ g min mmol}^{-1} - 0,0253 \text{ dm}^3 \text{ min mmol}^{-1} \cdot 25 \text{ g dm}^{-3}$$

$$b = 0,0676 \text{ g min mmol}^{-1}$$

$$b = \frac{K_M}{v_m}$$

$$K_M = b \cdot v_m = 0,0676 \text{ g min mmol}^{-1} \cdot 39,5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

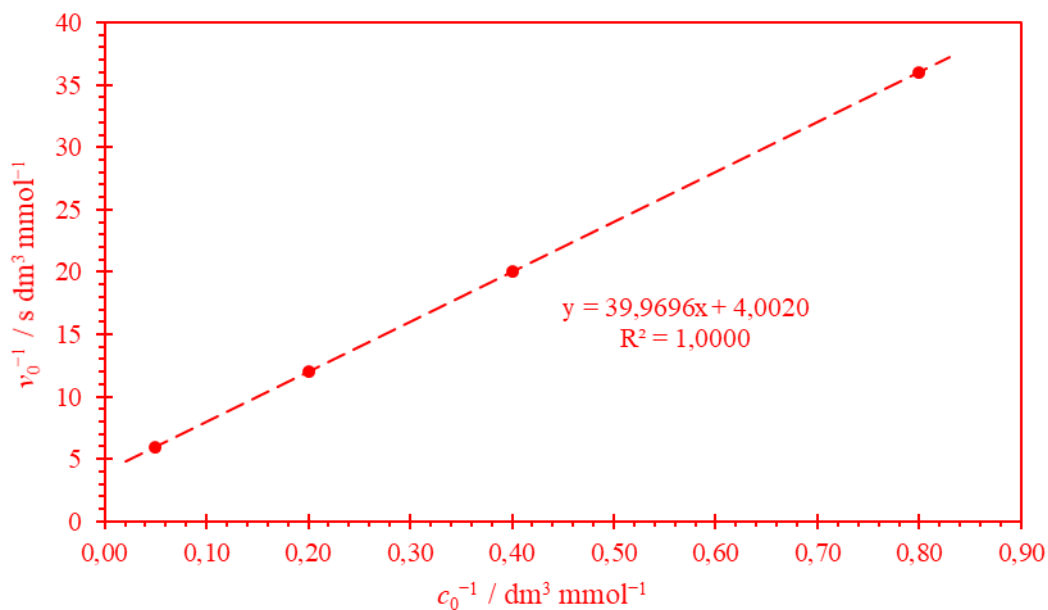
$$K_M = 2,67 \text{ g dm}^{-3}$$

d) Bit će manja.

Z3.36. a)

$c_0 / \text{mmol dm}^{-3}$	$v_0 / \text{mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$c_0^{-1} / \text{dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$	$v_0^{-1} / \text{s dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$
1,25	0,0278	0,800	36,0
2,50	0,0500	0,400	20,0
5,00	0,0833	0,200	12,0
20,0	0,1670	0,050	6,0

b)



c)

$$v_0 = \frac{v_m \cdot c_0}{K_M + c_0}$$

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_m} \cdot \frac{1}{c_0} + \frac{1}{v_m}$$

$$a = \frac{K_M}{v_m} \quad b = \frac{1}{v_m}$$

$$a = \frac{\frac{1}{v_{0,2}} - \frac{1}{v_{0,1}}}{\frac{1}{c_{0,2}} - \frac{1}{c_{0,1}}} = \frac{(20,0000 - 35,9712) \text{ s dm}^3 \text{ mmol}^{-1}}{(0,4 - 0,8) \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1}} = 39,93 \text{ s}$$

$$b = \frac{1}{v_m} = \frac{1}{v_{0,3}} - a \cdot \frac{1}{c_{0,3}}$$

$$b = 12,0048 \text{ s dm}^3 \text{ mmol}^{-1} - 39,93 \text{ s} \cdot 0,2 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} = 4,02 \text{ s dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$$

$$v_m = 0,249 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$K_M = a \cdot v_m = 39,93 \text{ s} \cdot 0,220 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$K_M = 9,93 \text{ mmol dm}^{-3}$$

d)

$$k_{\text{cat}} = \frac{v_m}{c_0(\text{E})}$$

$$k_{\text{cat}} = \frac{0,249 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{2,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$k_{\text{cat}} = 1,09 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$\varepsilon = \frac{k_{\text{cat}}}{K_M}$$

$$\varepsilon = \frac{1,09 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}}{9,93 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$\varepsilon = 1,09 \cdot 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Z3.37. a)

$$v_0 = \frac{v_m \cdot c_0}{K_M + c_0}$$

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_m} \cdot \frac{1}{c_0} + \frac{1}{v_m}$$

KVASAC:

$$b = \frac{1}{v_m} = 0,2367 \text{ min dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$$

$$v_m = 4,2 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$a = \frac{K_M}{v_m} = 13,7828 \text{ min}$$

$$K_M = a \cdot v_m = 13,7828 \text{ min} \cdot 4,2 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$K_M = 58,2 \text{ mmol dm}^{-3}$$

PLIJESAN:

$$b = \frac{1}{v_m} = 0,2704 \text{ min dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$$

$$v_m = 3,7 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$a = \frac{K_M}{v_m} = 9,2256 \text{ min}$$

$$K_M = a \cdot v_m = 9,2256 \text{ min} \cdot 3,7 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$K_M = 34,1 \text{ mmol dm}^{-3}$$

b)

$$k_{\text{cat}} = \frac{v_m}{c_0(\text{E})} \quad \varepsilon = \frac{k_{\text{cat}}}{K_M}$$

KVASAC:

$$k_{\text{cat}} = \frac{4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}{1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$k_{\text{cat}} = 3017,4 \text{ min}^{-1}$$

$$\varepsilon = \frac{3017,4 \text{ min}^{-1}}{58,2 \text{ mmol dm}^{-3}}$$

$$\varepsilon = 51,8 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

PLIJESAN:

$$k_{\text{cat}} = \frac{3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}{1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$k_{\text{cat}} = 2641,5 \text{ min}^{-1}$$

$$\varepsilon = \frac{2641,5 \text{ min}^{-1}}{34,1 \text{ mmol dm}^{-3}}$$

$$\varepsilon = 77,4 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

- c) U svome djelovanju će efikasnija biti β -galaktozidaza izolirana iz plijesni *Aspergillus oryzae*.

3.5. Literatura

1. M. G. Silvestri, C. E. Dills, *J. Chem. Educ.* **66** (1989) 690–691. (zadatak Z3.1.)
2. A. Sirota, *The preparatory problems from the International Chemistry Olympiads, Series 1*, IUVENTA, Bratislava, 2016, str. 34–36. (zadatci Z3.6.)
3. F. Nyasulu, R. Barlag, *J. Chem. Educ.* **86** (2009) 1231–1233. (zadatak Z3.10.)
4. R. V. Hosahalli, A. P. Savanur, S. T. Nandibewoor, S. A. Chimatadar, *Transition Met. Chem.* **35** (2010) 237–246. (zadatak Z3.11.)
5. J. Bauer, V. Tomišić, P. B. A. Vrkljan, *J. Chem. Educ.* **85** (2008) 1123–1125. (zadatak Z3.12.)
6. S. S. Badi, S. M. Tuwar, *Arabian J. Chem.* **10** (2017) S1469–S1476. (zadatak Z3.15.)
7. A. Servent, G. Cazals, C. Perfetto, N. Achir, *J. Food Process. Eng.* **46** (2023) e14288. (zadatak Z3.16.)
8. A. Kovač Kralj, *J. Ind. Eng. Chem.* **13** (2007) 631–636. (zadatak Z3.18.)
9. R. M. Barrer, *Trans. Faraday Soc.* **32** (1936) 490–501. (zadatci Z3.19. i Z3.21.)
10. J. M. Fraser, F. Daniels, *J. Phys. Chem.* **62** (1958) 215–219. (zadatak Z3.20.)
11. E. L. Yuan, J. I. Slaughter, W. B. Koerner, F. Daniels, *J. Phys. Chem.* **63** (1959) 952–956. (zadatak Z3.20.)
12. M. P. Robertson, S. L. Miller, *Science* **268** (1995) 702–705. (zadatak Z3.22.)
13. R. M. Heck, *Catal. Today* **53** (1999) 519–523. (zadatak Z3.23.)
14. V. Delattre, R. O. Labeille, N. S. Shropshire, K. G. Kaiser, B. Kirkland, K. Zvoch, I. E. Pavel, *J. Chem. Educ.* **102** (2025) 746–753. (zadatak Z3.24.)
15. D. Hawker, *J. Chem. Educ.* **92** (2015) 1531–1535. (zadatak Z3.25.)
16. M. Pisačić, *Kinetika dimerizacije 2-nitrozopiridina i njegovih derivata u čvrstom stanju*, Rad nagrađen Rektorovom nagradom, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017, str. 22–26. (zadatak Z3.26.)
17. D. Heymann, S. M. Bachilo, R. Bruce Weisman, F. Cataldo, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, R. D. Vis, L. P. Felipe Chibante, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 11473–11479. (zadatak Z3.28.)
18. R. Zamora, R. M. Delgado, F. J. Hidalgo, *J. Agric. Food Chem.* **60** (2012) 5491–5496. (zadatak Z3.29.)
19. M. Sever, M. A. Young, *J. Chem. Educ.* **100** (2023) 2762–2769. (zadatak Z3.31.)
20. M. M. Jaworska, *Cellulose* **19** (2012) 363–369. (zadatak Z3.33.)
21. R. S. Cole, M. Muniz, E. Harvey, R. Sweeney, S. Hunnicutt, *J. Chem. Educ.* **97** (2020) 4475–4481. (zadatak Z3.34.)
22. N. Pérez Guerra, *J. Chem. Educ.* **94** (2017) 795–799. (zadatak Z3.35.)

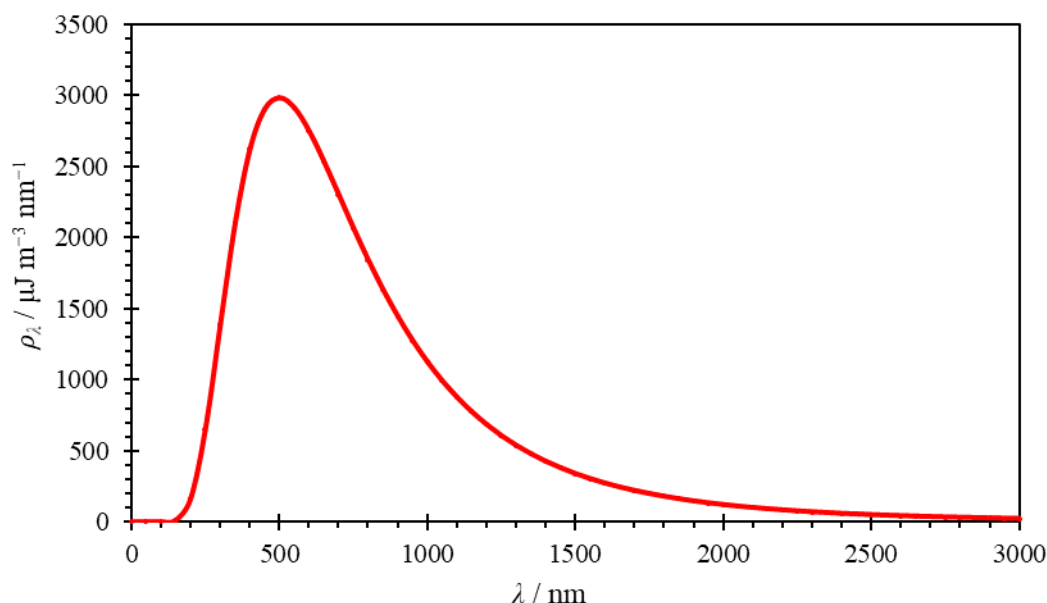
§ 3. *Kemijska kinetika*

23. S. Bhattacharjee, D. Sarker, *Int. J. Chem. Eng. Res.* **9** (2017) 223–228. (zadatak Z3.37.)
24. K. Belhacene, E. F. Grosu, A. C. Blaga, P. Dhulster, M. Pinteala, R. Froidevaux, *Environ. Eng. Manage. J.* **14** (2015) 631–638. (zadatak Z3.37.)

§ 4. KVANTNA KEMIJA

4.1. Stara kvantna teorija

Z4.1. Sunce se može aproksimirati crnim tijelom, jer gotovo idealno apsorbira i emitira elektromagnetsko zračenje. Na slici 4.1. shematski je prikazana ovisnost spektralne gustoće energije o valnoj duljini pri zračenju Sunca.



Slika 4.1. Spektralna gustoća energije u ovisnosti o valnoj duljini zračenja Sunca.

Ova ovisnost opisana je Planckovom jednadžbom

$$\rho_{\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 \left(e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right)}$$

pri čemu su h i k_B Planckova i Boltzmannova konstanta, c je brzina svjetlosti u vakuumu, T je termodinamička temperatura, λ je valna duljina zračenja, a ρ_{λ} je spektralna gustoća energije. Položaj maksimuma prikazane krivulje (λ_{\max}) moguće je odrediti iz Wienovog zakona pomaka koji glasi

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{5k_B T}$$

a) Izvedite Wienov zakon pomaka iz Planckove jednadžbe za područje kratkih valnih duljina.

b) Iz slike 4.1. procijenite valnu duljinu maksimalne emisije zračenja s površine Sunca.

(Rješenje: $\lambda_m \approx 500 \text{ nm}$)

c) Izračunajte prosječnu temperaturu (u °C) na površini Sunca.

(Rješenje: $\theta = 5485 \text{ °C}$)

Z4.2. Prema Rayleigh-Jeansovoj jednadžbi tijela bi i pri nižim temperaturama emitirala vidljivo i UV zračenje, odnosno sva bi tijela svijetlila i ne bi bilo mraka. Taj apsurdni rezultat je prozvan „ultraljubičastom katastrofom“.

a) Iz Planckova zakona zračenja crnog tijela

$$\rho_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 \left(e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right)}$$

izvedite Rayleigh-Jeansovu jednadžbu

$$\rho_\lambda = \frac{8\pi k_B T}{\lambda^4}$$

koja vrijedi u području velikih valnih duljina ($\lambda \gg 1 \text{ }\mu\text{m}$) pri čemu je ρ_λ spektralna gustoća energije, h Planckova konstanta, c brzina svjetlosti, k_B Boltzmannova konstanta i T termodinamička temperatura.

Pomoć: Taylorov red za eksponencijalnu funkciju glasi

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$$

b) Zemlja se može aproksimirati crnim tijelom čija je prosječna temperatura 15 °C .

Izračunajte ukupnu snagu zračenja koju emitira Zemlja površine $5,1 \times 10^8 \text{ km}^2$ u dalekom infracrvenom području (od $50 \text{ }\mu\text{m}$ do $1000 \text{ }\mu\text{m}$) koristeći se Rayleigh-Jeansovom jednadžbom.

Pomoć: Egzitanacija (M) je povezana sa spektralnom gustoćom energije putem izraza

$$M = \frac{c}{4} \int_{\nu_A}^{\nu_B} \rho_\nu d\nu$$

(Rješenje: $P = 1,02 \times 10^{16} \text{ W}$)

- c) Izračunajte ukupnu snagu zračenja koju emitira Zemlja površine $5,1 \times 10^8 \text{ km}^2$ i prosječne temperature $15 \text{ }^\circ\text{C}$ pri svim valnim duljinama.

(Rješenje: $P = 1,99 \times 10^{17} \text{ W}$)

- Z4.3.** Stefan-Boltzmannov zakon tvrdi da je ukupna količina energije koju idealno crno tijelo zrači pri svim valnim duljinama po jedinici površine i u nekoj jedinici vremena (egzitancija), direktno proporcionalna četvrtoj potenciji termodinamičke temperature

$$M = \sigma T^4$$

gdje je konstanta proporcionalnosti σ tzv. Stefan-Boltzmannova konstanta.

- a) Izvedite Stefan-Boltzmannov zakon iz Planckove jednadžbe za spektralnu gustoću energije koja izražena preko frekvencije zračenja ν glasi

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3(e^{h\nu/k_B T} - 1)}$$

pri čemu su h i k_B Planckova i Boltzmannova konstanta, a T je termodinamička temperatura.

Pomoć: Vrijednost tabličnog integrala je

$$\int_0^\infty \frac{z^3}{e^z - 1} dz = \frac{\pi^4}{15}$$

- b) Izračunajte koliko iznosi vrijednost Stefan-Boltzmannove konstante.

(Rješenje: $\sigma = 5,66 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$)

- c) Kolika je prosječna temperatura na površini planeta Venere ako je egzitancija 1120 W m^{-2} ? Pretpostavite da je Venera idealno crno tijelo.

(Rješenje: $\theta = 101,9 \text{ }^\circ\text{C}$)

- Z4.4.** Lava je rastaljena Zemljina masa koja dospijeva na površinu erupcijom vulkana. Zbog svoje visoke temperature lava sjaji crvenom bojom pa se njezin žarki sjaj može razmatrati modelom zračenja crnog tijela.

- a) Ako je prosječna temperatura lave nakon što je istisnuta iz vulkanskog otvora $1065 \text{ }^\circ\text{C}$, pri kojoj valnoj duljini se nalazi maksimum emisije zračenja lave?

(Rješenje: $\lambda_{\text{max}} = 2,15 \text{ } \mu\text{m}$)

- b) U kojem području elektromagnetskog spektra se nalazi navedeni maksimum emisije zračenja lave?
- c) Nakon erupcije vulkana lava se polagano hladi i pri 525 °C izgubi žarki sjaj. Kolika treba biti minimalna vrijednost egzitancije da bi ljudsko oko opazilo emisiju zračenja lave u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra (od 380 nm do 750 nm)? Zračenje lave moguće je opisati Wienovom jednažbom koja vrijedi za zračenje kratkih valnih duljina

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3 e^{h\nu/k_B T}}$$

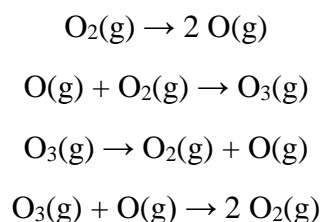
pri čemu su h i k_B Planckova i Boltzmannova konstanta, T je termodinamička temperatura, ν je frekvencija zračenja, a ρ_ν je spektralna gustoća energije.

Pomoć: Vrijednost tabličnog integrala je

$$\int \frac{x^3}{e^x} dx = -e^{-x} x^3 + 3x^2 + 6x + 6$$

(R: Rješenje = 0,002 W m⁻²)

- Z4.5.** Chapmanov ciklus je skup fotokemijskih reakcija kojima se ozon (O₃) kontinuirano stvara i razgrađuje u atmosferi, čime se apsorbira štetno ultraljubičasto zračenje i pretvara u toplinu. Proces obuhvaća proizvodnju ozona iz kisika pomoću ultraljubičastog zračenja i njegovu razgradnju natrag u kisik, održavajući ravnotežu u ozonskom omotaču. Mehanizam Chapmanovog ciklusa može se opisati sljedećim elementarnim procesima



U prvom koraku mehanizma Sunčevo ultraljubičasto zračenje cijepa molekule kisika na pojedinačne atome. Za taj proces potrebna je energija od 5,16 eV što odgovara valnoj duljini fotona od 240 nm.

- a) Ozračite li se molekule kisika deset sekundi laserskim snopom valne duljine 240 nm i snage 20,0 W nastane 0,5 mmol atoma kisika. Izračunajte kvantno iskorištenje za

proces disocijacije molekula kisika (tj. broj molova disociranih molekula kisika po molu fotona koje apsorbira sustav).

(Rješenje: $\Phi = 62,2 \%$)

- b) U prirodi su molekule kisika podložne Sunčevom ultraljubičastom zračenju koje je elektromagnetsko zračenje valnih duljina od 100 do 400 nm. Zračenje Sunca u području kratkih valnih duljina moguće je opisati Wienovom jednadžbom koja vrijedi za zračenje crnog tijela

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3 e^{h\nu/k_B T}}$$

pri čemu su h i k_B Planckova i Boltzmannova konstanta, T je termodinamička temperatura, ν je frekvencija zračenja, a ρ_ν je spektralna gustoća energije. Ako je prosječna temperatura na površini Sunca $5485 \text{ }^\circ\text{C}$, odredite udio snage Sunčevog zračenja u ultraljubičastom području elektromagnetskog spektra.

Pomoć: Vrijednost tabličnog integrala je

$$\int \frac{x^3}{e^x} dx = -e^{-x} x^3 + 3x^2 + 6x + 6$$

(Rješenje: $w = 12,0 \%$)

Z4.6. Zračenje električne žarulje koja radi na principu zagrijavanja tanke volframove niti može se aproksimirati zračenjem idealnog crnog tijela.

- a) U žarulji snage 40 W nalazi se volframova nit dužine 43 cm i promjera $36 \mu\text{m}$ koja je namotana u obliku valjka. Pretpostavite da je ukupna električna snaga žarulje jednaka ukupnoj snazi emitiranog zračenja s cijele površine volframove niti i odredite temperaturu niti, tj. temperaturu žarulje (u $^\circ\text{C}$).

(Rješenje: $\theta = 1678,4 \text{ }^\circ\text{C}$)

- b) Žarulje s volframovom niti su vjerojatno objekti najviše temperature u našim kućanstvima. Ako je temperatura žarne niti neke žarulje od 60 W $1927 \text{ }^\circ\text{C}$, pri kojoj valnoj duljini se nalazi maksimum emisije zračenja te žarulje?

(Rješenje: $\lambda_m \approx 1,31 \mu\text{m}$)

- c) U kojem području elektromagnetskog spektra se nalazi navedeni maksimum emisije zračenja?

Z4.7. Površina cezija postupno je obasjavana svjetlošću različitih valnih duljina u uređaju za proučavanje fotoelektričnog efekta. Mjerenjem su određeni određeni naponi kojima su zaustavljeni emitirani fotoelektroni s površine cezija (tablica 4.1.).

Tablica 4.1. Ovisnost napona kojim su zaustavljeni emitirani fotoelektroni s površine cezija o valnoj duljini upadnog zračenja.

λ / nm	U / V
366	1,48
405	1,15
436	0,93
492	0,62
546	0,36
579	0,24

- Upotpunite tablicu 4.1. s iznosima frekvencija upadnog zračenja.
- Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti frekvencija upadnog zračenja o naponu kojim su zaustavljeni emitirani fotoelektroni.
- Odredite vrijednost Planckove konstante i minimalnu frekvenciju upadnog zračenja koja će uzrokovati fotoelektrični efekt na tom metalu.
(Rješenje: $h = 6,70 \times 10^{-34} \text{ J s}$ i $\nu_0 = 4,67 \times 10^{14} \text{ Hz}$)
- Izračunajte u elektronvoltima minimalnu energiju potrebnu za odvajanje elektrona od površine cezija.
(Rješenje: $\Phi = 1,93 \text{ eV}$)
- Izračunajte kinetičku energiju (u J) i brzinu elektrona emitiranog s površine cezija kad se ona obasja zračenjem valne duljine 300 nm.
(Rješenje: $E_k = 3,54 \times 10^{-19} \text{ J}$ i $v = 8,82 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$)

Z4.8. Princip rada mnogih optičkih senzora kojima se može odrediti valna duljina upadnog zračenja temelji se na fotoelektričnom efektu.

- Da bi se laserom odvojio 1 mol elektrona od površine rubidija u fotoelektričnoj ćeliji potrebna je energija od 208,4 kJ. Ako su elektroni izbačeni s površine rubidija zaustavljeni naponom od 2,72 V, kolika je valna duljina zračenja lasera (u nm)?
(Rješenje: $\lambda = 254 \text{ nm}$)

- b) Izračunajte maksimalnu brzinu elektrona emitiranog s površine rubidija kad se ona obasja laserskim zračenjem iz prethodnog podzadatka.

(Rješenje: $v = 978127 \text{ m s}^{-1}$)

- c) Osim rubidija i ostali metali se mogu upotrijebiti u fotoelektričnoj ćeliji za detekciju valne duljine zračenja. Izračunajte izlazni rad i odredite s površine kojeg alkalijskog metala (tablica 4.2.) će se emitirati elektron valne duljine $8,2 \text{ \AA}$, ako se površina tog metala obasja zračenjem valne duljine 295 nm .

Tablica 4.2. Vrijednosti izlaznog rada za alkalijske metale.

KEMIJSKI ELEMENT	Φ / eV
litij	2,93
natrij	2,36
kalij	2,29
cezij	1,95

(Rješenje: cezij)

Z4.9. Mnoga dizala i garažna vrata koriste fotoelektrični efekt u svojim sigurnosnim sustavima. Dok se vrata zatvaraju, snop zračenja koje emitira laser na jednoj strani vrata prelazi preko otvora i dolazi do materijala unutar uređaja ("fotoćelije") s druge strane vrata. Fotoelektrični efekt koji nastane u fotoćeliji generira dovoljno izbačenih elektrona za proizvodnju struje. Sve dok laserska zraka pada na fotoćeliju, detektira se struja i pretpostavlja se da su vrata sigurna za zatvaranje. Međutim, ako se laserska zraka presretne nekim objektom vrata se neće zatvoriti jer nema struje na fotoćeliji.

- a) Ako je izlazni rad materijala koji se nalazi u fotoćeliji $1,25 \text{ eV}$, koja je maksimalna valna duljina zračenja koja će još uzrokovati fotoelektrični efekt u fotoćeliji?

(Rješenje: $\lambda_0 = 988,4 \text{ nm}$)

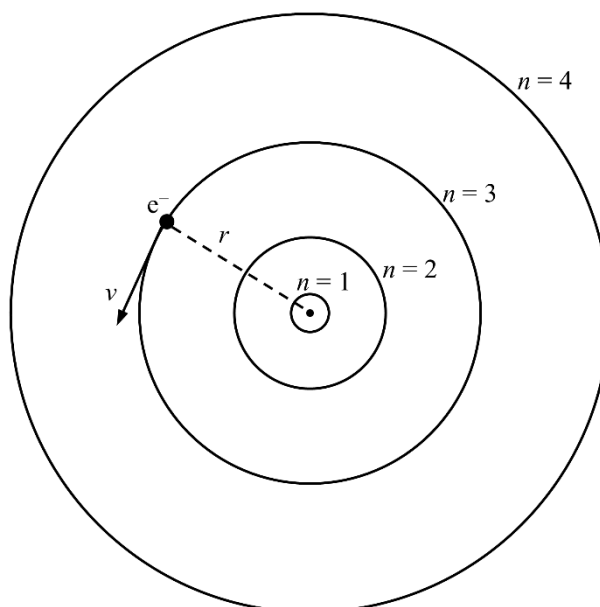
- b) U sigurnosnom sustavu dizala često se koriste laseri koji emitiraju zračenje valne duljine 825 nm . Zašto takvu lasersku zraku ne možemo opaziti kod dizala?

- c) Površina materijala koji se nalazi u fotoćeliji dizala je $1,8 \text{ cm}^2$. Koliki je broj izbačenih elektrona s površine tog materijala u jednoj sekundi ako se ona obasja laserskom zrakom valne duljine 825 nm i intenziteta 1000 W m^{-2} ?

(Rješenje: $N = 7,47 \times 10^{17}$)

- d) Hoće li se broj elektrona izbačenih s površine materijala u fotoćeliji povećati, smanjiti ili će ostati ista ako se poveća intenzitet laserskog zračenja?

Z4.10. Vodikov atom sastoji se od jednog protona naboja $+e$ i jednog elektrona naboja $-e$. Budući da je proton mnogo veće mase od elektrona, može se pretpostaviti Bohrov model prema kojem elektron kruži oko statičnog protona po određenim kružnim putanjama tzv. orbitama (slika 4.2.).



Slika 4.2. Kružne putanje elektrona oko protona u Bohrovu modelu atoma vodika.

- a) Na određenoj je putanji iznos centripetalne sile koja zakreće elektron jednaka iznosu sile elektrostatskog privlačenja jezgre i elektrona

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2}$$

pri čemu je m masa elektrona, v brzina kojom se elektron kreće, r polumjer kružne putanje elektrona, a ϵ_0 permitivnost vakuumu. Uzevši u obzir Bohrov postulat da je kutna količina gibanja elektrona (L) kvantizirana i jednaka umnošku cjelobrojnog višekratnika (n) i Planckove konstante (h) podijeljene s 2π

$$L = mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

izvedite Bohrov izraz za brzinu kojom se elektron kreće po orbitama

$$v = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 h n}$$

- b) Izvedite Bohrov izraz za polumjer orbita po kojima se kreće elektron u ovisnosti o kvantnom broju (n)

$$r = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{\pi m e^2}$$

- c) Izvedite Bohrov izraz za ukupnu energiju elektrona (E) koji se kreće po orbiti kvantnog broja n

$$E = -\frac{m e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

Z4.11. Prema Bohrovu modelu elektron u atomu vodika se nalazi u jednom od stacionarnih stanja određene energije krećući se određenom brzinom po kružnim putanjama određenoga polumjera.

- a) Izračunajte brzinu elektrona na prvoj putanji u Bohrovu modelu atoma vodika.

(Rješenje: $v = 2,19 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$)

- b) Izračunajte polumjer prve putanje u Bohrovu modelu atoma vodika.

(Rješenje: $r = 52,9 \text{ pm}$)

- c) Izračunajte ukupnu energiju elektrona (u eV) koji se kreće po prvoj putanji u Bohrovu modelu atoma vodika.

(Rješenje: $E = -13,6 \text{ eV}$)

Z4.12. U općenitom obliku Rydbergova jednadžba glasi

$$\tilde{\nu} = R_\infty \left(\frac{1}{n_n^2} - \frac{1}{n_v^2} \right)$$

gdje je $\tilde{\nu}$ valni broj spektralne linije, n_n i n_v su kvantni brojevi stanja elektrona niže odnosno više energije, a R_∞ je Rydbergova konstanta za slučaj kada se u atomu vodika elektron kreće oko jezgre s beskonačnom masom.

- a) Izvedite općeniti oblik Rydbergove jednadžbe iz Bohrova izraza za ukupnu energiju elektrona koji se kreće po orbitama oko stacionarne jezgre vodika

$$E = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

U ovom izrazu m_e je masa mirovanja elektrona ($m_e = 9,109\,383\,7015 \times 10^{-31}$ kg), e je elementarni naboj ($e = 1,602\,176\,634 \times 10^{-19}$ C), ε_0 je permitivnost vakuuma ($\varepsilon_0 = 8,854\,187\,8128 \times 10^{-12}$ F m⁻¹), h je Planckova konstanta ($h = 6,626\,070\,15 \times 10^{-34}$ J s), a n je kvantni broj energijskog stanja u kojem se elektron nalazi.

- b) Kod ¹H atoma vodika se elektron i proton kreću oko zajedničkog središta mase pa vrijedi da je Rydbergova konstanta za taj atom (R_H) jednaka

$$R_H = \frac{m_p}{m_p + m_e} R_\infty$$

pri čemu je m_p masa mirovanja protona ($m_p = 1,672\,621\,923\,69 \times 10^{-27}$ kg), a m_e masa mirovanja elektrona. Izračunajte koliko iznosi vrijednost Rydbergove konstante za ¹H atom vodika. Prilikom izračuna koristite vrijednosti prirodnih konstanti koje su dane u zadatku.

(Rješenje: $R_H = 109\,677,6$ cm⁻¹)

- c) Rydbergova jednačba za ¹H atoma vodika

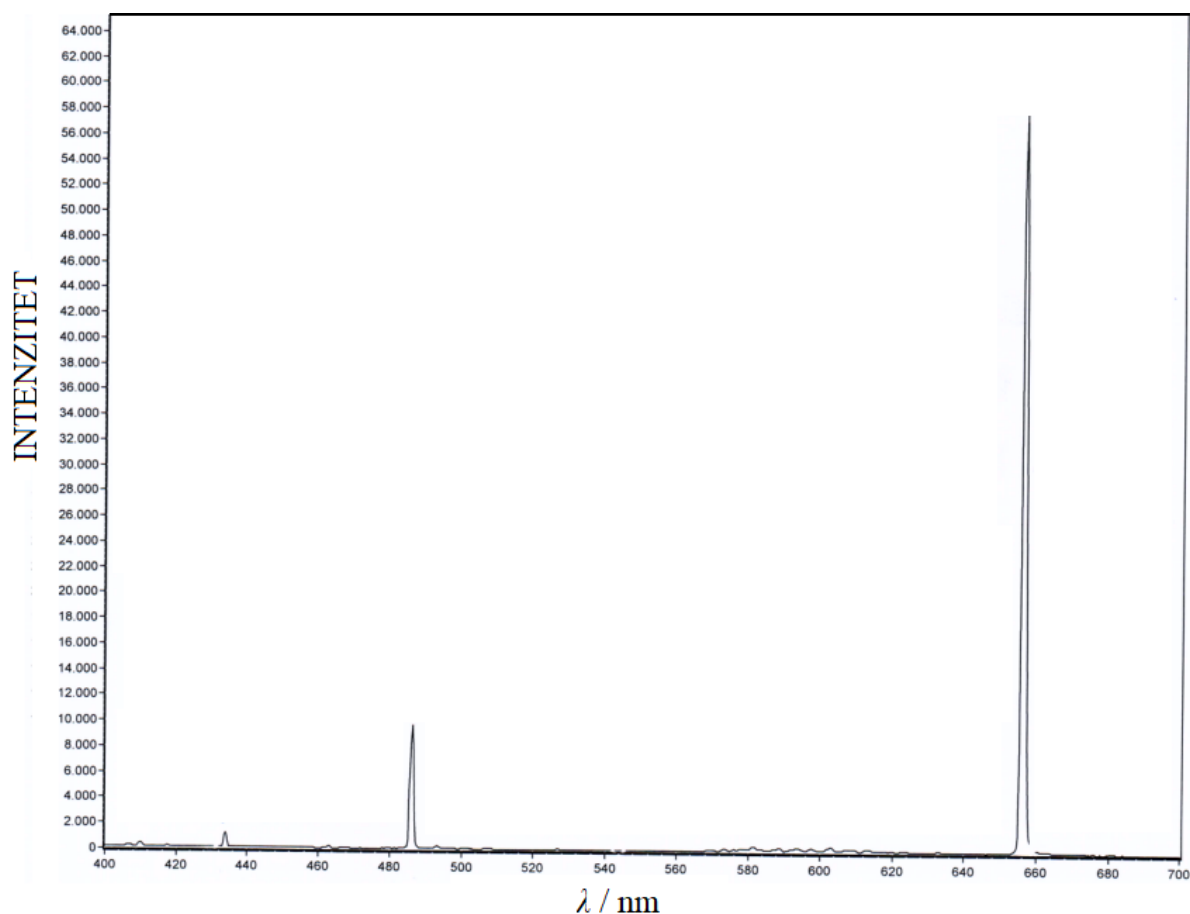
$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_n^2} - \frac{1}{n_v^2} \right)$$

omogućava izračunavanje valnih brojeva linija u emisijskom spektru tog atoma. Izračunajte frekvenciju elektromagnetskog zračenja koje se emitira kada elektron u atomu vodika prijeđe iz stanja kvantnog broja 273 u stanje kvantnog broja 272.

(Rješenje: $\nu \approx 325,2$ MHz)

- d) U kojem području elektromagnetskog spektra se nalazi emitirano zračenje?

Z4.13. Snimljen je emisijski spektar atoma vodika (slika 4.3.) te su asignirane linije Balmerove serije (tablica 4.3.).



Slika 4.3. Emisijski spektar atoma vodika.

Tablica 4.3. Linije Balmerove serije asignirane prema spektru sa slike 4.2.

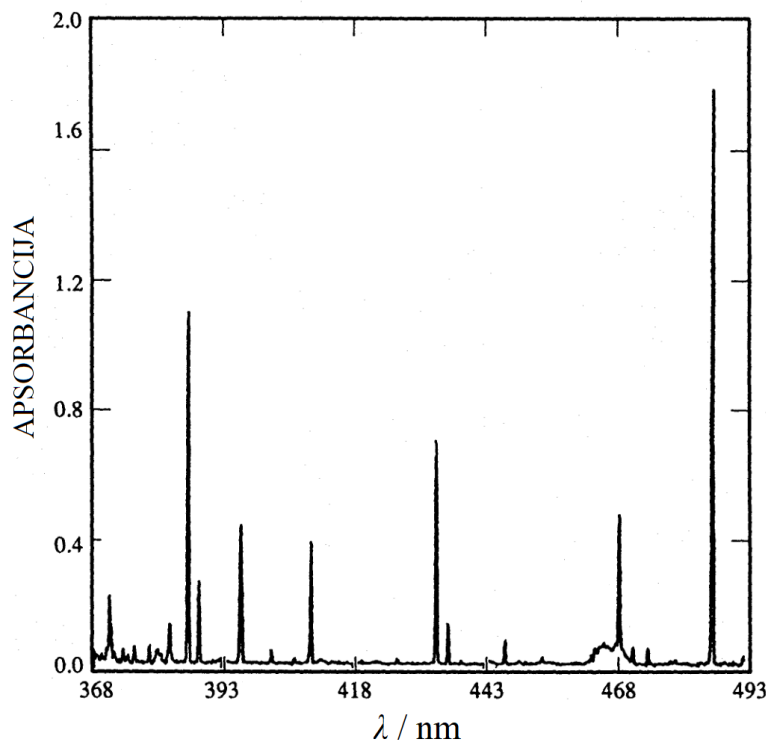
n'	λ / nm
3	656,3
4	486,2
5	434,0
6	410,1
7	396,7

- Upotpunite tablicu 4.3. s vrijednostima $1/(n')^2$ i λ^{-1} .
- Nacrtajte grafički prikaz λ^{-1} naspram $1/(n')^2$.
- Odredite vrijednost Rydbergove konstante za atom vodika i iskažite je u cm^{-1} .
(Rješenje: $R_H = 109864 \text{ cm}^{-1}$)
- Izračunajte vrijednost energije ionizacije iz osnovnog stanja za atom vodika (u eV).
(Rješenje: $E_i = 13,6 \text{ eV}$)

- e) Izračunajte valnu duljinu treće linije u Pfundovoj seriji ($n'' = 5$) u spektru atomskog vodika. U kojem području elektromagnetskog zračenja se nalazi ta linija?

(Rješenje: $\lambda = 3,73 \mu\text{m}$)

Z4.14. Planetarna maglica je nebeski objekt koji se sastoji od užarene ovojnice smjese plinova i plazme. Analizom emisijskih spektra poput onoga na slici 4.4. ustanovilo se da planetarne maglice sadrže atomizirani vodik.



Slika 4.4. Emisijski spektar planetarne maglice IC 1747.

- a) Izračunajte valnu duljinu druge linije (β linije) i četvrte linije (δ linije) Balmerove serije u emisijskom spektru atoma vodika.

(Rješenje: $\lambda_{\beta} = 486,3 \text{ nm}$ i $\lambda_{\delta} = 410,0 \text{ nm}$)

- b) Asignirajte β i δ liniju Balmerove serije u emisijskom spektru planetarne maglice IC 1747 tako da iznad odgovarajućih linija na slici 4.4. napišete grčko slovo β , tj. δ .

- c) Od kojeg metala od navedenih u tablici 4.4. treba biti načinjena elektroda fotoćelije da bi se dogodio fotoelektrični efekt i detektiralo zračenje β i δ linije atoma vodika?

Tablica 4.4. Vrijednosti izlaznog rada za neke metale.

METAL	Φ / eV
zlato	5,1
zink	4,3
kalcij	2,8
kalij	2,3

(Rješenje: kalij)

Z4.15. Louis de Broglie postavio je hipotezu da se česticama može pridružiti valna duljina čime je postavljen temelj valne prirode čestica.

a) Izračunajte valnu duljinu pridruženu zrcu pijeska mase 5 mg, ako se kreće brzinom od 1 mm h⁻¹.

(Rješenje: $\lambda = 4,77 \times 10^{-22}$ m)

b) Odredite valnu duljinu pridruženu elektronu koji se kreće brzinom od $6,6 \times 10^7$ m s⁻¹.

(Rješenje: $\lambda = 10,75$ pm)

c) Može li se nekom eksperimentalnom metodom opaziti valna priroda zrnca pijeska i elektrona? Objasnite odgovor.

Z4.16. Bohrov model atoma vodika uspješno je objasnio položaj linija u spektru tog atoma.

a) Izračunajte brzinu elektrona na trećoj putanji u Bohrovu modelu atoma vodika.

(Rješenje: $v = 7,29 \times 10^5$ m s⁻¹)

b) Na temelju de Broglieove hipoteze odredite valni broj (u cm⁻¹) pridružen elektronu koji se kreće brzinom od 2 624 400 km h⁻¹ na trećoj putanji u Bohrovu modelu atoma vodika.

(Rješenje: $\lambda^{-1} = 1,00 \times 10^7$ cm⁻¹)

c) Izračunajte valnu duljinu druge linije u Lymanovoj seriji ($n'' = 1$) u emisijskom spektru atoma vodika.

(Rješenje: $\lambda = 102,5$ nm)

d) U kojem području elektromagnetskog zračenja se nalazi ta linija?

Z4.17. Elektronska mikroskopija je vrsta mikroskopije koja za stvaranje slike koristi snop elektrona. Princip rada elektronskih mikroskopa temelji se na interakciji tih elektrona s

jezgrom u atomima. Da bi došlo do te interakcije valna duljina elektrona mora biti reda veličine promjera protona koji iznosi oko 1×10^{-15} m.

a) Izračunajte koliko bi iznosila brzina elektrona valne duljine 1×10^{-15} m, ako se u računu zanemari relativističku korekciju za masu elektrona.

(Rješenje: $v = 7,27 \cdot 10^{11} \text{ m s}^{-1}$)

b) Izračunajte koliko bi iznosila brzina elektrona valne duljine 1×10^{-15} m, ako se u računu zanemari relativističku korekciju za masu elektrona.

(Rješenje: $v = 299\,792\,433 \text{ m s}^{-1}$)

c) Može li elektron postići brzinu iz a) podzadatka? Kolika je najveća brzina koju elektron može postići?

4.2. Heisenbergovo načelo neodredivosti

Z4.18. Vibracije neke dvoatomne molekule mogu se približno opisati kao titranje atoma oko ravnotežnih položaja.

a) Koliko načina vibriranja ima molekula vodika? Skicirajte vibracijske modove molekule vodika.

b) Duljina veze u molekuli vodika iznosi 74 pm. Ako u molekuli vodika amplituda titranja atoma vodika oko ravnotežnog položaja atoma iznosi jednu desetinu duljine veze izračunajte na temelju načela neodredivosti valnu duljinu apsorpcije elektromagnetskog zračenja uslijed prijelaza molekule među susjednim energijskim razinama. Pri tome pretpostavite da je kinetička energija vodika jednaka razlici u susjednim energijskim razinama.

(Rješenje: $\lambda = 13,1 \text{ } \mu\text{m}$)

c) U kojem području elektromagnetskog zračenja se nalazi ta apsorpcijska vrpca?

Z4.19. Razvojem kvantne mehanike valjanost Bohrova modela atoma vodika postala je upitna. Na primjer, pokazano je da Bohrov model atoma vodika nije u skladu s Heisenbergovim načelom neodredivosti.

a) Izračunajte neodredivost količine gibanja elektrona koji se kreće jednoliko pravocrtno brzinom jednakom brzini elektrona koji se giba po drugoj putanji u Bohrovu modelu atoma vodika. Pretpostavite da mu je neodredivost brzine gibanja

10 % od vrijednosti same brzine. Radi jednostavnosti zanemarite relativističku korekciju za masu elektrona.

Pomoć: Neodredivost količine gibanja elektrona proporcionalna je neodredivosti brzine gibanja tog elektrona.

(*Rješenje:* $\Delta p = 9,96 \cdot 10^{-26} \text{ kg m s}^{-1}$)

- b) Na temelju prethodnog podzadatka izračunajte minimalnu neodredivost položaja elektrona koji se kreće po drugoj putanji u Bohrovu modelu atoma vodika, ako je neodredivost položaja tog elektrona jednaka neodredivosti položaja elektrona koji se giba jednoliko pravocrtno.

(*Rješenje:* $\Delta x = 529 \text{ pm}$)

- c) Izračunajte polumjer druge putanje u Bohrovu modelu atoma vodika.

(*Rješenje:* $r = 212 \text{ pm}$)

- d) Usporedite neodredivost položaja elektrona iz b) podzadatka s polumjerom druge putanje iz c) podzadatka. Zašto Bohrov model atoma vodika nije u skladu s Heisenbergovim načelom neodredivosti?

4.3. Harmonički oscilator

Z4.20. Istezanje i skupljanje veze u molekuli $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ može se promatrati kao harmonično titranje vodikovog atoma na opruzi, zbog činjenice da je ^1H atom značajno lakši od ^{35}Cl atoma.

- a) Ako konstanta sile za $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ vezu iznosi $516,3 \text{ N m}^{-1}$ izračunajte period titranja.

(*Rješenje:* $T = 11,3 \text{ fs}$)

- b) Duljina veze u molekuli $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ iznosi 127 pm . Ako amplituda titranja atoma vodika u molekuli $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ iznosi 40 % duljine veze izračunajte ukupnu energiju (u eV) takvog klasičnog harmoničkog oscilatora.

(*Rješenje:* $E = 4,16 \text{ eV}$)

- c) Klasična ukupna energija titranja vodikovog atoma u molekuli $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ iznosi $4,16 \text{ eV}$. Odredite maksimalnu brzinu koju vodikov atom može postići promatranim titranjem.

(*Rješenje:* $v = 2,82 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$)

Z4.21. Jakost neke kovalentne veze može se kvantitativno opisati konstantom sile te veze.

- a) Ako molekula $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ apsorbira zračenje valnog broja 2170 cm^{-1} , koliko iznosi konstanta sile veze u toj molekuli uz pretpostavku harmonijskog titranja atoma u ovoj molekuli? Relativna atomska masa ^{12}C je 12,00, a ^{16}O 15,99.

(Rješenje: $k_1 = 1904\text{ N m}^{-1}$)

- b) Ako molekula $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ apsorbira zračenje valnog broja 1904 cm^{-1} , koliko iznosi konstanta sile veze u toj molekuli uz pretpostavku harmonijskog titranja atoma u ovoj molekuli? Relativna atomska masa ^{14}N je 14,00, a ^{16}O 15,99.

(Rješenje: $k_2 = 1596\text{ N m}^{-1}$)

- c) Veza u molekuli $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ima konstantu sile 1904 N m^{-1} , dok veza u molekuli $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ima konstantu sile 1596 N m^{-1} . Je li veza u molekuli $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ jača ili slabija od veze u molekuli $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$? Objasnite zašto je to tako.

Z4.22. Normirana valna funkcija za osnovno stanje harmoničkog oscilatora je

$$\psi_0 = \left(\frac{2b}{\pi} \right)^{1/4} e^{-bx^2}$$

pri čemu je x udaljenost čestice od ravnotežnog položaja, a b je koeficijent koji ovisi o masi čestice m i konstanti sile k

$$b = \frac{\pi}{h} \sqrt{km}$$

- a) Odredite očekivanu odnosno prosječnu vrijednost položaja vodikovog atoma u odnosu na ravnotežni položaj u molekuli $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ koja se nalazi u osnovnom stanju. Konstanta sile za vezu u molekuli $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ iznosi 412 N m^{-1} . Relativna atomska masa ^1H je 1,008, a ^{81}Br 79,90.

(Rješenje: $\langle x \rangle = 0$)

- b) Izračunajte najvjerojatniji položaj vodikovog atoma u odnosu na ravnotežni položaj u molekuli $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ koja se nalazi u osnovnom stanju.

(Rješenje: $x = 0$)

- c) Izračunajte molarnu energiju osnovnog vibracijskog stanja, tzv. molarnu energiju nulte točke (u kJ mol^{-1}) molekule $^1\text{H}^{81}\text{Br}$.

(Rješenje: $E_0 = 15,8\text{ kJ mol}^{-1}$)

- d) Kojem stanju klasičnog harmoničkog oscilatora odgovara kvantnomehaničko osnovno vibracijsko stanje molekule $^1\text{H}^{81}\text{Br}$? Koliko iznosi ukupna energija klasičnog harmoničkog oscilatora u tom stanju?

(Rješenje: $E = 0$)

Z4.23. Modelom kvantnomehaničkog harmoničkog oscilatora moguće je objasniti apsorpciju elektromagnetskog zračenja kod kristala (npr. kod kristala natrijeva klorida). Atomi natrija u kristalnoj rešetki natrijeva klorida titraju oko svojih ravnotežnih položaja. Prilikom apsorpcije infracrvenog zračenja valne duljine $61,1 \mu\text{m}$ titrajući atomi prelaze iz nižeg u više energijsko stanje.

- a) Izračunajte razliku u energiji (u eV) između susjednih energijskih razina atoma natrija koji oscilira u kristalu natrijeva klorida.

(Rješenje: $\Delta E = 0,0203 \text{ eV}$)

- b) Koliko iznosi konstanta sile titrajućeg atoma natrija u kristalu natrijeva klorida? Relativna atomska masa natrija iznosi 22,989.

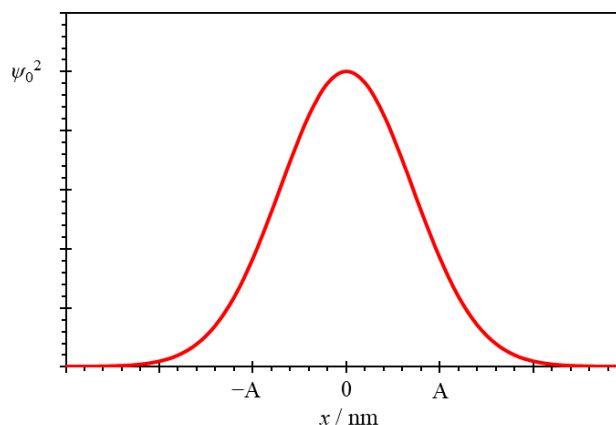
(Rješenje: $k = 36,3 \text{ N m}^{-1}$)

- c) Prema klasičnom modelu harmoničkog oscilatora koliku potencijalnu energiju (u eV) ima atom natrija u kristalu natrijeva klorida kada je pomaknut iz ravnotežnog položaja za 14 pikometara?

(Rješenje: $E_p = 0,0222 \text{ eV}$)

Z4.24. Kod modela klasičnog harmoničkog oscilatora maksimalni pomak iz ravnotežnog položaja koji čestica može ostvariti jednak je amplitudi titranja. Međutim, kod modela kvantnomehaničkog harmoničkog oscilatora postoji vjerojatnost da se čestica nalazi i izvan granica amplitude titranja. Taj fenomen naziva se kvantno tuneliranje.

- a) Na slici 4.5. osjenčajte površinu koja odgovara vjerojatnosti nalaženja čestice izvan područja titranja klasičnog harmoničkog oscilatora.



Slika 4.5. Kvadrat valne funkcije za osnovno stanje harmoničkog oscilatora u ovisnosti o pomaku iz ravnotežnog položaja. Amplituda titranja označena je s A .

b) Normirana valna funkcija za osnovno stanje harmoničkog oscilatora glasi

$$\psi_0 = \left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/4} e^{-bx^2}$$

pri čemu je x udaljenost čestice od ravnotežnog položaja, a b je koeficijent koji ovisi o masi čestice m i konstanti sile k

$$b = \frac{\pi}{h} \sqrt{km}$$

Izvedite izraz za amplitudu titranja

$$A = \frac{1}{\sqrt{2b}}$$

ako je ukupna energija klasičnog harmonijskog oscilatora jednaka energiji kvantnomehaničkog harmoničkog oscilatora u osnovnom stanju.

c) Kolika je vjerojatnost da se čestica u osnovnom stanju nalazi izvan područja titranja klasičnog harmoničkog oscilatora?

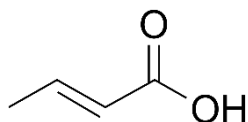
Pomoć: Vrijednost tabličnog integrala je

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-1}^1 e^{-y^2} dy = 0,843$$

(Rješenje: $P = 15,7\%$)

4.4. Čestica u kutiji

Z4.25. Kod krotonske kiseline (slika 4.6.) elektron je delokaliziran u π orbitalama sustava konjugiranih veza. Prosječna duljina veze u krotonskoj kiselinu iznosi 1,40 Å, a konjugirani sustav je dug četiri prosječne veze.



Slika 4.6. Struktura krotonske kiseline.

- Izračunajte valnu duljinu maksimuma apsorpcije u spektru krotonske kiseline koja odgovara prijelazu elektrona iz drugog u treće stanje jednodimenzijske kutije.
(Rješenje: $\lambda = 207$ nm)
- U kojem području elektromagnetskog zračenja se nalazi taj apsorpcijski maksimum?
- Valna funkcija za delokalizirani elektron u drugom energijskom stanju glasi

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi}{L} x\right)$$

gdje je L duljina konjugiranog sustava, a x je položaj elektrona. Izračunajte vjerojatnost nalaženja elektrona u srednjoj trećini sustava konjugiranih veza krotonske kiseline.

(Rješenje: $P = 19,5$ %)

Z4.26. Plava otopina dobivena otapanjem natrija u tekućem amonijaku sastoji se od kationa natrija i elektrona „zarobljenih“ u šupljinama koje formiraju molekule otapala. Stanje takvog elektrona može se razmatrati modelom čestice u jednodimenzionalnoj kutiji.

- Izračunajte razliku u translacijskim energijama četvrte i pete razine (u eV) opisane kutije duljine 5 nm.
(Rješenje: $\Delta E = 0,135$ eV)
- Razlika u energijama 84. i 85. razine za isti slučaj iznosi 2,54 eV. Kolika je valna duljina emitiranog zračenja prilikom prelaska elektrona između tih dviju razina?
(Rješenje: $\lambda = 488,1$ nm)
- Ako se promatrani elektron nalazi u osnovnom stanju kolika je vjerojatnost nalaženja elektrona izvan šupljine? Objasnite dobiveni rezultat.

(Rješenje: $P = 0$)

Z4.27. Ozrača li se ultra čista voda radioaktivnim γ -zračenjem velike energije, u vodi se generiraju kratkoživi elektroni koji su okruženi molekulama vode, tj. koji su hidratizirani. Takve hidratizirane elektrone moguće je razmatrati modelom čestice u jednodimenzionalnoj kutiji.

- a) Pretpostavimo li da se elektron može kretati između dvije molekule vode koje su udaljene 6 Å, izračunajte njegovu ukupnu translacijsku energiju (koja je jednaka kinetičkoj energiji) kada se elektron nalazi u osnovnom stanju.

(Rješenje: $E_1 = 1,04$ eV)

- b) Ako valna funkcija za hidratizirani elektron u osnovnom energijskom stanju glasi

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} x\right)$$

gdje je L udaljenost između dvije molekule vode, a x je položaj elektrona. Izračunajte prosječnu odnosno očekivanu vrijednost količine gibanja koju ima hidratizirani elektron u osnovnom stanju.

Pomoć: Izraz za operator količine gibanja je

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

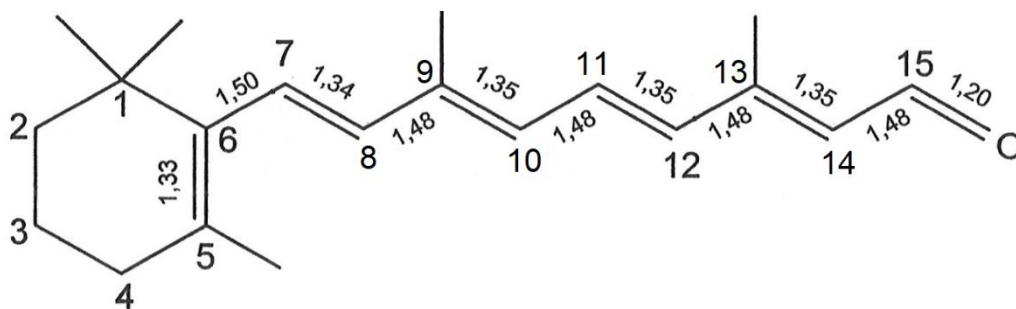
Vrijednost tabličnog integrala je

$$\int_a^b \sin(Cx)\cos(Cx)dx = -\frac{\cos^2(Cx)}{2C}$$

(Rješenje: $\langle p \rangle = 0$)

- c) Da li se hidratizirani elektron u osnovnom stanju kreće između molekula vode ili miruje? Objasnite odgovor.

Z4.28. Mrežnica ljudskog oka sadrži pigment rodopsin koji je osjetljiv na svjetlo. Ovaj pigment je građen od apoproteina opsina na koji je vezan retinal. Kemijska struktura molekule retinala prikazana je zajedno s duljinama veza na slici 4.7.



Slika 4.7. Struktura 11-*trans*-retinala s naznačenim ugljikovim atomima i duljinama veza izraženim u angstromima.

Sustav konjugiranih veza u 11-*trans*-retinalu proteže se od ugljikovog atoma 5 pa sve do kisikova atoma i nalazi se u jednoj ravnini pa je π elektrone u takvom sustavu moguće razmatrati modelom čestice u jednodimenzijskoj kutiji.

- a) Ako pretpostavite da se sve veze konjugiranog sustava u molekuli 11-*trans*-retinala nalaze na istom pravcu, kolika je duljina kutije?

(Rješenje: $L = 15,34 \text{ \AA}$)

- b) Izračunajte valnu duljinu maksimuma apsorpcije u spektru 11-*trans*-retinala koja odgovara prijelazu elektrona iz šestog u sedmo energijsko stanje kutije.

(Rješenje: $\lambda = 597,2 \text{ nm}$)

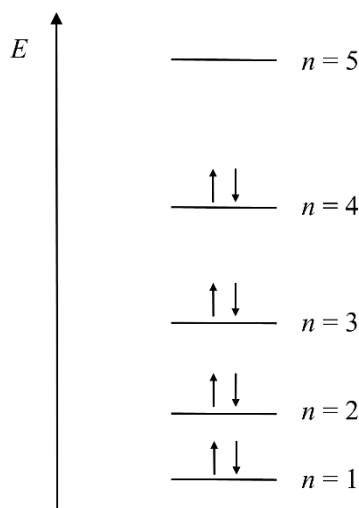
- c) Valna funkcija za delokalizirani π elektron u trećem energijskom stanju glasi

$$\psi_3 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{3\pi}{L} x\right)$$

gdje je L duljina konjugiranog sustava u 11-*trans*-retinalu, a x je položaj elektrona. Izračunajte vjerojatnost nalaženja tog elektrona u području između 7 i 12 ugljikovog atoma u molekuli 11-*trans*-retinala.

(Rješenje: $P = 46,4 \%$)

Z4.29. UV-Vis spektri linearnih molekula s konjugiranim vezama mogu se zadovoljavajuće simulirati jednodimenzionalnim modelom čestice u kutiji. Delokalizirani π elektroni tretiraju se kao slobodni elektroni i raspoređuju se u dopuštene energijske razine uz uvjet da maksimalno dva elektrona mogu imati istu energiju. Slika 4.8. prikazuje energijske razine za osnovno stanje konjugirane molekule koja ima četiri dvostruke veze i time osam delokaliziranih π elektrona.



Slika 4.8. Energijske razine za sustav u osnovnom stanju s osam π elektrona.

Elektronski prijelaz najniže energije za takav sustav uključuje pobuđivanje jednog od elektrona na razini najviše energije ($n = 4$) na razinu najniže energije u kojem se ne nalazi niti jedan elektron ($n = 5$). Takav elektronski prijelaz naziva se HOMO-LUMO prijelaz i obično odgovara maksimumu u apsorpcijskom spektru te molekule.

- a) Razlika u energijskim razinama za HOMO-LUMO prijelaz, a time i položaj maksimuma u apsorpcijskom spektru neke molekule ovisi o broju delokaliziranih elektrona N

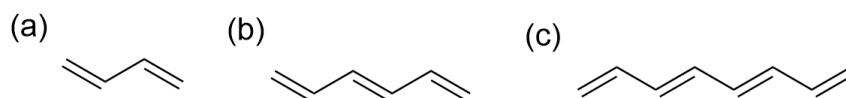
$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e L^2} (N + 1)$$

pri čemu je h Planckova konstanta, m_e masa elektrona i L duljina konjugiranog sustava u molekuli. Izvedite ovu jednadžbu iz izraza za energiju čestice koja se nalazi u jednodimenzionalnoj kutiji

$$E = \frac{h^2}{8m_e L^2} n^2$$

U ovom izrazu n je kvantni broj energijske razine.

- b) 1,3-butadien, 1,3,5-heksatrien i 1,3,5,7-oktatetraen (slika 4.9.) su primjeri molekula s konjugiranim vezama.



Slika 4.9. Kemijska struktura (a) 1,3-butadiena, (b) 1,3,5-heksatriena i (c) 1,3,5,7-oktatetraena.

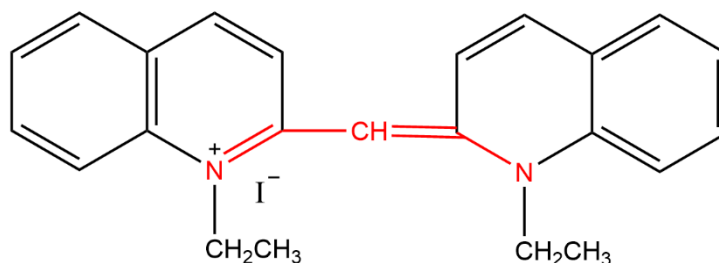
Jedna od ove tri molekule ima maksimum u apsorpcijskom spektru pri 332 nm. U kojem području elektromagnetskog spektra se nalazi taj maksimum?

- c) Prosječna duljina ugljik-ugljik veze u ugljikovodičnom lancu s naizmjeničnim jednostrukim i dvostrukim vezama je 140 pm. Duljina ugljikovog lanca, tj. duljina konjugiranog sustava iznosi približno $L = 2 \times j \times 140$ pm, gdje je j broj dvostrukih veza u ugljikovodičnom lancu. Odredite broj delokaliziranih elektrona N u molekuli alkena čiji je maksimum apsorpcije pri 332 nm.

(Rješenje: $N = 6$)

- d) Koja od tri molekule alkena ima maksimum apsorpcije u spektru pri 332 nm?

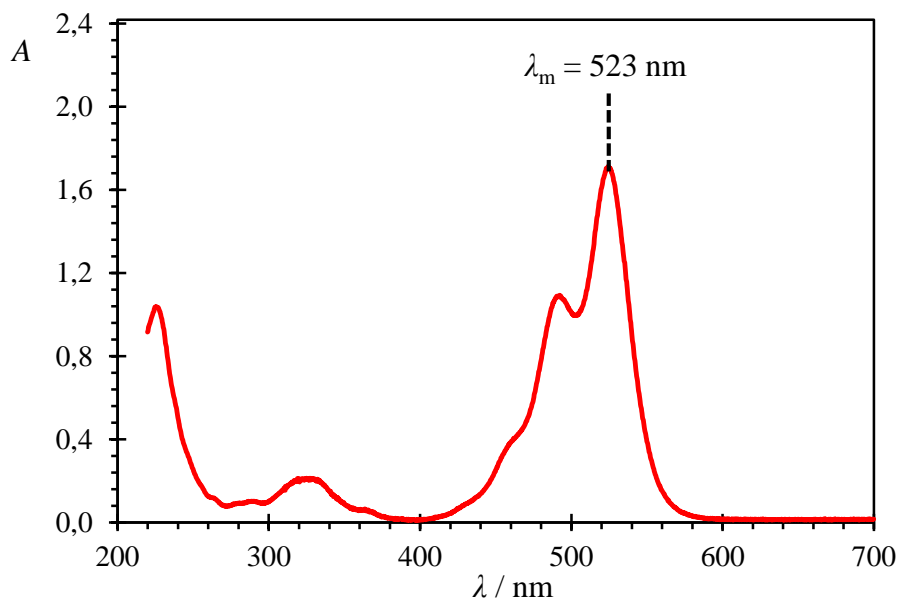
Z4.30. Decinium-22 je kationski derivat organske tvari kinolina koji pokazuje farmakološku aktivnost u liječenju depresije. Plava boja otopine deciniuma-22 može se objasniti modelom čestice u jednodimenzionalnoj kutiji. Naime, sustav konjugiranih veza u molekuli deciniuma-22 (slika 4.10.) proteže se između dva dušikova atoma pa je π elektrone u takvom sustavu moguće razmatrati modelom čestice u kutiji.



Slika 4.10. Kemijska struktura deciniuma-22 s crveno označenim konjugiranim sustavom π elektrona.

- a) Skicirajte energijski dijagram za prve četiri translacijske energijske razine za slučaj kada je samo jedan elektron delokaliziran u sustavu konjugiranih veza deciniuma-22. Odredite degeneraciju svakog energijskog nivoa.
- b) Na energijskom dijagramu smjestite šest π -elektrona koji se nalaze u konjugiranom sustavu deciniuma-22 u pripadajuća energijska stanja (orbitale) tako da dobijete osnovno stanje molekule deciniuma-22 (elektrone naznačite s \uparrow). Vodite brigu o tome da se u jednom stanju mogu naći maksimalno dva elektrona.

- c) U apsorpcijskom spektru decinijuma-22 (slika 4.11.) opaža se maksimum apsorpcije zračenja pri valnoj duljini od 523 nm. Navedeni maksimum odgovara prelasku elektrona između stanja najviše energije u kojem se nalazi barem jedan elektron i stanja najniže energije u kojem se ne nalazi niti jedan elektron.

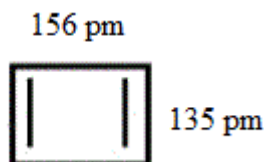


Slika 4.11. UV-Vis apsorpcijski spektar otopine decinijuma-22 u etanolu ($c = 1 \text{ mmol dm}^{-3}$) snimljen u kiveti debljine 1 cm.

Kolika je prosječna duljina veze u konjugiranom sustavu decinijuma-22 koji se sastoji od četiri veze?

(Rješenje: $l = 2,6 \text{ \AA}$)

- Z4.31.** Ciklobutadien je organska molekula planarne pravokutne geometrije (slika 4.12.) s duljinama veza 156 pm i 135 pm.



Slika 4.12. Struktura i duljine veza u molekuli 1,3-ciklobutadiena.

Pretpostavimo da su četiri π -elektrona ciklobutadiena delokalizirana i da se svaki od tih elektrona može razmatrati kao čestica u dvodimenzijskoj kutiji veličine $156 \times 135 \text{ pm}^2$.

- a) Skicirajte energijski dijagram za prve četiri translacijske energijske razine za slučaj kada je samo jedan elektron delokalizirani u ciklobutadienu. Odredite degeneraciju svakog energijskog nivoa.
- b) Na energijskom dijagramu smjestite četiri π -elektrona ciklobutadiena u pripadajuća energijska stanja (orbitale) tako da dobijete osnovno stanje ciklobutadiena (elektrone naznačite s \uparrow). Vodite brigu o tome da se u jednom stanju mogu naći maksimalno dva elektrona.
- c) Kolika je valna duljina apsorbiranog zračenja, maksimuma u apsorpcijskom spektru ciklobutadiena, prilikom prelaska elektrona između stanja najviše energije u kojem se nalazi barem jedan elektron i stanja najniže energije u kojem se ne nalazi niti jedan elektron?

(Rješenje: $\lambda = 79,8 \text{ nm}$)

Z4.32. Modelom čestice u kutiji može se zadovoljavajuće opisati translacijska energija molekule plina u spremniku pumpe za bicikl.

- a) Kolika je degeneracija nivoa energije $3,47 \times 10^{-40} \text{ J}$ za molekulu $^{16}\text{O}_2$ koja se nalazi u spremniku pumpe, ako je spremnik u obliku kocke duljine stranice 25 cm ? Relativna atomska masa ^{16}O iznosi $15,99$.

(Rješenje: $g = 6$)

- b) Koliko nedegeneriranih translacijskih energijskih razina molekule $^{16}\text{O}_2$ postoji ispod energije $6,17 \times 10^{-21} \text{ J}$, ako se ta molekula nalazi u spremniku pumpe kockastog oblika i duljine brida 25 cm ? Relativna atomska masa ^{16}O iznosi $15,99$.

(Rješenje: $n = 1,12 \times 10^{10}$)

- c) Ako se kisik u spremniku pumpw za bicikl kockastog oblika i duljine brida 25 cm komprimira pomicanjem klipa za 20 cm , za koliko elektronvolti će se promijeniti translacijska energija osnovnog stanja molekule $^{16}\text{O}_2$?

(Rješenje: $\Delta E = 2,5 \times 10^{-21} \text{ eV}$)

4.5. Postupak rješavanja zadatka

Z4.1. a)

$$\frac{\partial \rho_\lambda}{\partial \lambda} = 0$$

$$\frac{\partial \rho_\lambda}{\partial \lambda} = \frac{8\pi hc \cdot \partial \left[\lambda^{-5} \cdot \left(e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right)^{-1} \right]}{\partial \lambda}$$

$$\frac{\partial f(x) \cdot g(x)}{\partial x} = \frac{\partial f(x)}{\partial x} \cdot g(x) + f(x) \cdot \frac{\partial g(x)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial \lambda^{-5}}{\partial \lambda} = \frac{-5}{\lambda^6} \quad \frac{\partial \left(e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right)^{-1}}{\partial \lambda} = (-1) \cdot \left(e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right)^{-2} \cdot e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} \cdot (-1) \cdot \frac{hc}{\lambda^2 k_B T}$$

$$\frac{\partial \rho_\lambda}{\partial \lambda} = 8\pi hc \left[\frac{-5}{\lambda^6 \left(e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right)} + \frac{\frac{hc}{\lambda^2 k_B T} e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}}}{\lambda^5 \left(e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right)^2} \right]$$

$$\frac{\partial \rho_\lambda}{\partial \lambda} = 8\pi hc \left[\frac{-5}{\lambda^6 \left(e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right)} + \frac{hce^{\frac{hc}{\lambda k_B T}}}{k_B T \lambda^7 \left(e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right)^2} \right]$$

$$\frac{\partial \rho_\lambda}{\partial \lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^6 \left(e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right)} \left[-5 + \frac{hce^{\frac{hc}{\lambda k_B T}}}{k_B T \lambda \left(e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right)} \right]$$

za $\lambda < 1 \mu\text{m}$ vrijedi da je $e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} \gg 1$ pa je $e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \approx e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}}$

$$\frac{\partial \rho_\lambda}{\partial \lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^6 e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}}} \left[-5 + \frac{hc}{k_B T \lambda} \right] = 0$$

$$-5 + \frac{hc}{k_B T \lambda} = 0$$

$$T\lambda_m = \frac{hc}{5k_B}$$

b) Valna duljina maksimalne emisije zračenja s površine Sunca je oko 500 nm.

c)

$$T = \frac{hc}{5k_B\lambda_{\max}}$$

$$T = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{5 \cdot 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 500 \cdot 10^{-9} \text{ m}}$$

$$T = 5758 \text{ K}$$

$$\theta = 5485 \text{ }^\circ\text{C}$$

Z4.2. a)

$$e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} = 1 + \frac{hc}{\lambda k_B T} + \frac{1}{2} \left(\frac{hc}{\lambda k_B T} \right)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{hc}{\lambda k_B T} \right)^3 + \dots$$

$$\text{za } \lambda \gg 1 \text{ } \mu\text{m} \rightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{hc}{\lambda k_B T} \right)^2 \approx \frac{1}{6} \left(\frac{hc}{\lambda k_B T} \right)^3 \approx \dots \approx 0$$

$$e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} = 1 + \frac{hc}{\lambda k_B T}$$

$$\rho_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 \left(1 + \frac{hc}{\lambda k_B T} - 1 \right)}$$

$$\rho_\lambda = \frac{8\pi k_B T}{\lambda^4}$$

b)

$$M = \frac{c}{4} \int_{50 \text{ } \mu\text{m}}^{1000 \text{ } \mu\text{m}} \frac{8\pi k_B T}{\lambda^4} d\lambda$$

Tablični određeni integral: $\int_{x_1}^{x_2} x^n dx = \left[\frac{x^{n+1}}{n+1} \right]_{x_1}^{x_2}$

$$M = \frac{c}{4} \left[-\frac{8\pi k_B T}{3\lambda^3} \right]_{50 \mu\text{m}}^{1000 \mu\text{m}}$$

$$M = -\frac{c}{4} \cdot \frac{8\pi k_B T}{3} \left[\frac{1}{(1000 \mu\text{m})^3} - \frac{1}{(50 \mu\text{m})^3} \right]$$

$$M = -\frac{8\pi \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 288,15 \text{ K}}{4 \cdot 3} \left[\frac{1}{10^{-9} \text{ m}^3} - \frac{1}{1,25 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3} \right]$$

$$M = 19,98 \text{ W m}^{-2}$$

$$M = \frac{P}{A}$$

$$P = M \cdot A = 19,98 \text{ W m}^{-2} \cdot 5,1 \cdot 10^{14} \text{ m}^2$$

$$P = 1,02 \cdot 10^{16} \text{ W}$$

c)

$$M = \frac{P}{A}$$

$$P = M \cdot A$$

$$M = \sigma T^4$$

$$P = \sigma T^4 \cdot A$$

$$P = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4} \cdot (288,15 \text{ K})^4 \cdot 5,1 \cdot 10^{14} \text{ m}^2$$

$$P = 1,99 \cdot 10^{17} \text{ W}$$

Z4.3. a)

$$M = \frac{c}{4} \int_0^{\infty} \frac{8\pi h\nu^3}{c^3(e^{h\nu/k_B T} - 1)} d\nu$$

$$M = \frac{2\pi h}{c^2} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu$$

$$\left\{ \begin{array}{l} z = \frac{h\nu}{k_B T} \quad \frac{dz}{d\nu} = \frac{h}{k_B T} \\ \nu = \frac{k_B T z}{h} \quad d\nu = \frac{k_B T}{h} dz \end{array} \right\}$$

$$M = \frac{2\pi h}{c^2} \int_0^{\infty} \frac{\left(\frac{k_B T z}{h}\right)^3}{e^z - 1} \cdot \frac{k_B T}{h} dz$$

$$M = \frac{2\pi k_B^4 T^4}{c^2 h^3} \int_0^{\infty} \frac{z^3}{e^z - 1} dz$$

$$M = \frac{2\pi k_B^4 T^4}{c^2 h^3} \cdot \frac{\pi^4}{15}$$

$$M = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 c^2 h^3} T^4$$

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 c^2 h^3}$$

$$M = \sigma T^4$$

b)

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 c^2 h^3}$$

$$\sigma = \frac{2\pi^5 (1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1})^4}{15 \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 \cdot (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^3}$$

$$\sigma = 5,66 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

c)

$$M = \sigma T^4$$

$$T = \sqrt[4]{\frac{M}{\sigma}}$$

$$T = \sqrt[4]{\frac{1120 \text{ W m}^{-2}}{5,66 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}}}$$

$$T = 375,0 \text{ K}$$

$$\theta = 101,9 \text{ }^\circ\text{C}$$

Z4.4. a)

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{5k_B T}$$

$$\lambda_{\max} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{5 \cdot 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 1338,15 \text{ K}}$$

$$\lambda_{\max} = 2,15 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$$\lambda_{\max} = 2,15 \text{ } \mu\text{m}$$

b) **Maksimum emisije zračenja nalazi se u infracrvenom (IR) području elektromagnetskog spektra.**

c)

$$M = \frac{c}{4} \int_{\nu_A}^{\nu_B} \frac{8\pi h \nu^3}{c^3 e^{h\nu/k_B T}} d\nu$$

$$M = \frac{2\pi h}{c^2} \int_{\nu_A}^{\nu_B} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T}} d\nu$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x = \frac{h\nu}{k_B T} \quad \frac{d\nu}{dx} = \frac{h}{k_B T} \\ \nu = \frac{k_B T x}{h} \quad d\nu = \frac{k_B T}{h} dx \end{array} \right\}$$

$$M = \frac{2\pi h}{c^2} \int_{x_A}^{x_B} \frac{\left(\frac{k_B T x}{h}\right)^3}{e^x} \cdot \frac{k_B T}{h} dx$$

$$M = \frac{2\pi k_B^4 T^4}{c^2 h^3} \int_{x_A}^{x_B} \frac{x^3}{e^x} dx$$

$$M = \frac{2\pi k_B^4 T^4}{c^2 h^3} \cdot [-e^{-x}(x^3 + 3x^2 + 6x + 6)]_{x_A}^{x_B}$$

$$x_A = \frac{h\nu_A}{k_B T} = \frac{hc}{k_B T \lambda_A}$$

$$x_A = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 798,15 \text{ K} \cdot 750 \cdot 10^{-9} \text{ m}}$$

$$x_A = 24,05$$

$$x_B = \frac{h\nu_B}{k_B T} = \frac{hc}{k_B T \lambda_B}$$

$$x_B = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 798,15 \text{ K} \cdot 380 \cdot 10^{-9} \text{ m}}$$

$$x_B = 47,47$$

$$M = \frac{2\pi k_B^4 T^4}{c^2 h^3} \cdot [-e^{-x}(x^3 + 3x^2 + 6x + 6)]_{24,05}^{47,47}$$

$$M = \frac{2\pi \cdot (1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1})^4 \cdot (798,15 \text{ K})^4}{(3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 \cdot (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^3} \cdot 5,66 \cdot 10^{-7}$$

$$M = 0,002 \text{ W m}^{-2}$$

Z4.5. a)

$$\Phi = \frac{n(\text{O}_2)}{n_{\text{uk}}}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{1}{2}n(\text{O})$$

$$N_{\text{uk}} = \frac{E_{\text{uk}}}{E_f} = \frac{Pt}{E_f}$$

$$n_{\text{uk}} = \frac{N_{\text{uk}}}{L} = \frac{Pt}{LE_f}$$

$$\Phi = \frac{n(\text{O})LE_f}{2Pt}$$

$$\Phi = \frac{0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 5,16 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{2 \cdot 20 \text{ W} \cdot 10 \text{ s}}$$

$$\Phi = 62,2 \%$$

b)

$$w = \frac{P}{P_{\text{uk}}} = \frac{PA}{P_{\text{uk}}A} = \frac{M}{M_{\text{uk}}}$$

$$M = \frac{c}{4} \int_{\nu_A}^{\nu_B} \frac{8\pi h \nu^3}{c^3 e^{h\nu/k_B T}} d\nu = \frac{2\pi h}{c^2} \int_{\nu_A}^{\nu_B} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T}} d\nu$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x = \frac{h\nu}{k_B T} \quad \frac{d\nu}{dx} = \frac{k_B T}{h} \\ \nu = \frac{k_B T x}{h} \quad d\nu = \frac{k_B T}{h} dx \end{array} \right\}$$

$$M = \frac{2\pi h}{c^2} \int_{x_A}^{x_B} \frac{\left(\frac{k_B T x}{h}\right)^3}{e^x} \cdot \frac{k_B T}{h} dx = \frac{2\pi k_B^4 T^4}{c^2 h^3} \int_{x_A}^{x_B} \frac{x^3}{e^x} dx$$

$$M = \frac{2\pi k_B^4 T^4}{c^2 h^3} \cdot [-e^{-x}(x^3 + 3x^2 + 6x + 6)]_{x_A}^{x_B}$$

$$x_A = \frac{h\nu_A}{k_B T} = \frac{hc}{k_B T \lambda_A}$$

$$x_A = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 5758,15 \text{ K} \cdot 400 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 6,25$$

$$x_B = \frac{h\nu_B}{k_B T} = \frac{hc}{k_B T \lambda_B}$$

$$x_B = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 5758,15 \text{ K} \cdot 100 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 25,0$$

$$M = \frac{2\pi k_B^4 T^4}{c^2 h^3} \cdot [-e^{-x}(x^3 + 3x^2 + 6x + 6)]_{6,25}^{25,0}$$

$$M = \frac{2\pi \cdot (1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1})^4 \cdot (5758,15 \text{ K})^4}{(3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 \cdot (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^3} \cdot 0,7809$$

$$M = 7485278,64 \text{ W m}^{-2}$$

$$M_{\text{uk}} = \sigma T^4$$

$$M_{\text{uk}} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4} \cdot (5758,15 \text{ K})^4$$

$$M_{\text{uk}} = 62332558,77 \text{ W m}^{-2}$$

$$w = \frac{7485278,64 \text{ W m}^{-2}}{62332558,77 \text{ W m}^{-2}} \cdot 100 \%$$

$$w = 12,0 \%$$

Z4.6. a)

$$M = \frac{P}{A} = \sigma T^4$$

$$T = \sqrt[4]{\frac{P}{A\sigma}}$$

$$A = 2r\pi l + 2r^2\pi = 2r\pi(l + r)$$

$$A = d\pi \left(l + \frac{d}{2} \right)$$

$$T = \sqrt[4]{\frac{P}{\sigma d\pi \left(l + \frac{d}{2} \right)}}$$

$$T = \sqrt[4]{\frac{40 \text{ W}}{5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4} \cdot 36 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \pi \left(0,43 \text{ m} + \frac{36 \cdot 10^{-6} \text{ m}}{2} \right)}}$$

$$T = 1951,6 \text{ K}$$

$$\vartheta = 1678,4 \text{ }^\circ\text{C}$$

b)

$$\lambda_m = \frac{hc}{5k_B T}$$

$$\lambda_m = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{5 \cdot 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot (1927 + 273,15) \text{ K}}$$

$$\lambda_m = 1,31 \text{ } \mu\text{m}$$

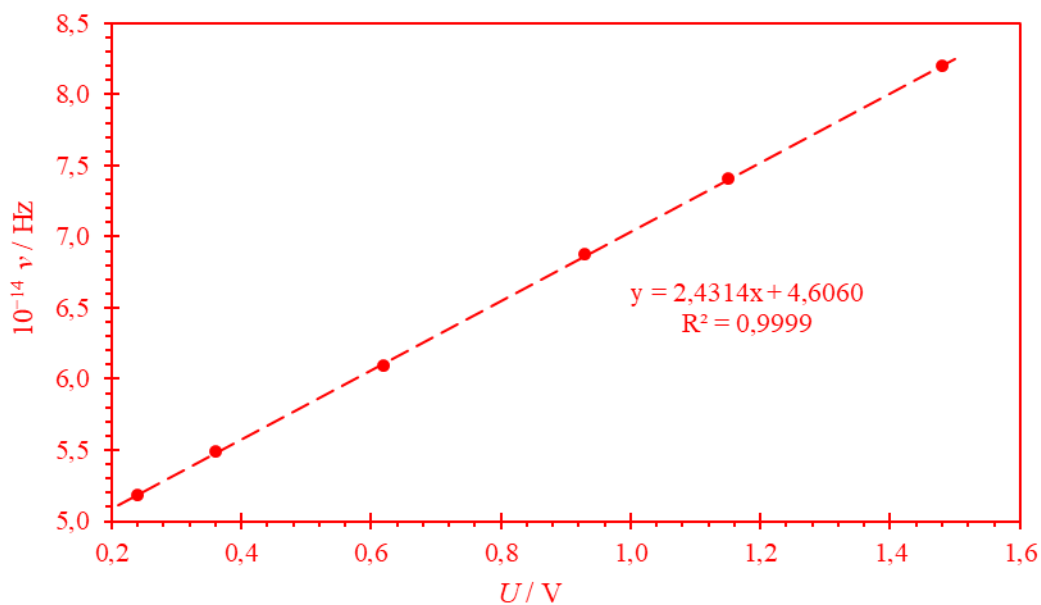
c) Maksimum emisije zračenja nalazi se u infracrvenom (IR) području elektromagnetskog spektra.

Z4.7. a)

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

λ / nm	U / V	$10^{-14} \nu / \text{Hz}$
366	1,48	8,20
405	1,15	7,41
436	0,93	6,88
492	0,62	6,10
546	0,36	5,49
579	0,24	5,18

b)



c)

$$E_f = E_k + \Phi$$

$$h \cdot \nu = U \cdot e + h \cdot \nu_0$$

$$\nu = \frac{e}{h} \cdot U + \nu_0$$

$$\nu = a \cdot U + b$$

$$a = \frac{\Delta \nu}{\Delta U} = \frac{\nu_2 - \nu_1}{U_2 - U_1} = \frac{(7,4074 - 8,1967) \cdot 10^{14} \text{ Hz}}{(1,15 - 1,48) \text{ V}} = 2,39 \cdot 10^{14} \text{ Hz V}^{-1}$$

$$b = \nu_3 - a \cdot U_3 = 6,8807 \cdot 10^{14} \text{ Hz} - 2,39 \cdot 10^{14} \text{ Hz V}^{-1} \cdot 0,93 \text{ V}$$

$$\nu_0 = b = 4,66 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$a = \frac{e}{h}$$

$$h = \frac{e}{a} = \frac{1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{2,39 \cdot 10^{14} \text{ Hz V}^{-1}}$$

$$h = 6,70 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

d)

$$\Phi = h \cdot \nu_0$$

$$\Phi = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 4,66 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\Phi = 3,0853 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Phi = 1,93 \text{ eV}$$

e)

$$E_f = E_k + \Phi$$

$$E_k = E_f - \Phi = h \cdot \nu - \Phi = h \cdot \frac{c}{\lambda} - \Phi$$

$$E_k = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{300 \cdot 10^{-9} \text{ m}} - 3,0853 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_k = 3,54 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_k = \frac{m(e^-) \cdot v^2}{2}$$

$$v = \sqrt{\frac{2E_k}{m(e^-)}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 3,54 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}}$$

$$v = 8,82 \cdot 10^5 \text{ m s}^{-1}$$

Z4.8. a)

$$h\nu = E_k + \Phi$$

$$h \cdot \frac{c}{\lambda} = U \cdot e + \frac{\Phi(1 \text{ mol})}{N(e^-)}$$

$$h \cdot \frac{c}{\lambda} = U \cdot e + \frac{\Phi(1 \text{ mol})}{n(e^-) \cdot N_A}$$

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{U \cdot e + \frac{\Phi(1 \text{ mol})}{n(e^-) \cdot N_A}}$$

$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{2,72 \text{ V} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} + \frac{208,4 \cdot 10^3 \text{ J}}{1 \text{ mol} \cdot 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}}$$

$$\lambda = 254 \text{ nm}$$

b)

$$E_k = U \cdot e = \frac{m(e^-) \cdot v^2}{2}$$

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot U \cdot e}{m(e^-)}}$$

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot 2,72 \text{ V} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}}$$

$$v = 978127 \text{ m s}^{-1}$$

c)

$$h\nu = E_k + \Phi$$

$$\Phi = h\nu - E_k$$

$$\Phi = h \cdot \frac{c}{\lambda} - E_k$$

$$E_k = \frac{m(e^-) \cdot v^2}{2} = \frac{p^2}{2 \cdot m(e^-)}$$

$$\lambda(e^-) = \frac{h}{p}$$

$$p = \frac{h}{\lambda(e^-)}$$

$$E_k = \frac{h^2}{2 \cdot m(e^-) \cdot \lambda(e^-)^2}$$

$$\Phi = h \cdot \frac{c}{\lambda} - \frac{h^2}{2 \cdot m(e^-) \cdot \lambda(e^-)^2}$$

$$\Phi = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{295 \cdot 10^{-9} \text{ m}} - \frac{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2}{2 \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (8,2 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2}$$

$$\Phi = 3,15 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Phi = 1,97 \text{ eV}$$

Elektron će se emitirati s površine cezija.

Z4.9. a)

$$\Phi = h \cdot \nu_0$$

$$\Phi = h \cdot \frac{c}{\lambda_0}$$

$$\lambda_0 = \frac{hc}{\Phi}$$

$$\lambda_0 = \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{2,0113 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$$

$$\lambda_0 = 988,4 \text{ nm}$$

b) Lasersku zraku ne možemo opaziti jer se radi o infracrvenom zračenju.

c)

$$I = \frac{E}{tA}$$

$$E = NE_f$$

$$I = \frac{NE_f}{tA}$$

$$N = \frac{ItA}{E_f}$$

$$E_f = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

$$N = \frac{ItA}{h \cdot \frac{c}{\lambda}} = \frac{ItA\lambda}{hc}$$

$$N = \frac{1000 \text{ W m}^{-2} \cdot 1 \text{ s} \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot 825 \cdot 10^{-9} \text{ m}}{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}$$

$$N = 7,47 \cdot 10^{17}$$

- d) Ako se poveća intenzitet laserskog zračenja povećat će se broj elektrona izbačenih s površine materijala u fotoćeliji.

Z4.10. a)

$$mv^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

$$mvr \cdot v = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

$$\frac{nh}{2\pi} \cdot v = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

$$v = \frac{e^2}{2\epsilon_0 hn}$$

b)

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

$$r = \frac{nh}{2\pi mv}$$

$$r = \frac{nh}{2\pi m \frac{e^2}{2\epsilon_0 hn}}$$

$$r = \frac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2}$$

c)

$$E = E_P + E_K$$

$$E_P = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

$$r = \frac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2}$$

$$E_P = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{\frac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2}}$$

$$E_P = -\frac{m e^4}{4\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

$$E_K = \frac{m v^2}{2}$$

$$v = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 h n}$$

$$E_K = \frac{m \left(\frac{e^2}{2\varepsilon_0 h n} \right)^2}{2}$$

$$E_K = \frac{m e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

$$E = -\frac{m e^4}{4\varepsilon_0^2 h^2 n^2} + \frac{m e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

$$E = -\frac{m e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

Z4.11. a)

$$v = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{\hbar n}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$v = \frac{1}{4\pi \cdot 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}} \cdot \frac{(1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{\frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{2\pi} \cdot 1}$$

$$v = \frac{1}{4\pi \cdot 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}} \cdot \frac{(1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{\frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{2\pi} \cdot 1}$$

$$v = 2,19 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$$

b)

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m(e^-)e^2} \cdot n^2$$

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}{m(e^-)e^2} \cdot n^2 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m(e^-)e^2} \cdot n^2$$

$$r = \frac{8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1} \cdot (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2}{\pi \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2} \cdot 1^2$$

$$r = a_0 = 52,9 \text{ pm}$$

c)

$$E = -\frac{m(e^-)e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$E = -\frac{9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C})^4}{2 \cdot (4\pi \cdot 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1})^2 \cdot \left(\frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{2\pi}\right)^2} \cdot \frac{1}{1^2}$$

$$E = -2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$E = -13,6 \text{ eV}$$

Z4.12. a)

$$E_f = \Delta E$$

$$h\nu = E_v - E_n$$

$$hc\tilde{\nu} = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n_v^2} + \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n_n^2}$$

$$\tilde{\nu} = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c n_v^2} + \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c n_n^2}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_n^2} - \frac{1}{n_v^2} \right)$$

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$$

$$\tilde{\nu} = R_\infty \left(\frac{1}{n_n^2} - \frac{1}{n_v^2} \right)$$

b)

$$R_H = \left(\frac{m_p}{m_p + m_e} \right) \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$$

$$R_H = \frac{1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C})^4}{(1,672 \cdot 10^{-27} \text{ kg} + 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}) \cdot 8 \cdot (8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1})^2 \cdot (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^3 \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}$$

$$R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$$

c)

$$\tilde{\nu} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n_n^2} - \frac{1}{n_v^2} \right)$$

$$\frac{\nu}{c} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n_n^2} - \frac{1}{n_v^2} \right)$$

$$\nu = c R_H \cdot \left(\frac{1}{n_n^2} - \frac{1}{n_v^2} \right)$$

$$\nu = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 109677,6 \text{ m}^{-1} \cdot \left(\frac{1}{272^2} - \frac{1}{273^2} \right)$$

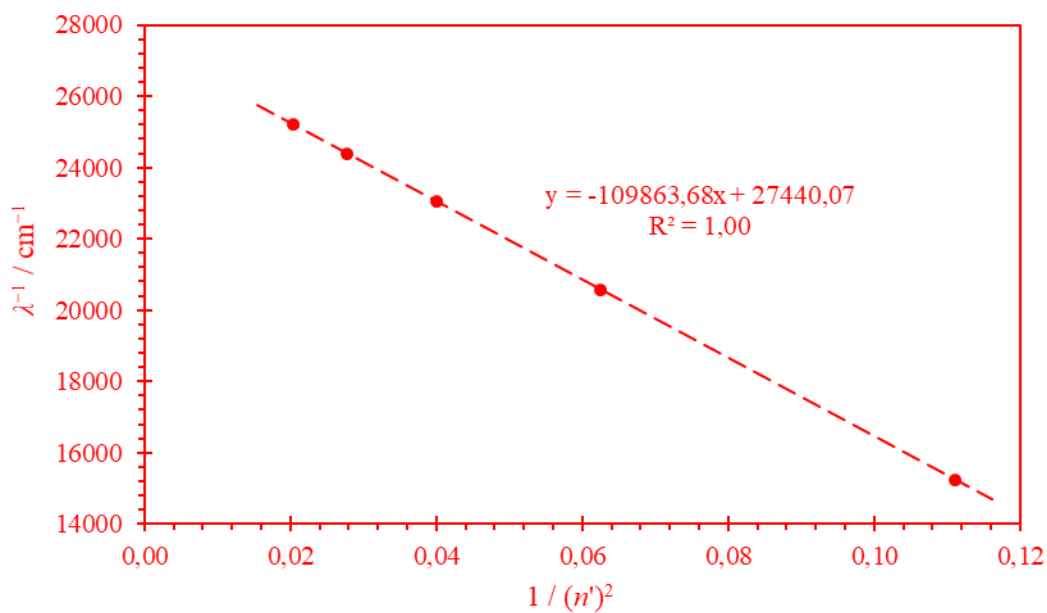
$$\nu = 325,2 \text{ MHz}$$

- d) Emitirano zračenje nalazi se u radiovalnom području elektromagnetskog spektra.

Z4.13. a)

sn'	λ / nm	$1 / (n')^2$	$\lambda^{-1} / \text{cm}^{-1}$
3	656,3	0,1111	15236,9
4	486,2	0,0625	20567,7
5	434,0	0,0400	23041,5
6	410,1	0,0278	24384,3
7	396,7	0,0204	25208,0

b)



c)

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{(n'')^2} - \frac{1}{(n')^2} \right]$$

$$\frac{1}{\lambda} = -R_H \cdot \frac{1}{(n')^2} + R_H \cdot \frac{1}{(n'')^2}$$

$$\frac{1}{\lambda} = a \cdot \frac{1}{(n')^2} + b$$

$$a = -R_H$$

$$a = \frac{\Delta \frac{1}{\lambda}}{\Delta \frac{1}{(n')^2}} = \frac{\left(\frac{1}{\lambda}\right)_2 - \left(\frac{1}{\lambda}\right)_1}{\left[\frac{1}{(n')^2}\right]_2 - \left[\frac{1}{(n')^2}\right]_1} = \frac{(20567,67 - 15236,93) \cdot \text{cm}^{-1}}{0,0625 - 0,1111}$$

$$a = -109661 \text{ cm}^{-1}$$

$$R_H = 109661 \text{ cm}^{-1}$$

d)

$$E_i = h \cdot \nu (n' = \infty \leftarrow n'' = 1)$$

$$E_i = hc \cdot \frac{1}{\lambda} = hcR_H \left[\frac{1}{(n'')^2} - \frac{1}{(n')^2} \right]$$

$$n' = \infty$$

$$E_i = hcR_H \frac{1}{(n'')^2}$$

$$E_i = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 10966100 \text{ m}^{-1} \cdot \frac{1}{(1)^2}$$

$$E_i = 2,1798 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$E_i = 13,6 \text{ eV}$$

e)

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{(n'')^2} - \frac{1}{(n')^2} \right]$$

$$\frac{1}{\lambda} = 10966100 \text{ m}^{-1} \left[\frac{1}{(5)^2} - \frac{1}{(8)^2} \right]$$

$$\frac{1}{\lambda} = 267298,7 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{267298,7 \text{ m}^{-1}}$$

$$\lambda = 3,73 \text{ } \mu\text{m}$$

Ta linija se nalazi u infracrvenom (IR) području.

Z4.14. a)

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{(n'')^2} - \frac{1}{(n')^2} \right]$$

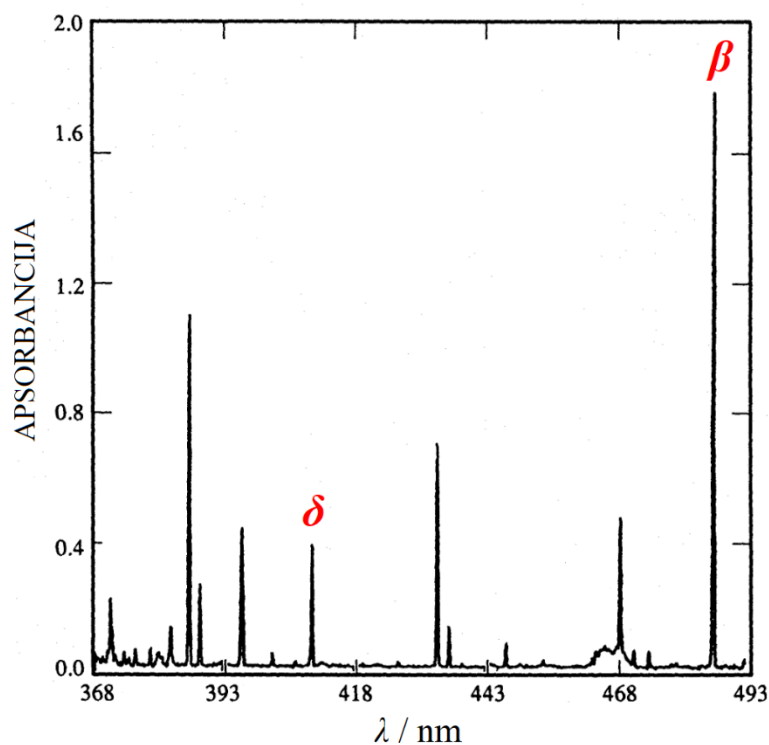
$$\frac{1}{\lambda_\beta} = 10967758,1 \text{ m}^{-1} \left[\frac{1}{(2)^2} - \frac{1}{(4)^2} \right] = 2056454,6 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda_\beta = 486,3 \text{ nm}$$

$$\frac{1}{\lambda_\delta} = 10967758,1 \text{ m}^{-1} \left[\frac{1}{(2)^2} - \frac{1}{(6)^2} \right] = 2437279,6 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda_\delta = 410,0 \text{ nm}$$

b)



c)

Da bi se dogodio fotoelektrični efekt: $\nu > \nu_0$

$$\Phi = h \cdot \nu_0$$

$$\nu_0 = \frac{\Phi}{h}$$

$$\nu_0(\text{Au}) = \frac{5,1 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}} = 1,2 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

$$\nu_0(\text{Zn}) = \frac{4,3 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}} = 1,0 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

$$\nu_0(\text{Ca}) = \frac{2,8 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}} = 6,8 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\nu_0(\text{K}) = \frac{2,3 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}} = 5,6 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\nu_\beta = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{486,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 6,2 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\nu_\delta = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{410,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 7,3 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

Da bi se dogodio fotoelektrični efekt i detektiralo beta i delta zračenje elektroda mora biti od kalija.

Z4.15. a)

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{5 \cdot 10^{-6} \text{ kg} \cdot \frac{10^{-3} \text{ m}}{3600 \text{ s}}}$$

$$\lambda = 4,77 \cdot 10^{-22} \text{ m}$$

b)

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

$$m = \frac{9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}{\sqrt{1 - \left(\frac{6,6 \cdot 10^7 \text{ m s}^{-1}}{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}\right)^2}} = 9,338 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{9,338 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 6,6 \cdot 10^7 \text{ m s}^{-1}}$$

$$\lambda = 10,75 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 10,75 \text{ pm}$$

- c) Valna priroda zrnca pijeska se ne može opaziti, jer joj je pridružena valna duljina zanemarivo mala. Toliko je mala da je daleko ispod današnjih mogućnosti zapažanja. S druge strane, valna duljina pridružena elektronu je dovoljno velika da bi se opazila njegova valna priroda npr. difrakcijom snopa elektrona na kristalima.

Z4.16. a)

$$v = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{\hbar n}$$

$$v = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{\frac{h}{2\pi} \cdot n}$$

$$v = \frac{1}{2\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{h \cdot n}$$

$$v = \frac{1}{2 \cdot 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}} \cdot \frac{(1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3}$$

$$v = 7,29 \cdot 10^5 \text{ m s}^{-1}$$

b)

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

$$m = \frac{9,109\,3897 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}{\sqrt{1 - \left(\frac{2\,624\,400 \cdot \frac{1000 \text{ m}}{3600 \text{ s}}}{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}\right)^2}} = 9,109\,4166 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{9,109\,4166 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 2\,624\,400 \cdot \frac{1000 \text{ m}}{3600 \text{ s}}} = 9,9777 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{9,9777 \cdot 10^{-10} \text{ m}}$$

$$\tilde{\nu} = 1,00 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = 1,00 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$$

c)

$$\tilde{\nu} = R_H \cdot \left[\frac{1}{(n'')^2} - \frac{1}{(n')^2} \right]$$

$$\tilde{\nu} = 10\,967\,758,1 \text{ m}^{-1} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 9\,749\,118 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{9\,749\,118 \text{ m}^{-1}}$$

$$\lambda = \frac{1}{9\,749\,118 \text{ m}^{-1}}$$

$$\lambda = 102,5 \text{ nm}$$

d) Ta linija nalazi se u ultraljubičastom području elektromagnetskog zračenja.

Z4.17. a)

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$$p = mv$$

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$v = \frac{h}{m\lambda}$$

$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{9,109\,3897 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 10^{-15} \text{ m}}$$

$$v = 7,27 \cdot 10^{11} \text{ m s}^{-1}$$

b)

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad p = \frac{h}{\lambda} \quad p = mv \quad \frac{h}{\lambda} = mv$$

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad \frac{h}{\lambda} = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} v \quad \frac{h}{\lambda} \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2} = m_0 v$$

$$\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2} = \frac{\lambda}{h} m_0 v$$

$$1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2 = \left(\frac{\lambda m_0}{h}\right)^2 v^2$$

$$c^2 - v^2 = \left(\frac{\lambda m_0 c}{h}\right)^2 v^2$$

$$\left(\frac{\lambda m_0 c}{h}\right)^2 v^2 + v^2 = c^2 \quad v^2 = \frac{c^2}{1 + \left(\frac{\lambda m_0 c}{h}\right)^2}$$

$$v = \frac{c}{\sqrt{1 + \left(\frac{\lambda m_0 c}{h}\right)^2}}$$

$$v = \frac{299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}}{\sqrt{1 + \left(\frac{10^{-15} \text{ m} \cdot 9,109\,3897 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}}{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}} \right)^2}}$$

$$v = 299\,792\,433 \text{ m s}^{-1}$$

- c) Elektron ne može postići brzinu iz a) podzadatka, jer je maksimalna brzina koja se može postići brzina svjetlosti ($c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$).

Z4.18. a)

$$3N - 5 = 3 \cdot 2 - 5 = 1$$

Molekula vodika ima 1 način vibriranja – istežanje veze.

b)

$$\Delta E = E_k$$

$$h\nu = \frac{m(\text{H})v_x^2}{2}$$

$$p_x = m(\text{H})v_x$$

$$h \cdot \frac{c}{\lambda} = \frac{p_x^2}{2m(\text{H})}$$

$$\lambda = \frac{2m(\text{H})hc}{p_x^2}$$

$$p_x = \bar{p}_x \pm \Delta p_x$$

$$\bar{p}_x = 0$$

$$p_x = \pm \Delta p_x$$

$$p_x = 2\Delta p_x$$

$$\lambda = \frac{2m(\text{H})hc}{4\Delta p_x^2}$$

$$\lambda = \frac{m(\text{H})hc}{2\Delta p_x^2}$$

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \frac{\hbar}{2} = \frac{h}{4\pi}$$

$$\Delta p_x = \frac{h}{4\pi\Delta x}$$

$$\Delta x = 2 \cdot 0,1 \cdot d(\text{H}_2)$$

$$\Delta p_x = \frac{h}{4\pi \cdot 2 \cdot 0,1 \cdot d(\text{H}_2)}$$

$$\lambda = \frac{m(\text{H})hc}{2 \left[\frac{h}{4\pi \cdot 2 \cdot 0,1 \cdot d(\text{H}_2)} \right]^2}$$

$$\lambda = \frac{32\pi^2 \cdot 0,01 \cdot d(\text{H}_2)^2 \cdot m(\text{H})c}{h}$$

$$\lambda = \frac{32\pi^2 \cdot 0,01 \cdot [74 \cdot 10^{-12} \text{ m}]^2 \cdot 1,008 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}$$

$$\lambda = 6,55 \text{ } \mu\text{m}$$

c) Ta vrpca nalazi se u infracrvenom (IR) području elektromagnetskog zračenja.

Z4.19. a)

$$\Delta p = m(e^-)\Delta v$$

$$\Delta v = 0,1v$$

$$\Delta p = m(e^-)0,1v$$

$$v = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{\hbar n}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$v = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{\frac{h}{2\pi}n}$$

$$\Delta p = m(e^-) \cdot 0,1 \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{\frac{h}{2\pi}n}$$

$$\Delta p = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 0,1 \cdot \frac{1}{4\pi \cdot 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}} \cdot \frac{(1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{\frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{2\pi} \cdot 2}$$

$$\Delta p = 9,96 \cdot 10^{-26} \text{ kg m s}^{-1}$$

b)

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$\Delta x \Delta p = \frac{h}{4\pi}$$

$$\Delta x = \frac{h}{4\pi \Delta p}$$

$$\Delta x = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{4\pi \cdot 9,96 \cdot 10^{-26} \text{ kg m s}^{-1}}$$

$$\Delta x = 5,29 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\Delta x = 529 \text{ pm}$$

c)

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m(e^-)e^2} \cdot n^2$$

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}{m(e^-)e^2} \cdot n^2 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m(e^-)e^2} \cdot n^2$$

$$r = \frac{8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1} \cdot (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2}{\pi \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2} \cdot 2^2$$

$$r = 2,12 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$r = 212 \text{ pm}$$

- d) Heisenbergovo načelo neodredivosti nalaže da umnožak neodredivosti položaja i neodredivosti količine gibanja čestice mora biti veći ili jednak $h/4\pi$. Prema Bohrovom modelu atoma vodika elektron se kreće oko jezgre po kružnim putanjama točno definiranog polumjera s točno definiranom brzinom. To znači da će prema Bohru neodredivost položaja i brzine biti jednaki 0. Kako je njihov umnožak također jednak 0 to nije u skladu s Heisenbergovim načelom neodredivosti. Koliko Bohrov model nije u skladu s Heisenbergovim načelom neodredivosti govori činjenica da je neodredivost položaja elektrona koji se kreće po drugoj putanji 2,5 puta veća od samog polumjera kretanja elektrona kojeg predviđa Bohrov model.

Z4.20. a)

$$T = \frac{2\pi}{\omega}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m(\text{H})}}$$

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{k}{m(\text{H})}}}$$

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{516,3 \text{ N m}^{-1}}{1,008 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}}}$$

$$T = 1,13 \cdot 10^{-14} \text{ s}$$

$$T = 11,3 \text{ fs}$$

b)

$$E = \frac{1}{2} k x_0^2$$

$$E = \frac{1}{2} k (0,4 \cdot d(\text{HCl}))^2$$

$$E = \frac{1}{2} \cdot 516,3 \text{ N m}^{-1} \cdot (0,4 \cdot 127 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2$$

$$E = 6,67 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E = 4,16 \text{ eV}$$

c)

$$E_k = \frac{m(\text{H})v^2}{2} = E$$

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m(\text{H})}}$$

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot 6,67 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,008 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}}$$

$$v = 2,82 \cdot 10^4 \text{ m s}^{-1}$$

Z4.21. a)

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_1}{\mu_1}}$$

$$k_1 = (2\pi)^2 \cdot v^2 \cdot \mu_1$$

$$v = \tilde{\nu} \cdot c$$

$$k_1 = (2\pi)^2 \cdot \tilde{\nu}^2 \cdot c^2 \cdot \mu_1$$

$$\mu_1 = \frac{m(^{12}\text{C}) \cdot m(^{16}\text{O})}{m(^{12}\text{C}) + m(^{16}\text{O})}$$

$$\mu_1 = \frac{12,00 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 15,99 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{12,00 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} + 15,99 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}$$

$$\mu_1 = 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$k_1 = (2\pi)^2 \cdot (217000 \text{ m}^{-1})^2 \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 \cdot 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$k_1 = 1904 \text{ N m}^{-1}$$

b)

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_2}{\mu_2}}$$

$$k_2 = (2\pi)^2 \cdot v^2 \cdot \mu_2$$

$$v = \tilde{\nu} \cdot c$$

$$k_2 = (2\pi)^2 \cdot \tilde{\nu}^2 \cdot c^2 \cdot \mu_2$$

$$\mu_2 = \frac{m(^{14}\text{N}) \cdot m(^{16}\text{O})}{m(^{14}\text{N}) + m(^{16}\text{O})}$$

$$\mu_2 = \frac{14,00 \cdot 15,99}{14,00 + 15,99} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\mu_2 = 1,24 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$k_2 = (2\pi)^2 \cdot (190400 \text{ m}^{-1})^2 \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 \cdot 1,24 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$k_2 = 1596 \text{ N m}^{-1}$$

c) Veza u molekuli $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ima manju konstantu sile pa je slabija od veze u molekuli $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$. To je tako jer je veza u molekuli $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ dvostruka pa je slabija od trostruke veze u molekuli $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$.

Z4.22. a)

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_0^* \hat{x} \Psi_0 dx$$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/4} e^{-bx^2} \cdot x \cdot \left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/4} e^{-bx^2} dx = \left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-2bx^2} dx$$

$$\left\{ \begin{array}{l} t = 2bx^2 \quad -\infty \rightarrow 2b(-\infty)^2 = \infty \\ dt = 4bxdx \quad \infty \rightarrow 2b\infty^2 = \infty \end{array} \right\}$$

$$\langle x \rangle = \left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/2} \int_{\infty}^{\infty} \frac{1}{4b} e^{-t} dt$$

$$\langle x \rangle = \left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \left[\frac{(-1)}{4b} e^{-t} \right]_{\infty}^{\infty}$$

$$\langle x \rangle = 0$$

b)

$$\frac{d\Psi_0^2}{dx} = 0$$

$$\frac{d\left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/2} \cdot e^{-2bx^2}}{dx} = \left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/2} \cdot (-4bx e^{-2bx^2})$$

$$-\left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/2} \cdot 4bx e^{-2bx^2} = 0$$

$$x = 0$$

c)

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$n = 0$$

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu$$

$$E_{0,m} = \frac{1}{2} h \nu L$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$E_{0,m} = \frac{hL}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m(^1\text{H}) \cdot m(^{81}\text{Br})}{m(^1\text{H}) + m(^{81}\text{Br})} = \frac{1,008 \cdot 79,90}{1,008 + 79,90} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\mu = 1,65 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$E_{0,m} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{4\pi} \sqrt{\frac{412 \text{ N m}^{-1}}{1,65 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}}$$

$$E_{0,m} = 15,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- d) Kvantnomehantičko osnovno stanje kod klasičnog harmoničkog oscilatora je mirovanje atoma vodika. Ukupna energija klasičnog harmoničkog oscilatora u tome stanju iznosi 0, jer je amplituda titranja jednaka nuli.

$$E = \frac{1}{2} k x_0^2$$

$$x_0 = 0$$

$$E = 0$$

Z4.23. a)

$$\Delta E = E_f$$

$$\Delta E = h \nu$$

$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\Delta E = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{61,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}}$$

$$\Delta E = 3,25 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$$\Delta E = 0,0203 \text{ eV}$$

b)

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n$$

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

$$\Delta E = \left(n + 1 + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

$$\Delta E = h\nu$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m(\text{Na})}}$$

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m(\text{Na})}}$$

$$\sqrt{\frac{k}{m(\text{Na})}} = \frac{2\pi\Delta E}{h}$$

$$k = \frac{4\pi^2 m(\text{Na}) \Delta E^2}{h^2}$$

$$k = \frac{4\pi^2 \cdot 22,989 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (3,25 \cdot 10^{-21} \text{ J})^2}{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2}$$

$$k = 36,3 \text{ N m}^{-1}$$

c)

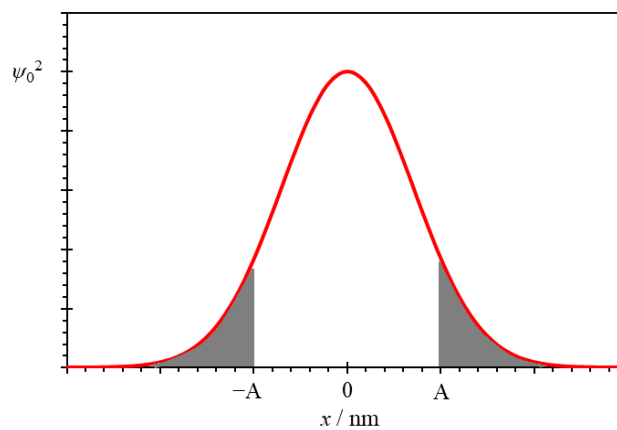
$$E_p = \frac{1}{2} kx^2$$

$$E_p = \frac{1}{2} \cdot 36,3 \text{ N m}^{-1} \cdot (14 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2$$

$$E_p = 3,56 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$$E_p = 0,0222 \text{ eV}$$

Z4.24. a)



b)

$$E = \frac{kA^2}{2}$$

$$E = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$n = 0 \rightarrow E = \frac{1}{2} h\nu$$

$$\frac{kA^2}{2} = \frac{1}{2} h\nu$$

$$A^2 = \frac{h\nu}{k}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$A^2 = \frac{h}{2\pi k} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{h}{2\pi\sqrt{km}} = \frac{1}{2b}$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{2b}}$$

c)

$$P = 1 - P_k$$

$$P_k = \int_{-A}^A \psi_0 \psi_0^* dx$$

$$P_k = \left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-1/\sqrt{2b}}^{1/\sqrt{2b}} e^{-2bx^2} dx$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y = \sqrt{2b}x \quad -1/\sqrt{2b} \rightarrow -1 \\ dy = \sqrt{2b}dx \quad 1/\sqrt{2b} \rightarrow 1 \end{array} \right\}$$

$$P_k = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-1}^1 e^{-y^2} dy$$

$$P_k = 0,843$$

$$P = 1 - 0,843$$

$$P = 0,157$$

$$P = 15,7 \%$$

Z4.25. a)

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda = h \cdot \frac{c}{\Delta E}$$

$$\Delta E = E_3 - E_2$$

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} n^2$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} n_3^2 - \frac{h^2}{8mL^2} n_2^2 = \frac{h^2}{8mL^2} (n_3^2 - n_2^2) = \frac{h^2}{8m(4d)^2} (n_3^2 - n_2^2)$$

$$\lambda = \frac{128mcd^2}{h(n_3^2 - n_2^2)}$$

$$\Delta E = \frac{128 \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot (1,4 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2}{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot (3^2 - 2^2)}$$

$$\lambda = 207 \text{ nm}$$

b) Taj apsorpcijski maksimum nalazi se u ultraljubičastom (UV) području elektromagnetskog zračenja.

c)

$$P = \int_{L/3}^{2L/3} \Psi_2^* \Psi_2 dx$$

$$P = \frac{2}{L} \int_{L/3}^{2L/3} \sin^2\left(\frac{2\pi}{L}x\right) dx$$

$$\int \sin^2(ax) dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4a} \sin(2ax)$$

$$P = \frac{2}{L} \cdot \left[\frac{x}{2} - \frac{L}{8\pi} \sin\left(\frac{4\pi}{L}x\right) \right]_{L/3}^{2L/3}$$

$$P = \frac{2}{L} \cdot \left[\frac{L}{3} - \frac{L}{8\pi} \sin\left(\frac{8\pi}{3}\right) - \frac{L}{6} + \frac{L}{8\pi} \sin\left(\frac{4\pi}{3}\right) \right]$$

$$P = \frac{2}{3} - \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{1}{3} - \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{1}{3} - \frac{\sqrt{3}}{4\pi}$$

$$P = 19,5 \%$$

Z4.26. a)

$$\Delta E = E_5 - E_4$$

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} n^2$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} n_5^2 - \frac{h^2}{8mL^2} n_4^2 = \frac{h^2}{8mL^2} (n_5^2 - n_4^2)$$

$$\Delta E = \frac{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2}{8 \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (5 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2} (5^2 - 4^2)$$

$$\Delta E = 2,1689 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\Delta E = 0,135 \text{ eV}$$

b)

$$\Delta E = 2,54 \text{ eV} = 4,07 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda = h \cdot \frac{c}{\Delta E}$$

$$\lambda = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{4,07 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$$

$$\lambda = 488,1 \text{ nm}$$

c) Vjerojatnost nalaženja elektrona izvan šupljine je 0, jer je valna funkcija za česticu izvan kutije jednaka nuli. Odnosno čestica (elektron) bi trebala imati beskonačno veliku energiju da izađe iz kutije i “svlada” beskonačno veliki potencijal koji je izvan kutije.

Z4.27. a)

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} n^2$$

$$n = 1$$

$$E_1 = \frac{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2}{8 \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (6,0 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2} \cdot 1^2$$

$$E_1 = 1,67 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

b)

$$\langle p \rangle = \int_0^L \Psi_1^* \hat{p} \Psi_1 dx$$

$$\langle p \rangle = \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right) \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) dx$$

$$\langle p \rangle = -\frac{2i\hbar}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) \left(\frac{d\sin\left(\frac{\pi}{L}x\right)}{dx}\right) dx$$

$$\frac{d\sin\left(\frac{\pi}{L}x\right)}{dx} = \frac{\pi}{L} \cdot \cos\left(\frac{\pi}{L}x\right)$$

$$\langle p \rangle = -\frac{2i\hbar}{L} \cdot \frac{\pi}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) \cos\left(\frac{\pi}{L}x\right) dx$$

$$\int_a^b \sin(Cx) \cos(Cx) dx = -\frac{\cos^2(Cx)}{2C} \quad C = \frac{\pi}{L}$$

$$\langle p \rangle = -\frac{2i\hbar\pi}{L^2} \left[-\frac{\cos^2\left(\frac{\pi}{L}x\right)}{2\frac{\pi}{L}} \right]_0^L$$

$$\langle p \rangle = -\frac{2i\hbar\pi}{L^2} \left[-\frac{\cos^2\left(\frac{\pi}{L}L\right)}{2\frac{\pi}{L}} + \frac{\cos^2\left(\frac{\pi}{L}0\right)}{2\frac{\pi}{L}} \right]$$

$$\langle p \rangle = -\frac{2i\hbar\pi}{L^2} \left[-\frac{L}{2\pi} + \frac{L}{2\pi} \right]$$

$$\langle p \rangle = 0$$

- c) Hidratizirani elektron koji se nalazi u osnovnom stanju se kreće između molekula vode što se očituje iz njegove ukupne energije koja nije 0. Međutim, kako elektron jednak udio vremena provede krećući se u +x i -x smjeru njegova prosječna količina gibanja je 0.

Z4.28. a)

$$L = \sum_i d_i$$

$$L = (1,33 + 1,50 + 1,34 + 4 \cdot 1,48 + 3 \cdot 1,35 + 1,20) \text{ \AA}$$

$$L = 15,34 \text{ \AA}$$

b)

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda = h \cdot \frac{c}{\Delta E}$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} (n_7^2 - n_6^2)$$

$$\lambda = \frac{8mcL^2}{h \cdot (n_7^2 - n_6^2)}$$

$$\lambda = \frac{8 \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot (15,34 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2}{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot (7^2 - 6^2)}$$

$$\lambda = 597,2 \text{ nm}$$

c)

$$P = \int_{2,83 \text{ \AA}}^{9,83 \text{ \AA}} \Psi_3^* \Psi_3 dx$$

$$P = \frac{2}{L} \int_{2,83 \text{ \AA}}^{9,83 \text{ \AA}} \sin^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right) dx$$

$$\int \sin^2(ax) dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4a} \sin(2ax)$$

$$P = \frac{2}{L} \cdot \left[\frac{x}{2} - \frac{L}{12\pi} \sin\left(\frac{6\pi}{L}x\right) \right]_{2,83 \text{ \AA}}^{9,83 \text{ \AA}}$$

$$P = \left[\frac{x}{L} - \frac{1}{6\pi} \sin\left(\frac{6\pi}{L}x\right) \right]_{2,83 \text{ \AA}}^{9,83 \text{ \AA}}$$

$$P = \frac{9,83 \text{ \AA}}{15,34 \text{ \AA}} - \frac{1}{6\pi} \cdot \sin\left(\frac{6\pi \cdot 9,83 \text{ \AA}}{15,34 \text{ \AA}}\right) - \frac{2,83 \text{ \AA}}{15,34 \text{ \AA}} + \frac{1}{6\pi} \cdot \sin\left(\frac{6\pi \cdot 2,83 \text{ \AA}}{15,34 \text{ \AA}}\right)$$

$$P = 46,4 \%$$

Z4.29. a)

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e L^2} n_{\text{LUMO}}^2 - \frac{h^2}{8m_e L^2} n_{\text{HOMO}}^2$$

$$n_{\text{LUMO}} = \frac{N}{2} + 1 \quad n_{\text{HOMO}} = \frac{N}{2}$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e L^2} \left[\left(\frac{N}{2} + 1\right)^2 - \left(\frac{N}{2}\right)^2 \right]$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e L^2} \left(\frac{N^2}{4} + N + 1 - \frac{N^2}{4} \right)$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e L^2} (N + 1)$$

b) Maksimum u apsorpcijskom spektru se nalazi ultraljubičastom području elektromagnetskog spektra.

c)

$$E_f = \Delta E$$

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (N + 1)$$

$$L = 2j140 \text{ pm} = 2 \frac{N}{2} 140 \text{ pm} = 140 \text{ pm } N$$

$$d = 140 \text{ pm} \quad j = \frac{N}{2}$$

$$L = dN$$

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{h^2}{8m_e d^2 N^2} (N + 1)$$

$$\frac{8m_e d^2 c}{\lambda} N^2 - hN - h = 0$$

$$aN^2 + bN + c = 0$$

$$a = \frac{8m_e d^2 c}{\lambda}$$

$$a = \frac{8 \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (140 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{332 \cdot 10^{-9} \text{ m}}$$

$$a = 1,29 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

$$b = -h = -6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

$$c = -h = -6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

$$N_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$N_1 = -0,86$$

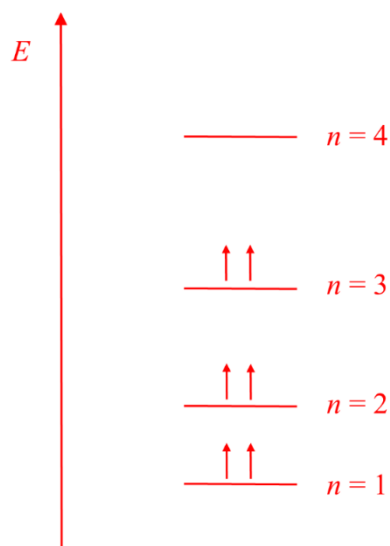
$$N_2 = 6$$

d) **Maksimum u apsorpcijskom spektru pri 332 nm ima 1,3,5-heksatrien.**

Z4.30. a) i b)

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Svi energijski nivo su jednostruko degenerirani.



c)

$$d = \frac{L}{4}$$

$$\Delta E = E_4 - E_3$$

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} n^2$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} n_4^2 - \frac{h^2}{8mL^2} n_3^2 = \frac{h^2}{8mL^2} (n_4^2 - n_3^2)$$

$$L = \sqrt{\frac{h^2}{8m\Delta E} (n_4^2 - n_3^2)}$$

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

$$L = \sqrt{\frac{h\lambda}{8mc} (n_4^2 - n_3^2)}$$

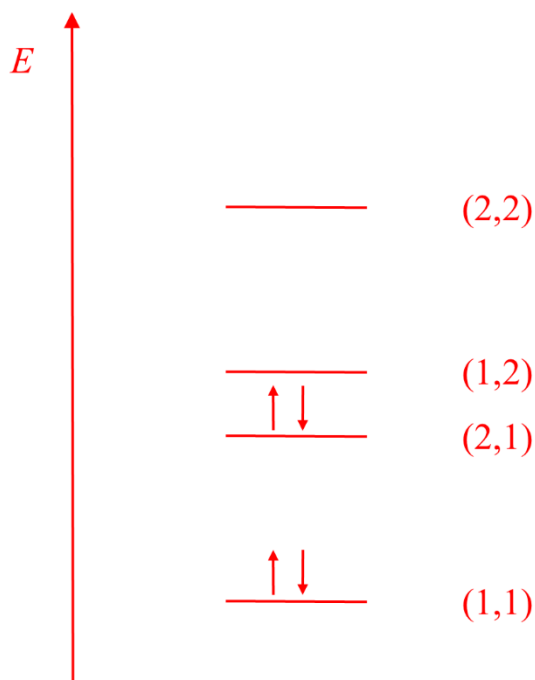
$$d = \frac{\sqrt{\frac{h\lambda}{8mc} (n_4^2 - n_3^2)}}{4}$$

$$d = \frac{\sqrt{\frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 523 \cdot 10^{-9} \text{ m}}{8 \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}} (4^2 - 3^2)}}{4}$$

$$d = 2,6 \text{ \AA}$$

Z4.31. a) i b)

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \quad (n_x = 1, 2, 3, \dots; n_y = 1, 2, 3, \dots)$$



c)

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda = h \cdot \frac{c}{\Delta E}$$

$$\Delta E = E_{1,2} - E_{2,1}$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} \right) - \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_2^2}{L_x^2} + \frac{n_1^2}{L_y^2} \right) = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} - \frac{n_2^2}{L_x^2} - \frac{n_1^2}{L_y^2} \right)$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{L_x^2} - \frac{1}{L_y^2} \right) (n_1^2 - n_2^2)$$

$$\lambda = h \cdot \frac{c}{\frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{L_x^2} - \frac{1}{L_y^2} \right) (n_1^2 - n_2^2)} = \frac{8mc}{h \left(\frac{1}{L_x^2} - \frac{1}{L_y^2} \right) (n_1^2 - n_2^2)}$$

$$\lambda = \frac{8 \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot \left[\frac{1}{(156 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2} - \frac{1}{(135 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2} \right] (1^2 - 2^2)}$$

$$\lambda = 79,8 \text{ nm}$$

Z4.32. a)

$$E = \frac{h^2}{8m(\text{O}_2)} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

$$L_x = L_y = L_z = L$$

$$E = \frac{h^2}{8m(\text{O}_2)L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{E8m(\text{O}_2)L^2}{h^2}$$

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{3,47 \cdot 10^{-40} \text{ J} \cdot 8 \cdot 32 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (0,25 \text{ m})^2}{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2}$$

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 21$$

$$(n_x, n_y, n_z) = (1,2,4); (1,4,2); (2,1,4); (2,4,1); (4,1,2); (4,2,1)$$

$$g = 6$$

b)

$$E = \frac{h^2}{8m(O_2)} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

$$L_x = L_y = L_z = L$$

$$n_x = n_y = n_z = n$$

$$E = \frac{3h^2 n^2}{8m(O_2)L^2}$$

$$n = \sqrt{\frac{8m(O_2)L^2 E}{3h^2}}$$

$$n = \sqrt{\frac{8 \cdot 32 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (0,25 \text{ m})^2 \cdot 6,17 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{3 \cdot (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2}}$$

$$n = 1,12 \cdot 10^{10}$$

c)

$$\Delta E = E_k - E_p$$

Osnovno stanje: $n_x = n_y = n_z = n_1 = 1$

$$E = \frac{h^2}{8m(O_2)} \left(\frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_1^2}{L_y^2} + \frac{n_1^2}{L_z^2} \right)$$



Početno stanje: $L_x = L_y = L_z$

Konačno stanje: $L_x = L_y \neq L_z$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m(\text{O}_2)} \left(\frac{2n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_1^2}{L_z^2} \right) - \frac{h^2}{8m(\text{O}_2)} \frac{3n_1^2}{L_x^2}$$

$$\Delta E = \frac{h^2 n_1^2}{8m(\text{O}_2)} \left(\frac{1}{L_z^2} - \frac{1}{L_x^2} \right)$$

$$L_x = 25 \text{ cm}$$

$$L_z = 25 \text{ cm} - 20 \text{ cm} = 5 \text{ cm}$$

$$\Delta E = \frac{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2 \cdot 1^2}{8 \cdot 32 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} \left[\frac{1}{(0,05 \text{ m})^2} - \frac{1}{(0,25 \text{ m})^2} \right]$$

$$\Delta E = 3,97 \cdot 10^{-40} \text{ J}$$

$$\Delta E = 2,5 \cdot 10^{-21} \text{ eV}$$

4.6. Literatura

1. V. Zanetti, *Am. J. Phys.* **53** (1985) 546–548 (zadatak Z4.6.)
2. T. Cvitaš, Fizikalna kemija, skripta, pogl. 1, str. 10–13. (zadatci Z4.10.)
3. J. M. Pasachoff, *Am. J. Phys.* **43** (1975) 192. (zadatak Z4.30.)
4. L. Stanghellini, J. B. Kaler, R. A. Shaw, *Astron. Astrophys.* **291** (1994) 604–612. (zadatak Z4.14.)
5. R. Bowling Barnes, *Zeitschrift für Physik* **75** (1932) 723–734. (zadatak Z4.23.)
6. D. C. Walker, *Can. J. Chem.* **44** (1966) 2226–2229. (zadatak Z4.27.)
7. D. C. Walker, *Q. Rev. Chem. Soc.* **21** (1967) 79–108. (zadatak Z4.27.)
8. G. M. Shalhoub, *J. Chem. Educ.* **74** (1997) 1317–1319. (zadatak Z4.30.)

§ 5. MOLEKULARNA SPEKTROSKOPIJA

5.1. Opća načela molekularne spektroskopije

Z5.1. Snaga zračenja svjetlosti valne duljine 256 nm koja pri 25 °C prolazi kroz kivetu debljine 1 mm, napunjenu vodenom otopinom benzena koncentracije 5 mmol dm⁻³, reducira se na 16,0 % početne vrijednosti.

a) Odredite apsorbanciju otopine benzena pri navedenim eksperimentalnim uvjetima.

(Rješenje: $A = 0,796$)

b) Odredite molarni apsorpcijski koeficijent otopine benzena pri 256 nm i 25 °C.

(Rješenje: $\varepsilon = 1592 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

c) Kolika će biti transmitancija zračenja valne duljine 256 nm koja prolazi kroz otopinu benzena koncentracije 5 mmol dm⁻³ koja se nalazi u kiveti debljine 2 mm pri 25 °C? Molarni apsorpcijski koeficijent benzena pri tim uvjetima iznosi 1592 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹.

(Rješenje: $T = 0,0256$)

Z5.2. Kako bi se odredila koncentracija hemoglobina u ljudskoj krvi izmjerene su apsorbancije otopina hemoglobina poznatih masenih koncentracija pripremljenih cijanmethemoglobinskom metodom (tablica 5.1.).

Tablica 5.1. Apsorbancije otopina hemoglobina različitih masenih koncentracija pripremljenih cijanmethemoglobinskom metodom izmjerene u kiveti debljine 1 cm pri 540 nm i 25 °C.

$\gamma / \text{g dm}^{-3}$	A
61,4	0,193
106	0,337
148	0,474
194	0,614

a) Molarna masa hemoglobina iznosi 64 kg mol⁻¹. Upotpunite tablicu 5.1. s množinskim koncentracijama hemoglobina i nacrtajte graf ovisnosti A o $10^4 c / \text{mol dm}^{-3}$.

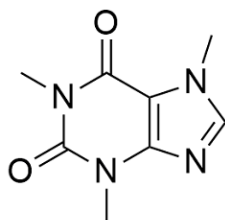
- b) Odredite molarni apsorpcijski koeficijent vodene otopine hemoglobina pri 540 nm, 25 °C i pH = 7,3.

(Rješenje: $\epsilon = 208 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

- c) Izmjerena je apsorbancija uzorka krvi pripremljenog cijanmethemoglobinskom metodom u kiveti debljine 1 cm pri 575 nm i 25 °C u iznosu 0,474. Odredite masenu koncentraciju (u g dm^{-3}) hemoglobina u krvi pod pretpostavkom da je hemoglobin jedina kemijska vrsta u krvi koja apsorbira zračenje pri 540 nm.

(Rješenje: $\gamma = 156 \text{ g dm}^{-3}$)

- Z5.3.** Kofein (slika 5.1.) je alkaloid iz grupe ksantina koji ima blago psihoaktivno djelovanje na ljudski organizam. Najčešći izvori ovog stimulansa su kava, čaj te energetska i gazirana pića. Točnu količinu kofeina u ovim pićima moguće je utvrditi UV-Vis spektrofotometrijom.



Slika 5.1. Kemijska struktura molekule kofeina.

Otapanjem 25 mg kofeina u 250 mL pročišćenog ugljikovog tetraklorida (CCl_4) priređena je ishodna otopina kofeina. Pipetiranjem različitih volumena te ishodne otopine (tablica 5.2.) u odmjernu tikvicu od 100 mL i nadopunjavanjem tikvice s CCl_4 do oznake pripravljene su standardne otopine za baždarenje. Pripremljenim otopinama izmjerena je apsorbancija (tablica 5.2.).

Tablica 5.2. Apsorbancija standardnih otopina kofeina u CCl_4 izmjerena pri 270 nm i 25 °C u kvarcnoj kiveti debljine 1 cm.

V / mL	A
10	0,40
20	0,76
30	1,12
40	1,48
50	1,85

- a) Izračunajte masenu koncentraciju (u mg L^{-1}) standardnih otopina i upotpunite tablicu 5.2.
- b) Nacrtajte baždarni dijagram odnosno grafički prikaz ovisnosti apsorbancije standardnih otopina kofeina o masenoj koncentraciji kofeina.
- c) Alikvot od 5 mL gaziranog pića otpipetiran je u lijevak za ekstrakciju u kojem se nalazilo 10 mL destilirane vode, 1 mL 20 %-tne otopine Na_2CO_3 i 5 mL CCl_4 . Kofein je ekstrahiran u organski sloj koji je potom pažljivo otpipetiran u odmjernu tikvicu od 25 mL. Ekstrakcijski postupak je ponovljen dva puta s po 10 mL svježeg CCl_4 tako da ukupni volumen otopine ekstrahiranog kofeina bude 25 mL. Izmjerena apsorbancija 1,5 mL te otopine pri 270 nm i 25 °C u kiveti debljine 1 cm iznosi 0,46. Izračunajte masenu koncentraciju (u mg dm^{-3}) kofeina u gaziranom piću uz pretpostavku da se sav kofein ekstrahirao u CCl_4 sloj.

(Rješenje: $\gamma = 58,3 \text{ mg dm}^{-3}$)

- Z5.4.** U mnogim zemljama se provodi jodiranje kuhinjske soli kalijevim jodatom (KIO_3) kako bi se očuvalo mentalno zdravlje dojenčadi i spriječila pojava gušavosti u odraslih. Da bi se odredio udio KIO_3 u kuhinjskoj soli izmjerene su apsorbancije otopina KIO_3 različitih koncentracija (tablica 5.3.).

Tablica 5.3. Apsorbancije vodenih otopina KIO_3 različitih koncentracija određene u kiveti debljine 1 cm pri 352 nm i 22 °C.

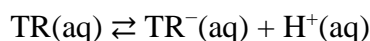
$c / \mu\text{mol dm}^{-3}$	A
0,24	0,027
0,94	0,119
2,35	0,302
4,70	0,607

- a) Prema podacima iz tablice 5.3. nacrtajte baždarni dijagram – grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o koncentraciji otopine KIO_3 .
- b) Odredite molarni apsorpcijski koeficijent otopine KIO_3 pri 352 nm i 22 °C.
- (Rješenje: $\varepsilon = 129\,787 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
- c) Masa od 0,5 g kuhinjske soli otopljena je u 100 mL pufera. Alikvotu od 2,5 mL izmjerena je apsorbancija u kiveti debljine 1 cm pri 352 nm i 22 °C te je ona iznosila

0,115. Odredite maseni udio KIO_3 u kuhinjskoj soli pod pretpostavkom da je KIO_3 jedina kemijska vrsta koja apsorbira zračenje pri 352 nm.

(Rješenje: $w = 0,0039 \%$)

Z5.5. Tearubigini su polifenolna klasa spojeva zbog koje je crni čaj crvenkastosmeđe boje. U prosjeku 12,0 % mase suhih listova crnog čaja čine tearubigini s molarnim masama u rasponu od 700 do 40 000 g mol^{-1} . Kada se ekstrahiraju iz listova čaja u vodu, tearubigini (TR) se ponašaju kao slabe monoprotone kiseline pa disocijacijom tvore TR^- anione koji otopini daju tamnu boju



Skuhano je 200,0 mL crnog čaja koristeći 1,989 g suhih listova čaja. Pomoću skuhanog čaja pripravljene su otopine razrjeđivanjem 25,0 mL, 20,0 mL, 15,0 mL, 10,0 mL i 5,0 mL otopine čaja s vodom tako da ukupni volumen otopine bude 25,0 mL. Otopinama su izmjerene apsorbancije pri 500 nm u kiveti debljine 1 cm (tablica 5.4.).

Tablica 5.4. Apsorbancije otopina crnog čaja različitih koncentracija izmjerene u kiveti debljine 1 cm pri 500 nm i 25 °C.

$V(\text{čaj}) / \text{mL}$	$V(\text{voda}) / \text{mL}$	A
25,0	0,0	0,310
20,0	5,0	0,269
15,0	10,0	0,211
10,0	15,0	0,146
5,0	20,0	0,068

- Ako skuhan crni čaj obično sadrži 81,3 mg TR^- aniona na 100 mL vode, izračunajte množinske koncentracije TR^- aniona u pripremljenim otopinama i upotpunite tablicu 5.4. Pretpostavite da je prosječna molarna masa TR^- iona 901,7 g mol^{-1} i da razrjeđenje ne utječe na ravnotežu između TR i TR^- vrsta.
- Prema podacima iz tablice 5.4. nacrtajte grafički prikaz ovisnosti apsorbancije otopina čaja o koncentraciji TR^- aniona.
- U otopinu koja je pripravljena razrjeđivanjem 10,0 mL otopine skuhanog čaja razrijeđeno s 15,0 mL vode dodano je nekoliko kapi otopine natrijeve lužine koncentracije 0,001 mol dm^{-3} . Pomoću pH metra otopini je određen pH u iznosu 5,54. Zatim je pomoću spektrofotometra izmjerena apsorbancija otopine u kiveti

debljine 1 cm pri 500 nm i 25 °C te je ona iznosila 0,173. Izračunajte koncentracijsku konstantu ravnoteže za disocijaciju tearubigina pri 25 °C pod pretpostavkom da se ioni ponašaju idealno te da je TR^- jedina kemijska vrsta u otopini koja apsorbira zračenje pri 500 nm.

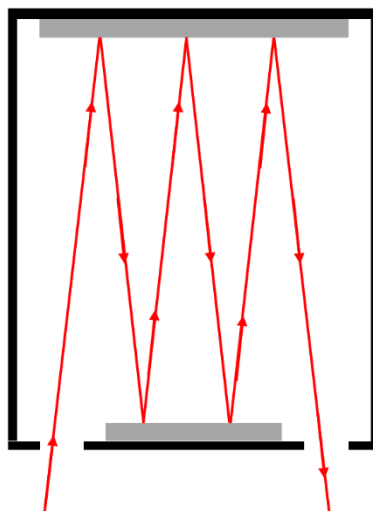
(Rješenje: $K_c = 1,43 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

Z5.6. Kako Beer-Lambertov zakon vrijedi i za plinovite uzorke, spektrofotometrijski je moguće odrediti koncentraciju plinova koji su slabo zastupljeni u atmosferi. Jedan od takvih plinova je dušikov(IV) oksid. Poznato je da masena koncentracija NO_2 u zraku varira tijekom godine i generalno je veća zimi negoli ljeti.

a) U kolovozu 1998. godine prosječna masena koncentracija NO_2 u centru Zagreba iznosila je $35 \mu\text{g m}^{-3}$. Izračunajte koliko bi minimalno trebala biti dugačka kiveteta, tj. koliko bi trebao biti optički put zračenja da se spektrofotometrijski pri 400 nm i 25 °C detektira ta koncentracija NO_2 . Za kvalitetnu detekciju uzorka izmjerena transmitancija trebala bi biti barem 99,9 %. Molarni apsorpcijski koeficijent NO_2 pri tim uvjetima iznosi $444,5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Pretpostavite da je NO_2 jedini plin u zraku koji apsorbira zračenje pri 400 nm.

(Rješenje: $l = 12,85 \text{ m}$)

b) Iako postoje spektrofotometri s jako velikim kivetama, u praksi se češće za određivanje koncentracija plinova koriste multirefleksijske kivete. Shema jedne takve kivete prikazana je na slici 5.2. Kod kiveta ovakvog tipa zračenje se nakon ulaska u prostor s uzorkom nekoliko puta reflektira od zrcala prije negoli izađe iz kivete. Na taj se način optički put zračenja kroz uzorak znatno produžji.



Slika 5.2. Shema multirefleksijske kivete.

Pomoću multirefleksijske kivete duljine optičkog puta zračenja od 10 metara izmjerena je apsorbanacija uzorku zagrebačkog zraka u prosincu 1998. godine pri 400 nm i 25 °C u i ona je iznosila 6×10^{-4} . Koliki je množinski udio NO_2 u tom uzorku, ako je ukupni tlak zraka bio 101 325 Pa? Pretpostavite da se NO_2 ponaša kao idealni plin.

(Rješenje: $x = 33$ ppb)

- c) Je li preciznije mjeriti apsorbanaciju s dugačkom običnom kivetom ili multirefleksijskom kivetom jednake duljine optičkog puta zračenja? Objasnite odgovor.

Z5.7. U industrijskim otpadnim vodama često se nalaze otopljeni ioni teških metala poput Cr^{3+} i Co^{2+} iona. Koncentraciju ovih iona moguće je odrediti spektrofotometrijski, jer oba iona adsorbiraju zračenje u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra.

- a) U te svrhe pripravljene su standardne otopine soli. Pripravljena je $0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$ otopina kromova(III) klorida i $0,0188 \text{ mol dm}^{-3}$ kobaltova(II) klorida. Priređenim otopinama izmjerene su apsorbanacije u kiveti debljine 1 cm pri 408,4 nm i 510,7 nm (tablica 5.5.). Na temelju apsorpcijskih podataka iz tablice 5.5. izračunajte molarne apsorpcijske koeficijente Cr^{3+} i Co^{2+} iona pri 408,4 nm i 510,7 nm.

Tablica 5.5. Apsorbancije otopina CrCl_3 ($c = 0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$) i CoCl_2 ($c = 0,0188 \text{ mol dm}^{-3}$) izmjerene pri 408,4 nm (A_1) i 510,7 nm (A_2) u kiveti debljine 1 cm.

OTOPINA	A_1	A_2
Cr^{3+}	0,8026	0,2705
Co^{2+}	0,0847	0,9158

(Rješenje: Za Cr^{3+} ion: $\varepsilon_1 = 16,05 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ i $\varepsilon_2 = 5,41 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Za Co^{2+} ion: $\varepsilon_1 = 4,51 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ i $\varepsilon_2 = 48,71 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

- b) Apsorbancija (A) razrijeđene otopine u kojoj su otopljene dvije spektrofotometrijski aktivne tvari X i Y u nekom otapalu bit će pri nekoj valnoj duljini i temperaturi jednaka

$$A = \varepsilon_X l c_X + \varepsilon_Y l c_Y$$

pri čemu je l duljina optičkog puta zračenja, c_X i c_Y su množinske koncentracije tvari X i Y, a ε_X i ε_Y su molarni apsorpcijski koeficijenti tvari X i Y pri valnoj duljini i temperaturi pri kojoj je izmjerena apsorbancija. Pokažite da se mjerenjem apsorbancije otopine koja sadrži tvar X i tvar Y pri dvije valne duljine (λ_1 i λ_2) mogu izvesti sljedeći izrazi za koncentracije tvari X i Y u toj otopini

$$c_X = \frac{\varepsilon_{Y2} A_1 - \varepsilon_{Y1} A_2}{(\varepsilon_{X1} \varepsilon_{Y2} - \varepsilon_{X2} \varepsilon_{Y1}) l} \quad c_Y = \frac{\varepsilon_{X1} A_2 - \varepsilon_{X2} A_1}{(\varepsilon_{X1} \varepsilon_{Y2} - \varepsilon_{X2} \varepsilon_{Y1}) l}$$

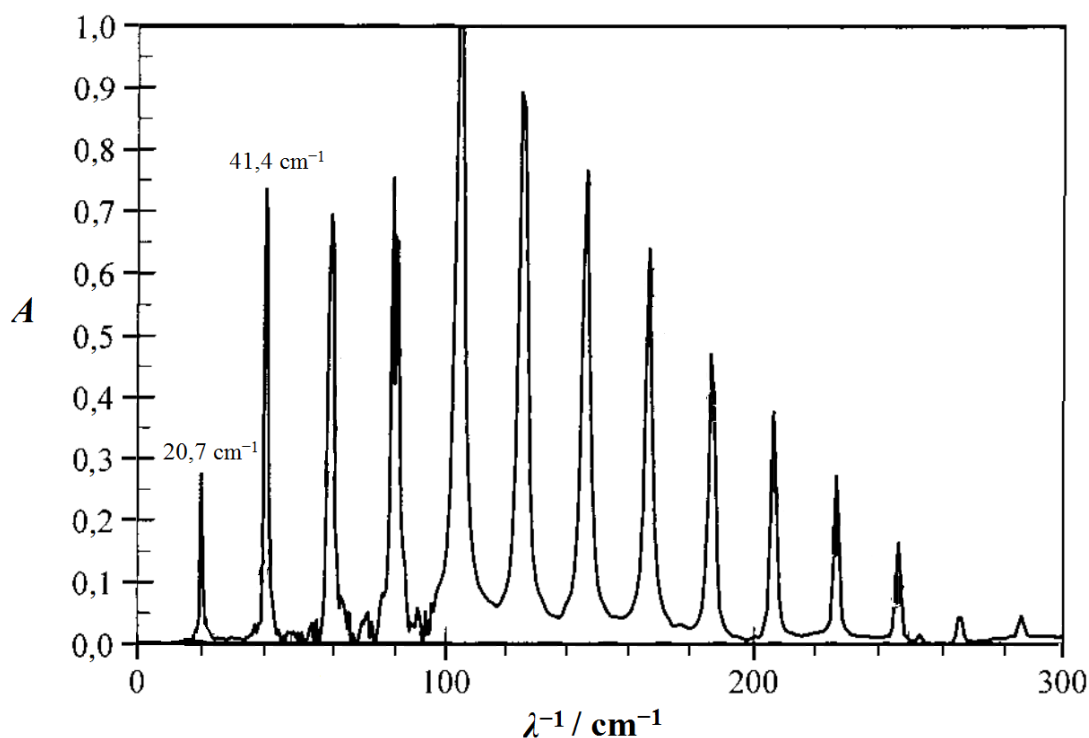
Radi jednostavnosti su s indeksom 1 označene veličine koje se odnose na λ_1 , a s indeksom 2 su označene veličine koje se odnose na λ_2 .

- c) Odredite koncentraciju Cr^{3+} i Co^{2+} iona u uzorku otpadne vode iz tvornice odjeće u Etiopiji kojem je u kiveti duljine 1 cm pri 408,4 nm izmjerena apsorbancija od 0,2730, dok je pri 510,7 nm ona iznosila 0,2949. Pretpostavite da su Cr^{3+} i Co^{2+} ioni jedine spektrofotometrijski aktivne vrste u uzorku pri ove dvije valne duljine.

(Rješenje: $c(\text{Cr}^{3+}) = 0,0158 \text{ mol dm}^{-3}$ i $c(\text{Co}^{2+}) = 0,0043 \text{ mol dm}^{-3}$)

5.2. Rotacijska spektroskopija

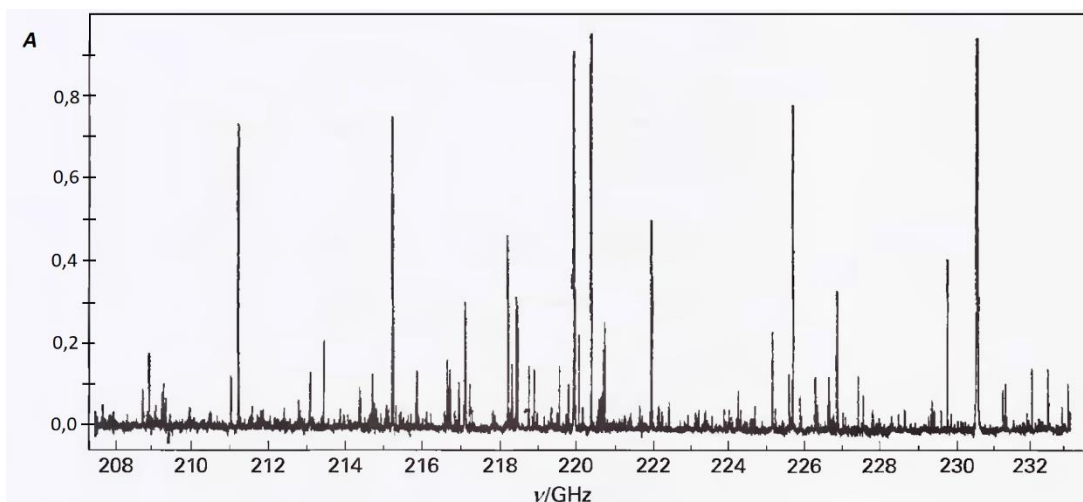
Z5.8. Iz rotacijskog spektra plina može se odrediti geometrija i dipolni moment molekule. Rotacijski spektar $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ prikazan je na slici 5.3.



Slika 5.3. Rotacijski spektar plinovitog uzorka $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$.

- Odredite rotacijsku konstantu molekule $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ izraženu u jedinicama valnog broja.
(Rješenje: $\tilde{B} = 1035 \text{ m}^{-1}$)
- Izračunajte duljinu veze u molekuli $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ i iskažite je u pikometrima. Relativna atomska masa ^{35}Cl iznosi 34,969.
(Rješenje: $r = 129 \text{ pm}$)
- Izračunajte iznos dipolnog momenta molekule $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$, ako je ionski karakter te veze 17,6 %. Rezultat izrazite u Debye-ima.
(Rješenje: $p = 1,09 \text{ D}$)
- Dipolni moment dietil-etera ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) iznosi 1,45 D, a dipolni moment benzena je nulvektor. Je li klorovodik bolje topljiv u dietil-eteru ili u benzenu? Objasnite zašto je to tako.

Z5.9. Rotacijski spektri omogućuju proučavanje dalekih svemirskih tvorevina, poput međuzvezdanog oblaka Orion Nebule (slika 5.4.), pa je rotacijska spektroskopija važna za astronomiju.



Slika 5.4. Rotacijski spektar međuzvezdanog oblaka Orion Nebule.

- a) Izračunajte moment inercije molekule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, ako je duljina veze u toj molekuli 113,1 pm. Relativna atomska masa ^{12}C je 12,01, a ^{16}O 15,99.

(Rješenje: $I = 1,4564 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$)

- b) Ako moment inercije molekule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ iznosi $1,4564 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$, izračunajte rotacijsku konstantu za tu molekulu i izrazite je u jedinicama frekvencije (u MHz).

(Rješenje: $B = 57624,4 \text{ MHz}$)

- c) Najintenzivnija linija u rotacijskom spektru molekule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ pripisuje se prijelazu $J' = 2 \leftarrow J'' = 1$ u najnižem vibracijskom stanju. Pri kojoj frekvenciji (u GHz) se očekuje linija u rotacijskom spektru $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ koja odgovara tome prijelazu? Rotacijska konstanta molekule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ iznosi 57 624,4 MHz.

(Rješenje: $\nu = 230,5 \text{ GHz}$)

- d) Nalazi li se ugljični monoksid ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) u međuzvezdanom oblaku Orion Nebule?

Z5.10. U rotacijskom spektru molekule $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ prijelaz $J' = 1 \leftarrow J'' = 0$ u najnižem vibracijskom energijskom stanju odgovara osnovnoj liniji pri 6980 MHz.

- a) Odredite rotacijsku konstantu molekule $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ izraženu u jedinicama frekvencije.

(Rješenje: $B = 3490 \text{ MHz}$)

- b) Izračunajte duljinu veze u molekuli $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ i iskažite ju u pikometrima, ako rotacijska konstanta te molekule iznosi 3490 MHz. Relativna atomska masa ^{127}I je 126,905, a relativna atomska masa ^{35}Cl je 34,969.

(Rješenje: $r = 230 \text{ pm}$)

- c) Pri kojoj frekvenciji će se opaziti osnovna linija u rotacijskom spektru molekule $^{127}\text{I}^{37}\text{Cl}$? Pretpostavite da je duljina veze u molekuli $^{127}\text{I}^{37}\text{Cl}$ jednaka duljini veze u molekuli $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ koja iznosi 230 pm. Relativna atomska masa ^{127}I je 126,905, a relativna atomska masa ^{37}Cl je 36,966.

(Rješenje: $\nu = 6677$ MHz)

Z5.11. Nepoznati plin usmratio je muškarca u zatvorenoj garaži u kojoj je radio motor automobila. Mogući uzrok smrti je plin XO koji može biti ugljikov ili dušikov monoksid.

- a) Kako bi se ustanovilo koji od ova dva plina je prouzročio smrt, uzorak atmosfere iz garaže koji sadrži čisti plin XO podvrgnut je analizi. Prvo je snimljen apsorpcijski rotacijski spektar atmosfere koja sadrži plin X^{16}O . Zatim je u uzorku izotop ^{16}O zamijenjen izotopom ^{18}O i snimljen je spektar tog uzorka. Utvrđeno je da valni broj najintenzivnije linije u spektru molekule X^{16}O iznosi $13,65 \text{ cm}^{-1}$, dok kod molekule X^{18}O on iznosi $12,94 \text{ cm}^{-1}$. Ako pretpostavite da je međunuklearna udaljenost jednaka za obje molekule, odredite relativnu atomsku masu izotopa X. Relativne atomske mase izotopa kisika iznose 15,995 za ^{16}O i 17,999 za ^{18}O .

(Rješenje: $A_r = 14,02$)

- b) Koji plin je usmratio muškarca?

Z5.12. Rotacijska konstanta molekule $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ iznosi $847,29 \text{ m}^{-1}$. Relativna atomska masa ^1H je 1,0078, a relativna atomska masa ^{81}Br je 80,9163.

- a) Izračunajte moment inercije molekule $^1\text{H}^{81}\text{Br}$.

(Rješenje: $I = 3,30 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$)

- b) Izračunajte duljinu veze u molekuli $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ i iskažite ju u pikometrima.

(Rješenje: $r = 141,4 \text{ pm}$)

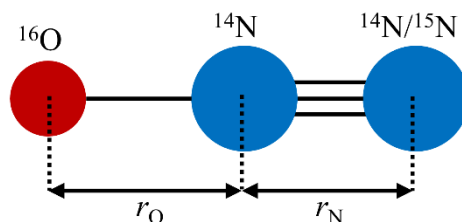
- c) Centar mase molekule $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ definiran je kao

$$x_{\text{cm}} = \frac{\sum_i m_i x_i}{\sum_i m_i}$$

gdje je x_i položaj i -te čestice mase m_i relativno prema proizvoljno odabranom ishodištu na pravcu koji prolazi kroz internuklearnu os molekule bromovodika. Odredite udaljenost atoma vodika i atoma broma od centra mase molekule $^1\text{H}^{81}\text{Br}$.

(Rješenje: $r_{\text{H}} = 139,6 \text{ pm}$ i $r_{\text{Br}} = 1,8 \text{ pm}$)

Z5.13. Dušikov(I) oksid (rajski plin) je bezbojan plin slatkastog mirisa koji opojno djeluje na ljudski organizam. Da bi se odredile duljine veza u ovoj linearnoj molekuli (slika 5.5.) potrebno je snimiti rotacijski spektar uzoraka koji sadrže izotope $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ i $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$.



Slika 5.5. Geometrija molekule dušikovog(I) oksida s označenim duljinama veza.

- a) Rotacijska konstanta $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ iznosi 12561,6 MHz, dok rotacijska konstanta $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ manja i iznosi 12137,3 MHz. Izračunajte momente inercija ovih molekula.

(Rješenje: $I_1 = 6,68 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$ i $I_2 = 6,91 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$)

- b) Izraz za moment inercije troatomne linearne molekule dušikovog(I) oksida glasi:

$$I = m_{\text{N}} r_{\text{N}}^2 + m_{\text{O}} r_{\text{O}}^2 - \frac{[m_{\text{N}} r_{\text{N}} - m_{\text{O}} r_{\text{O}}]^2}{m_{\text{N}_2\text{O}}}$$

pri čemu su s m označene mase atoma i molekule N_2O , r_{N} je duljina veze između susjednih dušikovih atoma, a r_{O} je duljina veze između dušikovog i kisikovog atoma. Izvedite ovaj izraz ako je centar mase molekule (slika 5.5.) definiran kao

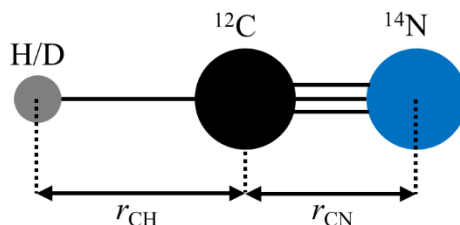
$$x_{\text{cm}} = \frac{\sum_i m_i x_i}{\sum_i m_i}$$

gdje je x_i položaj i -te čestice mase m_i relativno prema proizvoljno odabranom ishodištu na pravcu koji prolazi kroz linearnu molekulu N_2O .

- c) Izračunajte duljinu veza u molekuli N_2O i iskažite ju u pikometrima, ako relativne atomske mase ^{14}N , ^{15}N i ^{16}O redom iznose 14,00307, 15,00011 i 15,99491.

(Rješenje: $r_{\text{N}} = 114,0 \text{ pm}$ i $r_{\text{O}} = 119,4 \text{ pm}$)

Z5.14. Cijanovodik (HCN) je bezbojan i vrlo otrovan plin karakterističnog mirisa na gorke bademe. Struktura molekule cijanovodika linearne je geometrije s jednostrukom vezom između vodikovog i ugljikovog atoma te trostrukom vezom između ugljikovog i dušikovog atoma (slika 5.6.). Duljine veza u molekuli cijanovodika moguće je odrediti analizom rotacijskih spektra uzoraka koji sadrže izotope HCN-a i DCN-a.



Slika 5.6. Struktura cijanovodika s označenim duljinama veza.

- a) Rotacijska konstanta $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ iznosi $1,4740 \text{ cm}^{-1}$, dok rotacijska konstanta $\text{D}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ iznosi $1,2077 \text{ cm}^{-1}$. Izračunajte momente inercija ovih molekula.

(Rješenje: $I_{\text{HCN}} = 1,8979 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$ i $I_{\text{DCN}} = 2,3164 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$)

- b) Izrazi za momente inercija molekula HCN i DCN glase:

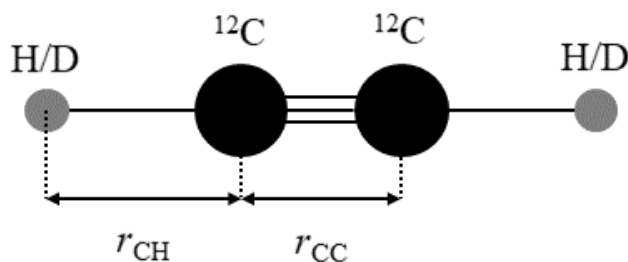
$$I_{\text{HCN}} = \frac{m_{\text{H}}m_{\text{N}}}{m_{\text{HCN}}} r_{\text{CH}} + r_{\text{CN}}^2 + \frac{m_{\text{C}}}{m_{\text{HCN}}} m_{\text{H}}r_{\text{CH}}^2 + m_{\text{N}}r_{\text{CN}}^2$$

$$I_{\text{DCN}} = \frac{m_{\text{D}}m_{\text{N}}}{m_{\text{DCN}}} r_{\text{CH}} + r_{\text{CN}}^2 + \frac{m_{\text{C}}}{m_{\text{DCN}}} m_{\text{D}}r_{\text{CH}}^2 + m_{\text{N}}r_{\text{CN}}^2$$

pri čemu su s m označene mase atoma (izotopa) te molekula $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ i $\text{D}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, r_{CH} je duljina veze između vodikovog i ugljikovog atoma, a r_{CN} je duljina veze između ugljikovog i dušikovog atoma. Izračunajte duljinu C–H i C≡N veze u molekuli $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ uz pretpostavku da su te veze jednake duljine kao one u molekuli $\text{D}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$. Relativne atomske mase H, D, ^{12}C i ^{14}N redom iznose 1,0078, 2,0141, 12,0000 i 14,0031.

(Rješenje: $r_{\text{CH}} = 105,4 \text{ pm}$; $r_{\text{CN}} = 115,6 \text{ pm}$)

Z5.15. Duljina veza u linearnoj molekuli acetilena (slika 5.7.) može se odrediti ako se snimi rotacijski spektar $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ i $^{12}\text{C}_2\text{D}_2$. Spoj $^{12}\text{C}_2\text{D}_2$ dobiven je zamjenom vodikovih atoma ($^1\text{H} = \text{H}$) deuterijem ($^2\text{H} = \text{D}$).



Slika 5.7. Struktura acetilena s označenim duljinama veza.

- a) Rotacijska konstanta $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ iznosi $1,1766 \text{ cm}^{-1}$, dok je rotacijska konstanta $^{12}\text{C}_2\text{D}_2$ manja i iznosi $0,84767 \text{ cm}^{-1}$. Izračunajte momente inercija ovih molekula.

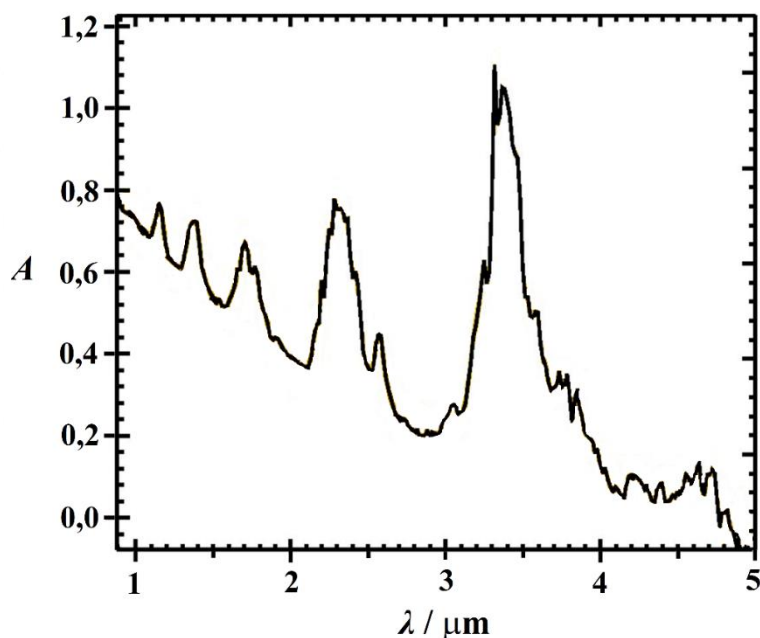
(Rješenje: $I(^{12}\text{C}_2\text{H}_2) = 2,3776 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$ i $I(^{12}\text{C}_2\text{D}_2) = 3,3002 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$)

- b) Izračunajte duljinu veza (r_{CC} i r_{CH}) u molekuli $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$, ako pretpostavite da su one jednake kao u molekuli $^{12}\text{C}_2\text{D}_2$. Relativne atomske mase ^{12}C , H i D redom iznose 12,000, 1,0078 i 2,0141.

(Rješenje: $r_{\text{CC}} = 120,8 \text{ pm}$ i $r_{\text{CH}} = 105,8 \text{ pm}$)

5.3. Vibracijska spektroskopija

Z5.16. IR spektri omogućuju proučavanje dalekih svemirskih tijela, poput Saturnovog satelita Titana (slika 5.8.), pa je primjena vibracijske spektroskopije važna za astronomiju.



Slika 5.8. Dio IR spektra atmosfere Titana – Saturnovog prirodnog satelita.

- a) Na koliko načina može vibrirati linearna molekula ugljičnog dioksida?

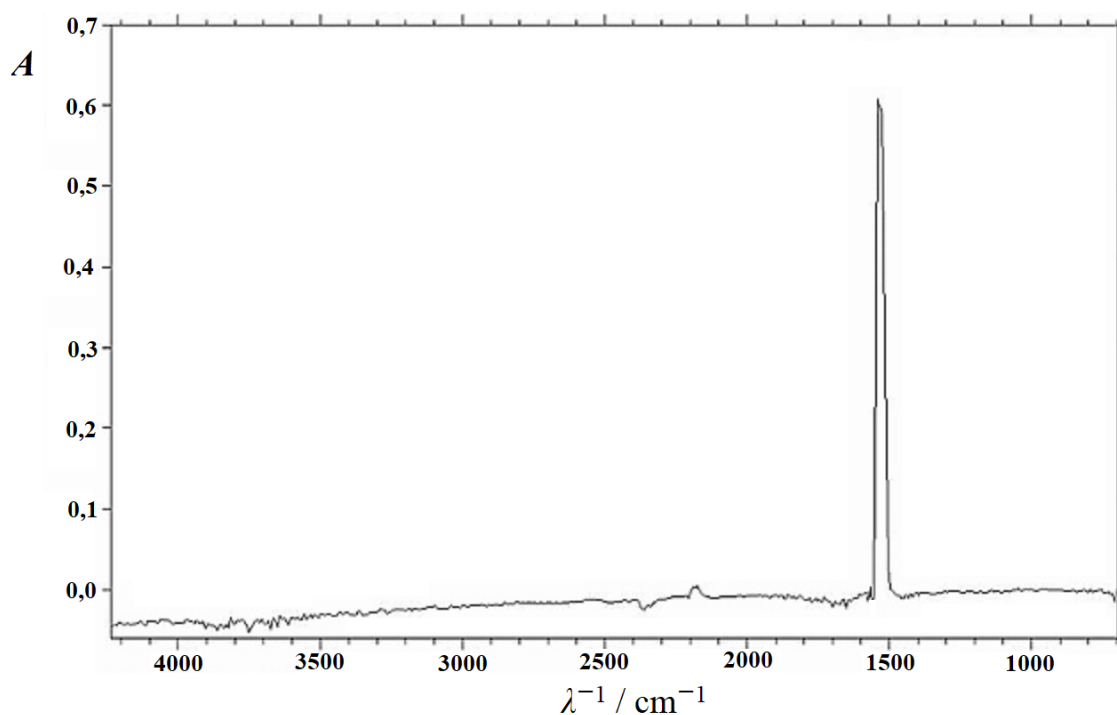
(Rješenje: $N = 4$)

- b) Skicirajte sve načine vibriranja za molekulu ugljičnog dioksida i napišite pripadajuće nazive vibracija.
- c) U IR spektru ugljičnog dioksida aktivno je antisimetrično istežanje molekule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$. Ako konstanta sile za $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ vezu iznosi 1904 N m^{-1} , izračunajte kod koje valne duljine će se nalaziti ta vibracija uz aproksimaciju da je promatrani klasični harmonički oscilator čestica koja se giba između dvije opruge učvršćene s jedne strane. Relativna atomska masa ^{12}C je 12,01.

(Rješenje: $\lambda = 4,31 \mu\text{m}$)

- d) Nalazi li se ugljični dioksid u atmosferi Titana?

Z5.17. Ugljikov disulfid (CS_2) je bezbojna lako hlapiva tekućina koja se često koristi kao nepolarno otapalo ili reagens u organskim sintezama. IR spektar ove linearne simetrične molekule u plinskoj fazi prikazan je na slici 5.9.



Slika 5.9. IR spektar ugljikovog disulfida ($p = 100 \text{ Torr}$) snimljen pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ u kiveti debljine 5 cm.

- a) Na koliko načina može vibrirati molekula ugljikovog disulfida?

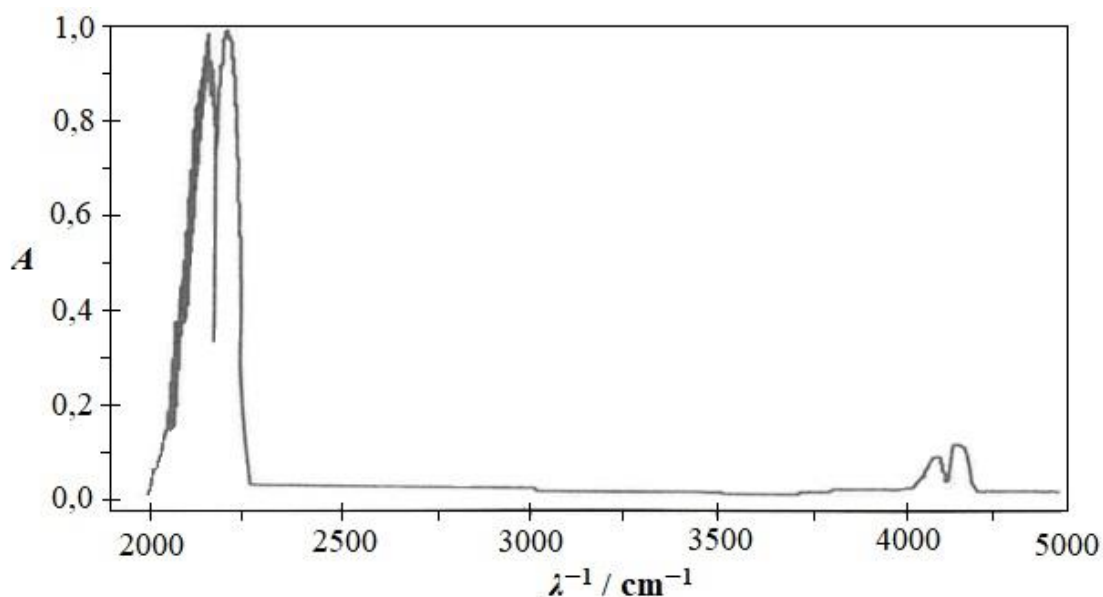
(Rješenje: $N = 4$)

- b) Skicirajte sve načine vibriranja molekule ugljikovog disulfida koje su IR aktivne, tj. vidljive u IR spektru te napišite pripadajuće nazive tih vibracija.
- c) U IR spektru ugljikovog disulfida (slika 5.9.) najintenzivnija vrpca pripisuje se antisimetričnom istežanju molekule $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$. Izračunajte konstantu sile za $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ vezu uz aproksimiranje antisimetričnog istežanja veza klasičnim harmoničkim oscilatorom kod kojeg se čestica mase atoma ^{12}C ($m = 2,0 \cdot 10^{-26}$ kg) giba između dvije opruge učvršćene s jedne strane za česticu, a s druge strane za zid.
(Rješenje: $k = 840 \text{ N m}^{-1}$)
- d) Konstanta sile za $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ vezu u molekuli $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ iznosi 1904 N m^{-1} , dok konstanta sile $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ veze u molekuli $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ iznosi 840 N m^{-1} . Je li veza u molekuli $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ kraća ili duža od veze u molekuli $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$? Objasnite zašto je to tako.

Z5.18. Bez vode ne bi bilo života na Zemlji, ali koliko zapravo znamo o njoj?

- a) Na koliko načina može vibrirati molekula vode?
(Rješenje: $N = 3$)
- b) Skicirajte sve načine vibriranja molekule vode i napišite pripadajuće nazive vibracija.
- c) Izloži li se voda ultrazvučnom zračenju frekvencije 1,65 MHz nastaje hidroksilni radikal ($\cdot\text{OH}$) čiji je maksimum apsorpcije u IR spektru pri 3300 cm^{-1} . Koliko iznosi konstanta sile veze u hidroksilnom radikalu?
(Rješenje: $k = 609 \text{ N m}^{-1}$)
- d) Duljina veze u hidroksilnom radikalu iznosi 97 pm, a dipolni moment tog radikala iznosi 1,76 D. Izračunajte udio ionskog karaktera veze u hidroksilnom radikalu.
(Rješenje: $I = 37,7 \%$)

Z5.19. U IR spektru ugljičnog monoksida nalazi se intenzivna vrpca kod 2144 cm^{-1} i jedna slabijeg intenziteta kod 4180 cm^{-1} (slika 5.10.).



Slika 5.10. IR spektr ugljičnog monoksida ($p = 0,87$ bar) snimljen pri 25 °C u kiveti debljine 10 cm.

- Na temelju IR spektra (slika 5.10.) asignirajte koja vrpca odgovara osnovnom prijelazu, a koja odgovara prvom višem tonu.
- Odredite klasični valni broj i konstantu anharmoničnosti za molekulu $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$.
(Rješenje: $\omega_e = 2252$ cm^{-1} i $x_e = 0,024$)
- Izračunajte pri kojem valnom broju će se nalaziti vruća vibracijska vrpca $v' = 2 \leftarrow v'' = 1$ molekule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$.
(Rješenje: $\tilde{\nu} = 2036$ cm^{-1})
- Zašto se u IR spektru ugljičnog monoksida (slika 5.10.) ne opaža vruća vibracijska vrpca $v' = 2 \leftarrow v'' = 1$?

Z5.20. Razlika između valnog broja prvog višeg tona i osnovnog prijelaza u IR spektru $^1\text{H}^{127}\text{I}$ iznosi 2072 cm^{-1} .

- Odredite klasični valni broj i konstantu anharmoničnosti za molekulu $^1\text{H}^{127}\text{I}$ ako konstanta sile za vezu u toj molekuli iznosi 316 N m^{-1} . Relativna atomska masa ^1H je $1,008$, a relativna atomska masa ^{127}I je $126,905$.
(Rješenje: $\omega_e = 2315$ cm^{-1} i $x_e = 0,0262$)
- Odredite vibracijski kvantni broj molekule $^1\text{H}^{127}\text{I}$ za koji je razlika u energiji između susjednih energijskih razina jednaka polovici razlike u energiji koja odgovara osnovnom prijelazu za tu molekulu.

(Rješenje: $\nu = 9$)

Z5.21. Volframov karbid (WC) jedan je od najtvrdih materijala pa se stoga koristi kao alat za rezanje u naftnoj industriji i rudarstvu. Tvrdoća volframova karbida se pripisuje njegovoj strukturi. U plinskoj fazi molekula WC-a ima konstantu sile $643,3 \text{ N m}^{-1}$.

a) Izračunajte klasični valni broj molekule $^{184}\text{W}^{12}\text{C}$. Relativna atomska masa ^{184}W je 183,951, a ^{12}C 12,000.

(Rješenje: $\omega_e = 984 \text{ cm}^{-1}$)

b) Konstanta anharmoničnosti za molekulu $^{184}\text{W}^{12}\text{C}$ iznosi 0,0113. Pri kojim valnim brojevima (u cm^{-1}) će se nalaziti vrpce u IR spektru $^{184}\text{W}^{12}\text{C}$ koje odgovaraju osnovnom prijelazu i prvom višem tonu?

(Rješenje: $\tilde{\nu}_{1-0} = 962 \text{ cm}^{-1}$ i $\tilde{\nu}_{2-0} = 1901 \text{ cm}^{-1}$)

c) Skicirajte infracrveni spektar molekule WC-a u području od $400\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ u aproksimaciji harmoničkog i anharmoničkog oscilatora. Prilikom skiciranja IR spektra ne morate voditi brigu o intenzitetima vrpca, već o položajima vrpca. Zanimajte vruće vrpce, jer one imaju neznatan intenzitet pri sobnoj temperaturi.

Z5.22. Iz IR spektra molekule bromovodika određen je klasični valni broj te molekule $2622,7 \text{ cm}^{-1}$ i anharmoničnost $45,2 \text{ cm}^{-1}$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

a) Koliko vibracijskih nivoa očekujete da ima navedena molekula?

(Rješenje: $\nu_{\text{max}} = 28$)

b) Izračunajte klasičnu molarnu energiju disocijacije molekule bromovodika pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i iskažite je u kJ mol^{-1} .

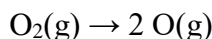
(Rješenje: $E_{e,m} = 455,3 \text{ kJ mol}^{-1}$)

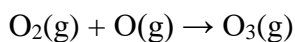
c) Izračunajte molarnu energiju disocijacije molekule bromovodika pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i iskažite je u kJ mol^{-1} .

(Rješenje: $E_{d,m} = 439,7 \text{ kJ mol}^{-1}$)

d) Molarna energija disocijacije molekule HBr je 440 kJ mol^{-1} , a HF je 570 kJ mol^{-1} . Kako objašnjavate razliku u energijama disocijacija ova dva halogenovodika?

Z5.23. Ozon nastaje u stratosferi fotolizom molekula kisika i reakcijom nastalih atoma kisika s drugim molekulama kisika





- a) Vibracijski term za molekulu kisika pri 25 °C dan je izrazom

$$G = 1478,2 \text{ cm}^{-1} \left(v + \frac{1}{2} \right) - 12,9 \text{ cm}^{-1} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

gdje je v vibracijski kvantni broj. Izračunajte molarnu energiju disocijacije molekule kisika pri 25 °C i iskažite je u kJ mol^{-1} .

(Rješenje: $E_d = 498,0 \text{ kJ mol}^{-1}$)

- b) Da bi se pokidala veza u molekuli kisika uslijed fotolize potrebna je energija od 5,16 eV. Koja je maksimalna valna duljina fotona koji će još uzrokovati pucanje veze u molekuli kisika?

(Rješenje: $\lambda = 240 \text{ nm}$)

- c) U kojem području elektromagnetskog zračenja se nalazi ta valna duljina fotona?

Z5.24. Klor je žutkasti otrovan plin nagrizajućeg mirisa koji se u prvom svjetskom ratu koristio kao bojni otrov. U prirodi su najviše zastupljeni izotopi klora-35 i klora-37. Energija disocijacije veze u molekuli $^{35}\text{Cl}_2$ iznosi 242 kJ mol^{-1} , dok se u IR spektru te molekule osnovni prijelaz nalazi pri valnom broju od $564,9 \text{ cm}^{-1}$.

- a) Odredite klasični valni broj i konstantu anharmoničnosti za molekulu $^{35}\text{Cl}_2$.

(Rješenje: $\omega_e = 572,9 \text{ cm}^{-1}$; $x_e = 0,0069$)

- b) Izračunajte pri kojem valnom broju se nalazi vrpca osnovnog prijelaza u IR spektru molekule $^{37}\text{Cl}_2$. Klasični valni broj za molekulu $^{37}\text{Cl}_2$ iznosi $549,4 \text{ cm}^{-1}$, a konstanta anharmoničnosti 0,0069.

(Rješenje: $\tilde{\nu}_{1-0} = 541,8 \text{ cm}^{-1}$)

5.4. Postupak rješavanja zadatka

Z5.1. a)

$$A = \log\left(\frac{\Phi_0}{\Phi}\right)$$

$$\Phi = 0,16 \cdot \Phi_0$$

$$A = \log\left(\frac{\Phi_0}{0,16 \cdot \Phi_0}\right) = \log\left(\frac{1}{0,16}\right)$$

$$A = 0,796$$

b)

$$A = \epsilon lc$$

$$\epsilon = \frac{A}{lc}$$

$$\epsilon = \frac{0,796}{0,1 \text{ cm} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$\epsilon = 1592 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

c)

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0}$$

$$A = -\log T$$

$$A = \epsilon lc$$

$$\epsilon lc = -\log T$$

$$T = 10^{-\epsilon lc}$$

$$T = 10^{-1592 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 0,2 \text{ cm} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}$$

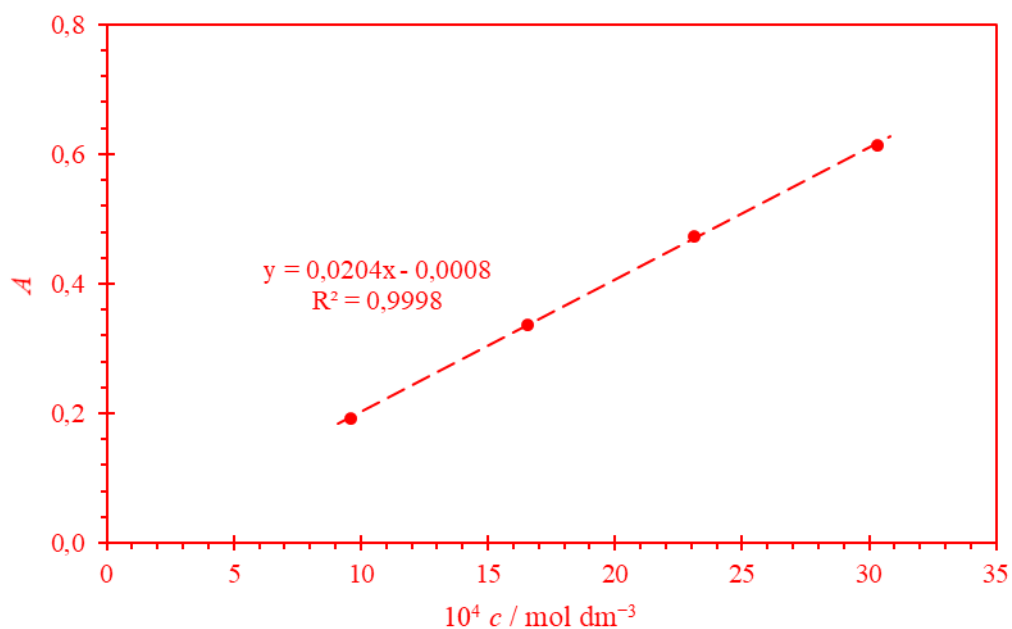
$$T = 0,0256$$

Z5.2. a)

$$c = \frac{n}{V} \quad c = \frac{m}{MV} \quad c = \frac{\gamma}{M}$$

$\gamma / \text{g dm}^{-3}$	A	$10^4 c / \text{mol dm}^{-3}$
61,4	0,193	9,59
106	0,337	16,6
148	0,474	23,1
194	0,614	30,3

b)



c)

$$A = \epsilon lc$$

$$A = a \cdot c + b$$

Iako bi odsječak pravca trebao iznositi 0, kod mjerenja je odsječak pravca ponekad različit od 0 zbog pogreška instrumenta, eksperimentalna pogreška i/ili doprinosa spektrofotometrijski aktivne nečistoće.

$$a = \frac{\Delta A}{\Delta c} = \frac{A_2 - A_1}{c_2 - c_1} = \frac{0,474 - 0,193}{(23,1 - 9,59) \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}} = 208 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$b = A_3 - a \cdot c_3 = 0,614 - 208 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot 30,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$b = -0,0155$$

$$a = \epsilon l$$

$$\epsilon = \frac{a}{l} = \frac{208 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}{1 \text{ cm}}$$

$$\epsilon = 208 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

d)

$$A = 208 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot c - 0,0155$$

$$A = 208 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \frac{\gamma}{M} - 0,0155$$

$$\gamma = \frac{M(A + 0,0155)}{208 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

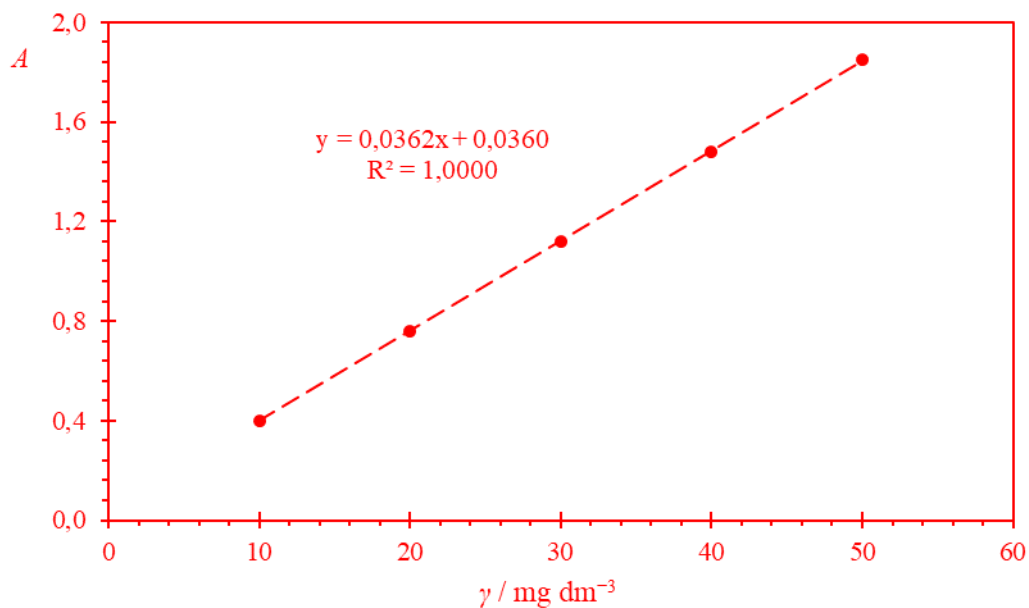
$$\gamma = \frac{64\,000 \text{ g mol}^{-1} \cdot (0,474 + 0,0155)}{208 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

$$\gamma = 151 \text{ g dm}^{-3}$$

Z5.3. a)

V / mL	$\gamma / \text{mg dm}^{-3}$	A
10	10	0,40
20	20	0,76
30	30	1,12
40	40	1,48
50	50	1,85

b)



c)

$$A = \epsilon l c = \epsilon l \frac{\gamma}{M}$$

$$A = a \cdot \gamma + b$$

$$a = \frac{\Delta A}{\Delta \gamma} = \frac{A_2 - A_1}{\gamma_2 - \gamma_1} = \frac{0,76 - 0,40}{(20 - 10) \text{ mg dm}^{-3}} = 0,036 \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1}$$

$$b = A_3 - a \cdot \gamma_3 = 1,12 - 0,036 \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1} \cdot 30 \text{ mg dm}^{-3}$$

$$b = 0,04$$

$$\gamma = \frac{m(\text{kofein})}{V_p} = \frac{\gamma(\text{kofein u 25 mL}) \cdot V}{V_p}$$

$$\gamma(\text{kofein u 25 mL}) = \gamma(\text{kofein u 1,5 mL})$$

$$A = 0,036 \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1} \cdot \gamma(\text{kofein u 1,5 mL}) + 0,04$$

$$\gamma(\text{kofein u 1,5 mL}) = \frac{A - 0,04}{0,036 \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1}}$$

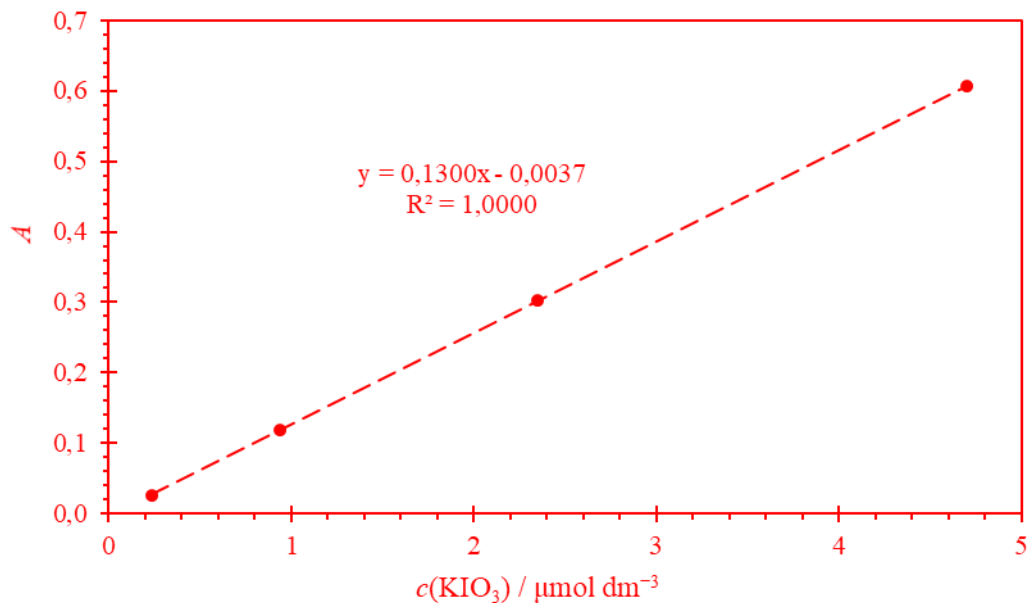
$$\gamma(\text{kofein u 1,5 mL}) = \frac{0,46 - 0,04}{0,036 \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1}}$$

$$\gamma(\text{kofein u 1,5 mL}) = 11,7 \text{ mg dm}^{-3}$$

$$\gamma = \frac{11,7 \text{ mg dm}^{-3} \cdot 25 \text{ mL}}{5 \text{ mL}}$$

$$\gamma = 58,3 \text{ mg dm}^{-3}$$

Z5.4. a)



b)

$$A = \epsilon lc$$

$$A = a \cdot c + b$$

$$a = \frac{\Delta A}{\Delta c} = \frac{A_2 - A_1}{c_2 - c_1} = \frac{0,607 - 0,302}{(4,70 - 2,35) \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}} = 129\,787 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$b = A_3 - a \cdot c_3 = 0,119 - 129\,787 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot 0,94 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$b = -0,003$$

$$a = \epsilon l$$

$$\epsilon = \frac{a}{l} = \frac{129\,787 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}{1 \text{ cm}}$$

$$\epsilon = 129\,787 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

c)

$$w = \frac{m(\text{KIO}_3)}{m_{\text{uk}}} \cdot 100 \%$$

$$w = \frac{n(\text{KIO}_3) \cdot M(\text{KIO}_3)}{m_{\text{uk}}} \cdot 100 \% = \frac{c(\text{KIO}_3) \cdot V \cdot M(\text{KIO}_3)}{m_{\text{uk}}} \cdot 100 \%$$

$$A = 129\,787 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot c(\text{KIO}_3) - 0,003$$

$$c(\text{KIO}_3) = \frac{A + 0,003}{129\,787 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

$$c(\text{KIO}_3) = \frac{0,115 + 0,003}{129\,787 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

$$c(\text{KIO}_3) = 9,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$w = \frac{9,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,1 \text{ dm}^3 \cdot 214,001 \text{ g mol}^{-1}}{0,5 \text{ g}} \cdot 100 \%$$

$$w = 0,0039 \%$$

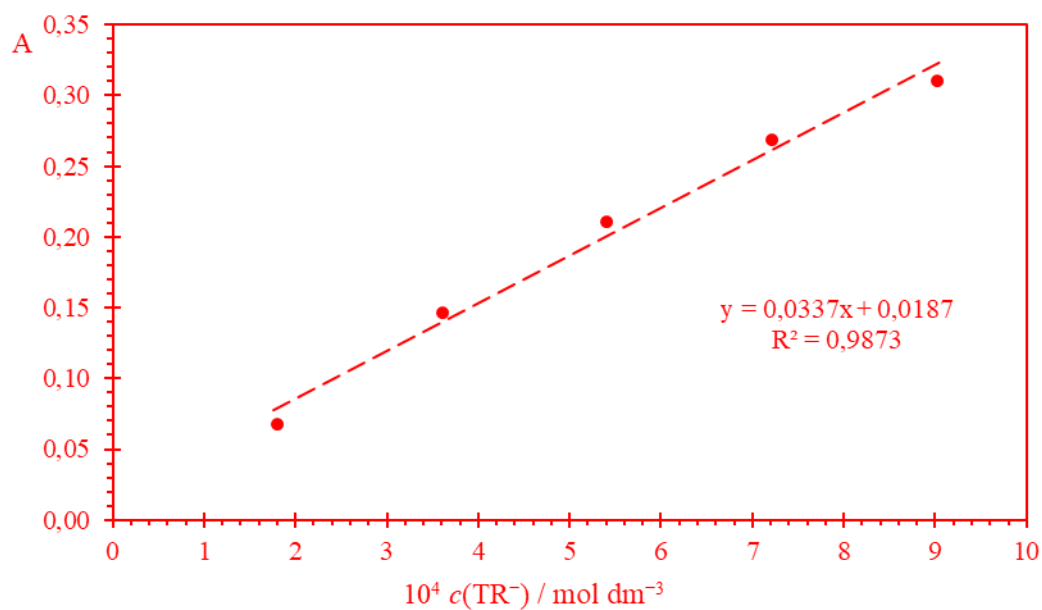
Z5.5. a)

$$c_0 = \frac{\gamma_0}{M(\text{TR}^-)}$$

$$c(\text{TR}^-) = \frac{c_0 V(\text{čaj})}{V(\text{čaj}) + V(\text{voda})}$$

$V(\text{čaj}) / \text{mL}$	$V(\text{voda}) / \text{mL}$	$10^4 c(\text{TR}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	A
25,0	0,0	9,02	0,310
20,0	5,0	7,21	0,269
15,0	10,0	5,41	0,211
10,0	15,0	3,61	0,146
5,0	20,0	1,80	0,068

b)



c)

$$K_c = \frac{[\text{TR}^-][\text{H}^+]}{[\text{TR}]}$$

$$\text{pH} = -\log[a(\text{H}^+)] = -\log\left(\frac{\gamma(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+]}{c^\ominus}\right)$$

$$\gamma(\text{H}^+) = 1$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\ominus}\right)$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} c^\ominus = 10^{-5,54} c^\ominus$$

$$[\text{H}^+] = 2,88 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$A = a \cdot c + b$$

$$a = \frac{\Delta A}{\Delta c} = \frac{A_2 - A_1}{c_2 - c_1} = \frac{0,269 - 0,146}{(7,21 - 3,61) \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}} = 341,05 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$b = A_3 - a \cdot c_3 = 0,146 - 341,05 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot 3,61 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$b = 0,023$$

$$[\text{TR}^-] = \frac{A - 0,023}{341,05 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = \frac{0,173 - 0,023}{341,05 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

$$[\text{TR}^-] = 4,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{TR}] = c_{\text{uk}}(\text{TR}) - [\text{TR}^-]$$

$$c_0(\text{TR}) = \frac{m(\text{TR})}{M(\text{TR})V_0} = \frac{w(\text{TR})m_0}{[M(\text{TR}^-) + M(\text{H})]V_0}$$

$$c_{\text{uk}}(\text{TR}) = \frac{c_0(\text{TR})V(\text{čaj})}{V(\text{čaj}) + V(\text{voda})} = \frac{w(\text{TR})m_0V(\text{čaj})}{[M(\text{TR}^-) + M(\text{H})]V_0[V(\text{čaj}) + V(\text{voda})]}$$

$$[\text{TR}] = \frac{w(\text{TR})m_0V(\text{čaj})}{[M(\text{TR}^-) + M(\text{H})]V_0[V(\text{čaj}) + V(\text{voda})]} - [\text{TR}^-]$$

$$[\text{TR}] = \frac{0,120 \cdot 1,989 \text{ g} \cdot 10 \text{ mL}}{[901,7 + 1,008] \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,2 \text{ dm}^3 \cdot [10 + 15] \text{ mL}} - 4,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{TR}^-] = 8,90 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_c = \frac{4,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 2,88 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}}{8,90 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$K_c = 1,43 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Z5.6. a)

$$A = -\log T$$

$$A = \epsilon l c$$

$$-\log T = \epsilon l c$$

$$l = \frac{-\log T}{\epsilon c}$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{\gamma}{M}$$

$$l = -\frac{M(\text{NO}_2)\log T}{\epsilon \gamma}$$

$$l = -\frac{46,005 \text{ g mol}^{-1} \cdot \log(0,999)}{444,5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 35 \cdot 10^{-9} \text{ g dm}^{-3}}$$

$$l = 1285 \text{ cm}$$

$$l = 12,85 \text{ m}$$

b)

$$x(\text{NO}_2) = \frac{p(\text{NO}_2)}{p}$$

$$p(\text{NO}_2)V = n(\text{NO}_2)RT$$

$$p(\text{NO}_2) = \frac{n(\text{NO}_2)}{V}RT$$

$$p(\text{NO}_2) = c(\text{NO}_2)RT$$

$$A = \epsilon l c(\text{NO}_2)$$

$$c(\text{NO}_2) = \frac{A}{\epsilon l}$$

$$p(\text{NO}_2) = \frac{ART}{\epsilon l}$$

$$x(\text{NO}_2) = \frac{ART}{p\epsilon l}$$

$$x(\text{NO}_2) = \frac{6 \cdot 10^{-4} \cdot 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{101\,325 \text{ Pa} \cdot 444,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1000 \text{ cm}}$$

$$x(\text{NO}_2) = 3,3 \cdot 10^{-8}$$

$$x(\text{NO}_2) = 33 \text{ ppb}$$

c) Preciznije je mjeriti s dugačkom običnom kivetom, jer se kod multirefleksijske kivete dio zračenja gubi na raspršenje na površini zrcala.

Z5.7. a)

$$A = \epsilon lc$$

$$\epsilon = \frac{A}{lc}$$

$$\epsilon_1(\text{Cr}^{3+}) = \frac{A_1(\text{Cr}^{3+})}{lc(\text{Cr}^{3+})} = \frac{0,8026}{1 \text{ cm} \cdot 0,0500 \text{ mol dm}^{-3}} = 16,05 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon_2(\text{Cr}^{3+}) = \frac{A_2(\text{Cr}^{3+})}{lc(\text{Cr}^{3+})} = \frac{0,2705}{1 \text{ cm} \cdot 0,0500 \text{ mol dm}^{-3}} = 5,41 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon_1(\text{Co}^{2+}) = \frac{A_1(\text{Co}^{2+})}{lc(\text{Co}^{2+})} = \frac{0,0847}{1 \text{ cm} \cdot 0,0188 \text{ mol dm}^{-3}} = 4,51 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon_2(\text{Co}^{2+}) = \frac{A_2(\text{Co}^{2+})}{lc(\text{Co}^{2+})} = \frac{0,9158}{1 \text{ cm} \cdot 0,0188 \text{ mol dm}^{-3}} = 48,71 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

b)

$$A_1 = \epsilon_{X1}lc_X + \epsilon_{Y1}lc_Y$$

$$A_2 = \epsilon_{X2}lc_X + \epsilon_{Y2}lc_Y$$

$$c_Y = \frac{A_2 - \epsilon_{X2}lc_X}{\epsilon_{Y2}l}$$

$$A_1 = \epsilon_{X1}lc_X + \epsilon_{Y1}l \cdot \frac{A_2 - \epsilon_{X2}lc_X}{\epsilon_{Y2}l}$$

$$A_1 = \epsilon_{X1}lc_X + \frac{\epsilon_{Y1}A_2 - \epsilon_{X2}\epsilon_{Y1}lc_X}{\epsilon_{Y2}}$$

$$\epsilon_{Y2}A_1 = \epsilon_{X1}\epsilon_{Y2}lc_X + \epsilon_{Y1}A_2 - \epsilon_{X2}\epsilon_{Y1}lc_X$$

$$(\epsilon_{X1}\epsilon_{Y2}l - \epsilon_{X2}\epsilon_{Y1}l)c_X = \epsilon_{Y2}A_1 - \epsilon_{Y1}A_2$$

$$c_X = \frac{\epsilon_{Y2}A_1 - \epsilon_{Y1}A_2}{(\epsilon_{X1}\epsilon_{Y2} - \epsilon_{X2}\epsilon_{Y1})l}$$

$$c_Y = \frac{A_2 - \varepsilon_{X_2} l \cdot \frac{\varepsilon_{Y_2} A_1 - \varepsilon_{Y_1} A_2}{(\varepsilon_{X_1} \varepsilon_{Y_2} - \varepsilon_{X_2} \varepsilon_{Y_1}) l}}{\varepsilon_{Y_2} l}$$

$$c_Y = \frac{A_2 - \frac{\varepsilon_{X_2} \varepsilon_{Y_2} A_1 - \varepsilon_{X_2} \varepsilon_{Y_1} A_2}{\varepsilon_{X_1} \varepsilon_{Y_2} - \varepsilon_{X_2} \varepsilon_{Y_1}}}{\varepsilon_{Y_2} l}$$

$$c_Y = \frac{\frac{\varepsilon_{X_1} \varepsilon_{Y_2} A_2 - \varepsilon_{X_2} \varepsilon_{Y_1} A_2 - \varepsilon_{X_2} \varepsilon_{Y_2} A_1 - \varepsilon_{X_2} \varepsilon_{Y_1} A_2}{\varepsilon_{X_1} \varepsilon_{Y_2} - \varepsilon_{X_2} \varepsilon_{Y_1}}}{\varepsilon_{Y_2} l}$$

$$c_Y = \frac{\frac{\varepsilon_{X_1} \varepsilon_{Y_2} A_2 - \varepsilon_{X_2} \varepsilon_{Y_2} A_1}{\varepsilon_{X_1} \varepsilon_{Y_2} - \varepsilon_{X_2} \varepsilon_{Y_1}}}{\varepsilon_{Y_2} l}$$

$$c_Y = \frac{\varepsilon_{X_1} \varepsilon_{Y_2} A_2 - \varepsilon_{X_2} \varepsilon_{Y_2} A_1}{(\varepsilon_{X_1} \varepsilon_{Y_2} - \varepsilon_{X_2} \varepsilon_{Y_1}) \varepsilon_{Y_2} l}$$

$$c_Y = \frac{\varepsilon_{X_1} A_2 - \varepsilon_{X_2} A_1}{(\varepsilon_{X_1} \varepsilon_{Y_2} - \varepsilon_{X_2} \varepsilon_{Y_1}) l}$$

c)

$$c(\text{Cr}^{3+}) = \frac{\varepsilon_2(\text{Co}^{2+})A_1 - \varepsilon_1(\text{Co}^{2+})A_2}{[\varepsilon_1(\text{Cr}^{3+})\varepsilon_2(\text{Co}^{2+}) - \varepsilon_2(\text{Cr}^{3+})\varepsilon_1(\text{Co}^{2+})]l}$$

$$c(\text{Cr}^{3+}) = \frac{48,71 \cdot 0,2730 - 4,51 \cdot 0,2949}{(16,05 \cdot 48,71 - 5,41 \cdot 4,51) \cdot 1} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{Cr}^{3+}) = 0,0158 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{Co}^{2+}) = \frac{\varepsilon_1(\text{Cr}^{3+})A_2 - \varepsilon_2(\text{Cr}^{3+})A_1}{[\varepsilon_1(\text{Cr}^{3+})\varepsilon_2(\text{Co}^{2+}) - \varepsilon_2(\text{Cr}^{3+})\varepsilon_1(\text{Co}^{2+})]l}$$

$$c(\text{Co}^{2+}) = \frac{16,05 \cdot 0,2949 - 5,41 \cdot 0,2730}{(16,05 \cdot 48,71 - 5,41 \cdot 4,51) \cdot 1} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{Co}^{2+}) = 0,0043 \text{ mol dm}^{-3}$$

Z5.8. a)

$$\lambda^{-1} = 2\tilde{B}(J'' + 1)$$

$$J'' = 0$$

$$\lambda^{-1} = 2\tilde{B}$$

$$\tilde{B} = \frac{\lambda^{-1}}{2} = \frac{2070 \text{ m}^{-1}}{2}$$

$$\tilde{B} = 1035 \text{ m}^{-1}$$

b)

$$\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 I c}$$

$$I = \mu \cdot r^2$$

$$\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2 c}$$

$$r = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu \tilde{B} c}}$$

$$\mu = \frac{m(^1\text{H}) \cdot m(^{35}\text{Cl})}{m(^1\text{H}) + m(^{35}\text{Cl})}$$

$$\mu = \frac{1,008 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 34,969 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{1,008 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} + 34,969 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}$$

$$\mu = 1,6264 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$r = \sqrt{\frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \cdot 1,6264 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 1035 \text{ m}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}}$$

$$r = 129 \text{ pm}$$

c)

$$I = \frac{p_e}{p_t} \cdot 100 \%$$

$$p_t = e \cdot r(\text{HCl})$$

$$p_e = \frac{I p_t}{100 \%}$$

$$p_e = \frac{I_{er}(\text{HCl})}{100 \%}$$

$$p_e = \frac{17,6 \%}{100 \%} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 129 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

$$p_e = 3,6372 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$$

$$1 \text{ D} = 3,3356 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$$

$$p_e = 1,09 \text{ D}$$

- d) Klorovodik je bolje topljiv u dietil-eteru (33,2 g/100 g otapala pri 20 °C), nego u benzenu (1,9 g/100 g otapala pri 20 °C). Klorovodik je polarna molekula koja može ostvariti povoljne dipol-dipol interakcije i vodikove veze s molekulama dietil-etera. S druge strane benzen je nepolarna molekula koja će s klorovodikom tvoriti slabe dipol-inducirani dipol interakcije.

Z5.9. a)

$$I = \mu \cdot r^2$$

$$\mu = \frac{m(^{12}\text{C}) \cdot m(^{16}\text{O})}{m(^{12}\text{C}) + m(^{16}\text{O})}$$

$$\mu = \frac{12,01 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 15,99 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{12,01 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} + 15,99 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}$$

$$\mu = 1,1385 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$I = 1,1385 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot (113,1 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2$$

$$I = 1,46 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

b)

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I}$$

$$B = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \cdot 1,46 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2}$$

$$B = 57624430485 \text{ Hz}$$

$$B = 57624,4 \text{ MHz}$$

c)

$$\nu = F(J' = 2) - F(J'' = 1)$$

$$\nu = BJ'(J' + 1) - BJ''(J'' + 1)$$

$$\nu = 57624,4 \cdot 10^6 \text{ Hz} \cdot 2 \cdot (2 + 1) - 57624,4 \cdot 10^6 \text{ Hz} \cdot 1 \cdot (1 + 1)$$

$$\nu = 230,5 \text{ GHz}$$

ILI

$$\nu = 2B(J'' + 1)$$

$$\nu = 2 \cdot 57624,4 \cdot 10^6 \text{ Hz} \cdot (1 + 1)$$

$$\nu = 230,5 \text{ GHz}$$

d) U međuzvezdanom oblaku Orion Nebula nalazi se ugljični monoksid.

Z5.10. a)

$$\nu = 2B(J'' + 1)$$

$$J'' = 0$$

$$\nu = 2B$$

$$B = \frac{\nu}{2} = \frac{6980 \text{ MHz}}{2}$$

$$B = 3490 \text{ MHz}$$

b)

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I}$$

$$I = \mu \cdot r^2$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2}$$

$$r = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu B}}$$

$$\mu = \frac{m(^{127}\text{I}) \cdot m(^{35}\text{Cl})}{m(^{127}\text{I}) + m(^{35}\text{Cl})} = \frac{126,905 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 34,969 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{126,905 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} + 34,969 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}$$

$$\mu = 4,5509 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$r = \sqrt{\frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \cdot 4,5509 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot 3490 \cdot 10^6 \text{ Hz}}}$$

$$r = 230 \text{ pm}$$

c)

$$\nu = 2B$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2}$$

$$\nu = \frac{h}{4\pi^2 \mu r^2}$$

$$\mu = \frac{m(^{127}\text{I}) \cdot m(^{37}\text{Cl})}{m(^{127}\text{I}) + m(^{37}\text{Cl})} = \frac{126,905 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 36,966 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{126,905 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} + 36,966 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}$$

$$\mu = 4,7521 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\nu = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{4\pi^2 \cdot 4,7521 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot (230 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2}$$

$$\nu = 6677 \text{ MHz}$$

Z5.11. a)

$$\tilde{\nu}_{16} = 2\tilde{B}_{16}(J'' + 1) = 13,65 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_{18} = 2\tilde{B}_{18}(J'' + 1) = 12,94 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{\tilde{\nu}_{16}}{\tilde{\nu}_{18}} = \frac{2\tilde{B}_{16}(J'' + 1)}{2\tilde{B}_{18}(J'' + 1)}$$

$$\frac{\tilde{\nu}_{16}}{\tilde{\nu}_{18}} = \frac{\tilde{B}_{16}}{\tilde{B}_{18}}$$

$$\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 I c}$$

$$I = \mu \cdot r^2$$

$$\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2 c}$$

$$\frac{\tilde{\nu}_{16}}{\tilde{\nu}_{18}} = \frac{\frac{h}{8\pi^2 \mu_{16} r_{16}^2 c}}{\frac{h}{8\pi^2 \mu_{18} r_{18}^2 c}}$$

$$\frac{\tilde{\nu}_{16}}{\tilde{\nu}_{18}} = \frac{\mu_{18} r_{18}^2}{\mu_{16} r_{16}^2}$$

$$r_{16} = r_{18}$$

$$\frac{\tilde{\nu}_{16}}{\tilde{\nu}_{18}} = \frac{\mu_{18}}{\mu_{16}}$$

$$\mu_{16} = \frac{m(X) \cdot m(^{16}\text{O})}{m(X) + m(^{16}\text{O})} = \frac{A_r(X) \cdot A_r(^{16}\text{O})}{A_r(X) + A_r(^{16}\text{O})} \cdot u$$

$$\mu_{18} = \frac{m(X) \cdot m(^{18}\text{O})}{m(X) + m(^{18}\text{O})} = \frac{A_r(X) \cdot A_r(^{18}\text{O})}{A_r(X) + A_r(^{18}\text{O})} \cdot u$$

$$\frac{\tilde{\nu}_{16}}{\tilde{\nu}_{18}} = \frac{\frac{A_r(X) \cdot A_r(^{18}\text{O})}{A_r(X) + A_r(^{18}\text{O})} \cdot u}{\frac{A_r(X) \cdot A_r(^{16}\text{O})}{A_r(X) + A_r(^{16}\text{O})} \cdot u} = \frac{A_r(^{18}\text{O}) \cdot [A_r(X) + A_r(^{16}\text{O})]}{A_r(^{16}\text{O}) \cdot [A_r(X) + A_r(^{18}\text{O})]}$$

$$\begin{aligned}
& \tilde{\nu}_{16}A_r(^{16}\text{O})A_r(\text{X}) + \tilde{\nu}_{16}A_r(^{16}\text{O})A_r(^{18}\text{O}) \\
& \quad = \tilde{\nu}_{18}A_r(^{18}\text{O})A_r(\text{X}) + \tilde{\nu}_{18}A_r(^{16}\text{O})A_r(^{18}\text{O}) \\
& \tilde{\nu}_{16}A_r(^{16}\text{O})A_r(\text{X}) - \tilde{\nu}_{18}A_r(^{18}\text{O})A_r(\text{X}) \\
& \quad = \tilde{\nu}_{18}A_r(^{16}\text{O})A_r(^{18}\text{O}) - \tilde{\nu}_{16}A_r(^{16}\text{O})A_r(^{18}\text{O}) \\
& [\tilde{\nu}_{16}A_r(^{16}\text{O}) - \tilde{\nu}_{18}A_r(^{18}\text{O})]A_r(\text{X}) = A_r(^{16}\text{O})A_r(^{18}\text{O})(\tilde{\nu}_{18} - \tilde{\nu}_{16}) \\
& A_r(\text{X}) = \frac{A_r(^{16}\text{O})A_r(^{18}\text{O})(\tilde{\nu}_{18} - \tilde{\nu}_{16})}{\tilde{\nu}_{16}A_r(^{16}\text{O}) - \tilde{\nu}_{18}A_r(^{18}\text{O})} \\
& A_r(\text{X}) = \frac{15,995 \cdot 17,999 \cdot (12,94 \text{ cm}^{-1} - 13,65 \text{ cm}^{-1})}{13,65 \text{ cm}^{-1} \cdot 15,995 - 12,94 \text{ cm}^{-1} \cdot 17,999} \\
& A_r(\text{X}) = 14,02
\end{aligned}$$

b) Muškarca je usmrtio dušikov monoksid.

Z5.12. a)

$$\begin{aligned}
\tilde{B} &= \frac{h}{8\pi^2 \cdot I \cdot c} \\
I &= \frac{h}{8\pi^2 \cdot \tilde{B} \cdot c} \\
I &= \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \cdot 847,29 \text{ m}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}} \\
I &= 3,30 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2
\end{aligned}$$

b)

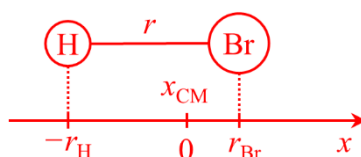
$$\begin{aligned}
I &= \mu \cdot r^2 \\
\mu &= \frac{m(^1\text{H}) \cdot m(^{81}\text{Br})}{m(^1\text{H}) + m(^{81}\text{Br})} \\
\mu &= \frac{1,0078 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 80,9163 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{1,0078 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} + 80,9163 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} = 1,6524 \cdot 10^{-27} \text{ kg}
\end{aligned}$$

$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{3,30 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2}{1,6524 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}}$$

$$r = 1,414 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$r = 141,4 \text{ pm}$$

c) Odabrano je ishodište u centru mase ($x_{\text{CM}} = 0$).



$$x_{\text{CM}} = \frac{m(^1\text{H}) \cdot (-r_{\text{H}}) + m(^{81}\text{Br}) \cdot r_{\text{Br}}}{m(^1\text{H}) + m(^{81}\text{Br})} = 0$$

$$m(^1\text{H}) \cdot r_{\text{H}} = m(^{81}\text{Br}) \cdot r_{\text{Br}}$$

$$r = r_{\text{H}} + r_{\text{Br}}$$

$$r_{\text{Br}} = r - r_{\text{H}}$$

$$m(^1\text{H}) \cdot r_{\text{H}} = m(^{81}\text{Br}) \cdot (r - r_{\text{H}})$$

$$m(^1\text{H}) \cdot r_{\text{H}} = m(^{81}\text{Br}) \cdot r - m(^{81}\text{Br}) \cdot r_{\text{H}}$$

$$r_{\text{H}} = \frac{m(^{81}\text{Br}) \cdot r}{m(^1\text{H}) + m(^{81}\text{Br})}$$

$$r_{\text{H}} = \frac{80,9163 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 1,414 \cdot 10^{-10} \text{ m}}{1,0078 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} + 80,9163 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}$$

$$r_{\text{H}} = 1,396 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 139,6 \text{ pm}$$

$$r_{\text{Br}} = 1,414 \cdot 10^{-10} \text{ m} - 1,396 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$r_{\text{Br}} = 1,8 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 1,8 \text{ pm}$$

Z5.13. a)

$$B = \frac{h}{8\pi^2 \cdot I}$$

$$I = \frac{h}{8\pi^2 \cdot B}$$

$$I_1 = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \cdot 12561,6 \cdot 10^6 \text{ Hz}}$$

$$I_1 = 6,68 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

$$I_2 = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \cdot 12137,3 \cdot 10^6 \text{ Hz}}$$

$$I_2 = 6,91 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

b) Odabrano je ishodište u centru mase ($x_{\text{CM}} = 0$).

$$x_{\text{CM}} = \frac{m(\text{N}_1) \cdot (-r_{\text{N}} - x) - m(\text{N}_2)x + m(\text{O}) \cdot (r_{\text{O}} - x)}{m(\text{N}_1) + m(\text{N}_2) + m(\text{O})} = 0$$

$$\frac{-m(\text{N}_1)r_{\text{N}} - m(\text{N}_1)x - m(\text{N}_2)x + m(\text{O})r_{\text{O}} - m(\text{O})x}{m(\text{N}_1) + m(\text{N}_2) + m(\text{O})} = 0$$

$$\frac{-m(\text{N}_1)r_{\text{N}} - m(\text{N}_1)x - m(\text{N}_2)x + m(\text{O})r_{\text{O}} - m(\text{O})x}{m(\text{N}_1) + m(\text{N}_2) + m(\text{O})} = 0$$

$$-m(\text{N}_1)r_{\text{N}} - m(\text{N}_1)x - m(\text{N}_2)x + m(\text{O})r_{\text{O}} - m(\text{O})x = 0$$

$$-m(\text{N}_1)x - m(\text{N}_2)x + -m(\text{O})x = m(\text{N}_1)r_{\text{N}} - m(\text{O})r_{\text{O}}$$

$$x = \frac{m(\text{O})r_{\text{O}} - m(\text{N}_1)r_{\text{N}}}{m(\text{N}_1) + m(\text{N}_2) + m(\text{O})}$$

$$m(\text{N}_2\text{O}) = m(\text{N}_1) + m(\text{N}_2) + m(\text{O})$$

$$x = \frac{m(\text{O})r_{\text{O}} - m(\text{N}_1)r_{\text{N}}}{m(\text{N}_2\text{O})}$$

$$I = \sum_i m_i \cdot r_i^2$$

$$I = m(N_1) \cdot (r_N + x)^2 + m(N_2)x^2 + m(O) \cdot (r_O - x)^2$$

$$I = m(N_1)r_N^2 + 2m(N_1)r_Nx + m(N_1)x^2 + m(N_2)x^2 + m(O)r_O^2 - 2m(O)r_Ox + m(O)x^2$$

$$I = m(N_2O)x^2 + 2m(N_1)r_Nx - 2m(O)r_Ox + m(O)r_O^2 + m(N_1)r_N^2$$

$$I = m(N_2O) \left[\frac{m(O)r_O - m(N_1)r_N}{m(N_2O)} \right]^2 + 2m(N_1)r_N \left[\frac{m(O)r_O - m(N_1)r_N}{m(N_2O)} \right] - 2m(O)r_O \left[\frac{m(O)r_O - m(N_1)r_N}{m(N_2O)} \right] + m(O)r_O^2 + m(N_1)r_N^2$$

$$I = \frac{m(O)^2r_O^2 - 2m(O)r_Om(N_1)r_N + m(N_1)^2r_N^2}{m(N_2O)}$$

$$+ \frac{2m(N_1)r_Nm(O)r_O - 2m(N_1)^2r_N^2}{m(N_2O)}$$

$$+ \frac{-2m(O)^2r_O^2 + 2m(O)r_Om(N_1)r_N}{m(N_2O)} + m(O)r_O^2 + m(N_1)r_N^2$$

$$I = \frac{-m(O)^2r_O^2 + 2m(O)r_Om(N_1)r_N - m(N_1)^2r_N^2}{m(N_2O)} + m(O)r_O^2 + m(N_1)r_N^2$$

$$I = m(N_1)r_N^2 + m(O)r_O^2 - \frac{[m(N)r_N - m(O)r_O]^2}{m(N_2O)}$$

c)

$$I = m(N_1)r_N^2 + m(O)r_O^2 - \frac{[m(N)r_N - m(O)r_O]^2}{m(N_2O)}$$

$$I = m(N_1)r_N^2 + m(O)r_O^2 + \frac{-m(O)^2r_O^2 + 2m(O)r_Om(N_1)r_N - m(N_1)^2r_N^2}{m(N_2O)}$$

$$I = \left[m(N_1) - \frac{m(N_1)^2}{m(N_2O)} \right] r_N^2 + \left[m(O) - \frac{m(O)^2}{m(N_2O)} \right] r_O^2 + \frac{2m(O)m(N_1)r_Nr_O}{m(N_2O)}$$

$$\frac{I}{u} = \left[A_r(N_1) - \frac{A_r(N_1)^2}{M_r(N_2O)} \right] r_N^2 + \left[A_r(O) - \frac{A_r(O)^2}{M_r(N_2O)} \right] r_O^2 + \frac{2A_r(O)A_r(N_1)r_Nr_O}{M_r(N_2O)}$$

$$M_r(^{14}\text{N}_2\text{O}) = 2 \cdot 14,00307 + 15,99491 = 44,00105$$

$$M_r(^{15}\text{N}_2\text{O}) = 15,00011 + 14,00307 + 15,99491 = 44,99809$$

Izraz za moment inercije molekule $^{14}\text{N}_2\text{O}$:

$$\left[14,00307 - \frac{14,00307^2}{44,00105}\right] r_{\text{N}}^2 + \left[15,99491 - \frac{15,99491^2}{44,00105}\right] r_{\text{O}}^2 + \frac{2 \cdot 15,99491 \cdot 14,00307 r_{\text{N}} r_{\text{O}}}{44,00105}$$

$$= \frac{6,68 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}$$

Izraz za moment inercije molekule $^{15}\text{N}_2\text{O}$:

$$\left[15,00011 - \frac{15,00011^2}{44,99809}\right] r_{\text{N}}^2 + \left[15,99491 - \frac{15,99491^2}{44,99809}\right] r_{\text{O}}^2 + \frac{2 \cdot 15,99491 \cdot 15,00011 r_{\text{N}} r_{\text{O}}}{44,99809}$$

$$= \frac{6,91 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}$$

$$\text{Za } ^{14}\text{N}_2\text{O}: 9,5467 r_{\text{N}}^2 + 10,1806 r_{\text{O}}^2 + 10,1806 r_{\text{N}} r_{\text{O}} = 4,0246 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \quad / \cdot$$

$$1,0475$$

$$9,9998 r_{\text{N}}^2 + 10,30946 r_{\text{O}}^2 + 10,6638 r_{\text{N}} r_{\text{O}} = 4,1652 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$$

$$\text{Za } ^{15}\text{N}_2\text{O}: 9,9998 r_{\text{N}}^2 + 10,6638 r_{\text{O}}^2 + 10,6638 r_{\text{N}} r_{\text{O}} = 4,2157 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$$

$$0,3544 r_{\text{O}}^2 = 5,0501 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$$

$$r_{\text{O}} = 119,4 \text{ pm}$$

$$9,9998 r_{\text{N}}^2 + 10,30946 \cdot (119,4 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2 + 10,6638 \cdot 119,4 \cdot 10^{-12} \text{ m} \cdot r_{\text{N}}$$

$$= 4,1652 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$$

$$9,9998 \cdot r_{\text{N}}^2 + 1,2730 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot r_{\text{N}} - 9,9637 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 = 0$$

$$a \cdot r_{\text{N}}^2 + b \cdot r_{\text{N}} + c = 0$$

$$a = 9,9998$$

$$b = 1,2730 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$c = -9,9637 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$$

$$r_N = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$r_N = 114,0 \text{ pm}$$

Z5.14. a)

$$\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

$$I = \frac{h}{8\pi^2 c \tilde{B}}$$

$$I_{\text{HCN}} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 147,4 \text{ m}^{-1}}$$

$$I_{\text{HCN}} = 1,8979 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

$$I_{\text{DCN}} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 120,77 \text{ m}^{-1}}$$

$$I_{\text{DCN}} = 2,3164 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

b)

$$\frac{m_{\text{HCN}} I_{\text{HCN}}}{m_{\text{H}}} = m_{\text{N}}(r_{\text{CH}} + r_{\text{CN}})^2 + \frac{m_{\text{C}}}{m_{\text{H}}}(m_{\text{H}} r_{\text{CH}}^2 + m_{\text{N}} r_{\text{CN}}^2)$$

$$\frac{m_{\text{HCN}} I_{\text{HCN}}}{m_{\text{H}}} = m_{\text{N}}(r_{\text{CH}} + r_{\text{CN}})^2 + m_{\text{C}} r_{\text{CH}}^2 + \frac{m_{\text{C}} m_{\text{N}}}{m_{\text{H}}} r_{\text{CN}}^2$$

$$\frac{m_{\text{DCN}} I_{\text{DCN}}}{m_{\text{D}}} = m_{\text{N}}(r_{\text{CH}} + r_{\text{CN}})^2 + \frac{m_{\text{C}}}{m_{\text{D}}}(m_{\text{D}} r_{\text{CH}}^2 + m_{\text{N}} r_{\text{CN}}^2)$$

$$\frac{m_{\text{DCN}} I_{\text{DCN}}}{m_{\text{D}}} = m_{\text{N}}(r_{\text{CH}} + r_{\text{CN}})^2 + m_{\text{C}} r_{\text{CH}}^2 + \frac{m_{\text{C}} m_{\text{N}}}{m_{\text{D}}} r_{\text{CN}}^2$$

$$\frac{m_{\text{HCN}} I_{\text{HCN}}}{m_{\text{H}}} - \frac{m_{\text{DCN}} I_{\text{DCN}}}{m_{\text{D}}} = \frac{m_{\text{C}} m_{\text{N}}}{m_{\text{H}}} r_{\text{CN}}^2 - \frac{m_{\text{C}} m_{\text{N}}}{m_{\text{D}}} r_{\text{CN}}^2$$

$$\left(\frac{m_{\text{C}} m_{\text{N}}}{m_{\text{H}}} - \frac{m_{\text{C}} m_{\text{N}}}{m_{\text{D}}} \right) r_{\text{CN}}^2 = \frac{m_{\text{HCN}} I_{\text{HCN}}}{m_{\text{H}}} - \frac{m_{\text{DCN}} I_{\text{DCN}}}{m_{\text{D}}}$$

$$\left(\frac{m_D - m_H}{m_H m_D}\right) m_C m_N r_{CN}^2 = \frac{m_{HCN} I_{HCN}}{m_H} - \frac{m_{DCN} I_{DCN}}{m_D}$$

$$r_{CN}^2 = \left(\frac{m_{HCN} I_{HCN}}{m_H m_C m_N} - \frac{m_{DCN} I_{DCN}}{m_D m_C m_N}\right) \left(\frac{m_H m_D}{m_D - m_H}\right)$$

$$r_{CN} = \sqrt{\left(\frac{m_{HCN} I_{HCN}}{m_H m_C m_N} - \frac{m_{DCN} I_{DCN}}{m_D m_C m_N}\right) \left(\frac{m_H m_D}{m_D - m_H}\right)}$$

$$r_{CN} = \sqrt{\left[\frac{M_r(\text{HCN}) I_{HCN}}{A_r(\text{H}) A_r(\text{C}) A_r(\text{N})} - \frac{M_r(\text{DCN}) I_{DCN}}{A_r(\text{D}) A_r(\text{C}) A_r(\text{N})}\right] \left[\frac{A_r(\text{H}) A_r(\text{D})}{A_r(\text{D}) - A_r(\text{H})}\right] \times \frac{1}{u}}$$

$$r_{CN} = \sqrt{\left(\frac{27,0109 \times 1,8979 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2}{1,0078 \times 12,0000 \times 14,0031} - \frac{28,0172 \times 2,3164 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2}{2,0141 \times 12,0000 \times 14,0031}\right) \left(\frac{1,0078 \times 2,0141}{2,0141 - 1,0078}\right) \times \frac{1}{1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}}}$$

$$r_{CN} = 116,1 \text{ pm}$$

$$m_{HCN} I_{HCN} = m_H m_N (r_{CH}^2 + 2r_{CH} r_{CN} + r_{CN}^2) + m_H m_C r_{CH}^2 + m_C m_N r_{CN}^2$$

$$m_{HCN} I_{HCN} = m_H m_N r_{CH}^2 + 2m_H m_N r_{CH} r_{CN} + m_H m_N r_{CN}^2 + m_H m_C r_{CH}^2 + m_C m_N r_{CN}^2$$

$$m_H (m_N + m_C) r_{CH}^2 + 2m_H m_N r_{CN} r_{CH} + m_N r_{CN}^2 (m_H + m_C) - m_{HCN} I_{HCN} = 0$$

$$a = m_H (m_N + m_C) = 7,2213 \times 10^{-53} \text{ kg}^2$$

$$b = 2m_H m_N r_{CN} = 9,0309 \times 10^{-63} \text{ kg}^2 \text{ m}$$

$$c = m_N r_{CN}^2 (m_H + m_C) - m_{HCN} I_{HCN} = -1,7424 \times 10^{-72} \text{ kg}^2 \text{ m}^2$$

$$r_{CH} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$r_{CH,1} = -230,0 \text{ pm}$$

$$r_{CH,2} = 104,9 \text{ pm}$$

Z5.15. a)

$$\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

$$I = \frac{h}{8\pi^2 c \tilde{B}}$$

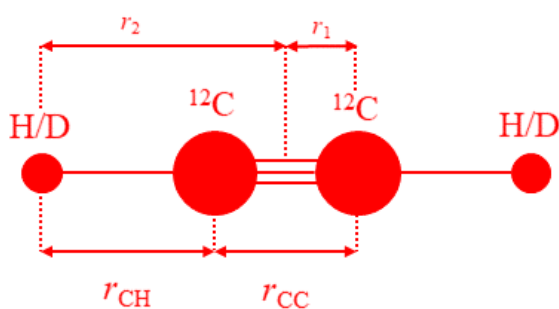
$$I(^{12}\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 117,66 \text{ m}^{-1}}$$

$$I(^{12}\text{C}_2\text{H}_2) = 2,3776 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

$$I(^{12}\text{C}_2\text{D}_2) = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 84,767 \text{ m}^{-1}}$$

$$I(^{12}\text{C}_2\text{D}_2) = 3,3002 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

b)



$$I = \sum_i m_i \cdot r_i^2$$

$$I(^{12}\text{C}_2\text{H}_2) = 2m(^{12}\text{C})r_1^2 + 2m(\text{H})r_2^2$$

$$I(^{12}\text{C}_2\text{D}_2) = 2m(^{12}\text{C})r_1^2 + 2m(\text{D})r_2^2$$

$$I(^{12}\text{C}_2\text{D}_2) - I(^{12}\text{C}_2\text{H}_2) = 2m(\text{D})r_2^2 - 2m(\text{H})r_2^2$$

$$I(^{12}\text{C}_2\text{D}_2) - I(^{12}\text{C}_2\text{H}_2) = 2r_2^2[m(\text{D}) - m(\text{H})]$$

$$r_2^2 = \frac{I(^{12}\text{C}_2\text{D}_2) - I(^{12}\text{C}_2\text{H}_2)}{2[m(\text{D}) - m(\text{H})]}$$

$$r_2 = \sqrt{\frac{I(^{12}\text{C}_2\text{D}_2) - I(^{12}\text{C}_2\text{H}_2)}{2[m(\text{D}) - m(\text{H})]}}$$

$$r_2 = \sqrt{\frac{(3,3002 - 2,3776) \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2}{2 \cdot (2,0141 - 1,0078) \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}}$$

$$r_2 = 1,6618 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 166,18 \text{ pm}$$

$$r_1^2 = \frac{I(^{12}\text{C}_2\text{H}_2) - 2m(\text{H})r_2^2}{2m(^{12}\text{C})}$$

$$r_1 = \sqrt{\frac{I(^{12}\text{C}_2\text{H}_2) - 2m(\text{H})r_2^2}{2m(^{12}\text{C})}}$$

$$r_1 = \sqrt{\frac{2,3776 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2 - 2 \cdot 1,0078 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (1,6618 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2}{2 \cdot 12,000 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}}$$

$$r_1 = 6,040 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 60,40 \text{ pm}$$

$$r_{\text{CC}} = 2r_1 = 2 \cdot 60,40 \text{ pm}$$

$$r_{\text{CC}} = 120,8 \text{ pm}$$

$$r_{\text{CH}} = r_2 - r_1 = 166,18 \text{ pm} - 60,40 \text{ pm}$$

$$r_{\text{CH}} = 105,8 \text{ pm}$$

Z5.16. a)

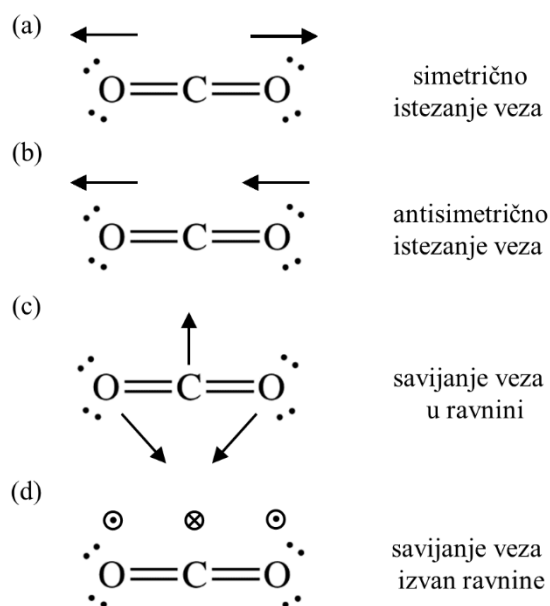
$$N = 3 \cdot i - 5$$

$$i = 3$$

$$N = 3 \cdot 3 - 5$$

$$N = 4$$

b)



c)

2. Newtonov zakon: $F_1 + F_2 = m(C)a$

Hookeov zakon: $F = -kx$

$$-kx - kx = m(C)a$$

$$-2kx = m(C)a$$

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2k}{m(C)}}$$

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

$$\frac{c}{\lambda} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2k}{m(C)}}$$

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\sqrt{\frac{2k}{m(C)}}}$$

$$\lambda = \frac{2\pi \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{\sqrt{\frac{2 \cdot 1904 \text{ N m}^{-1}}{12,01 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}}}$$

$$\lambda = 4,31 \mu\text{m}$$

d) Ugljični dioksid se nalazi u atmosferi Titana.

Z5.17. a)

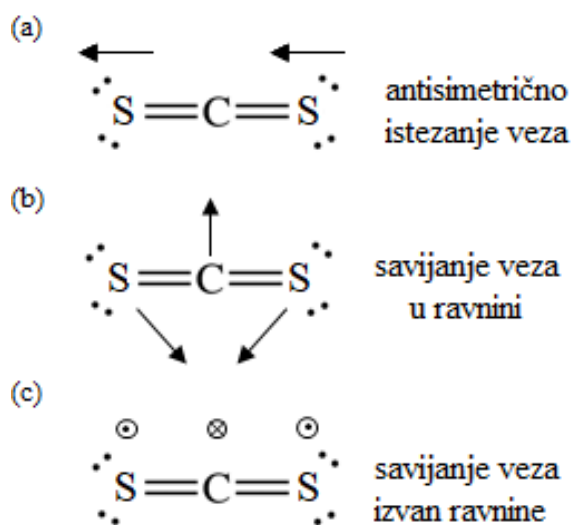
$$N = 3 \cdot i - 5$$

$$i = 3$$

$$N = 3 \cdot 3 - 5$$

$$N = 4$$

b)



c)

$$F_1 + F_2 = m(C)a$$

$$-kx - kx = m(C)a$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2k}{m(\text{C})}}$$

$$\nu = \tilde{\nu} \cdot c$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{2k}{m(\text{C})}}$$

$$k = 2\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2 m(\text{C})$$

—očitano sa slike 79.: $\tilde{\nu} \approx 1540 \text{ cm}^{-1}$

$$k = 2\pi^2 \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 \cdot (154000 \text{ m}^{-1})^2 \cdot 12,01 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$k = 840 \text{ N m}^{-1}$$

- d) Veza u molekuli $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ je jača i kraća od veze u molekuli $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ što se zaključuje na temelju puno veće konstante sile $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ veze u odnosu na $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ vezu. Atom kisika je elektronegativniji i manji od atoma sumpora pa će se nalaziti bliže centralnom atomu ugljika.

Z5.18. a)

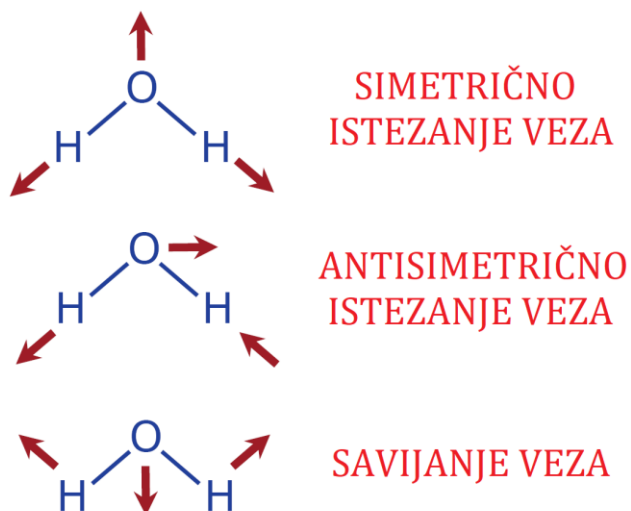
$$N = 3 \cdot i - 6$$

$$i = 3$$

$$N = 3 \cdot 3 - 6$$

$$N = 3$$

b)



c)

$$\nu = c \cdot \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$k = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2 \mu$$

$$\mu = \frac{m(\text{O}) \cdot m(\text{H})}{m(\text{O}) + m(\text{H})} = \frac{15,999 \cdot 1,008}{15,999 + 1,008} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,574 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$k = 4\pi^2 \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 \cdot (3300 \cdot 100 \text{ m}^{-1})^2 \cdot 1,574 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$k = 609 \text{ N m}^{-1}$$

d)

$$I = \frac{p_e}{p_t} \cdot 100 \%$$

$$p_t = e \cdot r(\cdot\text{OH})$$

$$p_t = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 97 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 1,56 \cdot 10^{-29} \text{ C m}$$

$$p_t = 4,67 \text{ D}$$

$$I = \frac{1,76 \text{ D}}{4,67 \text{ D}} \cdot 100 \%$$

$$I = 37,66 \%$$

Z5.19. a)

$$\tilde{\nu}(v = 1 \leftarrow v = 0) = 2144 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}(v = 2 \leftarrow v = 0) = 4180 \text{ cm}^{-1}$$

b)

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\tilde{\nu}(v = 1 \leftarrow v = 0) = G(1) - G(0)$$

$$\tilde{\nu}(v = 1 \leftarrow v = 0) = \frac{3}{2} \omega_e - \frac{9}{4} \chi_e \omega_e - \frac{1}{2} \omega_e + \frac{1}{4} \chi_e \omega_e$$

$$\tilde{\nu}(v = 1 \leftarrow v = 0) = \omega_e - 2\chi_e \omega_e$$

$$\tilde{\nu}(v = 2 \leftarrow v = 0) = G(2) - G(0)$$

$$\tilde{\nu}(v = 2 \leftarrow v = 0) = \frac{5}{2} \omega_e - \frac{25}{4} \chi_e \omega_e - \frac{1}{2} \omega_e + \frac{1}{4} \chi_e \omega_e$$

$$\tilde{\nu}(v = 2 \leftarrow v = 0) = 2\omega_e - 6\chi_e \omega_e$$

$$2\omega_e - 6\chi_e \omega_e = 4180 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_e - 2\chi_e \omega_e = 2144 \text{ cm}^{-1} / \cdot 3$$

$$3\omega_e - 6\chi_e \omega_e = 6432 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_e = 2252 \text{ cm}^{-1}$$

$$\chi_e = \frac{\omega_e - 2144 \text{ cm}^{-1}}{2\omega_e}$$

$$\chi_e = \frac{2252 \text{ cm}^{-1} - 2144 \text{ cm}^{-1}}{2 \cdot 2252 \text{ cm}^{-1}}$$

$$\chi_e = 0,024$$

c)

$$\tilde{\nu}(v = 2 \leftarrow v = 1) = G(2) - G(1)$$

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\tilde{\nu}(v = 2 \leftarrow v = 1) = \frac{5}{2} \omega_e - \frac{25}{4} \chi_e \omega_e - \frac{3}{2} \omega_e + \frac{9}{4} \chi_e \omega_e$$

$$\tilde{\nu}(v = 2 \leftarrow v = 1) = \omega_e - 4\chi_e \omega_e$$

$$\tilde{\nu}(v = 2 \leftarrow v = 1) = 2252 \text{ cm}^{-1} - 4 \cdot 0,024 \cdot 2252 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}(v = 2 \leftarrow v = 1) = 2036 \text{ cm}^{-1}$$

- d) Vruća vrpca se ne opaža u IR spektru jer ju prekriva vrpca osnovnog prijelaza koja je većeg intenziteta. Pri sobnoj temperaturi vruća vrpca je gotovo zanemarivog intenziteta, jer se malo molekula nalazi u pobuđenom vibracijskom stanju kvantnog broja $v'' = 1$.

Z5.20. a)

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m(^1\text{H}) \cdot m(^{127}\text{I})}{m(^1\text{H}) + m(^{127}\text{I})} = \frac{1,008 \cdot 126,905}{1,008 + 126,905} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\mu = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}} \sqrt{\frac{643,3 \text{ N m}^{-1}}{1,87 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}}$$

$$\omega_e = 2314,6 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}(1 \leftarrow 0) = \omega_e - 2\chi_e \omega_e$$

$$\tilde{\nu}(2 \leftarrow 0) = 2\omega_e - 6\chi_e \omega_e$$

$$\tilde{\nu}(2 \leftarrow 0) - \tilde{\nu}(1 \leftarrow 0) = \omega_e - 4\chi_e \omega_e$$

$$\chi_e = \frac{\omega_e - [\tilde{\nu}(2 \leftarrow 0) - \tilde{\nu}(1 \leftarrow 0)]}{4\omega_e}$$

$$\chi_e = \frac{2314,6 \text{ cm}^{-1} - 2072 \text{ cm}^{-1}}{4 \cdot 2314,6 \text{ cm}^{-1}}$$

$$\chi_e = 0,0262$$

b)

$$\Delta E(v + 1 \leftarrow v) = \frac{\Delta E(1 \leftarrow 0)}{2}$$

$$hc[G(v + 1) - G(v)] = \frac{hc[G(1) - G(0)]}{2}$$

$$G(v + 1) - G(v) = \frac{G(1) - G(0)}{2}$$

$$\omega_e \left(v + \frac{3}{2}\right) - \omega_e \chi_e \left(v + \frac{3}{2}\right)^2 - \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \omega_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 = \frac{\omega_e - 2\chi_e \omega_e}{2}$$

$$\begin{aligned} \omega_e \left(v + \frac{3}{2}\right) - \omega_e \chi_e \left(v^2 + 3v + \frac{9}{4}\right) - \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \omega_e \chi_e \left(v^2 + v + \frac{1}{4}\right) \\ = \frac{\omega_e - 2\chi_e \omega_e}{2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \omega_e v + \frac{3}{2} \omega_e - \omega_e \chi_e v^2 - 3\omega_e \chi_e v - \frac{9}{4} \omega_e \chi_e - \omega_e v - \frac{1}{2} \omega_e + \omega_e \chi_e v^2 + \omega_e \chi_e v \\ + \frac{1}{4} \omega_e \chi_e = \frac{\omega_e - 2\chi_e \omega_e}{2} \end{aligned}$$

$$-2\omega_e \chi_e v - 2\omega_e \chi_e + \omega_e = \frac{\omega_e - 2\chi_e \omega_e}{2}$$

$$-4\omega_e \chi_e v - 4\omega_e \chi_e + 2\omega_e = \omega_e - 2\chi_e \omega_e$$

$$v = \frac{\omega_e - 2\omega_e \chi_e}{4\omega_e \chi_e}$$

$$v = \frac{1}{4\chi_e} - \frac{1}{2}$$

$$v = 9$$

Z5.21. a)

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m(^{184}\text{W}) \cdot m(^{12}\text{C})}{m(^{184}\text{W}) + m(^{12}\text{C})} = \frac{183,951 \cdot 12,000}{183,951 + 12,000} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\mu = 1,87 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}} \sqrt{\frac{643,3 \text{ N m}^{-1}}{1,87 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}}$$

$$\omega_e = 98397 \text{ m}^{-1}$$

$$\omega_e = 984 \text{ cm}^{-1}$$

b)

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\tilde{\nu}(v = 1 \leftarrow v = 0) = G(1) - G(0)$$

$$\tilde{\nu}(v = 1 \leftarrow v = 0) = \frac{3}{2} \omega_e - \frac{9}{4} \chi_e \omega_e - \frac{1}{2} \omega_e + \frac{1}{4} \chi_e \omega_e$$

$$\tilde{\nu}(v = 1 \leftarrow v = 0) = \omega_e - 2\chi_e \omega_e$$

$$\tilde{\nu}(v = 1 \leftarrow v = 0) = 984 \text{ cm}^{-1} - 2 \cdot 0,0113 \cdot 984 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}(v = 1 \leftarrow v = 0) = 962 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}(v = 2 \leftarrow v = 0) = G(2) - G(0)$$

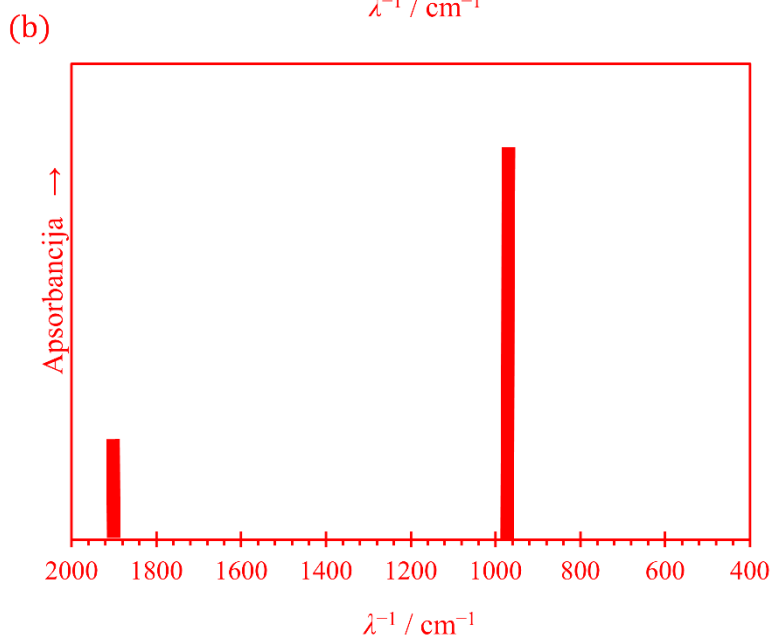
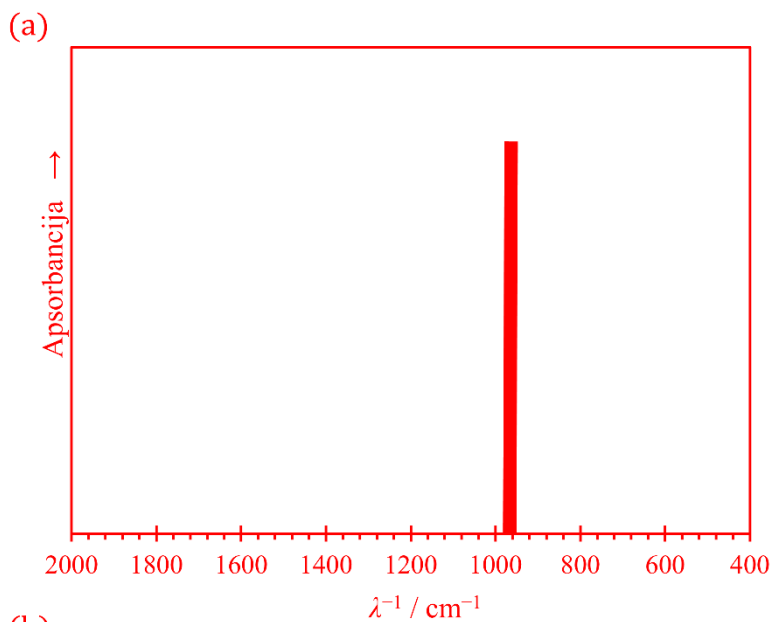
$$\tilde{\nu}(v = 2 \leftarrow v = 0) = \frac{5}{2} \omega_e - \frac{25}{4} \chi_e \omega_e - \frac{1}{2} \omega_e + \frac{1}{4} \chi_e \omega_e$$

$$\tilde{\nu}(v = 2 \leftarrow v = 0) = 2\omega_e - 6\chi_e \omega_e$$

$$\tilde{\nu}(\nu = 2 \leftarrow \nu = 0) = 2 \cdot 984 \text{ cm}^{-1} - 6 \cdot 0,0113 \cdot 984 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}(\nu = 2 \leftarrow \nu = 0) = 1901 \text{ cm}^{-1}$$

c)



IR spektar plinovitog uzorka $^{184}\text{W}^{12}\text{C}$ pri sobnoj temperaturi uz aproksimaciju
(a) harmoničkog i (b) anharmoničkog oscilatora.

Z5.22. a)

$$\tilde{\nu}(\nu = \nu_{\max} + 1 \leftarrow \nu = \nu_{\max}) = G(\nu_{\max} + 1) - G(\nu_{\max}) = 0$$

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$v_{\max} = \frac{1}{2\chi_e} - 1$$

$$\chi_e \omega_e = 45,2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\chi_e = \frac{45,2 \text{ cm}^{-1}}{\omega_e} = \frac{45,2 \text{ cm}^{-1}}{2622,7 \text{ cm}^{-1}} = 0,0172$$

$$v_{\max} = \frac{1}{2 \cdot 0,0172} - 1$$

$$v_{\max} = 28$$

b)

$$E_{e,m} = hcG(v_{\max})L$$

$$E_{e,m} = hcL \left[\omega_e \left(v_{\max} + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \chi_e \left(v_{\max} + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

$$E_{e,m} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot \left[262270 \text{ m}^{-1} \left(28 + \frac{1}{2} \right) - 4520 \text{ m}^{-1} \left(28 + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

$$E_{e,m} = 455,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c)

$$E_{d,m} = E_{e,m} - E_{0,m}$$

$$E_{0,m} = h \cdot c \cdot L \cdot G(v = 0)$$

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$E_{0,m} = hcL \left[\frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e \chi_e \right]$$

$$E_{0,m} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot \left[\frac{262270 \text{ m}^{-1}}{2} - \frac{4520 \text{ m}^{-1}}{4} \right]$$

$$E_{0,m} = 15,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{d,m} = (455,3 - 15,6) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{d,m} = 439,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- d) Fluor je elektronegativniji i veličinom manji atom od broma pa je veza u molekuli HF-a kraća i jača, od veze u molekuli HBr-a. Stoga je potrebna veća energija da molekula HF-a disocira.

Z5.23. a)

$$E_{d,m} = E_{e,m} - E_{0,m}$$

$$E_{e,m} = hcLG(v_{\max})$$

$$G = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\omega_e = 1478,2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_e \chi_e = 12,9 \text{ cm}^{-1}$$

$$\chi_e = 0,0087$$

$$G(v_{\max} + 1) - G(v_{\max}) = 0$$

$$v_{\max} = \frac{1}{2\chi_e} - 1 = \frac{1}{2 \cdot 0,0087} - 1$$

$$v_{\max} = 56$$

$$E_{e,m} = hcL \left[\omega_e \left(v_{\max} + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \chi_e \left(v_{\max} + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

$$E_{e,m} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ \cdot \left[147820 \text{ m}^{-1} \left(56 + \frac{1}{2} \right) - 1290 \text{ m}^{-1} \left(56 + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

$$E_{e,m} = 506,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{0,m} = h \cdot c \cdot L \cdot G(v = 0)$$

$$E_{0,m} = hcL \left[\frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e \chi_e \right]$$

$$E_{0,m} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ \cdot \left[\frac{147820 \text{ m}^{-1}}{2} - \frac{1290 \text{ m}^{-1}}{4} \right]$$

$$E_{0,m} = 8,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{d,m} = (506,8 - 8,8) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{d,m} = 498,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b)

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{5,16 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$$

$$\lambda = 240 \text{ nm}$$

c) U ultraljubičastom području (UVC).

Z5.24. a)

$$E_{d,m} = E_{e,m} - E_{0,m}$$

$$E_{d,m} = hcLG(v = v_{\max}) - hcLG(v = 0)$$

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\frac{E_{d,m}}{hcL} = \omega_e \left(v_{\max} + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \omega_e \left(v_{\max} + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{2} \omega_e + \frac{1}{4} \chi_e \omega_e$$

$$v_{\max} = \frac{1}{2\chi_e} - 1$$

$$\frac{E_{d,m}}{hcL} = \omega_e \left(\frac{1}{2\chi_e} - 1 + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \omega_e \left(\frac{1}{2\chi_e} - 1 + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{2} \omega_e + \frac{1}{4} \chi_e \omega_e$$

$$\frac{E_{d,m}}{hcL} = \frac{\omega_e}{2\chi_e} - \frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e}{4\chi_e} + \frac{\omega_e}{2} + \frac{\chi_e \omega_e}{4} - \frac{\omega_e}{2} + \frac{\chi_e \omega_e}{4}$$

$$\frac{E_{d,m}}{hcL} = \frac{\omega_e}{4\chi_e} + \frac{\chi_e \omega_e}{2} - \frac{\omega_e}{2}$$

$$\tilde{\nu}(1 \leftarrow 0) = \tilde{\nu} = G(1) - G(0)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{3}{2} \omega_e - \frac{9}{4} \chi_e \omega_e - \frac{1}{2} \omega_e + \frac{1}{4} \chi_e \omega_e$$

$$\tilde{\nu} = \omega_e - 2\chi_e \omega_e$$

$$\chi_e = \frac{\omega_e - \tilde{\nu}}{2\omega_e}$$

$$\frac{E_{d,m}}{hcL} = \frac{\omega_e^2}{2[\omega_e - \tilde{\nu}]} + \frac{\omega_e - \tilde{\nu}}{4} - \frac{\omega_e}{2}$$

$$\frac{4E_{d,m}}{hcL} = \frac{2\omega_e^2}{\omega_e - \tilde{\nu}} + \omega_e - \tilde{\nu} - 2\omega_e$$

$$\frac{4E_{d,m}}{hcL} \omega_e - \frac{4E_{d,m}}{hcL} \tilde{\nu} = 2\omega_e^2 + \omega_e^2 - 2\omega_e \tilde{\nu} + \tilde{\nu}^2 - 2\omega_e^2 + 2\omega_e \tilde{\nu}$$

$$\omega_e^2 - \frac{4E_{d,m}}{hcL} \omega_e + \tilde{\nu}^2 + \frac{4E_{d,m}}{hcL} \tilde{\nu} = 0$$

$$a\omega_e^2 + b\omega_e + c = 0$$

$$a = 1$$

$$b = -\frac{4E_{d,m}}{hcL} = -\left(\frac{4 \cdot 242 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}\right)$$

$$= -8086524,8 \text{ m}^{-1}$$

$$c = \tilde{\nu}^2 + \frac{4E_{d,m}}{hcL} = (56490 \text{ m}^{-1})^2 + 8086524,8 \text{ m}^{-1} = 4,6 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$$

$$\omega_{e1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$\omega_{e1} = 80292,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_{e2} = 572,9 \text{ cm}^{-1}$$

$$\chi_e = \frac{572,9 \text{ cm}^{-1} - 564,9 \text{ cm}^{-1}}{2 \cdot 572,9 \text{ cm}^{-1}}$$

$$\chi_e = 0,0069$$

b)

$$\tilde{\nu}(1 \leftarrow 0) = G(1) - G(0)$$

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \chi_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

$$\tilde{\nu}(1 \leftarrow 0) = \frac{3}{2} \omega_e - \frac{9}{4} \chi_e \omega_e - \frac{1}{2} \omega_e + \frac{1}{4} \chi_e \omega_e$$

$$\tilde{\nu}(1 \leftarrow 0) = \omega_e - 2\chi_e \omega_e$$

$$\tilde{\nu}(1 \leftarrow 0) = 549,4 \text{ cm}^{-1} - 2 \cdot 0,0069 \cdot 549,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}(1 \leftarrow 0) = 541,8 \text{ cm}^{-1}$$

5.5. Literatura

1. E. J. van Kampen, W. G. Zijlstra, *Adv. Clin. Chem.* **8** (1966) 141–187. (zadatak Z5.2.)
2. A. Tautua, W. Bamidele Martin, E. R. E. Diepreye, *Adv. J. Food Sci. Technol.* **6** (2014) 155–158. (zadatak Z5.3.)
3. R. Garcia-Arrona, M. Arranz, A. Bordagaray, E. Millán, *J. Lab. Chem. Educ.* **68** (2017) 26–31. (zadatak Z5.4.)
4. S. C. Habibi, J. S. Smith, A. Edwards, K. A. Darschewski, H. Weckel-Dahman, A. Elena Sjoblom, S. Faheem, O. W. Schmitz, G. Polishchuk, K. L. Kuntz, *J. Chem. Educ.* **102** (2025) 1669–1675. (zadatak 5.5.)
5. V. Vadić, J. Hršak, J. Jukić, *Arh. Hig. Rada Toksikol.* **51** (2000) 235–241. (zadatak Z5.6.)
6. A. M. Bass, A. E. Ledford, A. H. Laufer, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A* **80A** (1976) 143–166. (zadatak Z5.6.)
7. T. Belayneh Asfaw, T. Mulugeta Tadesse, A. Mihertu Ewnetie, *Adv. Chem.* **2017** (2017) 6191050. (zadatak 5.7.)
8. G. A. Blake, E. C. Sutton, C. R. Masson, T. G. Phillips, *Astrophys. J.* **315** (1987) 621–645. (zadatak 5.9.)
9. C. R. Keedy, *J. Chem. Educ.* **69** (1992) A296–A298. (zadatak 5.14.)
10. T. D. Robinson, L. Maltagliati, M. S. Marley, J. J. Fortney, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **111** (2014) 9042–9047. (zadatak 5.16.)
11. S. M. Sickafoose, A. W. Smith, M. D. Morse, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 993–1002. (zadatak Z5.21.)