

UVOD

Termokemija je dio fizikalne kemije koji se bavi mjerenjem i analizom toplinskih učinaka zbog kemijskih pretvorba. Ona daje informacije, npr. o tome koliko se topline izmjenjuje nekom kemijskom reakcijom. Pri prijenosu topline treba razlikovati dva slučaja: prijenos topline iz okoline u sustav ili iz sustava u okolinu. Po dogovoru, ako se toplina prenosi u sustav, ona ima pozitivan predznak. Svaki gubitak topline iz sustava označava se negativnim predznakom.

Prema prvom zakonu termodinamike, zbog izmjene energije dolazi do promjene unutrašnje energije sustava (ΔU). Ako se pritom volumen sustava ne mijenja, ne vrši se mehanički rad, pa je promjena unutrašnje energije jednaka izmijenjenoj toplini.

Ukoliko se energija izmjenjuje pri konstantnom tlaku, volumen se nužno mijenja i vrši se rad. Za takve se slučajeve može definirati promjena entalpije (ΔH), koja je jednaka toplini prenesenoj iz sustava u okolinu pri konstantnome tlaku ($\Delta H = q_p$).

Kako se većina kemijskih reakcija izvodi pri stalnome tlaku (npr. otvorena staklena čaša s reakcijskom smjesom pri atmosferskome tlaku), izmjerena toplina izmijenjena zbog te kemijske reakcije odgovara iznosu promjene entalpije za tu reakcijsku smjesu. U slučaju čvrstih tvari i kapljevina, promjena volumena sustava toliko je malena da je razlika između promjene unutrašnje energije i entalpije neznatna.

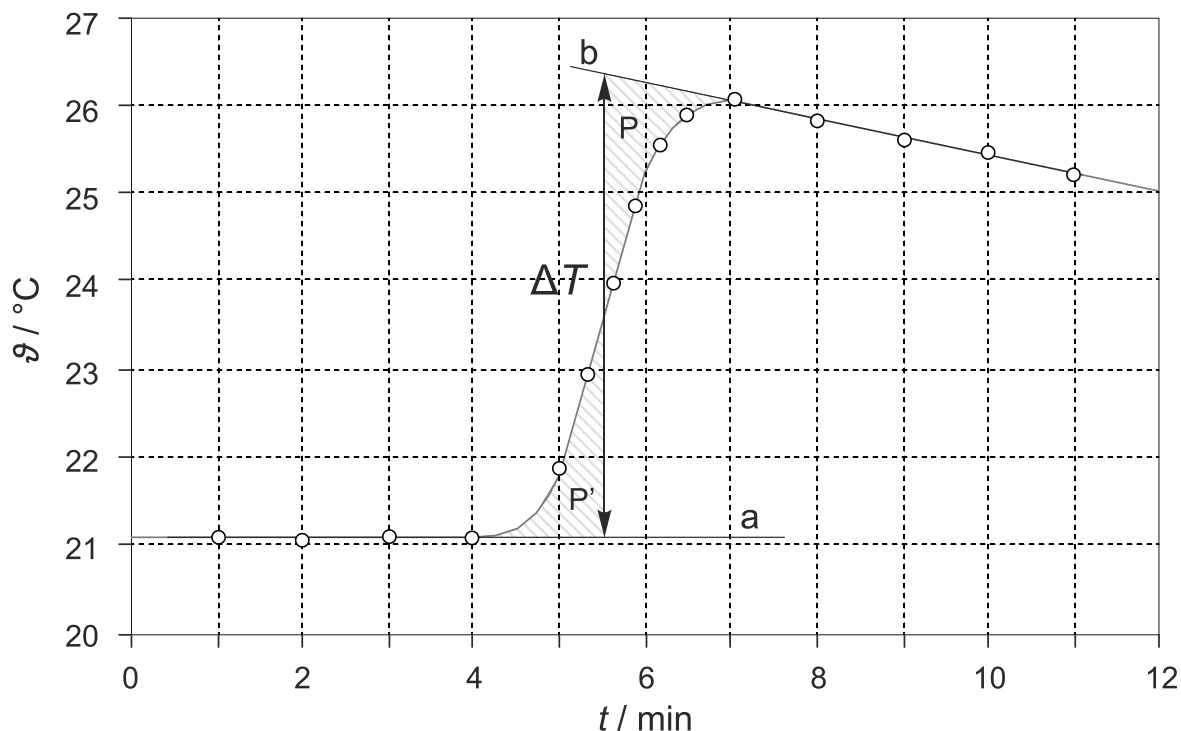
Svakoj promjeni agregacijskog stanja ili kemijskoj reakciji, može se pripisati odgovarajuća reakcijska entalpija, npr. reakcijska entalpija taljenja ($\Delta_{\text{fus}}H$), reakcijska entalpija isparavanja ($\Delta_{\text{vap}}H$), reakcijska entalpija sagorijevanja (Δ_cH), reakcijska entalpija stvaranja (Δ_fH), reakcijska entalpija otapanja ($\Delta_{\text{ot}}H$), reakcijska entalpija hidratacije ($\Delta_{\text{hidr}}H$), reakcijska entalpija kristalizacije ($\Delta_{\text{kr}}H$) itd. Reakcijska entalpija (Δ_rH) odnosi se na kemijske reakcije, a jednaka je promjeni entalpije podijeljenoj dosegom te reakcije (ili analogno množinom tvari koja mijenja agregacijsko stanje).

$$\Delta_rH = \frac{\Delta H}{\Delta \zeta} = \frac{q_p}{\Delta \zeta}$$

Promjena entalpije mjeri se kalorimetrom kao toplina izmijenjena s okolinom pri stalnome tlaku i stalnoj temperaturi. Ako je kalorimetar toplinski izoliran (nema izmjene topline između sustava i okoline), onda će promjena entalpije sustava zbog reakcije biti proporcionalna promjeni temperature, ΔT , a konstanta proporcionalnosti, C , je toplinski kapacitet kalorimetra i reakcijske smjese

$$\Delta H = -C \Delta T \quad \text{odnosno} \quad C = -\frac{\Delta H}{\Delta T}$$

Za određivanje iznosa promjene entalpije sustava, potrebno je poznavati toplinski kapacitet kalorimetra (tzv. kalorimetrijsku konstantu). Toplinski kapacitet određuje se baždarenjem, tj. mjerenjem porasta temperature za neki poznati iznos topline korištenjem električkoga elementa (npr. grijalice) ili reakcije poznatoga dosega i vrijednosti reakcijske entalpije. Pri određivanju kalorimetrijske konstante za svrhu ovoga pokusa, koristi se reakcija poznatoga dosega i vrijednosti reakcijske entalpije: otapanje NaOH u vodi. U vrlo dobroj pretpostavci, toplinski kapacitet kalorimetra i reakcijske smjese se ne mijenja tijekom reakcije.



Slika 1. Primjer termograma u nekom kalorimetrijskom pokusu. Termogram je grafički prikaz ovisnosti temperature promatranoga sustava o vremenu. Temperaturni skok ($\Delta T / K$) određuje se kao razlika temperatura dobivenih ekstrapolacijom iz ravnih dijelova krivulje: a (mjerena temperatura prije reakcije) i b (mjerena temperatura nakon reakcije). Drugim riječima, između dva područja došlo je do temperaturnoga skoka zbog neke kemijske promjene koji se procjenjuje na temelju razmaka pravaca a i b. Razmak se određuje duž ordinate (osi $\theta / ^\circ C$) približno u sredini područja temperaturnog skoka s pomoću pravila da površine ploha P i P' budu približno jednake. Početni i završni dio krivulje mogu biti horizontalni, padajući ili rastući, no to ne utječe na izmjereni ΔT .

Napomena: ako je skok u temperaturi izrazito brz, umjesto ekstrapolacije krivulja može se uzeti razlika u temperaturi između točke prije dodatka i točke najviše postignute temperature („skoka“)

Radi izbjegavanja moguće zabune u označavanju temperature i vremena na istom grafu, temperatura izmjerena u $^\circ C$ umjesto slovom t označava se grčkim slovom θ . Temperatura u kelvinskoj skali označava se s T .

POKUS: Od promjene temperature do entalpije

Pribor: kalorimetar, dvije šprice s reaktantima, termometar (alkoholni ili električni, s podjelom od 0,1 °C)

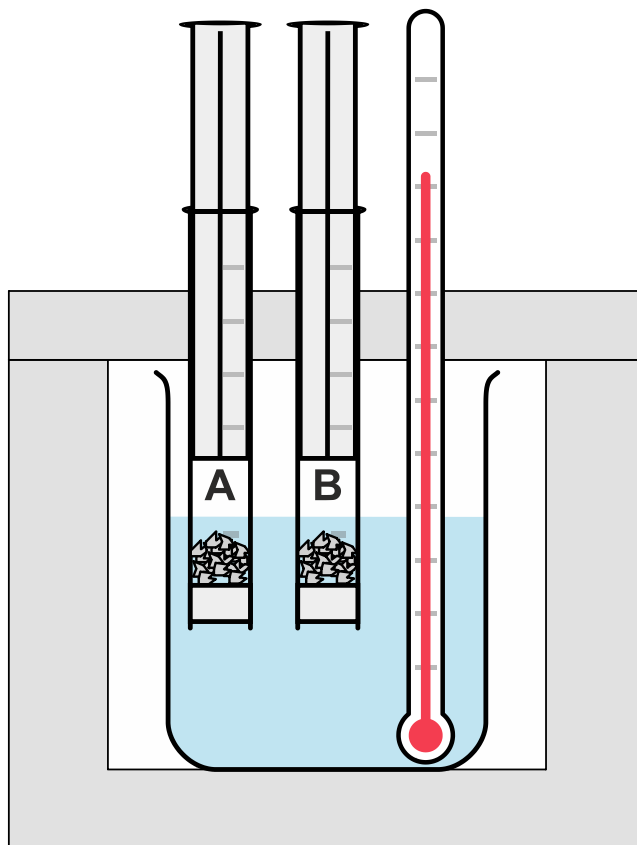
Kemikalije: NaOH, benzojeva kiselina, voda

Opis aparature: Na stolu se nalazi jednostavan **kvaziadijabatski kalorimetar** (izmjena topline s okolinom se zanemaruje). Kalorimetar (Slika 2.) sastoji se od staklene čaše postavljene u termički izoliranu posudu. Čaša je zatvorena poklopcem kroz koji su provučene dvije šprice s reagensima i termometar koji ujedno služi i za miješanje otopine. Šprice i termometar uronjeni su u otopinu tijekom cijeloga trajanja pokusa.

U šprici **A** nalaze se granule NaOH, a u šprici **B** benzojeva kiselina u prahu (benzojeva kiselina slaba je monoprotonska organska kiselina formule C_6H_5COOH). U čaši se već nalazi 100 mL destilirane vode.

Šprice su konstruirane tako da reagensi ne dolaze u dodir s otopinom sve dok ih se ne pritisne, pri čemu im se otvara dno, a reagens se oslobađa u otopinu (Slika 2).

Točne mase reaktanata napisane su na papiru koji se nalazi uz kalorimetar.



Slika 2. Shema kvaziadijabatskog kalorimetra.

Zadatak 1. Baždarenje kalorimetra. Izmjeri i zapisuj temperaturu reakcijske smjese 5 min prije reakcije, tijekom reakcije te 5 min nakon reakcije otapanja NaOH u vodi, u intervalima od 20 s. Podatke zapiši u Tablicu 1. te ih prikaži grafički (termogramom).

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2023./2024.

pokus za 2. razred srednje škole

Zaporka: _____

Postupak

- I.) Prije početka eksperimenta šprice i termometar postavljeni su u kalorimetar u kontakt s otopinom kako bi se izjednačile temperature svih elemenata kalorimetra.
- II.) Pokus započinje mjerenjem temperature otopine u trajanju od 5 minuta u intervalima po 20 s (tri mjerenja u minuti). Podatke (vrijeme i temperaturu) zapisuj u Tablicu 1.
- III.) Nakon početnoga intervala slijedi oslobađanje NaOH u otopinu tako da **vrlo pažljivo**, ali ne presporo, istisneš sadržaj šprice **A** u 100 mL vode koja se već nalazi u kalorimetru. Nakon oslobađanja reagensa, termometrom se pažljivo, ali brzo miješa reakcijska smjesa kako bi se NaOH što brže otopio. Kontinuirano mjeri temperaturu otopine svakih 20 s i zapisuj podatke u tablicu.
- IV.) Miješaj otopinu dok se temperatura ne stabilizira ili počne padati, što je znak da se sav NaOH otopio i da je proces otapanja završio. Važno je da se mjerenje temperature ne prekida tijekom cijelog trajanja pokusa, tj. da je **termometar cijelo vrijeme u kontaktu s otopinom**.
- V.) Nakon završetka procesa otapanja nastavlja se mjerenje temperature u istim intervalima (20 s) još 5 min kako bi se dobio završni dio krivulje termograma.

ukupno bodova na stranici 4:

ostv.	maks.
0	0

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2023./2024.

pokus za 2. razred srednje škole

Zaporka: _____

Tablica 1. Praćenje temperature u kalorimetru prije, za vrijeme i nakon reakcije otapanja NaOH u vodi.

[illegible][illegible]

za prikupljene podatke prema uputama

1 bod

ukupno bodova na stranici 5:

ostv.	maks.
	1

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2023./2024.

pokus za 2. razred srednje škole

Zaporka: _____

Zadatak 2. Entalpija reakcije. Izmjeri i zapiši temperaturu reakcijske smjese (u intervalima od 20 s) 5 min prije reakcije, za vrijeme reakcije i 5 min nakon reakcije zbog unosa krute benzojeve kiseline u otopinu NaOH pripremljenu u prethodnom zadatku. Podatke prikaži grafički (termogramom).

- I.) Pokus započinje mjerenjem temperature otopine 5 minuta u intervalima po 20 s (tri mjerenja u minuti). Podatke (vrijeme i temperaturu) zapisuj u Tablicu 2.
- II.) Nakon početnoga intervala slijedi oslobađanje benzojeve kiseline u otopinu tako da **vrlo pažljivo**, ali ne presporo, istisneš sadržaj šprice **B** u pripremljenu otopinu NaOH, uz lagano miješanje termometrom kako bi se ubrzalo otapanje. Kontinuirano mjeri temperaturu otopine svakih 20 s i zapisuj podatke u tablicu.
- III.) Miješaj otopinu dok se temperatura ne stabilizira ili počne padati, što je znak da je reakcija završila (važno je da se mjerenje temperature ne prekida tijekom cijelog trajanja pokusa).
- IV.) Nakon završetka reakcije nastavlja se mjerenje temperature u istim intervalima još 5 min kako bi se dobio završni dio krivulje termograma.

ukupno bodova na stranici 6:

ostv.	maks.
0	0

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2023./2024.

pokus za 2. razred srednje škole

Zaporka: _____

Tablica 2. Praćenje temperature u kalorimetru prije, za vrijeme i nakon reakcije neutralizacije benzojeve kiseline u otopini NaOH.

[illegible][illegible]

za prikupljene podatke prema uputama

1 bod

ukupno bodova na stranici 7:

ostv.	maks.
	1

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2023./2024.

pokus za 2. razred srednje škole

Zaporka: _____

Zadatak 3.

- a) Na milimetarskome papiru nacrtaj termogram otapanja NaOH prema prikupljenim podacima iz Tablice 1 i pravilno označi osi.



za točno prikazane veličine na osima koordinatnoga sustava

2 × 0,5 = 1 bod

za točno nacrtane točke (točke moraju odgovarati podacima iz tablice i moraju biti ucrtane sve točke)

1 bod

- b) odredi i na slici naznači linearne dijelove krivulje i temperaturni skok $\Delta T / ^\circ\text{C}$ kako je prikazano Slikom 1.

$$\Delta T_b \approx 7,7 \text{ K}$$

za točnu ekstrapolaciju ravnih dijelova krivulje

2 × 0,5 = 1 bod

za točnu ucrtanu temperaturni skok

1 bod

za navedenu vrijednost i jedinicu temperaturnog skoka

1 bod

- c) izračunaj toplinski kapacitet kalorimetra ako je poznato da je entalpija otapanja NaOH u vodi $\Delta_{\text{ot}}H(\text{NaOH}) = -43,55 \text{ kJ mol}^{-1}$. Napiši jednadžbu kemijske reakcije s naznačenim agregacijskim stanjima.



$$m(\text{NaOH}) = 4,1956 \text{ g}$$

$$n(\text{NaOH}) = m / M = m / 39,998 \text{ g mol}^{-1} = 0,1049 \text{ mol}$$

$$n(\text{NaOH}) = \xi_{\text{ot}}$$

$$\Delta H = \Delta_{\text{ot}}H \cdot \xi_{\text{ot}} = -4,639 \text{ kJ}$$

$$C = -\frac{\Delta H}{\Delta T} = 602,49 \text{ J/K} \quad (\text{uvrstiti temperaturni skok iz zadatka 3.a})$$

za točno napisanu JKR i agregacijska stanja

1 bod

za točno izračunatu količinu NaOH

0,5 bodova

za točno postavljenu jednadžbu za toplinski kapacitet

0,5 bodova

ukupno bodova na stranici 8:

ostv.	maks.
	7,5

— RJEŠENJA —

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2023./2024.

pokus za 2. razred srednje škole

Zaporka: _____

za točno izračunat toplinski kapacitet kalorimetra s jedinicom

0,5 bodova

ukupno bodova na stranici 9:

ostv.	maks.
	7,5

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2023./2024.

pokus za 2. razred srednje škole

Zaporka: _____

Zadatak 4.

- a) Na milimetarskome papiru nacrtaj termogram reakcije neutralizacije krute benzojeve kiseline u otopini NaOH prema prikupljenim podacima iz Tablice 2 i pravilno označi osi.



za točno prikazane veličine na osima koordinatnoga sustava

za točno nacrtane točke (točke moraju odgovarati podacima iz tablice i moraju biti ucrtane sve točke)

2 × 0,5 = 1 bod

1 bod

- b) odredi i na slici naznači linearne dijelove krivulje i temperaturni skok ΔT kako je opisano Slikom 1.

$$\Delta T_{\text{ot}} \approx 1,4 \text{ K}$$

za točnu ekstrapolaciju ravnih dijelova krivulje

za točnu ucrtanu temperaturni skok

za navedenu vrijednost i jedinicu temperaturnog skoka

2 × 0,5 = 1 bod

1 bod

1 bod

- c) napiši jednadžbu kemijske reakcije u kalorimetru i obavezno naznači agregacijska stanja reaktanata. Izračunaj ukupnu promjenu entalpije.



$$\Delta H = -C \cdot \Delta T = \dots \text{ J}$$

za točno napisanu JKR i agregacijska stanja

za točno postavljenu jednadžbu za promjenu entalpije

za točno izračunatu promjenu entalpije s jedinicom

1 bod

0,5 bodova

0,5 bodova

ukupno bodova na stranici 10:

ostv.	maks.
	7

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2023./2024.
pokus za 2. razred srednje škole

Zaporka: _____

Zadatak 5.

Odgovori na pitanja:

a) Opiši tijek temperature prije izvođenja pokusa u zadatku 1.

0,5 bodova

b) Opiši tijek temperature tijekom izvođenja pokusa u zadatku 1.

0,5 bodova

c) Opiši tijek temperature nakon izvođenja pokusa u zadatku 1.

0,5 bodova

d) Opiši tijek temperature prije izvođenja pokusa u zadatku 2.

0,5 bodova

e) Opiši tijek temperature tijekom izvođenja pokusa u zadatku 2.

0,5 bodova

f) Opiši tijek temperature nakon izvođenja pokusa u zadatku 2.

0,5 bodova

ukupno bodova na stranici 11:

ostv.	maks.
	3

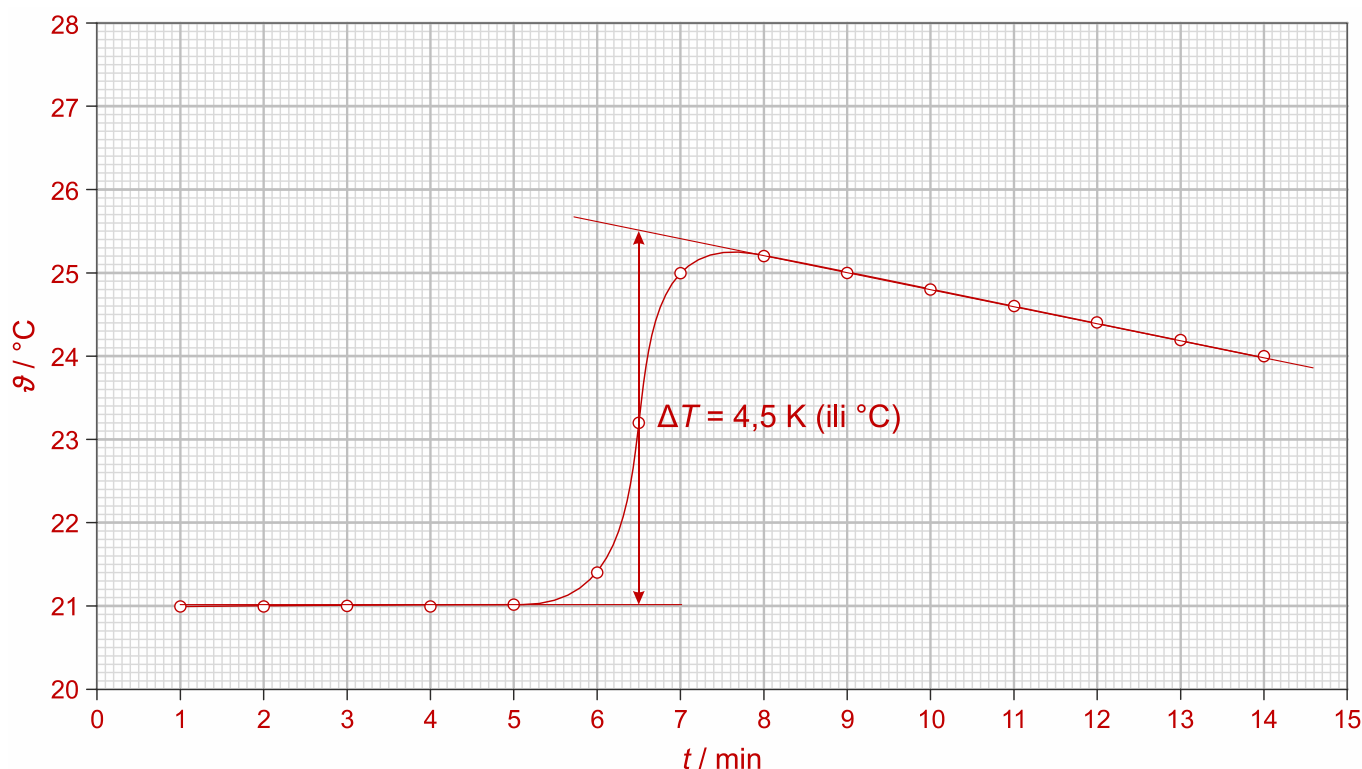
Zadatak 6.

U **zadatku 2**, osim što se benzojeva kiselina otopila, ona je potpuno disocirala, a nastali vodikovi/oksonijevi ioni neutralizirani su natrijevom lužinom. Izmjerena toplina odgovara zbroju toplina otapanja benzojeve kiseline te njene disocijacije i neutralizacije s NaOH, znajući da je entalpija disocijacije benzojeve kiseline bliska nuli i može se zanemariti.

S obzirom na to da je benzojeva kiselina teško topljiva u čistoj vodi na sobnoj temperaturi, ovom aparaturom teško je izravno kalorimetrijski izmjeriti entalpiju otapanja benzojeve kiseline. Kako bi se ta entalpija odredila, izmjerena entalpija u **zadatku 2** mora se korigirati za neutralizaciju te disocijaciju benzojeve kiseline. Stoga je ranije izveden još jedan pokus u drugome kalorimetru toplinskoga kapaciteta $C = 638,5 \text{ J K}^{-1}$, u kojemu je određena entalpija neutralizacije HCl i NaOH. Pokus je ponovljen kao i kod baždarenja u **zadatku 1**, samo što je NaOH oslobođen u 100 mL otopine HCl namjesto 100 mL vode. Masa NaOH iznosi 1262,1 mg, dok je koncentracija HCl $0,5000 \text{ mol L}^{-1}$.

a) Koristeći se podacima u tablici, nacrtaj termogram i procijeni temperaturni skok.

t / min	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	6,5	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0
$\vartheta / ^\circ\text{C}$	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,4	23,2	25,0	25,2	25,0	24,8	24,6	24,4	24,2	24,0



$\Delta T = 4,5 \text{ K (ili } ^\circ\text{C)}$

za točno prikazane veličine na osima koordinatnoga sustava

za točno nacrtane točke (točke moraju odgovarati podacima iz tablice i moraju biti ucrtane sve točke)

za točnu ekstrapolaciju ravnih dijelova krivulje

za točnu ucrtanu temperaturni skok

za navedenu vrijednost i jedinicu temperaturnog skoka

$2 \times 0,5 = 1$ bod

1 bod

$2 \times 0,5 = 1$ bod

1 bod

1 bod

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2023./2024.

pokus za 2. razred srednje škole

Zaporka: _____

- b)** izračunaj toplinu (entalpiju) oslobođenu reakcijom neutralizacije HCl i NaOH u kalorimetru. Napiši jednadžbu kemijske reakcije s naznačenim agregacijskim stanjima.



$$\Delta H = -C \cdot \Delta T = -5 \text{ K} \cdot 638,5 \text{ J K}^{-1} = -3192,5 \text{ J}$$

za točno napisanu JKR i agregacijska stanja

za točan odgovor s jedinicom (priznaje se i Q umjesto H)

1 bod

1 bod

- c)** Izračunaj doseg reakcije u kalorimetru

$$n(\text{NaOH}) = m / M = 1,2621 \text{ g} / 39,998 \text{ g mol}^{-1} = 0,0316 \text{ mol}$$

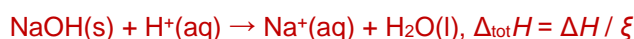
$$n(\text{HCl}) = c \cdot V = 0,5000 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,0500 \text{ mol}$$

$$\xi = n(\text{NaOH}) = 0,0316 \text{ mol}$$

za točan odgovor s jedinicom (priznaje se izračun na svaki logički točan način)

1 bod

- d)** Izračunaj reakcijsku entalpiju neutralizacije H^+ i OH^- ako je poznato da je reakcijska entalpija otapanja NaOH u vodi $\Delta_{\text{ot}}H(\text{NaOH}) = -43,55 \text{ kJ mol}^{-1}$.



$$\Delta_rH = \frac{\Delta H}{\xi} - \Delta_{\text{ot}}H$$

$$\xi = 0,0316 \text{ mol}$$

$$\Delta_rH = \frac{-3,1925 \text{ kJ}}{0,0316 \text{ mol}} + 43,55 \text{ kJ mol}^{-1} = -57,48 \text{ kJ mol}^{-1}$$

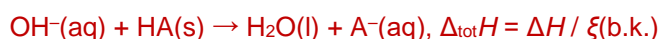
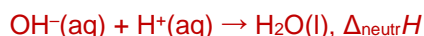
za točan odgovor s jedinicom (priznaje se izračun na svaki logički točan način)

1 bod

- e)** Izračunaj reakcijsku entalpiju otapanja benzojeve kiseline u čistoj vodi prema podacima dobivenim u **zadatku 4** i **zadatku 6.d** ako je znano da je entalpija disocijacije benzojeve kiseline bliska nuli i može se zanemariti. Napiši jednadžbu kemijske reakcije s naznačenim agregacijskim stanjima.

$$m(\text{b.k.}) = 4,3747 \text{ g}$$

$$\xi = n(\text{b.k.}) = m(\text{b.k.}) / M(\text{b.k.}) = 4,3747 \text{ g} / 121,11 \text{ g mol}^{-1} = 0,0358 \text{ mol}$$



$$\Delta_{\text{ot}}H(\text{b.k.}) = \frac{\Delta H}{\xi} - \Delta_rH(\text{neutralizacija}) \approx 26,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

za točno napisanu JKR i agregacijska stanja

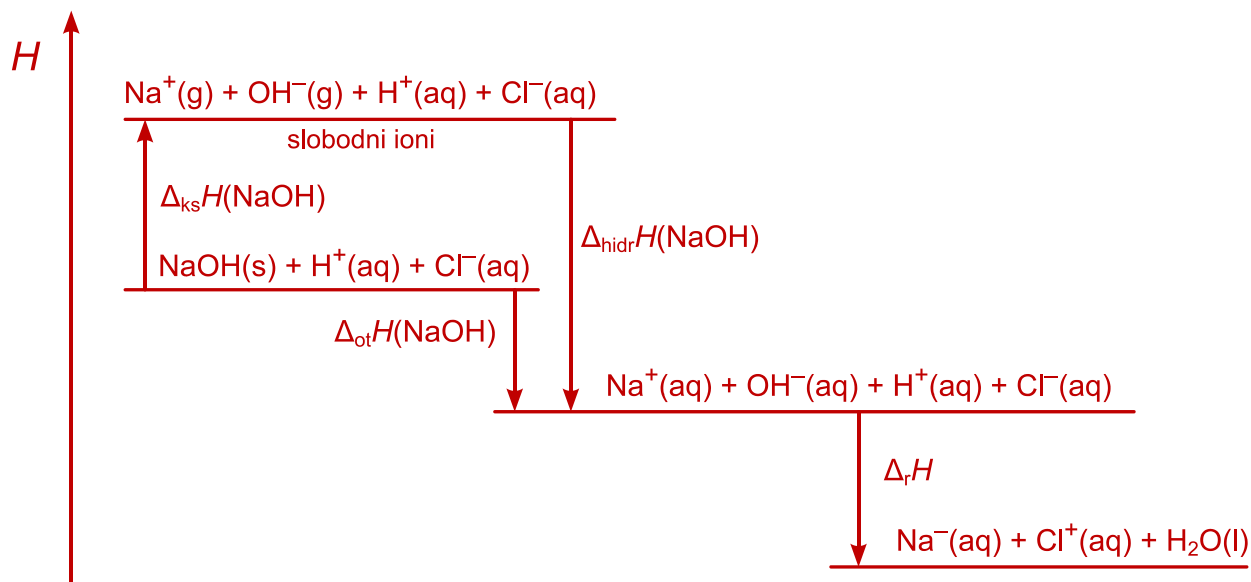
za točan odgovor s jedinicom (priznaje se izračun na svaki logički točan način)

1 bod

1 bod

Zadatak 7.

Prikaži entalpijskim dijagramom procese uključene u neutralizaciju HCl i NaOH u **zadatku 6**. Navedi oznake svih reakcija i smjer promjene entalpije.



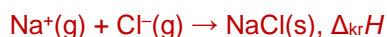
za prikaz fizikalne veličine (E ili H) na ordinati dijagrama
za točno navođenje pojedinog procesa (smjer i oznaka s jedinicom)
za točno navođenje svih reaktanata i produkata
za točno navođenje svih agregacijskih stanja

0,5 bodova
 $2 \times 0,5 = 1$ bod
1 bod
 $4 \times 0,5 = 2$ boda

Zadatak 8.

Entalpija stvaranja kristalne rešetke NaCl iz plinovitih iona je -788 kJ mol^{-1} . Entalpije hidratacije za $\text{Na}^+(\text{g})$ i $\text{Cl}^-(\text{g})$ su -406 i -363 kJ mol^{-1} .

a) Izračunaj entalpiju otapanja NaCl.



$$\Delta_{\text{ot}}H = \Delta_{\text{hid}}H - \Delta_{\text{kr}}H$$

$$\Delta_{\text{ot}}H = -769 \text{ kJ mol}^{-1} - (-788 \text{ kJ mol}^{-1}) = 19 \text{ kJ mol}^{-1}$$

točno postavljen izraz za izračun entalpije otapanja
točno izračunata entalpija otapanja NaCl (s jedinicom i točnim predznakom)

0,5 bodova
0,5 bodova

b) Je li otapanje NaCl endotermno ili egzotermno? Objasni.

Endotermno jer je $\Delta_{\text{ot}}H > 0$

točan odgovor
točno objašnjenje

0,5 bodova
0,5 bodova

Zadatak 9.

Objasni što će se dogoditi s dobivenom otopinom benzojeve kiseline u natrijevoj lužini ako joj dodamo jake kiseline u suvišku pri konstantnoj temperaturi i tlaku? Prikaži proces jednadžbom kemijske reakcije uz naznačena agregacijska stanja.

Dodatkom kiseline u suvišku, zbog spuštanja pH u otopini uslijed neutralizacije, anioni benzojeve

kiseline će se protonirati te će najzastupljenija vrsta u otopini biti molekulska benzojeva kiselina.

S obzirom na to da je benzojeva kiselina teško topljiva u vodi pri sobnoj temperaturi, benzojeva

kiselina će taložiti/otopina će se zamutiti.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s})$

za logički točno objašnjenje (uz spominjanje kemijske ravnoteže)

za točan zaključak da će se pojaviti taloženje/zamućenja otopine

za točno navedene reaktante i produkte

za točno navedena agregacijska stanja

1 bod

1 bod

0,5 bodova

0,5 bodova

1. stranica

+

2. stranica

+

3. stranica

+

4. stranica

+

5. stranica

+

6. stranica

+

7. stranica

+

8. stranica

+

9. stranica

+

10. stranica

+

11. stranica

+

12. stranica

+

13. stranica

+

14. stranica

=

Ukupni bodovi

40