

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET**

J. MALINA

A. BEGIĆ HADŽIPAŠIĆ

FIZIKALNA KEMIJA

**Zbirka riješenih zadataka
DRUGI DIO**

Sisak, 2012.

ZAHVALA

Oslanjajući se na više od pola stoljeća godina izvođenja visokoškolske nastave iz Fizikalne kemije na studiju metalurgije (1960-2012.) i kemijske tehnologije (1960-1985.) u Sisku, ovaj nastavni materijal objedinjuje osobni pristup i zalaganje svih nastavnika koji su čuvajući znanstvenu tradiciju i uvodeći novosti u nastavne planove i programe ovog kolegija ugradili svoj doprinos sadašnjoj bazi znanja koja se koristi u transferu novim generacijama studenata na Metalurškom fakultetu.

S poštovanjem i zahvalnošću navodimo cijenjene kolege koji su obnašali nastavu iz ovog kolegija: prof. dr. sc. Miroslav Karšulin, prof. dr. sc. Ivica Štern, dr. sc. Boris Derniković, prof. dr. sc. Jasmina Sefaja, dr. sc. Grozdana Bogdanić, prof. dr. sc. Tanja Matković, prof.dr. sc. Ankica Rađenović.

SADRŽAJ

	Str.
<i>Popis oznaka i kratica</i>	3
1. TREĆI ZAKON TERMODINAMIKE	7
2.1. Određivanje apsolutne entropije	7
2.2. Ovisnost Gibbs-ove energije o temperaturi	8
2. RAVNOTEŽA NA FAZNIM GRANICAMA	19
2.1. Adsorpcija	19
2.2. Napetost površine	23
3. ELEKTROKEMIJSKA RAVNOTEŽA	28
3.1. Homogena elektrokemijska ravnoteža	28
Debye-Hückel-ova teorija o strukturi elektrolita	28
3.2. Heterogena elektrokemijska ravnoteža	34
Galvanski članci i Nernst-ova jednadžba za elektrodni potencijal	34
Termodinamika galvanskog članka	35
4. FIZIKALNA KINETIKA:	
VISKOZNOST TEKUĆINA (FLUIDA)	40
4.1. Newton-ov zakon viskoznog toka	40
4.2. Metode određivanja viskoznosti	41
5. ELEKTROKEMIJSKA KINETIKA:	
PROVODNOST ELEKTROLITA	46
5.1. Kohlrausch-ovi zakoni provodnosti elektrolita	46
5.2. Faraday-evi zakoni elektrolize	50
6. KEMIJSKA KINETIKA	52
6.1. Reakcije nultog, prvog, drugog i trećeg reda	52
6.2. Metode određivanja reda i konstante brzine reakcije	55
6.3. Složene reakcije	57
6.4. Eyring-ova teorija aktiviranog kompleksa	61
6.5. Utjecaj temperature na brzinu kemijske reakcije: Arrhenius-ova jednadžba	63
LITERATURA	80

Popis oznaka i kratica

Napomena: različite fizikalno-kemijske veličine označene su istim simbolima, ali su im značenja različita ovisno o poglavlju!!!

A – površina

A – Arrhenius-ova konstanta ili Arrhenius-ov predeksponencijalni faktor

$AB^\#$ - aktivirani kompleks

a – količina adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa

a – odsječak na y-osi

a – elektrokemijski ekvivalent

a – aktivitet

a_+ – aktivitet kationa

a_- – aktivitet aniona

a_\pm – srednji aktivitet iona neke otopine

a_{ox} – aktivitet oksidiranog oblika (iona u otopini)

a_{red} – aktivitet reduciranog oblika (čisti metal)

B – konstanta koja sadrži naboj iona, dielektričnu konstantu, viskoznost otapala i temperaturu

b – koeficijent smjera pravca

b_0 – eksperimentom određen cijeli broj kapi

b_1 – broj kapi za vodu

b_2 – broj kapi za nepoznatu otopinu

C – kapacitet posude

c – molarna koncentracija (molaritet)

c_m – molalna koncentracija (molalitet)

c_{zas} – koncentracija zasićenja

c_γ – masena koncentracija

c_+ – koncentracija kationa

c_- – koncentracija aniona

c_\pm – srednja molarna koncentracija

$c_{0,A} = a$ – početna koncentracija reaktanta A

$c_{0,B} = b$ – početna koncentracija reaktanta B

$c_A = a - x$ – koncentracija reaktanta A u nekom vremenu

$c_B = b - x$ – koncentracija reaktanta B u nekom vremenu

$c_p = x$ – koncentracija produkta p u nekom vremenu

Δc_p – promjena toplinskog kapaciteta kod konstantnog tlaka

Δc_v – promjena toplinskog kapaciteta kod konstantnog volumena

d – promjer kapilare

d_0 – srednji promjer svih nabijenih čestica u otopini

E – izmjerena vrijednost elektrodnog potencijala

E – energija

E_a – elektrodni potencijal anode

E_a – energija aktivacije

E_k – elektrodni potencijal katode

E^θ – standardni elektrodni potencijal

$E_{električna}$ – električna energija

E_{oscil} – energija oscilacije

E_{rotac} – energija rotacije
 E_{transl} – energija translacije
 $\frac{\partial E}{\partial T}$ – temperaturni koeficijent elektromotorne sile
 EMS – elektromotorna sila galvanskog članka
 F – Faraday-eva konstanta
 F – sila
 G – Gibbs-ova slobodna energija
 ΔG – promjena Gibbs-ove slobodne energije
 ΔG^θ – promjena Gibbs-ove slobodne energije pri standardnim uvjetima
 $\Delta G^\#$ – promjena Gibbs-ove slobodne energije aktiviranog kompleksa
 g – gravitacijska konstanta
 H – entalpija
 ΔH – promjena entalpije
 ΔH^0 – promjena entalpije pri $T = 0$ K
 ΔH^T – promjena entalpije na temperaturi T
 ΔH^θ – promjena entalpije pri standardnim uvjetima
 $\Delta_{ig}H$ – promjena entalpije pri isparavanju
 $\Delta_{sl}H$ – promjena entalpije pri taljenju
 $\Delta H^\#$ – promjena entalpije aktiviranog kompleksa
 h – visina do koje se podignula tekućina u kapilari
 h – Planck-ova konstanta
 I – ionska jakost elektrolita
 I – jakost struje
 K – termodinamička konstanta ravnoteže
 K_a – termodinamička konstanta ravnoteže izražena pomoću aktiviteta
 K_c – termodinamička konstanta ravnoteže izražena pomoću molarnih koncentracija
 K_p – termodinamička konstanta ravnoteže izražena pomoću parcijalnih tlakova
 K^θ – termodinamička konstanta ravnoteže pri standardnim uvjetima
 K_{pt} – konstanta produkta topljivosti
 $K^\#$ – konstanta ravnoteže aktiviranog kompleksa
 k – konstanta brzine kemijske reakcije
 k_B – Boltzmann-ova konstanta
 k^0 – konstanta brzine reakcije nultog reda
 k^I – konstanta brzine reakcije prvog reda
 k^{II} – konstanta brzine reakcije drugog reda
 k^{III} – konstanta brzine reakcije trećeg reda
 k_0 – konstanta brzine reakcije nastajanja lanca
 k_3 – konstanta brzine reakcije prekida lanca
 l – udaljenost elektroda
 M – molna masa
 $M_0, M_1 \dots M_n$ – konstante prema Temkin-Schwartzman-u
 m – masa tekućine u kapilari
 N_a – broj molekula koje se u jedinici vremena adsorbiraju
 N_b – broj molekula koje se u jedinici vremena oslobađaju iz adsorbiranog stanja
 n – ukupan broj molova
 n – broj podjeljaka koji zauzima jedna kap
 $\Delta n^\#$ – promjena broja molova pri nastajanju aktiviranog kompleksa
 p – ukupni tlak
 p_i – parcijalni tlak i-te komponente

p_1 – maksimalni tlak mjehura izmjeren za vodu
 p_2 – maksimalni tlak mjehura izmjeren za nepoznatu otopinu
 Q – količina proteklog elektriciteta
 R – otpor
 R – opća plinska konstanta
 R_1^\bullet – radikal, tj. molekula ili atom s povećanom dozom energije
 R_2^\bullet – radikal koji omogućava produženje lanca
 r – radijus kapilare
 r – red reakcije
 S – entropija
 ΔS – promjena entropije
 ΔS^θ – promjena entropije pri standardnim uvjetima
 ΔS^\ddagger – promjena entropije aktiviranog kompleksa
 T – temperatura
 T_{lg} – temperatura isparavanja
 T_{sl} – temperatura taljenja
 t – vrijeme protjecanja otopine kroz viskozimetar
 t_0 – vrijeme protjecanja otapala kroz viskozimetar
 $t_{1/2}$ – poluvrijeme reakcije
 U – unutarnja energija sistema
 ΔU – promjena unutarnje energije sistema
 ΔU^\ddagger – promjena unutarnje energije aktiviranog kompleksa
 V – ukupni volumen
 V_m – volumen plina koji pokriva površinu s monomolekularnim slojem
 V_s – volumen stalagmometra
 v – brzina kemijske reakcije
 v_k – volumen kapi
 v_0 – brzina nastajanja lanca
 v_1 – brzina polazne reakcije
 v_2 – brzina povratne reakcije
 v_3 – brzina prekida lanca
 w – brzina klizanja dviju ploha tekućina
 x – udaljenost
 x – broj podjeljaka ispod donje oznake
 y – količina adsorbata koja djelomično pokriva površinu adsorbensa
 y_m – količina adsorbata potrebna da se cijela površina adsorbensa prekrije monomolekularnim slojem
 z – broj elektrona koji se izmjenjuje u redoks reakciji
 z_+ – naboj kationa
 z_- – naboj aniona
 α – stupanj disocijacije
 α – konstanta u Freundlich-ovoj adsorpcijskoj izotermi
 α – broj nositelja lanaca
 γ – površinska energija
 γ – koeficijent aktiviteta
 γ_\pm – srednji koeficijent aktiviteta iona neke otopine
 η – dinamička viskoznost otopine
 η_0 – dinamička viskoznost otapala
 η_{rel} – relativna viskoznost
 η_{sp} – specifična viskoznost

$[\eta]$ – granični viskozni broj
 θ – kut kvašenja
 θ – udio površine zaposjednut adsorbiranim molekulama
 $(1 - \theta)$ – udio površine koji nije prekriven molekulama
 λ – molarna vodljivost elektrolita
 λ_{ekv} – ekvivalentna vodljivost elektrolita
 λ_{∞} – molarna vodljivost pri beskonačnom razrjeđenju
 $(\lambda_{\infty})_+$ – ionska vodljivost kationa kod beskonačnog razrjeđenja
 $(\lambda_{\infty})_-$ – ionska vodljivost aniona kod beskonačnog razrjeđenja
 ν – stehiometrijski koeficijent
 ν – kinematička viskoznost
 ν_{ox} – stehiometrijski koeficijent oksidiranog oblika
 ν_{red} – stehiometrijski koeficijent reduciranog oblika
 ν_+ – broj kationa
 ν_- – broj aniona
 ρ – gustoća otopine
 ρ_k – gustoća kuglice
 ρ_0 – gustoća otapala
 ρ_t – gustoća tekućine
 ρ_1 – gustoća vode
 ρ_2 – gustoća nepoznate otopine
 σ – napetost granične površine
 σ_1 – napetost površine vode
 σ_2 – napetost površine nepoznate otopine
 τ – vrijeme relaksacije
 τ^* – standardno vrijeme relaksacije
 χ – specifična vodljivost elektrolita
 χ – faktor uspješnosti prijelaza aktiviranog kompleksa u produkte

1. TREĆI ZAKON TERMODINAMIKE

Određivanje stanja ravnoteže bez direktnog mjerenja moguće je na osnovi **trećeg zakona termodinamike**:

- stanje ravnoteže: $d(\Delta G)_{p,T} = RT d \ln \pi a_i^{v_i} / \int_{s \tan d. s \tan je}^{ravn.}$ (1.-1)

$$\Delta G_{ravn}^0 - \Delta G^\theta = RT \ln K - RT \ln (\pi a_i^{v_i})_{s \tan dard.}^0 \quad (1.-2)$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K^\theta \quad (1.-3)$$

gdje je $K = \pi a_i^{v_i}$ termodinamička konstanta ravnoteže.

Iz jednadžbe (1.-3) vidljivo je da je Gibbs-ova slobodna energija ovisna o konstanti ravnoteže. Budući prema Gibbs-Helmholtz-ovoj relaciji vrijedi:

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T \Delta S^\theta \quad (1.-4)$$

može se zaključiti da je $K = f(\Delta H^\theta, \Delta S^\theta)$. Pritom je važno istaknuti da se ΔH^θ može dobiti iz kalorimetrijskih mjerenja, a za ΔS^θ treba poznavati apsolutni iznos entropije vezan za red i nered u sistemu.

1.1. Određivanje apsolutne entropije

Planck-ovo tumačenje trećeg zakona termodinamike: entropija pravilno formiranog kristala čiste tvari, koji se nalazi u unutarnjoj termodinamičkoj ravnoteži jednaka je nuli, kad termodinamička temperatura teži nuli:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S \rightarrow 0 \quad (1.1.-1)$$

Apsolutna vrijednost entropije izračunava se na osnovu sljedećih jednadžbi:

- numeričko određivanje: $(\Delta S)_p = \int_0^T \frac{\Delta c_p}{T} dT = \alpha T + \frac{\beta}{2} T^2 + \frac{\gamma}{2} T^3 + \dots$ (1.1.-2)

- grafičko određivanje: $(\Delta S)_p = \int_0^T \Delta c_p d \ln T$ (1.1.-3)

$$(\Delta S)_v = \int_0^T \Delta c_v d \ln T \quad (1.1.-4)$$

gdje je: $c_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots + a_n T^n$ (1.1.-5)

$$c_v = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots \quad (1.1.-6)$$

1.2. Ovisnost Gibbs-ove energije o temperaturi

Prema Latimer konvenciji:

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta$$

$$\Delta G^T = \Delta H^T - T\Delta S^T \quad / \quad \frac{d}{dT} \quad (1.2.-1)$$

$$\frac{dG}{dT} = -S \quad (1.2.-2)$$

Uvrštavanjem izraza (1.1.-3) u jednadžbu (1.2.-2) te separacijom varijabli i integriranjem, dobije se konačni oblik:

$$\Delta G^T = \Delta H^{298} - T\Delta S^{298} - \int_{298}^T \Delta c_p d \ln T dT \quad (1.2.-3)$$

Način na koji je zadan c_p određuje metodu rješavanja dvostrukog integrala:

1.) a) $T < 298 \text{ K}$

Debye-eva jednadžba: $c_p = a \cdot T^3$ (1.2.-4)

b) $T \approx 298 \text{ K}$

$$\Delta G^T = \Delta H^{298} - T\Delta S^{298} - \int_{298}^{298} \Delta c_p d \ln T dT$$

$$\Delta G^{T \approx 298} = \Delta H^{298} - T\Delta S^{298}$$

2.) $c_p \approx \text{konst.}$ T do 500 K

$$\Delta G^T = \Delta H^{298} - T\Delta S^{298} - c_p T \left(\frac{298}{T} - \ln \frac{298}{T} - 1 \right) \quad (1.2.-5)$$

3.) $c_p = f(T)$

- a) **TEMKIN-SCHWARTZMAN-ova METODA:** ako je c_p zadan kao analitički izraz najopćenitijeg tipa prikazan jednadžbom (1.1.-5), uvrštenje izraza (1.1.-5) u (1.2.-3) daje:

$$\begin{aligned}
& \int_{298,2}^T dT \int_{298,2}^T (a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots + a_n T^n) d \ln T = \int_{298,2}^T \left(a_0 \ln T + a_1 T + a_2 \frac{T^2}{2} + \dots + a_n \frac{T^n}{n} \right) \Big|_{298,2}^T dT = \\
& = \int_{298,2}^T \left[a_0 \ln T - a_0 \ln 298,2 + a_1 T - a_1 298,2 + \dots + a_n \frac{T^n}{n} - a_n \frac{298,2^n}{n} \right] dT = \\
& = \left[a_0 (T \ln T - T) - a_0 T \ln 298,2 + a_1 \frac{T^2}{2} - a_1 T 298,2 + \dots + a_n \frac{T^{n+1}}{n(n+1)} - a_n \frac{298,2^n}{n} T \right] \Big|_{298,2}^T = \\
& = a_0 (T \ln T - T - T \ln 298,2) + a_1 \left(\frac{T^2}{2} - T 298,2 \right) + \dots + a_n \left(\frac{T^{n+1}}{n(n+1)} - \frac{298,2^n}{n} T \right) - \\
& - \left[a_0 (298,2 \ln 298,2 - 298,2 - 298,2 \ln 298,2) + a_1 \left(\frac{298,2^2}{2} - 298,2^2 \right) + \dots + a_n \left(\frac{298,2^{n+1}}{n(n+1)} - \frac{298,2^{n+1}}{n} \right) \right] = \\
& \qquad \qquad \qquad \frac{298,2^{n+1} - (n+1)298,2^{n+1}}{n(n+1)} = \frac{-n298,2^{n+1}}{n(n+1)} \\
& = a_0 (T \ln T - T - T \ln 298,2 + 298,2) + a_1 \left(\frac{T^2}{2} - 298,2T + \frac{298,2^2}{2} \right) + \dots \\
& + a_n \left(\frac{T^{n+1}}{n(n+1)} - \frac{298,2^n T}{n} + \frac{298,2^{n+1}}{n+1} \right) = \\
& = T \left[a_0 \left(\frac{298,2}{T} - \ln \frac{298,2}{T} - 1 \right) + a_1 \left(\frac{T}{2} - 298,2 + \frac{298,2^2}{2T} \right) + \dots + a_n \left(\frac{T^n}{n(n+1)} - \frac{298,2^n}{n} + \frac{298,2^{n+1}}{(n+1)T} \right) \right]
\end{aligned}$$

Budući su izrazi u okruglim zagradama funkcije samo temperature, može se kraće pisati kao:

$$\Delta G^T = \Delta H^{298} - T \Delta S^{298} - T(a_0 M_0 + a_1 M_1 + \dots + a_n M_n) \quad (1.2.-6)$$

gdje su $M_0, M_1 \dots M_n$ konstante koje su za pojedine temperature izračunali Temkin i Schwartzman (tablica 1.2.1.).

Za interpolaciju $M_0, M_1 \dots M_n$, koristi se sljedeći izraz:

$$M^{T_x} = M^{T_1} + \left(\frac{M^{T_2} - M^{T_1}}{T_2 - T_1} \right) \times (T_x - T_1) \quad (1.2.-7)$$

gdje je T_x tražena temperatura, T_1 niža temperatura od tražene, T_2 viša temperatura od tražene.

Tablica 1.2.1. Konstante za metodu izračunavanja prema Temkin-Schwartzman-u

T/K	M_0	$M_1 \times 10^{-3}$	$M_2 \times 10^{-6}$	$M_{-2} \times 10^5$	$M_3 \times 10^{-9}$
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364	0,00144
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916	0,00553
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423	0,01246
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853	0,02257
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213	0,03630
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521	0,05411
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783	0,07647
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988	0,10388
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176	0,13681
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340	0,17577
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34385	0,22124
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610	0,27373
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723	0,33373
1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824	0,40174
1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915	0,47830
1900	1,009	0,6752	0,5619	0,3998	0,56379
2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072	0,65882
2100	1,094	0,7730	0,6948	0,4140	0,76386
2200	1,134	0,8220	0,7662	0,4203	0,87940
2300	1,173	0,8711	0,8411	0,4260	1,00594
2400	1,210	0,9203	0,9192	0,4314	1,14399
2500	1,246	0,9696	1,0008	0,4363	1,29404
2600	1,280	1,0189	1,0856	0,4408	1,45660
2700	1,314	1,0683	1,1738	0,44505	1,63440
2800	1,346	1,1177	1,2654	0,4490	1,82120
2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4572	2,02343
3000	1,408	1,2166	1,4585	0,4562	2,24182

b) **ULICH-ova METODA:** ako je c_p zadan tabelarno, tj. c_p je poznat na određenoj temperaturi.

$$\Delta G^T = \Delta H^{298} - T\Delta S^{298} - \overline{\Delta c_p} \times T \underbrace{\left(\frac{298}{T} - \ln \frac{298}{T} - 1 \right)}_{f(T) = M_0} \quad (1.2.-8)$$

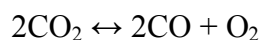
Δc_p se za pojedine intervale računa prema izrazima navedenim u tablici 1.2.2.

Tablica 1.2.2. Izrazi za računanje toplinskih kapaciteta za pojedine temperaturne intervale prema Ulich-ovoj metodi

T/K	\bar{C}_p	gdje je:
300-450	$\bar{C}_{p,1} = C_p^{300}$	
450-550	$\bar{C}_{p,2} = \frac{1}{2}(\bar{C}_{p,1} + \bar{C}_{p,3})$	
550-1100	$\bar{C}_{p,3} = \bar{C}_p^{300,600}$	$\bar{C}_p^{300,600} = \frac{1}{2}(C_p^{300} + C_p^{600})$
1100-1500	$\bar{C}_{p,4} = \frac{1}{2}(\bar{C}_{p,3} + \bar{C}_{p,5})$	
1500-2600	$\bar{C}_{p,5} = \frac{1}{2}(\bar{C}_p^{300,600} + \bar{C}_p^{600,1200})$	$\bar{C}_p^{600,1200} = \frac{1}{2}(C_p^{600} + C_p^{1200})$
2600-3400	$\bar{C}_{p,6} = \frac{1}{2}(\bar{C}_{p,5} + \bar{C}_{p,7})$	
> 3400	$\bar{C}_{p,7} = \frac{1}{3}(\bar{C}_p^{300,600} + \bar{C}_p^{600,1200} + \bar{C}_p^{1200,2400})$	$\bar{C}_p^{1200,2400} = \frac{1}{2}(C_p^{1200} + C_p^{2400})$

Zadatak 1.-1:

Izračunati konstantu ravnoteže kod 2000 K za reakciju:



a) Ulich-ovom metodom pomoću navedenih podataka u tablici:

T/K	$c_p/\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$		
	CO ₂	CO	O ₂
300	9,81	6,96	7,02
600	11,32	7,28	7,48
1200	13,50	8,17	8,53

b) Temkin-Schwartzman-ovom metodom pomoću sljedećih podataka:

$$c_p(\text{CO})/\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 6,79 + 0,98 \times 10^{-3} T - 0,11 \times 10^5 T^{-2}$$

$$c_p(\text{O}_2)/\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 8,186 + 0,594 \times 10^{-3} T - 2,972 \times 10^5 T^{-2}$$

$$c_p(\text{CO}_2)/\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 10,55 + 2,161 \times 10^{-3} T - 2,04 \times 10^5 T^{-2}$$

Zadane su vrijednosti molarnih toplinskih kapaciteta pojedinih tvari pri određenim temperaturama, odnosno funkcije molarnih toplina i temperature, te $\Delta H^\theta = 135272 \text{ cal}$ i $\Delta S^\theta = 41,483 \text{ cal K}^{-1}$.

Rješenje:

$$\Delta G^T = \Delta H^{298} - T\Delta S^{298} - \int_{298}^T \Delta c_p d \ln TdT$$

a) **Ulich:** $c_p = f(T)$

$$\Delta G^T = \Delta H^{298} - T\Delta S^{298} - \overline{\Delta c_p} \times T \left(\frac{298}{T} - \ln \frac{298}{T} - 1 \right)$$

$$\Delta G^T = \Delta H^{298} - T\Delta S^{298} - \underbrace{\overline{\Delta c_p}}_{M_0} \times T \times f(T)$$

$$\overline{\Delta c_{p,5}} = \frac{1}{2} \left(\overline{\Delta c_p^{300,600}} + \overline{\Delta c_p^{600,1200}} \right)$$

$$\overline{\Delta c_p^{300,600}} = \frac{1}{2} \left(\Delta c_p^{300} + \Delta c_p^{600} \right)$$

$$\overline{\Delta c_p^{600,1200}} = \frac{1}{2} \left(\Delta c_p^{600} + \Delta c_p^{1200} \right)$$

$$\Delta c_p^{300} = c_p(O_2) + 2c_p(CO) - 2c_p(CO_2) = 7,02 + 2 \times 6,96 - 2 \times 9,81 = 1,32$$

$$\Delta c_p^{600} = 7,48 + 2 \times 7,28 - 2 \times 11,32 = -0,60$$

$$\Delta c_p^{1200} = 8,53 + 2 \times 8,17 - 2 \times 13,50 = -2,13$$

$$\overline{\Delta c_p^{300,600}} = \frac{1}{2} \left(\Delta c_p^{300} + \Delta c_p^{600} \right) = \frac{1}{2} (1,32 - 0,60) = 0,36$$

$$\overline{\Delta c_p^{600,1200}} = \frac{1}{2} \left(\Delta c_p^{600} + \Delta c_p^{1200} \right) = \frac{1}{2} (-0,60 - 2,13) = -1,365$$

$$\overline{\Delta c_{p,5}} = \frac{1}{2} \left(\overline{\Delta c_p^{300,600}} + \overline{\Delta c_p^{600,1200}} \right) = \frac{1}{2} (0,36 - 1,365) = -0,50$$

$$\Delta G^{2000} / cal = 135272 - 2000 \times 41,483 - (-0,50) \times 2000 \times 1,0525 =$$

$$= 135272 - 82966 + 1052,5 = 53358,5$$

$$\Delta G = -RT \ln K_a \rightarrow \Delta G = -2,3RT \log K \rightarrow \log K_p = -\frac{53358,5}{1,987 \times 2,3 \times 2000} = -5,84$$

$$K_p = 1,45 \times 10^{-6}$$

b) **Temkin-Schwartzman:**

$$\Delta G^T = \Delta H^{298} - T\Delta S^{298} - T(a_0 M_0 + a_1 M_1 + a_2 M_2 + a_{-2} M_{-2})$$

$$M_0 = 1,0525$$

$$M_1 \times 10^{-3} = 0,7240$$

$$M_{-2} \times 10^5 = 0,4072$$

$$\Delta c_p = c_p(O_2) + 2c_p(CO) - 2c_p(CO_2) = 8,186 + 0,594 \times 10^{-3} T - 2,972 \times 10^5 T^{-2}$$

$$+ 13,58 + 1,96 \times 10^{-3} T - 0,22 \times 10^5 T^{-2}$$

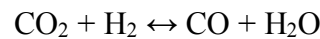
$$\begin{aligned}
 & 21,766 + 2,554 \times 10^{-3} T - 3,192 \times 10^5 T^{-2} \\
 & - 21,10 - 4,322 \times 10^{-3} T + 4,08 \times 10^5 T^{-2} \\
 \hline
 \Delta c_p = & \underbrace{0,666}_{a_0} - \underbrace{1,768 \times 10^{-3} T}_{a_1} + \underbrace{0,888 \times 10^5 T^{-2}}_{a_2}
 \end{aligned}$$

$$\Delta G^{2000} / \text{cal} = 135272 - 2000 \times 41,483 - 2000 \times (0,666 \times 1,0525 - 1,768 \times 10^{-3} \times 0,724 \times 10^3 + 0,888 \times 10^5 \times 0,4072 \times 10^{-5}) = 135272 - 82966 + 435 = 52741$$

$$\log K_p = -\frac{\Delta G^{2000}}{2,3RT} = -\frac{52741}{4,576 \times 2000} = -5,76$$

$$K_p = 1,74 \times 10^{-6}$$

Zadatak 1.-2: Izračunati konstantu ravnoteže za reakciju:



kod 1500 K prema podacima:

	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
$\Delta H^\theta / \text{cal mol}^{-1}$	-26416	-57798	-95052	0
$\Delta S^\theta / \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	47,30	45,11	51,06	31,21

Temkin-Schwartzman:

$$c_p(\text{CO}) / \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 6,79 + 0,98 \times 10^{-3} T - 0,11 \times 10^5 T^{-2}$$

$$c_p(\text{H}_2\text{O}) / \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 7,17 + 2,56 \times 10^{-3} T + 0,08 \times 10^5 T^{-2}$$

$$c_p(\text{CO}_2) / \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 10,55 + 2,16 \times 10^{-3} T - 2,04 \times 10^5 T^{-2}$$

$$c_p(\text{H}_2) / \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 6,95 - 0,20 \times 10^{-3} T$$

Rješenje:

$$\begin{aligned}
 \Delta c_p / \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} &= -1 \times (10,55 + 2,16 \times 10^{-3} T - 2,04 \times 10^5 T^{-2}) - 1 \times (6,95 - 0,20 \times 10^{-3} T) + \\
 &+ 1 \times (6,79 + 0,98 \times 10^{-3} T - 0,11 \times 10^5 T^{-2}) + 1 \times (7,17 + 2,56 \times 10^{-3} T + 0,08 \times 10^5 T^{-2}) = \\
 &= -3,54 + 1,58 \times 10^{-3} T + 2,01 \times 10^5 T^{-2}
 \end{aligned}$$

$$\Delta H^\theta / \text{cal mol}^{-1} = -1 \times (-95052) - 1 \times (0) + 1 \times (-26416) + 1 \times (-57798) = 10838$$

$$\Delta S^\theta / \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -1 \times (51,06) - 1 \times (31,21) + 1 \times (47,30) + 1 \times (45,11) = 10,14$$

$$\Delta G^T = \Delta H^{298} - T\Delta S^{298} - T(a_0 M_0 + a_1 M_1 + a_{-2} M_{-2})$$

$$M_0 = 0,8141 \quad M_1 = 0,4814 \times 10^3 \quad M_2 = 0,3610 \times 10^{-5}$$

$$\Delta G^{1500} / \text{cal} = 10838 - 1500 \times 10,14 - 1500 \times (-3,54 \times 0,8141 + 1,58 \times 10^{-3} \times 0,4814 \times 10^3 + 2,01 \times 10^5 \times 0,3610 \times 10^{-5}) = 10838 - 15210 + 2092,5 = -2279,5$$

$$\log K = -\frac{\Delta G^{1500}}{2,3RT} = \frac{2279,5}{4,576 \times 1500} = 0,332$$

$$K = 2,15$$

Zadatak 1.-3: Ovisnost molarnog toplinskog kapaciteta klorovodika o temperaturi prikazuje tablica:

T/K	$c_p / \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
17,29	1,031
21,34	1,637
35,82	3,393
44,20	4,123
67,31	5,550
82,63	5,894
92,83	7,786
98,36 transf	8,9 graf
103,01	9,64
138,79	10,95
155,06	11,65
158,91 T_{sl}	12,7 graf
163,72	13,89
178,64	14,01
185,2	14,07
188,07 T_{lg}	14,10 graf

Vidjeti tehnološki priručnik!!!

$$c_p (\text{transf}) = 8,9 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$c_p (s-l) = 12,7 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$c_p (l-g) = 14,10 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$T (\text{transf}) = 98,36 \text{ K}$$

$$T_{sl} = 158,91 \text{ K}$$

$$T_{lg} = 188,07 \text{ K}$$

$$\Delta_{\text{transf}}H = 284,3 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta_{sl}H = 476,0 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta_{lg}H = 3860 \text{ cal mol}^{-1}$$

Izračunati apsolutnu entropiju plinovitog klorovodika na temperaturi 188,07 K.

Rješenje: postupak grafičke i numeričke interpolacije određivanja apsolutne entropije

$$S^{188,07} = \Delta S_1^{0-17,29} + \Delta S_2^{17,29-98,36} + \Delta S_3 (transf) + \Delta S_4^{98,36-158,91} + \Delta S_{sl_s} + \Delta S_6^{158,91-188,07} + \Delta S_{lg_7}$$

$$\Delta S_1 = \int_0^{17,29} \frac{c_p}{T} dT = \int_0^{17,29} \frac{aT^3}{T} dT = \int aT^2 dT = \frac{aT^3}{3} = \frac{c_p}{T^3} \times \frac{T^3}{3} = \frac{1,031}{3} = 0,344 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1,44 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = 6,85 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (\text{vidi dalje: grafičko ili numeričko integriranje!})$$

$$\Delta S_3 = \frac{\Delta H}{T} = \frac{284,3 \text{ cal mol}^{-1}}{98,36 \text{ K}} = 2,89 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 12,09 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_4 = 5,05 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (\text{grafičko ili numeričko integriranje!})$$

$$\Delta S_5 = \frac{\Delta H}{T} = \frac{476,0 \text{ cal mol}^{-1}}{158,91 \text{ K}} = 3,00 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 12,55 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_6 = 2,28 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (\text{grafičko ili numeričko integriranje!})$$

$$\Delta S_7 = \frac{\Delta H}{T} = \frac{3860 \text{ cal mol}^{-1}}{188,07 \text{ K}} = 20,50 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 85,77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S^{188,07} = (0,344 + 6,85 + 2,89 + 5,05 + 3,00 + 2,28 + 20,50) \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S^{188,07} = 40,914 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 171,18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

dS za izobarne promjene:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} c_p d \ln T = c_{p, sr} \int_{T_1}^{T_2} d \ln T = c_{p, sr} [\ln T_2 - \ln T_1] = c_{p, sr} \Delta \ln T$$

$$\text{ili} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT$$

c_p ispod 20 K se računa po Debye-u: $c_p = a \times T^3$

$c_p / \text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	T/K	$\log T$	$\ln T$
1,031	17,29	1,237	2,844
1,637	21,34	1,328	3,055
3,393	35,82	1,554	3,575
4,123	44,20	1,644	3,780
5,550	67,31	1,827	4,205
5,894	82,63	1,916	4,410
7,786	92,83	1,967	4,525
T_{trans} 8,9 graf	98,36	1,922	4,582
9,64	103,01	2,012	4,624
10,95	138,79	2,142	4,925
11,65	155,06	2,190	5,036
T_{sl} 12,7 graf	158,91	2,200	5,060
13,89	163,72	2,214	5,095
14,01	178,64	2,251	5,175
14,07	185,2	2,268	5,220
T_{lg} 14,10 graf	188,07	2,274	5,228

T/K	$\ln T$	$c_p/\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$c_{p_{sr}} = \frac{c_{p_i} + c_{p_{i+1}}}{2}$	$\Delta \ln T$	$c_{p_{sr}} \times \Delta \ln T$
17,29	2,844	1,031	1,334	0,211	0,2814
21,34	3,055	1,637	2,515	0,520	1,313
35,82	3,575	3,393	3,758	0,205	0,770
44,20	3,780	4,123	4,8365	0,425	2,052
67,31	4,205	5,550	5,722	0,205	1,171
82,63	4,410	5,894	6,840	0,115	0,787
92,83	4,525	7,786	8,343	0,057	0,4755
T_{trans} 98,36	4,582	8,9 graf	9,72	0,042	0,4075
103,01	4,624	9,64	10,295	0,301	3,10
138,79	4,925	10,95	11,3	0,111	1,254
155,06	5,036	11,65	12,175	0,024	0,292
T_{sl} 158,91	5,060	12,7 graf	13,295	0,035	0,465
163,72	5,095	13,89	13,950	0,080	1,115
178,64	5,175	14,01	14,04	0,045	0,632
185,2	5,220	14,07	14,085	0,005	0,0704
T_{lg} 188,07	5,225	14,10 graf			

$$\Delta S_2^{17,29-98,36} = 6,8499 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 28,66 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_4^{98,36-158,91} = 5,0535 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 21,14 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_6^{158,91-188,07} = 2,2824 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 9,55 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Nepoznate vrijednosti c_p rješavaju se numeričkom interpolacijom:

$$1.) \quad \begin{array}{ccc} 103,01 & 98,36 & 9,640 \\ \Delta T = - \frac{92,83}{10,18} & - \frac{92,83}{5,53} & \Delta c_p = \frac{7,786}{1,854} \end{array}$$

$$\frac{10,18}{5,53} \frac{1,854}{x} \quad c_p = 7,786 + 1,009 = 8,795$$

$$x = 1,009$$

$$2.) \quad \begin{array}{ccc} 163,72 & 158,91 & 13,89 \\ \Delta T = - \frac{155,06}{8,66} & - \frac{155,06}{3,85} & \Delta c_p = \frac{11,65}{2,24} \end{array}$$

$$\frac{8,66}{3,85} \frac{2,24}{x} \quad c_p = 11,65 + 0,997 = 12,647$$

$$x = 0,997$$

$$3.) \quad \begin{array}{ccc} 188,07 & 185,20 & 14,07 \\ \Delta T = - \frac{178,64}{9,43} & - \frac{178,64}{6,56} & \Delta c_p = \frac{14,01}{0,06} \end{array}$$

$$\frac{9,43 \quad 0,06}{\frac{6,56}{x} \quad x = 0,08}$$

$$c_p = 14,01 + 0,08 = 14,09$$

$$S_1 = 0,34$$

$$S_2 = \frac{1}{2}(4,2 - 2,844)(5,55 - 1,031) = 3,057 \text{ cm}^2 + S_3$$

$$S_3 = (4,2 - 2,844)(1,031 - 0) = 1,4 \text{ cm}^2$$

$$S_4 = (4,41 - 4,20) \times 5,725 = 1,203 \text{ cm}^2$$

$$S_5 = (4,582 - 4,41) \times 7,4 = 1,272 \text{ cm}^2$$

$$S_6 = (5,06 - 4,582) \times 10,55 = 5,05 \text{ cm}^2$$

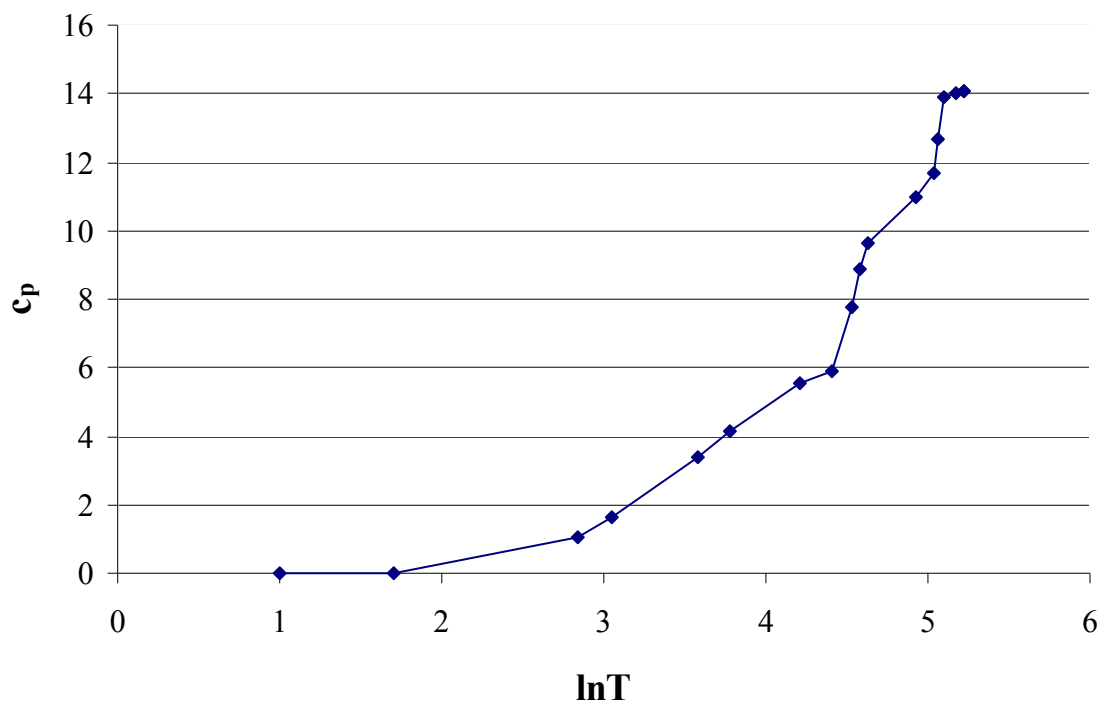
$$S_7 = 0,467 + 1,819 = 2,283 \text{ cm}^2$$

$$S_2 + S_3 + S_4 + S_5 = 3,057 + 1,4 + 1,203 + 1,272 = 6,932$$

$$\Delta S^{17,29-98,36} = 6,932$$

$$\Delta S^{98,36-158,91} = 5,05$$

$$\Delta S^{158,91-188,07} = 2,283$$



Grafičko integriranje:

Pravokutnici: a) unutarnji: $S = fh[f(a) + f(a+h) + f(a+2h) + \dots + f(b-h)]$

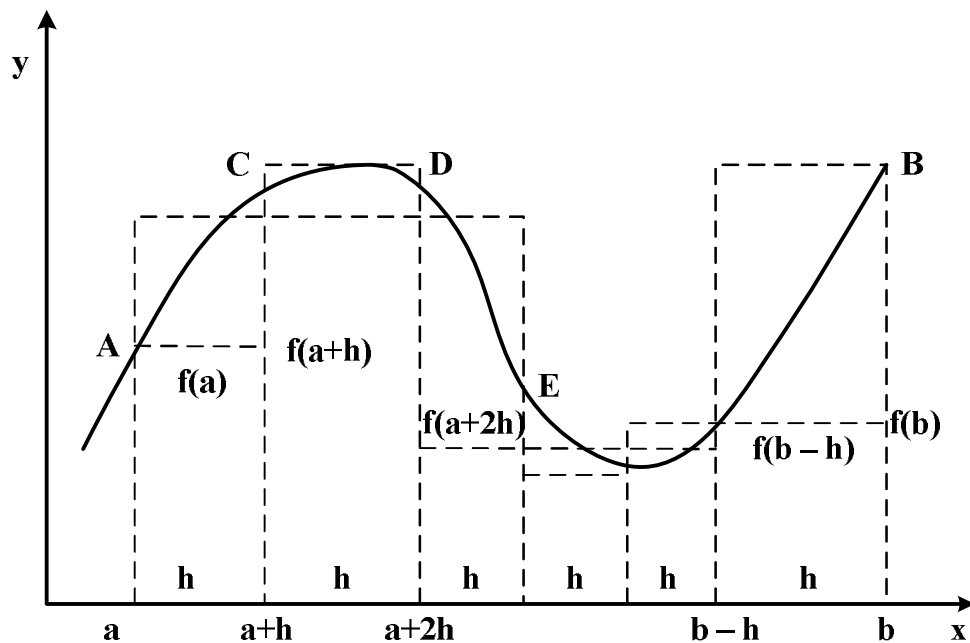
b) vanjski: $S = h[f(a+h) + f(a+2h) + f(b-h) + f(b)]$

Trapez: $S = h \left[\frac{f(a) + f(b)}{2} + f(a+h) + f(a+2h) + \dots + f(b-h) \right]$

Tangenta: $S = h \left[f\left(a + \frac{h}{2}\right) + f\left(a + \frac{3}{2}h\right) + f\left(a + \frac{5}{2}h\right) + \dots + f\left(b - \frac{h}{2}\right) \right]$

Simpsonova metoda:

$$S = \frac{h}{6} \left\langle f(a) + f(b) + 2[f(a+h) + f(a+2h) + \dots + f(b-h)] + 4 \left[f\left(a + \frac{h}{2}\right) + f\left(a + \frac{3}{2}h\right) + \dots + f\left(b - \frac{h}{2}\right) \right] \right\rangle$$



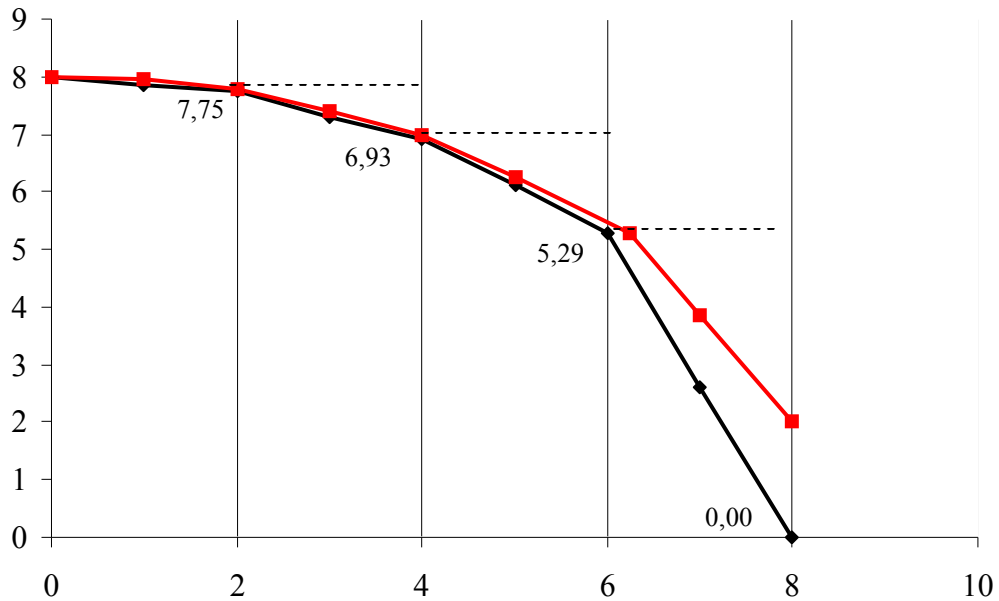
Pravokutnici: a) unutarnji: $F = 2(7,75 + 6,93 + 5,29 + 0,00) = 39,94$
 b) vanjski: $F = 2(8 + 7,75 + 6,93 + 5,29) = 55,94$

Trapez: $F = 2 \left(\frac{8+0}{2} + 7,75 + 6,93 + 5,29 \right) = 47,94$

Tangenta: $F = 2(7,94 + 7,42 + 6,24 + 3,87) = 50,94$

Simpsonova metoda:

$$F = \frac{2}{6} [8 + 0 + (7,75 + 6,93 + 5,29) + 4(7,94 + 7,42 + 6,24 + 3,87)] = 49,94$$



2. RAVNOTEŽA NA FAZNIM GRANICAMA

2.1. Adsorpcija

Adsorpcija je sposobnost nekih čvrstih tvari (adsorbensi) da na svojoj površini vežu (tj. adsorbiraju) molekule plina ili molekule iz otopine.

Količina adsorbirane tvari na čvrstoj površini ovisi o specifičnim svojstvima površine adsorbensa, koncentraciji otopine (tlaku plina), koncentraciji adsorbensa, temperaturi i pH vrijednosti. Uobičajeno je prikazivati ovisnost količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa o koncentraciji otopine. Takva ovisnost kod konstantne temperature prikazana grafički ili jednadžbom naziva se **adsorpcijska izoterma**. Najpoznatije adsorpcijske izoterme nazvane su po autorima: Gibbs-ova, Freundlich-ova, Langmuir-ova i B. E. T. (Brunauer-Emmet-Teller-ova).

Langmuir-ova razmatranja odnose se na kemijsku adsorpciju pri kojoj adsorbirani plin stvara na površini krute faze samo monomolekularni sloj. Langmuir je pretpostavio da je ukupna površina krute faze podijeljena na elementarne plohe koje su potpuno ravnopravne i od kojih svaka može vezati najviše jednu molekulu plina. Uvjet za adsorpcijsku ravnotežu plina Langmuir je izveo iz monomolekularnih kinetičkih predodžbi. Označimo li udio površine koji je u toj ravnoteži zaposjednut adsorbiranim molekulama s θ , tada $(1 - \theta)$ znači udio površine koji nije prekriven molekulama. Broj molekula N_a koje se u jedinici vremena adsorbiraju proporcionalan je tlaku p i slobodnom dijelu površine:

$$N_a = k \times p(1 - \theta) \quad (2.1.-1)$$

Broj molekula koje se u jedinici vremena oslobađaju iz adsorbiranog stanja N_b uvijek je proporcionalan broju adsorbiranih molekula i time zauzetom dijelu površine:

$$N_b = k' \times \theta \quad (2.1.-2)$$

Iz ravnotežnog uvjeta $N_a = N_b$ slijedi da je:

$$\theta = \frac{k \times p}{k \times p + k'} \rightarrow \text{Langmuir-ova adsorpcijska izoterma} \quad (2.1.-3)$$

pri čemu je θ omjer površinske koncentracije adsorbirane tvari i površinske koncentracije maksimalno pokrivena površine (koncentracije zasićenja):

$$\theta = \frac{c}{c_{zas}} \quad (2.1.-4)$$

Kako je adsorbirana količina „ a “ na jedinicu površine ili mase adsorbensa proporcionalna dijelu zauzete površine ($a = k''\theta$), to je istovremeno:

$$a = \frac{k_1 p}{1 + k_2 p} \quad (2.1.-5)$$

pri čemu je p tlak, a k_1 i k_2 konstante izvedene iz konstanti k , k' i k'' .

Napišemo li Langmuir-ovu izotermu u obliku:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} p \quad (2.1.-6)$$

možemo je prikazati kao pravac, ako nanesimo na ordinatu p/a , a na apscisu tlak p .

Langmuir-ova adsorpcijska izoterma na srednjim tlakovima prelazi u Freundlich-ovu:

$$\frac{x}{m} = k_2 - \frac{k_2}{k_1 p} \text{ prelazi u } \frac{x}{m} = k \times p^{1/n} \quad (2.1.-7)$$

Osim Langmuir-ove adsorpcijske izoterme na granici krutina-plin, postoji i Langmuir-ova izoterma iz otopine, gdje se tlak p zamjenjuje s koncentracijom c , a θ omjerom y/y_m :

$$y = \frac{y_m \times c}{K + c} \quad (2.1.-8)$$

gdje je K konstanta proporcionalnosti, c ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini, y količina adsorbata koja djelomično pokriva površinu adsorbensa, a y_m količina adsorbata potrebna da se cijela površina adsorbensa prekrije monomolekularnim slojem.

Linearno transformirani oblik Langmuir-ove izoterme izgleda onda ovako:

$$\frac{c}{y} = \frac{K}{y_m} + \frac{1}{y_m} \times c \quad (2.1.-9)$$

B.E.T. jednadžba dobivena je modifikacijom Langmuir-ove teorije i to na temelju pretpostavke da se u nekim slučajevima na površini i nakon stvaranja monomolekularnog sloja mogu adsorbirati daljnje molekule, tj. dolazi do formiranja nekoliko slojeva molekula.

B.E.T. jednadžba glasi:

$$V = V_m \times \frac{c \times p}{(p - p_0) \left[1 + \frac{p}{p_0} (c - 1) \right]} \quad (2.1.-10)$$

gdje je p/p_0 relativni tlak pare, c konstanta, V ukupni volumen adsorbiranog plina, a V_m volumen plina koji pokriva površinu s monomolekularnim slojem.

Freundlich-ova adsorpcijska izoterma najčešće se primjenjuje za objašnjenje procesa adsorpcije iz otopine. Ona daje ovisnost adsorbirane količine tvari o koncentraciji:

$$a = \alpha \times c^{1/n} \quad (2.1.-11)$$

gdje je $a = x/m$ količina adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa, c ravnotežna koncentracija otopljenog tvari, a α i $1/n$ konstante karakteristične za upotrijebljeni par adsorbens-otopljeni tvar.

Logaritmiranjem Freundlich-ove adsorpcijske izoterme dobivamo jednadžbu pravca s koeficijentom smjera $1/n$ i odsječkom na y-osi kao $\log \alpha$:

$$\log a = \log \alpha + \frac{1}{n} \log c \quad (2.1.-12)$$

Zadatak 2.1.-1: Izračunati konstante u Langmuirovoj adsorpcijskoj izotermi na osnovi slijedećih podataka:

$p/\text{din cm}^{-2}$	2,8	4,0	6,1	9,5	17,0	34,0
$c \times 10^3/\text{mg cm}^{-2}$	14,0	17,6	22,1	27,8	32,8	38,4

Rješenje:

$$\text{Langemuir: } \theta = \frac{p}{p + K} \quad \theta = \frac{c}{c_{zas}}$$

$$\frac{c}{c_z} = \frac{p}{p + K} \rightarrow c = \frac{p \times c_z}{p + K} \quad /: K = \frac{p \times \frac{c_z}{K}}{p \times \frac{1}{K} + 1} = \frac{ap}{bp + 1} \quad /: p$$

$$\frac{c}{p} = \frac{a}{bp+1} \rightarrow \frac{p}{c} = \frac{bp+1}{a} \rightarrow \frac{p}{c} = \frac{b}{a} \times p + \frac{1}{a} \rightarrow y = \text{tg}\alpha \times x + \text{odrezak}$$

$\frac{p}{c} \times 10^{-3}$	0,200	0,227	0,276	0,341	0,518	0,885
p	2,8	4,0	6,1	9,5	17,0	34,0

$$\text{odrezak} = 0,139 \times 10^3 = 139 = \frac{1}{a}$$

$$\text{tg}\alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{800 - 200}{30 - 2,8} = 22 = \frac{b}{a}$$

$$M_1 = (2,8; 200)$$

$$M_2 = (30; 800)$$

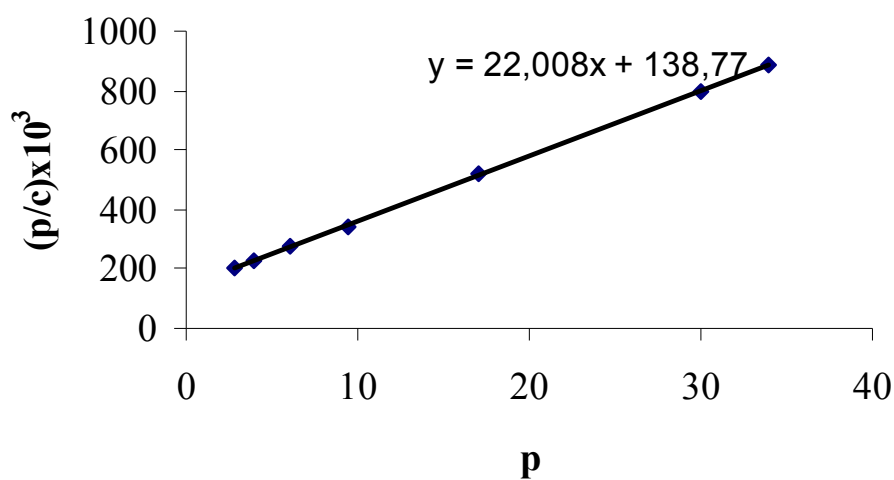
$$\text{jednadžba pravca: } \frac{p}{c} = 22 \times p + 139$$

$$a = 0,0072$$

$$b = 0,158$$

$$b = \frac{1}{K} \rightarrow K = \frac{1}{b} = \frac{1}{0,158} = 6,33$$

$$a = \frac{c_z}{K} \rightarrow c_z = a \times K = 0,0072 \times 6,33 = 0,046$$



Zadatak 2.1.-2: Metodom najmanjih kvadrata izračunati konstante a i $1/n$ Freundlich-ove adsorpcijske izoterme prema podacima iz tablice za adsorpciju acetona na aktivnom ugljenu pri 20 °C.

$\frac{x}{m} / \text{mmol g}^{-1}$	0,22	0,067	0,034	0,015	0,003
$c / \text{mol L}^{-1}$	0,204	0,117	0,078	0,056	0,029

Rješenje:

Freundlich-ova adsorpcijska izoterma u logaritamskom obliku: $\log \frac{x}{m} = \log \alpha + \frac{1}{n} \log c$

Jednadžba pravca: $y = a + bx$

$$x = \log c$$

$$y = \log \frac{x}{m}$$

Br. mjer.	$\log c$	$\log \frac{x}{m}$	$x \times y$	x^2
1	-0,690	-0,658	0,454	0,476
2	-0,932	-1,174	1,094	0,869
3	-1,108	-1,469	1,628	1,228
4	-1,252	-1,824	2,284	1,568
5	-1,538	-2,523	3,880	2,365
Σ	-5,52	-7,648	9,34	6,506

$$b = \frac{k \times \Sigma xy - \Sigma x \times \Sigma y}{k \times \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} = \frac{5 \times 9,34 - (-5,52) \times (-7,648)}{5 \times 6,506 - (-5,52)^2} = \frac{46,7 - 42,22}{32,53 - 30,47} = \frac{4,48}{2,06} = 2,17$$

$$b = \frac{1}{n} = 2,17$$

$$a = \frac{\Sigma y - b \times \Sigma x}{k} = \frac{-7,648 - 2,17 \times (-5,52)}{5} = 0,87$$

$$\log \alpha = 0,87$$

$$\alpha = 7,41$$

2.2. Napetost površine

Napetost granične površine σ je tendencija smanjenja površine tekućine. Njezin iznos jednak je sili koju je potrebno primijeniti da se granična površina poveća za jedinični iznos. Iz toga slijedi da je mjerna jedinica za napetost površine N/m.

Analogno tome, **površinska energija** γ je ona energija koju je potrebno primijeniti da bi se površina (A) povećala za jedinični iznos pa je mjerna jedinica za površinsku energiju J/m^2 .

U stanju ravnoteže:

$$dG = Vdp + SdT + \sigma dA \quad (2.2.-1)$$

Uz uvjet da su $T, p = \text{konst.}$ vrijedi slijedeće:

$$dG = V \frac{dp}{0} + S \frac{dT}{0} + \sigma dA \quad (2.2.-2)$$

$$dG = \sigma \times dA \quad (2.2.-3)$$

$$Fdl = \sigma \times dA \quad (2.2.-4)$$

Iz svega toga slijedi da je površinska energija:

$$\gamma = \sigma \times dA \quad (2.2.-5)$$

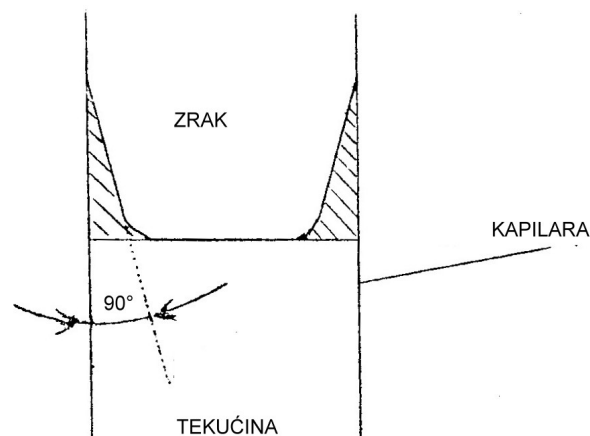
Ovisno o tipu granične površine razlikuju se pojmovi površinska napetost i međupovršinska napetost. **Pojam površinske napetosti** upotrebljava se za pojavu na graničnoj površini kapljevine-plin, dok se **pojam međupovršinske napetosti** odnosi na efekt koji je karakterističan za kontakt dviju kapljevine ili kapljevine i krute faze.

Metode za mjerenje površinske napetosti dijele se na direktne i indirektne. **Direktne metode** su metoda kapilarne elevacije i metoda težine kapi, a **indirektne metode** su metoda maksimalnog tlaka mjehura i metoda stalagmometra. Indirektne metode (relativne, poredbene) su one koje se koriste tako da odredimo površinsku napetost vode pa onda površinsku napetost zadane otopine, te ih onda uspoređujemo.

Metoda kapilarne elevacije zasniva se na dizanju tekućine u kapilari malog promjera, koja je uronjena u ispitivanu tekućinu. Do podizanja meniskusa u kapilari dolazi, ako tekućina kvasi kapilaru, tj. ako je kontaktni kut θ između kapilare i tekućine manji od 90° (slika 2.2.1.). Meniskus u kapilari se diže sve dok sila koja je uzrok tom efektu (površinska napetost na opsegu kapilare) ne bude uravnotežena gravitacijskom silom, koja djeluje na tekućinu u kapilari:

$$2r\pi\sigma\cos\theta = mg \quad (2.2.-6)$$

gdje je r radijus kapilare, σ napetost površine, θ kut kvašenja, m masa tekućine u kapilari, a g gravitacijska konstanta.



Slika 2.2.1. Kontaktni kut u kapilari

Masa podignute tekućine na visinu h_0 jednaka je:

$$m = r^2 h_0 \pi \rho \quad (2.2.-7)$$

gdje je ρ gustoća tekućine.

Uređenjem se dobije:
$$\sigma = \frac{1}{2} r h_0 g \rho \quad (2.2.-8)$$

U izraz (2.2.-8) se umjesto direktno očitane visine meniskusa h_0 uvodi $(h_0 + \frac{r}{3})$, gdje je $r/3$ korekcijski faktor za količinu tekućine koja se nalazi iznad dna meniskusa uz pretpostavku da je meniskus sferičnog oblika.

Konačni izraz za izračunavanje napetosti površine pomoću metode kapilarne elevacije onda glasi:

$$\sigma = \frac{1}{2} r (h_0 + \frac{r}{3}) g \rho \quad (2.2.-9)$$

Metoda težine kapi zasniva se na mjerenju ravnoteže sila u momentu otkidanja kapi s kapilare. U tom je momentu, uz uvjet da se kap formira polako, gravitacijska sila uravnotežena sa silom površinske napetosti na obodu kapilare:

$$mg = 2r\pi\sigma \quad (2.2.-10)$$

Ova jednadžba vrijedi samo za slučaj idealne kapi, no kako se stvarno otkine samo dio „idealne“ kapi, gornja jednadžba zahtijeva korekciju. Uvođenjem korekcijskog faktora β u gornji izraz dobije se:

$$\sigma = \frac{\beta mg}{2r\pi} \quad (2.2.-11)$$

Faktor β je funkcija polumjera kapilare r i volumena kapi v_k .

Granična napetost površine na kontaktu dviju tekućina određuje se prema gornjoj jednadžbi, ali u nešto modificiranom obliku. Vrijednost mase kapi m izrazi se kao $v_k \rho$, s time da se za gustoću uvrštava razlika gustoće objiju faza.

U tom slučaju izraz glasi:

$$\sigma = \frac{\beta v_k (\rho_1 - \rho_2) g}{2r\pi} \quad (2.2.-12)$$

Metoda stalagmometra, kao i prethodna metoda, zasniva se na mjerenju veličine kapi koja se otkida s kapilare. Međutim, ova metoda je poredbena (indirektna) metoda, jer se njome površinska napetost nepoznate tekućine odredi pomoću tekućine poznate površinske napetosti (obično vode). Time se izbjegava pogreška do koje dolazi uslijed otkidanja kapi prije postizanja ravnoteže. Stalagmometar je pipeta određenog volumena (slika 2.2.2.) iz koje tekućina istječe kroz kapilaru. Pri istjecanju otopine, broje se kapi

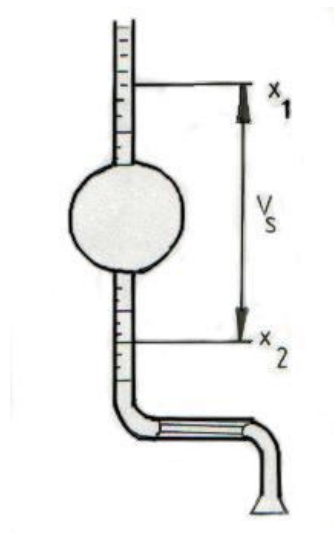
koje su sadržane u određenom volumenu V_s stalagmometra između dviju krajnjih oznaka x_1 i x_2 . Kako volumen stalagmometra ne sadrži cijeli broj kapi, prilikom otkidanja posljednje kapi treba zabilježiti na kojem se podjeljku ispod donje oznake x_2 nivo otopine zaustavio i obaviti korekciju, tj. umanjiti ukupan broj kapi za taj udio.

Da bi se obavila korekcija, potrebno je također eksperimentalno odrediti koji broj podjeljaka na precizno baždarenom kapilarnom dijelu stalagmometra odgovara jednoj kapi ispitane otopine. To se obavlja ispuštanjem samo jedne kapi i očitavanjem pripadajućeg broja podjeljaka. Postupak se obavi za stalagmometar ispunjen destiliranom vodom, a zatim za sve zadane otopine.

Stvarni broj kapi računa se prema relaciji:

$$b = b_0 - \frac{x}{n} \quad (2.2.-13)$$

gdje je b_0 eksperimentom određen cijeli broj kapi, x broj podjeljaka ispod donje oznake, a n broj podjeljaka koji zauzima jedna kap.



Slika 2.2.2. Stalagmometar

Napetost površine nepoznate otopine računa se prema jednadžbi:

$$\sigma_2 = \sigma_1 \times \frac{\rho_2}{\rho_1} \times \frac{b_1}{b_2} \quad (2.2.-14)$$

gdje su b_1 i b_2 broj kapi za vodu i nepoznatu otopinu, σ_1 i σ_2 napetost površine vode i nepoznate otopine, koje zavise od temperature i gustoće, a ρ_1 i ρ_2 gustoća vode i nepoznate otopine.

Maksimalni tlak mjehura određuje se pomoću aparature u kojoj se stvara podtlak u cijelom sistemu. Kapilara se podesi tako da dodiruje površinu kapljevine, a maksimalni tlak unutar mjehura zavisi od površinske napetosti ispitivane otopine i očitava se na manometru, kad se mjehuri otkidaju s kapilare ujednačenom brzinom. Napetost površine računa se prema jednadžbi:

$$\sigma_2 / Nm^{-1} = \sigma_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)_{\max} \quad (2.2.-15)$$

gdje je p_1 maksimalni tlak mjehura izmjeren za vodu, p_2 maksimalni tlak mjehura izmjeren za zadanu otopinu, σ_2 napetost površine zadane otopine, a σ_1 napetost površine vode koja zavisi od temperature i gustoće.

Zadatak 2.2.-1: Izračunati pri $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ površinsku energiju u **Joulima**, što je ima 1 mol vode kad se rasprši u kapljice radijusa $r = 10^{-3} \text{ mm}$.

$$\begin{aligned} n &= 1 \text{ mol H}_2\text{O} & \sigma_{\text{H}_2\text{O}}^{20} &= 72,58 \text{ din cm}^{-1} \\ r &= 10^{-3} \text{ mm} & \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{20} &= 0,9982 \text{ g cm}^{-3} \\ T &= 20^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Rješenje:

Površinska energija: $\gamma = \sigma \times dA$

$$\begin{aligned} A(\text{jedne kapi}) &= 4r^2\pi = 4 \times 0,001^2 \text{ mm}^2 \pi = 12,56 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 \\ A(\text{svih kapi}) &= \text{broj kapi}(b) \times A(\text{jedne kapi}) \end{aligned}$$

$$b = \frac{\text{masa svih kapi}}{\text{masa jedne kapi}} = \frac{\text{masa 1 mola H}_2\text{O}}{\text{masa jedne kapi}} = \frac{18 \text{ g}}{m(\text{jedne kapi})}$$

$$V(\text{jedne kapi}) = \frac{4}{3}r^3\pi = \frac{4}{3} \times (10^{-3})^3 \text{ mm}^3 \times 3,14 = 4,18 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 = 4,18 \times 10^{-12} \text{ cm}^3$$

$$m(\text{jedne kapi}) = V \times \rho = 4,18 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \times 0,9982 \text{ g cm}^{-3} = 4,17 \times 10^{-12} \text{ g}$$

$$b = \frac{18 \text{ g}}{4,17 \times 10^{-12} \text{ g}} = 4,3 \times 10^{12} \text{ kapi}$$

$$A(\text{svih kapi}) = 4,3 \times 10^{12} \text{ kapi} \times 12,56 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 \text{ kap}^{-1} = 54,1 \times 10^6 \text{ mm}^2 = 54,1 \times 10^4 \text{ cm}^2$$

$$\gamma = \sigma(\text{H}_2\text{O}) \times dA = 72,58 \text{ din cm}^{-1} \times 54,1 \times 10^4 \text{ cm}^2 = 3,93 \times 10^7 \text{ erg} \times \left(\frac{1 \text{ J}}{10^7 \text{ erg}} \right) = 3,93 \text{ J}$$

Zadatak 2.2.-2: Izračunati površinsku napetost etilacetata kod $20 \text{ }^\circ\text{C}$ iz slijedećih podataka dobivenih mjerenjem promjene nivoa u kapilari, ako etilacetat potpuno kvasi stijenku kapilare: radijus kapilare $r = 0,01294 \text{ cm}$, etilacetat se podigao u kapilari do visine $h = 4,12 \text{ cm}$, $\rho_{\text{EtAc}} = 0,9005 \text{ g cm}^{-3}$.

Rješenje:

$$2r\pi\sigma \cos\theta = m \times g = V \times \rho \times g = r^2\pi \times h \times \rho \times g$$

Napomena: voda i većina organskih tekućina kvase kapilaru skroz uz stijenku pa je kut koji tekućina zatvara sa stijenkom kapilare jednak nuli, a $\cos 0 = 1$.

$$\sigma = \frac{r^2 \pi h \rho g}{2r\pi} = \frac{rh\rho g}{2}$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \times 0,01294 \text{ cm} \times 4,12 \text{ cm} \times 0,9005 \text{ g cm}^{-3} \times 981 \text{ cm s}^{-2} = 23,54 \text{ din cm}^{-1}$$

Zadatak 2.2.-3: Aceton se u kapilari promjera 0,234 mm diže 5,12 cm. Gustoća acetona iznosi 0,79 g cm⁻³. Izračunati napetost površine acetona i visinu do koje se diže aceton u kapilari promjera 0,16 mm.

Rješenje:

$$d_1 = 0,234 \text{ mm}$$

$$h_1 = 5,12 \text{ cm}$$

$$\rho(\text{aceton}) = 0,79 \text{ g cm}^{-3}$$

$$d_2 = 0,16 \text{ mm}$$

$$\sigma(\text{aceton}) = ?$$

$$h_1 = ?$$

$$\sigma_1 = \frac{1}{2} r_1 h_1 g \rho = \frac{1}{2} 0,0117 \text{ cm} \times 5,12 \text{ cm} \times 981 \text{ cm s}^{-2} \times 0,79 \text{ g cm}^{-3} = 23,2 \text{ din cm}^{-1}$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{2} r_2 h_2 g \rho$$

$$\sigma_1 = \sigma_2$$

$$\frac{1}{2} r_1 h_1 g \rho = \frac{1}{2} r_2 h_2 g \rho / \times 2$$

$$r_1 h_1 g \rho = r_2 h_2 g \rho / \div r_2 g \rho$$

$$h_2 = \frac{r_1 h_1}{r_2} = \frac{0,0117 \text{ cm} \times 5,12 \text{ cm}}{0,008 \text{ cm}} = 7,5 \text{ cm}$$

3. ELEKTROKEMIJSKA RAVNOTEŽA

3.1. Homogena elektrokemijska ravnoteža

Debye-Hückel-ova teorija o strukturi elektrolita

Aktivitet je bezdimenzijska veličina koja je s koncentracijom povezana preko koeficijenta aktiviteta:

$$a = c \times \gamma \quad (3.1.-1)$$

Ako se disocijacija nekog elektrolita općenito prikaže jednažbom



gdje je ν_+ i ν_- broj kationa, odnosno aniona koji nastaju disocijacijom jedne molekule, a z_+ i z_- naboj kationa i aniona, između broja iona i njihovih naboja mora biti zadovoljen sljedeći odnos:

$$\nu_+ \times z_+ = \nu_- \times z_- \quad (3.1.-3)$$

Primjer: K_2SO_4

$$\begin{aligned} \nu(K^+) &= 2 & z(K^+) &= 1 \\ \nu(SO_4^{2-}) &= 1 & z(SO_4^{2-}) &= 2 \\ \nu(K^+) \times z(K^+) &= \nu(SO_4^{2-}) \times z(SO_4^{2-}) \rightarrow 2 \times 1 = 1 \times 2 \end{aligned}$$

Srednji aktivitet iona neke otopine definiran je izrazom:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \times a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (3.1.-4)$$

gdje je a_+ i a_- aktivitet kationa i aniona, a

$$\nu = \nu_+ + \nu_- \quad (3.1.-5)$$

Ako je c molarna koncentracija neke otopine, onda je koncentraciju kationa i aniona moguće odrediti prema sljedećim jednažbama:

$$c_+ = \nu_+ \times c \quad c_- = \nu_- \times c \quad (3.1.-6)$$

a srednju molarnu koncentraciju kao:

$$c_{\pm} = (c_+^{\nu_+} \times c_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = \left[(\nu_+ c)^{\nu_+} \times (\nu_- c)^{\nu_-} \right]^{\frac{1}{\nu}} = c \times \nu_{\pm} \quad (3.1.-7)$$

gdje je:

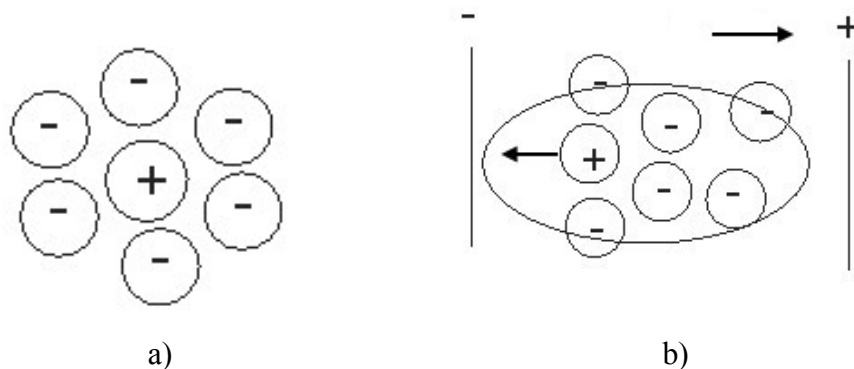
$$\nu_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \times \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (3.1.-8)$$

Analogno tome, odnose s koeficijentima aktiviteta prikazuju sljedeći izrazi:

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{c_+} \quad \gamma_- = \frac{a_-}{c_-} \quad \gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{c_{\pm}} \quad (3.1.-9)$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \times \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (3.1.-10)$$

Debye-Hückel-ova (D. H.) teorija o strukturi elektrolita bazira se na pretpostavci da su jaki elektroliti u potpunosti disocirani na ione. Pritom se oko pozitivnih čestica (kationa) formiraju negativne čestice (anioni), a oko aniona se formiraju kationi i tako se stvaraju elektronski oblaci (slika 3.1.).



Slika 3.1. Simetrični (a) i asimetrični (b) elektronski oblak

Ioni su raspodijeljeni sasvim slučajno u elektrolitu, a šanse da bi kation pronašao anion i obrnuto su veće, nego da bi kation pronašao kation ili anion pronašao anion. Pošto je D. H. teorija elektrostatska teorija, ništa nas ne sprječava da je upotrijebimo za izračunavanje srednjeg koeficijenta aktiviteta:

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A \times z_{+} \times z_{-} \times \sqrt{I}}{1 + B \times d_0 \sqrt{I}} \rightarrow \text{DEBYE-HÜCKEL-OV ZAKON} \quad (3.1.-11)$$

gdje je I ionska jakost elektrolita, d_0 srednji promjer svih nabijenih čestica u otopini, a A i B konstante.

Pritom se ionska jakost elektrolita može izračunati prema sljedećem izrazu:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (3.1.-12)$$

gdje je c_i koncentracija pojedine ionske vrste, koja se izračunava prema izrazima (3.1.-6).

Kod razrijeđenih otopina ($c_m < 10^{-3}$ mol kg⁻¹), jednačba (3.1.-11) se pojednostavljuje u **GRANIČNI DEBYE-HÜCKEL-OV ZAKON**:

$$-\log \gamma_{\pm} = A \cdot z_{+} \cdot z_{-} \cdot \sqrt{I} \quad (3.1.-13)$$

Konstanta ravnoteže elektrolita koji disocira prema jednačbi (3.1.-2) bit će jednaka:

$$K_a = \frac{a(B^{z^{+}})^{v^{+}} \times a(A^{z^{-}})^{v^{-}}}{a(B_{v^{+}} A_{v^{-}})} \quad (3.1.-14)$$

Ukoliko se radi o teško topljivoj soli, onda je $a(B_{v_+}A_{v_-}) = konst.$, pa se konstanta ravnoteže može izraziti na sljedeći način:

$$K_{pt} = K_a \times a(B_{v_+}A_{v_-}) = a(B^{z^+})^{v^+} \times a(A^{z^-})^{v^-} \quad (3.1.-14)$$

gdje je K_{pt} konstanta produkta topljivosti.

Zadatak 3.1.-1: Izračunati srednji aktivitet 0,1 M otopine $Cr_2(SO_4)_3$ kod 25 °C. Konstante za DH jednadžbu iznose: $A = 0,5085$; $B = 0,3281 \times 10^8$, a promjeri ionskih vrsta: $d_0(Cr^{3+}) = 9 \times 10^{-8}$ cm, $d_0(SO_4^{2-}) = 4 \times 10^{-8}$ cm.

Rješenje:

$$\begin{array}{ll} v_+ = 2 & v_- = 3 \\ z_+ = 3 & z_- = 2 \end{array}$$

$$a_{\pm} = ?$$

$$\begin{array}{lll} c(Cr^{3+}) = v_+ \times c = 2 \times 0,1 = 0,2 & c^+ = 2c & \text{ovdje ne važi granični DH zakon,} \\ c(SO_4^{2-}) = v_- \times c = 3 \times 0,1 = 0,3 & c^- = 3c & \text{jer je } c > 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1} \end{array}$$

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0,2 \times 3^2 + 0,3 \times 2^2) = 1,5$$

$$d_0 = \frac{d_0(Cr^{3+}) + d_0(SO_4^{2-})}{2} = \frac{9 \times 10^{-8} + 4 \times 10^{-8}}{2} = 6,5 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A \times z_+ \times z_- \sqrt{I_c}}{1 + B \times d_0 \sqrt{I_c}} = \frac{0,5085 \times 3 \times 2 \sqrt{1,5}}{1 + 0,3281 \times 10^8 \times 6,5 \times 10^{-8} \sqrt{1,5}} = 1,033$$

$$\gamma_{\pm} = 0,093$$

$$\begin{aligned} a_{\pm} &= c_{\pm} \gamma_{\pm} = c \times v_- \times c \times v_+ \times \gamma_{\pm} = c \times v_{\pm} \times \gamma_{\pm} = c \times (v_+^{v_+} \times v_-^{v_-})^{1/v} \times \gamma_{\pm} = 0,1 \times (2^2 \times 3^3)^{1/5} \times 0,093 = \\ &= 2,37 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

Zadatak 3.1.-2: Izračunati topljivost AgCl u 0,01 M otopini NaNO₃ kod 25 °C, ako je $K_{pt} = 2 \cdot 10^{-10}$. Koristiti DH granični zakon.

Rješenje:

$$K_{pt} = a_{Ag^+} \times a_{Cl^-} = c_{Ag^+} \times c_{Cl^-} \times \gamma_{\pm}^2 = s^2 \gamma_{\pm}^2 \rightarrow c = s \rightarrow K_{pt} = s^2 \gamma_{\pm}^2 \Rightarrow s = \sqrt{\frac{K_{pt}}{\gamma_{\pm}^2}}$$

$$I_c = \frac{1}{2} (c \times 1^2 + c \times 1^2) = c = 0,01$$

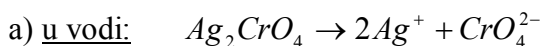
$$\log \gamma_{\pm} = -0,51 \times 1 \times 1 \sqrt{0,01} = -0,051$$

$$\gamma_{\pm} = 0,89$$

$$c_{Ag^+} = c_{CrO_4^{2-}} = s = \sqrt{\frac{K_{pt}}{\gamma_{\pm}^2}} = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-10}}{0,89^2}} = 1,58 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Zadatak 3.1.-3: Topljivost Ag_2CrO_4 u vodi kod $25^\circ C$ iznosi $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, a u $0,04 \text{ M NaNO}_3$ iznosi $8,84 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Izračunati srednji koeficijent aktiviteta Ag_2CrO_4 u $0,04 \text{ M NaNO}_3$.

Rješenje:



$$K_{pt} = a_{Ag^+}^2 \times a_{CrO_4^{2-}} = c_{Ag^+}^2 \times c_{CrO_4^{2-}} = (2 \times 8,0 \times 10^{-5})^2 \times (1 \times 8,0 \times 10^{-5}) = 2^2 \times 1 \times (8,0 \times 10^{-5})^3 = 2,05 \times 10^{-12}$$

$$c_{Ag^+} = c \times \nu_+ = 2c$$

$$c_{CrO_4^{2-}} = c \times \nu_- = 1c$$

γ za razrijeđene vodene otopine $\rightarrow 1$

b) u $0,04 \text{ M NaNO}_3$:

$$a_{Ag^+} = 2 \times c \times \gamma_{\pm}$$

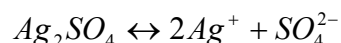
$$a_{CrO_4^{2-}} = c \times \gamma_{\pm}$$

$$K_{pt} = 2,05 \times 10^{-12} = a_{Ag^+}^2 \times a_{CrO_4^{2-}} = (2 \times 8,84 \times 10^{-5})^2 \times (1 \times 8,84 \times 10^{-5}) \times \gamma_{\pm}^3 = 2^2 \times 1 \times (8,84 \times 10^{-5})^3 \times \gamma_{\pm}^3 = 2,763 \times 10^{-12} \times \gamma_{\pm}^3$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[3]{\frac{2,05 \times 10^{-12}}{2,763 \times 10^{-12}}} = 0,90$$

Zadatak 3.1.-4: U 100 g vode moguće je otopiti $0,84 \text{ g}$ Ag_2SO_4 kod $25^\circ C$. Kako se promijeni topljivost srebrenog iona, ako se Ag_2SO_4 otopi u $0,1$ molalnoj otopini K_2SO_4 ? Koristiti Debye-Hückelov zakon.

Rješenje:



$$M(Ag_2SO_4) = 311,8 \text{ g mol}^{-1}$$

Molalna koncentracija zasićene otopine iznosi:

$$c_m = \frac{n(\text{Ag}_2\text{SO}_4)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,84 \text{ g}}{100 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}} = \frac{311,8 \text{ g mol}^{-1}}{1000 \text{ g}} = 2,69 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\begin{aligned} c_{\text{Ag}^+} &= c_m \times v_+ = 2c_m & z_+ &= 1 & v_+ &= 2 \\ c_{\text{SO}_4^{2-}} &= c_m \times v_- = c_m & z_- &= 2 & v_- &= 1 \end{aligned}$$

$$K_{pt} = a_{\text{Ag}^+}^2 \times a_{\text{SO}_4^{2-}} = (c_{\text{Ag}^+} \times \gamma_{\pm})^2 \times c_{\text{SO}_4^{2-}} \times \gamma_{\pm} = (2c_m \times \gamma_{\pm})^2 \times c_m \times \gamma_{\pm} = 4c_m^3 \gamma_{\pm}^3$$

$$\begin{aligned} I_m &= \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_{\text{Ag}^+} \times z_+^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \times z_-^2) = \frac{1}{2} (2c_m \times 1^2 + c_m \times 2^2) = \frac{1}{2} (6c_m) = 3c_m = \\ &= 3 \times 2,69 \times 10^{-2} = 8,07 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -A \times z_+ \times z_- \sqrt{I} = -0,51 \times 1 \times 2 \times \sqrt{8,07 \times 10^{-2}} = -0,29$$

- u Ag_2SO_4 : $\gamma_{\pm} = 0,51$

$$K_{pt} = 4 \times (2,69 \cdot 10^{-2})^3 \times 0,51^3 = 1,04 \times 10^{-5}$$

- kod računanja ionske jakosti otopine K_2SO_4 zanemaruje se koncentracija iona koji potječu od teže topljivog Ag_2SO_4 .

$$\begin{aligned} c_{\text{SO}_4^{2-}} &= c_m \times v_- = c_m = 1 \times 0,1 \text{ mol kg}^{-1} = 0,1 \text{ mol kg}^{-1} \\ c_{\text{K}^+} &= c_m \times v_+ = 2c_m = 2 \times 0,1 \text{ mol kg}^{-1} = 0,2 \text{ mol kg}^{-1} \\ I_m &= 3c_m = 3 \times 0,1 = 0,3 \end{aligned}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,51 \times 1 \times 2 \times \sqrt{0,3} = -0,56$$

- u K_2SO_4 : $\gamma_{\pm} = 0,28$

$$\begin{aligned} K_{pt} &= a_{\text{Ag}^+}^2 \times a_{\text{SO}_4^{2-}} = c_{\text{Ag}^+}^2 \times c_m \times \gamma_{\pm}^3 \\ K_{pt} &= 1,04 \times 10^{-5} = c_{\text{Ag}^+}^2 \times 0,1 \times 0,28^3 \end{aligned}$$

$$c_{\text{Ag}^+} = \sqrt{\frac{1,04 \times 10^{-5}}{0,1 \times 0,28^3}} = 6,9 \times 10^{-2} \approx 0,07 \text{ mol kg}^{-1}$$

- Topljivost Ag^+ raste otapanjem u 0,1 molalnoj otopini K_2SO_4 :

- račun je približan jer u ovom koncentracijskom području DH zakon nije točan,
- odavanjem zajedničkog iona u početku se smanjuje topljivost, a kasnije povećava, jer zbog porasta ionske jakosti, a time smanjenja γ , mora porasti topljivost (vidi izraz za K_{pt} gore).

3.2. Heterogena elektrokemijska ravnoteža

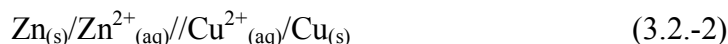
Galvanski članci i Nernst-ova jednadžba za elektrodni potencijal

Galvanski članak je kombinacija elektrolita i dviju različitih metalnih elektroda između kojih dolazi do razlike potencijala. Pomoću galvanskog članka se energija nastala kemijskom reakcijom pretvara u električnu energiju.

Uranjanje metala u otopinu vlastitih iona praćeno je otapanjem metala, tj. atomi metala gube elektrone i izvjesnom brzinom odlaze u otopinu. S druge strane, ioni iz otopine primaju elektrone, te se određenom brzinom talože na uronjeni metal. Nakon izvjesnog vremena brzina otapanja i izlučivanja metala se izjednače-na elektrodi se uspostavlja slijedeća ravnoteža:



Galvanski članak, npr. bakar/cink, prikazuje se shematski:



Kada se u galvanskom članku elektrode od cinka i bakra međusobno spoje metalnim vodičem, dolazi do procesa oksidacije i redukcije. Cink elektroda, kada članak radi, daje u otopinu Zn^{2+} - ione, a u strujni krug vodiča elektrone, tj. na elektrodi od cinka odvija se reakcija oksidacije (anoda). Elektroni, preko metalnog vodiča dolaze na elektrodu od bakra, gdje se odvija proces redukcije (katoda). Istovremeno ioni u otopini prenose električni naboj kroz otopinu.

U trenutku uspostavljanja ravnoteže elektroda poprima svoj ravnotežni potencijal, što znači da tada postoji stalna razlika potencijala između metala i otopine. Potencijal elektrode ovisi o svojstvima metala, temperaturi i aktivitetu metalnih iona prema izrazu, koji je izveo **Nernst**:

$$E = E^{\theta} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}^{v_{ox}}}{a_{red}^{v_{red}}} \quad (3.2.-3)$$

gdje je: E - izmjerena vrijednost elektrodnog potencijala,

E^{θ} - standardni elektrodni potencijal,

R - opća plinska konstanta,

T - temperatura,

z - broj elektrona koji se izmjenjuje u redoks reakciji,

F - Faradayeva konstanta,

a_{ox} - aktivitet oksidiranog oblika (iona u otopini),

a_{red} - aktivitet reduciranog oblika (čisti metal),

v_{ox} - stehiometrijski koeficijent oksidiranog oblika, i

v_{red} - stehiometrijski koeficijent reduciranog oblika.

Standardni elektrodni potencijal metala je potencijal elektrode kad je aktivitet metalnih iona u otopini jednak jedinici. Označava se s E^θ i predstavlja na određenoj temperaturi konstantnu i karakterističnu vrijednost, koja se nalazi u tablicama.

Nernsto-va jednadžba se može pojednostavniti ako se uzme da je aktivitet čiste metalne faze jednak jedinici, te ako se pretpostavi da se radi kod konstantne temperature (298 K). Tada se uvrštenjem svih poznatih veličina dobije:

$$E = E^\theta + \frac{0,0591}{z} \log a_{ox}^v \quad (3.2.-4)$$

Razlika ravnotežnih potencijala elektroda kada članak ne daje struju naziva se **elektromotorna sila galvanskog članka**:

$$EMS = E_k - E_a \quad (3.2.-5)$$

gdje je EMS elektromotorna sila galvanskog članka, E_k elektrodni potencijal katode, a E_a elektrodni potencijal anode.

Budući da se apsolutne vrijednosti elektrodnih potencijala ne mogu odrediti, koriste se poznati potencijali referentnih elektroda za određivanje relativnih potencijala ostalih elektroda.

Određivanje elektromotorne sile galvanskog članka može se provesti na različite načine. Pri **direktnom određivanju EMS** upotrebljava se osjetljivi galvanometar koji se priključi na elektrode članka preko velikog otpora poznate vrijednosti. Na tom principu zasnivaju se voltmetri. Ta direktna metoda nije uvijek prikladna, jer se pri prolasku struje mijenja napetost na elektrodama. Iz tog razloga prednost imaju metode u kojima se napetost mjeri u stanju kad ne prolazi struja. Jedna takva metoda je **Poggendorf-ova metoda kompenzacije**. Međutim, posljednjih desetljeća upotrebljavaju se **cijevni voltmetri**. Prednost cijevnog voltmetra zasniva se na tome što se prilikom mjerenja napetosti praktički ne oduzima izvoru struje nikakva struja, tako da se opet radi o mjerenju u stanju kad ne teče struja. Iz tog razloga nije važno kakav je otpor strujnog kruga, a on može biti vrlo visok, jer se time ne utječe na točnost mjerenja.

Termodinamika galvanskog članka

Odnos između elektromotorne sile i slobodne energije daje jednadžba:

$$\Delta G = -\Delta zFE \quad (3.2.-6)$$

Nakon parcijalnog diferenciranja jednadžbe (3.2.-6) po temperaturi dobije se izraz za izračunavanje promjene entropije:

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = -\Delta zF \frac{\partial E}{\partial T} = -\Delta S \quad (3.2.-7)$$

$$\Delta S = \Delta zF \times \frac{\partial E}{\partial T} \quad (3.2.-8)$$

Budući je slobodna energija definirana kao:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.2.-9)$$

uvrštenjem jednačbe (3.2.-6) i (3.2.-8) u jednačbu (3.2.-9) dobije se **GIBBS – HELMHOLTZ-OVA JEDNADŽBA:**

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\Delta H}{\Delta zF} + E \right) \quad (3.2.-10)$$

gdje se razlomak $\frac{\partial E}{\partial T}$ naziva **temperaturni koeficijent elektromotorne sile.**

Iz jednačbe (3.2-10) može se izvući i izraz za izračunavanje ΔH :

$$\Delta H = \Delta zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \times T - E \right) \quad (3.2.-11)$$

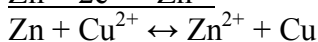
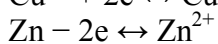
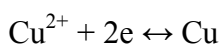
Dakle, jednačbe (3.2.-6), (3.2.-8) i (3.2.-11) nazivaju se Gibbs – Helmholtzovim relacijama pomoću kojih se nakon određivanja elektromotorne sile na raznim temperaturama mogu izračunati termodinamički parametri ΔH , ΔG i ΔS .

Zadatak 3.2.-1: Izračunati *EMS* Daniellovog članka $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}||\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ kod 25°C , ako su aktiviteti Cu^{2+} - iona i Zn^{2+} - iona jednaki.

$$E^\theta (\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0,337 \text{ V}$$

$$E^\theta (\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = - 0,763 \text{ V}$$

Rješenje:

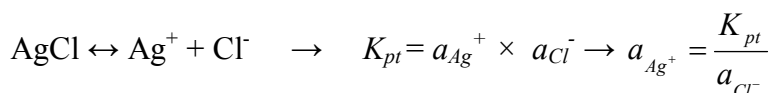


$$\begin{aligned} EMS &= E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = E^\theta (\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}) + \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} - \left(E^\theta (\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) + \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} \right) = \\ &= 0,337 \text{ V} - (-0,763) \text{ V} + \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} = 1,10 \text{ V} \end{aligned}$$

Zadatak 3.2.-2: Izračunati konstantu produkta topljivosti AgCl , ako članak

$\text{Ag}, \text{AgCl} | 0,01 \text{ M KCl} || 0,01 \text{ M AgNO}_3 | \text{Ag}$ ima kod 20°C , $EMS = 0,344 \text{ V}$.

Rješenje:



$$EMS = \Delta E = E_{desno} - E_{lijevo} = E_{katode} - E_{anode} =$$

$$= E^\theta (\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,058 \log a_{\text{Ag}^+} (\text{AgNO}_3) - E^\theta (\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,058 \log a_{\text{Ag}^+} (\text{KCl}) =$$

$$= 0,058 \log (0,01) - 0,058 \log \frac{K_{pt}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

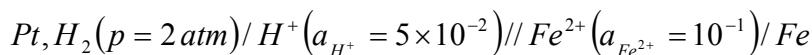
$$= 0,058 \log \frac{0,01}{\frac{K_{pt}}{0,01}}$$

$$0,344 \text{ V} = 0,058 \text{ V} \times \log \frac{0,01 \times 0,01}{K_{pt}}$$

$$\log K_{pt} = -9,93$$

$$K_{pt} = 1,175 \times 10^{-10}$$

Zadatak 3.2.-3: Izračunati EMS članka



kod temperature 30 °C, ako $E^\theta (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ (napisati parcijalne reakcije i sumarnu reakciju u članku, naznačiti smjer odvijanja te sumarne reakcije, reaktante i produkte).

Rješenje:

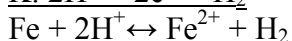
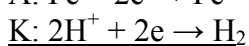
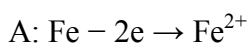
$$E^\theta (\text{H}/\text{H}^+) = 0 \text{ V}$$

$$E^\theta (\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0,44 \text{ V}$$

$$\Delta E = E^\theta (\text{H}^+ / \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} - E^\theta (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) - \frac{0,06}{2} \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}}} =$$

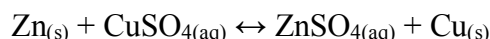
$$= 0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{(5 \times 10^{-2})^2}{2 \text{ atm}} + 0,44 - \frac{0,06}{2} \log 10^{-1} = 0 + 0,44 + \frac{0,06}{2} \log \frac{(5 \times 10^{-2})^2}{2 \times 10^{-1}} =$$

$$= 0,44 - 0,036 = 0,404 \text{ V}$$



→ smjer odvijanja reakcije

Zadatak 3.2.-4: Kolika je standardna Gibbsova energija i konstanta ravnoteže reakcije Daniellovog članka pri 25°C, ako se redoks proces odvija prema jednadžbi:



Standardni elektrodni potencijali elektroda iznose: $E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,340 \text{ V}$
 $E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$

Rješenje:

katoda: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$

anoda: $\text{Zn} - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$

$z = 2$

$$\Delta G = -\Delta zFE \quad (E^\theta = EMS)$$

$$EMS = E^\theta_{kat} - E^\theta_{anode} = 0,340 - (-0,763) = 1,103 \text{ V}$$

$$\Delta G = -2 \cdot 96480 \text{ A s mol}^{-1} \cdot 1,103 \text{ V} = -212,8 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} = -212,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

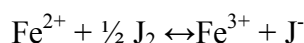
$\Delta G^\theta < 0$ pa zaključujemo da je reakcija otapanja Zn na anodi spontana.

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K^\theta \rightarrow \ln K^\theta = -\frac{\Delta G^\theta}{RT}$$

$$\ln K^\theta = -\frac{-212,8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 85,8$$

$$K^\theta = 1,9 \cdot 10^{37}$$

Zadatak 3.2.-5: Članak u kojem se odvija reakcija



ima pri 25 °C $EMS = 0,200 \text{ V}$. Temperaturni koeficijent iznosi $-1,12 \times 10^{-4} \text{ VK}^{-1}$.
Izračunati ΔG , ΔS i ΔH .

Rješenje:

$$\Delta H = \Delta zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \times T - E \right) = 1 \times 96478 \text{ A s mol}^{-1} \left(-1,12 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1} \times 298,2 \text{ K} - 0,200 \text{ V} \right) =$$

$$= -22518 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G = -\Delta zFE = -1 \times 96478 \text{ A s mol}^{-1} \times 0,200 \text{ V} = -19296 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = \Delta zF \frac{\partial E}{\partial T} = 1 \times 96478 \text{ A s mol}^{-1} \times (-1,12 \times 10^{-4}) \text{ V K}^{-1} = -10,805 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

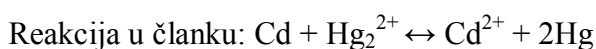
Provjera: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
 $-19296 = -22518 - 298,2 \cdot (-10,805)$
 $-19296 = -22518 + 3222$
 $-19296 = -19296$

Zadatak 3.2.-6: EMS Westonovog članka ($\text{Cd}/\text{CdSO}_4 \times 8/3 \text{H}_2\text{O}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$) ovisi o temperaturi prema jednadžbi:

$$E/V = 1,0186 - 4,06 \times 10^{-5} (T - 293) - 9,5 \times 10^{-7} (T - 293)^2$$

Izračunati promjenu entropije pri oksidaciji 1 mola Cd kod rada ovog članka pri temperaturi od 25 °C.

Rješenje:



$$\Delta G = -\Delta zFE$$

$$\Delta S = zFE \frac{\partial E}{\partial T} \rightarrow \text{deriviranjem jednadžbe iz zadatka:}$$

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial(1,0186 - 4,06 \times 10^{-5} (T - 293) - 9,5 \times 10^{-7} (T - 293)^2)}{\partial T}$$

$$\frac{\partial E}{\partial T} = -4,06 \times 10^{-5} - 2 \times 9,5 \times 10^{-7} (T - 293)$$

$$= -4,06 \times 10^{-5} - 2 \times 9,5 \times 10^{-7} (298 - 293)$$

$$= -5,01 \times 10^{-5} \text{ V K}^{-1}$$

$$\Delta S = 2 \times 96487 \text{ A s mol}^{-1} (-5,01 \times 10^{-5} \text{ V K}^{-1}) = -9,67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

NAPOMENA:

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

$$\Delta G = \Delta H - \Delta zF \frac{\partial E}{\partial T} T$$

a) $\frac{\partial E}{\partial T} = 0 \quad \Delta G = \Delta H$

b) $\frac{\partial E}{\partial T} > 0 \quad \Delta G < \Delta H \rightarrow$ radnja članka je manja od ukupne energije sistema-dio

$T\Delta S$ troši se na zagrijavanje sistema

c) $\frac{\partial E}{\partial T} < 0 \quad \Delta G > \Delta H \rightarrow$ radnja članka je veća od ukupne energije sistema-članak

uzima energiju iz okoline i pretvara je u rad
(iskorištenje > 100 %)

4. FIZIKALNA KINETIKA: VISKOZNOST TEKUĆINA (FLUIDA)

4.1. Newtonov zakon viskoznog toka

Viskoznost, odnosno unutrašnje trenje tekućine predstavlja otpor tekućine prema tečenju, a karakterizirana je konstantom proporcionalnosti, tj. koeficijentom viskoznosti η . Mjerna jedinica za viskoznost je $\text{Pa} \times \text{s}$.

Ako promatramo dvije paralelne plohe neke tekućine koje su određene površine S i određene udaljenosti x . Treba primijeniti određenu silu na smicanje F , ako želimo da površine klize jedna prema drugoj određenom brzinom w . Sila je to veća što je veći koeficijent viskoznosti η , a taj odnos nam upravo prikazuje **Newtonova jednadžba viskoznog toka**:

$$F = -\eta \times S \times \frac{dw}{dx} \quad (4.1.-1)$$

Prema **Stokes-ovom zakonu** iz izraza:

$$\frac{\eta_0}{\rho_0} = k \cdot t_0 \quad \text{i} \quad \frac{\eta}{\rho} = k \cdot t \quad (4.1.-2)$$

dobije se jednadžba za izračunavanje **dinamičke viskoznosti** otopine koja glasi:

$$\eta = \frac{\eta_0 \cdot \rho \cdot t}{\rho_0 \cdot t_0} \quad (4.1.-3)$$

gdje je: η_0 - dinamička viskoznost otapala,
 η - dinamička viskoznost otopine,
 k - konstanta viskozimetra,
 t_0 - vrijeme protjecanja otapala,
 t - vrijeme protjecanja otopine kroz viskozimetar,
 ρ_0 - gustoća otapala i
 ρ - gustoća otopine.

Kinematička viskoznost je kvocijent koeficijenta dinamičke viskoznosti i gustoće tvari, a izražava se u $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (4.1.-4)$$

Odnos viskoznosti otopine η i viskoznosti čistog otapala η_0 pokazuje **relativna viskoznost**:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (4.1.-5)$$

Specifična viskoznost definirana je kao:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{t}{t_0} - 1 \quad (4.1.-6)$$

Zavisnost specifične viskoznosti η_{sp} od masene koncentracije c_γ može se iskazati sljedećim jednažbama:

- za kuglaste oblike molekula visokomolekularnih spojeva:

$$\eta_{sp} = c_m \times k \quad (4.1.-7)$$

pri čemu je masena koncentracija dana kao odnos mase otopljene tvari i volumena otopine:

$$c_\gamma = \frac{m_2}{V} \quad (4.1.-8)$$

- za lančane oblike molekula vrijedi:

$$\frac{\eta_{sp}}{c_\gamma} = A + B \times c_\gamma + C \times c_\gamma^2 + \dots \quad (4.1.-9)$$

Za koncentracije otopina manje od $10^{-2} - 10^{-3} \text{ gcm}^{-3}$ ta zavisnost postaje linearna, a granična se vrijednost naziva **granični viskozni broj $[\eta]$** , koji je definiran jednažbom:

$$[\eta] = \lim_{c_\gamma \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c_\gamma} \right) = A + B \times c_\gamma \quad (4.1.-10)$$

Zavisnost molne mase od graničnog viskoznog broja dana je **Staudinger-ovom jednažbom**:

$$[\eta] = K \times M^\alpha \quad (4.1.-11)$$

gdje su K i α konstante zavisne od prirode otapala, tvari i dužine polimernog lanca, a poznate su iz literature.

4.2. Metode određivanja viskoznosti

Viskoznost tekućina može se odrediti pomoću dva načina:

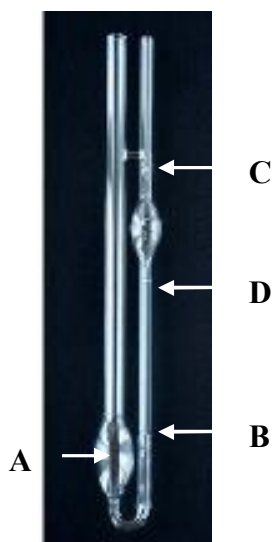
- protjecanjem tekućine kroz kapilaru – metoda se temelji na mjerenju vremena koje je potrebno da neka tekućina proteče kroz određenu kapilaru, a određuje se kinematička viskoznost ν .
- padanje ili potiskivanje kuglice kroz viskoznu sredinu – u ovom slučaju određuje se brzina slobodnog pada kuglice određenog materijala poznatog volumena i mase kroz viskoznu sredinu, pri čemu se određuje dinamička viskoznost η .

U skladu s time, za mjerenje viskoznosti koristi se nekoliko vrsta viskozimetara:

Ostwald-ov viskozimetar služi za određivanje relativne viskoznosti (slika 4.2.1). Točno otpipetirani volumen tekućine ulije se u širi dio A naslikane cijevi tako da nivo tekućine u viskozimetru doseže otprilike do visine oznake D. Tada se tekućina usiše do oznake C i mjeri se vrijeme koje je potrebno da bi tekućina iz loptastog dijela istekla kroz kapilaru pod tlakom svoje težine. Prvo se izmjeri vrijeme t_0 , koje je potrebno da tekućina poznate viskoznosti η_0 (obično je to voda), istekne iz loptastog dijela. Zatim se na isti način mjeri vrijeme t_x za nepoznatu tekućinu. Na osnovi toga, viskoznost nepoznate tekućine izračuna se pomoću sljedećeg izraza:

$$\eta_x = \frac{\rho_x}{\rho_0} \times \frac{t_x}{t_0} \times \eta_0 \quad (4.2.-1)$$

gdje je ρ_0 gustoća vode, a ρ_x gustoća nepoznate tekućine.



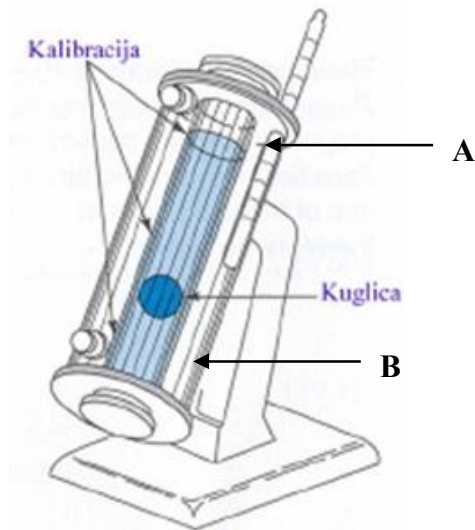
Slika 4.2.1. Ostwald-ov viskozimetar

Höppler-ov viskozimetar služi za određivanje dinamičke viskoznosti, a bazira se na primjeni Stokes-ova zakona (slika 4.2.2). Kad neko tijelo pada kroz neku tekućinu, tada otpor koji mu pruža tekućina ovisi o brzini padanja i o promjeru tijela, ali i o koeficijentu viskoznosti tekućine. U Höppler-ovom viskozimetru pada kuglica određene veličine i težine u sredstvu kojem mjerimo viskoznost. Mjeri se vrijeme za koje kuglica padne od određene oznake A do oznake B.

Koeficijent viskoznosti izračunava se prema formuli:

$$\eta = K \times t \times (\rho_k - \rho_t) \quad (4.2.-2)$$

gdje je: η - koeficijent viskoznosti tekućine,
 K - konstanta kuglice aparata,
 t - vrijeme padanja kuglice od oznake A do oznake B,
 ρ_k - gustoća kuglice i
 ρ_t - gustoća tekućine.



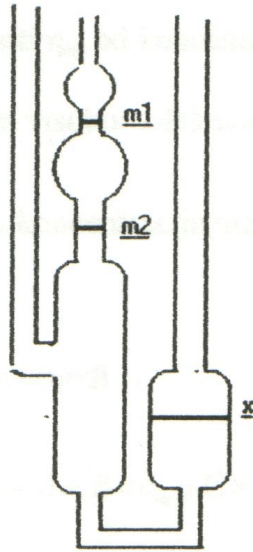
Slika 4.2.2. Höppler-ov viskozimetar

Rotacijski viskozimetar – viskoznost se određuje prema sili torzije kojom tekućina u rotirajućem cilindru djeluje na cilindričnu ploču koja je na torzionalnoj niti koaksijalno uronjena u tekućinu (slika 4.2.3). Ovaj viskozimetar se najčešće upotrebljava za određivanje viskoznosti taline slitina.



Slika 4.2.3. Rotacijski viskozimetar

Ubbelohde-ov viskozimetar služi za određivanje kinematičke viskoznosti (slika 4.2.4). Mjerenje se izvodi tako da se viskozimetar ispuni do oznake x i mjeri vrijeme potrebno da kapljevina proteče od oznake m1 do oznake m2. Mjerenje se izvodi minimalno 3 puta i to najprije za čisto otapalo, a zatim za zadane otopine.



Slika 4.2.4. Ubbelhode-ov viskozimetar

Kinematička viskoznost zadanih otopina računa se onda pomoću izraza navedenih u poglavlju 4.1.

Zadatak 4.-1: Čestice praškastog materijala oblika kugle, sedimentiraju u cilindru napunjenom vodom. Da čestice potonu do dubine $h = 50$ cm, potrebno je vrijeme $t = 1254,3$ s. Gustoća materijala od kojeg su napravljene kuglice iznosi $\rho^{20^\circ\text{C}} = 3,151$ g cm⁻³ kod 20 °C. Izračunati radijus tih čestica, uzevši u obzir da je gustoća vode kod 20 °C $\rho^{20^\circ\text{C}} (\text{H}_2\text{O}) = 0,9982$ g cm⁻³, a viskoznost vode $\eta^{20^\circ\text{C}} (\text{H}_2\text{O}) = 1,005$ cP (cP = 1 centipoise = 10^{-2} g cm⁻¹ s⁻¹).

Rješenje:

Stokesov zakon o brzini tonjenja kugle

$$w = \frac{m \times g}{6\pi r \eta} = \frac{2}{9} \times \frac{r^2(\rho(\text{kugle}) - \rho(\text{tek})) \times g}{\eta} = \frac{h}{t} = \frac{\text{put}}{\text{vrijeme}}$$

$$r^2 = \frac{g \times h \times \eta}{2t \times (\rho_k - \rho_t) \times g} = \frac{9 \times 50 \text{ cm} \times 1,005 \text{ cP} \times \left(\frac{10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1 \text{ cP}} \right)}{2 \times 1254,3 \text{ s} (3,151 - 0,9982) \text{ g cm}^{-3} \times 981 \text{ cm s}^{-2}}$$

$$r^2 = 85,36 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$$

$$r = 9,23 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

Zadatak 4.-2: Određeni volumen butilnog alkohola (BA) protječe kroz kapilarnu cijev kod 20°C, u vremenu od $t_{BA} = 464,4$ s. Istom volumenu vode potrebno je kod te temperature vrijeme od $t_v = 128,4$ s. Izračunati dinamičku viskoznost butilnog alkohola, ako je $\rho^{20^\circ\text{C}} (\text{BA}) = 0,80961$ g cm⁻³, a viskoznost vode $\eta^{20^\circ\text{C}} (\text{H}_2\text{O}) = 1,005$ cP i gustoća vode $\rho^{20^\circ\text{C}} (\text{H}_2\text{O}) = 0,99820$ g cm⁻³.

Rješenje:

$$v = \frac{\eta}{\rho} = konst \times t \quad \rightarrow \quad \eta = k \times t \times \rho$$

$$\eta_{BA} = k t_{BA} \rho_{BA}$$

$$\eta_V = k t_V \rho_V$$

$$\eta_{BA} = \frac{\rho_{BA} \times t_{BA}}{\rho_V \times t_V} \times \eta_V = \frac{0,80961 \text{ g cm}^{-3} \times 464,4 \text{ s} \times 1,005 \text{ cP}}{0,9982 \text{ g cm}^{-3} \times 128,4 \text{ s}} = 2,95 \text{ cP}$$

$$v_{BA} = \frac{\eta_{BA}}{\rho_{BA}} = \frac{2,95 \text{ cP}}{0,80961 \text{ g cm}^{-3}} \left(\frac{10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1 \text{ cP}} \right) = 3,66 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Zadatak 4.-3: Zavisnost viskoznosti otopljene nitroceluloze u butilacetatu od masene koncentracije c_γ dana je u tablici:

$c_\gamma / \text{g cm}^{-3}$	0,00682	0,0136	0,0273	0,054	0,109
$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$	0,670	1,593	4,575	17,85	104,2

Izračunati molarnu masu nitroceluloze prema Staudinger-ovoj jednadžbi, ako su konstante $\alpha = 1$, $K = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-2} \text{ cm}^3$.

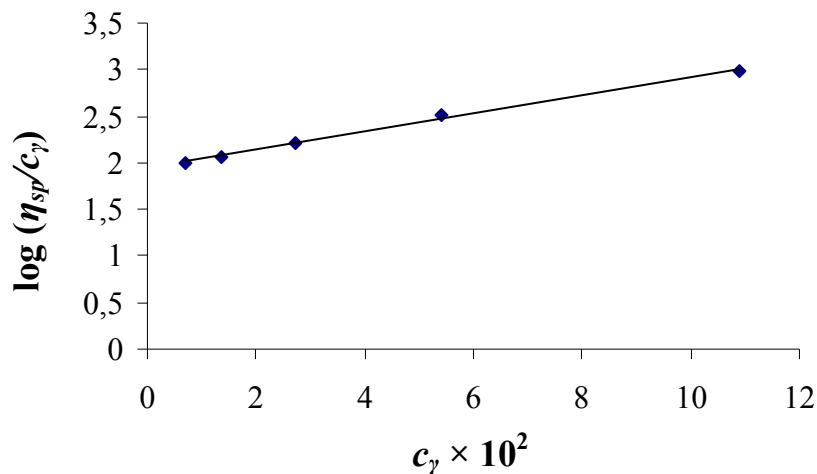
Rješenje:

$$\lim_{c_\gamma} \frac{\eta_{sp}}{c_\gamma} = [\eta] = K \times M^\alpha$$

$$[\eta] = ? \rightarrow \text{grafički ga odrediti iz zavisnosti } \frac{\eta_{sp}}{c_\gamma} = f(c_\gamma)$$

Budući su vrijednosti za y-os velike, grafički se prikaže $\left[\log \frac{\eta_{sp}}{c_\gamma} \right] = f(c_\gamma)$

c_γ	0,00682	0,0136	0,0273	0,054	0,109
η_{sp}/c_γ	98,24	117,13	167,58	330,56	955,96
$\log(\eta_{sp}/c_\gamma)$	1,99	2,07	2,22	2,52	2,98



$\log[\eta] = 1,91 \rightarrow$ očitano iz dijagrama; $\eta = 81,3$

$$[\eta] = K \times M^\alpha = K \times M^1$$

$$M = \frac{[\eta]}{K} = \frac{81,3}{1,4 \times 10^{-3}} = 58071,43 \text{ g mol}^{-1}$$

5. ELEKTROKEMIJSKA KINETIKA: PROVODNOST ELEKTROLITA

5.1. Kohlrauschovi zakoni provodnosti elektrolita

Vodljivost elektrolita ovisi o mnogim faktorima, prije svega o prirodi iona, o njihovoj koncentraciji u otopini i o temperaturi.

Vodljivost se definira kao recipročna vrijednost otpora, a označava količinu naboja koja prolazi kroz vodič u jedinici vremena pri padu potencijala od 1 V cm^{-1} . Drugim riječima, vodljivost predstavlja sposobnost tvari da provode električnu struju pod djelovanjem vanjskog električnog polja.

Specifična vodljivost χ predstavlja vodljivost elektrolita izmjerenu između dviju elektroda površine 1 cm^2 , udaljenih 1 cm , a izražava se u $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$:

$$\chi = \frac{C}{R} \quad (5.1.-1)$$

gdje je R otpor, a C kapacitet posude, tj. konstanta karakteristična za posudu u kojoj se mjeri vodljivost elektrolita. Kapacitet posude se može izračunati kao omjer udaljenosti i površine elektroda:

$$C = \frac{l}{A} \quad (5.1.-2)$$

Specifična vodljivost nije naročito prikladna za uspoređivanje otopina različitih elektrolita, jer se vodljivost može uspoređivati samo kad se radi o otopinama u kojima se otopljene tvari nalaze u ekvivalentnoj koncentraciji. Zbog toga je uvedena veličina **molarna vodljivost otopine elektrolita** λ ($\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$) definirana kao vodljivost otopine koja sadržava 1 mol otopljene tvari, izmjerena između elektroda udaljenih 1 cm. Kako bi direktno mjerenje molarne vodljivosti bilo vrlo nepraktično, ona se dobiva računski množenjem specifične vodljivosti s volumenom ispitivane otopine, koja sadrži 1 mol tvari:

$$\lambda = \chi \times V \quad (5.1.-3)$$

odnosno
$$\lambda = \frac{\chi}{c} \quad (5.1.-4)$$

gdje je c molarna koncentracija otopljene tvari.

U graničnom slučaju beskonačnog razrjeđenja ($c \rightarrow 0$, $\alpha = 1$) ekvivalentna vodljivost doseže graničnu vrijednost, pri čemu se onda takva veličina naziva **granična molarna vodljivost ili molarna vodljivost pri beskonačnom razrjeđenju** λ_{∞} .

U tom graničnom slučaju, granična molarna vodljivost otopine predstavlja veličinu koja je jednaka sumi graničnih molarnih vodljivosti odgovarajućih iona:

$$\lambda_{\infty} = (\lambda_{\infty})_+ + (\lambda_{\infty})_- \quad (5.1.-5)$$

gdje su $(\lambda_{\infty})_+$ i $(\lambda_{\infty})_-$ ionske vodljivosti kationa i aniona kod beskonačnog razrjeđenja.

Ova jednadžba se naziva **Kohlrauschov zakon o nezavisnom putovanju iona**, a pokazuje da svaka ionska vrsta kod beskonačnog razrjeđenja doprinosi svoj nezavisni udio ukupnoj vodljivosti.

Jaki elektroliti su za razliku od slabih praktički potpuno disocirani i u dosta koncentriranim otopinama, pa se povećanje vodljivosti daljnjim razrjeđenjem ne može objasniti na gornji način. U otopinama jakih elektrolita, međutim, ioni djeluju međusobno jedni na druge znatnim električkim silama, čime ometaju gibanje uzrokovano vanjskim poljem. Razrjeđenjem se ioni međusobno udaljuju, međuionske sile slabe i pokretljivost iona postaje veća, što ima za posljedicu povećanje ekvivalentne vodljivosti.

Kod niskih koncentracija jakih elektrolita ($< 0,01 \text{ mol L}^{-1}$) ovisnost $\lambda = f(\sqrt{c})$ dana je **Kohlrauschovim empirijskim zakonom drugog korijena**, koji su teorijski objasnili Debye, Hückel i Onsager:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - B \times \sqrt{c} \quad (5.1.-6)$$

gdje veličina B sadrži naboj iona, dielektričnu konstantu, viskoznost otapala i temperaturu.

Molarna vodljivost ovisi o koncentraciji. Ona se u pravilu povećava s razrjeđenjem, a ta se ovisnost razlikuje kod slabih od one kod jakih elektrolita. Kod slabih elektrolita koji su u koncentriranim otopinama slabo disocirani, molarna je vodljivost proporcionalna stupnju disocijacije α . Smanjenjem koncentracije, stupanj disocijacije α se povećava pa se prema tome povećava i molarna vodljivost.

Odnos stupnja disocijacije i molarne vodljivosti prikazuje sljedeća jednadžba:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^{\infty}} \quad (5.1.-7)$$

Zadatak 5.1.-1: Provodnost χ otopine BaCl_2 koncentracije 5 mas. % iznosi kod $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ $389 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$, a gustoća kod iste temperature $\rho = 1,0445\text{ g cm}^{-3}$. Izračunati stupanj disocijacije BaCl_2 u otopini, ako je ekvivalentna provodnost BaCl_2 kod beskonačnog razrjeđenja $\lambda^{\infty}_{ekv.} = 123,0\text{ S cm}^2\text{ ekvivalent}^{-1}$, a $M(\text{BaCl}_2) = 208,15\text{ g mol}^{-1}$.

Rješenje:

Simens (oznaka: S) je mjerna jedinica za električnu vodljivost u Međunarodnom sistemu jedinica (SI).

$$1\text{ S} = 1\ \Omega^{-1} = 1\text{ A/V} = 1\text{ A}^2/\text{W} = 1\text{ kg}^{-1} \times \text{m}^{-2} \times \text{s}^3 \times \text{A}^2$$

- molarna provodnost: $\lambda_{mol} = z \times \lambda_{ekv}$
- naziv "ekvivalentna" provodnost Ba^{2+} -iona ($\lambda_{ekv}(\text{Ba}^{2+})$) odgovara nazivu molarna provodnost $\frac{1}{2}\text{ Ba}^{2+}$, tj. $\lambda_{\frac{1}{2}\text{ Ba}^{2+}}$.

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^{\infty}} \quad \lambda^{\infty} = z \times \lambda^{\infty}_{ekv.} = 2 \times 123,05\text{ S cm}^2\text{ mol}^{-1} = 246\text{ S cm}^2\text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{\chi}{c} \quad \text{Baza proračuna: } 1000\text{ g otopine}$$

$$m(\text{BaCl}_2) = 50\text{ g}$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{V_{otopine} M}$$

$$n = \frac{50\text{ g}}{208,15\text{ g mol}^{-1}} = 0,24\text{ mola}$$

$$V_{otopine} = \frac{m_{ot.}}{\rho_{ot.}} = \frac{1000\text{ g}}{1,0455\text{ g cm}^{-3}} = 956,48\text{ cm}^3$$

$$c = \frac{0,24 \text{ mol}}{956,48 \text{ cm}^3} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$$

$$\lambda = \frac{\chi}{c} = \frac{389 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}}{2,5 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}} = 155,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \frac{155,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{246 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}} = 0,63$$

$$\alpha = 0,63$$

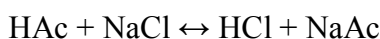
Zadatak 5.1.-2: Izračunati molarnu provodnost pri beskonačnom razrjeđenju λ^∞ za octenu kiselinu (HAc), ako su poznate molarne provodnosti za HCl, NaAc, NaCl pri beskonačnom razrjeđenju:

$$\lambda^\infty(\text{HCl}) = 426,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda^\infty(\text{NaCl}) = 126,4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda^\infty(\text{NaAc}) = 85,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Rješenje:



I. Kohlrauschov zakon o nezavisnom putovanju iona

$$\lambda^\infty = \lambda^\infty_- + \lambda^\infty_+$$

$$\begin{aligned} \lambda^\infty(\text{HAc}) &= \lambda^\infty(\text{H}^+) + \lambda^\infty(\text{Ac}^-) = \lambda^\infty(\text{HCl}) + \lambda^\infty(\text{NaAc}) - \lambda^\infty(\text{NaCl}) = \\ &= \lambda^\infty(\text{H}^+) + \cancel{\lambda^\infty(\text{Cl}^-)} + \cancel{\lambda^\infty(\text{Na}^+)} + \lambda^\infty(\text{Ac}^-) - \cancel{\lambda^\infty(\text{Na}^+)} - \cancel{\lambda^\infty(\text{Cl}^-)} \\ &= (426 + 85,9 - 126,4) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} = 385,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Zadatak 5.1.-3: Iz zadanih podataka u tablici, izračunati molarnu provodnost otopine HCl pri beskonačnom razrjeđenju, λ^∞ .

$c/\text{mol dm}^{-3}$	0,1	0,01	0,0001
$\chi \times 10^4/\text{S cm}^{-1}$	351,0	37,0	0,377

Rješenje:

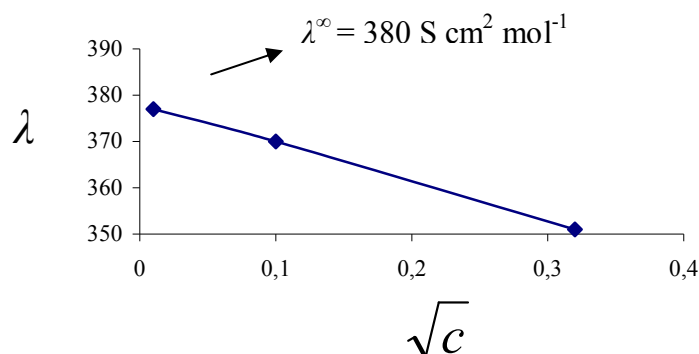
II. Kohlrauschov zakon drugog korijena

$$\lambda = \lambda^\infty - k\sqrt{c} \quad \Rightarrow \quad \text{grafički prikaz linearne ovisnosti.}$$

$$\lambda = \frac{\chi}{c} = \frac{351 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}}{0,1 \text{ mol dm}^{-3}} \times \left(\frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3} \right) = 351 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Podaci za crtanje grafa:

λ	351	370	377
\sqrt{c}	0,32	0,1	0,01



5.2. Faradayevi zakoni elektrolize

Međusobni odnos između količine elektriciteta koji prođe kroz otopinu i količine na elektrodama izdvojenog materijala otkrio je Faraday. Njegovi rezultati se mogu prikazati u obliku dva zakona:

I Faradayev zakon: Količina strujom izdvojene ili otopljene tvari na elektrodama m proporcionalna je količini proteklog elektriciteta Q , tj. jačini struje I , vremenu provođenja struje t i koeficijentu a koji ovisi o tvari izdvojenoj na elektrodi:

$$m = a \times Q = a \times I \times t \quad (5.2.-1)$$

Količina tvari izlučena iz elektrolitske tekućine, tzv. elektrolita kad kroz elektrolit protječe naboj od 1 C zove se elektrokemijski ekvivalent. On je određen atomskom masom $a = 1,0365 \times 10^{-8}$ [kg C⁻¹] i valencijom tvari. Znači a je jednak masi koja se izluči na elektrodi u vremenu od 1 s i struje od 1 A.

II Faradayev zakon: Elektrokemijski ekvivalenti različitih kemijskih elemenata (a) direktno su proporcionalni atomskim težinama (A), a obrnuto proporcionalni valencijama (v):

$$a_1 : a_2 = \frac{A_1}{v_1} : \frac{A_2}{v_2} \quad (5.2.-2)$$

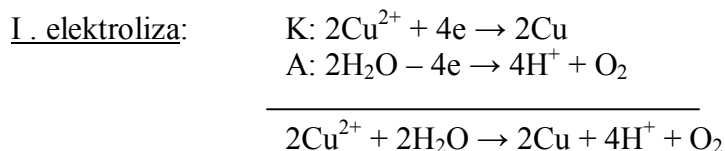
Količina elektriciteta od 96500 C koja dovodi do izdvajanja jednog gram-ekvivalenta (omjer molarne mase tvari i broja elektrona koji se izmjenjuju na elektrodi) bilo kojeg elementa naziva se **1 Faraday**:

$$\frac{A_1}{a_1 v_1} = \frac{A_2}{a_2 v_2} = \dots = \frac{A}{av} = konst. = F \approx 96500 \text{ C mol}^{-1} \quad (5.2.-3)$$

Uređaj pomoću kojeg se određuje količina proteklog elektriciteta naziva se **kulometar**. Postoje razne vrste kulometara: bakreni, srebrni, elektrolitički plinski itd.

Zadatak 5.2.-1: Pri elektrolizi otopine CuSO_4 upotrebom Cu-elektroda, prirast mase katode iznosi 0,5 g. Ako se ista elektroliza ponovi s istim vremenom trajanja, ali s dvostrukom jačinom struje, a količina otopljenog CuSO_4 ostane ista, kolika je minimalna masa anode u drugoj elektrolizi?

Rješenje:



$m = 0,5 \text{ g}$ na katodi izlučeno, a isto $0,5 \text{ g}$ na anodi otopljeno

I. Faraday – ov zakon: $m = k \times I \times t$

II. elektroliza:

$c(\text{CuSO}_4) = \text{konst.}$, $I = 2x$ veća, pa je i Δm dva puta veća \rightarrow znači da masa anode mora također biti minimalno $2 \times 0,5 \text{ g} = 1,0 \text{ g}$.

Zadatak 5.2.-2: Elektrolitička ćelija za taloženje bakra iz CuSO_4 spojena je serijski s ćelijom gdje se iz otopine AgNO_3 taloži srebro. Katoda je u toj drugoj otopini u početku za $0,1 \text{ g}$ lakša od katode u otopini CuSO_4 . Ako se provodi elektroliza strujom konstantne jakosti od $0,1 \text{ A}$, koje vrijeme protekne da katode budu jednake mase?

Rješenje:

- kako su ćelije u seriji, kroz obje protječe ista struja: $I = 0,1 \text{ A}$

II. Faraday – ov zakon:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ F} \approx M_{\text{Cu}} / 2 \approx M_{\text{Ag}} \\ 96\,486 \text{ C} \approx 31,77 \text{ g Cu} \approx 107,87 \text{ g Ag} \\ \Delta m = 107,87 - 31,77 = 76,10 \text{ g} \end{array}$$

- masa obje katode izjednači se kad je taj višak Ag prema Cu = $0,1 \text{ g}$, a za to treba

$$\frac{96486 \times 0,1}{76,1} = 126,8 \text{ C} \rightarrow 1\text{F} \rightarrow 76,1 \text{ g}$$

$$x \rightarrow 0,1 \text{ g}$$

$$x = \frac{0,1 \times 1\text{F}}{76,1}$$

$$m = k \times I \times t \Rightarrow I \times t = Q \Rightarrow t = \frac{Q}{I}$$

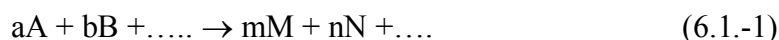
- uz struju $I = 0,1 \text{ A}$, $\rightarrow t = \frac{126,8 \text{ As}}{0,1 \text{ A}} = 1268 \text{ s}$

6. KEMIJSKA KINETIKA

6.1. Reakcije nultog, prvog, drugog i trećeg reda

Kemijska kinetika proučava brzinu kemijskih reakcija, utjecaj različitih faktora na brzinu reakcije te mehanizam neke reakcije, tj. slijed elementarnih reakcija kojima od reaktanata nastaju produkti.

Brzina neke reakcije u bilo kojem trenutku ovisi o koncentraciji reaktanata u tom trenutku i o temperaturi, a izražava se brzinom kojom nastaje jedan od produkata ili kojom nestaje jedan od reaktanata. Za neku općenitu reakciju:



brzina je dana izrazom

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \times c_A^a \times c_B^b \times \dots \quad (6.1.-2)$$

Veličina k naziva se **konstanta brzine reakcije** i karakteristična je za svaku reakciju.

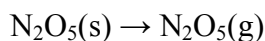
Dva su osnovna pojma prema kojima se klasificiraju kemijske reakcije: molekularnost i red reakcije.

Red reakcije pokazuje kakva je stvarna, eksperimentalno određena brzina reakcije, tj. daje vrstu i količinu reaktanata kojima koncentracija određuje brzinu reakcije. Red reakcije za koju se eksperimentalno utvrdi jednadžba (6.1.-2), jednak je zbroju eksponenata na desnoj strani jednadžbe, tj. red reakcije $r = a + b + \dots$

Red reakcije ne mora biti cijeli broj, već može biti i nula, kao i razlomak.

Tijek većine kemijskih reakcija je vrlo kompliciran. Obično se kemijske reakcije odvijaju preko niza stupnjeva, tzv. elementarnih reakcija. Svaka od elementarnih reakcija posljedica je uspješnih sudara molekula, pri čemu broj molekula koje sudjeluju u svakom uspješnom sudaru označava **molekularnost reakcije**.

Kod **reakcija nultog reda** brzina kemijske reakcije ne ovisi o koncentraciji reaktanata, već o fizikalnim procesima (difuzija, adsorpcija, kataliza). Kao primjer reakcije nultog reda može se navesti sublimacija N_2O_5 :



Brzina navedene kemijske reakcije može se iskazati kao:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \times c_A^0 \quad (6.1.-3)$$

Separacija varijabli i supstitucija: $c_{0,A} = a$ = početna koncentracija reaktanta A,
 $c_A = a - x$ = koncentracija reaktanta A u nekom vremenu,
 $c_p = x$ = koncentracija produkta p u bilo kojem vremenu.

Nakon sređivanja i integriranja dobije se:

$$-(a-x) = k^0 \times t + konst. \quad (6.1.-4)$$

Uz uvjet da je konst. = - a, dobije se **jednadžba koja prolazi kroz ishodište:**

$$x = k^0 \times t \quad (6.1.-5)$$

Konstanta brzine reakcije nultog reda tada iznosi:

$$k^0 = \frac{x}{t} \quad [\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}] \quad (6.1.-6)$$

Kod **reakcije prvog reda** brzina nestajanja jednog (mjerodavnog) reaktanta u jedinici vremena i kod konstantne temperature proporcionalna je njegovoj koncentraciji u reakcijskoj smjesi:

$$-\frac{dc}{dt} = k \times c \quad (6.1.-7)$$

Separacijom i supstitucijom varijabli (slično kao kod reakcije nultog reda) te integriranjem dobije se izraz:

$$-\ln(a-x) = k^I \times t + konst. \quad (6.1.-8)$$

Uz uvjete $t = 0, x = 0$, konst. = $-\ln a$, dobije se **konstanta brzine reakcije prvog reda:**

$$k^I = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad [\text{s}^{-1}] \quad (6.1.-9)$$

Poluvrijeme reakcije $t_{1/2}$, tj. vrijeme potrebno da se početna koncentracija smanji na polovinu svoje vrijednosti, za reakciju prvog reda iznosi:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k^I} \quad (6.1.-10)$$

U slučaju da brzina reakcije ovisi o kvadratu koncentracije jednog reaktanta ili što je češći slučaj o prvoj potenciji koncentracije dva reaktanta (A i B) radi se o **reakciji drugog reda:**

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \times c_A^2 \rightarrow \text{ako je } a = b \quad (6.1.-11)$$

odnosno

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \times c_A \times c_B \rightarrow \text{ako je } a \neq b \quad (6.1.-12)$$

Separacija varijabli i supstitucija: $c_{0,A} = a$ = početna koncentracija reaktanta A,
 $c_{0,B} = b$ = početna koncentracija reaktanta B,
 $c_A = a - x$ = koncentracija reaktanta A u nekom vremenu

$c_B = b - x$ = koncentracija reaktanta B u nekom vremenu
 $c_p = x$ = koncentracija produkta p u bilo kojem vremenu.

Integriranjem i uređenjem jednažbi te uz uvjete $t = 0, x = 0, konst. = \frac{1}{a}$ (uz izraz 6.1.-11), $konst. = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b}$ (uz izraz 6.1.-12) dobiju se **konstante brzine reakcije drugog reda:**

$$k'' = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{a(a-x)} \right) \rightarrow \text{ako je } a = b \quad (6.1.-13)$$

$$k'' = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \rightarrow \text{ako je } a \neq b \quad (6.1.-14)$$

Vrijednosti ovih konstanti izražavaju se u $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Poluvrijeme reakcije drugog reda izračunava se kao:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k'' \times a} \quad (6.1.-15)$$

Kod reakcija trećeg reda postoje tri slučaja:

- a) $3A \rightarrow P$
- b) $2A + B \rightarrow P$
- c) $A + B + C \rightarrow P$

Izrazi za brzine kemijskih reakcija definirani su kao:

$$\frac{-dc_A}{dt} = k''' \times c_A^3 \quad (6.1.-16)$$

$$\frac{-dc_A}{dt} = k''' \times c_A^2 \times c_B \quad (6.1.-17)$$

$$\frac{-dc_A}{dt} = k''' \times c_A \times c_B \times c_C \quad (6.1.-18)$$

Slično, kao i kod prethodnih reakcija, nakon separacije i supstitucije varijabli te integriranjem, dobiju se izrazi za konstante brzina reakcija trećeg reda:

$$k''' = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \quad [\text{dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}] \quad (6.1.-19)$$

$$k''' = \frac{1}{t} \times \frac{1}{(2b-a)^2} \left[\frac{(2b-a)2x}{(a-3x)a} + \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right] \quad (6.1.-20)$$

Poluvrijeme reakcije trećeg reda definirano je sljedećim izrazom:

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k^{III} \times a^2} \quad (6.1.-21)$$

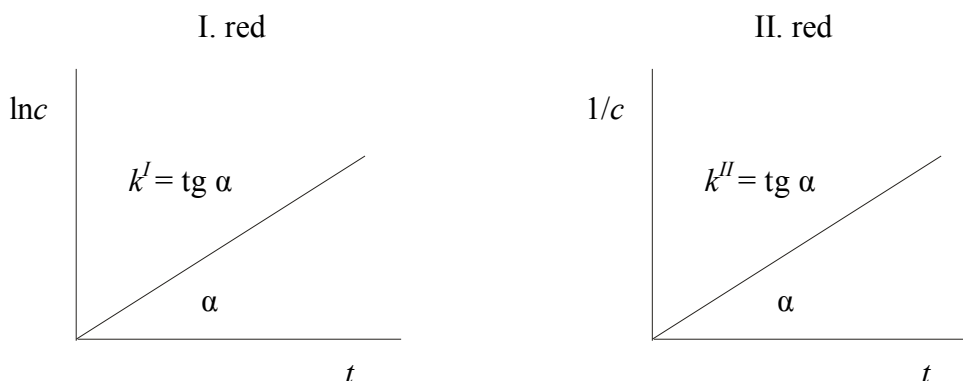
6.2. Metode određivanja reda i konstante brzine reakcije

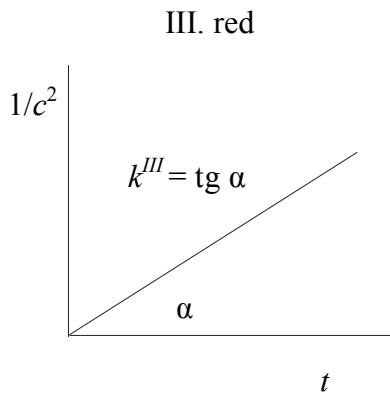
Metode određivanja reda i konstante brzine reakcije mogu se podijeliti na dvije glavne skupine:

1. **INTEGRALNE METODE** – zasnivaju se na integralnom obliku jednadžbe za brzinu kemijske reakcije.
2. **DIFERENCIJALNE METODE** – zasnivaju se na diferencijalnom obliku jednadžbe za brzinu kemijske reakcije.

Te dvije skupine se onda dalje dijele na podskupine kako slijedi:

- 1.1. **NUMERIČKA** – iz eksperimentalnih podataka $c = f(t)$, $p = f(t)$, $R = f(t)$, $\alpha = f(t)$, $\eta = f(t)$ (za vrijeme i koncentraciju), pretpostaviti mehanizam 0, I. ili II. reda i uvrstiti te eksperimentalne rezultate u integralni oblik pretpostavljene jednadžbe za konstantu brzine kemijske reakcije. Ako se računanjem za konstantu brzine reakcije dobiju uvijek približno isti rezultati, onda je i pretpostavka o redu reakcije točna. Konstanta brzine reakcije računa se prema izrazima (6.1.-6), (6.1.-9), (6.1.-13), (6.1.-14) itd.
- 1.2. **GRAFIČKA** – ako se uvrštavanjem eksperimentalnih podataka u izraze $\ln c = f(t)$ (za I. red), $\frac{1}{c} = f(t)$ (za II. red) i $\frac{1}{c^2} = f(t)$ (za III. red) dobije pravac u grafičkom prikazu za neki od njih, taj je mehanizam točan.





1.3. METODA PREMA POLUVREMENU REAKCIJE:

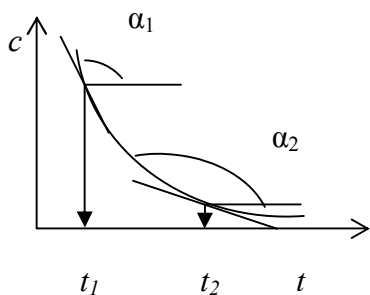
- pretpostavka o redu reakcije
- poluvrijeme reakcije se izračunava prema izrazima (6.1.-10), (6.1.-15) i (6.1.-21)

2.1. OSTWALD-OVA METODA:

- iz eksperimentalnih podataka računanjem se direktno dobije red reakcije:

$$r = 1 + \frac{\log t_{1,1/2} - \log t_{2,1/2}}{\log c_2 - \log c_1} \quad (6.2.-1)$$

2.2. VAN'T HOFF-OVA METODA:

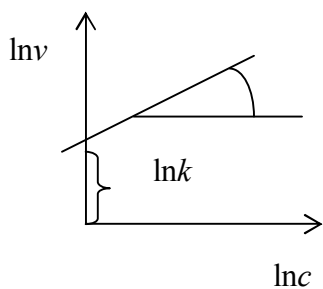


$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{dc_1}{dt} \quad (6.2.-2)$$

$$\operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{dc_2}{dt} \quad (6.2.-3)$$

$$r = \frac{\ln\left(-\frac{dc_1}{dt}\right) - \ln\left(-\frac{dc_2}{dt}\right)}{\ln c_1 - \ln c_2} \quad (6.2.-4)$$

2.3. GRAFIČKA METODA KRATKIH INTERVALA:

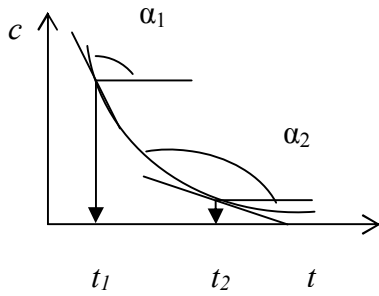


$$v = -\frac{dc}{dt} = k \times c^r \quad (6.2.-5)$$

$$\ln v = \ln k + r \ln c \quad (6.2.-6)$$

$$r = \operatorname{tg} \alpha \quad (6.2.-7)$$

- da bi se odredio $\ln v$, crta se graf $c = f(t)$



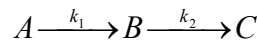
$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{dc_1}{dt_1} = v_1 \quad (6.2.-8)$$

$$\operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{dc_2}{dt_2} = v_2 \quad (6.2.-9)$$

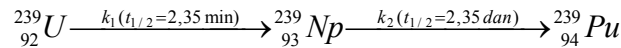
6.3. Složene reakcije

Konsekutivne (slijedne) reakcije

Najčešći tip složenih reakcija su konsekutivne ili slijedne reakcije:



Slijedne reakcije se sastoje od najmanje dva procesa, koji slijede jedan za drugim, a do konačnog produkta se dolazi preko međuprodukta. Primjer slijedne reakcije je radioaktivni raspad urana:



Brzine pretvorbi tvari određene su sljedećim jednadžbama:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 \cdot c_A \quad (6.3.-1)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_B \quad (6.3.-2)$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 \cdot c_B \quad (6.3.-3)$$

- materija se nikad ne gubi: $\frac{dc_A}{dt} + \frac{dc_B}{dt} + \frac{dc_C}{dt} = 0 \quad (6.3.-4)$

Koncentracije tvari c_A , c_B i c_C nakon vremena t dobiju se nakon integriranja i sređivanja gornjih jednadžbi:

$$c_A = c_{0k} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (6.3.-4)$$

$$c_B = \frac{c_{0A}k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) \quad (6.3.-5)$$

$$c_C = c_{0A} \left[1 + \frac{1}{k_1 + k_2} (k_2 e^{-k_1t} - k_1 e^{-k_2t}) \right] \quad (6.3.-6)$$

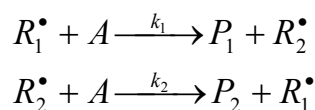
Lančane reakcije

Lančane reakcije su podvrsta slijednih reakcija u kojima postoje najmanje tri reakcije u nizu (npr. stvaranje klorovodične ili bromovodične kiseline), gdje svaka od njih može utjecati na ukupnu brzinu:

1. reakcija: startna reakcija – INICIJACIJA



2. reakcija: rast lanca – PROPAGACIJA



3. reakcija: usporavanje radikala, tj. prekid lanca – TERMINACIJA



gdje su: R_1^\bullet - radikal, tj. molekula ili atom s povećanom dozom energije,

R_2^\bullet - radikal koji omogućava produženje lanca,

P_1 – produkt 1,

P_2 – produkt 2,

v_0 – brzina nastajanja lanca,

v_3 – brzina prekida lanca,

k_0 – konstanta brzine reakcije nastajanja lanca i

k_3 – konstanta brzine reakcije prekida lanca.

Kao što vidimo, lančane reakcije se odvijaju pomoću radikala, koji najčešće nastaju razaranjem kovalentne veze u molekuli (startna reakcija), što zahtijeva znatan utrošak energije. Koncentracija radikala tokom procesa može se smatrati *stacionarnom*, pa za brzinu nastajanja i nestajanja radikala vrijedi **princip stacionarnosti**:

$$v_0 = v_3 \quad (6.3.-9)$$

Prekid lanca najčešće se odvija tako da se radikal troši sudaranjem o stijenke posude.

Za **linearni** prekid lanca vrijedi sljedeće:

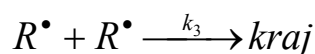


$$v_3 = v_0 = k_3 \cdot c_{R^\bullet} \quad (6.3.-10)$$

$$v = k_i \frac{v_0}{k_3} c_A \quad (6.3.-11)$$

gdje je k_i konstanta brzine limitirajućeg stadija lanca, a v brzina lančane reakcije kod koje se prekid odvija linearno.

Za **kvadratni** prekid lanca vrijedi sljedeće:

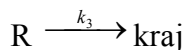
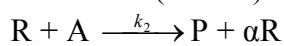
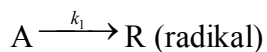
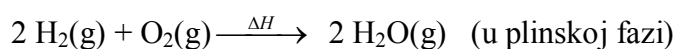


$$v_3 = v_0 = 2k_3 \cdot c_{R^\bullet}^2 \quad (6.3.-12)$$

$$v = k_i \sqrt{\frac{v_0}{2k_3}} \cdot c_A \quad (6.3.-13)$$

Eksplozivne reakcije

Eksplozivne reakcije su lančane razgranate reakcije koje se odvijaju trenutno, uz jako oslobađanje topline, npr. stvaranje plina praskavca.



gdje je α broj nositelja lanaca.

Kraj reakcije (nestajanje R^\bullet) ovisi o stijenci (vrsti materijala) i volumenu reaktora:

$$k_3 = k_{faze} + k_{stijenske} \quad (6.3.-14)$$

U stacionarnom stanju nema eksplozije pa vrijedi sljedeće:

$$\frac{dc_R}{dt} = 0 \quad (6.3.-15)$$

$$\frac{dc_R}{dt} = k_1 c_A^r - k_2 c_R c_A + k_2 \alpha c_R c_A - k_3 c_R = 0 \quad (6.3.-16)$$

$$c_R = \frac{k_1 c_A^r}{k_2 c_A (1 - \alpha) + k_3} \quad (6.3.-17)$$

Ukoliko nema multiplikacije, nema ni eksplozije:

$\alpha = 1$ (u stacionarnom stanju)

$$c_R = \frac{k_1 c_A^r}{k_{faze} + k_{stijenke}} \quad (6.3.-18)$$

Ako postoji multipliciranje radikala, onda dolazi do grananja lanca ($c_R \rightarrow \infty$):

$$c_R = \frac{k_1 c_A^r}{k_2 c_A (1 - \alpha) + k_3} \quad (6.3.-19)$$

Da bi c_R bio beskonačan, nazivnik u izrazu (6.3.-19) mora biti jednak nuli, što nas dovodi do izraza za **uvjet eksplozivnosti**:

$$k_2 c_A (\alpha - 1) = k_{faze} + k_{stijenke} \quad (6.3.-20)$$

Eigen-ova teorija relaksacije: vrijeme relaksacije τ , tj. vrijeme potrebno da se sistem pomaknut iz ravnoteže, ponovno vrati u taj položaj.

Standardno vrijeme relaksacije τ^* može se izračunati pomoću sljedećih jednadžbi:

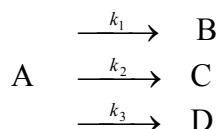
$$\text{- za reakciju I. reda: } \tau^* = \frac{1}{k_1 + k_2} \quad (6.3.-21)$$

$$\text{- za reakciju II. reda: } \tau^* = \frac{1}{k_1 + k_2 (b_r + c_r)} \quad (6.3.-22)$$

gdje su b_r i c_r ravnotežne koncentracije.

Paralelne (simultane) reakcije

U paralelnim reakcijama tvar reagira istodobno u dva ili više procesa, tako da istovremeno nastaje više reakcijskih produkata:



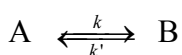
$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3)c_A = kc_A \quad (6.3.-23)$$

$$c_A = c_{0k} \cdot e^{-k \cdot t} \quad (6.3.-24)$$

Reverzibilne (povratne) reakcije

Reverzibilne (povratne) reakcije su reakcije u kojima reakcijski produkti istovremeno reagiraju i daju opet polazne tvari.

Povratne reakcije I. reda:



$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A + k'c_B \quad (6.3.-25)$$

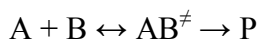
$$k + k' = \frac{1}{t} \ln \frac{kc_{0A}}{(k + k')c_A - k'c_{0A}} \quad (6.3.-26)$$

gdje je k konstanta ravnoteže polazne reakcije, a k' konstanta ravnoteže povratne reakcije.

6.4. Eyring-ova teorija aktiviranog kompleksa

Ova teorija se naziva još i teorija apsolutnih brzina reakcija ili teorija prijelaznog stanja. Prijelazno stanje ili aktivirani kompleks je zapravo međustanje između reaktanata i produkata, a nastaje kad se čestice reaktanata dovoljno približe tako da u međusobnom kontaktu formiraju višeatomnu formu s povećanom dozom energije. Taj međuprodukt ima dovoljno veliku snagu da se transformira u produkt, što znači da za ovu teoriju nije potreban sudar.

1931. EYRING i POLANYI: reaktanti u produkte idu kontinuirano, preko aktiviranog kompleksa AB^\ddagger :



$$-\frac{dc_A}{dt} = k^H \cdot c_A \cdot c_B \quad (6.4.-1)$$

Ukupna energija aktiviranog kompleksa AB^\ddagger dobije se kao:

$$E = E_{oscil.} + E_{rotac.} + E_{transl.} + E_{električna} \quad (6.4.-2)$$

$E_{rotac.}$ i $E_{transl.}$ zanemaruju se jer su malog iznosa pa se dobije jednostavniji izraz:

$$E(AB^\ddagger) = E_{oscil.} + E_{električna} \quad (6.4.-3)$$

Brzina prijelaza aktiviranog kompleksa u produkt ovisi o frekvenciji prijelaza:

$$v = \frac{k_B \cdot T}{h} \quad (6.4.-4)$$

gdje je k_B Boltzmann-ova konstanta, a h Planck-ova konstanta.

Povezanost $k'' = f(T)$, daje **prva Eyring-ova jednadžba**:

$$k'' = \chi \cdot K^\ddagger \cdot \frac{k_B T}{h} \quad \text{EYRING (I)} \quad (6.4.-5)$$

gdje je K^\ddagger konstanta ravnoteže aktiviranog kompleksa, a χ faktor uspješnosti prijelaza AB^\ddagger u P (kreće se u rasponu od 0,5 do 1).

Uvrštavanjem jednadžbe: $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$ (6.4.-6)

u Eyringa (I), dobije se izraz za **drugu Eyring-ovu jednadžbu** (ako je $\chi = 1$):

$$k'' = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R} \quad \text{EYRING (II)} \quad (6.4.-7)$$

gdje je ΔH^\ddagger promjena entalpije aktiviranog kompleksa, a ΔS^\ddagger promjena entropije aktiviranog kompleksa.

Na osnovi kvantne teorije i statističke mehanike te ovisnosti:

$$\frac{d \ln K^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} \quad (6.4.-8)$$

uvrštavanjem u Eyring (II), dobije se sljedeće:

$$k'' = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-E_a / RT} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R} \cdot e^{\Delta n^\ddagger} \cdot e \quad (6.4.-9)$$

gdje je ΔU^\ddagger promjena unutarnje energije aktiviranog kompleksa, a Δn^\ddagger promjena broja molova pri nastajanju aktiviranog kompleksa.

6.5. Utjecaj temperature na brzinu kemijske reakcije: Arrhenius-ova jednadžba

Poznato je da se povišenjem temperature za 10 °C kod sobnih uvjeta reakcija ubrzava otprilike 2-3x. Zbog toga se kinetička mjerenja uvijek moraju odvijati kod poznate i konstantne temperature.

Brzina reakcije može se određivati direktno i indirektno. Kod direktnog određivanja prati se stvarna promjena koncentracije reaktanata, a za indirektno metode dovoljno je pratiti promjenu neke fizikalne veličine proporcionalne koncentraciji (npr. indeks loma, vodljivost sistema, kut zakretanja polariziranog svjetla i sl.).

Osim brzine nekog procesa uvijek je važno poznavati i njegov detaljan mehanizam (slijed elementarnih reakcija), te energiju aktivacije, tj. energiju koja se mora dovesti molekulama da bi mogle reagirati. Između energije aktivacije E_a , konstante brzine reakcije k i temperature T postoji relacija koju je dao **Arrhenius**:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (6.5.-1)$$

Integracijom ovog izraza uz pretpostavku da je E_a u određenom temperaturnom intervalu konstanta dobije se:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \text{konst.} \quad (6.5.-2)$$

Ovaj izraz omogućava određivanje vrijednosti E_a iz nagiba krivulje $\ln k = f(1/T)$.

Eksponencijalni oblik Arrhenius-ove jednadžbe izgleda ovako:

$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6.5.-3)$$

gdje je A Arrhenius-ova konstanta ili Arrhenius-ov predeksponencijalni faktor.

Zadatak 6.-1: Promjena tlaka plinovitog N_2O_5 u zavisnosti od vremena pri 35°C prikazana je u tablici:

t/min	0	20	40	60	80	100	120	140
$p(N_2O_5)/\text{atm}$	0,376	0,320	0,273	0,232	0,200	0,170	0,146	0,124

Odrediti red i konstantu brzine reakcije raznim metodama uzevši u obzir da je promjena koncentracije N_2O_5 proporcionalna promjeni tlaka, pa se koncentracija u svim jednadžbama može zamijeniti tlakom.

Rješenje:

1.1. Numerička integralna metoda

Pretpostavka: reakcija je I. reda $\rightarrow a = c_0 = p_0$ $a - x = c_t = p_t$

$$k^I = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_t}$$

$$k^I = \frac{1}{20} \ln \frac{0,376}{0,320} = 8,06 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k^I = \frac{1}{40} \ln \frac{0,376}{0,273} = 8,00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k^I = \frac{1}{60} \ln \frac{0,376}{0,232} = 8,05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k^I = \frac{1}{80} \ln \frac{0,376}{0,200} = 7,89 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k^I = \frac{1}{100} \ln \frac{0,376}{0,170} = 7,94 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k^I = \frac{1}{120} \ln \frac{0,376}{0,146} = 7,88 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k^I = \frac{1}{140} \ln \frac{0,376}{0,124} = 7,92 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$\overline{k^I} = \frac{\sum k}{7} = 7,96 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

1.2. Grafička integralna metoda

$$\ln \frac{a}{a-x} = f(t) - \text{I. red}$$

$$\frac{x}{a-x} = f(t) - \text{II. red}$$

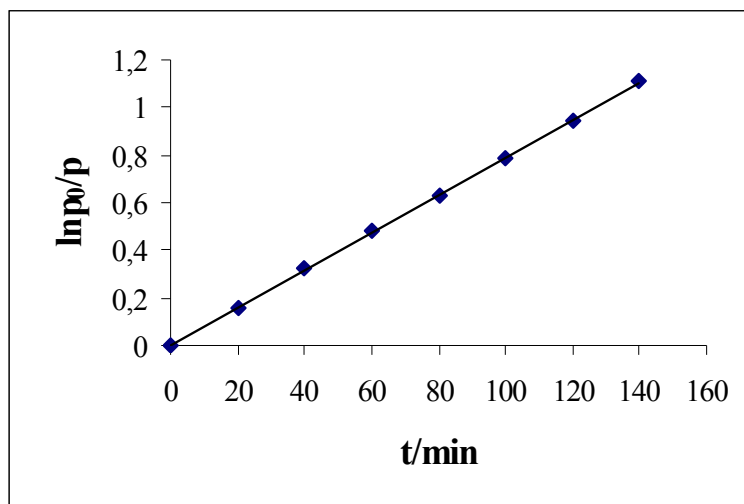
$$\frac{1}{(a-x)^2} = f(t) - \text{III. red}$$

Pretpostavka: reakcija je I. reda $\rightarrow \ln \frac{a}{a-x} = k^I \times t$; $a = p_0$, $a - x = p_t$

t/min	0	20	40	60	80	100	120	140
$\ln(p/p_0)$	0	0,16	0,32	0,48	0,63	0,79	0,94	1,11

$M_1 = (0, 1; 0)$ i $M_2 = (0, 8; 100)$

$$\text{tg} \alpha = k^I = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{0,8 - 0,0}{100 - 0} = 8,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$



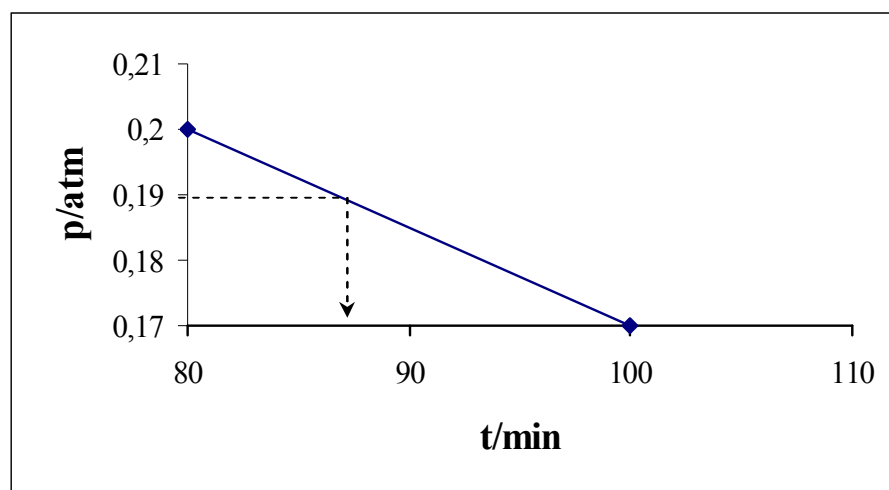
1.3. Integralna metoda poluvremena raspada

Uzme se proizvoljno neki tlak i određuje vrijeme koje je potrebno da se taj tlak smanji za polovicu, a zatim grafičkom ili numeričkom interpolacijom određuje se vrijeme $t_{1/2}$ koje je potrebno da se početna koncentracija (tlak) smanji na $\frac{1}{2}$.

Na početku: $t = 0$ min; $p_0 = 0,376$ atm

$p_0 \times \frac{1}{2} = 0,376/2 = 0,188$ atm \rightarrow leži između 80 min i 100 min u tablici s podacima pa je potrebna grafička ili numerička interpolacija

a) grafička interpolacija: $t_{1/2} = 88$ min



b) numerička interpolacija:

t	p	p_x
80	0,200	$> 0,136$
100	0,170	

$$\Delta t = 20 \text{ min}$$

$$\Delta t_x = \frac{\Delta t}{\Delta p} \times \Delta p_x = \frac{20 \text{ min}}{0,03 \text{ atm}} \times 0,018 \text{ atm} = 12 \text{ min}$$

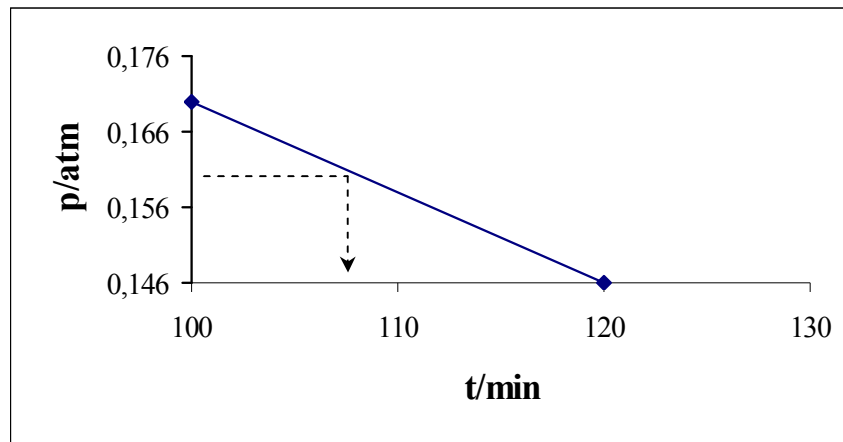
$$\Delta p = 0,200 - 0,170 = 0,03 \text{ atm}$$

$$\Delta p_x = 0,188 - 0,170 = 0,018 \text{ atm} \quad t_x = 100 - 12 = 88 \text{ min} = t_{1/2}$$

Za neki drugi tlak različit od početnog:

Za $t = 20 \text{ min}$ (vremenski razmak); $p = 0,320 \text{ atm}$; $p/2 = 0,160 \text{ atm}$

a) grafička interpolacija: $t_{1/2} = 108 - 20 = 88 \text{ min}$



b) numerička interpolacija:

t	p	p_x
100	0,170	< 0,160
120	0,146	

$$\Delta t = 20 \text{ min}$$

$$\Delta t_x = \frac{\Delta t}{\Delta p} \times \Delta p_x = 11,67 \text{ min} = 12 \text{ min}$$

$$\Delta p = 0,024 \text{ atm}$$

$$\Delta p_x = 0,014 \text{ atm}$$

$$t_{1/2} = 120 - 12 - 20 \text{ (jer je } t = 20 \text{ za } p = 0,320) = 88 \text{ min}$$

Za $t = 40 \text{ min}$ (vremenski razmak); $p = 0,273 \text{ atm}$; $p/2 = 0,137 \text{ atm}$

a) grafička interpolacija: $t_{1/2} = 129 - 40 = 89 \text{ min}$

b) numerička interpolacija:

t	p	p_x
120	0,146	0,136
140	0,124	

$$\Delta t = 20 \text{ min}$$

$$\Delta t_x = \frac{20}{0,022} \times 0,012 = 10,9 = 11 \text{ min}$$

$$\Delta p = 0,146 - 0,124 = 0,022 \text{ atm}$$

$$\Delta p_x = 0,136 - 0,124 = 0,012 \text{ atm}$$

$$t_{1/2} = 140 - 11 - 40 = 89 \text{ min}$$

$$k' = \frac{0,693}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{88} = 7,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

2.1. Diferencijalna Ostwald-ova metoda:

$$r = 1 + \frac{\log t_{1,1/2} - \log t_{2,1/2}}{\log c_2 - \log c_1} = 1 + \frac{\log t_{1,1/2} - \log t_{2,1/2}}{\log p_2 - \log p_1} = 1 + \frac{\log 88 - \log 88}{0,320 - 0,376} = 1$$

$$t_{1,1/2} \cong \frac{1}{c^{r-1}} \quad t_{2,1/2} \cong \frac{1}{c_2^{r-1}} \quad t_{1,1/2} \text{ i } t_{2,1/2} \text{ uzeti su iz 1.3.}$$

2.2. Diferencijalna Van't Hoff-ova metoda:

$$r = \frac{\ln\left(-\frac{dc_1}{dt_1}\right) - \ln\left(-\frac{dc_2}{dt_2}\right)}{\ln c_1 - \ln c_2} = \frac{\ln\left(-\frac{0,320 - 0,273}{20 - 40}\right) - \ln\left(-\frac{0,232 - 0,200}{60 - 80}\right)}{\ln \frac{0,320 + 0,273}{2} - \ln \frac{0,232 + 0,200}{2}} =$$

$$= \frac{\ln(2,35 \times 10^{-3}) - \ln(1,5 \times 10^{-3})}{\ln 0,2965 - \ln 0,216} = 1,42 \approx 1$$

2.3. Diferencijalna grafička metoda (metoda kratkih intervala):

$$v = k \times c^r / \log$$

$$\log v = \log k + r \log c$$

$y = a + bx \rightarrow$ grafički se odredi v za nekoliko vrijednosti c , tako da se crta zavisnost $p = f(t) \rightarrow$ graf pod a), jer je $\Delta p / \Delta t = v$.

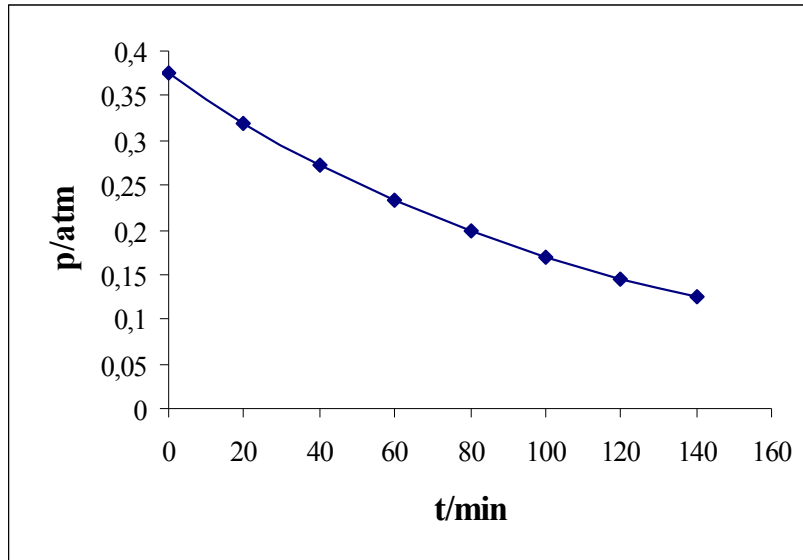
$$\text{Za } p_1 = 0,300 \rightarrow v_1 = -\frac{\Delta p}{\Delta t} = -\frac{0,372 - 0,200}{0 - 68,5} = 2,51 \times 10^{-3}$$

$$\text{Za } p_2 = 0,150 \rightarrow v_2 = -\frac{\Delta p}{\Delta t} = -\frac{0,170 - 0,100}{100 - 161} = 1,15 \times 10^{-3}$$

$$\left. \begin{array}{l} \log v_1 = -2,6 \\ \log p_1 = -0,524 \end{array} \right\} M_1$$

$$\left. \begin{array}{l} \log v_2 = -2,94 \\ \log p_2 = -0,824 \end{array} \right\} M_2$$

} iz grafa pod (b): $\log v = f(\log p)$

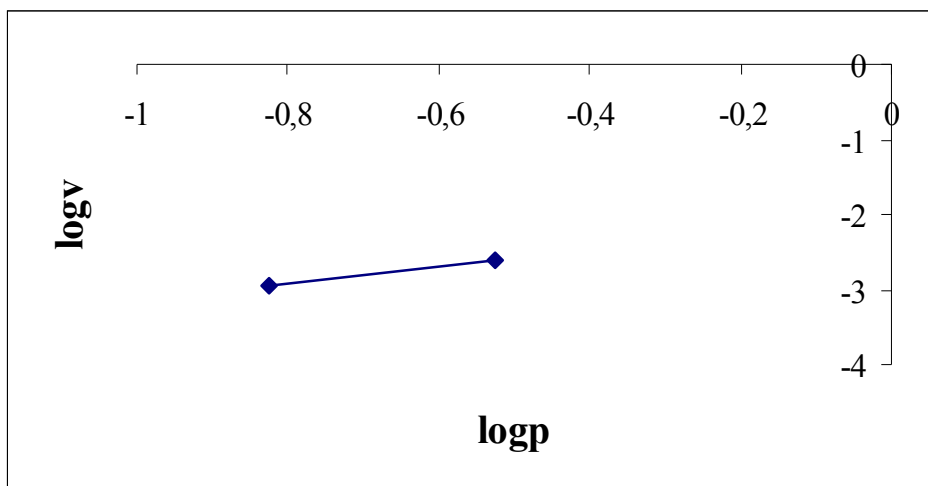


a)

$$r = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta \log v}{\Delta \log p} = \frac{-2,6 - (-2,94)}{-0,524 - (-0,824)} = 1,1$$

$$\log k = -2,1 \text{ kad je ishodište u nuli!} \rightarrow k^I = 10^{\log k} = 8,03 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$\log k = -2,57 + 0,5 \text{ (pomak ishodišta)} = -2,07$$



b)

Zadatak 6.-2: Raspad H_2O_2 teče prema reakciji



Titriranjem određenih volumena reakcijske smjese s KMnO_4 dobiveni su slijedeći rezultati:

t/min	0	10	20	30
$V(\text{KMnO}_4)/\text{cm}^3$	21,6	12,4	7,2	4,1

Izračunati red i konstantu brzine reakcije, uzevši u obzir da je volumen utrošenog KMnO_4 proporcionalan koncentraciji neraspadnutog H_2O_2 [$V(\text{KMnO}_4) \propto c(\text{H}_2\text{O}_2)$].

Rješenje:

a) numerička integralna metoda:

Pretpostavka: $r = 2$

$$k'' = \frac{1}{t} \times \frac{x}{a \times (a - x)}; a = 21,6; x = a - (a - x) = 21,6 - 12,4 = 9,2$$

$$k_1'' = \frac{1}{10} \times \frac{9,2}{21,6 \times 12,4} = 0,0034$$

$$k_2'' = \frac{1}{20} \times \frac{14,4}{21,6 \times 7,2} = 0,00463$$

$$k_3'' = \frac{1}{30} \times \frac{17,5}{21,6 \times 4,1} = 0,00658 \rightarrow \text{Reakcija nije drugog reda!}$$

Pretpostavka: $r = 1$:

$$k_1' = \frac{1}{t} \times \ln \frac{a}{a - x} = \frac{1}{10} \ln \frac{21,6}{12,4} = 0,0555$$

$$k_2' = \frac{1}{20} \ln \frac{21,6}{7,2} = 0,0549$$

$$k_3' = \frac{1}{30} \ln \frac{21,6}{4,1} = 0,0554 \quad \overline{k'} = 0,0553 \text{ min}^{-1}$$

b) metoda poluvremena:

$$t = 0 \rightarrow \frac{c}{2} \propto \frac{V}{2} = \frac{21,6}{2} = 10,8$$

- interpolacija I:

$$t_x = t_1 + \left(\frac{t_2 - t_1}{V_2 - V_1} \right) \times (V_x - V_1) = 10 + \left(\frac{20 - 10}{7,2 - 12,4} \right) \times (10,8 - 12,4) = 10 + 3,1 = 13,1$$

$$t_{1/2} = 13,1 \text{ min}$$

- interpolacija II:

$$t = 10 \rightarrow \frac{V}{2} = \frac{12,4}{2} = 6,2 \text{ ml (između 20 i 30 - te minute)}$$

$$t_x = 20 + \left(\frac{30 - 20}{4,1 - 7,2} \right) \times (6,2 - 7,2) = 23,22 \quad t_{1/2} = 23,22 - 10 = 13,2 \text{ min}$$

$$k' = \frac{0,693}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{13,2} = 0,0525 \text{ min}^{-1}$$

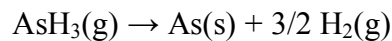
c) Van't Hoff:

$$r = \frac{\log\left(-\frac{dc_1}{dt}\right) - \log\left(-\frac{dc_2}{dt}\right)}{\log c_1 - \log c_2} = \frac{\log\left(-\frac{21,6 - 12,4}{0 - 10}\right) - \log\left(\frac{7,2 - 4,1}{20 - 30}\right)}{\log \frac{21,6 + 12,4}{2} - \log \frac{7,2 + 4,1}{2}} = \frac{\log 0,92 - \log 0,31}{\log 17 - \log 5,65} =$$

$$= \frac{-0,0362 + 0,5086}{1,2304 - 0,7520} = 0,99 \approx 1. \text{ reda}$$

$$k_1' = \frac{1}{t} \times \ln \frac{a}{a-x} \dots \dots \dots \text{itd.} \rightarrow \bar{k} = 0,0525 \text{ min}^{-1}$$

Zadatak 6.-3: Na nekoj temperaturi plinoviti AsH₃ raspada se prema jednađbi II. reda:



Promjena tlaka reakcije mjerena je kao funkcija vremena:

t/h	0	5,5	6,5	8
p/mm Hg	733,32	805,78	818,11	835,34 → (a + x)

Odrediti red i konstantu brzine reakcije.

Rješenje:

$$\text{Pretp: } r = 2 \rightarrow k'' = \frac{1}{t} \times \frac{x}{a \times (a-x)} \quad x = (a + x) - a$$

$$= 72,46$$

$$= 84,79$$

$$= 102,02$$

$$k'' = \frac{1}{5,5} \times \frac{72,46}{733,32 \times (733,32 - 72,46)} = 2,72 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$k'' = \frac{1}{6,5} \times \frac{84,79}{733,32 \times 648,53} = 2,74 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$k'' = \frac{1}{8,0} \times \frac{102,02}{733,32 \times 631,3} = 2,75 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\bar{k}'' = \frac{\sum k''}{n} = \frac{8,21 \times 10^{-5}}{3} = 2,74 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Zadatak 6.-4: Aktivnost radioaktivnog izotopa Po^{210} smanji se nakon 14 dana za 6,85 %. Koliko vremena treba da se 90 % Po raspadne? Izračunati vrijeme poluraspada, ako je reakcija I. reda.

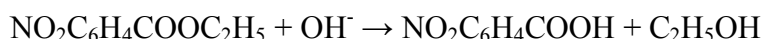
Rješenje:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k^I} \quad k^I = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{14} \ln \frac{100}{100-6,85} = 5,07 \times 10^{-3} \text{ dan}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{5,07 \times 10^{-3}} = 137 \text{ dana}$$

$$\text{za } x = 90 \% \rightarrow t = \ln \frac{a}{a-x} \times \frac{1}{k^I} = \ln \frac{100}{100-90} \times \frac{1}{5,07 \times 10^{-3}} = 454 \text{ dana}$$

Zadatak 6.-5: Hidroliza etilnitrobenzoata odvija se prema reakciji:



Početna koncentracija oba reaktanta iznosi $c_0 = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$. Pri 288 K eksperimentom je određen % hidroliziranog etilnitrobenzoata:

t/s	120	180	240	330	530	600
% hidr.	32,95	41,75	48,8	58,05	69,0	70,35 → x

Odrediti red i konstantu brzine reakcije.

Rješenje:

1. pretpostavka: reakcija je II. reda

$$k'' = \frac{1}{t \times a} \times \frac{x}{a-x}; \quad a = 0,05; \quad a-x = 100 - 32,95 = 67,05$$

$$= 100 - 41,75 = 58,25$$

$$= 51,20$$

$$= 41,95$$

$$= 31,00$$

$$= 29,65$$

$$k'' = \frac{1}{120 \times 0,05} \times \frac{32,95}{67,05} = 0,082 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$$

$$k'' = \frac{1}{180 \times 0,05} \times \frac{41,75}{58,25} = 0,080 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$$

$$k'' = \frac{1}{240 \times 0,05} \times \frac{48,8}{51,2} = 0,079 s^{-1} mol^{-1} dm^3$$

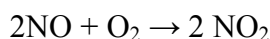
$$k'' = \frac{1}{330 \times 0,05} \times \frac{58,05}{41,95} = 0,084 s^{-1} mol^{-1} dm^3$$

$$k'' = \frac{1}{530 \times 0,05} \times \frac{69,0}{31,0} = 0,084 s^{-1} mol^{-1} dm^3$$

$$k'' = \frac{1}{600 \times 0,05} \times \frac{70,35}{29,65} = 0,079 s^{-1} mol^{-1} dm^3$$

Reakcija je II. reda: $\overline{k''} = \frac{\sum k''}{n} = 0,081 s^{-1} mol^{-1} dm^3$

Zadatak 6.-6: Sastav plinske smjese pri 303 K u volumnim postocima iznosi: 12 % NO, 10 % O₂ i 78 % N₂. Ukupni tlak iznosi $p = 1$ atm. Izračunati za reakciju



konstantu brzine reakcije III. reda, ako za 10 s oksidira 55 % NO.

Rješenje:

$$-\frac{dc(NO)}{dt} = k''' \times c^2(NO) \times c(O_2) \rightarrow c(NO_2) = 2x$$

$$c(NO) = 2(a-x)$$

$$c(O_2) = b-x$$

$$-\frac{d(a-x) \times 2}{dt} = k''' (a-x)^2 \times 2^2 \times (b-x)$$

$$-\frac{d(a-x)}{2(a-x)^2(b-x)} = k''' \times dt / \int$$

$$k''' = \frac{1}{2t(b-a)^2} \left[\frac{x(b-a)}{a(a-x)} + \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right]$$

a = ? b = ? x = ? koncentracija = ? $\rightarrow c = \frac{n}{V(\text{plin. smjese})}$

$$V(\text{plin. smjese}) = \frac{nRT}{p}$$

Baza: 100 molova plinske smjese

na početku: $n_0(O_2) = 10$ mola O₂
 $n_0(NO) = 12$ mola NO
 $n_0(NO_2) = 0$ mola NO₂

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{100 \text{ mola} \times 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 303 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 2484,6 \text{ dm}^3$$

$$b = c_0(O_2) = \frac{n_0(O_2)}{V} = \frac{10 \text{ mola}}{2484,6 \text{ dm}^3} = 4,02 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$2a = c_0(NO) = \frac{n_0(NO)}{V} = \frac{12 \text{ mola}}{2484,6 \text{ dm}^3} = 4,83 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$a = \frac{4,83 \times 10^{-3}}{2} = 2,41 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

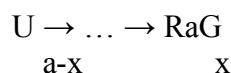
$$2x = c(NO_2) \text{ za } t = 10 \text{ s: } n(NO_2) = 12 \text{ mol} \times 0,55 = 6,6 \text{ mola NO}_2$$

$$c(NO_2) = \frac{6,6 \text{ mol}}{2484,6 \text{ dm}^3} = 2,66 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} = 2x$$

$$x = \frac{2,66 \times 10^{-3}}{2} = 1,33 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$k''' = \frac{1}{2 \times 10 \text{ s} [(4,02 - 2,41) \times 10^{-3}]^2} \times \\ \times \left[\frac{1,33 \times 10^{-3} (4,02 - 2,41) \times 10^{-3}}{2,41 \times 10^{-3} (2,41 - 1,33) \times 10^{-3}} + \ln \frac{4,02 \times 10^{-3} (2,41 - 1,33) \times 10^{-3}}{2,41 \times 10^{-3} (4,02 - 1,33) \times 10^{-3}} \right] = 8038 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-2}$$

Zadatak 6.-7: U nekom mineralu iz srednjeg kambrija odnos masa RaG ($M = 206 \text{ g mol}^{-1}$) i urana ($M = 238,1 \text{ g mol}^{-1}$) bio je 0,155. Koliko je star taj mineral, ako je vrijeme poluraspada urana $t_{1/2} = 4,49 \times 10^9$ godina? Slijedne reakcije raspada urana do stabilnog RaG su relativno brze i odvijaju se prema shemi:



Rješenje:

$$\frac{m(\text{RaG})}{m(\text{U})} = \frac{n(\text{RaG}) \times M(\text{RaG})}{n(\text{U}) \times M(\text{U})} = 0,155$$

$$\frac{n(\text{RaG})}{n(\text{U})} = 0,155 \times \frac{M(\text{U})}{M(\text{RaG})} = 0,155 \times \frac{238,1}{206} = 0,179 = \frac{x}{a-x}$$

$$\frac{n(\text{RaG})}{n(\text{U})} = \frac{x}{a-x} = 0,179$$

$$\text{za } r = 1$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k^I}$$

$$k^I = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \rightarrow \text{ako znamo } \frac{x}{a-x}$$

$$k^I \times t = \ln \frac{a}{a-x} \rightarrow \frac{a}{a-x} = e^{k^I t}$$

$$(1) a-x = a \times e^{-kt} / \times (-1)$$

$$(2) x = -a \times e^{-kt} + a = a(1 - e^{-kt})$$

$$\frac{(2)}{(1)} = \frac{x}{a-x} = \frac{a(1-e^{-kt})}{a \times e^{-kt}} = (1-e^{-kt})e^{kt} = e^{kt} - 1$$

Prvi način rješavanja:

$$\frac{x}{a-x} = e^{kt} - 1$$

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \rightarrow \frac{x}{a-x} = e^{\ln 2 \times \frac{t}{t_{1/2}}} - 1 \rightarrow \frac{x}{a-x} = 2^{\frac{t}{t_{1/2}}} - 1 = 0,179$$

$$2^{\frac{t}{t_{1/2}}} = 1,179 \rightarrow 2^{\frac{t}{4,49 \times 10^9}} = 1,179 / \log \rightarrow \frac{t}{4,49 \times 10^9} \log 2 = \log 1,179$$

$$t = \frac{\log 1,179 \times 4,49 \times 10^9}{\log 2} = 1,05 \times 10^9 \text{ godine}$$

Drugi način rješavanja:

$$\frac{x}{a-x} = e^{kt} - 1$$

$$0,179 = e^{kt} - 1$$

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{4,49 \times 10^9} = 1,54 \times 10^{-10}$$

$$0,179 = e^{1,54 \times 10^{-10} t} - 1$$

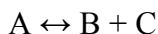
$$e^{1,54 \times 10^{-10} t} = 1,179 / \ln$$

$$1,54 \times 10^{-10} \times t = 0,1647$$

$$t = 1,07 \times 10^9 \text{ godine}$$

Zadatak 6.-8: Za reakciju $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ nađeno je kod 25 °C vrijeme relaksacije $\tau = 36 \times 10^{-6}$ s. Izračunati k_1 i k_2 !

Rješenje:



$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_2(c_{B,r} + c_{C,r})}$$

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_2(c_{\text{H}^+,r} + c_{\text{OH}^-,r})} / \text{nazivnik množiti s } \frac{k_2}{k_2}$$

$$\tau = \frac{1}{k_2 \times \frac{k_1}{k_2} + k_2(c_{\text{H}^+,r} + c_{\text{OH}^-,r})}$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c(OH^-) \times c(H^+)}{c(H_2O)} = \frac{10^{-7} \times 10^{-7} \left(\frac{mol}{dm^3}\right)^2}{\frac{1000 g m^{-3}}{18 g mol^{-1}}} = 1,8 \times 10^{-16} mol dm^{-3}$$

$$\tau = \frac{1}{k_2 \times 1,8 \times 10^{-16} + k_2(10^{-7} + 10^{-7})}$$

$$36 \times 10^{-6} s = \frac{1}{k_2(1,8 \times 10^{-16} + 2 \times 10^{-7})}$$

$$k_2 = \frac{1}{(1,8 \times 10^{-16} + 2 \times 10^{-7}) \times 36 \times 10^{-6}} = \frac{1}{72 \times 10^{-13} s} = 1,4 \times 10^{11} dm^3 mol^{-1} s^{-1}$$

$$k_1 = K \times k_2 = 1,8 \times 10^{-16} \times 1,4 \times 10^{11} = 2,5 \times 10^{-5} s^{-1}$$

Zadatak 6.-9: Konstanta brzine neke reakcije zavisi od temperature prema slijedećim podacima:

$v/^\circ C$	0	6	12	18	24	30
$\frac{k \times 10^5}{mol^{-1} dm^3 s^{-1}}$	5,6	11,8	24,5	48,8	100	208

Izračunati grafičkim putem energiju aktivacije za tu reakciju.

Rješenje:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + konst.$$

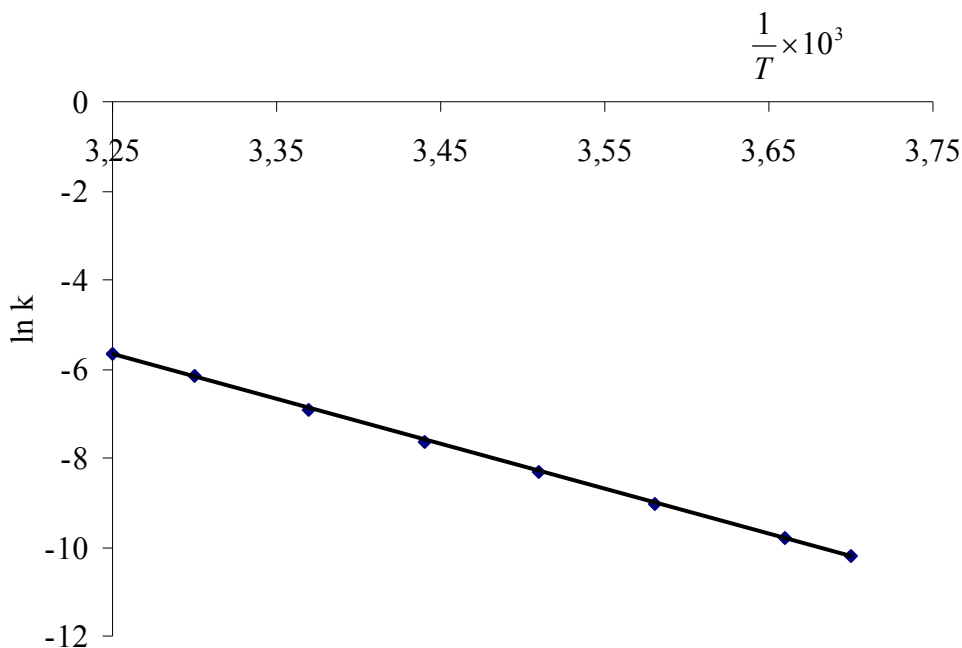
$\frac{1}{T} \times 10^3$	3,66	3,58	3,51	3,44	3,37	3,30
$\ln k$	-9,790	-9,045	-8,314	-7,625	-6,908	-6,175

$$M_1 = (3,7 \times 10^{-3}; -10,2)$$

$$M_2 = (3,25 \times 10^{-3}; -5,65)$$

$$tg \alpha = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{-5,65 + 10,2}{(3,25 - 3,7) \times 10^{-3}} = -\frac{4,55}{0,45 \times 10^{-3}} = -10111$$

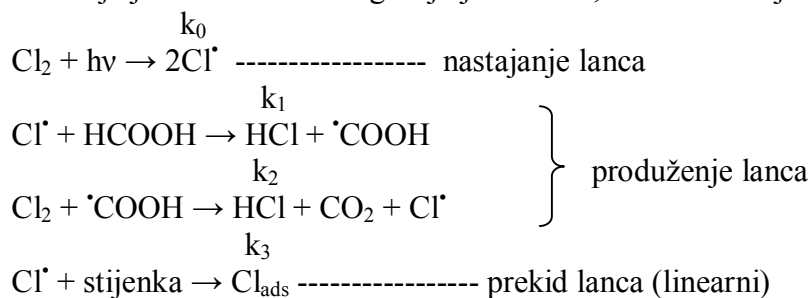
$$tg \alpha = -\frac{E_a}{R} \rightarrow E_a = -tg \alpha \times R = 10111 \times 8,314 = 84062,85 J mol^{-1}$$



Zadatak 6.-10: Kinetika fotokemijskog kloriranja mravlje kiseline u plinskoj fazi dana je diferencijalnom jednađbom:

$$\frac{dc(Cl_2)}{dt} = k \times c(Cl_2) \times c(HCOOH)$$

Reakcija je lančana. Izvesti gornju jednađbu, ako se reakcija odvija prema shemi:



Rješenje:

$$v = k_i \times \frac{v_0}{k_3} \times c_A$$

k_i = konstanta brzine limitirajućeg stadija = k_2

c_A = koncentracija reaktanta

v_0 = brzina nastajanja lanca = $k_0 \times c(Cl_2)$

$$\begin{aligned}
 v &= \frac{dc(Cl_2)}{dt} = k_2 \times \frac{k_0 \times c(Cl_2)}{k_3} \times c(HCOOH) = k_2 \times \frac{k_0}{k_3} \times c(Cl_2) \times c(HCOOH) = \\
 &= k \times c(Cl_2) \times c(HCOOH)
 \end{aligned}$$

Za kvadratni prekid lanca: $v = k_i \times \frac{\sqrt{v_0}}{2k_3} \times c_A$

Eyring: $k = \frac{k_B \times T}{h} \times K^\ddagger / \ln$

$$\ln k = \ln \frac{k_B}{h} + \ln T + \ln K^\ddagger / \times \frac{d}{dT}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = 0 + \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^\ddagger}{dT}$$

Arrhenius: $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

Van't Hoff: $\frac{d \ln K^\ddagger}{dT} = \frac{dU^\ddagger}{RT^2}$

Uzima se ΔU^\ddagger , a ne ΔH^\ddagger , jer je tlak sistema $p = \text{konst.}$, a ne $V = \text{konst.}$

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} / \times RT^2$$

$$E_a = RT + \Delta U^\ddagger \quad (1)$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (2) \rightarrow \Delta H = \Delta U + p\Delta V \rightarrow p\Delta V = \Delta nRT$$

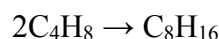
$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

$$\Delta U^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta n^\ddagger RT$$

$$E_a = RT + \Delta H^\ddagger - \Delta n^\ddagger RT$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a + (\Delta n^\ddagger - 1)RT$$

Zadatak 6.-11: Izračunati entropiju i entalpiju nastajanja aktiviranog kompleksa kod 600 K za reakciju dimerizacije butadiena



ako eksperimentalno određena konstanta brzine reakcije između 440 i 660 K iznosi:

$$k'' = 9,2 \times 10^9 e^{-\frac{23690 \text{ cal}}{RT}}$$

Rješenje:

$$k'' = 9,2 \times 10^9 e^{-\frac{23690 \text{ cal}}{RT}} \rightarrow \text{iz Arrheniusa: } k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \rightarrow E_a = 23690 \text{ cal} = 99118,96 \text{ J}$$

Eyring: $k'' = \frac{kT}{h} \times e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \times e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad \Delta H^\ddagger = ?$

$$\Delta H^\ddagger = E_a + (\Delta n^\ddagger - 1)RT = E_a + (-1 - 1)RT = E_a - 2RT$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - 2RT = 23690 \text{ cal} - 2 \text{ mol} \times 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 600 \text{ K} = 21310 \text{ cal} = 89161,04 \text{ J}$$

$$\text{Eyring: } k^H = \frac{kT}{h} \times e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \times e^{\frac{E_a - 2RT}{RT}}$$

$$k^H = \frac{kT}{h} \times e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \times e^{\frac{E_a}{RT}} \times e^2 / \times e^{\frac{E_a}{RT}}$$

$$k^H \times e^{\frac{E_a}{RT}} = \frac{kT}{h} \times e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \times e^0 \times e^2$$

$$\text{iz } k^H = 9,2 \times 10^9 e^{\frac{23690 \text{ cal}}{RT}} \rightarrow k^H \times e^{\frac{23690}{RT}} = 9,2 \times 10^9$$

$$\text{Boltzmann: } k = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

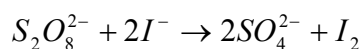
$$\text{Planck: } h = 6,6256 \times 10^{-34} \text{ J K}^{-1}$$

$$9,2 \times 10^9 = \frac{kT}{h} \times e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \times e^2 = \frac{1,3806 \times 10^{-23} \times 600}{6,6256 \times 10^{-34}} \times e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{1,987}} \times 2,7183^2 = 125,0 \times 10^{11} \times e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{1,987}} \times 7,383$$

$$e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{1,987}} = 10^{-4} / \ln$$

$$\Delta S^\ddagger = -4 \ln 10 \times 1,987 = -4 \times 2,303 \times 1,987 = -18,3 \text{ cal K}^{-1} = 76,57 \text{ J K}^{-1}$$

Zadatak 6.-12: Efekt dodavanja NaCl na brzinu reakcije



praćen je pri 25°C. Početne koncentracije K₂S₂O₈ i KI bile su 0,00015 mol dm⁻³, odnosno 0,00050 mol dm⁻³. Zavisnost konstante brzine reakcije od koncentracije dodanog NaCl prikazana je u tablici.

$\frac{k \times 10^{-5}}{\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$	1,733	1,862	2,000	2,147	2,300	2,417
$\frac{c(\text{NaCl})}{\text{mol dm}^{-3}}$	0,0018	0,0036	0,0060	0,0090	0,0120	0,0144

Odrediti B u Brönsted-Bjerum-ovoj jednađbi.

Rješenje:

Brönsted-Bjerum-ova jednađba: $\log k = B + 2Az_1z_2\sqrt{\mu}$

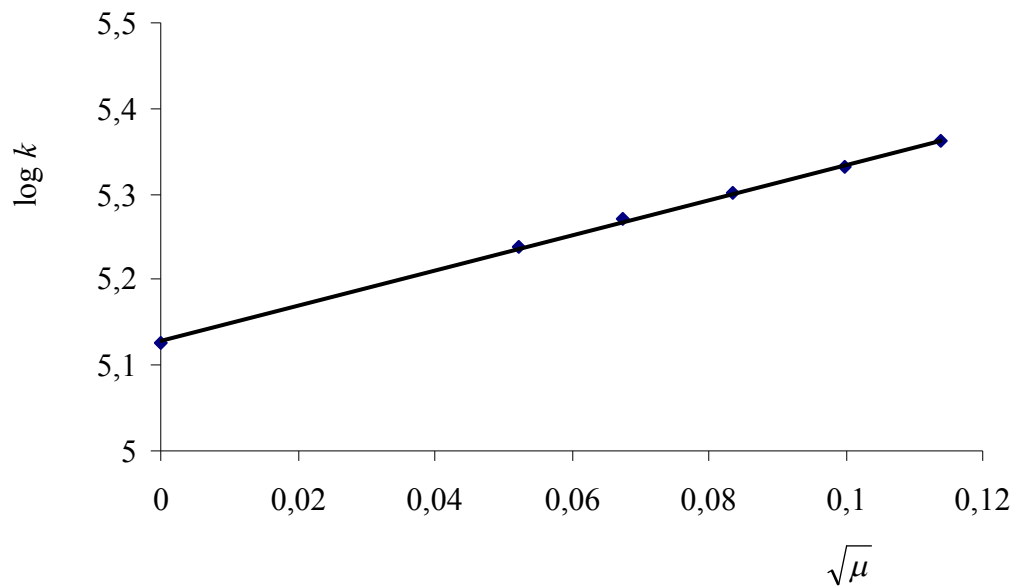
$$\text{pri } 25^\circ\text{C} \rightarrow A = 0,51 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$$

$$z_1 \times z_2 = (2-)(1-) = 2$$

$$\log k = B + 2,04\sqrt{\mu \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}}$$

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2}(2 \times 0,00015 + 0,00015 \times 2^2 + 0,0005 + 0,0005) + \frac{1}{2}(c(\text{Na}^+) + c(\text{Cl}^-)) = \\ &= 0,00095 \text{ mol dm}^{-3} + c(\text{NaCl}) \end{aligned}$$

$c(\text{NaCl})/\text{mol dm}^{-3}$	0,0018	0,0036	0,0060	0,0090	0,0120	0,0144
$\sqrt{\mu}$	0,0524	0,0675	0,0834	0,0998	0,1138	0,1239
$\log k/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	5,239	2,270	5,301	5,332	5,362	5,383



$$\text{tg } \alpha = 2,0 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1}$$

$$B = 5,129 = \log k_0 \Rightarrow k_0 = k \text{ pri aktivitetu 1}$$

LITERATURA

1. P. Atkins, J. De Paula, ATKINS' Physical Chemistry, 8th Edition, Oxford University Press, New York, 2006.
2. P. W. Atkins, M. J. Clugston, Načela fizikalne kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1989.
3. R. Brdička, Osnove fizikalne kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1969.
4. I. Mekjavić, Fizikalna kemija 1 – osnovni pojmovi, primjeri i zadaci, Školska knjiga, Zagreb, 1996.
5. I. Mekjavić, Fizikalna kemija 2 – zadaci, Golden marketing, Zagreb, 1999.
6. W. J. Moore, Fizička kemija, Naučna knjiga, Beograd, 1975.
7. S. Glasstone, Udžbenik fizičke kemije, Naučna knjiga, Beograd, 1967.
8. I. Štern, Primjeri iz termodinamike, Tehnička knjiga, Zagreb, 1963.
9. V. P. Spiridonov, A. A. Lopatkin, Matematička obrada fizikalno-kemijskih rezultata, Školska knjiga, Zagreb, 1974.
10. T. Cvitaš, N. Kallay, Fizičke veličine i jedinice međunarodnog sustava, Školska knjiga, Zagreb, 1981.
11. G. Bogdanić, I. Štern, Obrada rezultata mjerenja, skripta, Tehnološki fakultet, Sisak, 1979.
12. I. Filipović, P. Sabioncello, Laboratorijski priručnik, I. dio, druga knjiga, Tehnička knjiga, Zagreb, 1960.
13. I. Filipović, P. Sabioncello, Laboratorijski priručnik, I. dio, knjiga treća, Tehnička knjiga, Zagreb, 1965.