

## § 1. KEMIJSKA TERMODINAMIKA

### 1.1. Rad, toplina, unutrašnja energija i entalpija

**Z1.** 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  $25 \text{ °C}$  i atmosferskom tlaku. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

b) Odredite mjerodavni reaktant u navedenoj reakciji.

(R: HCl)

Mjerodavni reaktant u promatranoj reakciji je \_\_\_\_\_.

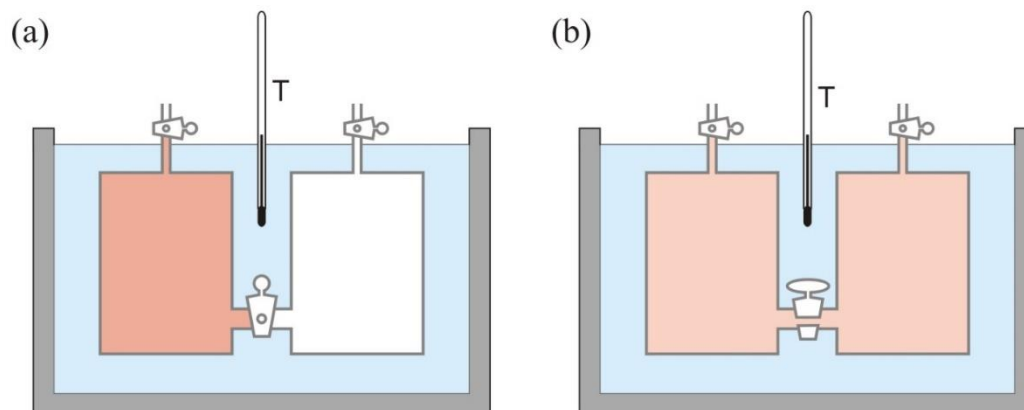
c) Izračunajte volumni rad koji obavi plinoviti produkt reakcije cinka s klorovodičnom kiselinom pri 25 °C, ako se reakcija odvija u tikvici začepljenoj čepom. Pretpostavite idealno ponašanje plina.

(R:  $w = 0$  J)

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

(R:  $w = -1,24$  J)

**Z2.** Joule je dvije bakrene posude spojene s cijevi i pipcem uronio u izoliranu posudu s 7,47 L vode i termometrom (slika 1a). U jednoj posudi je bio suhi zrak, a u drugoj vakuum. Otvaranjem pipca plin se slobodno proširio u drugu posudu (slika 1b).



Slika 1. Shematski prikaz Jouleova pokusa ekspanzije suhog zraka u vakuum.<sup>1</sup>

a) Izračunajte volumni rad koji plin napravi ekspanzijom u drugu posudu.

(R:  $w = 0 \text{ J}$ )

<sup>1</sup> T. Cvitaš, *Fizikalna kemija* (rukopis)

b) U pokusu koji je Joule izveo pri 17 °C imao je 2,20 L zraka pri tlaku od 22,3 bara. Izračunajte množinu zraka ako pretpostavite idealno ponašanje plina.

(R:  $n = 2,03$  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 na termometru ako se temperatura zraka pri ekspanziji promijeni za 1 °C. Molarni toplinski kapacitet zraka iznosi  $20,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , a specifični toplinski kapacitet vode iznosi  $4,20 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .

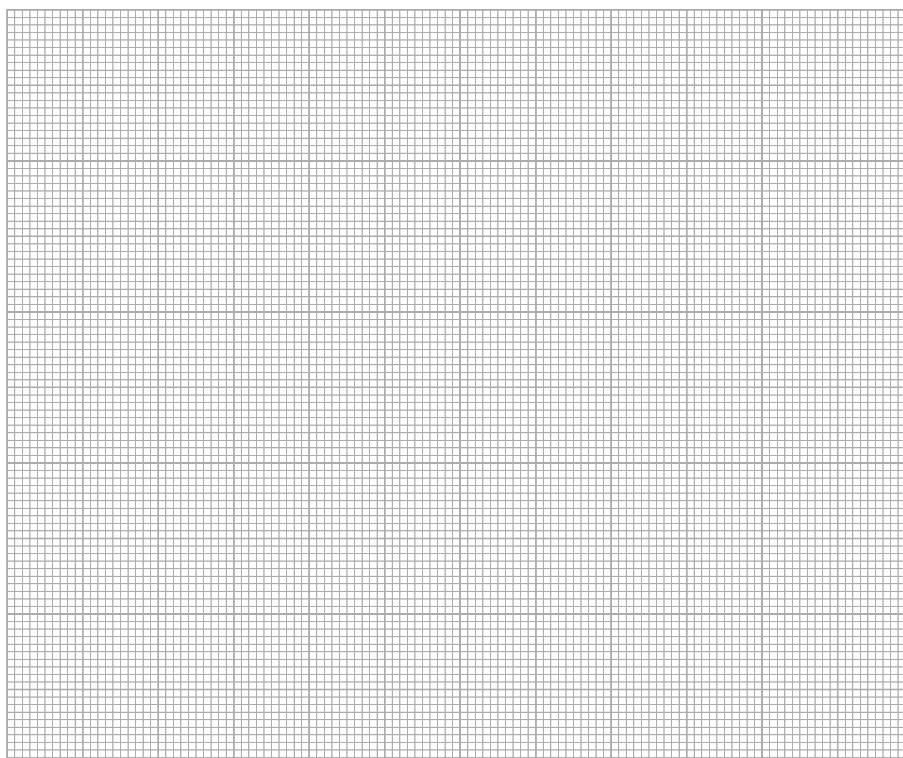
(R:  $\Delta\theta = -1,3 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$ )

**Z3.** Vodena para zagrijana na 121 °C često se koristi za sterilizaciju medicinske opreme i kemijskog posuđa.

- a) Koliko dugo treba grijati 250 mL deionizirane vode početne temperature 23 °C pri standardnom tlaku električnom grijalicom jakosti struje 10,7 A i otpora 20,5 Ω da bi se sva voda prevela u vodenu paru temperature 121 °C? Specifični toplinski kapacitet vode pri standardnom tlaku iznosi 4,20 J K<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, a vodene pare 2,01 J K<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. Pretpostavite da specifični toplinski kapaciteti vode i pare ne ovise o temperaturi. Standardna entalpija kondenzacije vodene pare pri 100 °C iznosi -40,7 kJ mol<sup>-1</sup>.

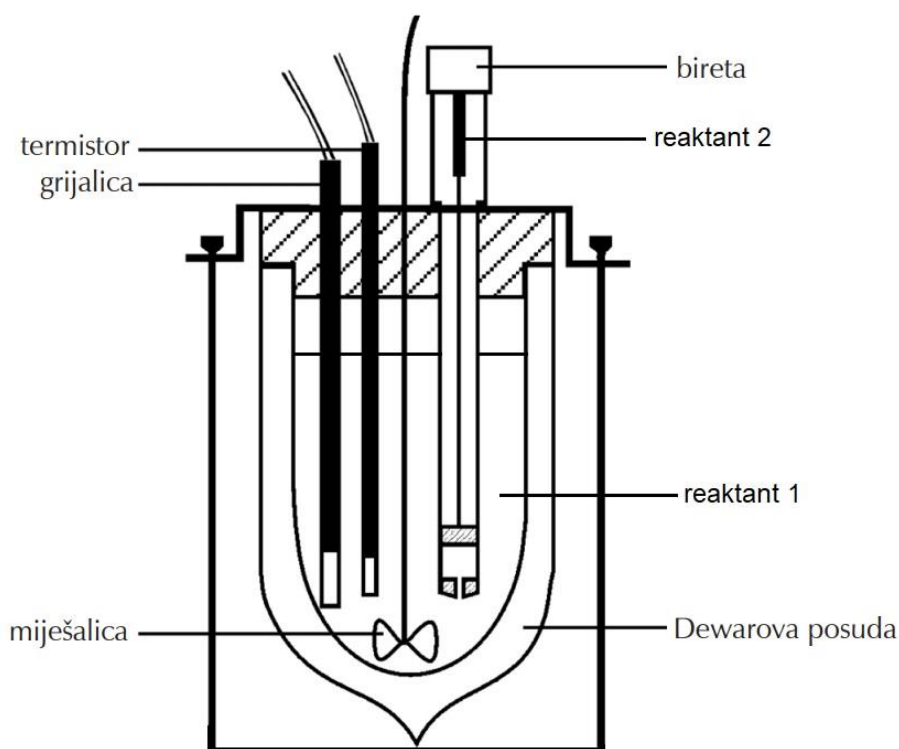
(R:  $t = 280$  s)

- b) Nacrtajte ovisnost temperature sustava o količini dovedene topline tijekom zagrijavanja deionizirane vode s 23 °C na 121 °C iz prethodnog podzadatka.



Slika 2. Ovisnost temperature o dovedenoj toplini tijekom zagrijavanja 250 g deionizirane vode električnom grijalicom pri standardnom tlaku.

**Z4.** Neutralizacija natrijeve lužine sumpornom kiselinom praćena je adijabatskim reakcijskim kalorimetrom (slika 3.). 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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.



Slika 3. Shematski prikaz kvaziadijabatskog reakcijskog kalorimetra.<sup>2</sup>

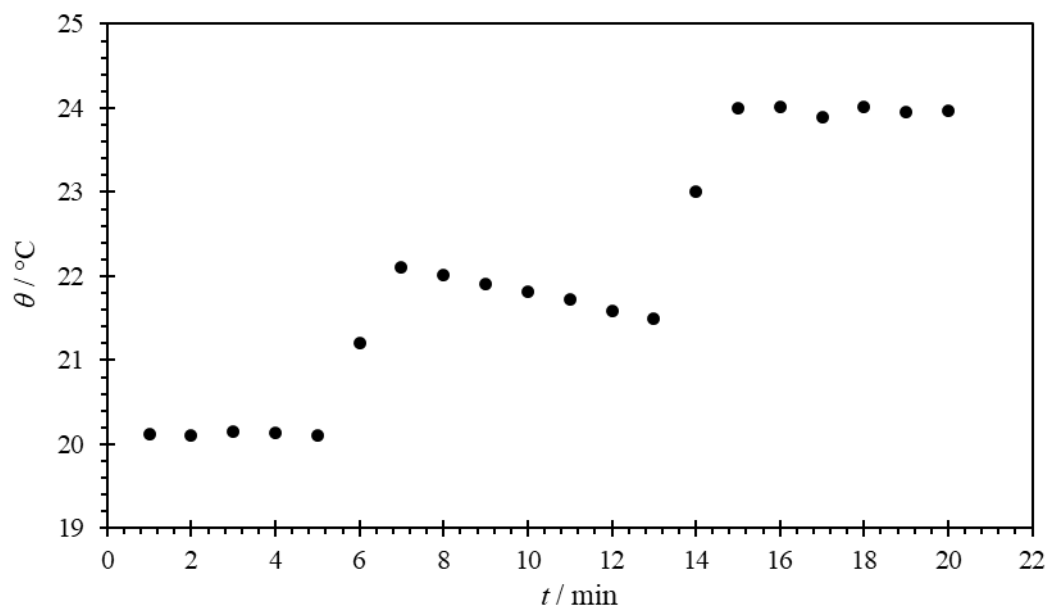
- a) Napišite jednadžbu reakcije neutralizacije natrijeve lužine sumpornom kiselinom. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

<sup>2</sup> V. Tomišić, T. Preočanin, N. Kallay, *Osnove fizikalne kemije*, Zavod za fizikalnu kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2012, str. 10.



b) Iz dobivenog termograma (slika 4.) Dickinsonovom metodom odredite temperaturni skok uslijed kemijske reakcije te uslijed baždarenja.

(R:  $\Delta T_r = 2,2$  K,  $\Delta T_b = 2,7$  K)



Slika 4. Termogram za reakciju neutralizacije NaOH ( $V = 20$  mL,  $c = 0,10$  mol dm<sup>-3</sup>) s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $V = 5$  mL,  $c = 0,10$  mol dm<sup>-3</sup>).

$\Delta T_r =$  \_\_\_\_\_       $\Delta T_b =$  \_\_\_\_\_

c) Izračunajte toplinski kapacitet kalorimetra.

(R:  $C = 25,4$  J K<sup>-1</sup>)

d) Odredite mjerodavni reaktant u reakciji neutralizacije.

(R:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

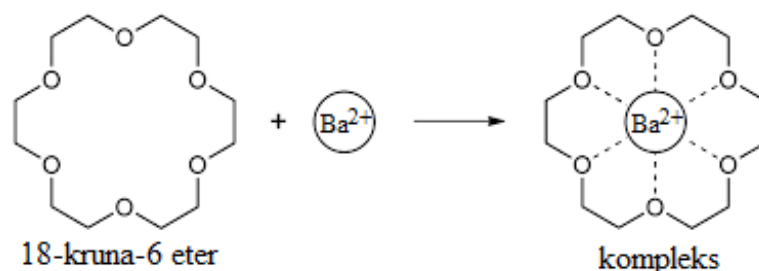
Mjerodavni reaktant u promatranoj reakciji je \_\_\_\_\_.

e) Izračunajte reakcijsku entalpiju za promatranu reakciju.

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

f) Objasnite zašto je većina reakcija neutralizacije egzoterman proces.

**Z5.** 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.

(R:  $\text{Ba}^{2+}$  ioni)

Mjerodavni reaktant u promatranoj reakciji je/su \_\_\_\_\_.

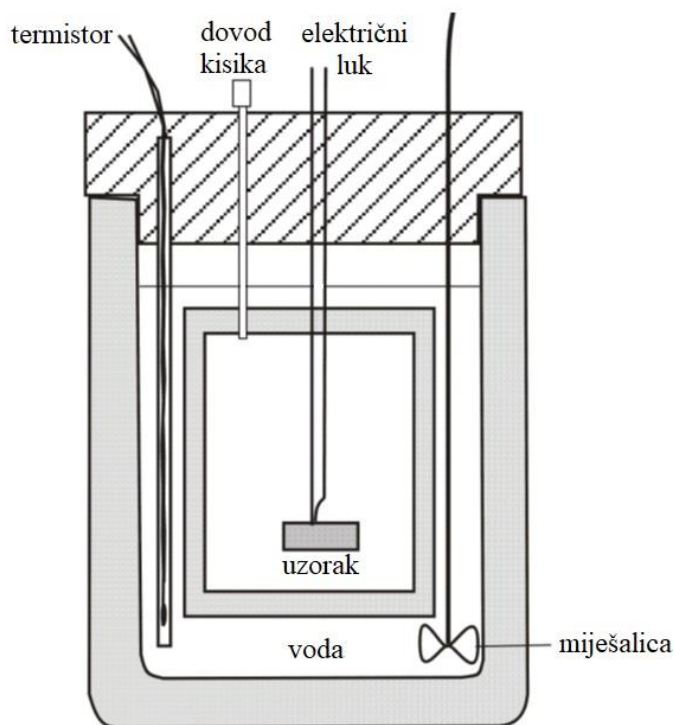
- b) Usljed kompleksiranja barijevih kationa s 18-kruna-6 eterom temperatura u reakcijskom kalorimetru povisila se za 9,8 mK. Izračunajte toplinski kapacitet kalorimetra ako pretpostavite da je reakcija kompleksiranja ireverzibilna i ako zanemarite entalpije razrjeđivanja tvari.

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

- c) Osim što se može eksperimentalno odrediti, toplinski kapacitet kalorimetra može se izračunati kao zbroj toplinskih kapaciteta 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 °C ima specifični toplinski kapacitet  $4,20 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .

(R:  $u = 84,2 \%$ )

**Z6.** Kalorijske vrijednosti prehrambenih proizvoda mogu se odrediti kombustijskim kalorimetrom (slika 5.). U svrhe određivanja kalorijske vrijednosti kuhinjskog šećera izbaždaren je kombustijski kalorimetar pri 25 °C spaljivanjem 0,58 g benzojeve kiseline ( $C_6H_5COOH$ ) pri čemu se temperatura u kalorimetru povisila za 2,09 °C.



Slika 5. Shematski prikaz kombustijskog kalorimetra.<sup>2</sup>

- a) Napišite jednadžbu kemijske reakcije sagorijevanja benzojeve kiseline pri 25 °C i standardnom tlaku. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

<sup>2</sup> V. Tomišić, T. Preočanin, N. Kallay, *Osnove fizikalne kemije*, Zavod za fizikalnu kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2012, str. 10.

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

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

c) Odredite toplinski kapacitet kalorimetra.

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





d) Napišite jednadžbu kemijske reakcije izgaranja saharoze ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) 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 ( $1\text{ kcal} = 4\,184\text{ J}$ ).

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

**Z7.** Kalorijske vrijednosti alkoholnih pića mogu se odrediti kombustijskim kalorimetrom.

a) Napišite jednadžbu kemijske reakcije sagorijevanja etanola u kombustijskom kalorimetru pri 25 °C i tlaku od 1 bar. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

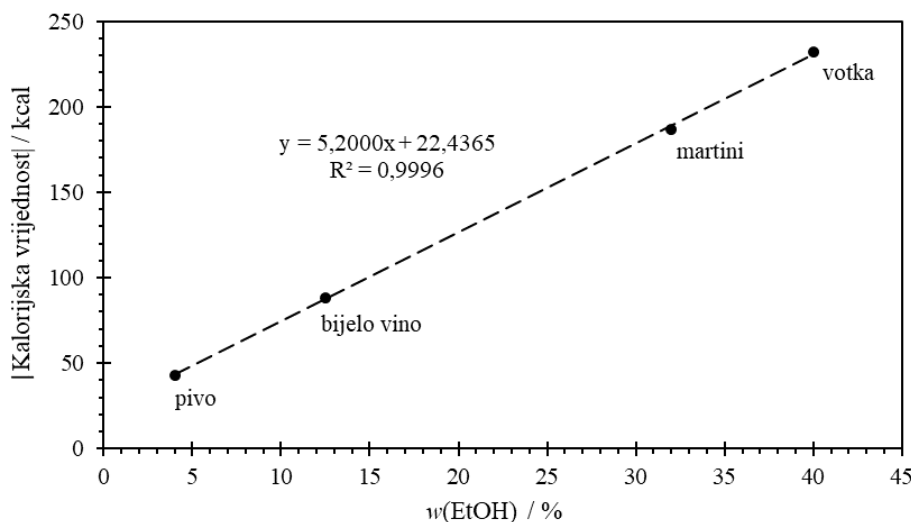
b) Kombustijski kalorimetar izbaždaren je pri 25 °C spaljivanjem 0,825 g benzojeve kiseline ( $C_6H_5COOH$ ) pri čemu se temperatura u kalorimetru povisila za 1,94 °C. Odredite toplinski kapacitet kalorimetra, ako standardna unutrašnja energija izgaranja benzojeve kiseline pri 25 °C iznosi  $-3227,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

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

- c) Pored zanemarive količine aditiva okusa, votka se uglavnom sastoji od etanola i vode čija je kalorijska vrijednost 0 kcal. Izračunajte kalorijsku vrijednost 100 g votke u kojoj je maseni udio etanola 40,0 % pri 25 °C ako se izgaranjem 1,25 g etanola u prethodno izbaždarenom kombustijskom kalorimetaru temperatura povisi za 3,30 °C. Dobiveni rezultat iskažite u kilokalorijama (1 kcal = 4 184 J).

(R:  $\Delta H = -284,2$  kcal)

**Z8.** Neka alkoholna pića se mogu razmatrati kao otopine šećera glukoze ( $C_6H_{12}O_6$ ) 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 6.).



Slika 6. 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 6. odredite masu glukoze u 100 grama promatranih alkoholnih pića. Pretpostavite da je kalorijska vrijednost vode 0 kcal. Standardna entalpija izgaranja glukoze pri 25 °C iznosi  $-2840 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

(R:  $m = 5,95 \text{ g}$ )



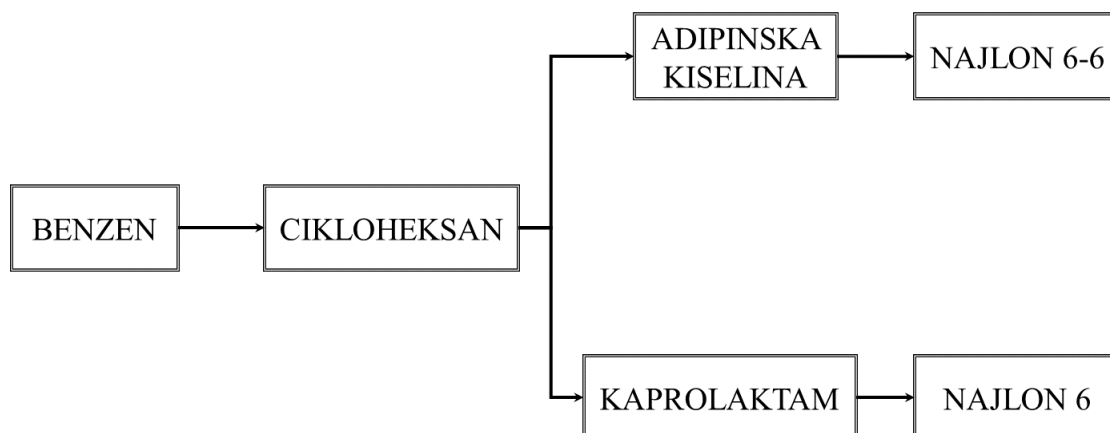
b) Na temelju jednadžbe pravca sa slike 6. odredite entalpiju sagorijevanja etanola (u  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) pri  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

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

c) Viski je žestoko alkoholno piće u kojem je maseni udio etanola 47 %. Izračunajte kalorijsku vrijednost 100 g viskija pri  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , uz pretpostavku da je udio glukoze u viskiju jednak kao i u drugim promatranim alkoholnim pićima. Dobiveni rezultat iskažite kao apsolutnu vrijednost u kilokalorijama ( $1\text{ kcal} = 4\,184\text{ J}$ ).

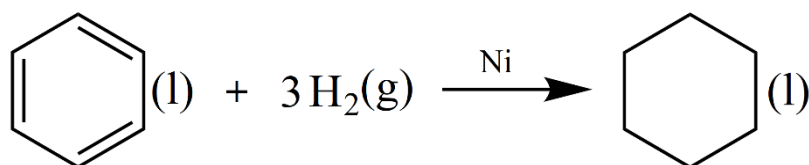
(R:  $\Delta H = -266,8\text{ kcal}$ )

**Z9.** Industrijska proizvodnja najlona sastoji se od nekoliko koraka (slika 7.).



Slika 7. 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 nikel 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 formiranja vode pri istoj temperaturi iznosi  $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

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

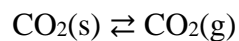




- b) Da bi se ubrzala proizvodnja cikloheksana sinteza se odvija pri višoj temperaturi. Molarni toplinski kapaciteti tekućih benzena i cikloheksana te plinovitog vodika pri 1 bar redom iznose  $82,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $156,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  i  $28,6 \text{ J K}^{-1}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

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

**Z10.** 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  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , ako pri toj temperaturi standardne entalpije stvaranja suhog leda i plinovitog ugljikovog(IV) oksida iznose  $-413,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  i  $-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

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

- 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 između  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ , sublimira suhi led na tlaku od 1 bar i time hladi proizvode? Temperaturu izrazite na Celsiusovoj skali.

(R:  $\theta = -78,1 \text{ }^\circ\text{C}$ )



**Z11.** U prvom pokusu otopljeno je 1,50 g KCl u 35 mL deionizirane vode i temperatura otopine se smanjila s 24,8 °C na 22,4 °C. U drugom pokusu otopljeno je 1,14 g CaCl<sub>2</sub> u 100 mL deionizirane vode i temperatura otopine se povećala s 27,0 °C na 29,0 °C.

a) Izračunajte molarnu entalpiju otapanja KCl i CaCl<sub>2</sub> u vodi pri atmosferskom tlaku ako pretpostavite da je specifični toplinski kapacitet otopine jednak specifičnom toplinskom kapacitetu vode i iznosi 4,20 J K<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>.

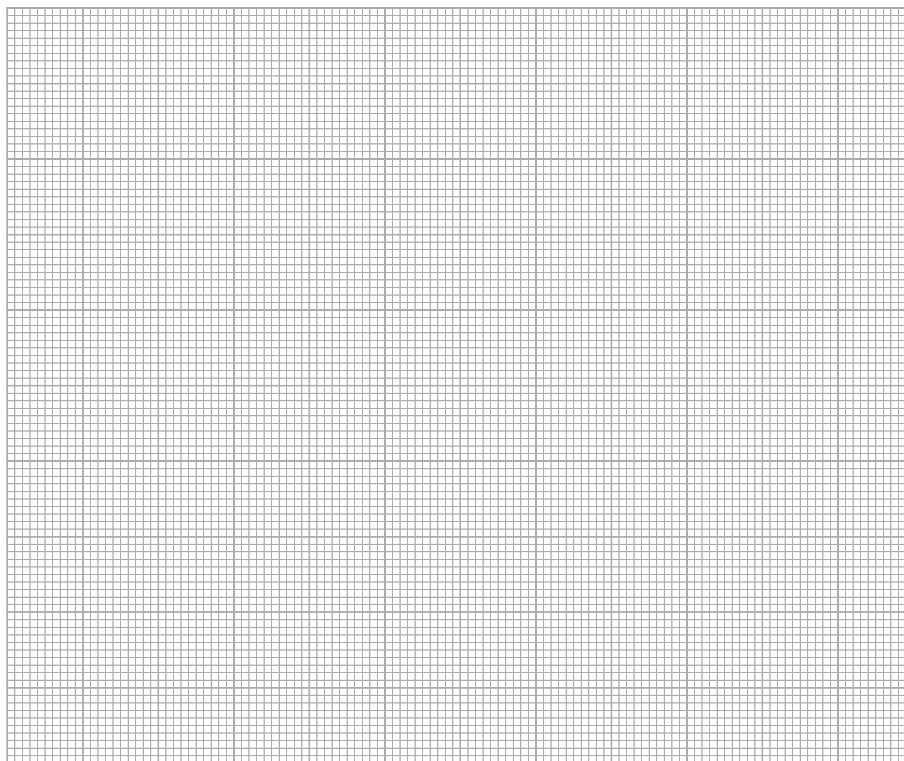
(R:  $\Delta_{\text{sol}}H(\text{KCl}) = 18,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{sol}}H(\text{CaCl}_2) = -82,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

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

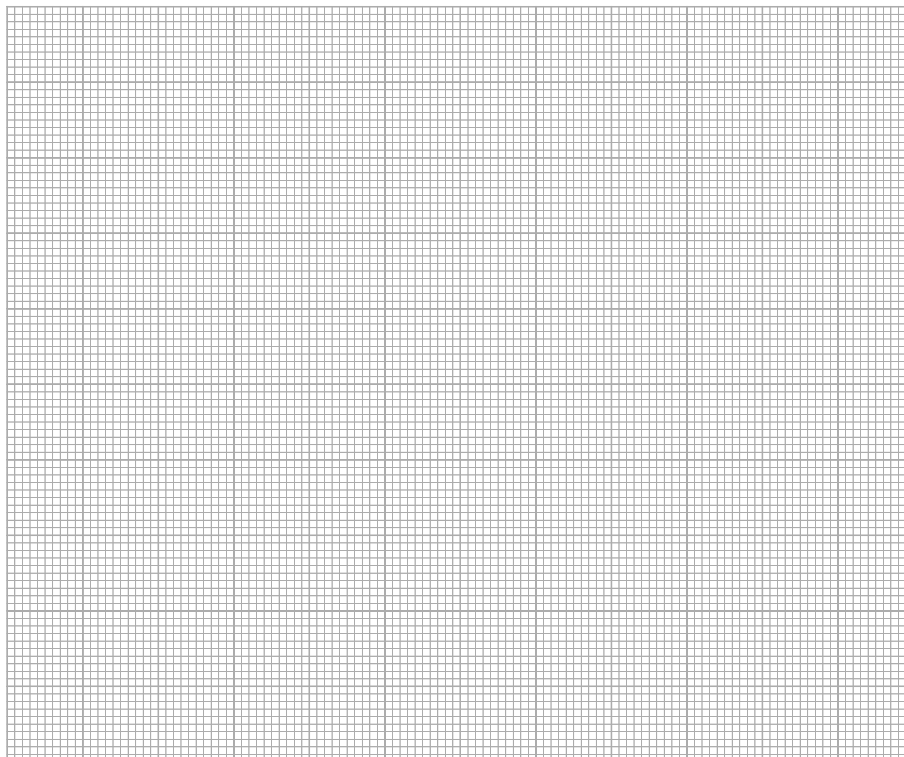
(R:  $\Delta_{\text{hid}}H(K^+) = -335,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{hid}}H(Ca^{2+}) = -1614,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

- c) Nacrtajte entalpijske dijagrame otapanja KCl i CaCl<sub>2</sub> preko entalpija kristalne rešetke i entalpija hidratacije iona.

(a)



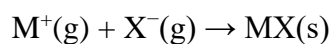
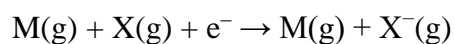
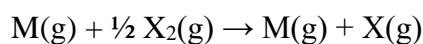
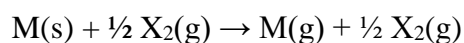
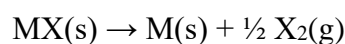
(b)



Slika 8. Entalpijski dijagram otapanja: (a) KCl-a i (b) CaCl<sub>2</sub>-a.

d) Da li su u vodenoj otopini bolje hidratizirani  $K^+$  ili  $Ca^{2+}$  ioni? Objasnite odgovor.

**Z12.** 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.

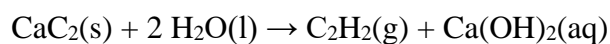


b) Izračunajte entalpiju kristalne rešetke  $\text{MgCl}_2$  pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , ako pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$ : standardna entalpija stvaranja  $\text{MgCl}_2$  iznosi  $-641,8\text{ kJ mol}^{-1}$ , standardna entalpija sublimacije  $\text{Mg}$  iznosi  $150,2\text{ kJ mol}^{-1}$ , molarna energija disocijacije molekule  $\text{Cl}_2$  iznosi  $243,0\text{ kJ mol}^{-1}$ , elektronski afinitet  $\text{Cl}$  atoma iznosi  $-348,8\text{ kJ mol}^{-1}$ , 1. energija ionizacije  $\text{Mg}$  iznosi  $738,1\text{ kJ mol}^{-1}$  i 2. energija ionizacije iznosi  $1450,2\text{ kJ mol}^{-1}$ .

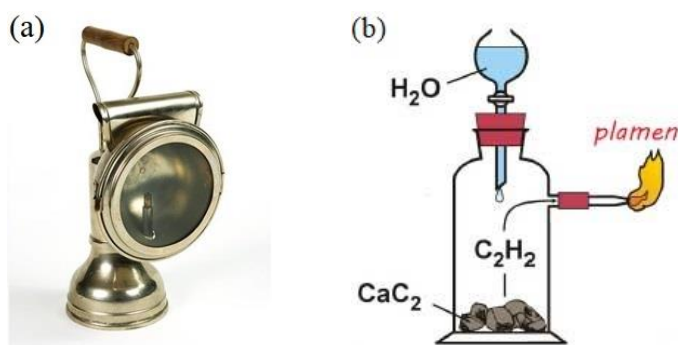
(R:  $\Delta_{\text{ks}}H = 2525,7\text{ kJ mol}^{-1}$ )

c) Hoće li veću apsolutnu vrijednost entalpije kristalne rešetke imati  $\text{MgO}$  ili  $\text{LiCl}$ ?  
Objasnite zašto.

**Z13.** Početkom 20. stoljeća za rasvjetu počela se koristiti karbidna svjetiljka (slika 9a) koja se i danas koristi, primjerice u speleologiji. Ova svjetiljka sastoji se od dva dijela (slika 9b). U donju posudu se stavlja kalcijev karbid, a u gornju se ulije voda. Polaganim dokapavanjem vode na kalcijev karbid događa se reakcija



kojom nastaje etin ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) i kalcijeva lužina. Izgaranjem oslobođenog etina dobije se plamen koji osvjetli prostoriju.



Slika 9. (a) Primjer karbidne svjetiljke.<sup>3</sup> (b) Princip rada karbidne svjetiljke.<sup>4</sup>

- a) Napišite jednadžbu kemijske reakcije izgaranja etina pri 25 °C i standardnom tlaku. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

<sup>3</sup> <http://muzeji.hr/en/collection/object/265534/rudarska-karbidna-nadzornicka-svjetiljka> (10.11.2022.)

<sup>4</sup> <https://www.orlovac.eu/etno.php> (10.11.2022.)

b) U donju posudu karbidne svjetiljke stavljeno je 192,3 grama kalcijeva karbida i dodana je voda u velikom suvišku. Izgaranjem svog nastalog etina oslobodilo se 3897 kJ topline. Izračunajte standardnu entalpiju izgaranja etina pri 25 °C.

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

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  $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

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

## 1.2. Entropija

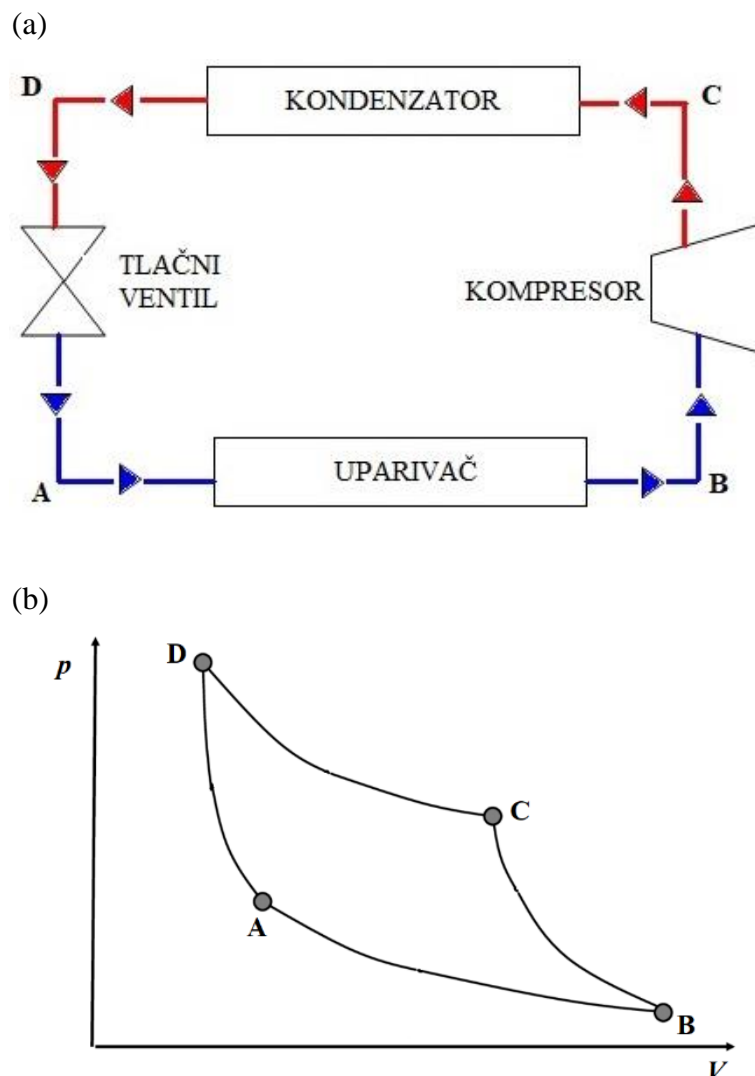
**Z14.** Lizozim je globularni enzim koji je poznat kao “antibiotik tijela” jer ubija razne bakterije.

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 mol dm<sup>-3</sup>. Standardna entalpija za taj proces pri 75,5 °C iznosi 509 kJ mol<sup>-1</sup>.

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

**Z15.** Princip rada hladnjaka (slika 10a) temelji se na Carnotovom ciklusu (slika 10b). Nekad se u hladnjacima kao radni plin koristio  $\text{NH}_3$  koji se može razmatrati kao idealni plin.



Slika 10. (a) Princip rada hladnjaka i (b) tlak-volumen dijagram za Carnotov ciklus: AB – u uparivaču plin apsorbira toplinu iz okoline pri čemu dolazi do izotermne ekspanzije, BC – u kompresoru plin se adijabatski komprimira uz povišenje temperature, CD – u kondenzatoru se toplina otpušta u okolinu uslijed izotermne kompresije i DA – prolaskom kroz tlačni ventil plin adijabatski ekspankira uz smanjenje temperature čime se zatvara Carnotov ciklus.

- a) Izračunajte promjenu entropije sustava za proces AB u kojem  $\text{NH}_3$  pri  $1\text{ }^\circ\text{C}$  i  $101\,325$  Pa ekspandira reverzibilno i izotermno s volumena  $2,0\text{ L}$  na  $6,0\text{ L}$ .

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

- b) Izračunajte promjenu entropije sustava za proces BC u kojem se  $\text{NH}_3$  pri  $1\text{ }^\circ\text{C}$  komprimira adijabatski i reverzibilno na temperaturu  $37\text{ }^\circ\text{C}$ . Pretpostavite da molarni toplinski kapacitet  $\text{NH}_3$  ne ovisi o temperaturi i iznosi  $37,4\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ .

(R:  $\Delta S_{BC} = 0\text{ J K}^{-1}$ )

c) Izračunajte promjenu entropije sustava za proces CD u kojem se  $\text{NH}_3$  pri  $37\text{ }^\circ\text{C}$  komprimira reverzibilno i izotermno s volumena  $4,5\text{ L}$  na  $1,5\text{ L}$ .

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

d) Izračunajte promjenu entropije sustava za proces DA u kojem se  $\text{NH}_3$  pri  $37\text{ }^\circ\text{C}$  adijabatski i reverzibilno ekspandira na temperaturu  $1\text{ }^\circ\text{C}$ . Prepostavite da molarni toplinski kapacitet  $\text{NH}_3$  ne ovisi o temperaturi i iznosi  $37,4\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ .

(R:  $\Delta S_{\text{DA}} = 0\text{ J K}^{-1}$ )

e) Izračunajte ukupnu promjenu entropije sustava za opisani Carnotov ciklus.

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



**Z16.** 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.

a) Izračunajte promjenu entropije okoline kada se 360 vodenih kapljica (masa jedne vodene kapljice je 0,05 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  $37,15\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ .

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

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

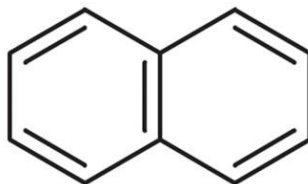
(R:  $\Delta S_{\text{sus}} = -20,53 \text{ J K}^{-1}$ )

c) Izračunajte ukupnu promjenu entropije za promatrani proces.

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

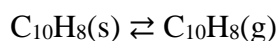
d) Na temelju dobivene vrijednosti ukupne promjene entropije objasnite zašto se pothlađene vodene kapljice pri sudaru sa zrakoplovom pretvaraju u led.

**Z17.** Naftalen (slika 11.) je bijela kristalna tvar koja se koristi kao insekticid, u prvom redu protiv moljaca. Međutim, danas se sve rjeđe koristi jer su znanstvena istraživanja pokazala da je kancerogen.



Slika 11. Kemijska struktura molekule naftalena.

Pri tlaku od 101 325 Pa i temperaturi 80 °C naftalen sublimira



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

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.

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

b) Izračunajte promjenu entropije okoline iz prethodnog podzadatka.

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

c) Izračunajte ukupnu promjenu entropije za promatrani proces.

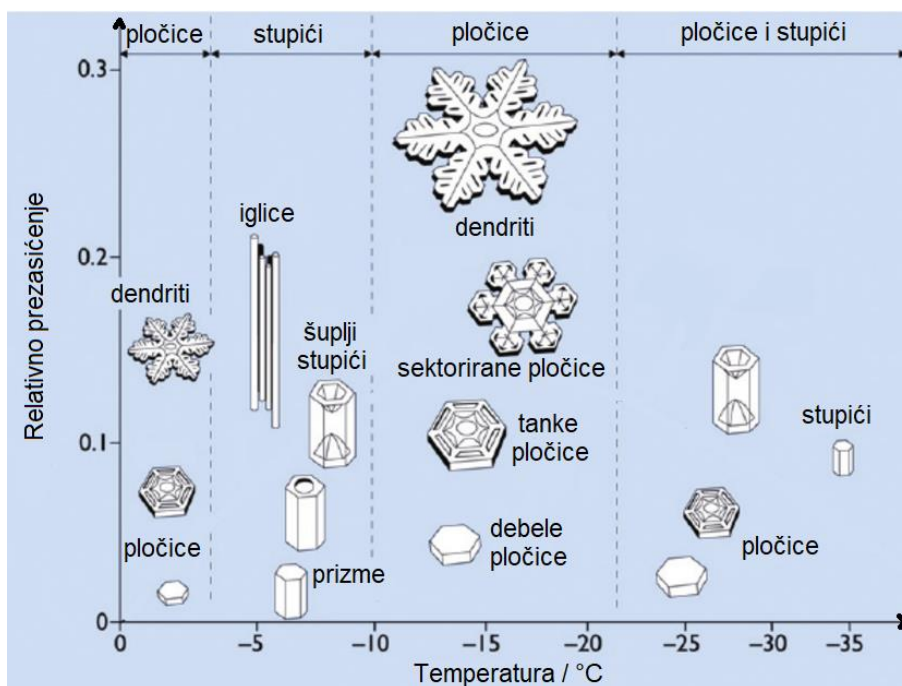
(R:  $\Delta S_{\text{UK}} = -0,86 \text{ J K}^{-1}$ )

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

DA

NE

**Z18.** 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 12.



Slika 12. Morfološki dijagram snježnih pahuljica.<sup>5</sup>

Na slici 12. može se vidjeti da je oblik pahuljice određen temperaturom na kojoj je ona nastala i prezasićenjem atmosfere vodenom parom. Relativno prezasićenje ( $\sigma$ ) je svako odstupanje tlaka vodene pare od zasićenog tlaka koje je definirano sljedećim izrazom

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

gdje je  $p$  stvarni, tj. trenutačni parcijalni tlak vodene para, a  $p_s$  parcijalni tlak vodene pare kada je atmosfera zasićena njome.

<sup>5</sup> K. G. Libbrecht, The physics of snow crystals, *Rep. Prog. Phys.* **68** (2005) 855–895.

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  $1 \text{ m}^3$  nalazi  $1,97 \text{ g}$  vodene pare. Pretpostavite idealno ponašanje molekula vodene pare.

(R:  $\sigma = 0,25$ )

b) Na temelju slike 12. zaključite koji oblik snježnih pahuljica nastaje pri  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$  i relativnom prezasićenju izračunatom u prethodnom podzadatku.

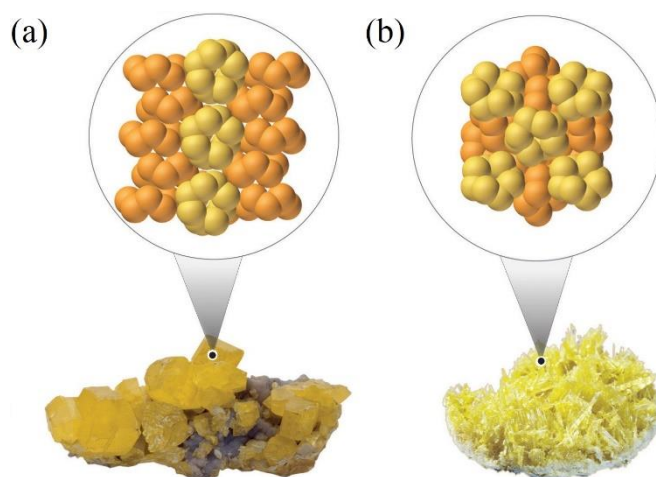


- c) Igličasti oblik snježnih pahuljica nastaje pri  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  i relativnom prezasićenju od 0,17 (slika 12.). Izračunajte promjenu entropije sustava kada se u  $1\text{ m}^3$  atmosfere sva vodena para ireverzibilno zaledi pri stalnom tlaku tako da nastanu igličaste pahuljice. Zasićeni 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.

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

- 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?

**Z19.** U blizini vulkanskih otvora zvanih fumarole mogu se pronaći kapljice tekućeg sumpora. Postupnim hlađenjem kapljica pri 115,3 °C sumpor reverzibilno kristalizira i formiraju se igličasti kristali monoklinskog  $\beta$ -sumpora (slika 13b). Daljnjim hlađenjem pri određenoj temperaturi monoklinski  $\beta$ -sumpor prelazi u ortorompski  $\alpha$ -sumpor (slika 13a).



Slika 13. (a) Ortorompska i (b) monoklinska alotropska modifikacija sumpora.

Uvećanja prikazuju strukturu  $S_8$  prstena pojedine alotropske modifikacije.

- a) Standardna entropija fazne transformacije  $\alpha$ -sumpora u  $\beta$ -sumpor iznosi  $1,091 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Znači li to da pri temperaturi transformacije  $\alpha$ -forma sumpora ima veću ili manju entropiju od  $\beta$ -forme? Za koju od te dvije alotropske modifikacije se očekuje da ima uređeniju strukturu?

b) Standardna entalpija taljenja monoklinskog sumpora pri 115,3 °C iznosi 1258 J mol<sup>-1</sup>. Hipotetski pri istim eksperimentalnim uvjetima mogao bi se taliti i ortorompski sumpor te bi tada entalpija taljenja bila 1722 J mol<sup>-1</sup>. Ako molarni toplinski kapaciteti  $\alpha$ - i  $\beta$ -forme sumpora ne ovise o temperaturi te pri tlaku 1 bar redom iznose 22,70 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> i 24,77 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> izračunajte pri kojoj temperaturi (u °C) se događa transformacija  $\alpha$ - u  $\beta$ -sumpor.

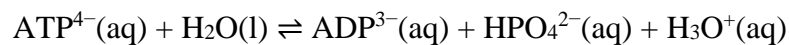
(R:  $\theta_t = 96,4$  °C)

c) Pri temperaturi transformacije izračunajte standardnu entalpiju fazne promjene  $\alpha$ - u  $\beta$ -sumpor.

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

### 1.3. Gibbsova funkcija i kemijski potencijal

**Z20.** U ljudskim stanicama energija je “pohranjena” u adenzin trifosfatu ( $\text{ATP}^{4-}$ ) koji hidrolizom gubi jednu fosfatnu skupinu čime nastaje adenzin difosfat ( $\text{ADP}^{3-}$ ):



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

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

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

(R:  $P_o/P_g = 5,7$ )

**Z21.** 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 °C i 1 bar. Obavezno napišite agregacijska stanja tvari.

b) Pri 25 °C navedena reakcija jako sporo napreduje pa se u Haber-Boschovom postupku amonijak sintetizira pri 227 °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.

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

d) Predložite dva načina kojima bi se mogla povećati proizvodnja amonijaka pri 227 °C.

**Z22.** Prirodni dijamanti nastaju na vulkanskom području oko 150 km duboko u Zemljinoj unutrašnjosti pri visokoj temperaturi i tlaku. Na Zemljinu površinu dopijevaju erupcijom vulkana.

a) Standardna entalpija stvaranja dijamanta pri 25 °C iznosi 1,895 kJ mol<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> i 2,377 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

(R:  $\Delta\mu^\ominus = 2,898$  kJ mol<sup>-1</sup>)

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<sup>-3</sup>, a gustoća dijamanta je 3,513 g cm<sup>-3</sup>. Pretpostavite da su gustoće grafita i dijamanta neovisne o tlaku.

(R:  $p = 1,529$  GPa)

**Z23.** 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  $0,917 \text{ g cm}^{-3}$  ako se tlak poveća s 1,00 bar na 2,00 bara pri  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

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

c) Izračunajte promjenu kemijskog potencijala tekuće vode gustoće  $0,999 \text{ g cm}^{-3}$  ako se tlak poveća s 1,00 bar na 2,00 bara pri  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

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

d) Na temelju izračunatih promjena kemijskog potencijala leda i vode objasnite hoće li se povišenjem tlaka s 1,00 bar na 2,00 bara pri  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  ravnoteža pomaknuti prema nastanku leda ili tekuće vode.

**Z24.** 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.

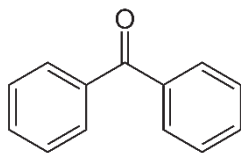
b) Ako je množinski udio kisika u atmosferi 20,78 % izračunajte koliko je mg kisika otopljeno u 1 L morske vode pri 25 °C i atmosferskom tlaku od  $10^5$  Pa. Razlika standardnih kemijskih potencijala otopljenog i plinovitog kisika pri 25 °C iznosi 16,8 kJ mol<sup>-1</sup>. Pretpostavite idealno ponašanje kisika u atmosferi i u otopini.

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

- c) Činjenica je da između plinova u atmosferi prevladavaju interakcije. Stoga izračunajte topljivost kisika (u  $\text{mg L}^{-1}$ ) pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$  i tlaku od  $10^5\text{ Pa}$  ako je množinski udio kisika u atmosferi  $20,78\%$  i koeficijent fugaciteta  $0,92$ . Razlika standardnih kemijskih potencijala otopljenog i plinovitog kisika pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$  iznosi  $16,8\text{ kJ mol}^{-1}$ .  
(R:  $\gamma(\text{O}_2) = 7,0\text{ mg L}^{-1}$ )

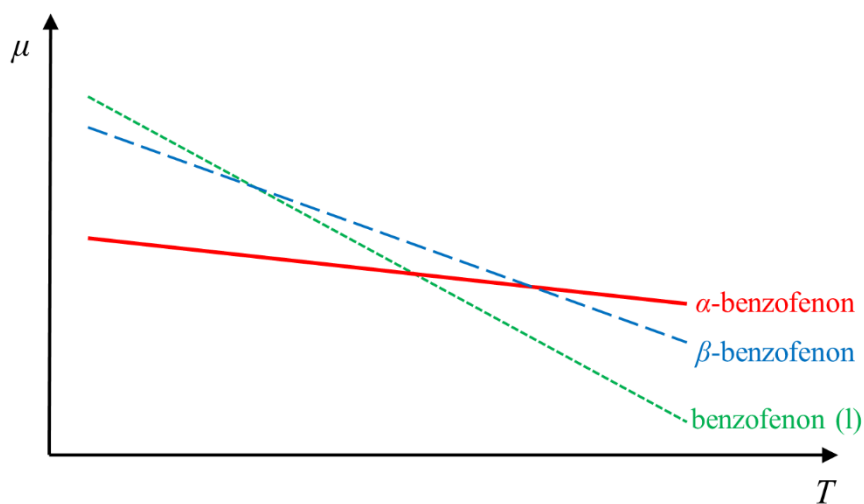


**Z25.** Benzofenon (slika 14.) je aromatski keton koji postoji u dvije polimorfne forme ( $\alpha$  i  $\beta$ ). U nekim slučajevima ako se kristalići  $\beta$  forme pri 101 325 Pa postupno zagrijavaju krutina će pri 26,0 °C prijeći u tekućinu koja zatim ponovno kristalizira i na kraju se opet rastali pri 48,5 °C.



Slika 14. Kemijska struktura benzofenona.

a) Na temelju grafičkog prikaza temperaturne ovisnosti kemijskog potencijala  $\alpha$  i  $\beta$  forme benzofenona te tekućeg benzofenona (slika 15.) objasnite zanimljivo ponašanje  $\beta$  benzofenona tijekom zagrijavanja.



Slika 15. Skica temperaturne ovisnosti kemijskog potencijala  $\alpha$ -benzofenona (puna crvena linija),  $\beta$ -benzofenona (plava iscrtkana linija) i tekućeg benzofenona (zelena točkasta linija) pri 101 325 Pa.

b) U iznimno rijetkim situacijama tijekom zagrijavanja  $\beta$  forma benzofenona će direktno prijeći u  $\alpha$  formu pri 101 325 Pa. Pri kojoj temperaturi (u °C) se događa ova fazna transformacija? Molarne entropije  $\alpha$  polimorfa,  $\beta$  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.

(R:  $\theta_t = 149,6 \text{ °C}$ )



**1.4. Gibbsova funkcija miješanja**

**Z26.** 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 °C i tlaku 1 bar.

a) Izračunajte entalpiju miješanja ovih tekućina, ako su pri 20 °C gustoće heksana i heptana redom jednake  $0,6606 \text{ g cm}^{-3}$  i  $0,6795 \text{ g cm}^{-3}$ . Pretpostavite idealno ponašanje molekula.

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

b) Izračunajte entropiju miješanja heksana i heptana pri 20 °C i tlaku od 1 bar.

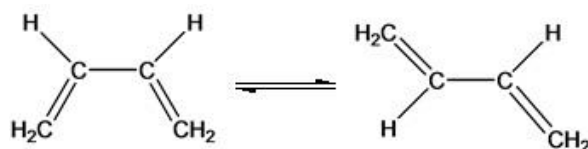
(R:  $\Delta S_{\text{mix}} = 7,54 \text{ J K}^{-1}$ )

c) Izračunajte Gibbsovu funkciju miješanja heksana i heptana.

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

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?

**Z27.** 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) Ispunite sljedeću tablicu s množinama *cis*- i *trans*-konformera, entalpijom, entropijom i Gibbsovom funkcijom sustava, ako je ukupna množina smjese *cis*- i *trans*-butadiena stalna i iznosi 1 mol. Pretpostavite da su entalpije kemijskih elemenata u najstabilnijem stanju pri danim eksperimentalnim uvjetima zanemarive.

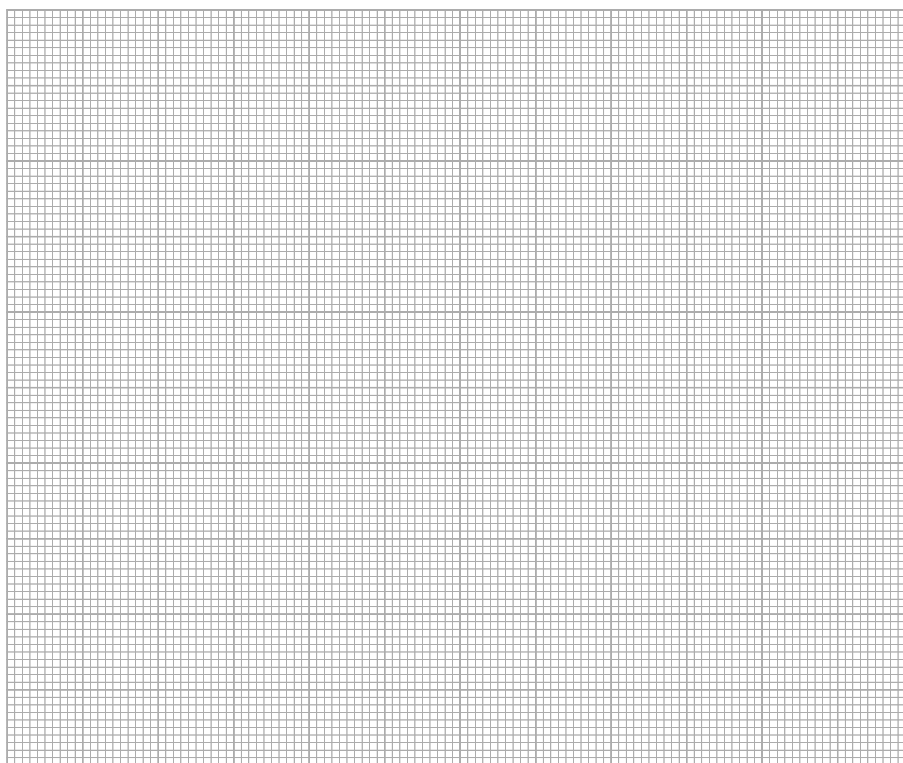
Tablica 1. Entalpija, entropija i Gibbsova funkcija smjese 1 mol *cis*- i *trans*-butadiena pri 25 °C i 1 atm u ovisnosti o doseg konformerizacije.

$\xi / \text{mol}$	$n(\textit{cis}) / \text{mol}$	$n(\textit{trans}) / \text{mol}$	$H / \text{kJ}$	$S / \text{J K}^{-1}$	$G / \text{kJ}$
0,0					
0,2					
0,4					
0,6					
0,8					
1,0					





- b) Nacrtajte ovisnost Gibbsove funkcije o doseg promatrane reakcije prema podacima iz tablice 1.



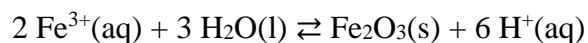
Slika 16. Gibbsova funkcija u ovisnosti o doseg konformerizacije *cis*- u *trans*-butadien pri 25 °C i 1 atm.

- c) Iz grafa ovisnosti Gibbsove funkcije o doseg konformerizacije (slika 16.) procijenite množinski udio *cis*- i *trans*-butadiena nakon uspostave kemijske ravnoteže.

(R:  $x(cis) \approx 20\%$ ;  $x(trans) \approx 80\%$ )

**1.5. Konstanta ravnoteže**

**Z28.** Usitnjeni hematit, željezov(III) oksid, se zbog izražene crvene boje koristi u ruževima za usne. Jedan od načina sinteze hematita je hidrolizom  $\text{Fe}^{3+}$  iona



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

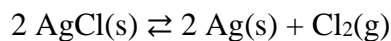
(R:  $K^\ominus = 27,8$ )

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  $\text{Fe}^{3+}$  ioni koncentracije  $1 \mu\text{mol dm}^{-3}$ , u kojem pH području neće doći do hidrolize  $\text{Fe}^{3+}$  iona i nastanka čistog hematita. Pretpostavite idealno ponašanje  $\text{Fe}^{3+}$  iona u otopini.

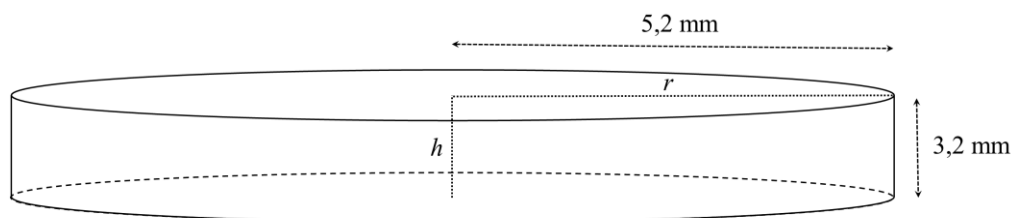
(R:  $\text{pH} < 1,76$ )

**Z29.** Poznato je da fotosenzibilne naočale potamne kada su izložene Sunčevoj svjetlosti. Međutim, manje je poznato da se na samim počecima razvitka ovog izuma princip rada temeljio na fotolizi srebrova klorida



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

- a) Unutrašnjost šuplje staklene leće cilindričnog oblika (slika 17.) presvučena je s 285 mg srebrova klorida. Nakon osvjetljavanja leće Sunčevom svjetlosti pet minuta pri 25 °C određeno je da ravnotežni tlak klora u leći iznosi  $3 \cdot 10^{-7}$  Pa.



Slika 17. Leća fotosenzibilnih naočala naznačenog radijusa i debljine.

Ako je stijenka leće (slika 17.) zanemarivo tanka izračunajte standardnu konstantu ravnoteže fotolize srebrova klorida pri 25 °C uz pretpostavku idealnog ponašanja svih sudionika reakcije.

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

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

**Z30.** Fluorit (slika 18.) je industrijski značajan mineral koji je po kemijskom sastavu pretežito građen od kalcijeva fluorida.



Slika 18. Monokristal fluorita.<sup>6</sup>

- 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<sup>-1</sup>.  
(R:  $K^{\circ} = 3,2 \cdot 10^{-11}$ )

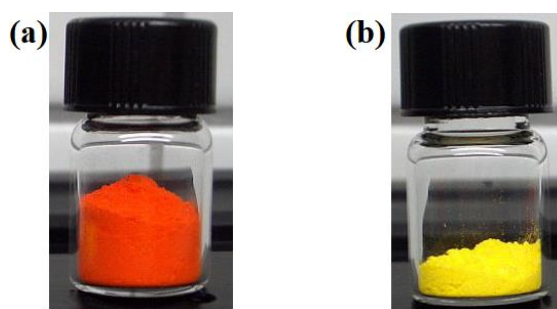
<sup>6</sup> <https://www.etsy.com/listing/561339977/green-octahedral-fluorite-crystal> (datum pristupa: 15.11.2017.)

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

(R:  $\gamma = 15,4 \text{ mg L}^{-1}$ )

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

**Z31.** Polimorfi su tvari iste kemijske formule koje imaju različit raspored atoma unutar jedinične ćelije i stoga imaju različita fizikalna i kemijska svojstva. Primjeri polimorfa su  $\alpha$  i  $\beta$  živina(II) jodid. Najočitija razlika u svojstvima ovih polimorfa je u njihovoj boji. Dok je prah  $\alpha$  forme živinog(II) jodida crvene boje, prah  $\beta$  forme je žute boje (slika 19.).



Slika 19. (a) Crvena  $\alpha$ -forma i (b) žuta  $\beta$ -forma živina(II) jodida.<sup>7</sup>

a) Osim po boji polimorfi živina(II) jodida razlikuju se i po topljivosti. Iako su oba polimorfa slabo topljiva u vodi,  $\beta$  polimorf je nešto topljiviji od  $\alpha$  polimorfa. Tako se pri 1 bar i 25 °C u 100 g vode otapa 5,5 mg  $\alpha$  polimorfa naspram 6,0 mg  $\beta$  polimorfa. Izračunajte standardnu Gibbsovu funkciju otapanja čiste  $\alpha$  i  $\beta$  forme živina(II) jodida pri 25 °C? Pritom pretpostavite idealno ponašanje iona u otopini.

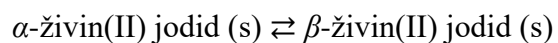
(R:  $\Delta_{\text{sol}}G^\circ(\alpha) = 63\,640 \text{ J mol}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{sol}}G^\circ(\beta) = 62\,993 \text{ J mol}^{-1}$ )

<sup>7</sup> [https://en.wikipedia.org/wiki/Mercury\(II\)\\_iodide](https://en.wikipedia.org/wiki/Mercury(II)_iodide) (datum pristupa: 20.4.2021.)





b) Ako se gleda prijelaz  $\alpha$  u  $\beta$  polimorf živina(II) jodida u čvrstom stanju

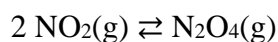


koliko iznosi standardna reakcijska Gibbsova energija tog polimorfnog prijelaza pri 25 °C?

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

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

**Z32.** Dimerizacijom smeđeg plina dušikovog dioksida pri 25 °C nastaje bezbojni plin didušikov tetraoksid uz oslobađanje topline



Budući da  $\text{NO}_2$  apsorbira zračenje u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra, a  $\text{N}_2\text{O}_4$  ne apsorbira zračenje u tom dijelu spektra ova reverzibilna reakcija bi mogla poslužiti za kontrolirano filtriranje zračenja u vidljivom dijelu spektra.

a) Izračunajte množinski udio  $\text{N}_2\text{O}_4$  u 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.

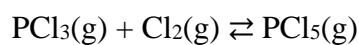
(R:  $x(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,682$ )

- b) Predložite dva načina kojima bi se mogao povećati množinski udio  $\text{N}_2\text{O}_4$  u reakcijskoj smjesi koja se nalazi u zatvorenom sustavu.

c) Izračunajte množinski udio  $\text{N}_2\text{O}_4$  u reakcijskoj smjesi pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$  i tlaku od  $1\text{ MPa}$  uz pretpostavku idealnog ponašanja plinova.

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

**Z33.** 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  $\text{PCl}_3$  i 2 mol  $\text{Cl}_2$ . Za tu reakciju pri 127 °C standardna konstanta ravnoteže iznosi 2,89. Pretpostavite idealno ponašanje plinova u reakcijskoj smjesi.

(R:  $\eta = 62,6 \%$ )

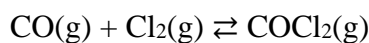
- b) Predložite tri načina kojima bi se mogla povećati industrijska proizvodnja fosforovog pentaklorida pri 127 °C.

- c) U industriji se  $\text{PCl}_5$  proizvodi pri velikim tlakovima. Stoga izračunajte iskorištenje za sintezu  $\text{PCl}_5$  provedenu pri  $127\text{ }^\circ\text{C}$  i ukupnom tlaku od 50 bara, ako početna reakcijska smjesa sadrži 1 mol  $\text{PCl}_3$  i 2 mol  $\text{Cl}_2$ .

(R:  $\eta = 98,6\%$ )



**Z34.** Fozgen ( $\text{COCl}_2$ ) 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



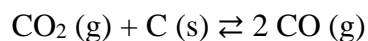
Standardna konstanta ravnoteže za ovu reakciju pri  $400\text{ }^\circ\text{C}$  iznosi 114,9.

a) U reakcijskoj posudi volumena  $5,0\text{ m}^3$  nalazilo se 450 mola fozgena. Zatim su u reakcijsku posudu dodani reaktanti i to 3 mola ugljičnog monoksida i 5 mola klora. Hoće li se pri  $400\text{ }^\circ\text{C}$  reakcija odvijati u smjeru nastanka produkta (fozgena) ili reaktanata? Pretpostavite idealno ponašanje plinova u smjesi.

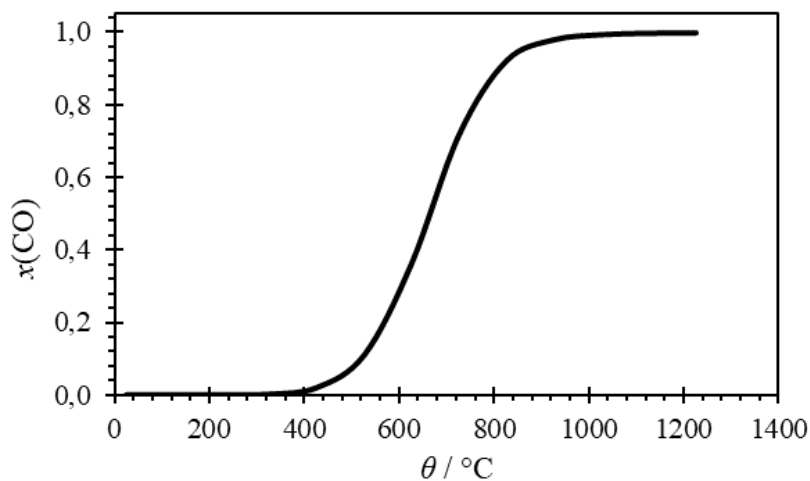
(R:  $\Delta_r G = 17,9\text{ kJ mol}^{-1}$ )



- b) Koliko iznosi ukupni tlak u reakcijskoj posudi nakon što se uspostavi ravnoteža?  
(R:  $p = 5,29$  bar)

**Z35.** Reverzibilna reakcija ugljičnog dioksida sa zagrijanim ugljenom

poznata je kao Boudouardova reakcija. Ravnotežni sastav plinova u Boudouardovoj reakciji ovisi o temperaturi na kojoj se sustav nalazi (slika 20.).



Slika 20. 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?

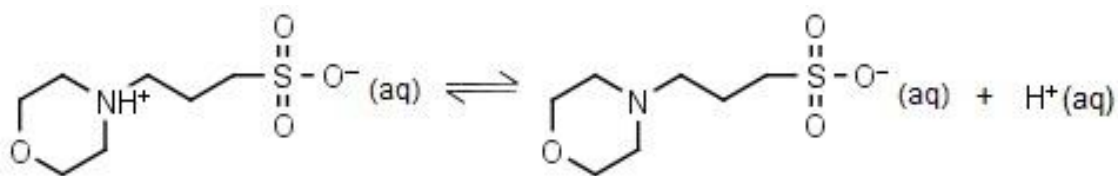
b) Pri 657 °C ravnotežni množinski udjeli ugljičnog dioksida i ugljičnog monoksida su jednaki i iznose 0,5. Izračunajte standardnu konstantu ravnoteže Boudouardove reakcije pri toj temperaturi, ako je ukupni tlak plinske smjese 1 bar. Pretpostavite idealno ponašanje plinova u reakcijskoj smjesi.

(R:  $K^\ominus = 0,5$ )

- c) Na slici 20. skicirajte krivulje ovisnosti množinskog udjela ugljičnog monoksida o temperaturi za slučaj 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 Boudouardovoj smjesi pri 657 °C i ukupnom tlaku 0,1 bar. Pretpostavite idealno ponašanje plinova u reakcijskoj smjesi.

(R:  $x(\text{CO}) = 0,854$ )

**Z36.** 3-(*N*-morfolino)propansulfonska kiselina (MOPS) je pufer koji se nerijetko koristi u biologiji i biokemiji. pH takvog pufera često se podešava dodatkom lužine čime se potiče disocijacija molekula MOPS-a:



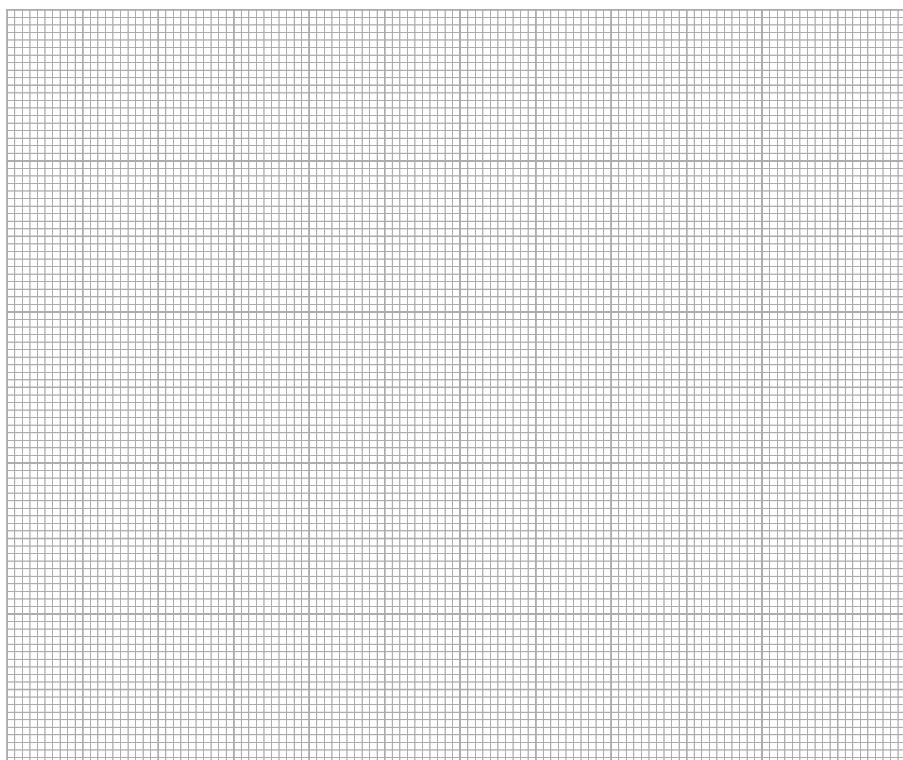
a) U tablici 2. dane su  $pK_a$  vrijednosti pri različitim temperaturama za reakciju disocijacije MOPS-a.

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

$\theta / ^\circ\text{C}$	$pK_a$	$10^4 T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$\ln(K_a^\ominus)$
4,0	7,41		
20,0	7,20		
25,0	7,14		
37,0	6,98		

Upotpunite tablicu 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.

b) Nacrtajte graf ovisnosti  $\ln(K_a^\ominus)$  o  $T^{-1}$  prema podacima iz tablice 2.



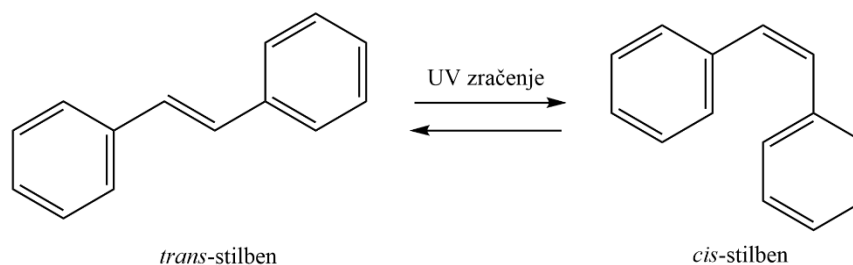
Slika 21. Ovisnost standardne konstante disocijacije MOPS-a o temperaturi prema podacima iz tablice 2.



- c) Odredite standardnu reakcijsku entalpiju i entropiju reakcije disocijacije MOPS-a uz pretpostavku da one ne ovise o temperaturi u promatranom temperaturnom intervalu.

(R:  $\Delta_r H^\ominus = 21,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_r S^\ominus = -64,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

**Z37.** *Cis* i *trans* izomeri organskog kemijskog spoja stilbena značajno se razlikuju u svojim fizikalnim svojstvima. Na primjer, *trans*-stilben je pri sobnoj temperaturi i normalnom atmosferskom tlaku kristalinična krutina, dok je manje stabilni *cis*-stilben tekućina. Pod utjecajem UV zračenja *trans*-stilben reverzibilno izomerizira u *cis*-stilben



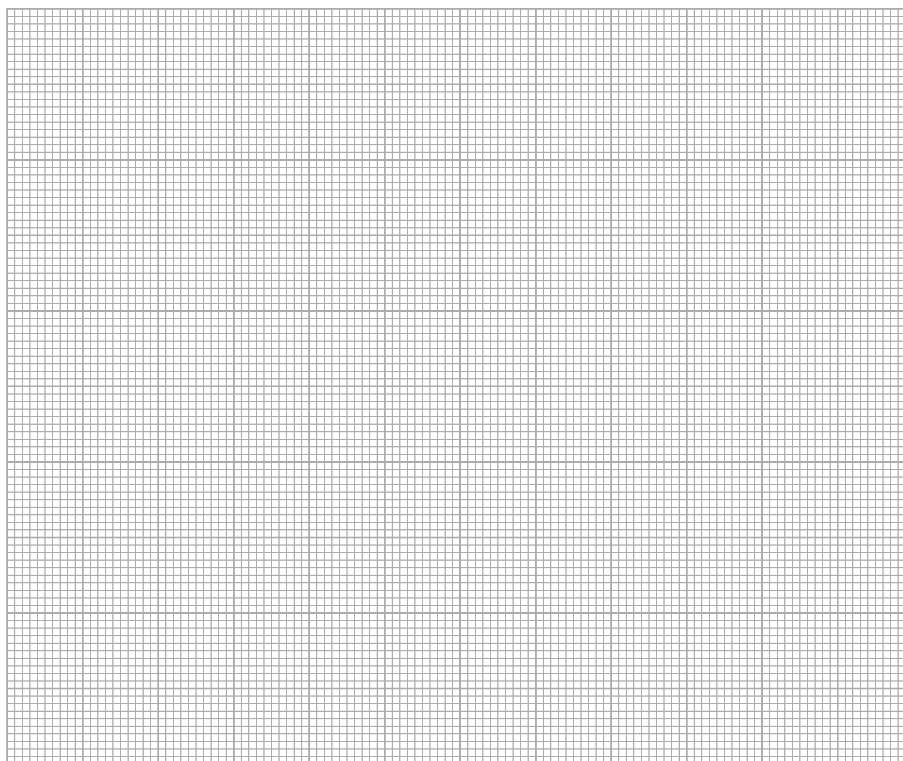
Temperaturna ovisnost standardne konstante ove reakcije provedene u benzenu uz jod kao katalizator prikazana je u tablici 3.

Tablica 3. Temperaturna ovisnost standardne konstante fotoizomerizacije *trans*-stilbena u *cis*-stilben provedene u benzenu uz jod kao katalizator ( $c = 0,01$  mol /L).

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

a) Upotpunite tablicu 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 3.



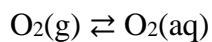
Slika 22. Temperaturna ovisnost standardne konstante ravnoteže fotoizomerizacije *trans*-stilbena u *cis*-stilben prema podacima iz tablice 3.

c) Odredite standardnu reakcijsku entalpiju i entropiju izomerizacije *trans*-stilbena u *cis*-stilben uz pretpostavku da one ne ovise o temperaturi.

(R:  $\Delta_r H^\ominus = 17,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_r S^\ominus = -2,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

d) Je li izomerizacija *cis*-stilbena u *trans*-stilben egzotermna ili endotermna reakcija?

**Z38.** Topljivost većine plinova u vodi smanjuje se povećanjem temperature. Takav trend slijedi i otapanje kisika u vodi



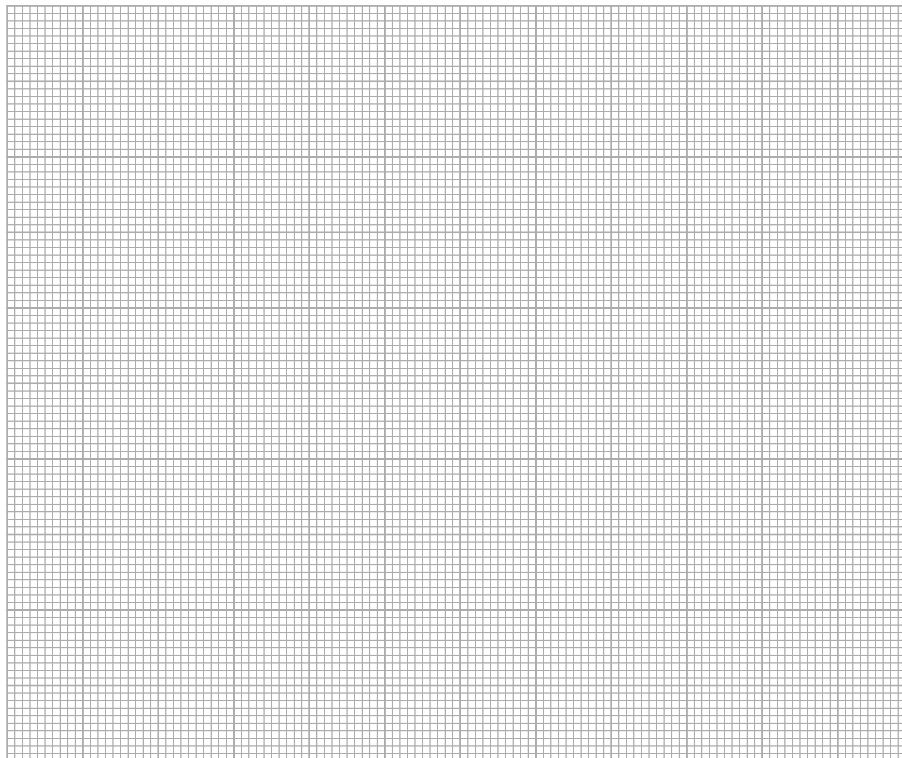
U tablici 4. dane su vrijednosti standardne konstante ravnoteže otapanja kisika u vodi pri nekoliko temperatura.

Tablica 4. Utjecaj temperature na standardnu konstantu ravnoteže otapanja kisika u deioniziranoj vodi.

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

a) U potpunosti tablicu 4. s recipročnim vrijednostima termodinamičke temperature i prirodnim logaritmima standardne konstante otapanja kisika u vodi.

b) Nacrtajte grafički prikaz ovisnosti  $\ln(K^\ominus)$  o  $T^{-1}$  prema podacima iz tablice 4.



Slika 23. Ovisnost standardne konstante otapanja kisika u vodi o temperaturi prema podacima iz tablice 4.

c) Odredite standardnu reakcijsku entalpiju i entropiju otapanja kisika u vodi uz pretpostavku da one ne ovise o temperaturi.

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

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

**Z39.** 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 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  $-141,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  pri 27 °C. Izračunajte standardnu konstantu ravnoteže te reakcije pri toj temperaturi.

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

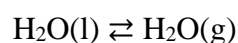


- c) Pri 27 °C standardna reakcijska entalpija promatrane reakcije iznosi  $-202,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a standardna konstanta ravnoteže promatrane reakcije iznosi  $4,0 \times 10^{24}$ . Izračunajte standardnu konstantu ravnoteže pri 227 °C uz pretpostavku da su standardna reakcijska entalpija i entropija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

(R:  $K^\ominus = 3,2 \cdot 10^{10}$ )

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

**Z40.** 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 s zemljine površine tada ćemo u bilo kojem trenutku moći definirati relativnu vlažnost zraka ( $RH$ ) 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  $25,0\text{ }^\circ\text{C}$  i relativna vlažnost  $50,0\text{ }\%$ . Pri toj temperaturi standardna konstanta isparavanja vode iznosi  $3,65 \cdot 10^{-2}$ , a entalpija isparavanja iznosi  $44,0\text{ kJ mol}^{-1}$ . Pretpostavite idealno ponašanje molekula vode u zraku.  
(R:  $p = 1825\text{ Pa}$ )



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

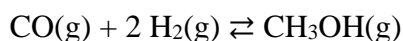
(R:  $m = 13,3$  g)

- 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 °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.

(R:  $\theta = 13,8$  °C)



**Z41.** 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.

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

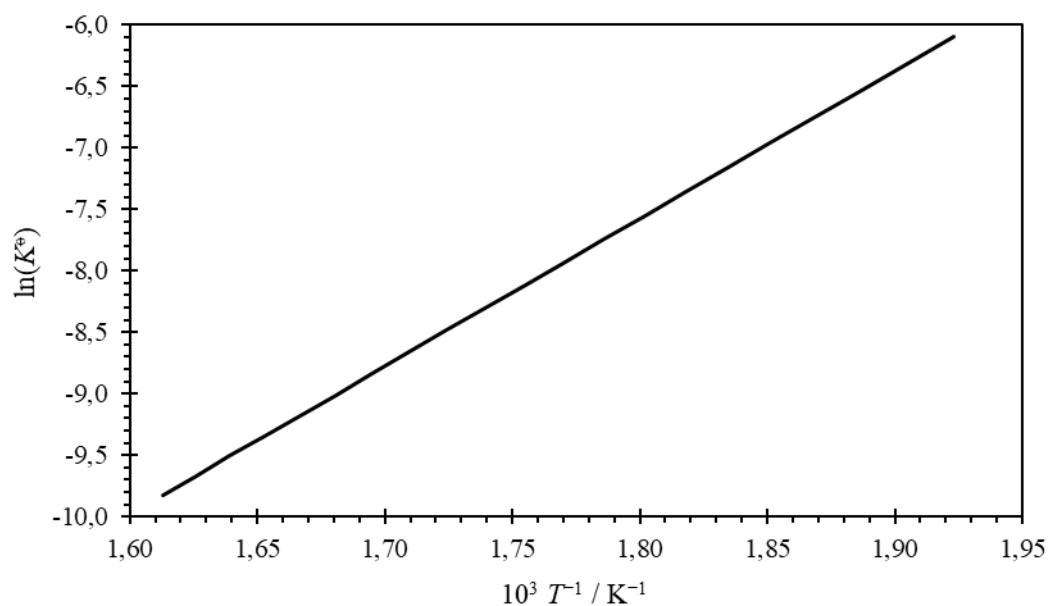


b) Odredite standardnu konstantu ravnoteže reakcije kojom se sintetizira metanol u reaktoru pri danim uvjetima.

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



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



Slika 24. 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 24. procijenite kolika je temperatura reaktora u kojem se odvija sinteza metanola. Temperaturu iskažite u °C.

(R:  $\theta \approx 282$  °C)

## 1.6. Koligativna svojstva

**Z42.** Pri 25 °C u 200 mL vode otopljeno je 5 g natrijeva klorida.

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

(R:  $p = 3,12$  kPa)

b) Izračunajte temperaturo sleđivanja pripravljene vodene otopine NaCl (u C°), ako krioskopska konstanta vode iznosi  $1,857 \text{ K kg mol}^{-1}$ .

(R:  $\theta_f = -1,59 \text{ °C}$ )

- c) Izračunajte temperaturu vrenja pripravljene vodene otopine NaCl (u C°), ako ebulioskopska konstanta vode iznosi 0,51 K kg mol<sup>-1</sup>.

(R:  $\theta_b = 100,44$  °C)

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

(R:  $\Pi = 2122$  kPa)

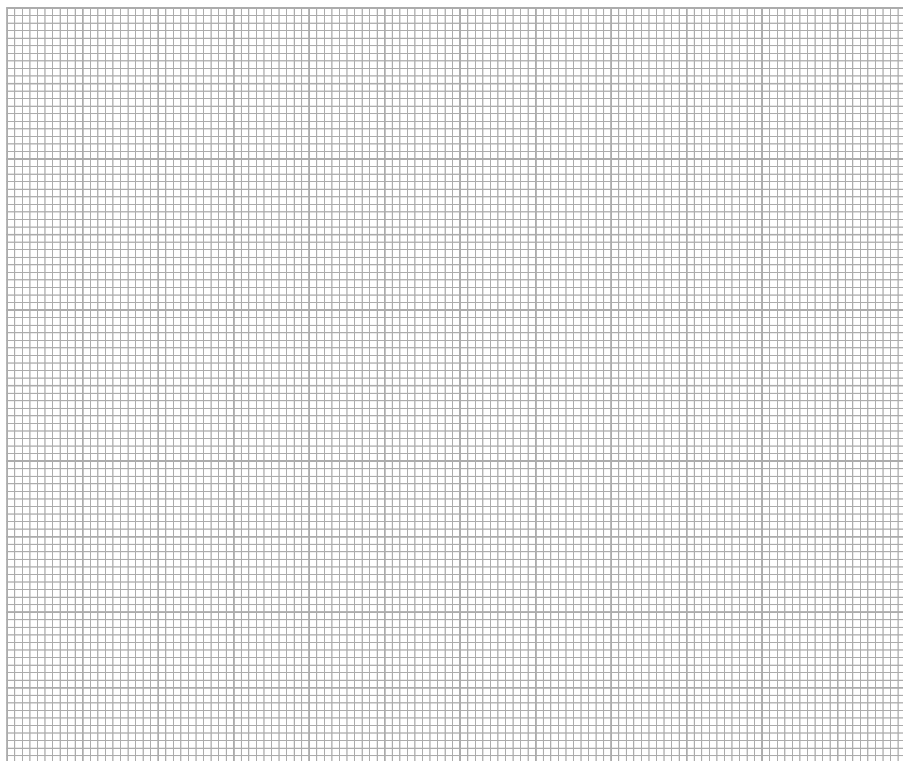
**Z43.** Krioscopska konstanta je fizikalna veličina karakteristična za otapalo jer ovisi o molarnoj masi i ledištu otapala te o standardnoj entalpiji sleđivanja čistog otapala. Kako bi se odredila krioscopska konstanta za vodu, izmjerena su ledišta nekoliko otopina natrijeva klorida koje su pripravljene različitim odvagama soli u 100 mL deionizirane vode (tablica 5.).

Tablica 5. Sniženje ledišta otopina natrijeva klorida različitih molalnosti.

$m / \text{mg}$	$b / \text{mol kg}^{-1}$	$\Delta T_f / \text{K}$
225		0,156
433		0,291
701		0,459
934		0,610

a) Upotpunite tablicu 5. s vrijednostima molalnosti priređenih otopina natrijeva klorida.

- b) Prema podacima iz tablice 5. nacrtajte grafički prikaz ovisnosti sniženja ledišta o molalnosti otopina natrijeva klorida.



Slika 25. Sniženje ledišta u ovisnosti o molalnosti otopina NaCl prema podacima iz tablice 5.

- c) Iz grafičkog prikaza sa slike 25. odredite krioskopsku konstantu vode.  
(R:  $K_f = 1,89 \text{ K kg mol}^{-1}$ )

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

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



**Z44.** 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.

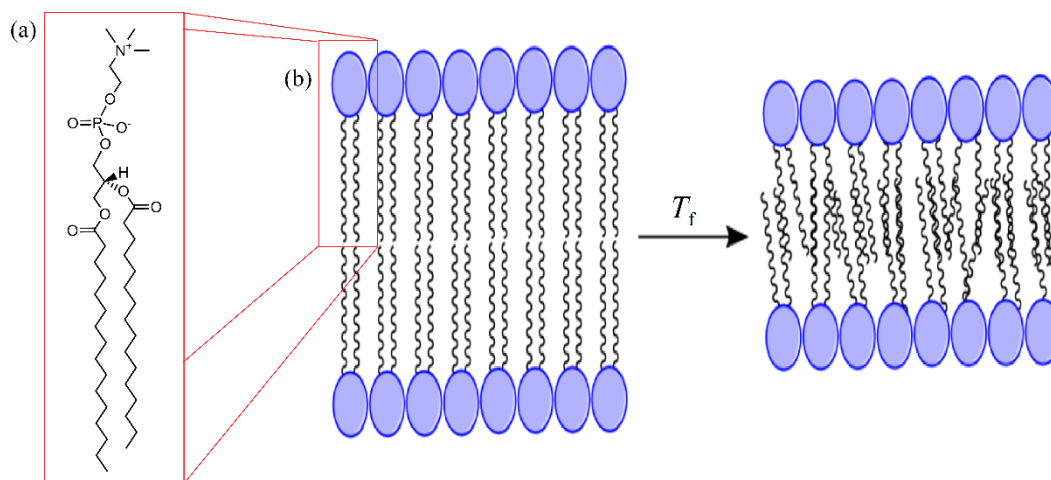
b) Izračunajte stupanj disocijacije fluorovodične kiseline u vodi pri temperaturi ledišta otopine fluorovodične kiseline ( $\theta_f = -0,201 \text{ }^\circ\text{C}$ ) molalnosti  $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ . Krioskopska konstanta vode iznosi  $1,857 \text{ K kg mol}^{-1}$ .

(R:  $\alpha = 0,0824$ )

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

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

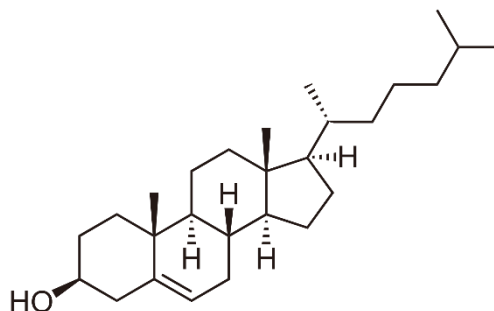
**Z45.** Fosfolipidi poput dipalmitoil-fosfatidilkolina (slika 26a) sastavni su dio fosfolipidnog dvosloja koji čini okosnicu stanične membrane. Sam integritet membrane uvelike ovisi o faznoj transformaciji dvosloja iz čvrstog (gel) u tekuće stanje (slika 26b).



Slika 26. (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  $734,04\text{ g mol}^{-1}$ .  
(R:  $K_f = 16,7\text{ K kg mol}^{-1}$ )

- b) Pretpostavlja se da je jedna od uloga kolesterola (slika 27.) 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 27. Kemijska struktura kolesterola.

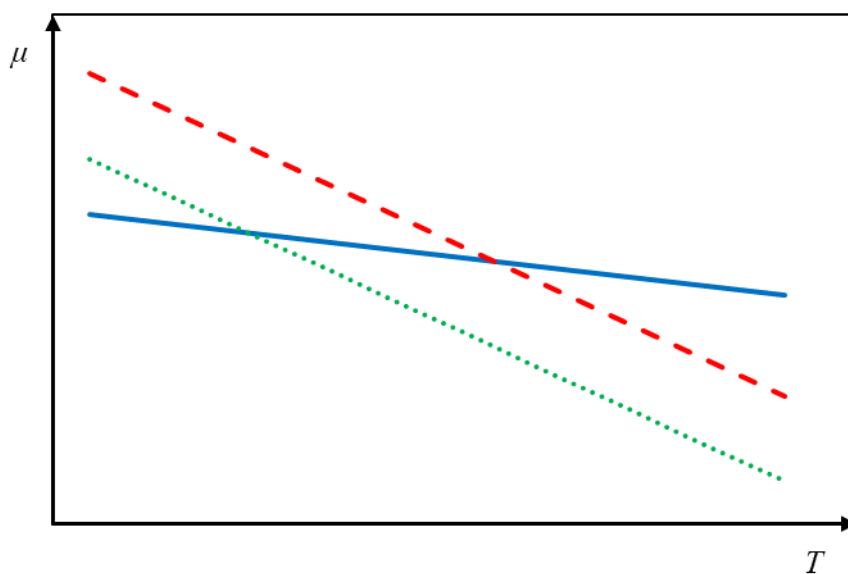
Ako je maseni udio kolesterola “otopljenog” u fosfolipidnom dvosloju 10 %, izračunajte kolika će biti temperatura fazne transformacije, tj. talište DPPC dvosloja. Molarna masa kolesterola je  $386,65 \text{ g mol}^{-1}$  i on ne disocira u DPPC-u.

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



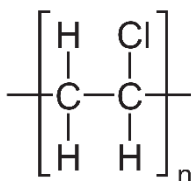
c) Je li molarna entropija čvrste faze veća ili manja od molarne entropije tekuće faze fosfolipidnog dvosloja?

d) Slika 28. prikazuje temperaturnu ovisnost kemijskog potencijala za čvrstu i tekuću fazu fosfolipidnog dvosloja te za tekuću fazu fosfolipidnog dvosloja s otopljenim kolesterolom. Na slici 28. 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 28. Temperaturna ovisnost kemijskog potencijala za čvrstu i tekuću fazu fosfolipidnog dvosloja te za tekuću fazu fosfolipidnog dvosloja s otopljenim kolesterolom.

**Z46.** Polimer je makromolekula sačinjena od ponavljajućih jedinica (monomera). Primjer polimera je poli(vinil klorid) čija je prosječna molarna masa određena osmometrijski.



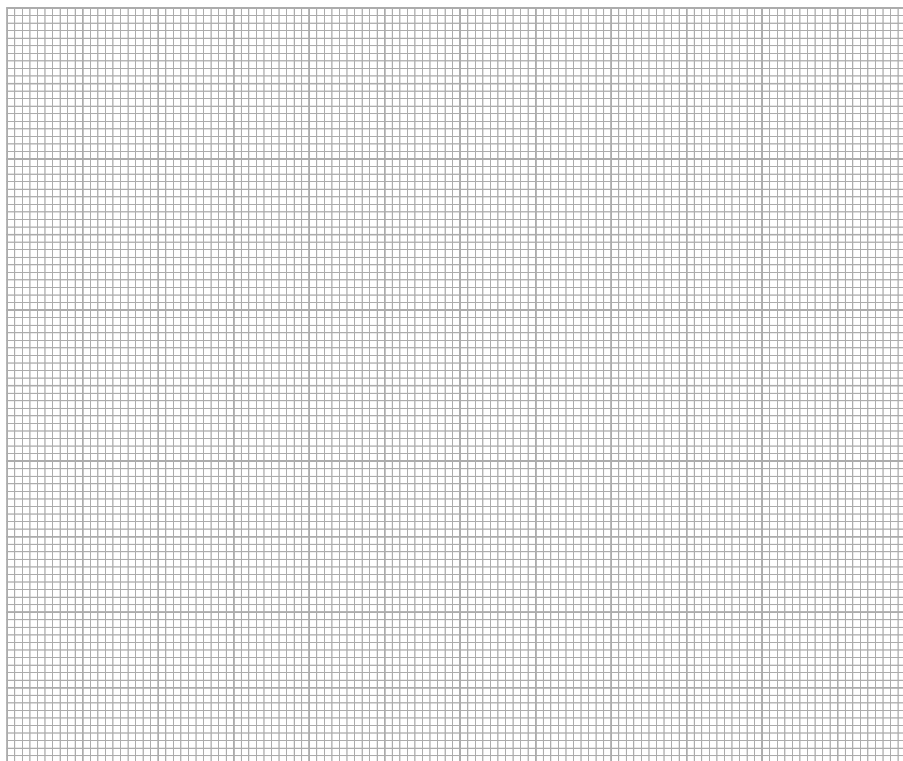
Slika 29. Struktura poli(vinil klorida), PVC-a.

a) Pripravljeno je pet otopina PVC-a otapanjem određene mase polimera u 50 mL cikloheksanona i izmjeren je osmotski tlak pripremljenim otopinama (tablica 6.). U potpunosti tablicu 6. s pripadajućim masenim koncentracijama PVC-a.

Tablica 6. Osmotski tlak cikloheksanonskih otopina poli(vinil klorida) pri 25 °C.

$m / \text{mg}$	$\gamma / \text{g dm}^{-3}$	$\Pi / \text{Pa}$
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.



Slika 30. Osmotski tlak cikloheksanonskih otopina poli(vinil klorida) pri 25 °C prema tablici 6.

- c) Odredite prosječnu molarnu masu poli(vinil klorida).  
(R:  $M = 128 \text{ kg mol}^{-1}$ )



- d) Koliko se u prosjeku monomera nalazi u jednoj dugolančanoj molekuli PVC-a?  
(R:  $N \approx 2059$ )

**Z47.** Fiziološka otopina je sterilna otopina natrijeva klorida i ultračiste vode koja u medicini služi za infuziju, osobito kod većih gubitaka krvi ili tjelesne tekućine.

a) Standardna entalpija isparavanja vode pri 100 °C iznosi 40,1 kJ mol<sup>-1</sup>. Izračunajte ebullioskopsku konstantu vode.

(R:  $K_e = 0,52 \text{ K kg mol}^{-1}$ )

- b) Koliki je maseni udio natrijeva klorida u fiziološkoj otopini, ako je fiziološkoj otopini određeno vrelište od  $100,162\text{ }^{\circ}\text{C}$  pri atmosferskom tlaku.

(R:  $w = 0,9\%$ )

- 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 monosaharida glukoze ( $C_6H_{12}O_6$ ) u 1 L vode. Koliko iznosi osmotski tlak krvi pri normalnoj temperaturi tijela od  $37\text{ }^\circ\text{C}$ ?

(R:  $\Pi = 7,06\text{ atm}$ )