

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Fizikalna kemija
LABORATORIJSKE VJEŽBE

Interna skripta za studente
Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije

Priredili: dr. sc. Jelena Macan
Davor Dolar, dipl. inž. - mr. sc. Ivan Brnardić

Zagreb, rujan 2019.

Uvođenjem novih studijskih programa i modernizacijom laboratorija iz fizikalne kemije ukazala se potreba za novim skriptama za laboratorijske vježbe iz Fizikalne kemije. Ovo je ispravljena inačica novih skripata namijenjena studentima kolegija Fizikalna kemija I i II (studiji Kemijsko inženjerstvo, Kemija i inženjerstvo materijala, Primijenjena kemija) te kolegija Fizikalna kemija za studij Ekoinženjerstvo.

Nova skripta uvelike se oslanjanju na prethodna izdanja skripata koje su pripravljene na Zavodu za fizikalnu kemiju Fakulteta:

Branko Kunst, Ivan Esih i Nada Ciković: Vježbe iz Fizikalne kemije – Upute za rad, 1972.

Petar Goran: Vježbe iz Fizikalne kemije – Upute za rad, 1987.

Crteži su preuzeti iz starijih izdanja skripata. Izradio ih je mr. sc. Petar Goran.

Ovom izdanju znatno su doprinijeli asistenti na vježbama: dr. sc. Emil Dražević, dr. sc. Davor Dolar, dipl. ing. Klaudia Paljar, dr. sc. Anamarija Rogina, mag. ing. cheming. Marko Racar i mag. ing. cheming. Antonia Ressler, mag. ing. cheming. Andreja Žužić i mag. ing. oecoing. Silvia Morović.

Čitatelji se pozivaju da jave sve primjedbe, nejasnoće i pogreške na azuzic@fkit.hr ili osobno voditeljima vježbi. Do daljnjega je zadržana stara numeracija vježbi iako im je promijenjen redoslijed.

SADRŽAJ

| | |
|--|-----|
| Uvodne napomene | 1 |
| Sigurnost u laboratoriju | 3 |
| Račun i grafovi | 4 |
| FIZIKALNA KEMIJA I | |
| Vježba 1. Određivanje množinske mase | 8 |
| Vježba 3. Krioskopija | 11 |
| Vježba 20. Kalorimetar | 18 |
| Vježba 5. Nernstov zakon raspodjele | 25 |
| Vježba 17. Dijagram vrenja | 31 |
| FIZIKALNA KEMIJA II | |
| Vježba 11. Napetost površine | 38 |
| Vježba 10. Adsorpcija | 46 |
| Vježba 14. Provodnost elektrolita | 51 |
| Vježba 13. Mjerenje prijenosnog broja metodom Hittorfa | 60 |
| Vježba 15. Elektromotorna sila galvanskog članka | 67 |
| Kemijska kinetika – uvod | 74 |
| Vježba 8. Kemijska kinetika – inverzija saharoze | 77 |
| Vježba 9. Kemijska kinetika – raspad H_2O_2 | 82 |
| PRILOZI | |
| Upute za rad s instrumentima u Praktikumu Fizikalne kemije | 86 |
| Tablice fizikalno-kemijskih veličina | 101 |
| Dostupne otopine u Praktikumu Fizikalne kemije | 113 |

U kolegiju FIZIKALNA KEMIJA (Ekoinženjerstvo) rade se sljedeće vježbe:

Krioskopija

Nernstov zakon raspodjele

Dijagram vrenja

Adsorpcija

Provodnost elektrolita

Elektromotorna sila galvanskog članka

Kemijska kinetika – raspad H_2O_2

UVODNE NAPOMENE

Pisanje referata

Referati se pišu u laboratorijski dnevnik prema shemi opisa vježbi u ovim skriptama. Referat se počinje pisati na idućem čistom **listu** iza podataka zapisanih za vrijeme rada u laboratoriju i **u navedenom redoslijedu treba** sadržavati:

1. Naziv vježbe.
2. Zadatak (s navedenim vrijednostima koncentracija i sl.).
3. Teorijski uvod, **kratak** (najviše jedna stranica).
4. Aparatura, ako je ima (crta se **olovkom**).
5. Opis rada, s primjedbama i **problemima** vezanim uz izradu vježbe.
6. Mjerni podaci (**prepisani u čisto**, tablice).
7. Račun, **detaljan**, uvrštavanje vrijednosti u jednačbe, grafovi zalijepljeni u dnevnik na mjestu u računu gdje logično pripadaju (ne na kraj računa!).
8. Rezultat.
9. Zaključak koji se izvodi iz **vlastitih** rezultata.

Ne zaboravite navoditi **mjerne jedinice** kod pisanja jednačbi u teorijskom uvodu i u računu. U pisanju uvoda i opisa rada ne pišite kratice (pišite temperatura, ne temp.). **Ne prepisujte cijela skripta (napomene i sl.)!**

Rad u laboratoriju

Prije dolaska u laboratorij treba se pripremiti za rad na zadanoj vježbi. Izračunaju se volumeni potrebni za pripravu zadanih otopina iz dostupnih otopina (popis u prilogu na kraju skripata, str. 113) i nacrtaju tablice u koje će se za vrijeme rada u laboratoriju zapisivati mjerni podaci. Zadane otopine pripremaju se iz dostupnih otopina **najbliže veće koncentracije**.

U laboratoriju se treba držati sigurnosnih propisa (str. 3). Kod dolaska na radno mjesto prvo treba uključiti instrumente koji se trebaju neko vrijeme zagrijavati (termostati, pH-metar, refraktometar, polarimetar). Upute za rukovanje instrumentima također su dane u prilogu (vidi str. 86). Ako treba, zatražite pomoć voditelja vježbi ili demonstranta.

Kod titiranja jedino volumen alikvota treba biti točno određen (zato se uzima **isključivo odmjernom pipetom**), količina ostalih dodataka u tikvici treba samo približno odgovarati propisanoj. Veličina alikvota ne određuje se unaprijed, već se prilagođava prema potrošku kod prethodnih titacija.

U vježbama u kojima se određuje svojstvo niza otopina različitih koncentracija (provodnost elektrolita, napetost površine) nije potrebno ispirati instrument između mjerenja pod uvjetom da se mjeri od niže koncentracije prema višoj.

Sigurnost u laboratoriju

- obavezno je nošenje zaštitne odjeće (kuta, odgovarajuća obuća, zaštitne naočale, rukavice), dugu kosu treba vezati da ne smeta pri radu
- posjete nisu dopuštene
- pušenje u laboratoriju strogo je zabranjeno
- konzumiranje hrane i pića za vrijeme rada u laboratoriju nije dozvoljeno, pogotovo ne iz laboratorijskog suđa
- sve kemikalije moraju biti označene; prije uporabe obavezno provjeriti oznaku na boci
- kemikalije nakon uporabe/pretakanja treba vratiti na njihovo mjesto, a ne držati na radnoj površini
- pri razrjeđivanju koncentriranih kiselina treba uvijek dodavati kiselinu u vodu, uz miješanje
- posebice pažljivo treba raditi s izrazito nagrizajućim kiselinama: koncentriranom sumpornom kiselinom i kromsumpornom kiselinom
- koncentrirane kemikalije i organska otapala pipetiraju se propipetom, nikako ne ustima
- uzorci se ne smiju ispitivati okusom, treba biti pažljiv pri ispitivanju uzoraka mirisom
- otpadna organska otapala zabranjeno je izljevati u slivnik, tomu su namijenjene posebne boce
- svakoj ozlijedi treba obavijestiti voditelja vježbi i tražiti prvu pomoć
- voditelja treba obavijestiti o svim kvarovima na instrumentima, pucanju gumenih cijevi za plamenike itd.
- aparature se u struju smiju uključiti tek nakon što ih pregleda voditelj ili demonstrator
- razbijeno staklo treba odmah ukloniti

RAČUN I GRAFOVI

U ovom poglavlju dane su upute o računanju i crtanju grafova za vježbe i ispite iz grupe kolegija Fizikalna kemija. Nepridržavanje uputa rezultirat će vraćanjem referata na ispravak.

A. Značajne znamenke

Eksperimentalni podaci bilježe se tako da odražavaju preciznost mjernih instrumenata: masa 1,20 g odvagana je na vagi preciznosti 0,01 g, dok je masa 1,2500 g odvagana na analitičkoj vagi preciznosti 0,0001 g. Znamenke koje pokazuju preciznost određivanja vrijednosti zovu se *značajne znamenke*. Nule koje se pojavljuju prije prve znamenke nisu značajne znamenke, npr. 0,00345 ima **tri** značajne znamenke (očitije je ako se vrijednost zapiše kao $3,45 \cdot 10^{-3}$). Stehiometrijski faktori (npr. kod preračunavanja volumena) imaju beskonačno značajnih znamenki, tj. ne uzimaju se u obzir. Zadane koncentracije i koncentracije otopina za titiranje *nisu eksperimentalni podaci*, pa se **ne uzimaju u obzir** kod određivanja broja značajnih znamenki.

Kod *zbrajanja i oduzimanja*, rezultat se bilježi s onoliko **decimala** koliko ima sumand s **najmanje** decimala. Primjer:

$$2,356 + 4,2000 + \mathbf{1,23} + 0,00056 (= 7,78656) = \mathbf{7,79}$$

Kod *množenja i dijeljenja*, rezultat se bilježi s onoliko **značajnih znamenki** koliko ima faktor s **najmanje** značajnih znamenki. Primjer:

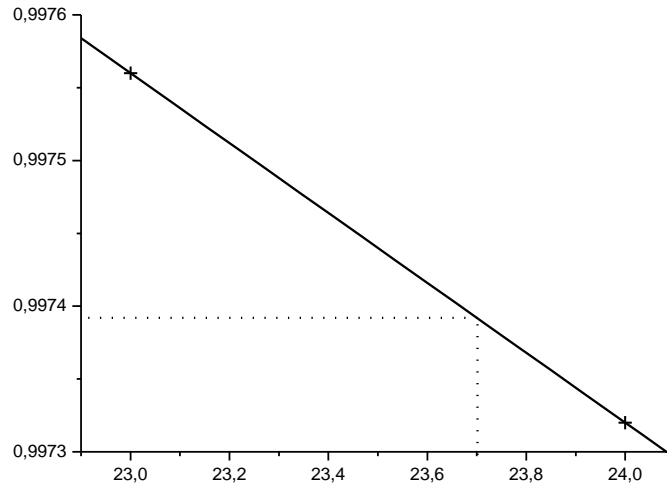
$$\mathbf{0,055} \cdot 1,300 \cdot 0,2005 \cdot 7,90 \cdot 10^{-2} (= 0,11325 \cdot 10^{-2}) = \mathbf{1,1 \cdot 10^{-3}}$$

No pretjerano zaokruživanje na svakom koraku računanja može znatno iskriviti konačni računski rezultat. Stoga se zaokružuje samo **konačni** rezultat!

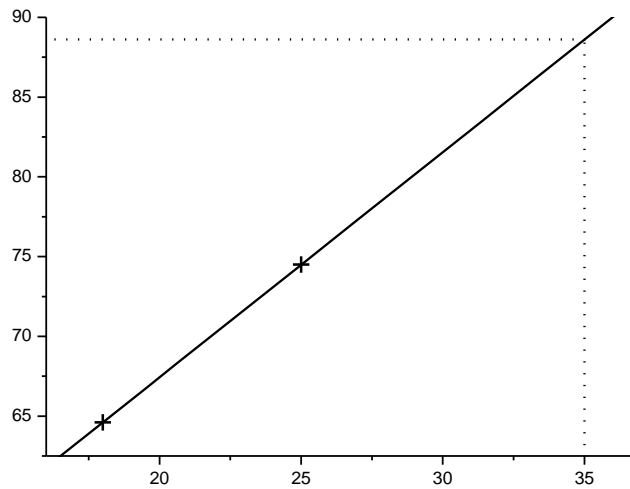
Preciznost eksperimentalnih podataka **mora** se odraziti i u crtanju grafova i računu, npr. iz grafa u vježbi *Kalorimetar* se treba moći očitati temperatura na dvije decimale, drugim riječima 1 cm može biti maksimalno 0,2 °C.

B. Interpoliranje i ekstrapoliranje

Kod interpoliranja i ekstrapoliranja se računski provlači pravac kroz dvije poznate točke i zatim iz dobivene jednadžbe pravca određuje vrijednost y za poznati x , kako je shematski prikazano na slikama.



Slika 1. Interpoliranje kao provlačenje pravca kroz dvije točke



Slika 2. Ekstrapoliranje kao provlačenje pravca kroz dvije točke

Interpoliranje tabličnih podataka – primjer: izračunavanje gustoće vode pri 23,7 °C.

$$\begin{aligned} \rho(23,7 \text{ °C}) &= \rho(24 \text{ °C}) + \frac{\rho(24 \text{ °C}) - \rho(23 \text{ °C})}{24 - 23} (23,7 - 24) = \\ &= 0,99732 + (0,99732 - 0,99756) (-0,3) = 0,99739 \end{aligned}$$

Ekstrapoliranje tabličnih podataka – primjer: izračunavanje množinske ionske provodnosti K^+ iona pri 35 °C.

$$\begin{aligned} \lambda(K^+, 35 \text{ °C}) &= \lambda(K^+, 25 \text{ °C}) + \frac{\lambda(K^+, 25 \text{ °C}) - \lambda(K^+, 18 \text{ °C})}{25 - 18} (35 - 25) = \\ &= \left[74,5 + \frac{74,5 - 64,6}{7} \cdot 10 \right] \cdot 10^{-4} = 88,6 \cdot 10^{-4} = 8,86 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

NAPOMENA: Interpolirana vrijednost treba biti između dviju vrijednosti rabljenih u računu. Ekstrapolirana vrijednost uvijek je manja ili veća od vrijednosti rabljenih u računu.

C. Crtanje grafova

Grafovi se crtaju olovkom na milimetarskom papiru, a samo iznimno uz pomoć računala. U oba slučaja treba označiti osi i ravnomjernu podjelu na njima. Podjela na osima treba biti obrojčana barem svaka 2 cm (može i gušće) i odabrana tako da omogućí lako očitavanje vrijednosti, a ne da treba kalkulator da bi se ispravno ucrtala ili očitala točka. Podjela na osima također u obzir treba uzeti preciznost mjernog instrumenta (za primjer vidi pod A. Značajne znamenke). Graf se crta tako da ne ostane neiskorišteni prostor, tj. podjela na osima obuhvaća samo onaj interval u kojemu su vrijednosti točaka (ne crta se uvijek podjela od nule!). Točke se ucrtavaju kao +, ne x ili o. Prilikom ručnog provlačenja pravca kroz točke radi što veće točnosti očitavanja raspodjela na osima treba biti takva da pravac ima nagib od približno 45° (vidi primjere pod B. Interpoliranje i ekstrapoliranje). Graf se treba uredno obrezati, složiti i zalijepiti u laboratorijski dnevnik.

Rasipanje točaka oko pravca treba biti jednoliko s obje strane. Iako je najtočnije nagib i odsječak pravca odrediti metodom najmanjih kvadrata (vidi niže), dozvoljeno je provući i približan pravac kroz dvije eksperimentalne točke, koje se odabiru tako da je odstupanje ostalih točaka od pravca najmanje moguće, i da otprilike isti broj točaka ostane sa svake strane pravca. Ako se pravac crta na računalu, jednadžba pravca dobivena metodom najmanjih kvadrata mora računalno biti ispisana na grafu.

Metoda najmanjih kvadrata za pravac $y = a x + b$ (n je broj točaka):

$$\text{Koeficijent smjera (nagib): } a = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}.$$

$$\text{Odsječak: } b = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}.$$

Metoda najmanjih kvadrata za pravac $y = a x$: $a = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}$.

D. Računanje srednje temperature

Računanje srednje temperature termostata:

$$t = \bar{t} \pm d$$

$$\bar{t} = \frac{t_{\max} + t_{\min}}{2}, d = \frac{t_{\max} - t_{\min}}{2}$$

Računanje srednje sobne temperature:

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^N t_i}{N}$$

ODREĐIVANJE MNOŽINSKE MASE

1. VJEŽBA 1.: Određivanje množinske mase hlapljivih organskih tvari

2. ZADATAK: Odrediti množinsku masu organskog nepoznatog spoja.

3. TEORIJSKI UVOD:

Jednadžba stanja idealnih plinova:

$$p/\text{Pa} \cdot V/\text{m}^3 = n/\text{mol} \cdot R/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot T/\text{K} \quad (1)$$

može se primijeniti za određivanje množinske mase hlapljivih spojeva ako se radi jednostavnosti pretpostavi idealno ponašanje pare. Odstupanje od idealnog ponašanja pri uvjetima rada u ovoj vježbi u pravilu je zanemarivo. Pare ispitivanog uzorka moraju biti postojane, tj. ne smiju toplinski disocirati niti reagirati s tvarima iz okoline (npr. kisikom iz zraka).

Množinska masa pare može se izračunati iz jednadžbe stanja idealnih plinova:

$$M/\text{kg mol}^{-1} = \frac{m/\text{kg} \cdot R/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot T/\text{K}}{p/\text{Pa} \cdot V/\text{m}^3} \quad (2)$$

gdje je: m – masa plina

R – opća plinska konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T – temperatura plina

p – tlak plina

V – volumen plina

Pritom je u jednadžbi (2) potrebno odrediti veličine m , T , V i p . Postoji nekoliko metoda kojima se te veličine mogu odrediti:

1. Dumasova metoda. Određuje se masa pare koja se nalazi u poznatom volumenu pri danom tlaku i temperaturi.

2. Metoda Gay-Lussaca i Hofmanna. Određuju se tlak i volumen pri određenoj temperaturi kad poznata masa kapljevine ispari u Torricellijevu vakuumu iznad žive u barometarskoj cijevi.

3. Metoda Victora Meyera. Određuje se volumen pare koja nastaje isparavanjem poznate mase kapljevine pri danom tlaku i temperaturi.

U slučaju toplinske disocijacije ispitivane pare, ove metode mogu poslužiti i za proučavanje disocijacijske ravnoteže.

5. OPIS RADA:

Uključite kupelj na 95 °C. Dok se kupelj grije izvažite tri odmjerne tikvice od 250 cm³ s čepom na analitičkoj vagi (m_1). Prije vaganja provjerite jesu li tikvice potpuno suhe. Od demonstratora zatražite uzorak kapljevine te u svaku tikvicu stavite po 2 cm³ uzorka i začepite tikvicu istim čepom s kojim je vagana. Tikvice pričvrstite za stalak te uronite pričvršćene tikvice u kupelj što je dublje moguće. Tikvicu držite u kupelji minimalno 15 min od trenutka kad je kupelj postigla temperaturu 90 °C. Temperaturu kupelji očitajte 5 min prije vađenja tikvice i netom prije vađenja tikvice. Osim temperature, netom prije vađenja tikvice potrebno je očitati tlak u prostoriji. Izvađene tikvice potrebno je ohladiti pod mlazom vode te temeljito obrisati. Ukoliko su tikvice i dalje vlažne, potrebno ih je ostaviti da se osuše na zraku. Suhe tikvice važu se na analitičkoj vagi (m_2).

Napomena: *Nakon stavljanja uzorka u tikvicu pa do završnog vaganja tikvice se ne smiju odčepiti da pare organske tvari ne bi izašle iz nje i unijele pogrešku.*

6. MJERNI PODACI:

$$T_1/^\circ\text{C} = 94,7 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_2/^\circ\text{C} = 94,3 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$p/\text{mmHg} =$$

| Br. | m_1 /g | m_2 /g | V(tikvice)/cm ³ |
|-----|----------|----------|----------------------------|
| 1. | 101,2745 | 101,7751 | 261,4 |
| 2. | ... | ... | ... |
| 3. | | | |

7. RAČUN:

$$m / g = m_2 / g - m_1 / g = 101,7751 - 101,2745 \Rightarrow m / \text{kg} = 5,006 \cdot 10^{-4}$$

$$p / \text{Pa} = p / \text{mmHg} \cdot 133,322 \frac{\text{Pa}}{\text{mmHg}} = 745,6 \cdot 133,322 = 99400$$

$$T / \text{K} = \frac{94,7 + 94,3}{2} + 273,2 = 367,7$$

$$R / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,314$$

$$M_1 / \text{kg mol}^{-1} = \frac{5,006 \cdot 10^{-4} \cdot 8,314 \cdot 367,7}{99400 \cdot 2,614 \cdot 10^{-4}} = 0,0589$$

$$M_2 / \text{kg mol}^{-1} =$$

$$M_3 / \text{kg mol}^{-1} =$$

$$\bar{M} / \text{kg mol}^{-1} =$$

$$\bar{M} / \text{kg mol}^{-1} =$$

8. REZULTAT:

$$\bar{M} / \text{kg mol}^{-1} =$$

9. ZAKLJUČAK:

Iz stvarne množinske mase uzorka potrebno je izračunati relativnu ($P_R/\%$) i apsolutnu ($P_A/\text{kg mol}^{-1}$) pogrešku određivanja množinske mase. Treba prokomentirati rezultat i procijeniti primjenjivost metode za određivanje množinske mase hlapljivih organskih spojeva.

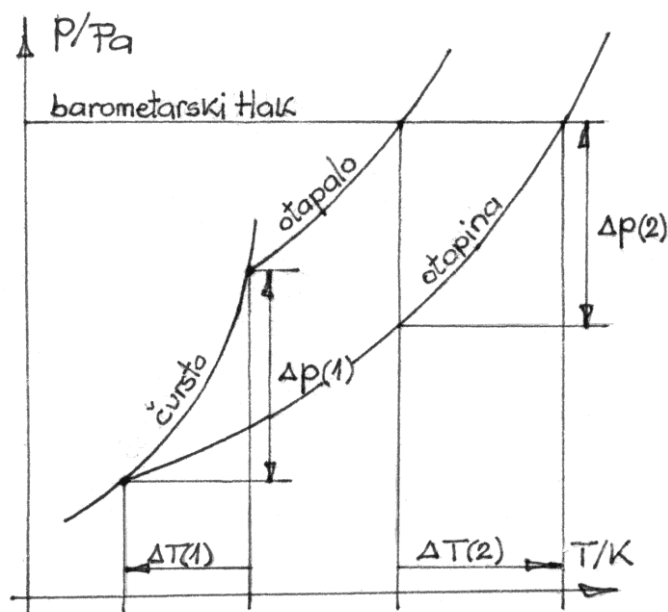
KRIOSKOPIJA

1. VJEŽBA 3.: Krioskopija

2. ZADATAK: Odrediti množinsku masu nepoznate tvari, stupanj disocijacije ili asocijacije, kao i konstantu disocijacije ili asocijacije.

3. TEORIJSKI UVOD:

Termodinamička svojstva razrijeđenih otopina koja ovise isključivo o koncentraciji, odnosno o broju kinetičkih jedinica (molekula, iona) nazivaju se *koligativnim svojstvima*. Neke od metoda određivanja množinske mase nehlapivih otopljenih tvari zasnivaju se na određivanju koligativnih svojstava, kao što su sniženje tlaka para, povišenje vrelišta, sniženje ledišta i osmotski tlak. Metoda određivanja sniženja ledišta jedna je od češće primjenjivanih metoda.



Slika 1. Fazni dijagram otopine u usporedbi s čistim otapalom

Prema Raoultovom zakonu sniženje ravnotežnog tlaka para otopine u odnosu na tlak para otapala proporcionalno je množinskom udjelu otapala u otopini. Kombiniranjem ovog zakona s Clausius-Clapeyronovom jednačbom koja daje ovisnost ravnotežnog tlaka o temperaturi dobije se jednačba (1) koja povezuje sniženje ledišta u otopini s koncentracijom tvari u njoj:

$$\Delta T/\text{K} = \frac{R/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot T_t^2/\text{K}^2}{\Delta H_{m,t}/\text{J mol}^{-1}} \cdot x_2 \quad (1)$$

gdje je T_t temperatura tališta otapala, $\Delta H_{m,t}$ množinska entalpija taljenja otapala, a x_2 množinski udio otopljene tvari. Budući da je u razrijeđenoj otopini količina otopljene tvari malena u usporedbi s količinom otapala, tj. $n_2 \ll n_1$, množinski udio se može pojednostavljeno računati:

$$x_2 \cong \frac{n_2/\text{mol}}{n_1/\text{mol}} = \frac{m_2/\text{kg} \cdot M_1/\text{kg mol}^{-1}}{m_1/\text{kg} \cdot M_2/\text{kg mol}^{-1}} \quad (2)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (2) u (1) dobiva se:

$$\Delta T/\text{K} = \frac{R/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot T_t^2/\text{K}^2 \cdot M_1/\text{kg mol}^{-1}}{\Delta H_{m,t}/\text{J mol}^{-1}} \cdot \frac{m_2/\text{kg}}{M_2/\text{kg mol}^{-1} \cdot m_1/\text{kg}} \quad (3)$$

Prvi član gornje jednadžbe sadrži samo veličine karakteristične za otapalo, pa se one mogu obuhvatiti konstantom otapala koja se naziva *molalna krioskopska konstanta*. Ona predstavlja sniženje ledišta otopine koja sadrži jedan mol otopljene tvari po kilogramu otapala:

$$K_k/\text{K kg mol}^{-1} = \frac{R/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot T_t^2/\text{K}^2 \cdot M_1/\text{kg mol}^{-1}}{\Delta H_{m,t}/\text{J mol}^{-1}} \quad (4)$$

Uvrštavanjem izraza (4) u osnovni izraz (3) on se pojednostavljuje na:

$$\Delta T/\text{K} = K_k/\text{K kg mol}^{-1} \cdot \frac{m_2/\text{kg}}{M_2/\text{kg mol}^{-1} \cdot m_1/\text{kg}} \quad (5)$$

iz kojega se može izračunati množinska masa otopljenje tvari.

Mjerenjem određena vrijednost množinske mase, $M_2(\text{mj.})$, ovisi o stupnju disocijacije ili asocijacije, α , i broju kinetičkih jedinica, ν , na koje ispitivana tvar disocira odnosno asocira. Stupanj disocijacije (6) ili asocijacije (7) može se izračunati iz poznate teorijske množinske mase, $M(\text{teor.})$, i broja kinetičkih jedinica:

$$\alpha = \frac{\frac{M_2(\text{teor.})/\text{kg mol}^{-1}}{M_2(\text{mj.})/\text{kg mol}^{-1}} - 1}{\nu - 1} \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{\frac{M_2(\text{mj.})/\text{kg mol}^{-1}}{M_2(\text{teor.})/\text{kg mol}^{-1}} - 1}{\nu - 1} \quad (7)$$

Iz molalne koncentracije otopine:

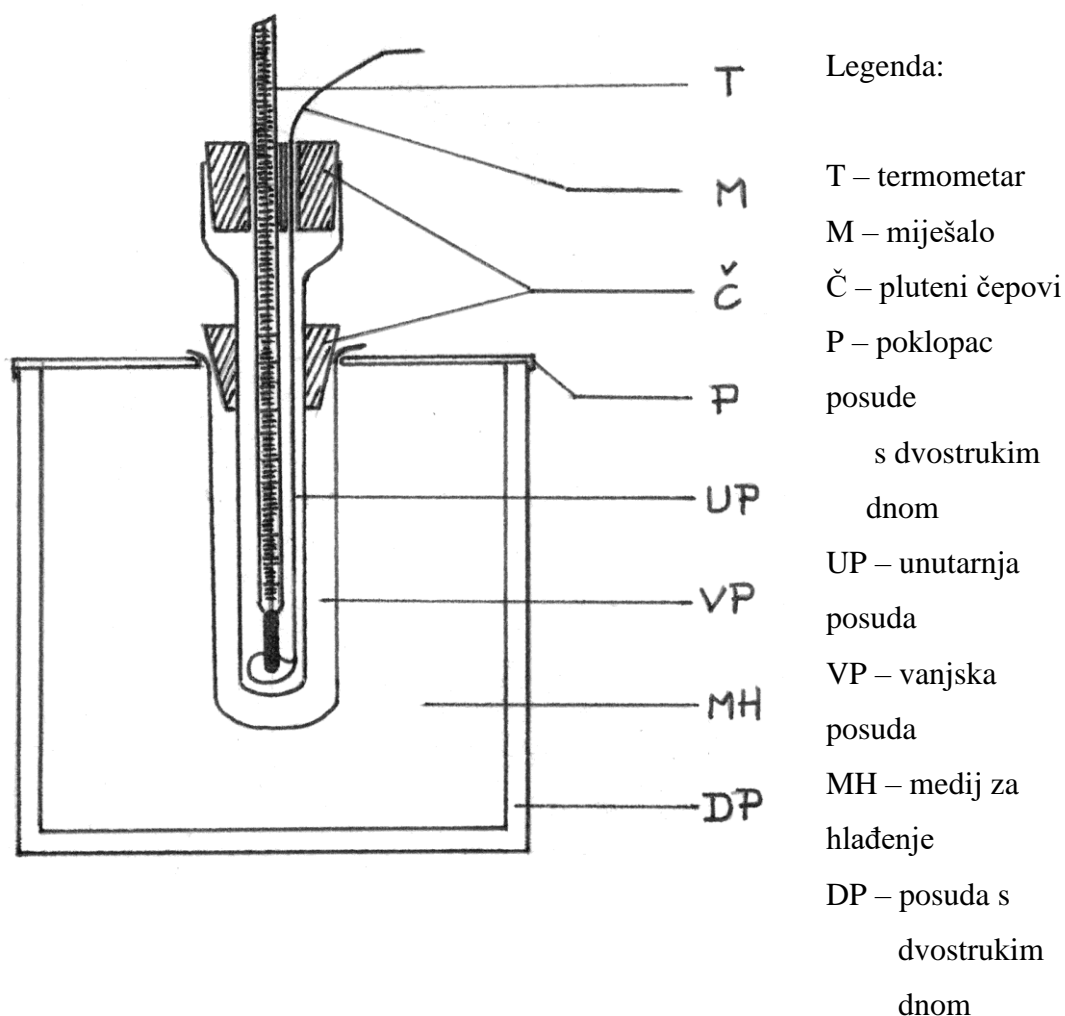
$$b/\text{mol kg}^{-1} = \frac{m_2/\text{kg}}{m_1/\text{kg} \cdot M_2(\text{teor.})/\text{kg mol}^{-1}} \quad (8)$$

može se izračunati i konstanta disocijacije ili asocijacije:

$$K = \frac{b / \text{mol kg}^{-1}}{b^0 / \text{mol kg}^{-1}} \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \quad (9)$$

Metoda određivanja sniženja leđišta primjenjuje se kod određivanja množinske mase i čistoće organskih tvari, koeficijenta aktiviteta otopljene tvari i otapala, te latentnih toplina taljenja.

4. APARATURA:



Slika 2. Aparatura po Beckmannu za određivanje sniženja leđišta

5. OPIS RADA:

Kao otapalo upotrebljavaju se voda i cikloheksan. Leđište vode je 0 °C, krioskopska konstanta, $K_k = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$ a gustoća, $\rho = 1,00 \text{ g cm}^{-3}$. Leđište

cikloheksana je $6,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, kriokopska konstanta, $K_k = 20,2\text{ K kg mol}^{-1}$, a gustoća, $\rho = 0,78\text{ g cm}^{-3}$.

Na početku vježbe, sastavlja se aparatura prema slici 2. Kad je otapalo cikloheksan kao medij za hlađenje rabi se čisti led, dok se za vodu priređuje smjesa za hlađenje iz leda i kuhinjske soli u omjeru 5:1. Ovu smjesu treba prirediti pažljivo, pazeći na veličinu komada leda ($10 - 30\text{ cm}^3$) i na ravnomjernu raspodjelu soli. Smjesa se priprema u odvojenoj posudi i odmah stavlja u posudu s dvostrukim dnom, tako da bude što manje praznina između komada leda, kao i leda i vanjske posude. Vanjska posuda mora biti postavljena okomito u ledu. Ako je medij za hlađenje dobro napravljen, otopina će se zalediti za $10 - 20\text{ min}$. Dio čistog (neposoljenog) leda odvoji se u čašu koja će služiti za odlaganje Beckmannovog termometra između mjerenja.

NAPOMENA: Ukoliko je hlađenje presporo, aparaturu treba rastaviti i smjesu za hlađenje poboljšati.

Za ravnomjerno odvođenje topline iz unutarnje posude pripremi se zasićena otopina kuhinjske soli i ulije u vanjsku posudu. Zatim se u vanjsku posudu čepom pričvrsti unutarnja posuda u koju se otpipetira 50 cm^3 otapala. Kroz rupe na čepu unutarnje posude provuku se miješalo i termometar za kontrolu temperature kapljevine (preciznosti $1\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Prati se hlađenje otapala uz povremeno miješanje, te se u međuvremenu na analitičkoj vagi (s preciznošću od $0,0001\text{ g}$) odvažuju dva uzorka od po $\sim 0,5\text{ g}$ ispitivane soli kad je otapalo voda, odnosno po $\sim 0,1\text{ g}$ kad je otapalo cikloheksan.

Kada se otapalo dovoljno ohladilo ($1 - 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ iznad očekivanog ledišta) može se započeti pratiti promjena temperature s vremenom. Izvadi se termometar kojim se kontrolirala temperatura i u otapalo se uroni termometar po Beckmannu kojeg je voditelj vježbi ili demonstrator prethodno namjestio.

NAPOMENA: Vježba se može izvoditi i uz korištenje digitalnog termometra preciznosti $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$. U tom slučaju nije potrebno koristiti termometar za kontrolu temperature kapljevine već je cijelo vrijeme u kapljevini uronjena sonda digitalnog termometra.

Termometrom po Beckmannu mogu se mjeriti male temperaturne razlike s preciznošću $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperatura se očitava svakih 30 sekundi uz neprestano i ravnomjerno miješanje sve dok se otapalo ne zaledi, što se primjećuje očitavanjem $5 - 6$ nepromijenjenih temperatura.

NAPOMENA: Svaki prekid i promjena brzine miješanja utječe na očitane temperature.

Nakon što je određeno ledište čistog otapala, unutarnja se posuda vadi iz vanjske i pušta da se led otopi. Termometar po Beckmannu postavi se da stoji okomito, s donjim spremnikom žive uronjenim u prethodno pripremljenu čašu s ledom. U odleđeno otapalo stavi se prva odvaga ispitivane tvari, pažljivo otopi, i otopina se stavi na hlađenje u vanjsku posudu. Hlađenje se prati kontrolnim termometrom i kad se otopina dovoljno ohladila zamjenjuju se termometri i počinje se s određivanjem ledišta na opisani način. Ako se radi u cikloheksanu, donji dio termometra po Beckmannu treba dobro osušiti čistom krpom. Nakon što se otopina zaledila, ponovno se pušta da se led otopi, u odleđenu otopinu doda se još 0,5 g ispitivane tvari i mjeri ledište otopine s ukupno 1 g otopljene tvari.

NAPOMENA: Uslijed ubrzanog hlađenja kroz plašt zasićene otopine NaCl redovito dolazi do pothlađenja kapljevine, koje se pokazuje porastom temperature prije nego što se ustali na temperaturi ledišta. Pogrešna vrijednost ledišta se dobije ukoliko se kapljevina predugo i preintenzivno hladi. Tada može doći do pothlađenja leda, što daje preniske vrijednosti ledišta.

6. MJERNI PODACI:

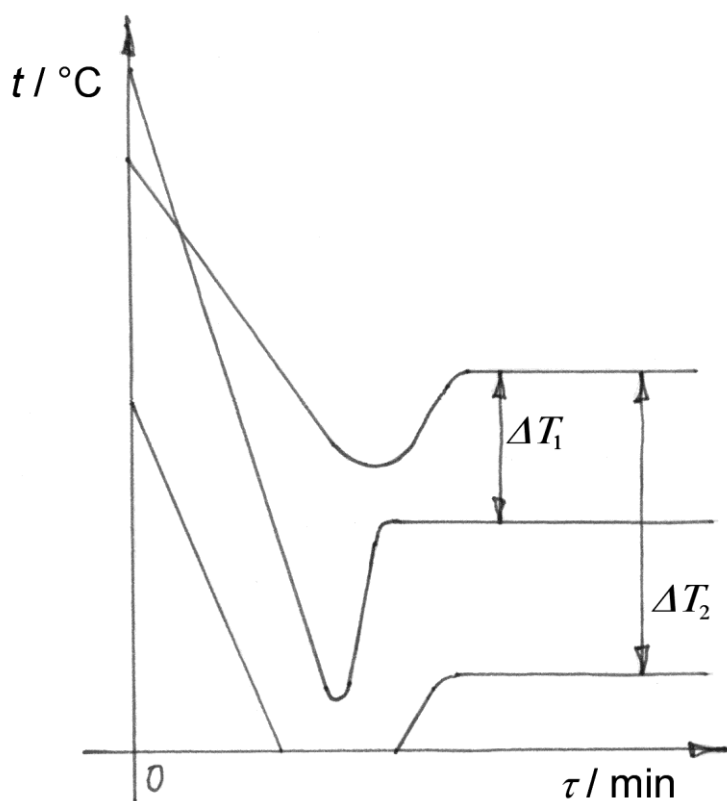
| τ / min | Otapalo t / °C | Otopina I t / °C | Otopina II t / °C |
|--------------|---------------------|-----------------------|------------------------|
| 0 | 1,10 | | |
| 0,5 | 0,69 | | |

$$m_{2,1} = 0,5686 \text{ g}$$

$$m_{2,2} = 0,4875 \text{ g}$$

$$V_1 = 50,0 \text{ cm}^3$$

7. RAČUN I GRAFOVI:



Grafički prikaz ovisnosti temperature o vremenu; sniženje ledišta određuje se iz razlika konačnih temperatura koje odgovaraju temperaturama ledišta otopina odnosno čistog otapala

$$m_2 = 5,686 \cdot 10^{-4} \text{ kg}$$

$$m_1/\text{g} = V_1/\text{cm}^3 \cdot \rho/\text{g cm}^{-3} = 50,0 \cdot 0,997 = 49,8 \Rightarrow m_1 = 4,98 \cdot 10^{-2} \text{ kg}$$

$$\Delta T_1/\text{K} = -0,24 - (-0,78) = 0,54$$

$$M_2(\text{mj.1})/\text{kg mol}^{-1} = K_k/\text{K kg mol}^{-1} \cdot \frac{m_2/\text{kg}}{m_1/\text{kg} \cdot \Delta T/\text{K}} = 1,86 \cdot \frac{5,686 \cdot 10^{-4}}{4,98 \cdot 10^{-2} \cdot 0,54} = 0,039$$

$$M_2(\text{mj.2})/\text{kg mol}^{-1} =$$

Mjerena množinska masa i iz nje izračunate veličine ovise o broju kinetičkih jedinica, a to znači o disocijaciji odnosno asocijaciji ispitivane tvari.

Teorijska množinska masa (zadaje voditelj vježbi): $M_2(\text{teor.}) = 0,076 \text{ kg mol}^{-1}$, $\nu = 2$

$$\alpha_1 = \frac{\frac{M_2(\text{teor.})/\text{kg mol}^{-1} - 1}{M_2(\text{mj.1})/\text{kg mol}^{-1} - 1}}{\nu - 1} = \frac{0,076 - 1}{0,039 - 1} = 0,95$$

$$\alpha_2 =$$

$$b_1/\text{mol kg}^{-1} = \frac{m_2/\text{kg}}{m_1/\text{kg} \cdot M_2(\text{teor.})/\text{kg mol}^{-1}} = \frac{5,686 \cdot 10^{-4}}{4,380 \cdot 10^{-2} \cdot 0,076} = 1,7 \cdot 10^{-1}$$

$$b_2/\text{mol kg}^{-1} =$$

NAPOMENA: Standardni molalitet (b^\ominus) za kapljevine iznosi 1 mol kg⁻¹.

$$K_1 = \frac{b / \text{mol kg}^{-1}}{b^\ominus / \text{mol kg}^{-1}} \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 1,7 \cdot 10^{-1} \cdot \frac{0,95^2}{1-0,95} = 3,1$$

$K_2 =$

8. REZULTAT:

$$M(\text{mj.1}) = 0,039 \text{ kg mol}^{-1} \quad \alpha_1 = 0,95 \quad K_1 = 3,1$$

$$M(\text{mj.2}) = \quad \text{kg mol}^{-1} \quad \alpha_2 = \quad K_2 =$$

9. ZAKLJUČAK:

Iz dobivenih vrijednosti i njihovog međusobnog odnosa zaključiti kako se ponaša ispitivana tvar.

KALORIMETAR

1. VJEŽBA 20: Kalorimetar

2. **ZADATAK:** Odrediti množinsku entalpiju neutralizacije zadanog volumena kiseline s 1 dm³ NaOH zadane koncentracije (navedite zadane koncentracije).

3. TEORIJSKI UVOD:

Cilj termokemijskih mjerenja je upoznavanje toplinskih promjena do kojih dolazi kod kemijskih reakcija. Iz I. zakona termodinamike poznato je da se kod promjene unutarnje energije sistema uz promjenu topline može vršiti i rad:

$$\Delta U / J = Q / J - p / \text{Pa} \cdot \Delta V / \text{m}^3 \quad (1)$$

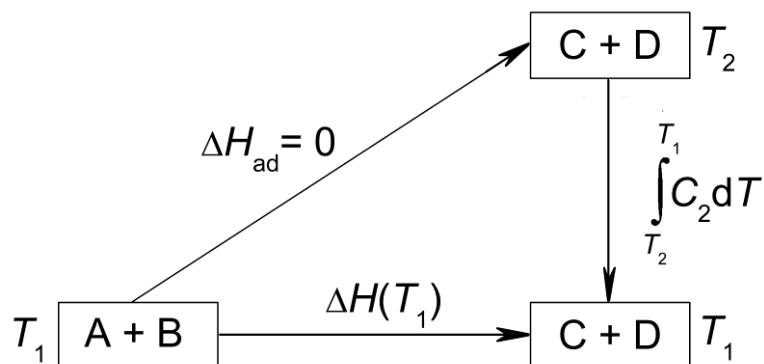
Kemijska reakcija se odvija bez obavljanja rada ako se volumen sustava ne mijenja, pri čemu se čitava promjena unutarnje energije oslobađa kao toplina. Češće se kemijske reakcije odvijaju kod stalnog tlaka pri čemu sustav vrši volumni rad. Tada je promjena topline jednaka promjeni entalpije:

$$Q / J = \Delta U / J + p / \text{Pa} \cdot \Delta V / \text{m}^3 = \Delta H / J \quad (2)$$

Termokemijskim mjerenjima obično se želi odrediti promjena unutarnje energije ili entalpije za vrijeme izotermne reakcije, pri čemu se temperatura ne mijenja:

$$A(T_1) + B(T_1) = C(T_1) + D(T_1) \quad (3)$$

Kako je teško postići izotermnost za vrijeme reakcije, reakcija se obično vodi u dva stupnja (shematski prikazano na slici 1). To je termodinamički moguće pošto ΔU i ΔH ne ovise o putu reakcije, već samo o početnom i konačnom stanju.



Slika 1. Shema ekvivalentnosti dvostupanjskog vođenja reakcije s izotermnim vođenjem

Prvi je stupanj adijabatski (bez izmjene topline s okolinom) i u njemu nastaju produkti koji se nalaze na temperaturi različitoj od one reaktanata:

$$A(T_1) + B(T_1) = C(T_2) + D(T_2) \quad (4)$$

Drugi stupanj je dovođenje produkata na početnu temperaturu:

$$C(T_2) + D(T_2) = C(T_1) + D(T_1) \quad (5)$$

Dakle izotermna promjena entalpije povezana je s adijabatskom ovako:

$$\Delta H_{ad} / J + \int_{T_2}^{T_1} C_2 / J K^{-1} dT / K = \Delta H(T_1) / J \quad (6)$$

gdje je ΔH_{ad} promjena entalpije adijabatski vođene reakcije, C_2 toplinski kapacitet sustava s produktima reakcije, a T_1 i T_2 početna i konačna temperatura sustava.

Iz jednadžbe (6) vidi se da nije potrebno provesti drugi stupanj reakcije ako je toplinski kapacitet sustava poznat ili odrediv. Uzevši u obzir da je $\Delta H_{ad} = 0$ J i da promjena temperature, $T_2 - T_1$, kod adijabatske reakcije nije velika, što znači da se toplinski kapacitet sustava, C_2 , može smatrati konstantnim, jednadžba (6) može se pisati:

$$\Delta H(T_1) / J = C_2 / J K^{-1} \cdot (T_1 - T_2) / K = -C_2 / J K^{-1} \cdot (T_2 - T_1) / K \quad (7)$$

Toplinski kapacitet sustava definira se kao količina topline potrebna da se temperatura sustava promijeni za 1 K, a ovisi o svim tvarima prisutnim u sustavu:

$$C / J K^{-1} = \sum m_i / \text{kg} \cdot c_i / J K^{-1} \text{ kg}^{-1} \quad (8)$$

gdje je m_i masa pojedine tvari u sustavu, a c_i njezin specifični toplinski kapacitet. Dakle toplinski kapacitet sustava s reaktantima, C_1 , razlikuje se od onoga s produktima reakcije, C_2 . No u kalorimetriji razrijeđenih vodenih otopina toplinski se kapaciteti otopina mogu smatrati približno jednakim toplinskom kapacitetu ekvivalentne količine vode.

Toplinski kapacitet sustava najčešće se određuje uz pomoć *Jouleove topline* iz električne energije. Sustav se zagrijava s temperature T_1 na T_2 , prolazom struje kroz električni grijač uronjen u sustav. Nastala toplinska promjena jednaka je:

$$Q / J = C / J K^{-1} \cdot (T_2 / K - T_1 / K) = I / A \cdot U / V \cdot t / s \quad (9)$$

Primijenivši Ohmov zakon, $U / V = I / A \cdot R / \Omega$, dobiva se sljedeći izraz za toplinski kapacitet sustava:

$$C / J K^{-1} = \frac{I^2 / A^2 \cdot R / \Omega \cdot t / s}{T_2 / K - T_1 / K} \quad (10)$$

gdje je: I – jakost struje koja teče kroz grijač, R – otpor grijača, t – vrijeme koje je grijač bio uključen i $T_2 - T_1$ – temperaturna promjena sustava.

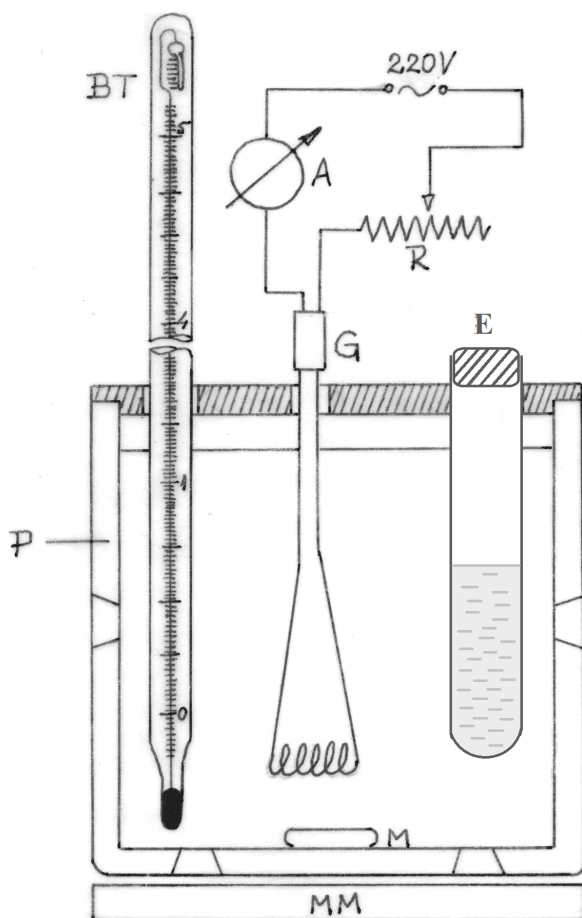
Mjerenje topline neutralizacije izvodi se miješanjem određene količine kiseline više koncentracije s poznatom količinom lužine niže koncentracije. Rezultirajući toplinski efekt osim topline neutralizacije sadrži i toplinu razrjeđenja kiseline i lužine:

$$\Delta H_{\Sigma} / J = \Delta H_n / J + \Delta H_{r.k.} / J + \Delta H_{r.l.} / J \quad (11)$$

Kako je lužina već vrlo razrijeđena treći je član zanemarivo malen. Toplina razrjeđenja kiseline, $\Delta H_{r.k.}$, mjerljiva je pa se toplina neutralizacije, ΔH_n , računa iz razlike ukupnog toplinskog efekta, ΔH_{Σ} , i $\Delta H_{r.k.}$.

Kalorimetrijska mjerenja važna su u rješavanju toplinskih problema u kemijskom inženjerstvu. Služe za određivanje utjecaja temperature na konstante ravnoteže kemijskih reakcija, a s entropijskim podacima upotrebljavaju se za određivanje ravnotežnih konstanti kod određene temperature. Važna je primjena i u vrednovanju goriva, određivanjem topline sagorijevanja.

4. APARATURA:



Legenda:

- P – posuda s dvostrukim stjenkama
- MM – magnetska miješalica
- M – magnet
- E – epruveta
- BT – termometar po Beckmannu
- G – grijač
- R – otpornik ili varijak
- A – ampermetar

Slika 2. Aparatura za određivanje entalpije neutralizacije

5. OPIS RADA:

Aparatura se složi prema slici, **ali se NE uključuje u struju** prije nego što je pregleda voditelj vježbi ili demonstrator. Pripreme se zadane otopine kiseline i lužine u odmjernim tikvicama od 250 odnosno 1000 cm³. Lužina se prelije u posudu s dvostrukim stijenkama (P), a zadana količina kiseline pipetama se prebaci u epruvetu (E). Magnet se stavi u posudu (P), uključi se magnetska miješalica i započne miješanje.

NAPOMENA: Budući da se mjere male temperaturne promjene (0,01 K), miješanje mora biti dobro i jednoliko, pa treba nadzirati magnet i prema potrebi ga bolje centrirati.

Tek nakon što je voditelj vježbi ili demonstrator pregledao aparaturu, može ju se uključiti u struju. Regulacijom otpornika ili varijaka (R) namješta se jakost struje kroz grijač (G) na približno 500 mA, što se očitava na serijski spojenom ampermetru (A). Struja se odmah zatim isključi da se aparatura ne grije bespotrebno. U kalorimetar se uroni termometar po Beckmannu (BT) koji je voditelj vježbi ili demonstrator prethodno namjestio. Time je kalorimetar spreman za početak mjerenja.

Prvo se određuje **ukupna entalpija reakcije**, tako da se u razmacima od 30 sekundi stalno bilježi promjena temperature na termometru (BT). Mjerenje se sastoji od 7 koraka (vidi i tablicu na idućoj stranici):

NAPOMENA: Temperatura se neprekidno zapisuje od početka prve stabilizacije do kraja konačne stabilizacije, i miješalica ostaje uključena cijelo vrijeme.

1. Prvi niz od 6 do 8 mjerenja bez uključenog grijača je period prve stabilizacije. Pri tom može doći do male promjene temperature s vremenom zbog izmjene topline razmjerno slabo izoliranog kalorimetra s okolinom.
2. Zatim se određuje toplinski kapacitet sustava prije reakcije. Uključi se grijač, u tablici označi vrijeme uključenja i zapiše jakost struje. Bilježi se promjena temperature dok ne naraste za ~1 K. Isključi se grijač i označi vrijeme u tablici.
3. Ponovno se zabilježi 6 do 8 mjerenja utjecaja vanjske temperature (stabilizacija 2).

NAPOMENA: Stabilizacije između grijanja i reakcije vrlo su važne, i bez njih nije moguće odrediti temperature za račun!

4. Slijedi mjerenje ukupne entalpije reakcije, ΔH_{Σ} . Kiselina se pomoću staklenog lijevka ulije u lužinu. Reakcija neutralizacije je trenutna, ali uslijed inertnosti termometra i nedovoljnog miješanja promjena temperature može potrajati do 3 mjerenja.
5. Zatim se opet 6 do 8 puta zabilježi utjecaj okoline (stabilizacija 3).

6. Slijedi mjerenje kapaciteta kalorimetra s produktima reakcije, kao u točki 2.
7. Na kraju se još jednom mjeri utjecaj sobne temperature na sustav kroz 6 do 8 mjerenja (stabilizacija 4).

Time je završeno određivanje ΔH_{Σ} . Da bi se odredila **promjena entalpije razrjeđenja kiseline** u vodi, $\Delta H_{r,k}$, izvodi se drugi pokus. U posudu s dvostrukim stjenkama (P) stavi se 1 dm³ vode, a u epruvetu (E) kiselina iste količine i koncentracije kao u prvom pokusu. Pokus se izvodi isto kao i prethodni i sastoji se od 4 stabilizacije, 2 mjerenja kapaciteta (uključenja grijača) i jednog ulijevanja kiseline u vodu. Porast temperature uslijed razrjeđenja kiseline znatno je manji nego u prvom pokusu, i za slabu kiselinu može biti ispod granice određivanja termometra.

Na kraju vježbe treba zapisati otpor grijača koji je naveden na poklopcu kalorimetra.

6. MJERNI PODACI:

$$R = 59 \Omega$$

| 1. STABILIZACIJA | | | | | | | | | | | | | | GRIJANJE 1 $I = 510 \text{ mA}$ | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------------------------------|------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| t/s | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 | 210 | 240 | 270 | 300 | 330 | 360 | 390 | 420 | | | | | | | | | | | | |
| $T/^{\circ}\text{C}$ | 1,23 | 1,23 | 1,24 | 1,25 | 1,26 | 1,27 | 1,28 | 1,30 | 1,40 | 1,49 | 1,57 | 1,65 | 1,74 | 1,83 | 1,99 | | | | | | | | | | | | |

| 2. STABILIZACIJA | | | | | | | | | | NEUTRALIZACIJA | | | |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------------|------|------|------|
| t/s | 450 | 480 | 510 | 540 | 570 | 600 | 630 | 660 | 690 | 720 | 750 | 780 | 810 |
| $T/^{\circ}\text{C}$ | 2,08 | 2,16 | 2,24 | 2,29 | 2,29 | 2,29 | 2,29 | 2,29 | 2,29 | 2,29 | 2,96 | 2,97 | 2,97 |

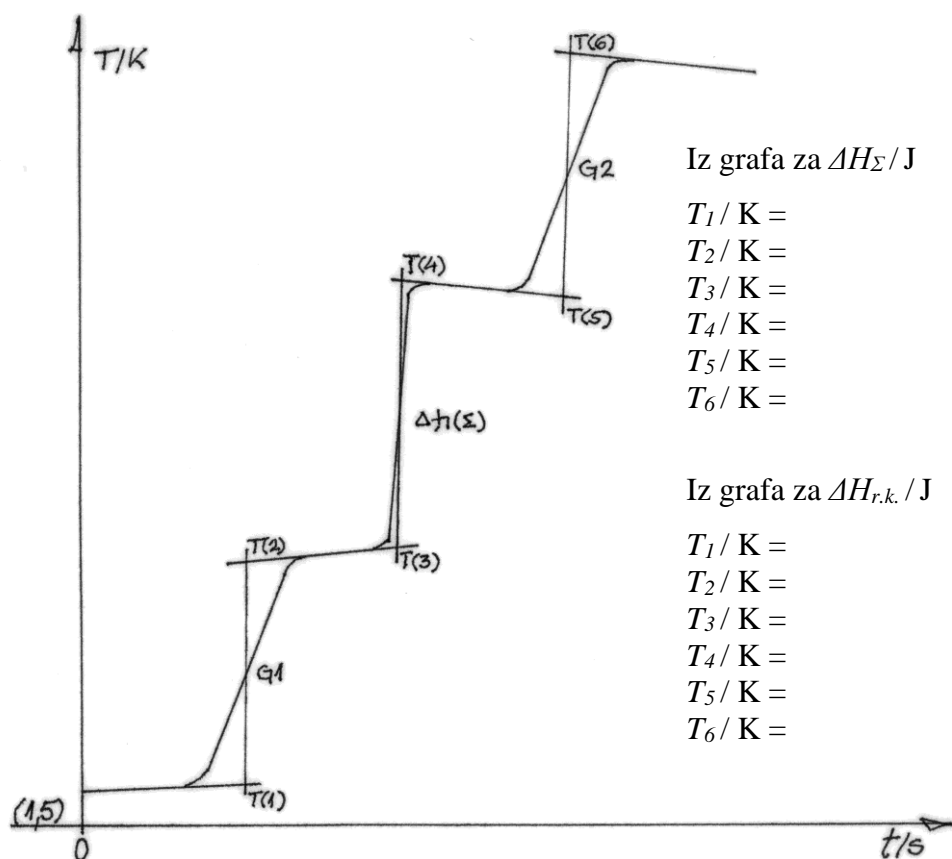
| 3. STABILIZACIJA | | | | | | | GRIJANJE 2 $I = 495 \text{ mA}$ | | | | | | | |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| t/s | 840 | 870 | 900 | 930 | 960 | 990 | 1020 | 1050 | 1080 | 1110 | 1140 | 1170 | 1200 | 1230 |
| $T/^{\circ}\text{C}$ | 2,96 | 2,96 | 2,96 | 2,95 | 2,95 | 2,95 | 3,00 | 3,07 | 3,16 | 3,23 | 3,30 | 3,39 | 3,46 | 3,54 |

| 4. STABILIZACIJA | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t/s | 1260 | 1290 | 1320 | 1350 | 1380 | 1410 | 1440 | 1470 | 1500 | 1530 | 1560 | 1590 | 1620 |
| $T/^{\circ}\text{C}$ | 3,62 | 3,70 | 3,77 | 3,85 | 3,93 | 4,01 | 4,05 | 4,05 | 4,05 | 4,04 | 4,04 | 4,04 | 4,04 |

Tablica za određivanje entalpije razrjeđenja ekvivalentna je gornjoj.

7. RAČUN I GRAFOVI:

NAPOMENA: Zbog improvizirane konstrukcije kalorimetra nisu sasvim ispunjeni adijabatski uvjeti procesa, tako da se temperaturne promjene moraju korigirati uz pomoć grafa. Utjecaj okoline na sadržaj kalorimetra odražava se u nagibu pravaca perioda stabilizacije, i obično nije velik. Temperature se korigiraju grafičkim ekstrapoliranjem perioda stabilizacije, tj povlačenjem pravca kroz posljednje (za T_1, T_3 i T_5) ili prve (za T_2, T_4 i T_6) 3 – 4 točke perioda stabilizacije. Temperature $T_1 - T_6$ se očitavaju iz presjecišta tako povučenih pravaca s okomicom na apcisu (vremensku os), koja se provuče tako da s krivuljom grijanja zatvara jednake površine s obje strane okomice.



NAPOMENA: Drugi graf za određivanje entalpije razrjeđenja kiseline sličan je gornjem, uz znatno manju razliku $T_4 - T_3$. Grafovi se crtaju tako da ostane sačuvana preciznost Beckmannovog termometra (0,01 K, vidi upute na početku skripata, str. 6).

$$C / J K^{-1} = \frac{I^2 / A^2 \cdot R / \Omega \cdot t / s}{T_2 / K - T_1 / K}$$

$$C_{1,1} / J K^{-1} = \frac{0,500^2 \cdot 59 \cdot 390}{2,29 - 1,29} = 5752,5$$

$$C_{1,2} / \text{J K}^{-1} =$$

$$\overline{C}_1 / \text{J K}^{-1} =$$

$$\Delta H_{\Sigma} / \text{J} = -\overline{C}_1 / \text{J K}^{-1} \cdot (T_4 / \text{K} - T_3 / \text{K})$$

$$C_{2,1} / \text{J K}^{-1} =$$

$$C_{2,2} / \text{J K}^{-1} =$$

$$\overline{C}_2 / \text{J K}^{-1} =$$

$$\Delta H_{r.k.} / \text{J} = -\overline{C}_2 / \text{J K}^{-1} \cdot (T_4 / \text{K} - T_3 / \text{K})$$

$$\Delta H_n / \text{J} = \Delta H_{\Sigma} / \text{J} - \Delta H_{r.k.} / \text{J}$$

Napomena: Ukoliko je kod mjerenja razrjeđenja kiseline u vodi temperaturna razlika premala (nije uočljiva na grafu), račun se pojednostavljuje pretpostavkom da je $\Delta H_n / \text{J} \cong \Delta H_{\Sigma} / \text{J}$.

Množinska entalpija reakcije neutralizacije računa se po molu nastale vode:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) / \text{mol} = V(\text{H}_2\text{SO}_4) / \text{dm}^3 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) / \text{mol dm}^{-3}$$

$$n(\text{NaOH}) / \text{mol} = V(\text{NaOH}) / \text{dm}^3 \cdot c(\text{NaOH}) / \text{mol dm}^{-3}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) / \text{mol} =$$

$$\Delta H_{m,n} / \text{J mol}^{-1} = \frac{\Delta H_n / \text{J}}{n(\text{H}_2\text{O}) / \text{mol}}$$

8. REZULTAT:

$$\Delta H_{m,n} / \text{J mol}^{-1} =$$

9. ZAKLJUČAK:

Komentirati dobiveni rezultat i usporediti ga s literaturom (podaci o entalpijama neutralizacije dostupni su na internetu).

NERNSTOV ZAKON RASPODJELE

1. VJEŽBA 5: Nernstov zakon raspodjele

2. ZADATAK: Odredite konstante K i n za sustav $\text{H}_2\text{O} / \text{I}_2 / \text{C}_6\text{H}_{12}$ kod sobne temperature (navedite srednju sobnu temperaturu).

3. TEORIJSKI UVOD:

Kad se tvar topiva u dvije međusobno nemješljive kapljevine otapa u obje, raspodjeljuje se među njima u omjeru koji je stalan za dani par otapala pri određenoj temperaturi. Pretpostavimo li da se otopljena tvar nalazi u jednakom obliku u oba otapala, možemo napisati izraz ravnotežnog stanja sustava:

$$K = \frac{a_1}{a_2} \quad (1)$$

pri čemu su a_1 i a_2 aktiviteti otopljene tvari u obje otopine. Veličina K naziva se *konstantom raspodjele*, govori koliko je puta koncentracija otopljene tvari u prvom otapalu veća nego u drugom, a ovisna je o temperaturi pri kojoj se uspostavlja ravnoteža. Za izračunavanje konstante raspodjele može se koristiti i omjer koncentracija otopljene tvari u obje faze sustava:

$$K = \frac{c_1 / \text{mol dm}^{-3}}{c_2 / \text{mol dm}^{-3}} \quad (2)$$

U slučaju promjene građe otopljene tvari, primjerice uslijed disocijacije ili asocijacije, uspostavlja se složena ravnoteža između različitih oblika tvari otopljenih u obje faze. Konstanta raspodjele u takvim slučajevima definira se izrazom:

$$K = \frac{c_1 / \text{mol dm}^{-3}}{c_2^n / \text{mol dm}^{-3}} \quad (3)$$

gdje je n eksponent koji pri stalnoj temperaturi ovisi o svojstvima sustava, tj. mjera je odstupanja sustava od idealnosti.

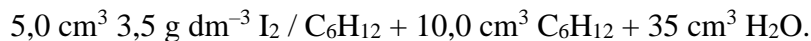
Zakon raspodjele i definiranje njegovih konstanti šire se primjenjuje u procesima ekstrakcije.

4. APARATURA:

Upotrebljava se standardno laboratorijsko posuđe, tresilica i spektrofotometar.

5. OPIS RADA:

Zadane su smjese joda u vodi i organskom otapalu, cikloheksanu (C₆H₁₂). Koncentracija joda postupno se povećava dodavanjem sve većih volumena matične otopine joda u cikloheksanu, primjerice:



Smjese se priređuju u tikvicama s okruglim dnom i brušenim čepom. Tikvice sa smjesama pričvrste se u tresilicu i tresu 10 – 20 minuta pri sobnoj temperaturi brzinom od 150 okretaja u minuti, pri čemu se jod otapa u oba sloja u stalnom ravnotežnom omjeru. Zatim se sadržaj tikvica prebaci u lijevke za odjeljivanje, u kojima stoji dok se organski sloj u potpunosti ne odijeli od vodenog. Nakon toga se donji sloj ispusti u čašu dok gornji ostaje u lijevku. Dobro je ostaviti malo donjeg sloja iznad pipca u lijevku kao zaštitu od istjecanja gornjeg sloja u čašu.

Najprije se provodi mjerenje apsorbancije uzoraka vodenog sloja. Prema uputi za rad sa spektrofotometrom (str. 91) namjesti se valna duljina na 460 nm. U jednu kivetu se ulije destilirana voda (slijepa proba), zatim se kiveta umetne u spektrofotometar te se podesi nula pritiskom na tipku ZERO. Nadalje, u kivetu se ulije uzorak 1 vodenog sloja, kiveta se umetne u spektrofotometar i očita se vrijednost apsorbancije, A. Isti postupak ponavlja se za iduća 3 uzorka vodenog sloja.

NAPOMENA: Mjerenje se provodi od uzorka najmanje koncentracije prema najvećoj koncentraciji. Svaki put potrebno je isprati kivetu s malom količinom uzorka koji će se mjeriti.

Kada je završeno mjerenje apsorbancije uzoraka vodenog sloja, prelazi se na organski sloj. U zasebne čašice od 25 cm³ otpipetira se 1 cm³ uzorka organskog sloja kojemu se zatim pipetom doda 5 cm³ cikloheksana. Uzorci se izmiješaju te se kreće s mjerenjem. Valna duljina se podesi na 520 nm, a nula se podesi s kivetom u kojoj se nalazi čisti cikloheksan (slijepa proba). Zatim se u kivetu ulije uzorak 1 organskog sloja, kiveta se umetne u spektrofotometar i očita se vrijednost apsorbancije, A. Isti postupak ponavlja se za iduća 3 uzorka organskog sloja.

NAPOMENA: Mjerenje se provodi od uzorka najmanje koncentracije prema najvećoj koncentraciji. Svaki put treba kivetu isprati s malom količinom uzorka koji će se mjeriti. Alikvot je potrebno uzimati odmjernom (trbušastom) pipetom, no zbog malog volumena alikvota od 1 cm³ iznimno se dopušta uzimanje alikvota graduiranom pipetom.

Na početku i na kraju vježbe zabilježi se sobna temperatura koja definira uspostavljenu ravnotežu.

6. MJERNI PODACI:

| | $A (I_2 / C_6H_{12})$ | $A (I_2 / H_2O)$ |
|---|-----------------------|------------------|
| 1 | 0,250 | 0,013 |
| 2 | 0,711 | 0,040 |
| 3 | 1,423 | 0,081 |
| 4 | 1,871 | 0,099 |

$t_1 / ^\circ C =$ $t_2 / ^\circ C =$

7. BAŽDARNI PRAVAC

NAPOMENA: Baždarni pravci se ne izrađuju na vježbama već se samo koriste za izračun množinske koncentracije joda u vodi i cikloheksanu kako je navedeno u poglavlju 8. Račun.

Za izradu baždarnog pravca potrebno je pripremiti otopine joda u cikloheksanu i vodi u odmjernim tikvicama od 25 cm³ odnosno 50 cm³, prema masenim koncentracijama danima u tablici 1.

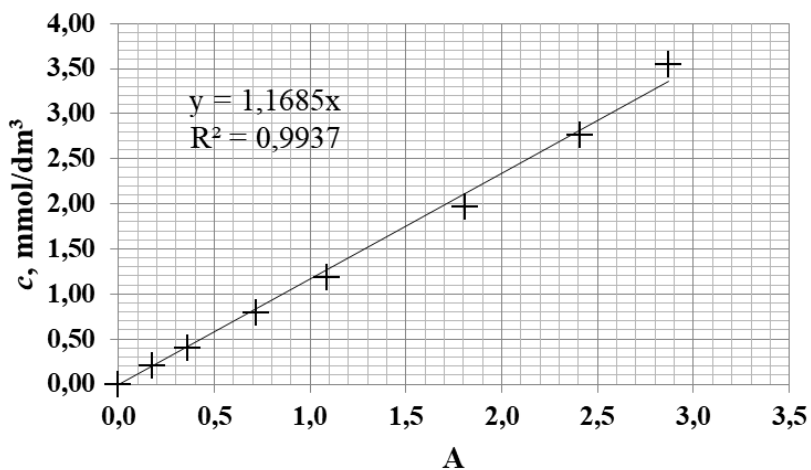
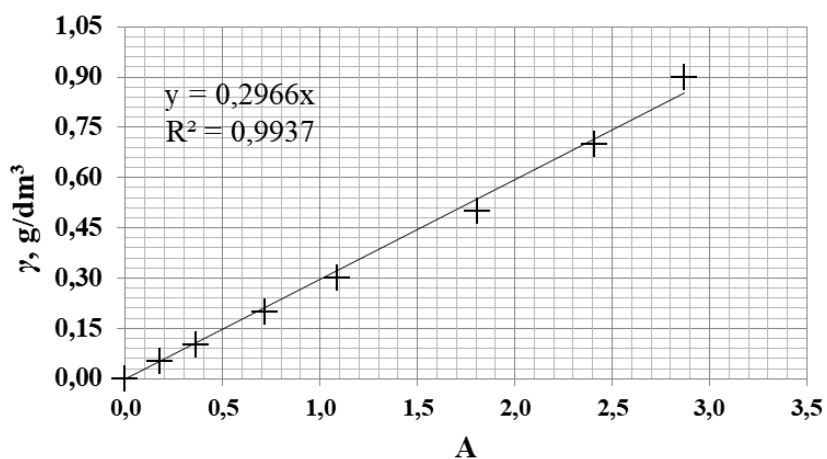
Tablica 1. Masene koncentracije za pripremu otopina za izradu baždarnih pravaca.

| | $\gamma (I_2 / C_6H_{12}), g/dm^3$ | $\gamma (I_2 / H_2O), g/dm^3$ |
|---|------------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 0,050 | 0,010 |
| 2 | 0,100 | 0,015 |
| 3 | 0,200 | 0,020 |
| 4 | 0,300 | 0,030 |
| 5 | 0,500 | 0,060 |
| 6 | 0,700 | 0,120 |
| 7 | 0,900 | 0,250 |

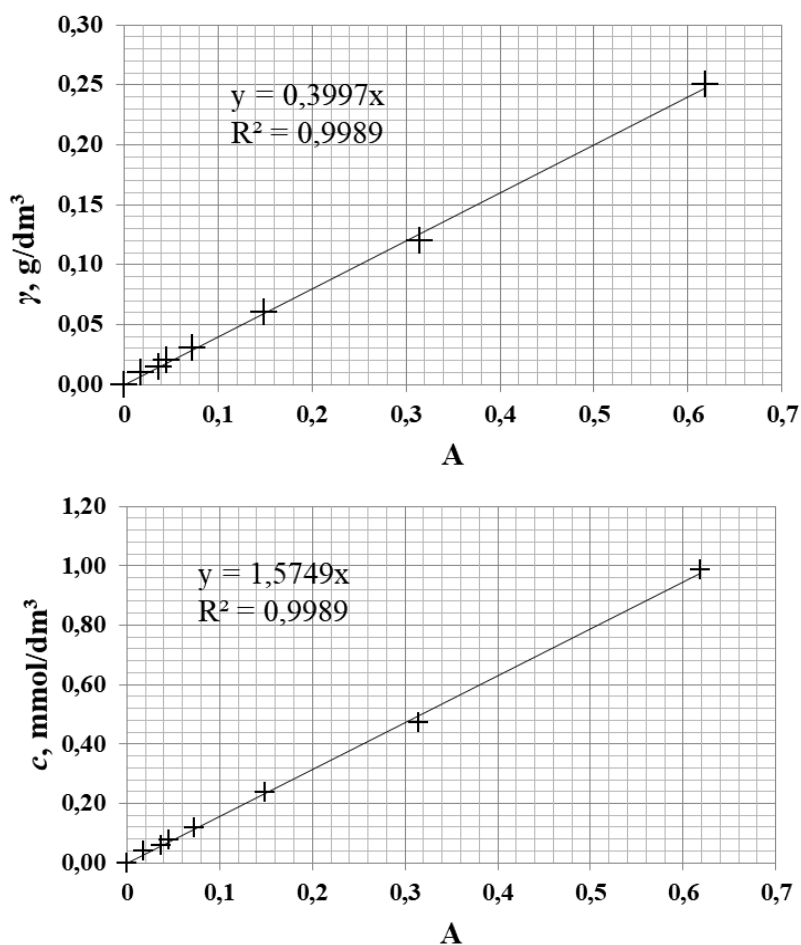
U kiveti duljine optičkog puta 1 cm pri sobnoj temperaturi izmjerena je apsorbancija svake otopine I₂ / C₆H₁₂ i I₂ / H₂O pri valnoj duljini od 520 nm odnosno 460 nm. Upute za izradu baždarnog pravca na spektrofotometru LLG unispec 2 dane su na kraju skripte (str. 91). Vrijednosti apsorbancija odgovarajućih otopina dane su u tablici 2. Baždarni pravci za otopine I₂ / C₆H₁₂ i I₂ / H₂O prikazani su na slici 1. odnosno slici 2.

Tablica 2. Rezultati dobiveni mjerenjem pripremljenih otopina na spektrofotometru.

| | I ₂ / C ₆ H ₁₂ | | | I ₂ / H ₂ O | | |
|---|---|----------------------------|-------|-----------------------------------|----------------------------|-------|
| | γ , g/dm ³ | c , mmol/dm ³ | A | γ , g/dm ³ | c , mmol/dm ³ | A |
| 1 | 0,050 | 0,197 | 0,179 | 0,010 | 0,039 | 0,018 |
| 2 | 0,100 | 0,394 | 0,362 | 0,015 | 0,059 | 0,037 |
| 3 | 0,200 | 0,788 | 0,720 | 0,020 | 0,079 | 0,045 |
| 4 | 0,300 | 1,182 | 1,090 | 0,030 | 0,118 | 0,073 |
| 5 | 0,500 | 1,970 | 1,808 | 0,060 | 0,236 | 0,149 |
| 6 | 0,700 | 2,758 | 2,410 | 0,120 | 0,473 | 0,315 |
| 7 | 0,900 | 3,546 | 2,871 | 0,250 | 0,985 | 0,619 |



Slika 1. Baždarni pravci za otopine I₂ / C₆H₁₂.



Slika 2. Baždarni pravci za otopine I₂ / H₂O.

8. RAČUN:

Iz jednadžbi baždarnih pravaca za I₂/H₂O i I₂/C₆H₁₂ izračunaju se koncentracije joda u mmol dm⁻³ u vodenom i organskom sloju te se dobivene vrijednosti logaritmiraju.

NAPOMENA: Zbog razrjeđenja organskog sloja, koncentracije I₂/C₆H₁₂ koje se dobiju uvrštavanjem vrijednosti apsorbancije u baždarni pravac treba pomnožiti sa 6.

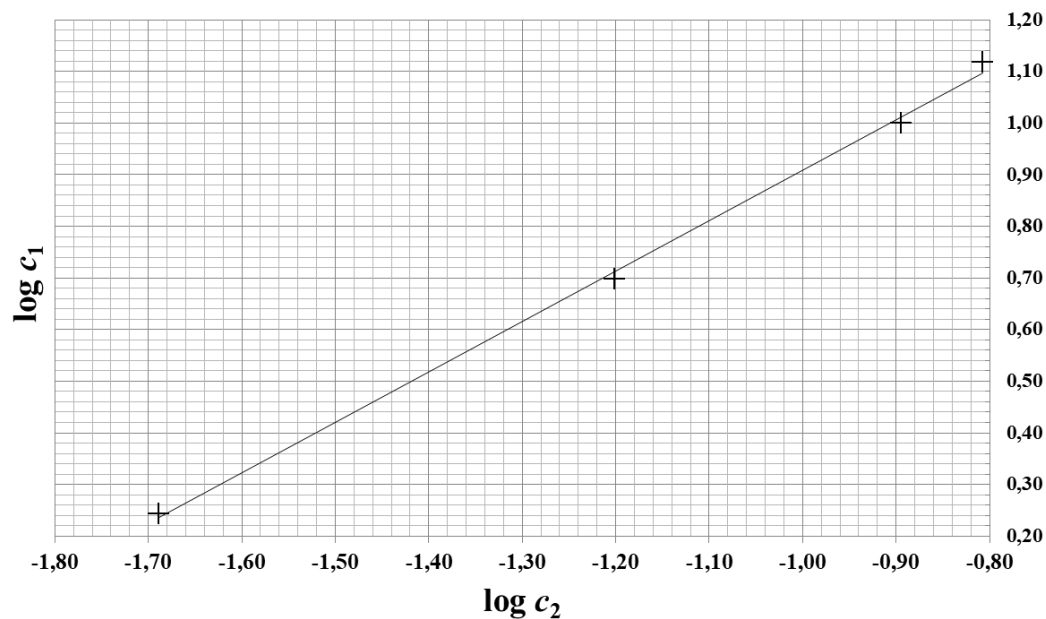
$$y = 1,1685 \cdot x \rightarrow c_1 \text{ (mmol dm}^{-3}\text{)} = 1,1685 \cdot A = 1,1685 \cdot 0,250 = 0,292 \cdot 6 = 1,753$$

$$y = 1,5749 \cdot x \rightarrow c_2 \text{ (mmol dm}^{-3}\text{)} = 1,5749 \cdot A = 1,5749 \cdot 0,013 = 0,020$$

Linearizacija jednadžbe (3): $\log K = \log c_1 / \text{mol dm}^{-3} - n \log c_2 / \text{mol dm}^{-3}$

Prikaz rezultata:

| | c_1 (I ₂ /C ₆ H ₁₂) | $\log c_1$ | c_2 (I ₂ /H ₂ O) | $\log c_2$ |
|---|---|------------|--|------------|
| 1 | 1,753 | 0,244 | 0,020 | -1,689 |
| 2 | 4,985 | 0,698 | 0,063 | -1,201 |
| 3 | 9,977 | 0,999 | 0,128 | -0,894 |
| 4 | 13,118 | 1,118 | 0,156 | -0,807 |



Na temelju dobivene 4 eksperimentalne točke studenti sami povlače pravac tako da odstupanje točaka s gornje i donje strane pravca bude podjednako. Zatim očitavaju dvije točke koje zaista leže na povučenom pravcu (ne nužno eksperimentalne ako pravac ne prolazi kroz nijednu od njih) te na temelju njih određuju jednadžbu pravca prema izrazu:

$$y - y_1 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \cdot (x - x_1)$$

Odsječak pravca:

$$\log K = 1,89$$

$$K = 71,6$$

Nagib pravca: $n = \operatorname{tg} \alpha$

NAPOMENA: Odsječak i nagib pravca mogu se odrediti i metodom najmanjih kvadrata

9. REZULTAT:

$$K = 71,6$$

$$n = 0,98$$

10. ZAKLJUČAK:

Prokomentirati dobivene vrijednosti K i n i izvesti odgovarajuće zaključke.

DIJAGRAM VRENJA

1. VJEŽBA 17: Dijagram vrenja

2. ZADATAK: Nacrtati dijagram vrenja za zadanu dvokomponentnu smjesu (navedite zadanu smjesu) kod atmosferskog tlaka.

3. TEORIJSKI UVOD:

Kod promatranja svojstava dvokomponentne smjese kapljevina obično se polazi od svojstava idealnih smjesa, a svojstva realne smjese definiraju se kao manja ili veća odstupanja od idealnog ponašanja.

Idealne smjese su one kod kojih molekule dvaju pomiješanih kapljevina, A i B, toliko fizikalno slične da im se stanje gotovo i ne mijenja ako se u okolini molekule A nalaze molekule B. Miješanjem ovih dviju kapljevina ne mijenja se prostor koji pojedina molekula zauzima, kao ni njezino energijsko stanje. Kao idealne ponašaju se sve smjese čije se koncentracije nalaze u području idealnog razrjeđenja, u kojemu se ne javljaju toplinske i volumne promjene prilikom miješanja.

Za idealne smjese i idealno razrijeđene otopine vrijedi Raoultov izraz za ravnotežni pritisak para komponente A:

$$p(A) / Pa = x(A) \cdot P(A) / Pa \quad (1)$$

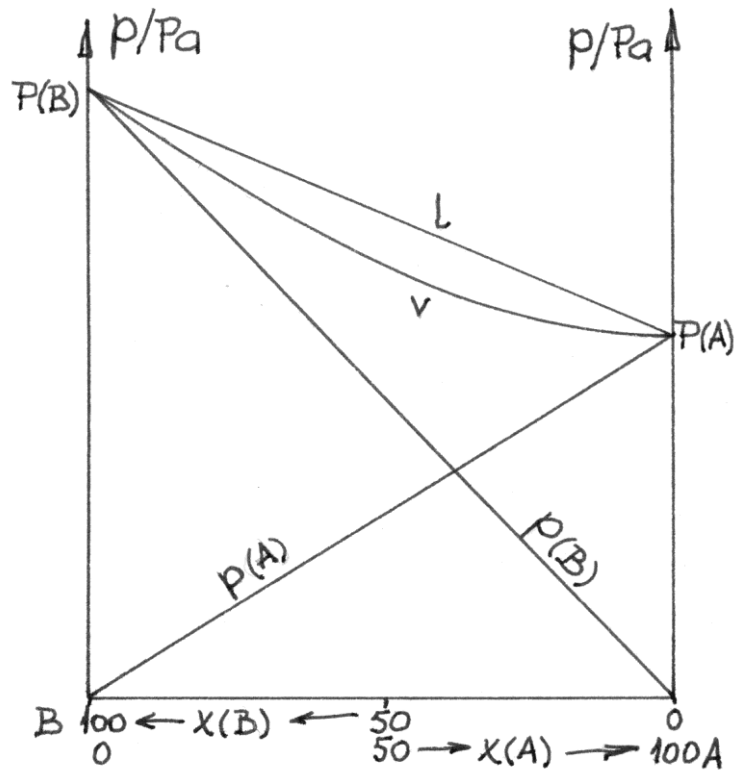
gdje je $x(A)$ množinski udio komponente A, a $P(A)$ tlak nad čistom komponentom A. Raoultov zakon grafički je prikazan na slici 1. Za ukupni tlak pare smjese komponenti A i B dakle vrijedi:

$$p / Pa = p(A) / Pa + p(B) / Pa = x(A) \cdot P(A) / Pa + x(B) \cdot P(B) / Pa \quad (2)$$

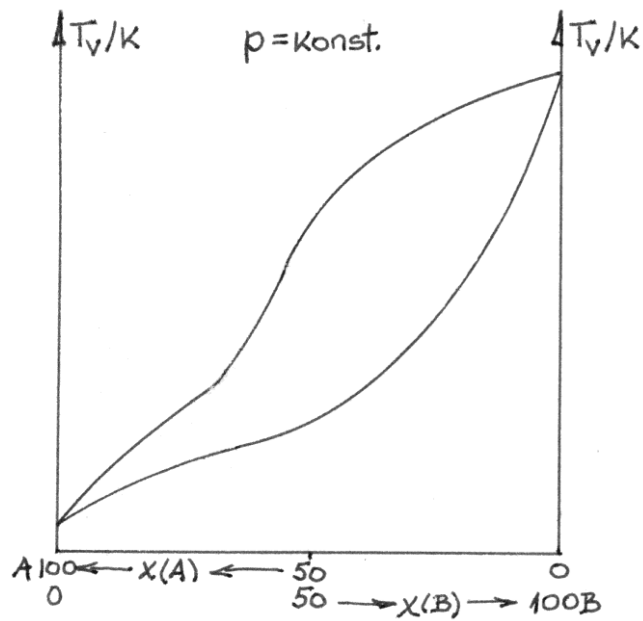
Razlikujemo dva osnovna odstupanja od Raoultovog zakona:

1. Ako je kod stalne temperature tlak para neke smjese viši nego što bi trebao biti prema Raoultovom zakonu, sustav pokazuje *pozitivnu devijaciju* od zakona. Ova vrsta devijacije obično je povezana s pozitivnom toplinom miješanja i ekspanzijom volumena. Za takav je sustav krivulja vrelišta kod stalnog tlaka obično konveksna prema nižoj temperaturi (slika 3b).
2. Ako je kod stalne temperature tlak pare smjese niži nego što bi trebao biti prema Raoultovom zakonu, sustav pokazuje *negativnu devijaciju* od zakona. Ova devijacija vezana je uz negativnu toplinu miješanja i kontrakciju volumena. Kod

ovakvog sustava, krivulja vrelišta kod stalnog tlaka konveksna je prema višoj temperaturi (slika 3a).



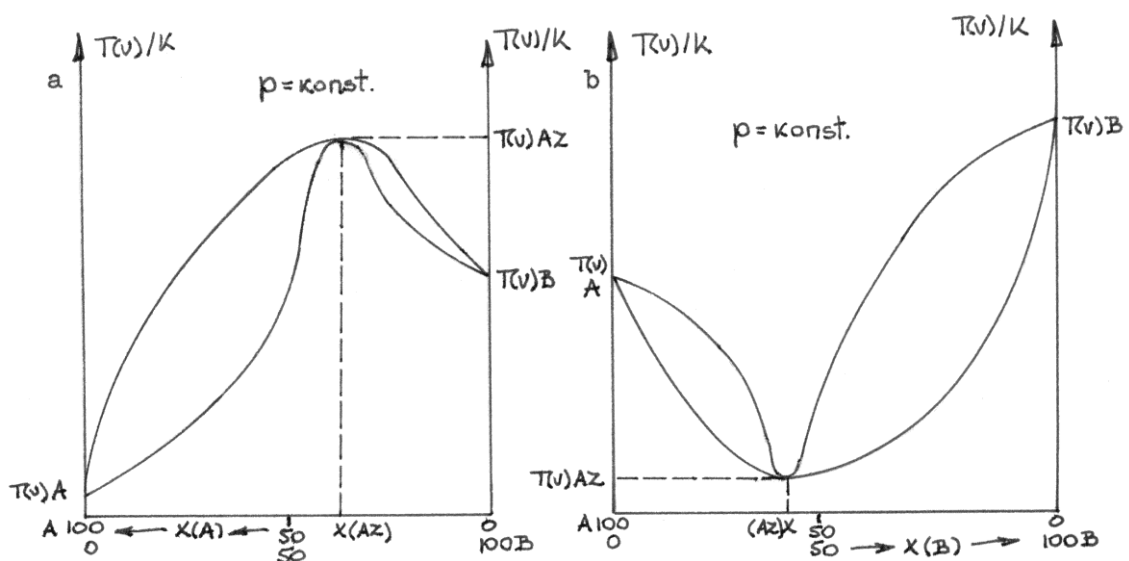
Slika 1. Shematski prikaz Raoultovog zakona



Slika 2. Zeotropni dijagram vrenja

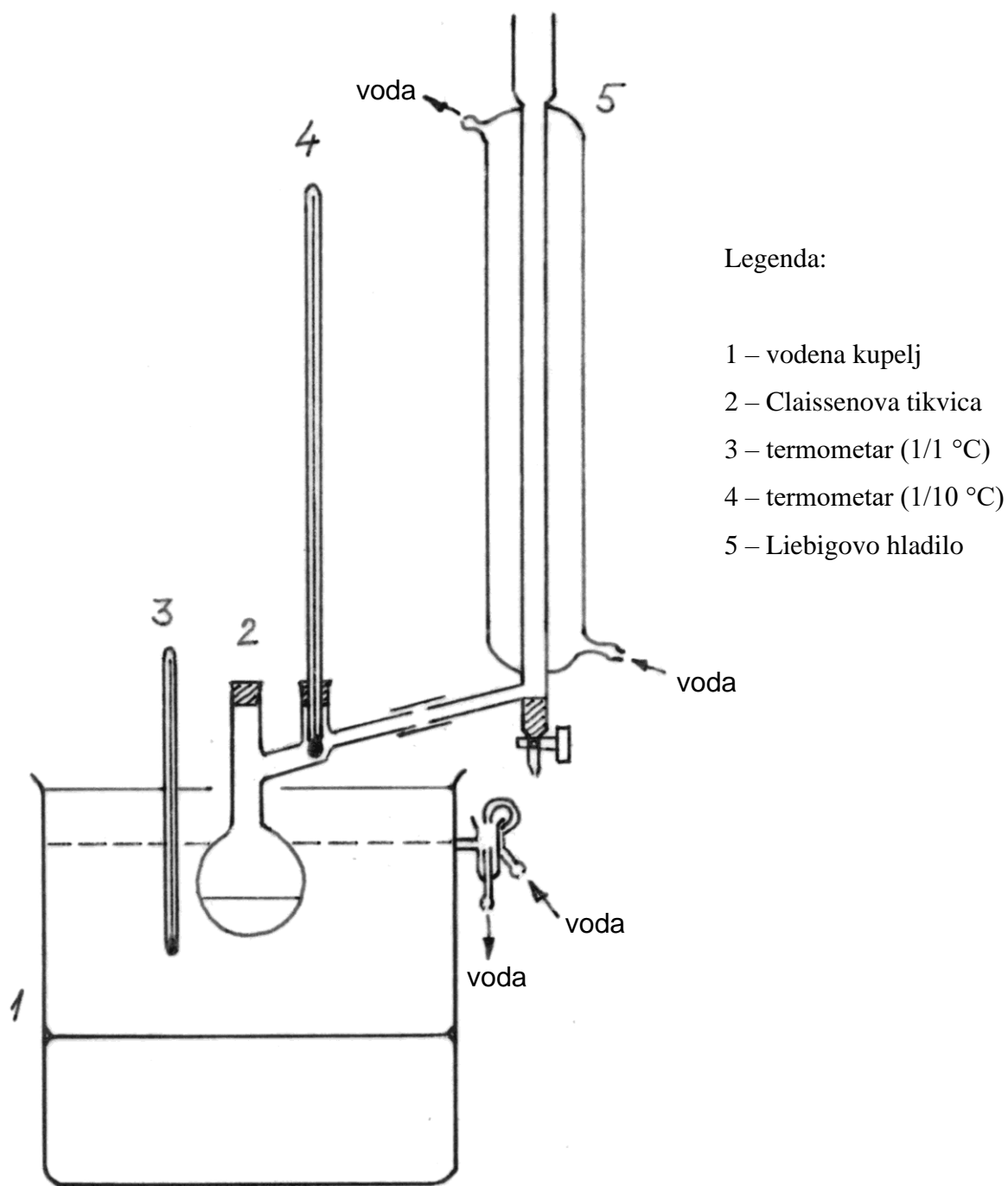
Prema tome razlikujemo dva osnovna tipa dijagrama vrenja:

1. Slika 2 prikazuje dvokomponentnu smjesu čije je vrelište kod svih sastava između vrelišta čistih komponenata. Sastav pare smjese ni pri kojim uvjetima nije jednak sastavu kapljevine, a vrelište smjese postupno raste s povećanjem udjela teže hlapive komponente. Takva smjesa naziva se *zeotropnom*.
2. Slike 3a i 3b prikazuju krivulje vrenja smjesa koje za određene množinske udjele imaju vrelišta niža odnosno viša od vrelišta čistih komponenata. Destilacijom smjesa se ne približava čistim komponentama A i B, već smjesi koja ima minimalnu odnosno maksimalnu temperaturu vrelišta. U toj, tzv. azeotropnoj točki para i kapljevina imaju isti sastav, $x(AZ)$. Takva smjesa naziva se *azeotropnom*.



Slika 3. Azeotropni dijagrami vrenja

4. APARATURA:



Slika 4. Aparatura za destilaciju

5. OPIS RADA:

Na samom početku rada otvori se protok vode kroz aparaturu da bi se napunilo hladilo. Zatim se podesi protok vode kroz kupelj stezanjem ili opuštanjem stezaljke tako da voda brzo kapa u pretoku. Ukoliko je razina vode preniska, kupelj se dopunjava demineraliziranom vodom. Kupelj se uključi i postavi da se zagrijava.

Zatim se **slaže aparatura** prema slici 4:

1. Tikvica, koja mora biti **potpuno suha**, uroni se što dublje u kupelj da bi se postigao najbolji prijenos topline.
2. Visina Liebigovog hladila namjesti se tako da gumena cijev koja spaja tikvicu s hladilom bude sasvim ravna, kako bi para lako dolazila u hladilo a kondenzat se neometano vraćao u tikvicu.
3. Na sporedni otvor tikvice stavi se precizni termometar ($1/10\text{ }^{\circ}\text{C}$) za mjerenje vrelišta smjese. Dno termometra mora biti što niže, na putu para iz tikvice, ali **ne smije** dodirivati stijenke.
4. U vodenu kupelj postavi se termometar za kontrolu temperature kupelji ($1/1\text{ }^{\circ}\text{C}$). Kupelj se pokrije prstenovima i krpama da što manje vode isparava iz nje, jer vodena para kondenzirana na vanjskim stijenkama hladila može kapnuti u uzorak i tako ga onečistiti.

Kad je aparatura spremna za rad, određuje se **vrelište čiste komponente A ili B**:

1. Zadana količina prve komponente doda se kroz glavni otvor tikvice, i tikvica se dobro začepi. Temperatura u kupelji treba biti $10 - 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ iznad očekivanog vrelišta kapljevine u tikvici.
2. Početak vrenja čiste komponente A primijeti se po skupljanju destilata u hladilu iznad pipca. Kako je sastav poznat (100 % komponente A), nije potrebno uzimati uzorak za analizu u refraktometru.
3. Radi inertnosti preciznog termometra ($1/10\text{ }^{\circ}\text{C}$) potrebno je pričekati nekoliko minuta da se živa u termometru ustali prije očitavanja temperature vrelišta, t_v , čiste komponente A. Pri tom se zapiše i početna vrijednost atmosferskog tlaka, $p_1/\text{mm Hg}$.
4. Tikvica se zajedno sa stalkom izvuče iz kupelji da bi se zagrijavanje prekinulo. Destilat iz hladila ispusti se u semimikro epruvetu i vrati u tikvicu. Kroz glavni otvor tikvice zatim se otpipetira zadana količina komponente B, tikvica se začepi i vraća u kupelj.

Određivanje **sastava smjese**:

1. Početak vrenja smjese vidi se po ponovnom skupljanju kondenzata iznad pipca hladila. Čim se skupi malo kondenzata, ispušta se u semimikro epruvetu koja se odmah začepi da bi se spriječio gubitak hlapivije komponente.
2. Uzorak se odmah analizira u refraktometru. Provjeri se je li temperatura prizme refraktometra 20 °C. Prizma se otvori i prebriše vatom umočenom u za to predviđen aceton i pričeka da se osuši. Kapalicom se iz epruvete uzme uzorak i nanese u tankom sloju po cijeloj površini prizme, koja se zatim brzo zatvori da bi se spriječilo hlapljenje uzorka. Lijevim vijkom pomiče se granica loma dok ne uđe u vidno polje i namjesti se točno na križište dviju dijagonala, dok se desnim vijkom po potrebi izoštrava. Zatim se na donjoj skali očita indeks loma parne faze (četvrtu decimalu potrebno je procijeniti), koji se zapiše u tablicu mjernih podataka, $n_D^{20}(v)$.
3. Za to vrijeme se na termometru ustalila temperatura vrelišta, t_v , pa ju se zapisuje u tablicu.
4. Tikvica se izvadi iz kupelji da se prekine vrenje. Kad se smjesa u tikvici malo ohladi, kapalicom se uzima uzorak za analizu iz tikvice. Uzorak se analizira na refraktometru na opisani način, i dobiva se indeks loma kapljevine faze, $n_D^{20}(l)$.
5. U semimikro epruvetu ispusti se preostali kondenzat iz hladila i zajedno s ostatkom uzorka vrati se u tikvicu. U smjesu se zatim doda druga količina komponente B i postupak određivanja $n_D^{20}(v)$, t_v i $n_D^{20}(l)$ nastavlja se kako je opisano.

Kada se završi rad s jednom stranom dijagrama vrenja, aparatura se rastavi, tikvica se isprazni (sadržaj se baca u bocu za organski otpad) i ispere acetonom. Kad je u potpunosti suha, aparatura se ponovno sastavi, u tikvicu stavi čista komponenta B i postupak se ponavlja.

NAPOMENA: Sav pribor se ispire acetonom, a otpadni aceton skuplja u bocu za organski otpad. Ništa se NE PERE vodom!

Na kraju mjerenja još jednom se očita atmosferski tlak, $p_2/\text{mm Hg}$. Množinski sastav faza za zadanu smjesu očitava se iz baždarnog dijagrama n_D^{20} / x koji se nalazi u laboratoriju.

6. MJERNI PODACI:

| Br. | Smjesa | $n_D^{20}(v)$ | $t_v / ^\circ C$ | $n_D^{20}(l)$ | $x(C_6H_6,v) / \%$ | $x(C_6H_6,l) / \%$ |
|-----|--|---------------|------------------|---------------|--------------------|--------------------|
| 1 | 40 cm ³ C ₆ H ₆ | --- | 79,9 | --- | --- | --- |
| 2 | + 3 cm ³ (CH ₃) ₂ CO | 1,4683 | 74,0 | 1,4880 | 72,5 | 85,5 |
| ... | | | | | | |
| 5 | 25 cm ³ (CH ₃) ₂ CO | --- | 56,5 | --- | --- | --- |
| 6 | + 2 cm ³ C ₆ H ₆ | 1,3618 | 56,7 | 1,3747 | 1,5 | 8,5 |
| ... | | | | | | |

$$p_1 = 749,5 \text{ mm Hg}$$

$$p_2 = 748,9 \text{ mm Hg}$$

7. RAČUN I GRAF:

$$\bar{p} / \text{mm Hg} = \frac{p_1 / \text{mm Hg} + p_2 / \text{mm Hg}}{2} = \frac{749,5 + 748,9}{2} = 749,2$$

Očitati temperaturu i sastav azeotropne točke ako ona postoji.

8. REZULTAT:

Dobiveni dijagram vrenja.

9. ZAKLJUČAK:

Iz dobivenog dijagrama vrenja zaključiti o kakvoj je smjesi riječ.

NAPETOST POVRŠINE

1. VJEŽBA 11.: Napetost površine

2. **ZADATAK:** Odredite napetost površine otopina zadanih koncentracija pri sobnoj temperaturi (navedite zadane koncentracije te srednju sobnu temperaturu):

- a) metodom stalagmometra;
- b) metodom mjerenja težine kapi.

3. TEORIJSKI UVOD:

Granica dvaju faza je sloj u kojemu se tvar ponaša drugačije nego u ostatku homogene faze. Granične pojave javljaju se na granicama svih faza, ali najizraženije su one na granici kapljevina – plin (zrak). Svaka kapljevina zbog razlike međumolekulnih sila unutar kapljevine i onih na njezinoj površini u dodiru sa zrakom nastoji zauzeti oblik kugle, jer kugla ima najmanju površinu. To nastojanje smanjenja površine kapljevine naziva se *površinska napetost*. Izražava se kao energija potrebna da bi se površina povećala za jediničnu, pa joj je dimenzija J m^{-2} , tj. N m^{-1} . Površinska napetost smanjuje se s povišenjem temperature, tako da se u pravilu određuje pri stalnoj temperaturi.

Površinska napetost otopina razlikuje se od one čistog otapala. Tvari koje se sakupljaju gotovo isključivo u blizini površine znatno snižavaju površinsku napetost otopine, pa se nazivaju *površinski aktivnim tvarima*. To su najčešće organske tvari koje se sastoje od liofilnog i liofobnog dijela, te se na površini orijentiraju tako da im liofilni dio ostaje uronjen u kapljevinu dok se liofobni okreće prema zraku. Elektroliti pak ne mijenjaju površinsku napetost, ili je neznatno povećavaju zbog povlačenja iona iz površinskog sloja prema unutrašnjosti uslijed međuionskih privlačenja. Takve tvari nazivaju se *površinski neaktivnima*.

Površinska napetost mjeri se nizom metoda, među kojima su metoda stalagmometra i metoda mjerenja težine kapi.

a) Metoda stalagmometra zasniva se na mjerenju volumena kapi koja se otkida s dna *stalagmometra*, pipete određenog volumena iz koje kapljevina istječe kroz kapilaru. Metoda je usporedbena, tj. broj isteklih kapi ispitivane kapljevine uspoređuje se s onim kapljevine poznate površinske napetosti (najčešće vode). Time se izbjegava pogreška koja nastaje uslijed otkidanja kapi prije postizanja ravnoteže. Uz uvjet da se kap što

sporije formira, u trenutku otkidanja kapi sila teže uravnotežena je silom površinske napetosti, σ , na obodu kapilare:

$$m/\text{kg} \cdot g/\text{m s}^{-2} = 2 \cdot r/\text{m} \cdot \pi \cdot \sigma/\text{N m}^{-1} \quad (1)$$

gdje je m masa jedne kapi, g ubrzanje sile teže, a r polumjer dna kapilare na kojemu se formira kap. Ako se volumen stalagmometra, V_s , sastoji od b kapi kapljevine, uspostavljena ravnoteža sila može se pisati:

$$\frac{V_s/\text{dm}^3 \cdot \rho/\text{kg dm}^{-3} \cdot g/\text{m s}^{-2}}{b} = 2 \cdot r/\text{m} \cdot \pi \cdot \sigma/\text{N m}^{-1} \quad (2)$$

gdje je ρ gustoća ispitivane kapljevine. Kad se odredi broj kapi kapljevine poznate površinske napetosti, b_2 , i ispitivane kapljevine, b_1 , vrijedi:

$$V_s/\text{dm}^3 \cdot \rho_1/\text{kg dm}^{-3} \cdot g/\text{m s}^{-2} = 2 \cdot r/\text{m} \cdot \pi \cdot \sigma_1/\text{N m}^{-1} \cdot b_1 \quad (3)$$

$$V_s/\text{dm}^3 \cdot \rho_2/\text{kg dm}^{-3} \cdot g/\text{m s}^{-2} = 2 \cdot r/\text{m} \cdot \pi \cdot \sigma_2/\text{N m}^{-1} \cdot b_2 \quad (4)$$

Iz omjera jednadžbi (3) i (4) može se izračunati tražena površinska napetost:

$$\sigma_1/\text{N m}^{-1} = \sigma_2/\text{N m}^{-1} \frac{\rho_1/\text{g cm}^{-3} b_2}{\rho_2/\text{g cm}^{-3} b_1} \quad (5)$$

b) Metoda mjerenja težine kapi zasniva se na mjerenju mase kapi koja se otkida s dna kapilare. Jednadžba ravnoteža sila na obodu kapilare (1) vrijedi samo u slučaju formiranja idealne kapi. Kako se u stvarnosti otkida samo dio kapi (ponekad svega 60 %), potrebno je uvesti korekcijski faktor β :

$$m/\text{kg} \cdot g/\text{m s}^{-2} \cdot \beta = 2 \cdot r/\text{m} \cdot \pi \cdot \sigma/\text{N m}^{-1} \quad (6)$$

Iz čega se dobiva:

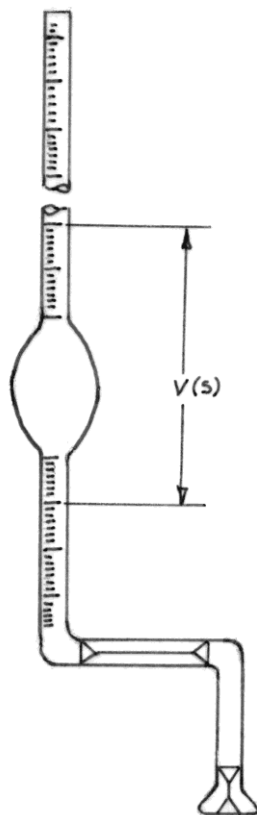
$$\sigma/\text{N m}^{-1} = \frac{\beta \cdot m/\text{kg} \cdot g/\text{m s}^{-2}}{2 \cdot r/\text{m} \cdot \pi} \quad (7)$$

Faktor β je praktički jednak za sve kapljevine (pod uvjetom da se kap sporo formira) i dan je grafički (u prilogu, str. 109) kao funkcija polumjera dna kapilare i volumena otkinute kapi, V_k :

$$\beta = f\left(\frac{r/\text{m}}{\sqrt[3]{V_k/\text{m}^3}}\right) \quad (8)$$

a) METODA SATALAGMOMETRA

4. APARATURA:



Slika 1. Stalagmometar

5. OPIS RADA:

Zadane otopine pripreve se u odmjernim tikvicama od 50 cm^3 . Iste otopine upotrebljavaju se i za mjerenje površinske napetosti metodom težine kapi! Stalagmometar se pažljivo izvadi iz kromsumporne kiseline (izvaditi posudu s kiselinom na radni stol!), temeljito opere vodovodnom vodom i na kraju ispere demineraliziranom vodom.

NAPOMENA: Kromsumporna kiselina je iznimno nagrizajuća, treba biti vrlo pažljiv kod rukovanja s njom. Zato se posuda prvom prilikom vrati u stol da se ne bi slučajno prevrnula tokom rada.

Stalagmometar se pričvrsti na stalak s dvije hvataljke s kojima se stegne ispod i iznad rezervoara. Kako stalagmometar treba biti nepomičan tijekom mjerenja, radi boljeg učvršćivanja nataknu se gumeni čepovi. Stalagmometar se mora postaviti što okomitije, kako bi brušeno dno kapilare bilo vodoravno i da bi se kap mogla jednoliko formirati na cijeloj površini. Iako bi mjerenje trebalo raditi pri stalnoj temperaturi, termostatiranje stalagmometra je nepraktično pa se mjeri pri sobnoj temperaturi koja ne varira previše.

Prije početka mjerenja zabilježi se sobna temperatura na najbližem termometru. Otopina se izlije u čašu, dno stalagmometra uroni se u čašu, i otopina usiše točno do jedne od najviših glavnih oznaka. Dno stalagmometra pažljivo se obriše čistom krpom. Ispusti se **točno jedna kap** ispitivane otopine, i zabilježi broj sporednih oznaka za koje se razina spustila. Odabere se koja će glavna oznaka služiti kao početna, i razina se namjesti točno na nju. Ponovno se očisti dno stalagmometra. Pusti se da otopina slobodno kapa brojeći kapi koje su istekle. Kad razina dođe do odabrane donje glavne oznake, kapanje se zaustavi, i zabilježi broj cijelih kapi, b , kao i broj sporednih oznaka ispod (+) ili iznad (-) odabrane oznake gdje se razina zaustavila nakon odvajanja posljednje cijele kapi.

Kod mjerenja volumena jedne kapi kao i kod brojanja cijelih kapi treba provjeriti dno stalagmometra na kraju mjerenja, da se vidi je li se otkinula cijela kap. Ako nije, ispusti se još jedna cijela kap i ubroji u mjerenje.

NAPOMENA: Za vrijeme kapanja na vrhu stalagmometra ne smije se držati prst ili propipeta jer bi u stalagmometru mogao nastati potlak i utjecati na veličinu kapi. Kod zaustavljanja kapanja treba paziti da se stalagmometar ne zatrese i ne dođe do preranog otkidanja kapi.

Nakon što su mjerenja završena za svih 5 otopina, stalagmometar se temeljito opere, i mjeri se broj kapi za čistu vodu. Nakon zadnjeg mjerenja očita se još jednom sobna temperatura.

6. MJERNI PODACI:

| $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) / \%$ | 1 kap podioka | b | \pm podioka |
|---|---------------|-----|---------------|
| 9,5 | 16 | 28 | - 4 |
| ... | ... | ... | ... |
| 76,9 | | | |
| H ₂ O | 15 | 23 | + 3 |

$t_1 / ^\circ\text{C} =$

$t_2 / ^\circ\text{C} =$

NAPOMENA: Literaturni podaci za površinsku napetost i gustoću vode, te ovisnost gustoća otopina o koncentraciji i temperaturi nalaze se u prilogu (str. 103 - 108). Za vodenu otopinu detergenta uzima se da ima jednaku gustoću kao voda pri toj temperaturi. Vrijednost gustoće za zadanu koncentraciju i radnu temperaturu računa se interpoliranjem, odnosno ekstrapoliranjem. Jednadžbe i primjeri dani su u uvodu. U referat se piše kompletan račun.

7. RAČUN:

$$\sigma(9,5 \% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}, 21 \text{ }^\circ\text{C})/\text{N m}^{-1} =$$

$$= \sigma(\text{H}_2\text{O}, 21 \text{ }^\circ\text{C})/\text{N m}^{-1} \frac{\rho(9,5 \% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}, 21 \text{ }^\circ\text{C})/\text{g cm}^{-3}}{\rho(\text{H}_2\text{O}, 21 \text{ }^\circ\text{C})/\text{g cm}^{-3}} \frac{b(\text{H}_2\text{O})}{b(9,5 \% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH})}$$

$$\sigma(\text{H}_2\text{O}, 21 \text{ }^\circ\text{C}) = 7,258 \cdot 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$$

$$\rho(9,5 \% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}, 21 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,98526 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}, 21 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,99802 \text{ g cm}^{-3}$$

$$b(9,5 \% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 28 + \frac{4}{16} = 28,25$$

$$b(\text{H}_2\text{O}) = 23 - \frac{3}{15} = 22,80$$

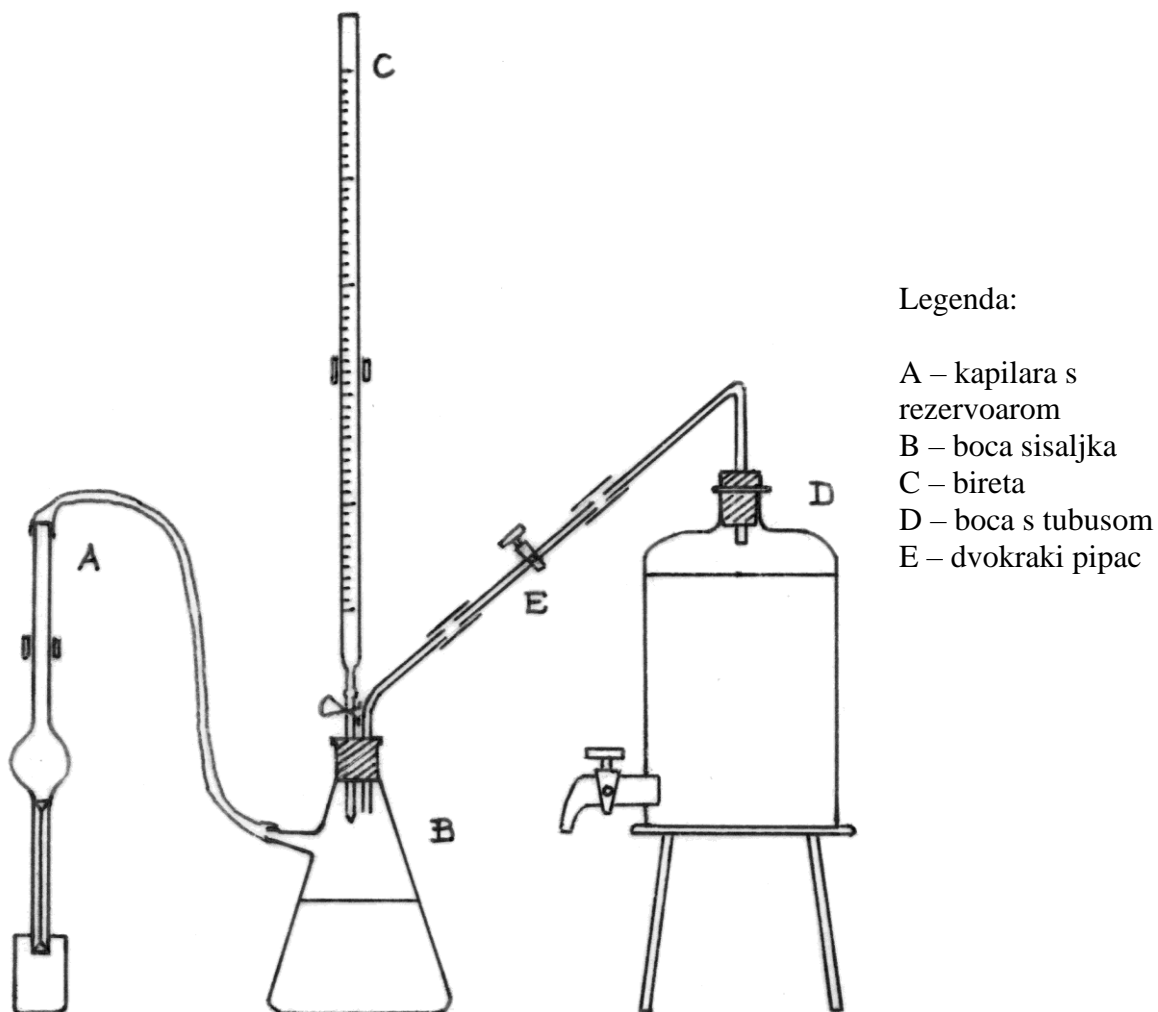
$$\sigma(9,5 \% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}, 21 \text{ }^\circ\text{C})/\text{N m}^{-1} = 7,258 \cdot 10^{-2} \frac{0,98526}{0,99802} \frac{22,80}{28,25} = 5,783 \cdot 10^{-2}$$

8. REZULTAT:

| | | | |
|---|-------|-----|------|
| $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) / \%$ | 9,5 | ... | 76,9 |
| $\sigma / \text{N m}^{-1} \cdot 10^{-2}$ | 5,783 | ... | |

b) METODA MJERENJA TEŽINE KAPI

4. APARATURA:



Slika 2. Aparatura za određivanje površinske napetosti metodom mjerenja težine kapi

5. OPIS RADA:

Zadane otopine pripreve se u odmjernim tikvicama od 50 cm³. Iste otopine upotrebljavaju se i za mjerenje površinske napetosti metodom stalagmometra! Kapilara s rezervoarom (A) pažljivo se izvadi iz kromsumporne kiseline (izvaditi posudu s kiselinom na radni stol!), temeljito opere vodovodnom vodom i na kraju ispere demineraliziranom vodom.

NAPOMENA: Kromsumporna kiselina je iznimno nagrizajuća, treba biti vrlo pažljiv kod rukovanja s njom. Zato se posuda prvom prilikom vrati u stol da se ne bi prevrnula tokom rada.

Kapilara se spoji s bocom sisaljkom (B) i učvrsti na stalak u okomitom položaju. Otvor birete (C) stegne se štipaljkom i bireta se napuni vodom. Boca sisaljka i boca s

tubusom (D) napune se vodovodnom vodom, prva do otprilike dvije trećine volumena, druga što je više moguće. Tijekom rada potrebno je povremeno nadopunjavati bocu (D) kad usisavanje kapljevine u kapilaru uspori. Aparatura se spoji prema slici 2, nastojeći postići što bolje brtvljenje svih spojeva da prilikom rada zrak ne bi ulazio u aparaturu.

Ispitivana otopina prelije se u čašu i u nju se uroni dno kapilare. Uz otvoreni pipac (E) ispušta se voda iz boce (D) sve dok nastali potlak ne povuče otopinu u kapilaru. Rezervoar kapilare puni se preko polovice, a onda se zatvore pipac na boci (D) i pipac (E). Očita se sobna temperatura i tarira posudica za vaganje odnosno odredi njezina masa, m_1 . Kao kod metode stalagmometra, ni ovdje nije praktično termostatirati kapilaru tijekom rada.

Potlak bi trebao držati otopinu u kapilari sve dok se kapanje ne potakne puštanjem vode iz birete da kapa. Uslijed nesavršenog brtvljenja aparature može doći do kapanja iz kapilare i bez dodavanja vode iz birete. Kako je točnost mjerenja bolja što je kapanje sporije, par kapi iz birete se prema potrebi pušta samo radi iniciranja kapanja. Nakon prvih par kapi, kad se kapanje ustalilo, podmeće se tarirana posudica za vaganje pod kapilaru. Hvata se 10 – 20 kapi iz rezervoara kapilare, zabilježi broj kapi, b , i odredi njihova masa, m_2 , vaganjem posudice na digitalnoj vagi s preciznošću od $\pm 0,01$ g. Radi jednostavnosti, nije potrebno prazniti posudicu za vaganje između dva mjerenja, ali onda u računu treba oduzeti masu prethodnog mjerenja, a ne samo masu posudice za vaganje. Na kraju mjerenja ponovno se očita sobna temperatura na najbližem termometru.

6. MJERNI PODACI:

| $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) / \%$ | b | m_2 / g |
|---|-----|------------------|
| 9,5 | 15 | 17,24 |
| ... | | |
| 76,9 | | |

$$m_1 / \text{g} = 16,37$$

$$2r / \text{cm} = 0,550 \text{ (promjer dna kapilare s kojom se radi zabilježen je u radnom stolu)}$$

$$t_1 / ^\circ\text{C} = \quad \quad \quad t_2 / ^\circ\text{C} =$$

NAPOMENA: Literaturni podaci za ovisnost gustoća otopina o koncentraciji i

temperaturi, kao i graf $\beta = f\left(\frac{r / \text{cm}}{\sqrt[3]{V_k / \text{cm}^3}}\right)$ nalaze se u prilog (str. 103 –109). Vrijednost

gustoće za zadanu koncentraciju i radnu temperaturu računa se interpoliranjem, odnosno

ekstrapoliranjem. Jednadžbe i primjeri dani su u uvodu. U referat se piše kompletan račun.

7. RAČUN:

$$m_k(9,5\%)/g = \frac{m_2/g - m_1/g}{b} = \frac{17,24 - 16,37}{15} = 5,739 \cdot 10^{-2}$$

$$m_k(9,5\%)/kg = 5,739 \cdot 10^{-5}$$

$$V_k(9,5\%)/cm^3 = \frac{m_k(9,5\%)/g}{\rho(9,5\%, 21\text{ °C})/g\ cm^{-3}} = \frac{5,739 \cdot 10^{-2}}{0,98270} = 5,840 \cdot 10^{-2}$$

$$V_k(9,5\%)^{1/3} = 0,388\ cm \quad r = 0,275\ cm = 2,75 \cdot 10^{-3}\ m$$

$$\beta(9,5\%) = f\left(\frac{r/cm}{\sqrt[3]{V_k/cm^3}}\right) = f\left(\frac{0,275}{0,388}\right) = f(0,709) = 1,64$$

$$\sigma(9,5\%)/N\ m^{-1} = \frac{1,64 \cdot 5,739 \cdot 10^{-5} \cdot 9,81}{2 \cdot 2,75 \cdot 10^{-3} \pi} = 5,34 \cdot 10^{-2}$$

8. REZULTAT:

| | | | |
|------------------------------------|------|-----|------|
| $\varphi(C_2H_5OH) / \%$ | 9,5 | ... | 76,9 |
| $\sigma / N\ m^{-1} \cdot 10^{-2}$ | 5,34 | ... | |

NAPOMENA: Radi usporedbene analize metoda, potrebno je nacrtati graf koji prikazuje ovisnost površinske napetosti o koncentraciji za obje metode.

9. ZAKLJUČAK:

Ocijeniti je li riječ o površinski aktivnoj tvari i zaključiti koja je metoda točnija.

ADSORPCIJA

1. VJEŽBA 10.: Adsorpcija

2. ZADATAK: Napisati Freundlichovu izotermu za adsorpciju organske kiseline zadanih koncentracija na aktivnom ugljenu pri zadanoj temperaturi (navedite zadane koncentracije te srednju temperaturu termostata).

3. TEORIJSKI UVOD:

Adsorbensi su krutine koje na svojoj površini mogu vezati molekule plina ili otopljene tvari. To svojstvo je posebice izraženo za porozne tvari čija je specifična aktivna površina vrlo velika, znatno veća od geometrijske površine. Najčešće upotrebljavani adsorbensi su aktivni ugljen, silikagel, zeoliti i sl.

Adsorpcija je uzrokovana privlačnim silama između površine adsorbensa i molekula u plinu ili otopini koje se adsorbiraju (adsorbendum), i stoga je popraćena oslobađanjem topline. Postoji više vrsta adsorpcije, ovisno o privlačnim silama kojima se tvari vežu na adsorbens. Kod *kemisorpcije* molekule se na površinu adsorbensa vežu kovalentnim kemijskim vezama. Pri tomu se oslobađa dosta topline, a ravnoteža se razmjerno sporo postiže. Kod *ionske* adsorpcije nastaju ionske veze (djelovanje elektrostatskog naboja) pa se ne oslobađa toliko topline. Kad među adsorbensom i adsorbiranom tvari postoje samo Van der Waalsove sile, riječ je o reverzibilnoj *fizikalnoj* adsorpciji. Tada se adsorpcijska ravnoteža postiže vrlo brzo, uz malo oslobođene topline. U stvarnim slučajevima javljaju se elementi sve tri vrste adsorpcije, pri čemu jedna više ili manje prevladava.

Količina adsorbirane tvari na površini adsorbensa ovisi o specifičnim svojstvima površine, o svojstvima molekula koje se adsorbiraju, o koncentraciji otopine odnosno tlaku plina i o temperaturi. Uobičajeno je prikazivati ravnotežnu količinu adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji odnosno tlaku pri određenoj temperaturi. Taj prikaz, u obliku jednadžbe ili grafički, naziva se *adsorpcijskom izotermom*.

Izoterme se nazivaju imenima autora, a među najpoznatijima su empirijska Freundlichova izoterma, te teorijski izvedene Langmuirova i B.E.T. (Brunauer, Emmet i Teller) izoterma. Langmuirova izoterma izvedena je uz pretpostavku da adsorpcija prestaje zasićenjem površine monomolekulnim slojem adsorbirane tvari. B.E.T. izoterma

izvedena je uz pretpostavku da se nakon zasićenja površine monomolekulnim slojem adsorpcija nastavlja stvaranjem više adsorbiranih slojeva. Teorijske izoterme najtočnije su za adsorpciju iz plinske faze, ali nisu dovoljno točne za složenije slučajeve adsorpcije u otopinama. Stoga je iz eksperimentalne ovisnosti količine adsorbirane tvari iz otopine, a , o njezinoj ravnotežnoj koncentraciji, c , empirijski izvedena Freundlichova izoterma:

$$a / \text{mmol g}^{-1} = \alpha \cdot (c / \text{mol dm}^{-3})^{1/n} \quad (1)$$

pri čemu se količina adsorbirane tvari izražava po gramu adsorbensa. Freundlichova izoterma i njezine konstante mogu poslužiti za usporedbu više sustava adsorbens – adsorbendum, ili za uspoređivanje rezultata unutar istog sustava za razne uvjete rada.

Adsorpcija se primjenjuje često i u razne svrhe, najviše u postupcima pročišćavanja tvari (čišćenje vode i drugih kemikalija, obezbojivanje, rafiniranje naftnih derivata i sl.). Adsorpcija iz plinske faze (B.E.T. izoterma) služi za određivanje aktivne površine praškastih katalizatora. Važno svojstvo nekih adsorbensa jest selektivnost kod adsorpcije koja može poslužiti za razdvajanje komponenata smjese. Na tom svojstvu zasniva se i analitička metoda kromatografije.

4. APARATURA:

Upotrebljava se standardno laboratorijsko posuđe i termostat koji održava temperaturu adsorpcijske ravnoteže.

5. OPIS RADA:

Zbog tromosti zagrijavanja vode u termostatu, treba ga uključiti i namjestiti zadanu temperaturu na samom početku vježbe, te prema potrebi nadopuniti vodu u kadi do oznake. Prirede se zadane otopine organskih kiselina u odmjernim tikvicama od 250 cm^3 iz matičnih otopina koncentracije 4 mol dm^{-3} . U posudici za vaganje važe se pet odvaga aktivnog ugljena od $1 \pm 0,25 \text{ g}$, s točnošću od $0,01 \text{ g}$. Ugljen se lijevkom za krutine prebaci u reagens boce, pazeći da pri tom bude što manje rasipanja. U bocu se **odmjernom (trbušastom) pipetom** otpipetira alikvot od 100 cm^3 kiseline, dobro se pomiješa s aktivnim ugljenom pazeći da ugljen ne ostane na stijenkama, i stavi u termostat u kojemu je postignuta zadana temperatura. Svih pet otopina kiseline moraju biti **jednako dugo** u doticaju s aktivnim ugljenom. Zato treba zabilježiti vrijeme stavljanja boce u termostat i pričekati barem 5 minuta prije dodavanja kiseline u iduću bocu, jer će filtriranje ugljena nakon adsorpcije toliko potrajati.

NAPOMENA: Sve otopine moraju biti u doticaju s aktivnim ugljenom jednako dugo pri zadanoj temperaturi! Zato se boce stavljaju u termostat čim se kiselina pomiješa s ugljenom. Ako termostat još nije postigao zadanu temperaturu, pričekava se s dodavanjem kiseline u boce dok temperatura nije postignuta.

Budući da se adsorpcijska ravnoteža postupno uspostavlja, potrebno je boce držati u termostatu što je dulje moguće (oko 90 minuta). Za to vrijeme kontrolira se i bilježi promjena temperature u termostatu pomoću kontrolnog živinog termometra. Nakon ustaljenja temperature zapisuje se barem 4 temperature u razmacima ~30 min.

Dok boce sa smjesama stoje u termostatu, određuje se početna koncentracija pripremljenih otopina kiseline. U Erlenmeyerovu tikvicu **odmjernom (trbušastom) pipetom** otpipetira se alikvot kiseline, koji se odabire tako da utrošak kod titracije bude blizu optimalnih 5 – 15 cm³. Preporuča se da se počne od najrazrijeđenije smjese i za nju uzme veći alikvot. Titrira se 0,5 mol dm⁻³ otopinom NaOH, uz fenolftalein kao indikator, do promjene boje u ružičastu. Svaka otopina se titrira po mogućnosti tri puta, i najbolje je napraviti jednak broj titracija za svaku otopinu kako bi pogreška bila jednaka. Na kraju se odmjerne tikvice isprazne i isperu, jer će se u njih filtrirati kiselina nakon adsorpcije.

Nakon adsorpcije boce se jedna po jedna vade iz termostata, pri čemu se zabilježi vrijeme vađenja radi provjere ukupnog vremena provedenog u termostatu. Smjesa se filtrira u opranu odmjernu tikvicu. Nakon što su sve smjese filtrirane, na prethodno opisani način određuje se ravnotežna koncentracija kiseline nakon adsorpcije.

6. MJERNI PODACI:

$$c(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$f(\text{NaOH}) = 0,975$$

$$m_1 = 19,73 \text{ g (masa posudice za vaganje, nije potrebno ako se tarira)}$$

$$t = 33,5 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$$

| m_2 / g | $V_1(\text{kis.}) / \text{cm}^3$ | $V_1(\text{NaOH}) / \text{cm}^3$ | $V_2(\text{kis.}) / \text{cm}^3$ | $V_2(\text{NaOH}) / \text{cm}^3$ |
|------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 20,74 | 50,0 50,0 50,0 | 9,43 9,31 9,39 | 50,0 50,0 | 7,89 8,21 |
| 20,81 | 50,0 25,0 25,0 | 21,83 10,77 11,09 | 25,0 25,0 25,0 | 9,12 9,05 9,18 |
| ... | | | | |

7. RAČUN:

$$\bar{V}_1(\text{kis.})/\text{cm}^3 = \frac{50,0 + 50,0 + 50,0}{3} = 50,0$$

$$\bar{V}_1(\text{NaOH})/\text{cm}^3 = \frac{9,43 + 9,31 + 9,39}{3} = 9,38$$

$$\bar{V}_2(\text{kis.})/\text{cm}^3 = \frac{50,0 + 50,0}{2} = 50,0$$

$$\bar{V}_2(\text{NaOH})/\text{cm}^3 = \frac{7,89 + 8,21}{2} = 8,05$$

$$c(\text{kis.})/\text{mol dm}^3 = \frac{\bar{V}(\text{NaOH})/\text{cm}^3 \cdot c(\text{NaOH})/\text{mol dm}^{-3} \cdot f(\text{NaOH})}{\bar{V}(\text{kis.})/\text{cm}^3}$$

$$c_1 / \text{mol dm}^{-3} = \frac{9,38 \cdot 0,5 \cdot 0,975}{50,0} = 0,0914$$

$$c_2 / \text{mol dm}^{-3} = \frac{8,05 \cdot 0,5 \cdot 0,975}{50,0} = 0,0785 \quad \log c_2 = -1,10$$

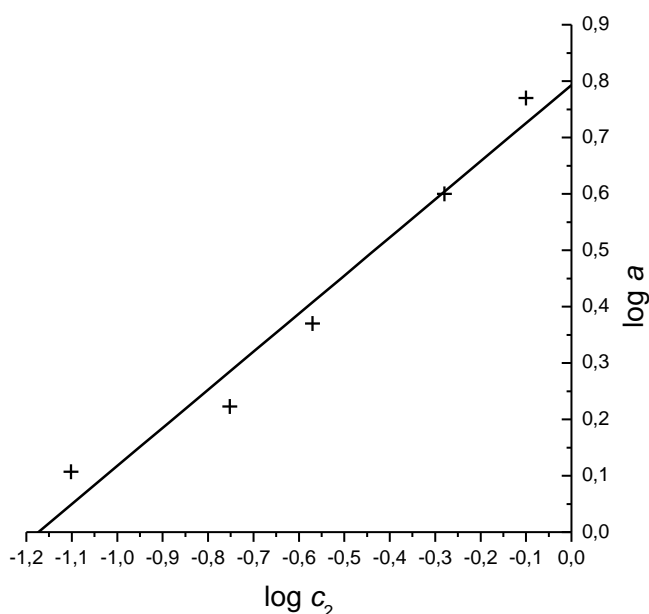
$$x / \text{mmol} = V(\text{kis.}) / \text{cm}^3 (c_1 - c_2) / \text{mol dm}^{-3} (1000 \text{ cm}^3/\text{dm}^3 \cdot 0,001 \text{ mmol/mol})$$

$$x / \text{mmol} = 100 (c_1 - c_2) / \text{mol dm}^{-3} = 100 (0,0914 - 0,0785) = 1,29$$

$$m' / \text{g} = m_2 / \text{g} - m_1 / \text{g} = 20,74 - 19,73 = 1,01$$

$$a / \text{mmol g}^{-1} = \frac{x / \text{mmol}}{m' / \text{g}} = \frac{1,29}{1,01} = 1,28 \quad \log a_1 = 0,107$$

Linearizacija jednadžbe (1): $\log a / \text{mmol g}^{-1} = \log \alpha + 1/n \log c_2 / \text{mol dm}^{-3}$



Odsječak pravca:

$$\log \alpha = 0,79$$

$$\alpha = 6,2$$

Nagib pravca:

$$1/n = \frac{0,79}{1,17} = 0,68$$

NAPOMENA: Odsječak i nagib pravca mogu se odrediti i metodom najmanjih kvadrata.

8. REZULTAT:

$$a / \text{mmol g}^{-1} = 6,2 (c / \text{mol dm}^{-3})^{0,68}$$

9. ZAKLJUČAK:

Prokomentirati dobivene rezultate.

PROVODNOST ELEKTROLITA

1. VJEŽBA 14.: Provodnost elektrolita

2. ZADATAK: Pri zadanoj temperaturi (navedite srednju temperaturu termostata) odrediti električnu provodnost, množinsku provodnost, te:

- koeficijent provodnosti za jaki elektrolit zadanih koncentracija,
- stupanj disocijacije i konstantu disocijacije za slabi elektrolit zadanih koncentracija (navedite elektrolite te zadane koncentracije).

3. TEORIJSKI UVOD:

Vodne otopine elektrolita dobri su vodiči električne struje (vodiči 2. reda), a vodljivost ovisi o vrsti iona, koncentraciji i temperaturi otopine. Za razliku od elektrona koji su nosioci naboja u metalnim vodičima, ioni u elektrolitima su pozitivno ili negativno nabijeni pa se pod utjecajem električnog polja kreću u oba smjera, svaki prema svojoj elektrodi. Struja koja teče kroz elektrolit jednaka je sumi naboja koju u jedinici vremena prenesu anioni u jednom i kationi u drugom smjeru. Različiti ioni u električnom polju putuju različitim brzinama, što se opisuje *ionskom pokretljivošću*, $u / \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, tj. brzinom gibanja iona u jediničnom električnom polju (1 V m^{-1}).

Električna provodnost elektrolita, κ , može se definirati promatrajući elektrolit u jediničnoj kocki volumena 1 m^3 . Između elektroda površine 1 m^2 međusobno udaljenih 1 m nalazi se elektrolit koncentracije c , čiji je stupanj disocijacije α . Dakle, u jediničnoj kocki ima $\alpha \cdot c$ kationa i isto toliko aniona. Ako se na elektrode narine napon E , ioni počinju putovati prema njima. Jedan mol kationa pokretljivosti u_+ prenese u sekundi kroz jediničnu površinu količinu naboja $E \cdot F \cdot u_+$ (F – Faraday = 96500 C mol^{-1}). Svi kationi u jediničnoj kocki tako prenesu $E \cdot F \cdot u_+ \cdot \alpha \cdot c$ naboja, koliko i anioni. Tako je ukupno prenesena količina naboja u sekundi, tj. jakost struje:

$$I / \text{A} = E / \text{V} \cdot F / \text{C mol}^{-1} \cdot (u_+ + u_-) / \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \cdot \alpha \cdot c / \text{mol m}^{-3} \cdot l / \text{m} \quad (1)$$

gdje je l razmak između elektroda. Kako je po Ohmovom zakonu:

$$\frac{I / \text{A}}{E / \text{V}} = \frac{1}{R / \Omega} = G / \text{S} \quad (2)$$

uvrštenjem u izraz (1) dobivamo:

$$\frac{G / \text{S}}{l / \text{m}} = \kappa / \text{S m}^{-1} = F / \text{C mol}^{-1} \cdot \alpha \cdot c / \text{mol m}^{-3} \cdot (u_+ + u_-) / \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (3)$$

Otpor elektrolita osim o provodnosti ovisi i o konstrukciji konduktometrijske ćelije kojom se mjeri:

$$R/\Omega = \frac{1}{\kappa/\text{S m}^{-1}} \cdot \frac{l/\text{m}}{A/\text{m}^2} = \frac{C/\text{m}^{-1}}{\kappa/\text{S m}^{-1}} \quad (4)$$

gdje je A površina elektroda. Omjer l/A naziva se *otpornim kapacitetom ćelije*, C , i karakterističan je za pojedinu ćeliju. Eksperimentalno se određuje pomoću otopine poznate električne provodnosti, kao što je $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl. Jednom kad je otporni kapacitet ćelije poznat, električna provodnost elektrolita izravno se određuje mjerenjem otpora:

$$\kappa/\text{S m}^{-1} = \frac{C/\text{m}^{-1}}{R/\Omega} \quad (5)$$

Električna provodnost nije pogodna za uspoređivanje različitih elektrolita. Zato se definira *množinska provodnost*, $\lambda/\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$, kao provodnost otopine koja sadrži jedan mol otopljene tvari, izmjerene između elektroda udaljenih jedan metar. Može se izračunati prema:

$$\lambda/\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1} = \frac{\kappa/\text{S m}^{-1}}{c/\text{mol m}^{-3}} = \alpha \cdot F/C \text{ mol}^{-1} \cdot (u_+ + u_-)/\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} \quad (6)$$

Množinska provodnost otopine funkcija je njezine koncentracije. U pravilu raste s razrjeđenjem, no funkcijska ovisnost se razlikuje kod slabih i jakih elektrolita. Slabi elektroliti su u koncentriranim otopinama ($c > 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) slabo disocirani ($\alpha < 0,03$), pa im je množinska provodnost proporcionalna stupnju disocijacije α . Smanjenjem koncentracije stupanj disocijacije, pa tako i množinska provodnost, rastu. Kako se koncentracija bliži nuli, stupanj disocijacije teži prema 1, a množinska provodnost doseže najveću vrijednost, λ_0 :

$$\lambda/\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1} = \alpha \cdot \lambda_0/\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1} \quad (7)$$

odnosno:

$$\alpha = \frac{\lambda/\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}}{\lambda_0/\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}} \quad (8)$$

U tom graničnom slučaju možemo pisati:

$$\lambda_0/\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1} = F/C \text{ mol}^{-1} \cdot (u_+ + u_-)/\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} = (\lambda_{0,+} + \lambda_{0,-})/\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1} \quad (9)$$

gdje su $\lambda_{0,+}$ i $\lambda_{0,-}$ ionske provodnosti kationa i aniona pri beskonačnom razrjeđenju.

Izraz (9) jest *Kohlrauschov zakon o nezavisnom gibanju iona* prema kojem pri

beskonačnom razrjeđenju otopine svaka ionska vrsta nezavisno doprinosi ukupnoj provodnosti elektrolita.

Poznavajući stupanj disocijacije slabih elektrolita moguće izračunati konstantu disocijacije za razne koncentracije slabog elektrolita:

$$K = \frac{\frac{b / \text{mol kg}^{-1}}{b^0 / \text{mol kg}^{-1}} \cdot \lambda^2 / (\text{S m}^2 \text{mol}^{-1})^2}{\lambda_0 / \text{S m}^2 \text{mol}^{-1} \cdot (\lambda_0 - \lambda) / \text{S m}^2 \text{mol}^{-1}} = \frac{b / \text{mol kg}^{-1}}{b^0 / \text{mol kg}^{-1}} \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (10)$$

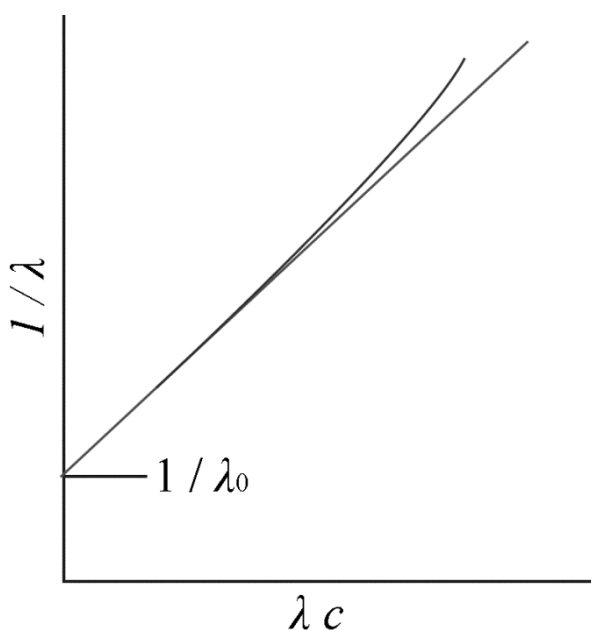
Jednadžbu (10) možemo pisati:

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\alpha \cdot \frac{b / \text{mol kg}^{-1}}{b^0 / \text{mol kg}^{-1}}}{K} \quad (11)$$

Kombiniranjem jednadžbi (8) i (11) dobivamo *Ostwaldov zakon razrjeđenja*:

$$\frac{1}{\lambda / \text{S m}^2 \text{mol}^{-1}} = \frac{1}{\lambda_0 / \text{S m}^2 \text{mol}^{-1}} + \frac{\lambda / \text{S m}^2 \text{mol}^{-1} \cdot \frac{b / \text{mol kg}^{-1}}{b^0 / \text{mol kg}^{-1}}}{K \cdot \lambda_0^2 / \text{S}^2 \text{m}^4 \text{mol}^{-2}} \quad (12)$$

Iz toga slijedi da graf $1/\lambda$ u ovisnosti o $\lambda \cdot c$ ima odsječak na $1/\lambda_0$.

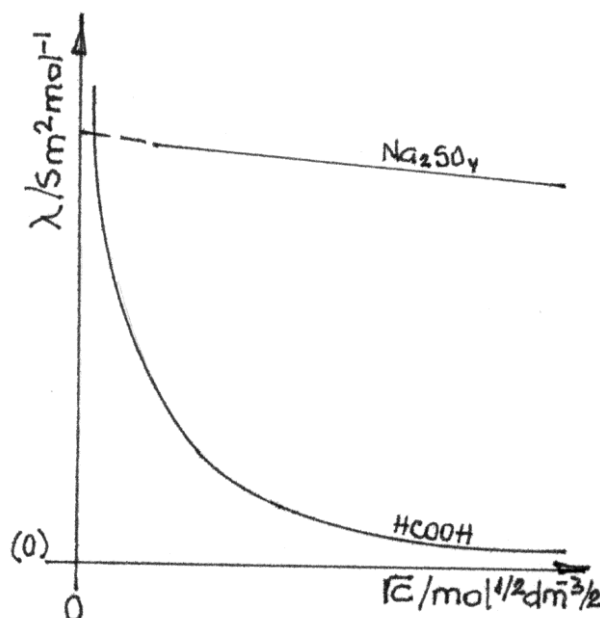


Slika 1. Grafička ekstrapolacija λ_0 za slabi elektrolit

Jaki elektroliti su pak znatno disocirani i u koncentriranim otopinama, pa se povećanje provodnosti razrjeđenjem drukčije tumači. Brojni ioni međudjelovanjem svojih naboja ometaju gibanje uzrokovano vanjskim poljem. Razrjeđenjem se ioni

međusobno udaljuju, međuionske sile slabe i pokretljivost iona raste, što uzrokuje povećanje množinske provodnosti. Kod jakih elektrolita omjer λ / λ_0 ne predstavlja stupanj disocijacije, već koeficijent provodnosti, φ_a :

$$\varphi_a = \frac{\lambda / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}}{\lambda_0 / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}} \quad (13)$$



Slika 2. Ovisnost množinske provodnosti o koncentraciji otopine jakog (Na_2SO_4) i slabog (HCOOH) elektrolita

Kohlrausch je pokazao da je za jake elektrolite kod malih koncentracija ($< 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) ovisnost λ o \sqrt{c} gotovo linearna (slika 1.), tako da se λ_0 može grafički odrediti ekstrapoliranjem pravca na os λ ($c = 0$). Taj empirijski zakon teorijski su objasnili Debye, Hückel i Onsager, određivši da je nagib pravca složena funkcija naboja iona, z , temperature, T , dielektrične konstante, ε , i viskoziteta otapala, η :

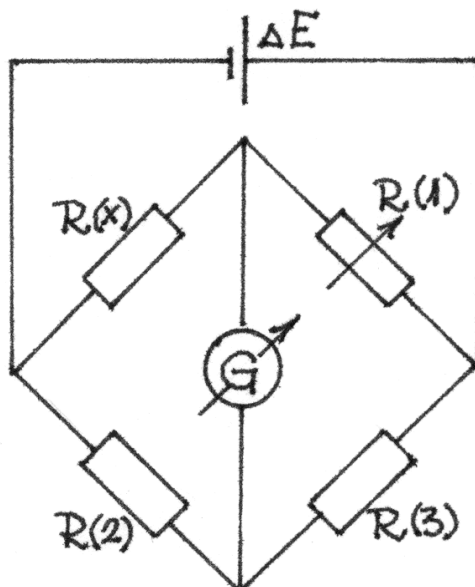
$$\lambda = \lambda_0 - \left[\frac{z^2 e F}{3\pi} \sqrt{\frac{2}{\varepsilon R T}} \left(\frac{F}{\eta} + \frac{q z \lambda_0}{8 \varepsilon R T} \right) \right] \sqrt{c} \quad (14)$$

gdje je q parametar koji ovisi o omjeru kationa i aniona u elektrolitu. No λ_0 se točnije određuje primjenom Kohlrauschovog zakona o nezavisnom gibanju iona. Tablica množinskih provodnosti nekih iona u ovisnosti o temperaturi dana je u prilogu (str. 110).

Mjerenje električne provodnosti široko se primjenjuje za određivanje brzine reakcije, koncentracije otopina elektrolita (*konduktometrijska titracija*), topivosti odnosno produkta topivosti soli i stupnja elektrolize. Mjerenjem električne provodnosti

može se odrediti protok kapljevina ili količina otopljene tvari u vodi, nadzirati uspješnost desalinacije ili tehničkih elektroliza i sl.

4. APARATURA:

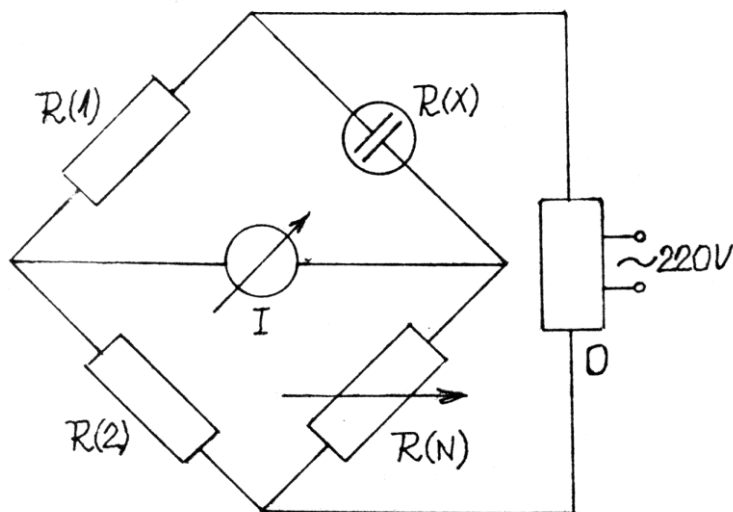


Slika 3. Wheatstoneov most

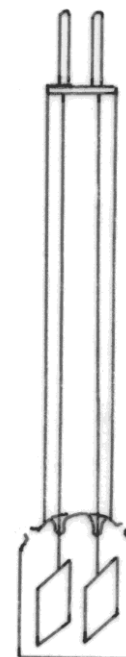
U ovoj vježbi provodnost se određuje pomoću Kohlrauschove adaptacije Wheatstoneovog mosta (slika 2.), koji se sastoji od tri poznata (R_1 , R_2 , R_3) i jednog nepoznatog otpora (R_x), premoštenih izvorom struje (ΔE) i nul-instrumentom (G). Kada je most u ravnoteži, kroz nul-instrument ne teče struja i postignuta je ravnoteža:

$$\frac{R_x / \Omega}{R_1 / \Omega} = \frac{R_2 / \Omega}{R_3 / \Omega} \quad (15)$$

iz koje se može izračunati nepoznati otpor elektrolita, R_x . Kako kod korištenja istosmjerne struje dolazi do elektrolize ispitivane otopine, Kohlrausch je Wheatstoneov most prilagodio promijenivši izvor struje u izmjenični s povišenom frekvencijom i postavivši odgovarajući nul-instrument (slika 3.). Prolazu izmjenične struje ne suprotstavlja se čisto omski otpor već složeni otpor, *impedancija*, koja sadrži i kapacitivnu komponentu. Kod preciznih mjerenja stoga se za postizanje ravnoteže uz otpornik R_2 treba nalaziti i promjenjivi kapacitet. Kako toga u aparaturi za ovu vježbu nema, struja nikad ne prestaje teći kroz nul-instrument, već se postiže samo njezin minimum.



Slika 4. Kohlrauschova adaptacija Wheatstoneovog mosta



Slika 5. Konduktometrijska ćelija

5. OPIS RADA:

Na početku rada provjeri se razina vode u termostatu, termostat po potrebi nadopuni, i namjesti zadana temperatura. Temperatura se očitava na kontrolnom živinom termometru i nakon ustaljenja bilježi barem 4 puta u razmacima ~20 min.

U odmjernim tikvicama od 50 cm^3 pripreme se zadane otopine (po 4 otopine svakog elektrolita) i preliju u epruvete koje se stave u termostat. U devetu epruvetu ulije se 50 cm^3 $0,020 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl, koji služi za određivanje kapaciteta konduktometrijskih ćelija. Dok se otopine termostatiraju slaže se aparatura prema slici 3.

Radi se s dvije konduktometrijske ćelije (slika 5.). Ćelija većeg kapaciteta (razmaknutije elektrode) služi za mjerenje otpora jakog elektrolita, a ona manjeg kapaciteta za mjerenje otpora slabog elektrolita. Prvo se određuje kapacitet ćelije, tako da se spoji na priključni element na kadi termostata i uroni u epruvetu s $0,020 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl. Prije početka rada aparaturu treba provjeriti voditelj vježbi ili demonstrator.

Započinje mjerenje:

1. Nul-instrument (I) se namjesti na najmanju osjetljivost ($0,1\times$), a promjenjivi otpor R_N na nulu.
2. Kazaljka nul-instrumenta približava se nuli povećavanjem otpora R_N . Kad dođe na nulu, osjetljivost nul-instrumenta se poveća za jedan korak (redom $1\times$, $10\times$,

100× i 1000×). Pri svakom povećanju osjetljivosti potrebno je promjenjivim otporom R_N vratiti kazaljku nul-instrumenta na nulu.

- Kad je na najvećoj osjetljivosti (1000×, iznimno 100× ako se na 1000× kazaljka ne može namjestiti na minimum struje) postignut minimum struje, zapiše se konačna vrijednost R_N .

Za svaki elektrolit mjerenje se ponavlja tri puta, prethodno vrativši R_N na nulu i nul-instrument na najmanju osjetljivost.

Kad je završeno baždarenje ćelije, ispere ju se destiliranom vodom i premjesti u epruvetu s najnižom koncentracijom elektrolita čija se provodnost određuje. Mjeri se na opisani način, od otopina niže koncentracije elektrolita prema višoj. U tom slučaju konduktometrijska ćelija treba se ispirati destiliranom vodom samo prilikom promjene elektrolita.

6. MJERNI PODACI:

$$t / ^\circ\text{C} = 23,50 \pm 0,05$$

| $c / \text{mol dm}^{-3}$ | R_N / Ω |
|---------------------------------------|----------------|
| 0,020 KCl | 150 154 152 |
| 0,015 Na ₂ SO ₄ | 117 119 118 |
| 0,045 | |
| 0,070 | |
| 0,100 | |
| 0,020 KCl | 56 53 54 |
| 0,014 HCOOH | 1070 1065 1067 |
| 0,045 | |
| 0,070 | |
| 0,100 | |

7. RAČUN I GRAFOVI:

$$\bar{R}(0,020 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}) / \Omega = \frac{R_1 / \Omega + R_2 / \Omega + R_3 / \Omega}{3} = \frac{150 + 154 + 152}{3} = 152$$

$$\kappa(0,020 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}, 24,6 \text{ } ^\circ\text{C}) / \text{S m}^{-1} = 0,2744$$

NAPOMENA: Vrijednosti $\kappa(0,020 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}, t)$ i $\lambda_o(t)$ interpoliraju se iz literaturnih vrijednosti u prilogu (str. 110 i 111).

$$C_1 / \text{m}^{-1} = R(0,020 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}) / \Omega \cdot \kappa(0,020 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}) / \text{S m}^{-1} = 152 \cdot 0,2744 = 41,7$$

$$\bar{R}(0,015 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4) / \Omega = \frac{R_1 / \Omega + R_2 / \Omega + R_3 / \Omega}{3} = \frac{117 + 119 + 118}{3} = 118$$

$$\kappa(0,015 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4) / \text{S m}^{-1} = \frac{C_1 / \text{m}^{-1}}{R(0,015 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4) / \Omega} = \frac{41,7}{118} = 0,354$$

$$\lambda(0,015 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4) / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1} = \frac{\kappa / \text{S m}^{-1} \cdot 10^{-3}}{c / \text{mol dm}^{-3}} = \frac{0,354 \cdot 10^{-3}}{0,015} = 2,36 \cdot 10^{-2}$$

$$\begin{aligned} \lambda_0(\text{Na}_2\text{SO}_4, 24,6 \text{ }^\circ\text{C}) / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1} &= \\ &= 2 \cdot \lambda_0(\text{Na}^+, 24,6 \text{ }^\circ\text{C}) / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1} + \lambda_0(\text{SO}_4^{2-}, 24,6 \text{ }^\circ\text{C}) / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1} = \\ &= 2 \cdot 5,05 \cdot 10^{-3} + 1,570 \cdot 10^{-2} = 2,580 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_a(0,015 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4) &= \frac{\lambda(0,015 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4) / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}}{\lambda_0(\text{Na}_2\text{SO}_4) / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}} = \\ &= \frac{2,36 \cdot 10^{-2}}{2,580 \cdot 10^{-2}} = 0,914 \end{aligned}$$

$$\bar{R}(0,020 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}) / \Omega = 54$$

$$C_2 / \text{m}^{-1} = R(0,020 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}) / \Omega \cdot \kappa(0,020 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}) / \text{S m}^{-1} = 54 \cdot 0,2744 = 15$$

$$\bar{R}(0,014 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCOOH}) / \Omega = 1067$$

$$\kappa(0,014 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCOOH}) / \text{S m}^{-1} = \frac{C_2 / \text{m}^{-1}}{R(0,014 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCOOH}) / \Omega} = \frac{15}{1067} = 1,4 \cdot 10^{-2}$$

$$\lambda(0,014 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCOOH}) / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1} = \frac{\kappa / \text{S m}^{-1} \cdot 10^{-3}}{c / \text{mol dm}^{-3}} = \frac{1,4 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3}}{0,014} = 1,0 \cdot 10^{-3}$$

$$\begin{aligned} \lambda_0(\text{HCOOH}, 24,6 \text{ }^\circ\text{C}) / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1} &= \\ &= \lambda_0(\text{H}^+, 24,6 \text{ }^\circ\text{C}) / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1} + \lambda_0(\text{HCOO}^-, 24,6 \text{ }^\circ\text{C}) / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1} = \\ &= 3,48 \cdot 10^{-2} + 5,42 \cdot 10^{-3} = 4,02 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha(0,014 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCOOH}) &= \frac{\lambda(0,014 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCOOH}) / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}}{\lambda_0(\text{HCOOH}) / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}} = \\ &= \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{4,02 \cdot 10^{-2}} = 0,025 \end{aligned}$$

NAPOMENA: S obzirom da je konstanta disocijacije bezdimenzijska veličina, ispravno ju je računati preko omjera molaliteta (b) i standardnog molaliteta (b^θ). Standardni

molalitet kapljevina iznosi 1 mol kg⁻¹. 1 kg vodene otopine odgovara 1 dm³, što znači da se dimenzija množinske koncentracije svodi na molalitet.

$$K(0,014 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCOOH}) = \frac{c / \text{mol dm}^{-3}}{\text{mol dm}^{-3}} \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 0,014 \cdot \frac{0,025^2}{1-0,025} = 9,0 \cdot 10^{-6}$$

NAPOMENA: Iz izračunatih vrijednosti potrebno je nacrtati graf λ u ovisnosti o \sqrt{c} (slika 2.) za jaki elektrolit i grafički odrediti λ_0 za jaki elektrolit ekstrapoliranjem pravca na ordinatu.

Nacrtati graf $1/\lambda$ u ovisnosti o $\lambda \cdot c$ za slabi elektrolit (slika 1.) i grafički odrediti λ_0 za slabi elektrolit ekstrapoliranjem pravca na ordinatu.

8. REZULTAT:

| $c/\text{mol dm}^{-3}$ | $\kappa/\text{S m}^{-1}$ | $\lambda/\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ | φ_a | α | K |
|---------------------------------------|--------------------------|---|-------------|----------|---------------------|
| 0,015 Na ₂ SO ₄ | 0,354 | $2,36 \cdot 10^{-2}$ | 0,914 | -- | -- |
| 0,045 | | | | | |
| 0,070 | | | | | |
| 0,100 | | | | | |
| 0,014 HCOOH | $1,4 \cdot 10^{-2}$ | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | -- | 0,025 | $9,0 \cdot 10^{-6}$ |
| 0,045 | | | | | |
| 0,070 | | | | | |
| 0,100 | | | | | |

9. ZAKLJUČAK:

Usporediti vrijednosti α i φ_a . Kod slabih elektrolita α bi trebao biti do 0,03 (3 %). Vrijednost dobivenog φ_a treba prokomentirati uzevši u obzir jačinu kiseline odnosno lužine iz kojih je sol nastala. Grafički dobivenu vrijednost λ_0 treba usporediti s onom izračunatom prema Kohlrauschovom zakonu (9).

MJERENJE PRIJENOSNOG BROJA METODOM HITTORFA

1. VJEŽBA 13.: Mjerenje prijenosnog broja metodom Hittorfa

2. ZADATAK: Metodom Hittorfa odrediti prijenosni broj za ione H^+ i HSO_4^- , $\frac{1}{2} SO_4^{2-}$ u otopini H_2SO_4 zadane koncentracije (navedite zadanu koncentraciju).

3. TEORIJSKI UVOD:

Električnu struju kroz elektrolite prenose ioni. *Prijenosni broj* nekog iona pokazuje koliki dio struje prenosi ta ionska vrsta, a definira se kao omjer *množinske provodnosti*, λ , te vrste iona i ukupne množinske provodnosti. Ako se u otopini nalazi samo jedan elektrolit s dvije ionske vrste, prijenosni broj, t , je:

$$t_+ = \frac{\lambda_+ / \text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}}{(\lambda_+ + \lambda_-) / \text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}} \quad (1)$$

$$t_- = \frac{\lambda_- / \text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}}{(\lambda_+ + \lambda_-) / \text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}} \quad (2)$$

iz čega slijedi:

$$t_+ + t_- = 1 \quad (3)$$

Prijenosni broj se može definirati i omjerom *ionske pokretljivosti*, u :

$$t_+ = \frac{u_+ / \text{m}^2 \text{S}^{-1} \text{V}^{-1}}{(u_+ + u_-) / \text{m}^2 \text{S}^{-1} \text{V}^{-1}} \quad (4)$$

Za određivanje prijenosnog broja često se primjenjuje metoda mjerenja pomične granice u elektrolitu uslijed putovanja jedne ionske vrste pod utjecajem električnog polja, te metoda po Hittorfu, u kojoj se mjeri promjena koncentracije elektrolita u blizini elektroda tokom elektrolize. Promjene koje se javljaju uzrokovane su pojavama na elektrodama (izbijanje iona, otapanje elektrode), kao i različitom pokretljivošću, odnosno brzinom putovanja pojedinih ionskih vrsta.

Prolaskom jednog mola električnog naboja, količina tvari u anodnom prostoru smanji se za t_+ mola tvari, a u katodnom za t_- mola tvari. Prolazom n_Q mola struje, promjena količine tvari u anodnom i katodnom prostoru iznosi:

$$\Delta n_A / \text{mol} = n_Q / \text{mol} \cdot t_+ \quad (5)$$

$$\Delta n_K / \text{mol} = n_Q / \text{mol} \cdot t_- \quad (6)$$

iz čega slijedi:

$$t_+ = \frac{\Delta n_A / \text{mol}}{n_Q / \text{mol}} \quad (7)$$

$$t_- = \frac{\Delta n_K / \text{mol}}{n_Q / \text{mol}} \quad (8)$$

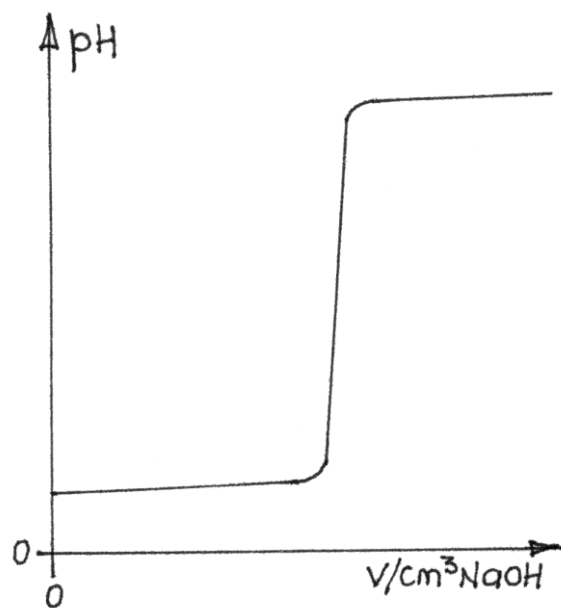
Prijenosni brojevi se dakle mogu odrediti mjerenjem veličina Δn_A , Δn_K i n_Q .

Najvažnija primjena mjerenja prijenosnih brojeva jest određivanje ionske pokretljivosti, što je posebno važno kod proučavanja bjelančevina i drugih električki nabijenih makromolekula. Poznavanje prijenosnog broja služi i procjenjivanju difuzijskog potencijala u električnim člancima.

Potenciometrijska titracija

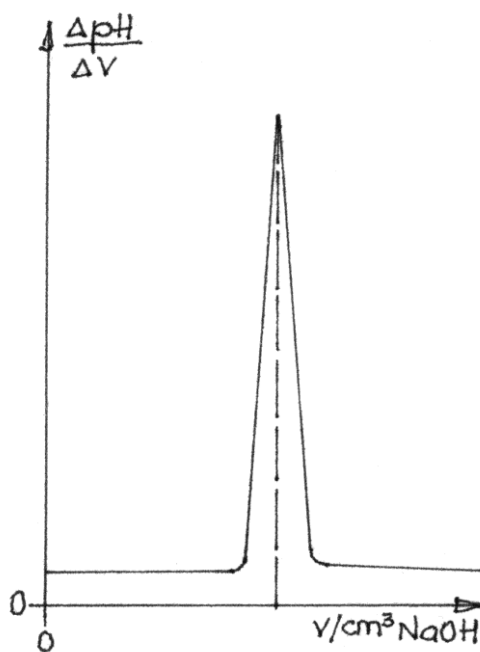
Koncentracija vodikovih iona u katodnom prostoru prije i poslije prolaza struje određuje se *potenciometrijskom titracijom*. Budući da potencijal elektrode uronjene u elektrolit ovisi o koncentraciji iona s kojima je elektroda u ravnoteži, može poslužiti kao indikator u volumetrijskoj titraciji. Kako je potencijal elektrode funkcija logaritma koncentracije iona, izravno određivanje koncentracije iz potencijala nije dovoljno precizno. Stoga za precizno određivanje točke ekvivalencije služi promjena potencijala, odnosno pH, tijekom potenciometrijske titracije.

Titracijska krivulja kiseline pokazuje promjenu pH s dodanim volumenom lužine (slika 1). U početku se pH polako mijenja, no kako se količina dodane lužine približava ekvivalentnoj količini vodikovog iona u otopini, udio vodikovog iona koji se uklanja jednom kapi lužine naglo raste pri čemu se i pH brzo mijenja. Nakon *točke ekvivalencije* pH se daljnjim dodavanjem lužine opet polako mijenja. Točka ekvivalencije poklapa se s točkom infleksije titracijske krivulje, koja se u slučaju titracije jake kiseline jakom lužinom nalazi kod $\text{pH} = 7$.



Slika 1. Titracijska krivulja titracije jake kiseline natrijevom lužinom

Točka infleksije precizno se određuje *diferencijalnim grafom* (slika 2.) koji pokazuje ovisnost $\Delta pH/\Delta V$ o dodanom volumenu lužine. U točki infleksije diferencijalna krivulja postiže oštar maksimum, koji se najpreciznije očitava uz pomoć simetrale dobivene krivulje.

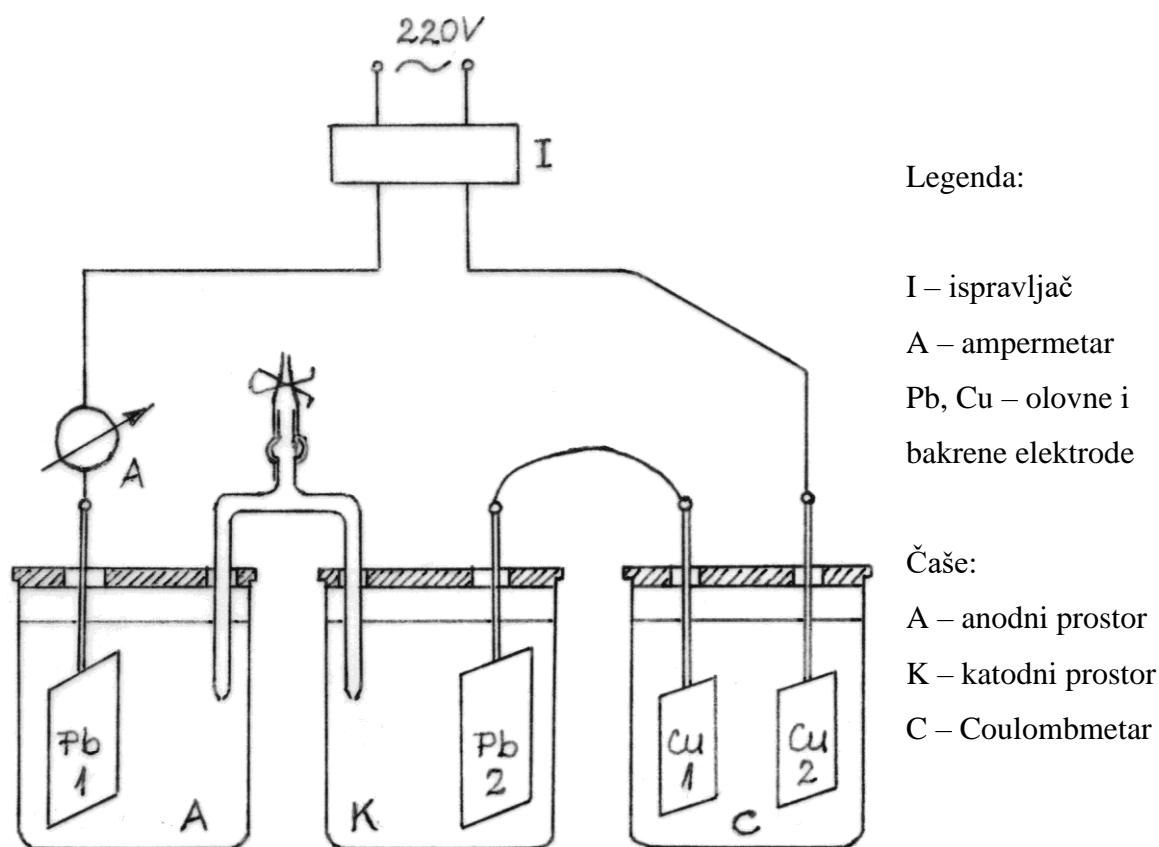


Slika 2. Diferencijalni graf titracijske krivulje sa slike 1.

Potenciometrijska titracija ima više prednosti:

1. Može se primijeniti na sve reakcije za koje postoji odgovarajuća elektroda, pa je primjenjiva kod mnogih reakcija za koje ne postoji obojeni indikator.
2. Uz prikladnu izvedbu elektroda lako se radi s vrlo malim količinama uzorka, a često je primjenjiva za vrlo razrijeđene otopine koje su ispod granice osjetljivosti drugih volumetrijskih analiza.
3. Određivanje je vrlo pouzdano, jer se točka ekvivalencije određuje iz većeg broja nezavisnih vrijednosti, a ne iz jedne subjektivne odluke.

4. APARATURA:



Slika 3. Aparatura za određivanje prijenosnog broja metodom Hittorfa

5. OPIS RADA:

Zadana otopina sumporne kiseline pripremi se u odmjernoj tikvici od 500 cm^3 . Počinje se sa slaganjem aparature. **Prazna** čaša koja će poslužiti za katodni prostor (K) važe se na tehničkoj vagi s točnošću 1 g ($m_{K,1}$). Bakrena elektroda koja će se spojiti kao

katoda u Coulombmetru opere se destiliranom vodom, ispere acetonom, dobro osuši na zraku, te važe na analitičkoj vagi s točnošću od 0,1 mg ($m_1(\text{Cu})$).

NAPOMENA: Precizno vaganje bakrene elektrode ključno je za dobar rezultat vježbe.

U čaše A i K nalije se $\sim 200 \text{ cm}^3$ pripravljene otopine sumporne kiseline i urone olovne elektrode prethodno očišćene brusnim papirom. Čaše se zatim međusobno spoje teglicom u koju se usiše otopina kiseline da bi nastao vodljivi spoj među njima. U treću čašu, Coulombmetar (C), ulije se $\sim 200 \text{ cm}^3$ Oettelove otopine. Čaše se spoje u seriju kako je prikazano na slici 3. Nakon što voditelj vježbi ili demonstrator pregleda aparaturu, uključuje se ispravljač (I), te zapiše vrijeme uključivanja, τ_1 , i jakost struje koju pokazuje ampermetar, I_1 . Elektroliza sumporne kiseline teče što je moguće dulje (najmanje 1 sat).
NAPOMENA: Tokom elektrolize treba paziti da ne dođe do prekida strujnog kruga (najčešće smanjenjem razine u teglici) ili doticanja bakrenih elektroda u Coulombmetru.

U međuvremenu se potenciometrijskom titracijom $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH određuje početna koncentracija sumporne kiseline. Uključi se pH-metar (upute su dane u prilogu, str. 99). Na magnetsku miješalicu se stavi čašica (100 cm^3) s alikvotom od 25 cm^3 priređene sumporne kiseline. U čašicu se stavi magnet i uroni elektroda pH-metra. Bireta s lužinom primakne se iznad čašice. Titracija počinje u jako kiselom području, pa je početna vrijednost pH ~ 1 . Nije potrebno zapisivati mjerenja dok pH ne prijeđe 3, kada se zapisuje prvi par vrijednosti pH i utrošenog volumena lužine. Kako je kod titracije jake kiseline jakom lužinom promjena pH oko točke ekvivalencije nagla, nakon pH = 3 titrira se najmanjim mogućim dodatkom lužine – jednom kapi. Titracija se prekida prije nego što pH dosegne 10, jer rad u vrlo lužnatom području može oštetiti elektrodu.

NAPOMENA: Elektrolizu treba voditi što dulje da se poveća promjena koncentracije i masa bakrene elektrode i time smanje pogreške u njihovom određivanju. Na jačinu struje ne može se utjecati jer ovisi o koncentraciji kiseline.

Pri kraju elektrolize ponovno se zabilježi jakost struje, I_2 , isključi ispravljač te zapiše vrijeme isključenja, τ_2 . Zatim se rastavi aparatura: ispusti se kiselina iz teglice i važe **puna** čaša katodnog prostora ($m_{K,2}$) s točnošću 1 g. Iz katodnog prostora se zatim uzme alikvot od 25 cm^3 sumporne kiseline i potenciometrijski titrira kako je već opisano. Iz Coulombmetra se izvadi bakrena katoda, pažljivo ispere destiliranom vodom i acetonom, osuši na zraku i važe s točnošću 0,1 mg na analitičkoj vagi ($m_2(\text{Cu})$). Oettelova otopina vraća se u bocu.

NAPOMENA: Kako se istovremeno radi na dvije aparature, prvo se isključuje aparatura s jačom strujom, a druga ostaje uključena dok se ne završi potenciometrijska titracija uzorka iz prve aparature.

6. MJERNI PODACI:

$$m_1(\text{Cu}) = 31,8909 \text{ g}$$

$$m_{K,1} = 88,5 \text{ g}$$

$$I_1 = 13 \text{ mA}$$

$$\tau_1 = 15 \text{ h } 35 \text{ min}$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25 \text{ cm}^3$$

$$m_2(\text{Cu}) = 31,9824 \text{ g}$$

$$m_{K,2} = 281,5 \text{ g}$$

$$I_2 = 12 \text{ mA}$$

$$\tau_2 = 17 \text{ h } 13 \text{ min}$$

$$c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$f(\text{NaOH}) = 0,980$$

| pH ₁ | V ₁ /cm ³ | pH ₂ | V ₂ /cm ³ |
|-----------------|---------------------------------|-----------------|---------------------------------|
| 2,95 | 29,05 | 2,10 | 27,25 |
| ~ | ~ | ~ | ~ |
| 10,25 | 31,80 | 10,10 | 28,95 |

7. RAČUN I GRAFOVI:

| $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$ (1) | V ₁ (NaOH)/cm ³ | $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$ (2) | V ₂ (NaOH)/cm ³ |
|---|---------------------------------------|---|---------------------------------------|
| | | | |

NAPOMENA: Potrebno je nacrtati titracijske krivulje te njihove diferencijalne grafove za obje potenciometrijske titracije. Iz diferencijalnog grafa očita se utrošak lužine u točki ekvivalencije, V(NaOH).

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{mol dm}^{-3} = \frac{V(\text{NaOH})/\text{cm}^3 \cdot c(\text{NaOH})/\text{mol dm}^{-3} \cdot f(\text{NaOH})}{2 \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{cm}^3}$$

$$c_1(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{mol dm}^{-3} = \frac{30,92 \cdot 0,1 \cdot 0,980}{2 \cdot 25} = 0,0606$$

$$c_2(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{mol dm}^{-3} = \frac{29,13 \cdot 0,1 \cdot 0,980}{2 \cdot 25} = 0,0571$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{mol} = c(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{mol dm}^{-3} \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{dm}^3$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{kg} = m_{K,2}/\text{kg} - m_{K,1}/\text{kg} = 0,2815 - 0,0885 = 0,1930$$

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{kg dm}^{-3} \cong 1,000 \quad V(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{dm}^3 \cong 0,1930$$

$$n_1(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{mol} = 0,0606 \cdot 0,1930 = 1,17 \cdot 10^{-2}$$

$$n_2(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{mol} = 0,0571 \cdot 0,1930 = 1,10 \cdot 10^{-2}$$

$$n_Q/\text{mol} = \frac{m_2(\text{Cu})/\text{g} - m_1(\text{Cu})/\text{g}}{M(1/2\text{Cu}^{2+})/\text{g mol}^{-1}} = \frac{31,9824 - 31,8909}{31,77} = 2,880 \cdot 10^{-3}$$

$$t(\text{HSO}_4^-, 1/2\text{SO}_4^{2-}) = \frac{n_1/\text{mol} - n_2/\text{mol}}{n_Q/\text{mol}} = \frac{(1,17 - 1,10) \cdot 10^{-2}}{2,880 \cdot 10^{-3}} = 0,236$$

$$t(\text{H}^+) = 1 - t(\text{HSO}_4^-, 1/2\text{SO}_4^{2-}) = 1 - 0,236 = 0,764$$

8. REZULTAT:

$$t(\text{HSO}_4^-, 1/2\text{SO}_4^{2-}) = 0,236$$

$$t(\text{H}^+) = 0,764$$

9. ZAKLJUČAK:

Prokomentirati vrijednost prijenosnih brojeva aniona i kationa. Usporediti teorijski prenesen naboj (računa se iz poznate jačine struje i vremena elektrolize) s eksperimentalno dobivenim.

ELEKTROMOTORNA SILA GALVANSKOG ČLANKA

1. VJEŽBA 15.: Elektromotorna sila galvanskog članka

2. ZADATAK: Odrediti elektromotorne sile zadanih članaka i potencijale pojedinačnih elektroda pri određenoj temperaturi (navedite srednju sobnu temperaturu).

3. TEORIJSKI UVOD:

Galvanski članak pretvara kemijsku energiju nastalu reakcijom u električnu energiju. Članak se obično sastoji od dva metala uronjena u otopine elektrolita koje su u dodiru, i koje mogu sadržavati ione tih metala ili neke druge ione. Metali uronjeni u otopinu vlastitih iona gube elektrone i time se otapaju. Ioni u otopini pak primaju elektrone i talože se na uronjeni metal. S vremenom se brzine otapanja i taloženja metala izjednačuju, i na elektrodi se uspostavlja ravnoteža:



Elektroda tada postiže svoj *ravnotežni potencijal*, tj. stalnu razliku potencijala između metala i otopine.

Ravnotežni potencijal, E , takve metalne elektrode dan je izrazom:

$$E / \text{V} = E^0 / \text{V} + \frac{R / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot T / \text{K}}{z \cdot F / \text{C mol}^{-1}} \ln \frac{a(\text{Me}^{z+})}{a(\text{Me})} \quad (2)$$

gdje je E^0 standardni elektrodni potencijal, R opća plinska konstanta, T termodinamička temperatura, z naboj metalnog iona, F Faradayeva konstanta, a aktiviteti iona u otopini i metala u elektrodi. Izraz (2) pojednostavljuje se uz pretpostavku da je $a(\text{Me}) = 1$ i da je temperatura 25 °C:

$$E / \text{V} = E^0 / \text{V} + \frac{0,0591}{z} \log a(\text{Me}^{z+}) \quad (3)$$

Potencijali elektroda u galvanskom članku nisu jednaki jer su elektrode od različitih metala ili uronjene u različite elektrolite različitih koncentracija.

Razlika potencijala elektroda kad kroz članak **ne teče struja** naziva se *elektromotornom silom članka*, ΔE :

$$\Delta E / \text{V} = E_2 / \text{V} - E_1 / \text{V} \quad (4)$$

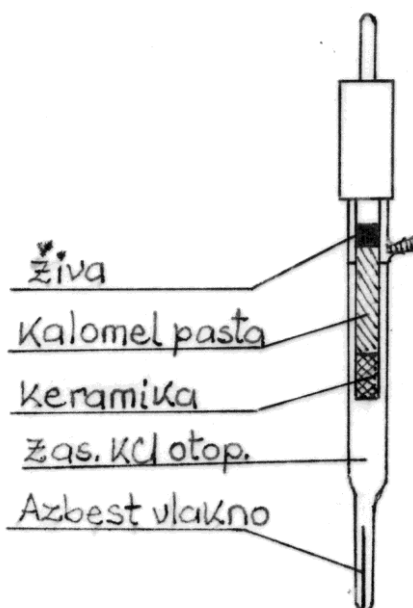
pri čemu se odbija potencijal negativnije elektrode od potencijala pozitivnije.

NAPOMENA: Ako elektrode nisu uronjene u isti elektrolit, u gornju jednadžbu ulazi i razlika potencijala na granici dva elektrolita, tzv. difuzijski potencijal, E_{dif} . On gotovo sasvim nestaje upotrebom elektrolitskog mosta sa zasićenim KCl.

Kad se elektrode različitih potencijala spoje vodičem, kroz njega poteče struja i članak vrši rad. Struja uvijek teče s pozitivne na negativnu elektrodu. Rad je posljedica elektrokemijskih reakcija na elektrodama koje se mogu sumarno prikazati kao reakcija članka. Primjerice u *Daniellovom članku*, $Zn/ZnSO_4//CuSO_4/Cu$, sumarna reakcija članka je:



Apsolutna vrijednost elektrodnog potencijala ne može se mjeriti, pa je zato dogovorno ustanovljena *vodikova elektroda* kao referentna elektroda nultog potencijala koja služi za utvrđivanje relativnih potencijala ostalih elektroda. Pošto je rad s vodikovom elektrodom nespretnan, u praksi se kao referentne najčešće rabe elektrode stalnog i poznatog potencijala, kao što su kalomel (Hg/Hg_2Cl_2) i $Ag/AgCl$ elektroda.



Slika 1. Shematski prikaz zasićene kalomel elektrode

U laboratoriju se radi sa zasićenom kalomel elektrodom (slika 1), u kojoj se uspostavlja sljedeća ravnoteža:



Pri 25 °C potencijal kalomel elektrode jednak je:

$$E/V = E^0/V + \frac{0,0591}{2} \cdot \log a(Hg_2^{2+}) \quad (7)$$

Kako je kalomel (Hg_2Cl_2) teško topiva sol, aktivitet živinih iona određen je produktom topljivosti:

$$K_{pt} = a(\text{Hg}_2^{2+}) \cdot a(\text{Cl}^-)^2 \quad (8)$$

pa uvrštenjem izraza (8) u izraz (7) konačno dobivamo:

$$E/V = E^\theta(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2)/V - 0,0591 \cdot \log a(\text{Cl}^-) \quad (9)$$

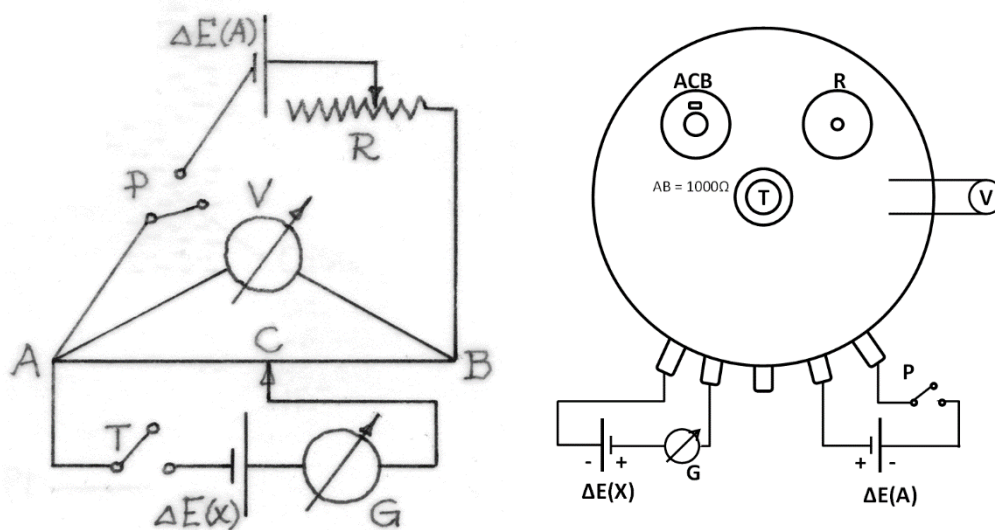
gdje je:

$$E^\theta(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2)/V = E^\theta(\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+})/V + \frac{R/J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot T/\text{K}}{F/C \text{ mol}^{-1}} \ln K_{pt} \quad (10)$$

Kako je aktivitet kloridnih iona u zasićenoj otopini KCl stalan, potencijal zasićene kalomel elektrode ovisi samo o temperaturi (dano u prilogu, str. 112). Ovakve elektrode, kod kojih se metal nalazi u ravnoteži sa svojom teško topljivom soli, nazivaju se i elektrode drugog reda, a zbog stabilnosti potencijala često se upotrebljavaju kao standardne elektrode.

Mjerenje elektromotorne sile ključno je u potenciometrijskim titracijama koje se primjenjuju u nadzoru industrijskih procesa. Također služi određivanju karakterističnih fizikalno-kemijskih konstanti kao što su ionski koeficijent aktiviteta i ravnotežne konstante.

4. APARATURA:



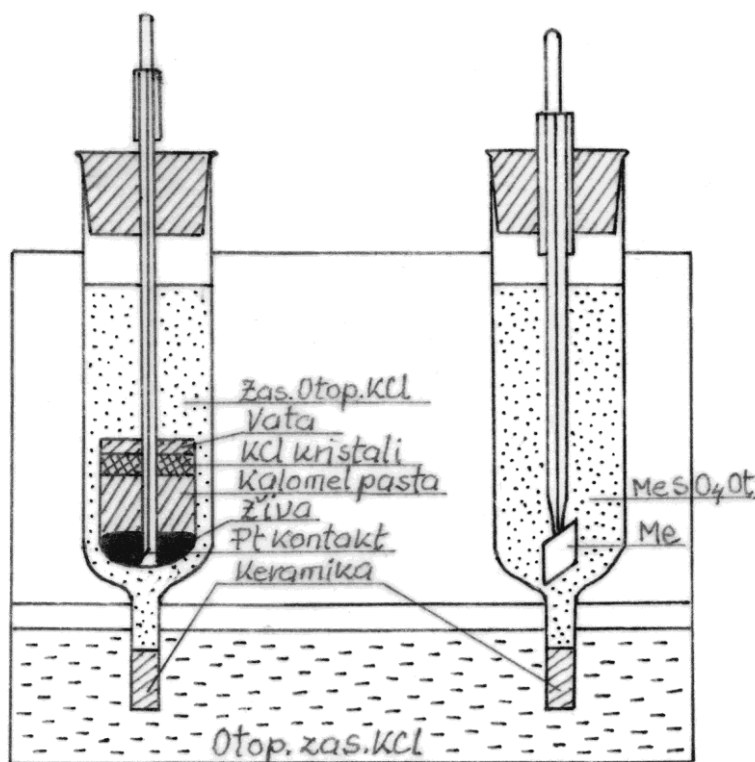
Slika 2. Shematski prikaz aparatura za određivanje elektromotorne sile nepoznatog članka

Legenda: $\Delta E(A)$ – akumulator; $\Delta E(X)$ – ispitivani članak; ACB – potenciometar;
 T – tipkalo; G – galvanometar; P – prekidač; V – voltmetar; R – klizni otpornik

Za određivanje elektromotorne sile članka koristi se *Poggendorffova metoda kompenzacije*, gdje se ispitivani članak spaja nasuprot članku poznate elektromotorne sile (akumulator, $\Delta E(A) = 6 \text{ V}$, slika 2). Kada kroz krug ne teče struja, postignuta je kompenzacija, i vrijedi:

$$\Delta E(X) / V : \Delta E(A) / V = \overline{AC} / \Omega : \overline{AB} / \Omega \quad (11)$$

Galvanometar je instrument koji mjeri jačinu struje, sličan ampermetru, samo što mu je nula na sredini skale pa se uz jačinu može pratiti i smjer struje koja teče kroz krug.



Slika 3. Shematski prikaz članka sa zasićenom kalomel elektrodom i metalnom elektrodom

5. OPIS RADA:

Zadane otopine elektrolita prirede se u odmjernim tikvicama od 50 cm³.

NAPOMENA: Pipete kojima se pipetira Ag₂SO₄ prethodno treba dobro isprati demineraliziranom vodom da bi se spriječilo taloženje AgCl u boci i pipetama.

Zatim se slaže aparatura. Odabir aparature ovisi o očekivanoj elektromotornoj sili članka, pa se uz pomoć standardnih elektrodnih potencijala (u prilogu, str. 112) preko

izraza (4) trebaju izračunati očekivane elektromotorne sile zadanih članaka. To se treba učiniti prije dolaska u laboratorij.

Kompenzacija je najbolja kad je položaj kontakta C oko sredine skale potenciometra (oko 500), jer se time smanjuje pogreška mjerenja uslijed njegove nesavršene izvedbe. Stoga omjer poznate elektromotorne sile akumulatora, $\Delta E(A)$, i ispitivanog članka, $\Delta E(X)$, treba biti otprilike 2:1. Kako je $\Delta E(A) = 6 \text{ V}$, a radi se s člancima elektromotorne sile manje od 1,5 V, $\Delta E(A)$ treba dodatno sniziti na vrijednost otprilike **dvostruko veću** od one ispitivanog članka. To se radi modificiranom aparaturom (slika 2), u kojoj se elektromotorna sila akumulatora snizuje desnim potenciometrom (R), a snižena vrijednost ΔE očitava se na paralelno spojenom voltmetru (V) i zapiše u tablicu mjernih podataka.

Članak se slaže prema slici 3. U praznu kivetu s keramičkom membranom ulijeva se pripravljena otopina elektrolita i u nju gumenim čepom učvršćuje istovrsna metalna elektroda. Elektrodu prethodno treba očistiti brusnim papirom i isprati destiliranom vodom.

NAPOMENA: U vratu kivete zbog površinske napetosti otopine znaju ostati zarobljeni mjehurići zraka koji priječe protok struji, pa se zrak treba istjerati kuckanjem prstom po kiveti.

Tako složena metalna elektroda uranja se u elektrolitski most sa zasićenom otopinom KCl. Uz nju se stavlja kalomel elektroda ili druga metalna elektroda. Prije spajanja sastavljenog članka u aparaturu treba provjeriti razinu zasićene otopine KCl u elektrolitskom mostu i u kalomel elektrodi i nadopuniti prema potrebi. Članak se u aparaturu spaja istoimenim polom prema akumulatoru (kompenzacijski spoj, pozitivni pol s pozitivnim). Koja je elektroda članka negativnija određuje se prema njihovim prethodno izračunatim potencijalima. Aparaturu treba pregledati voditelj vježbi ili demonstrator. Očita se sobna temperatura i uključi prekidač P.

NAPOMENA: Da se akumulator ne prazni nepotrebno, prekidač P se uključuje neposredno prije mjerenja i isključuje odmah nakon očitavanja ravnotežnog položaja C.

Na početku mjerenja kontakt C potenciometra AB treba se nalaziti na sredini skale. **Kratkim** pritiskom tipkala T zatvara se strujni krug s mjerenim člankom i pritom prati pomicanje kazaljke na galvanometru. Pričekava se da se kazaljka umiri, pa se kontakt C malo pomakne i ponovno se zatvori strujni krug. Prema tome na koju stranu i koliko se pomakla kazaljka galvanometra, nastoji se naći položaj kontakta C u kojemu kroz zatvoreni krug neće teći struja, tj. kazaljka se pritiskom na tipkalo neće pomicati. Nakon

što se zabilježi ravnotežni položaj C, treba kontakt pomaknuti iz ravnotežnog položaja i pritiskom na tipkalo provjeriti pomiče li se ponovno kazaljka na galvanometru. Ukoliko kazaljka i dalje miruje, znači da je došlo do prekida strujnog kruga u kojemu je članak, najčešće zbog zraka u kiveti. Mjerenje se ponavlja nakon što se razlog prekida ukloni.

NAPOMENA: U slučaju prekida u krugu akumulatora kao i u slučaju pogrešnog orijentiranja članka kazaljka na galvanometru se pomiče uvijek na istu stranu.

Nakon što se odrede elektromotorne sile svih zadanih članaka, još jednom se očita sobna temperatura.

6. MJERNI PODACI:

$$t_1 = 22,5 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$t_2 = 23,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

| Članak | \overline{AC}/Ω | $\Delta E/V$ |
|---|------------------------|--------------|
| Zn/ZnSO ₄ 0,100 mol dm ⁻³ /KClzas./Hg ₂ Cl ₂ /Hg | 256,5 | 2,025 |
| Zn/ZnSO ₄ 0,100 mol dm ⁻³ /KClzas./Pb(NO ₃) ₂ 0,090 mol dm ⁻³ /Pb | 269,5 | 1,160 |
| . | . | . |
| . | . | . |
| . | . | . |

$$\overline{AB} = 500,0 \text{ } \Omega$$

NAPOMENA: Na novoj aparaturi je $\overline{AB} = 1000,0 \text{ } \Omega$.

7. RAČUN I GRAFOVI:

$$\bar{t} = \frac{22,5 + 23,0}{2} = 22,8$$

$$\frac{\Delta E(X)}{V} = \Delta E/V \cdot \frac{\overline{AC}/\Omega}{\overline{AB}/\Omega}$$

$$\Delta E(\text{Zn/ZnSO}_4 \text{ 0,100 mol dm}^{-3}/\text{KClzas. / Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})/V = 2,025 \cdot \frac{256,5}{500,0} = 1,039$$

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{Zn/ZnSO}_4 \text{ 0,100 mol dm}^{-3}/\text{KClzas. / Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,090 mol dm}^{-3}/\text{Pb})/V = \\ = 1,160 \cdot \frac{269,5}{500,0} = 0,625 \end{aligned}$$

NAPOMENA: Potencijali elektroda računaju se u potpunosti iz eksperimentalnih podataka i tek se na kraju uspoređuju s teorijskim vrijednostima.

$E(\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2, 22,8 \text{ }^\circ\text{C})/V = 0,2458$ (dobiveno interpoliranjem iz podataka u prilogu na str. 112)

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{Zn}/\text{ZnSO}_4 \text{ 0,100 mol dm}^{-3}/\text{KClzas.}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})/\text{V} &= \\ E(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2)/\text{V} - E(\text{Zn}/\text{ZnSO}_4 \text{ 0,100 mol dm}^{-3})/\text{V} & \\ E(\text{Zn}/\text{ZnSO}_4 \text{ 0,100 mol dm}^{-3})/\text{V} &= \\ = E(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2)/\text{V} - \Delta E(\text{Zn}/\text{ZnSO}_4 \text{ 0,100 mol dm}^{-3}/\text{KClzas.}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})/\text{V} &= \\ = 0,2458 - 1,039 = -0,793 & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{Zn}/\text{ZnSO}_4 \text{ 0,100 mol dm}^{-3}/\text{KClzas.}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ 0,090 mol dm}^{-3}/\text{Pb})/\text{V} &= \\ = E(\text{Pb}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ 0,090 mol dm}^{-3})/\text{V} - E(\text{Zn}/\text{ZnSO}_4 \text{ 0,100 mol dm}^{-3})/\text{V} & \\ E(\text{Pb}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ 0,090 mol dm}^{-3})/\text{V} &= \\ = \Delta E(\text{Zn}/\text{ZnSO}_4 \text{ 0,100 mol dm}^{-3}/\text{KClzas.}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ 0,090 mol dm}^{-3}/\text{Pb})/\text{V} + & \\ E(\text{Zn}/\text{ZnSO}_4 \text{ 0,100 mol dm}^{-3})/\text{V} = 0,625 - 0,793 = -0,168 & \end{aligned}$$

8. REZULTAT:

| Članak | $\Delta E(X)/\text{V}$ |
|---|------------------------|
| Zn/ZnSO ₄ 0,100 mol dm ⁻³ /KClzas./Hg ₂ Cl ₂ /Hg | 1,039 |
| Zn/ZnSO ₄ 0,100 mol dm ⁻³ /KClzas./Pb(NO ₃) ₂ 0,090 mol dm ⁻³ /Pb | 0,625 |
| . | . |
| . | . |
| . | . |

| Elektroda | E_2/V | Elektroda | E_1/V |
|---|----------------|---|----------------|
| Hg/Hg ₂ Cl ₂ | 0,2458 | Zn/ZnSO ₄ 0,100 mol dm ⁻³ | -0,793 |
| Pb/Pb(NO ₃) ₂ 0,090 mol dm ⁻³ | -0,168 | Zn/ZnSO ₄ 0,100 mol dm ⁻³ | -0,793 |
| . | . | . | . |
| . | . | . | . |
| . | . | . | . |

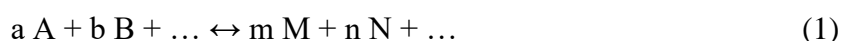
9. ZAKLJUČAK:

Izračunati relativnu pogrešku eksperimentalno dobivenih elektrodnih potencijala, uzevši kao teorijsku vrijednost potencijale izračunate pomoću izraza (2) i izvesti zaključke.

KEMIJSKA KINETIKA – UVOD

Kemijska kinetika proučava brzinu kemijskih reakcija, njihov mehanizam te ovisnost brzine reakcije o različitim čimbenicima. Brzina reakcije u nekom trenutku ovisi prvenstveno o koncentraciji reaktanata u tom trenutku i o temperaturi pri kojoj se reakcija odvija. Manje utjecajni čimbenici kao što su aktivitet reaktanata i brzina suprotne reakcije mogu se isključiti pogodnim načinom mjerenja.

Brzina reakcije definira se kao brzina nastajanja određenog produkta ili nestajanja određenog reaktanta, tj. promjena njihove koncentracije u vremenu. Za općenitu reakciju:



brzina je dana izrazom:

$$\frac{dc(M)}{dt} = -\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A)^a \cdot c(B)^b \dots \quad (2)$$

gdje su $c(A)$, $c(B)$ koncentracije reaktanata A i B. Veličina k naziva se *konstantom brzine reakcije* i karakteristična je za neku reakciju pri određenoj temperaturi.

Red reakcije jednak je zbroju eksponenata na desnoj strani jednadžbe (2), $a + b + \dots$, te pokazuje broj reaktanata čije koncentracije utječu na brzinu reakcije. Kod *reakcija I. reda* brzina nestajanja *mjerodavnog* reaktanta, odnosno brzina nastajanja produkta, kod stalne temperature proporcionalna je njegovoj koncentraciji u reakcijskoj smjesi:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad (3)$$

Razdvajanjem varijabli dobiva se jednadžba (4) koja integriranjem daje jednadžbu (5):

$$-\frac{dc}{c} = k \cdot dt \quad (4)$$

$$-\ln c = k \cdot t + C \quad (5)$$

Vrijednost konstante C lako se određuje uvrštenjem vremena $t = 0$ i odgovarajuće početne koncentracije $c = c_0$ u jednadžbu (5):

$$-\ln c_0 = C \quad (6)$$

Tako se dobiva konačni izraz za konstantu brzine reakcije I. reda, čija je dimenzija (mjerna jedinica) recipročna jedinici kojom se mjerilo vrijeme reakcije:

$$k/s^{-1} = \frac{1}{t/s} \ln \frac{c_0 / \text{mol dm}^{-3}}{c / \text{mol dm}^{-3}} \quad (7)$$

Da li je neka reakcija I. reda može se odrediti na više načina, a najjednostavniji su sljedeći:

1. Iz početne koncentracije reaktanta i koncentracije nakon određenog vremena izračunaju se konstante brzine reakcije za nekoliko različitih vremena. Ukoliko konstante variraju samo u granicama eksperimentalne pogreške, reakcija je I. reda.
2. Nacrta se graf na čijoj je ordinati logaritama kvocijenta početne koncentracije i koncentracije u nekom vremenu, a na apscisi pripadajuće vrijeme. Ukoliko točke leže na pravcu, reakcija je I. reda.
3. Polovično vrijeme svake reakcije I. reda konstantno je i neovisno o početnoj koncentraciji. Ukoliko se eksperimentalno dobiveno polovično vrijeme poklapa s vremenom izračunatim prema jednadžbi (8), reakcija je I. reda.

Polovično vrijeme reakcije, $t_{1/2}$, jest ono u kojem koncentracija mjerodavnog reaktanta padne na polovinu početne vrijednosti. Za reakciju I. reda:

$$t_{1/2}/s = \frac{1}{k/s^{-1}} \ln \frac{c_0 / \text{mol dm}^{-3}}{c / \text{mol dm}^{-3}} = \frac{1}{k/s^{-1}} \ln \frac{c_0 / \text{mol dm}^{-3}}{\frac{c_0 / \text{mol dm}^{-3}}{2}} = \frac{1}{k/s^{-1}} \ln 2 = \frac{0,693}{k/s^{-1}} \quad (8)$$

Utjecaj temperature na brzinu reakcije povezan je s *energijom aktivacije*, E_a , koju je potrebno dovesti molekulama prilikom sudara da bi mogle reagirati. Odnos energije aktivacije, konstante brzine reakcije i temperature dan je Arrheniusovim izrazom:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a / \text{J mol}^{-1}}{R / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot T^2 / \text{K}^2} \quad (9)$$

gdje je R opća plinska konstanta a T termodinamička temperatura. Uz pretpostavku da se u određenom temperaturnom području energija aktivacije ne mijenja, što je slučaj ako se ne mijenja mehanizam reakcije, moguće je integrirati gornji izraz:

$$\ln k = - \frac{E_a / \text{J mol}^{-1}}{R / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot T / \text{K}} + \text{konst.} \quad (10)$$

Dakle, iz izraza (10) moguće je odrediti vrijednost E_a iz nagiba pravca, a , koji pokazuje ovisnost $\ln k$ o $1/T$:

$$E_a / \text{J mol}^{-1} = - R / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot a / \text{K} \quad (11)$$

Osim navedenih čimbenika, na brzinu reakcije može utjecati i brzina suprotne reakcije ako je reakcija blizu ravnotežnog stanja. Kod visokih koncentracija u izraz za brzinu reakcije uvrstavaju se aktiviteti umjesto koncentracija reaktanata. Koncentracija katalizatora isto može utjecati na brzinu reakcije, no kako se ona tijekom reakcije praktički ne mijenja, ulazi u vrijednost konstante brzine reakcije.

Brzina reakcije može se određivati *izravno i neizravno*. Kod izravnog se određivanja prati stvarna promjena koncentracije reaktanata. Takav je slučaj kod određivanja konstante brzine raspada H_2O_2 praćenjem promjene koncentracije izravnom titracijom otopinom KMnO_4 . Kod neizravnih metoda prati se promjena neke fizikalne veličine proporcionalne koncentraciji (npr. intenzitet obojenja kod kolorimetrije, indeks loma svjetlosti, zakretanje polariziranog svjetla, vodljivost sustava i dr.). Hidroliza saharoze u kiselom mediju neizravno se prati preko promjene kuta zakretanja polariziranog svjetla.

Poznavanje brzine reakcije i energije aktivacije omogućuje određivanje najboljih uvjeta odvijanja reakcije i vremena potrebnog da se dobije zadovoljavajuća konverzija produkta, što je nužno za isplativo vođenje tehnoloških procesa u kemijskim reaktorima.

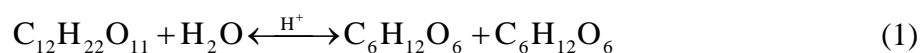
KEMIJSKA KINETIKA – INVERZIJA SAHAROZE

1. VJEŽBA 8.: Kemijska kinetika – inverzija saharoze

2. ZADATAK: Odrediti konstantu brzine reakcije i polovično vrijeme reakcije za reakciju hidrolize vodene otopine saharoze u kiselom mediju H₂SO₄ pri određenoj temperaturi (navedite srednju sobnu temperaturu).

3. TEORIJSKI UVOD:

Disaharid saharoza hidrolizom se cijepa na dva monosaharida, glukozu i fruktozu, a reakcija je ubrzana kiselinom kao katalizatorom:



Hidroliza saharoze reakcija je II. reda jer brzina reakcije ovisi o koncentraciji saharoze i vode. No kako se voda u sustavu nalazi u velikom suvišku, a množinska joj je masa znatno manja od množinske mase saharoze (0,342 kg mol⁻¹), promjena njezine koncentracije tijekom reakcije zanemarivo je malena. Stoga je isključivo saharoza mjerodavni reaktant, te se reakcija ponaša kao da je I. reda i naziva se *pseudoreakcijom I. reda*. Konstanta brzine reakcije može se dakle računati prema izrazu:

$$k/\text{s}^{-1} = \frac{1}{t/\text{s}} \ln \frac{c_0 / \text{mol dm}^{-3}}{c / \text{mol dm}^{-3}} \quad (2)$$

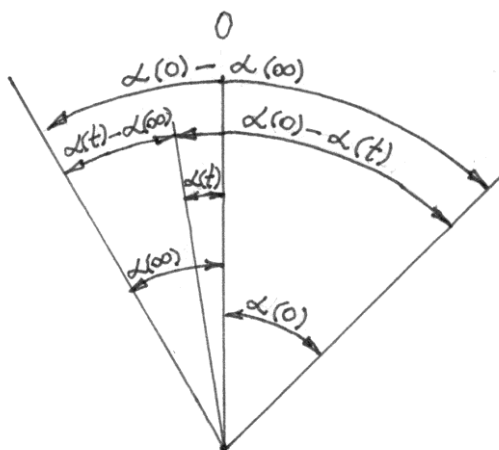
Saharoza, glukozna i fruktoza sadrže asimetrični ugljikov atom, pa su *optički aktivne* tvari, što znači da njihove otopine zakreću ravninu polariziranog svjetla. Pri tomu kut zakretanja ovisi o koncentraciji i temperaturi otopine, kao i o valnoj duljini svjetlosti i duljini njezinog puta kroz otopinu. Kut zakretanja, α , kod određene valne duljine λ i temperature T dan je jednadžbom:

$$\alpha / ^\circ = [\alpha]_{\lambda}^T / ^\circ \text{ dm}^2 \text{ mol}^{-1} \cdot l/\text{dm} \cdot c/\text{mol dm}^{-3} \quad (3)$$

gdje je $[\alpha]_{\lambda}^T$ specifično zakretanje otopine koncentracije 1 mol dm⁻³ u sloju debelom 1 dm, l duljina puta svjetlosti kroz otopinu a c koncentracija otopine. Kut je pozitivan ako je zakretanje ravnine polariziranog svjetla u smjeru kazaljke na satu (u desno) a negativan u obratnom slučaju.

Saharoza zakreće ravninu polariziranog svjetla na desno, a smjesa glukoze i fruktoze nastala njezinom hidrolizom zakreće na lijevo (fruktoza jače zakreće na lijevo nego glukozna na desno). Stoga se smjesa ova dva šećera još naziva *invertnim šećerom*, a hidroliza saharoze *inverzijom saharoze*. Zahvaljujući tome tijekom reakcije hidrolize može

se pratiti mjerenjem kuta zakretanja polariziranog svjetla, kako je shematski prikazano na slici 1. Prije početka hidrolize svjetlost je zakrenuta za krajnji desni kut zakretanja, $\alpha(0)$. Kut zakretanja se tijekom reakcije pomiče na lijevo, preko kuta $\alpha(t)$ u vremenu t , do krajnje lijevog kuta $\alpha(\infty)$ kada je reakcija završena. Razlika kutova $\alpha(0) - \alpha(\infty)$ predstavlja dakle početnu koncentraciju saharoze, a razlika $\alpha(t) - \alpha(\infty)$, koja se smanjuje s vremenom t , preostalu količinu saharoze u tom vremenu.



Slika 1. Shematski prikaz ovisnosti kuta zakretanja polariziranog svjetla o tijeku reakcije hidrolize saharoze

Uvrštavanjem tih kutova u izraz za konstantu brzine reakcije (2), dobije se sljedeći izraz za određivanje brzine reakcije inverzije saharoze:

$$k/s^{-1} = \frac{1}{t/s} \ln \frac{\alpha(0)/^{\circ} - \alpha(\infty)/^{\circ}}{\alpha(t)/^{\circ} - \alpha(\infty)/^{\circ}} \quad (4)$$

4. APARATURA:

Koristi se standardno laboratorijsko posuđe i polarimetar.

5. OPIS RADA:

Otopine saharoze i sumporne kiseline zadanih koncentracija pripreme se u odmjernim tikvicama od 100 i 50 cm³.

Radi određivanja početnog kuta zakretanja čiste saharoze potrebno je 50 cm³ zadane otopine saharoze razrijediti na 100 cm³. Ova otopina ulije se u kivetu polarimetra koja se zatim zatvori gumenim brtvilom, staklenom pločicom i navojem, pazeći da u kiveti ne ostane zarobljen zrak. Prije stavljanja kivete u ležište potrebno je čistom krpom

dobro obrisati stakla na oba kraja kivete. Početni kut zakretanja, $\alpha(0)$, odredi se polarimetrom (upute u prilogu, str. 100). Zabilježi se sobna temperatura.

Zatim se prati promjena kuta tokom hidrolize saharoze. Preostalih 50 cm³ otopine saharoze pomiješa se u Erlenmeyerovoj tikvici sa 50 cm³ otopine H₂SO₄. Pri tome **obavezno** treba zapisati vrijeme početka reakcije. Čista kiveta ispere se malom količinom ispitivane smjese, napuni, stavi u ležište i počne se očitavati kut zakretanja $\alpha(t)$ u ovisnosti o vremenu. Prvo očitavanje treba napraviti što prije, jer je reakcija u početku najbrža. Tempo očitavanja sljedećih mjerenja $\alpha(t)$ ovisi o brzini reakcije, koja pak ovisi o koncentraciji otopina i temperaturi okoline. Očitava se toliko često da razlika očitanih kutova bude dovoljno velika da se smanji utjecaj pogreške očitavanja. Kod polarimetra preciznosti 0,05° dakle treba očitavati promjenu kuta otprilike svakih 0,50°. Reakcija se vodi što dulje (najmanje 90 minuta) uz što više mjerenja. Treba zabilježiti eventualnu promjenu sobne temperature.

Konačni kut zakretanja invertnog šećera dobije se zagrijavanjem ostatka smjese u Erlenmeyerovoj tikvici na 70 – 80 °C da bi se reakcija ubrzano dovela do kraja. Grije se polagano, uz pažljivo praćenje temperature, jer na temperaturama iznad 80 °C dolazi do toplinskog raspada (karamelizacije) šećera, što može dovesti do pogreške u mjerenju $\alpha(\infty)$. Prije punjenja kivete potrebno je smjesu ohladiti na sobnu temperaturu na kojoj su rađena i prethodna mjerenja.

NAPOMENA: Naročito pažljiv treba biti kod očitavanja ključnih mjerenja $\alpha(0)$ i $\alpha(\infty)$ da ne bi došlo do sustavne pogreške koja bi pravac pretvorila u krivulju. Ova pogreška može se ispraviti zamjenom pogrešne vrijednosti s najbližom odgovarajućom vrijednosti $\alpha(t)$.

6. MJERNI PODACI:

| | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|---|----------|
| vrijeme | / | 12:30 | 12:35 | 12:41 | | / |
| t / s | 0 | 0 | 300 | 660 | ~ | ∞ |
| $\alpha / ^\circ$ | 17,30 | / | 16,50 | 14,95 | | -4,55 |

$t_1 / ^\circ C =$

$t_2 / ^\circ C =$

7. RAČUN:

$$y = \ln \frac{\alpha(0)/^\circ - \alpha(\infty)/^\circ}{\alpha(t)/^\circ - \alpha(\infty)/^\circ}$$

$$y_1 = \ln \frac{17,30 + 4,55}{16,50 + 4,55} = 3,730 \cdot 10^{-2}$$

$$k_1/s^{-1} = \frac{1}{t_1/s} \ln \frac{\alpha(0)/^\circ - \alpha(\infty)/^\circ}{\alpha(t_1)/^\circ - \alpha(\infty)/^\circ} =$$

$$= \frac{y_1}{t_1/s} = \frac{3,730 \cdot 10^{-2}}{300} = 1,243 \cdot 10^{-4}$$

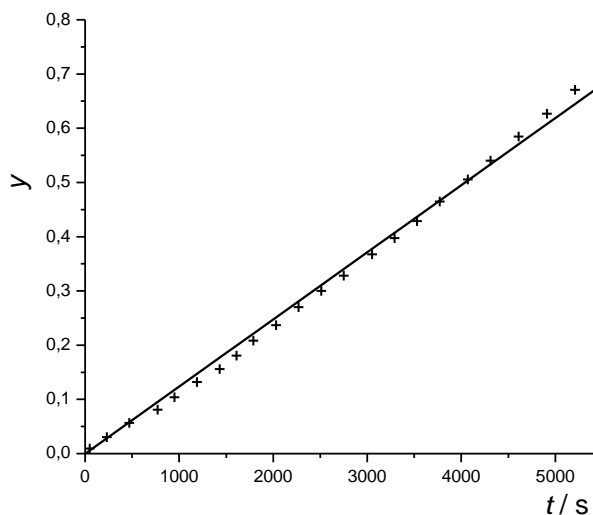
$$\bar{k}/s^{-1} =$$

$$k_{\text{graf}}/s^{-1} = \frac{y}{t/s} = a \Rightarrow \text{nagib pravca, iz grafa}$$

$$\frac{k_{\text{graf}}/s^{-1}}{\bar{k}/s^{-1}} =$$

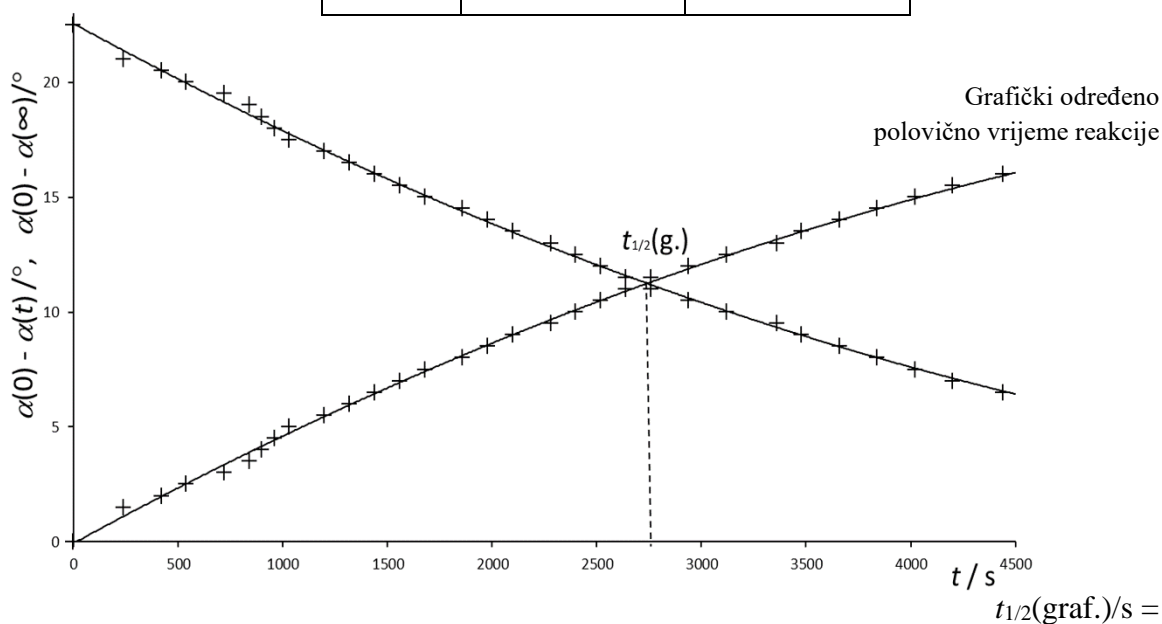
$$t_{1/2}(\text{rač})/s = \frac{0,693}{k_{\text{graf}}/s^{-1}}$$

| t / s | y |
|---------|-----------------------|
| 300 | $3,730 \cdot 10^{-2}$ |
| ... | ... |



Napomena: Variranje sobne temperature uzrokuje slučajan rasap točaka na grafu, dok početno zagrijavanje otopine zbog egzotermne reakcije prilikom miješanja otopina saharoze i H_2SO_4 može uzrokovati sustavno odstupanje točaka od pravca na početku reakcije. Omjer $k_{gr}/s^{-1} / \bar{k}/s^{-1}$ (idealno 1) mjera je odstupanja točaka od pravca.

| t/s | $\alpha(0) - \alpha(t) / ^\circ$ | $\alpha(t) - \alpha(\infty) / ^\circ$ |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------|
| | | |



8. REZULTAT:

$$k_{\text{graf}}/\text{s}^{-1} =$$

$$t_{1/2}(\text{graf.})/\text{s} =$$

$$t_{1/2}(\text{rač.})/\text{s} =$$

9. ZAKLJUČAK:

Prokomentirati točnost mjerenja iz razlike grafički i računski dobivenih vrijednosti konstante brzine reakcije i polovičnog vremena reakcije.

KEMIJSKA KINETIKA – RASPAD H₂O₂

1. VJEŽBA 9.: Kemijska kinetika – raspad H₂O₂

2. ZADATAK: Odrediti konstantu brzine reakcije, polovično vrijeme reakcije i energiju aktivacije za reakciju raspada H₂O₂ zadane koncentracije uz prisutnost KI određene koncentracije pri zadanim temperaturama (navedite zadane koncentracije te srednju temperaturu za svaki termostat).

3. TEORIJSKI UVOD:

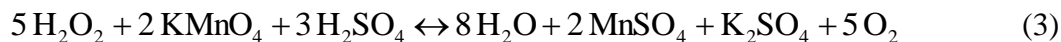
Vodikov se peroksid raspada, uz prisutnost I⁻ iona koji djeluje kao katalizator, prema sljedećoj jednačini:



Brzina ove reakcije ovisi samo o koncentraciji H₂O₂, što znači da je I. reda, pa se konstanta brzine reakcije može izračunati prema:

$$k/\text{s}^{-1} = \frac{1}{t/\text{s}} \ln \frac{c(0)/\text{mol dm}^{-3}}{c(t)/\text{mol dm}^{-3}} \quad (2)$$

Promjena koncentracije H₂O₂ prati se titriranjem otopinom KMnO₄ u sulfatno kiselom mediju:



Prema tome izraz (2) može se pisati:

$$k/\text{s}^{-1} = \frac{1}{t/\text{s}} \ln \frac{V(0)/\text{cm}^3}{V(t)/\text{cm}^3} \quad (4)$$

gdje je V(0) volumen KMnO₄ utrošen za titraciju uzorka prije početka reakcije, dok je V(t) volumen utrošen za titraciju uzorka nakon određenog vremena t.

4. APARATURA:

Upotrebljava se standardno laboratorijsko posuđe i četiri termostata.

5. OPIS RADA:

Na početku vježbe provjeri se razina destilirane vode u termostatima i po potrebi ih se nadopuni do oznake. Termostati se uključe. Temperature su prethodno namještene i nije ih potrebno regulirati.

Pripreme se otopine H_2O_2 i KI zadanih koncentracija u odmjernim tikvicama od 500 i 250 cm^3 . Otopine se odmah rastoče u četiri para odmjernih tikvica od 100 i 50 cm^3 , i po jedan par se stavi u svaki termostat. Prije početka titriranja tikvice trebaju stajati nekoliko minuta u termostatu koji je postigao radnu temperaturu. U međuvremenu potrebno je pripremiti oko 1 dm^3 razrijeđene sumporne kiseline u digestoru dodavanjem $0,5 \text{ dm}^3$ vode te potom dodati 7 cm^3 koncentrirane sumporne kiseline i $0,5 \text{ dm}^3$ vode. Nakon postignute radne temperature, titracije se započinju termostatom s najnižom temperaturom. Temperature se prate i bilježe za vrijeme cijelog rada (barem 4 puta za svaki termostat, u razmacima ~ 15 min).

Prvo se određuje $V(0)$. Uzme se alikvot otopine H_2O_2 odmjernom pipetom od 10 cm^3 i izlije u Erlenmeyerovu tikvicu s $\sim 25 \text{ cm}^3$ hladne prethodno pripremljene razrijeđene sumporne kiseline za prekid reakcije. Uzorak se titrira $0,020 \text{ mol dm}^{-3}$ KMnO_4 dok višak permanganata ne oboji otopinu crvenkasto-smeđe.

NAPOMENA: Početni volumen se određuje neposredno prije početka rada na određenoj temperaturi, jer se H_2O_2 raspada i prije miješanja s KI, samo manjom brzinom.

NAPOMENA: Nastajanje tamnih čestica MnO_2 u Erlenmeyerovoj tikvici prilikom titracije znak je da medij nije dovoljno zakiseljen, i treba dodati još H_2SO_4 .

Da bi se pratila promjena koncentracije H_2O_2 nakon početka reakcije, pomiješaju se otopine H_2O_2 i KI u Erlenmeyerovoj tikvici sa širokim grlom, tikvica se optereti staklenim čepom i vrati u termostat. **Treba obavezno** zabilježiti vrijeme miješanja odnosno početka reakcije. Smjesa iz tikvice (aliquot) odmah se titrira na opisani način. U početku reakcije radi se u što kraćim vremenskim razmacima (ne većim od 5 minuta), a nakon otprilike 3 titracije počinje se na isti način paralelno pratiti reakcija na višoj temperaturi. Ovisno o brzini reakcije i spretnosti prilikom rada, usporedo se mogu pratiti reakcije na dvije do tri temperature. Reakcija na pojedinoj temperaturi treba se pratiti 60 – 70 minuta, pri čemu se napravi barem 7 titracija.

NAPOMENA: Kod određivanja $V(t)$ vrijeme može biti očitano bilo na početku ili na kraju titracije, samo se uvijek mora određivati na isti način. Procjena točke ekvivalencije odnosno boje permanganata individualna je, pa treba paziti da se uvijek jednako odredi (najbolje da sve titracije radi isti student).

6. MJERNI PODACI:

| $t = 25,20 \pm 0,05 \text{ } ^\circ\text{C}$ | | | $t = 32,50 \pm 0,10 \text{ } ^\circ\text{C}$ | | | $t = 40,15 \pm 0,15 \text{ } ^\circ\text{C}$ | | | $t = 47,00 \pm 0,10 \text{ } ^\circ\text{C}$ | | |
|--|---------------------|-------------------|--|---------------------|-------------------|--|---------------------|-------------------|--|---------------------|-------------------|
| t / h | τ / min | V / cm^3 | t / h | τ / min | V / cm^3 | t / h | τ / min | V / cm^3 | t / h | τ / min | V / cm^3 |
| / | / | 25,80 | / | / | 25,60 | | | | | | |
| 15:38 | 0 | / | 15:52 | 0 | / | | | | | | |
| 15:42 | 4 | 15,89 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| 16:50 | 72 | 7,72 | | | | | | | | | |

7. RAČUN:

1. $t = 25,20 \pm 0,05 \text{ } ^\circ\text{C}$

$$\text{korekcija volumena : } V(0) / \text{cm}^3 = V(0, \text{titr.}) / \text{cm}^3 \frac{90}{140} = \frac{25,80 \cdot 90}{140} = 16,59$$

$$y = \ln \frac{V(0) / \text{cm}^3}{V(t) / \text{cm}^3}$$

$$y(4) = \ln \frac{16,59}{15,89} = 4,311 \cdot 10^{-2}$$

....

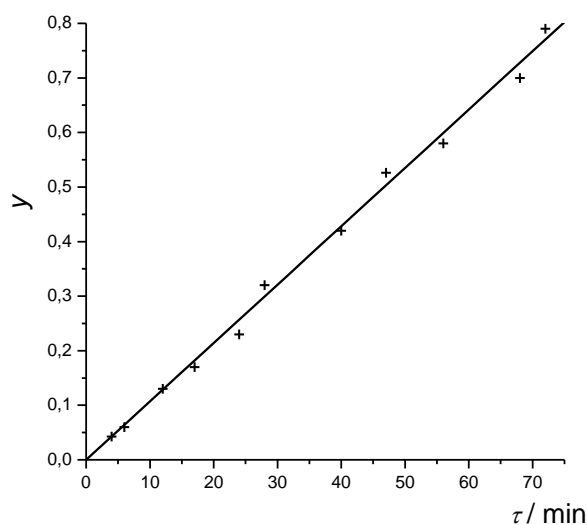
$$y(72) = \ln \frac{16,59}{7,72} = 0,768$$

$$k / \text{min}^{-1} = \frac{y}{t / \text{min}} = a \Rightarrow \text{nagib pravca}$$

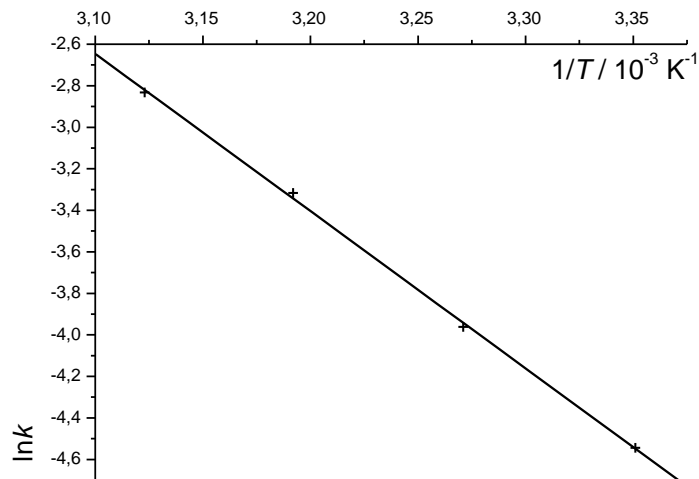
$$k(1) = 1,065 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2}(1) / \text{min} = \frac{0,693}{k(1) / \text{min}^{-1}} =$$

$$= \frac{0,693}{1,065 \cdot 10^{-2}} = 65,1$$



| | | | | |
|--------------------------------|-----------------------|--------|--------|--------|
| T / K | 298,30 | 305,60 | 313,30 | 320,15 |
| $1/T / 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ | 3,351 | 3,271 | 3,192 | 3,123 |
| k / min^{-1} | $1,065 \cdot 10^{-2}$ | | | |
| $\ln k$ | -4,542 | | | |



$$a/K = \frac{-4,721 + 2,637}{(3,382 - 3,100) \cdot 10^{-3}} = \frac{-2,084}{2,82 \cdot 10^{-4}} = -7390 \Rightarrow \text{nagib pravca, iz grafa}$$

$$E_a / \text{J mol}^{-1} = -R / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot a / \text{K} = -8,314 \cdot (-7390) = 61400 \text{ J mol}^{-1}$$

8. REZULTAT:

| $t / ^\circ\text{C}$ | k / min^{-1} | $t_{1/2} / \text{min}$ | $E_a / \text{J mol}^{-1}$ |
|----------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|
| 25,20 | $1,065 \cdot 10^{-2}$ | 65,1 | 61400 |
| 32,50 | | | |
| 40,15 | | | |
| 47,00 | | | |

9. ZAKLJUČAK:

Prokomentirajte dobivene rezultate.

Upute za rad s instrumentima u Praktikum u Fizikalne kemije

| | |
|--|-----|
| Upute za rad s digitalnom analitičkom vagom KERN ALS 220-4 | 87 |
| Upute za rad s Beckmannovim termometrom | 88 |
| Upute za rad s automatskom biretom Solarus | 89 |
| Upute za rad s laboratorijskom tresalicom GFL 3031 | 90 |
| Upute za rad sa spektrofotometrom LLG unispec 2 | 91 |
| Upute za rad s Abbeovim refraktometrom R-6000-G | 96 |
| Upute za rad s termostatom Julabo ED | 98 |
| Upute za rad s pH-metrom Schott CG842 | 99 |
| Upute za rad s polarimetrom Krüss P1000 | 100 |

Upute za rad s digitalnom analitičkom vagom KERN ALS 220-4

Analitička vaga KERN ALS 220-4 namijenjena je vaganju masa do 220 g s preciznošću $\pm 0,1$ mg u temperaturnom području 15 – 30 °C.

NAPOMENA: Na vagu se NE SMIJU stavljati predmeti koji (s tarom) teže više od 220 g! Vaga ne smije ostati stalno opterećena, bez obzira koliko je opterećenje.

Vaga se uključuje i isključuje pritiskom na ON/OFF tipku. Vaga se namješta na nulu (tarira) s TARE tipkom. Tipka F služi mijenjanju mjerne jedinice i broja decimala. Tipka CAL služi za redovitu kalibraciju vage uz pomoć njezinog kalibracijskog utega. Kad se na displeju pokaže LOAD stavlja se kalibracijski uteg, i ostavlja ga se na vagi dok se ne javi UNLOAD.

Na displeju tokom vaganja treba pisati STAB kao znak stabilnosti vage. Ako znaka nema, vaga nije stabilna i treba provjeriti je li podloga stabilna, vaga zaklonjena od propuha i sva vratašca vage dobro zatvorena.

Na kraju radnog dana treba temeljito očistiti vagu, prethodno je isključivši iz struje. Prah se čisti kistom ili ručnim usisavačem, a mrlje vlažnom krpicom umočenom u blago sredstvo za čišćenje. Pritom treba paziti da tekućina ne dođe u unutrašnjost vage.

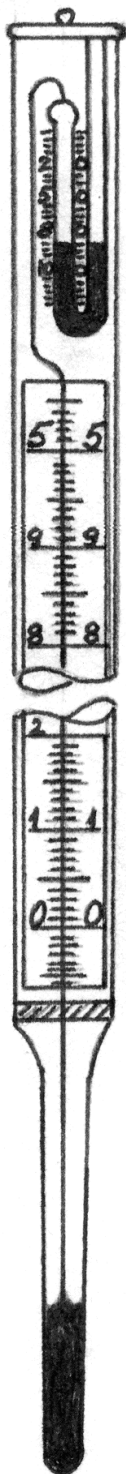
NAPOMENA: Ukoliko se tokom rada unutar vage izlije ili prospe neka tvar, treba je odmah ukloniti.

Ova vaga također omogućuje računanje masenog udjela i brojanje komada u odvagi, te spajanje na računalo. Detaljni opis postupaka nalazi se u knjižici s uputama.

Vaga nije predviđena za dinamičko vaganje (određivanje malenih promjena mase u vremenu) jer se takve promjene mase zanemaruju stabilizacijskom kompenzacijom vage.

NAPOMENA: Statički elektricitet, elektromagnetska polja i nepostojan napon napajanja mogu uzrokovati sustavne pogreške u vaganju.

Upute za rad s Beckmannovim termometrom



Beckmannov termometar konstruiran je za precizno mjerenje temperaturnih promjena raspona do 5 K s preciznošću $\pm 0,01$ K u širokom mjernom području. Uz glavni spremnik žive ima i pomoćni spremnik iznad mjerne skale. Njim se određuje mjerno područje termometra koje se očitava na pomoćnoj skali uz gornji spremnik. Da bi se namjestilo mjerno područje, termometar se okreće glavnim spremnikom prema gore dok se živa u dva spremnika ne spoji. Zatim se vrati u okomiti položaj pazeći da se živa ne prekine, i uroni u medij željene temperature. Kada je živa na pomoćnoj skali došla u željeno mjerno područje, termometar se vadi i trzajem prekida doticaj žive među spremnicima. To je najbolje učiniti udarcem drugom rukom po zapešću ruke kojom se čvrsto drži termometar.

Ako je nakon namještanja mjernog područja razina žive na mjernoj skali previsoka, ponovno se spoje spremnici i višak žive se prebaci u pomoćni spremnik kratkim zagrijavanjem glavnog spremnika rukom. Ako je razina žive preniska, nakon spajanja spremnika glavni spremnik se nakratko uroni u hladni medij da bi se povukao manjak žive iz pomoćnog spremnika.

Između mjerenja termometar mora stajati okomito na za to predviđenom stalku da se spriječi spajanje žive s pomoćnim spremnikom.

NAPOMENA: S Beckmannovim termometrom treba pažljivo rukovati da se ne razbije. Razlivenu živu iz razbijenog termometra treba hitno ukloniti!

Upute za rad s automatskom biretom Solarus

Automatska bireta Solarus predviđena je za rad u temperaturnom području 4 – 50 °C. Ne smije se puniti jako koncentriranim kiselinama, lužinama i otopinama soli, kao ni fluorovodičnom kiselinom.

NAPOMENA: Prije titriranja obavezno se skida poklopac s pipca. Nikad se ne smiju okretati kotačići ili pritiskati klip dok je poklopac na pipcu.

Punjenje birete

Ventil pokraj pipca okrene se prema stražnjem dijelu birete. Pritiskanjem tipke MODE namjesti se na displeju strelica prema gore. Bireta se puni okretanjem kotačića pokraj zaslona prema stražnjem dijelu birete. Zatim se okrene ventil prema prednjem dijelu birete, i polako okreće kotačić pokraj zaslona koji pokazuje volumen dok se pipac birete ne ispuni kapljevinom.

NAPOMENA: Nikako ne primjenjivati silu!

Titriranje

Na početku se provjeri je li bireta puna i ventil pokraj pipca okrenut prema naprijed. Pritiskanjem tipke MODE namjesti se na displeju strelica prema dolje. Na početku nove titracije volumen se namjesti na nulu pritiskom na tipku CLEAR. Titriranje počinje okretanjem kotačića pokraj zaslona prema naprijed. Dešnjaci tikvicu za titriranje drže desnom rukom a titriraju lijevom, dok ljevaci titriraju desnom rukom a tikvicu drže lijevom. Treba dobro miješati kapljevinu u tikvici tijekom cijelog titriranja.

Kraj rada

Ventil pokraj pipca okrene se prema natrag, i pritiskom na klip i okretanjem kotačića pokraj zaslona u potpunosti se isprazni biretu. Na kraju se pipac zatvori poklopcem.

Upute za rad s laboratorijskom tresilicom GFL 3031

Laboratorijska tresilica GFL 3031 prikladna je za miješanje i termostatiranje uzoraka. Temperatura se može regulirati od sobne do 70 °C, sa stalnošću $\pm 0,2$ °C. Tresilica miješa amplitudom od 25 mm i brzinom od 10 do 250 okretaja u minuti.

NAPOMENA: Ako tresilica radi pri višim temperaturama, čuvajte se opekline! Obavezno pričekajte da se tresilica zaustavi prije posizanja u tresilicu.

Tresilica se uključuje na glavnom prekidaču. Na komandnoj ploči se, s lijeva na desno, mogu podešavati vrijeme trešnje, temperatura i broj okretaja u minuti. Za promjenu vrijednosti pritisne se donja lijeva tipka (displej počinje treptati), namjesti željena vrijednost tipkama + i –, i zatim pritisne donja desna tipka.

Kod namještanja vremena, nezavisno se namještaju minute i zatim sati (svijetli odgovarajuća lampica pokraj displeja).

NAPOMENA: Istekom programiranog vremena uključuje se alarm. Tresilica se NE isključuje automatski. Alarm se isključuje tipkom ispod displeja koji pokazuje vrijeme.

Ako prilikom grijanja dolazi do prevelikog odstupanja od zadane temperature, grijanje se automatski gasi i javlja se alarm koji se isključuje tipkom ispod displeja koji pokazuje temperaturu.

NAPOMENA: Ako su ovakva odstupanja česta, tresilicu treba servisirati.

Miješanje se uključuje i isključuje prekidačem ispod desnog displeja koji pokazuje broj okretaja u minuti. Miješanje se također automatski zaustavlja podizanjem poklopca tresilice, ali se takav postupak ne preporučuje.

Tikvice ili boce se u tresilicu postavljaju jedna po jedna i stežu uz pomoću obloženih šipki koje se pričvršćuju vijcima na rubovima pomične podloge.

NAPOMENA: Prije uključanja miješanja obavezno provjerite jesu li tikvice ili boce dobro zatvorene i stegnute tako da se ne mogu pomicati.

Upute za rad sa spektrofotometrom LLG unispec 2

Spektrofotometar je uređaj za analizu spektra elektromagnetskog zračenja i sastoji se od izvora zračenja, monokromatora i detektora. Monokromator je izveden tako da je moguće mijenjati valnu duljinu zračenja koje propušta. Bilježenjem intenziteta zračenja koje je uzorak apsorbirao, propustio ili reflektirao ovisno o valnoj duljini nastaje spektar. Spektrofotometar LLG unispec 2 je jednozračni spektrofotometar što znači da istovremeno može primiti samo jedan uzorak. Referentni uzorak, tzv. slijepa proba (otopina bez analita) mora se snimiti posebno.



Slika 1. Spektrofotometar LLG unispec 2

Princip rada spektrofotometra temelji se na Lambert-Beerovom zakonu koji glasi:

$$T = \frac{I}{I_0};$$

$$A = -\log(T) = \varepsilon \cdot c \cdot l;$$

pri čemu je: T – transmitancija koja se definira kao omjer intenziteta propuštenog zračenja (I) i intenziteta upadnog zračenja (I_0), A – apsorbancija, c – koncentracija otopine (mol L^{-1}), l – duljina puta zrake kroz uzorak (cm) i ε – molarni apsorpcijski koeficijent ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

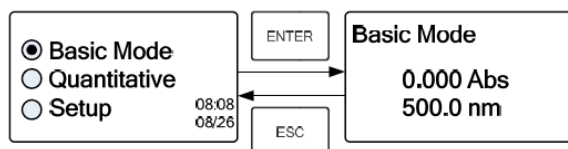
Ovim spektrofotometrom može se raditi u dva načina rada:

1. Osnovni („Basic“)
2. Kvantitativni

Za izvođenje laboratorijskih vježbi koristit će se samo **Osnovni način** rada prema sljedećim uputama:

Korak 1.

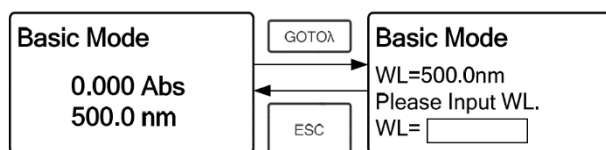
- U glavnom izborniku uz pomoć tipke sa strelicom potrebno je odabrati osnovni način rada (**BASIC MODE**).
- Pritiskom na tipku **ENTER** otvara se odgovarajuće sučelje za podešavanje.



- Pritiskom na tipku **ESC** moguć je povratak u glavni izbornik.

Korak 2.

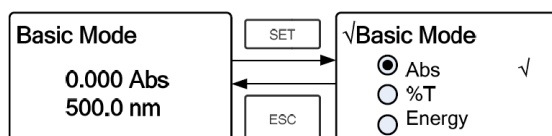
- Pritiskom na tipku **GOTOλ** otvara se sučelje u kojem je moguće podesiti željenu valnu duljinu uz pomoć numeričke tipkovnice.



- Nakon upisa valne duljine potrebno je još jednom pritisnuti tipku **GOTOλ** kako bi se potvrdio željeni unos te zatim treba pritisnuti **ENTER**.
- Pritiskom na tipku **ESC** moguć je povratak na sučelje za podešavanje.

Korak 3.

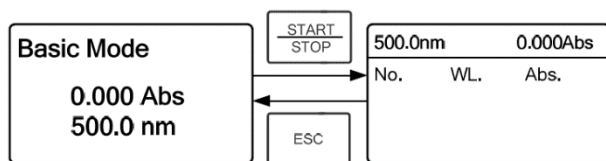
- Pritiskom na tipku **SET** otvara se sučelje za postavljanje parametara.



- Uz pomoć tipki sa strelicama potrebno je odabrati opciju „**Abs**“ .
- Ponovnim pritiskom tipke **SET** potvrđuje se odabrani način rada.
- Pritiskom na tipku **ESC** otvara se glavni izbornik.

Korak 4.

- Pritiskom na tipku **START/STOP** otvara se sučelje za odabir kontinuiranih mjerenja.



Korak 5.

- Kiveta s referentnim uzorkom – „nulta proba“ (čisto otapalo) stavlja se u prostor predviđen za kivetu, gdje prolazi snop svjetlosti. Nakon zatvaranja poklopca uređaja potrebno je pritisnuti tipku **ZERO**.

•

Korak 6.

- Kiveta s nepoznatom koncentracijom uzorka stavlja se u prostor predviđen za kivetu.
- Pritiskom na tipku **START/STOP** započinje mjerenje te se izmjerena apsorbancija očitava na zaslonu spektrofotometra.

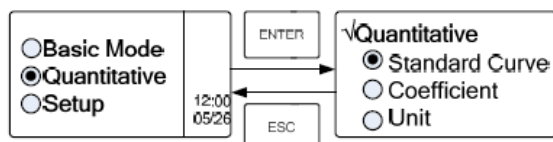
Korak 7.

- Nakon završetka mjerenja svih uzoraka potrebno je pritiskom na tipku **CLEAR** obrisati izmjerene apsorbancije.

Postupak snimanja baždarnih krivulja:

Korak 1.

- U glavnom izborniku uz pomoć tipke sa strelicom potrebno je odabrati kvantitativni način rada (**QUANTITATIVE**).
- Pritiskom na tipku **ENTER** otvara se odgovarajuće sučelje za podešavanje:

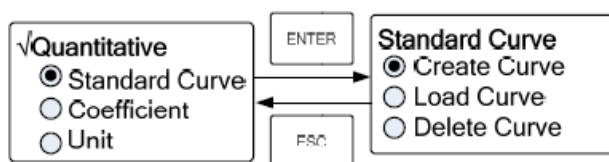


Korak 2.

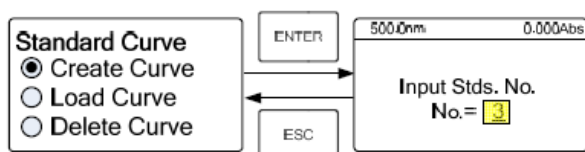
- Pomoću tipke sa strelicom najprije se odabere „Unit“, a izbor se potvrdi tipkom **ENTER**.
- Pomicanjem po izborniku pomoću tipki sa strelicama, odabere se željena mjerna jedinica te se potvrdi tipkom **ENTER** nakon čega slijedi povratak na prethodni zaslon.

Korak 3.

- Pritiskom na tipku **ENTER** odabere se **Standard Curve** i potom **Create Curve** kako bi se kreirao novi baždarni pravac (Linear Fit ili Linear Zero ako počinje iz nule).



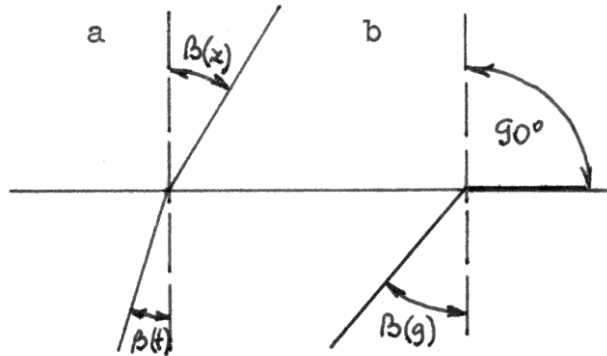
- Nakon toga se otvara sljedeći zaslon u kojem se unosi broj standardnih otopina koje će se koristiti prilikom snimanja baždarnog pravca:



- Pritiskom na tipku **GOTOλ** namjesti se željena valna duljina i potvrdi s **ENTER**.
- Zatim se na ekranu uređaja otvori prozor za upis koncentracije prve standardne otopine:

- Kada se upiše koncentracija, potvrdi se s **ENTER** te se kiveta s prvom standardnom otopinom umetne na odgovarajuće mjesto u uređaju, nakon čega se mjerenje započinje pritiskom na tipku **ENTER**.
- Kada uređaj završi mjerenje, isti postupak se ponavlja i za sve ostale standardne otopine.
- Nakon što je dovršeno mjerenje posljednje standardne otopine, pritiskom na tipku **ENTER** postupak završava i na ekranu uređaja se prikaže pravac s odgovarajućom jednažbom.

Upute za rad s Abbeovim refraktometrom R-6000-G



Slika 1. Lom svjetlosti

Refraktometar je instrument koji služi za mjerenje indeksa loma (refrakcije) kapljevine. Indeks loma, n , jest omjer brzina kojom se svjetlost širi kroz zrak i kroz kapljevinu. Može ga se definirati i kao omjer sinusa kutova koje zatvara zraka koja prolazi kroz zrak i kapljevinu s okomicom na granicu faza (slika 1a):

$$n = \frac{c(\text{zrak}) / \text{m s}^{-1}}{c(\text{kaplj.}) / \text{m s}^{-1}} = \frac{\sin \beta(\text{zrak})}{\sin \beta(\text{kaplj.})} \quad (1)$$

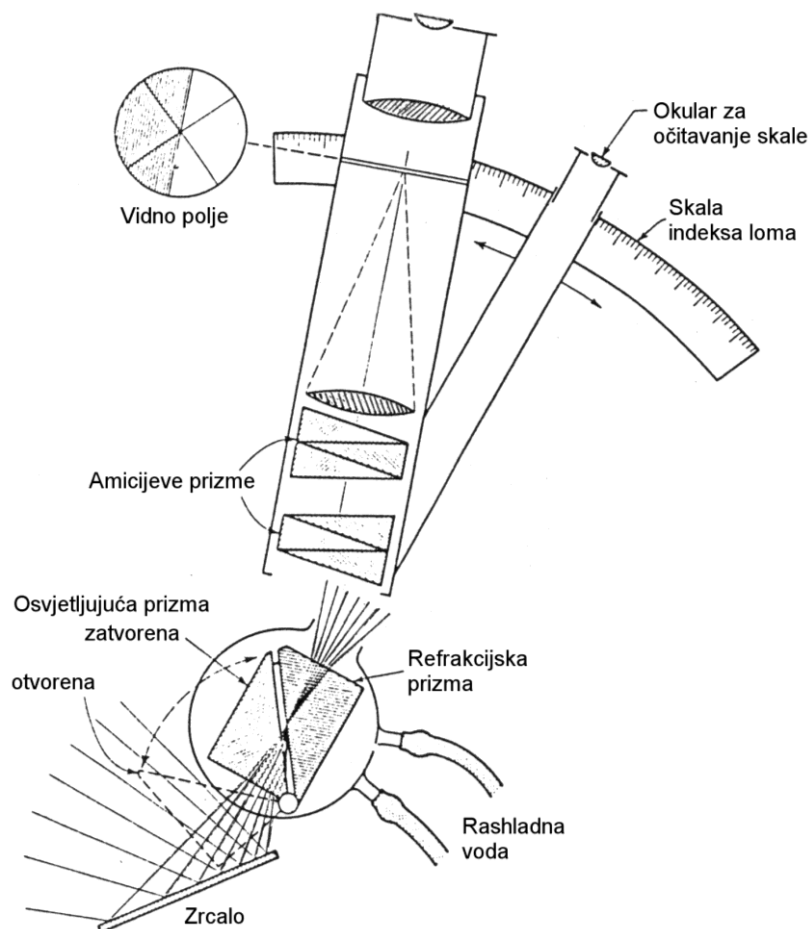
Refraktometri najčešće mjere granični kut totalne refleksije. To je kut $\beta(\text{kaplj.})$ za koji je $\beta(\text{zrak})$ točno 90° (slika 1b), a ako je $\beta(\text{kaplj.})$ veći od graničnog kuta, zraka se totalno reflektira. Indeks loma se iz graničnog kuta računa prema:

$$n = 1 / \sin \beta(\text{granični}) \quad (2)$$

Budući da je indeks loma funkcija valne duljine svjetlosti i temperature, najčešće se radi sa žutim svjetlom natrijeve D linije ($\lambda = 589,0 - 589,6 \text{ nm}$) na temperaturi od 20°C , n_D^{20} .

Abbeov refraktometar (slika 2) sadrži dvije kompenzacijske Amicijeve prizme međusobno zakrenute tako da propuštaju samo zrake čija valna duljina odgovara D liniji natrija, pa se kao izvor svjetlosti ne treba rabiti natrijeva lučnica. Abbeovim refraktometrom može se mjeriti indeks loma kapljevine ili krutina preko graničnog kuta loma u rasponu $n_D = 1,3000 - 1,7000$ s točnošću $\pm 0,0002$ uz održavanje stalne temperature ($\pm 0,2^\circ \text{C}$), što se postiže spajanjem prizme s ultratermostatom. Prednost mjerenja Abbeovim refraktometrom je što za analizu treba razmjerno malo uzorka, čime se smjesa minimalno udaljava od ravnotežnog stanja.

NAPOMENA: Utjecaj temperature na indeks loma je znatan, pa prilikom mjerenja treba nadzirati temperaturu prizme uz pomoć ugrađenog termometra.



Slika 2. Shematski prikaz Abbeovog refraktometra

Kapljeviti uzorak se jednoliko nanese na površinu prizme, i prizma se brzo zaklopi. Lijevim vijkom pomiče se granica loma dok ne uđe u vidno polje i namjesti se točno na križište dviju dijagonala, dok se desnim vijkom po potrebi izoštrava.

NAPOMENA: Prizma je razmjerno mekana, i lako se može ogrepsi staklom. Pazite da vrh kapaljke ne dolazi u doticaj s površinom prizme!

Za osvjetljenje uzorka u pravilu služi prozor na vrhu gornje (osvjetljujuće) prizme. U slučaju slabog kontrasta između svijetlog i tamnog polja, umjesto prozora može se rabiti ogledalo na dnu donje (refrakcijske) prizme.

Ako se granica između svijetlog i tamnog polja ne može izoštriti, treba dodati još uzorka ili bolje očistiti površine objiju prizmi.

Ovaj refraktometar ima skalu za izravno očitavanje indeksa loma, i za očitavanje sastava vodene otopine saharoze u masenim udjelima. Skala je vidljiva kad se promatra kroz okular, a može se osvijetliti uz pomoć malog zrcala pokraj desnog vijka instrumenta.

Upute za rad s termostatom Julabo ED

Termostat Julabo predviđen je za zagrijavanje kapljevine/medija u kadi u temperaturnom području 20 – 100 °C, s postojanošću $\pm 0,1$ °C. Radi pri temperaturi okoline 5 – 40 °C i relativnoj vlažnosti do 50 % pri 40 °C.

NAPOMENA: U kadu se ne smiju ulijevati zapaljive ili nagrizajuće kapljevine, a kao medij preporuča se isključivo deionizirana voda.

NAPOMENA: Nikad ne paliti termostat ako kada nije puna kapljevina.

Termostat se uključuje na prekidaču. Digitalni displej pokazuje trenutnu temperaturu medija (vode). Programirana temperatura se na displeju prikazuje kratkim pritiskom na strelice prema gore ili dolje. Duljim pritiskom na strelicu zadana temperatura se mijenja. Da bi se promjena potvrdila, pritisne se tipka ENTER (savijena strelica). Dok termostat grije, stalno svijetli žuta lampica, a kad počne treptati znači da je postignuta zadana temperatura.

Kotačićem ispod prekidača može se zadati maksimalna dozvoljena temperatura koju termostat tijekom rada ne smije prijeći.

NAPOMENA: Ako se zagrijava na temperature iznad 50 °C, treba biti oprezan radi mogućih opekotina.

U slučaju sljedećih pogrešaka pali se crvena lampica i javlja alarm:

- temperatura u termostatu prelazi maksimalnu dozvoljenu temperaturu,
- u kadi ima premalo kapljevine,
- termostat se nedovoljno puni – moguće curenje crijeva,
- kvar u temperaturnom senzoru termostata.

Upute za rad s pH-metrom Schott CG842

pH-metar namijenjen je mjerenju pH u rasponu od -2 do 16 s preciznošću $\pm 0,001$, te elektrodnog redoks potencijala u rasponu od -1 do 1 V s preciznošću 0,1 mV ili od -2 do 2 V s preciznošću od 1 mV, u temperaturnom intervalu 0 – 55 °C. Instrument automatski kompenzira promjene sobne temperature ako je spojen temperaturni senzor.

NAPOMENA: Za mjerenje redoks potencijala na pH-metar mora biti spojena odgovarajuća redoks elektroda.

Mjerenje je automatsko – uranjanjem elektrode u uzorak odmah se pokazuje vrijednost pH odnosno elektrodnog potencijala uzorka. Tipkom pH prebacuje se način mjerenja s pH na redoks potencijal (oznaka U na displeju).

NAPOMENA: Instrument se čisti vlažnom krpom. Izbjegavati dodir s organskim otapalima! Odmah obrisati sve što se prolije po uređaju.

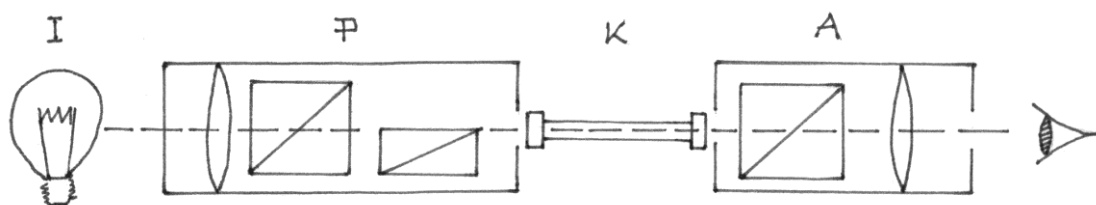
Elektrode treba redovito kalibrirati zbog starenja. Pri tom se mogu rabiti tehnički puferi (AutoCal TEC), standardni puferi (AutoCal DIN, za veću točnost) ili specifični puferi koje pripravi korisnik. Kalibracija tehničkim i standardnim puferima je automatska. Način kalibracije bira se pritiskom na tipku CAL.

Kod automatskih kalibracija elektroda uroni u pufer i pritisne tipka RUN/ENTER. Kad se pokaže natpis Ct2 ili Cd2 elektroda se temeljito ispere i uroni u idući pufer i ponovno pritisne RUN/ENTER. Na kraju se pokaže stanje elektrode, koje se potvrdi tipkom RUN/ENTER. Pritiskom na tipku pH vraća se u mjerenje. Opis kalibracije specifičnim puferima i kalibracije pomoću jedne točke može se naći u knjižici s uputama.

NAPOMENA: Redoks elektrode se ne kalibriraju, a može ih se provjeravati pomoću standardne otopine.

Upute za rad s polarimetrom Krüss P1000

Polarimetar mjeri zakretanje polariziranog monokromatskog svjetla prolazom kroz optički aktivnu tvar, čime se može odrediti koncentracija, sastav ili čistoća ispitivane tvari. Preciznost polarimetra Krüss P1000 je $0,05^\circ$.



Slika 1. Shematski prikaz polarimetra

Izvor svjetla (I) je natrijeva lučnica koja emitira D liniju spektra valne duljine $589,0 - 589,6$ nm. Svjetlo se polarizira Nicolovom prizmom u polarizatoru (P), prolazi kroz otopinu u kiveti (K) i dolazi do druge Nicolove prizme u analizatoru (A). Analizator propušta samo zrake polarizirane u ravnini zraka propuštenih kroz polarizator. Analizator može rotirati oko osi, i kad je zakrenut 90° prema polarizatoru svjetlo ne prolazi i vidno polje je tamno. Ako se u kiveti nalazi optički aktivna tvar, ona zakreće ravninu polariziranog svjetla za određeni kut, pa analizator treba dodatno zakrenuti da bi se vidno polje zamračilo. Da bi se zatamnjenje lakše uočilo, u polarizator je dodana pomoćna Nicolova prizma čiji je kut polarizacije za nekoliko stupnjeva različit od onog glavne prizme. Time je vidno polje podijeljeno na tri dijela i analizator se namješta zakretanjem kontrolnog vijka tako da cijelo vidno polje bude jednako osvjetljeno.

NAPOMENA: Vidno polje treba biti jednoliko tamno (kut $10 - 20^\circ$) a ne jednoliko svijetlo. Prilikom punjenja kivete treba paziti da u njoj ne ostane zarobljen zrak. Prije stavljanja kivete u ležište treba dobro obrisati stakla na oba kraja kivete čistom krpom. Kad je kiveta u ležištu zatvori se poklopac. Vijkom se namjesti jednoliko osvjetljenje polja i kut zakretanja očita sa skale s noniusom.

NAPOMENA: Za najtočnije mjerenje očitaju se vrijednosti na lijevom i desnom kraju skale i kao očitavanje uzme njihova aritmetička sredina.

Tablice fizikalno-kemijskih veličina

| | |
|---|-----|
| Parcijalni tlak vodene pare | 102 |
| Gustoća vode | 103 |
| Površinska napetost vode | 103 |
| Gustoća metanola | 104 |
| Gustoća etanola | 105 |
| Gustoća mravlje kiseline | 106 |
| Gustoća octene kiseline | 107 |
| Gustoća vodene otopine KCl | 108 |
| Gustoća acetona | 108 |
| Korekcijski faktor β (metoda težine kapi) | 109 |
| Množinske ionske provodnosti | 110 |
| Električna provodnost 0,02 mol dm ⁻³ KCl | 111 |
| Potencijal zasićene kalomel elektrode | 112 |
| Standardni elektrodni potencijali | 112 |

PARCIJALNI TLAK VODENE PARE

| $t / ^\circ\text{C}$ | $p(\text{H}_2\text{O}) / \text{mm Hg}$ |
|----------------------|--|
| 15 | 12,8 |
| 16 | 13,6 |
| 17 | 14,5 |
| 18 | 15,5 |
| 19 | 16,5 |
| 20 | 17,5 |
| 21 | 18,7 |
| 22 | 19,8 |
| 23 | 21,1 |
| 24 | 22,4 |
| 25 | 23,8 |
| 26 | 25,2 |
| 27 | 26,7 |
| 28 | 28,3 |
| 29 | 30,0 |
| 30 | 31,8 |

GUSTOĆA VODE

| $t / ^\circ\text{C}$ | $\rho(\text{H}_2\text{O}) / \text{g cm}^{-3}$ | $t / ^\circ\text{C}$ | $\rho(\text{H}_2\text{O}) / \text{g cm}^{-3}$ |
|----------------------|---|----------------------|---|
| 11 | 0,99963 | 22 | 0,99780 |
| 12 | 0,99952 | 23 | 0,99756 |
| 13 | 0,99940 | 24 | 0,99732 |
| 14 | 0,99927 | 25 | 0,99707 |
| 15 | 0,99913 | 26 | 0,99681 |
| 16 | 0,99897 | 27 | 0,99654 |
| 17 | 0,99880 | 28 | 0,99626 |
| 18 | 0,99862 | 29 | 0,99597 |
| 19 | 0,99843 | 30 | 0,99567 |
| 20 | 0,99823 | 35 | 0,99406 |
| 21 | 0,99802 | 40 | 0,99224 |

POVRŠINSKA NAPETOST VODE

| $t / ^\circ\text{C}$ | $\sigma(\text{H}_2\text{O}) / \text{N m}^{-1} \cdot 10^{-2}$ |
|----------------------|--|
| 20 | 7,258 |
| 21 | 7,242 |
| 22 | 7,227 |
| 23 | 7,211 |
| 24 | 7,195 |
| 25 | 7,181 |
| 26 | 7,162 |
| 27 | 7,149 |
| 28 | 7,133 |

METANOL, $\rho(15\text{ }^{\circ}\text{C}) / \text{g cm}^{-3}$

| $\varphi / \%$ | $\varphi / \%$ | $\varphi / \%$ | $\varphi / \%$ | $\varphi / \%$ |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 0, | 0, | 0, | 0, | 0, |
| 1 99727 | 21 96674 | 41 93563 | 61 89563 | 81 84794 |
| 2 99543 | 22 96533 | 42 93365 | 62 89341 | 82 84536 |
| 3 99370 | 23 96392 | 43 93185 | 63 89117 | 83 84274 |
| 4 99198 | 24 96251 | 44 93011 | 64 88890 | 84 84009 |
| 5 99029 | 25 96108 | 45 92815 | 65 88662 | 85 83742 |
| 6 98864 | 26 95963 | 46 92627 | 66 88433 | 86 83475 |
| 7 98701 | 27 95817 | 47 92436 | 67 88203 | 87 83207 |
| 8 98547 | 28 95668 | 48 92242 | 68 88071 | 88 82937 |
| 9 98394 | 29 95518 | 49 92048 | 69 87739 | 89 82668 |
| 10 98241 | 30 95366 | 50 91852 | 70 87508 | 90 82396 |
| 11 98091 | 31 95213 | 51 91653 | 71 87271 | 91 82124 |
| 12 97945 | 32 95056 | 52 91451 | 72 87033 | 92 81849 |
| 13 97802 | 33 94896 | 53 91248 | 73 86792 | 93 81568 |
| 14 97660 | 34 94734 | 54 91044 | 74 86546 | 94 81284 |
| 15 97518 | 35 94570 | 55 90839 | 75 86301 | 95 80999 |
| 16 97377 | 36 94405 | 56 90631 | 76 86051 | 96 80713 |
| 17 97237 | 37 94237 | 57 90421 | 77 85801 | 97 80428 |
| 18 97096 | 38 94067 | 58 90210 | 78 85551 | 98 80143 |
| 19 96955 | 39 93894 | 59 89996 | 79 85299 | 99 79859 |
| 20 96814 | 40 93720 | 60 89780 | 80 85048 | 100 79578 |

METANOL, $\rho(20\text{ }^{\circ}\text{C}) / \text{g cm}^{-3}$

| $\varphi / \%$ | $\rho / \text{g cm}^{-3}$ |
|----------------|---------------------------|
| 100,00 | 0,7920 |
| 95,06 | 8063 |
| 89,99 | 8204 |
| 79,96 | 8472 |
| 70,06 | 8716 |
| 60,02 | 8948 |
| 50,02 | 9157 |
| 40,03 | 9347 |
| 30,02 | 9516 |
| 20,03 | 9667 |
| 10,02 | 9815 |
| 5,01 | 9896 |

ETANOL, $\rho(t) / \text{g cm}^{-3}$

| $\varphi / \%$ | 18 °C | 20 °C | 22 °C | 25 °C |
|----------------|---------|---------|---------|---------|
| 5 | 0,98981 | 0,98939 | 0,98878 | 0,98817 |
| 10 | 98257 | 98187 | 98133 | 98043 |
| 15 | 97599 | 97514 | 97448 | 97334 |
| 20 | 96971 | 96864 | 96784 | 96639 |
| 25 | 96316 | 96168 | 96068 | 95895 |
| 30 | 95563 | 95382 | 95263 | 95067 |
| 35 | 94700 | 94494 | 94369 | 94146 |
| 40 | 93743 | 93519 | 93377 | 93148 |
| 45 | 92719 | 92472 | 92329 | 92085 |
| 50 | 91711 | 91384 | 91225 | 90985 |
| 55 | 90539 | 90258 | 90099 | 89850 |
| 60 | 89394 | 89114 | 88949 | 88699 |
| 65 | 88253 | 87948 | 87783 | 87527 |
| 70 | 87067 | 86766 | 86600 | 86340 |
| 75 | 85895 | 85564 | 85398 | 85134 |
| 80 | 84661 | 84344 | 84173 | 83911 |
| 85 | 83405 | 83095 | 82920 | 82660 |
| 90 | 82152 | 81797 | 81616 | 81362 |
| 95 | ----- | 80423 | 80249 | 79991 |
| 100 | 79335 | 78934 | 78763 | 78506 |

MRAVLJA KISELINA, $\rho(t)$ / g cm⁻³

| φ / % | 0 °C | 15 °C | 20 °C | 30 °C |
|---------------|---------|---------|--------|---------|
| 5 | 1,01451 | 1,01212 | 1,0115 | 1,00736 |
| 9 | 1,02748 | 1,02372 | 1,0221 | 1,01803 |
| 17 | 1,04806 | 1,04229 | 1,0417 | 1,03508 |
| 20 | 1,05747 | 1,05079 | 1,0488 | 1,04292 |
| 25 | 1,07062 | 1,06286 | 1,0609 | 1,05408 |
| 30 | 1,08398 | 1,07513 | 1,0729 | 1,06545 |
| 35 | 1,09700 | 1,08690 | 1,0847 | 1,07675 |
| 40 | 1,10984 | 1,09913 | 1,0963 | 1,08783 |
| 45 | 1,12249 | 1,11102 | 1,1085 | 1,09892 |
| 50 | 1,13506 | 1,12266 | 1,1207 | 1,10989 |
| 55 | 1,14752 | 1,13427 | 1,1320 | 1,12094 |
| 60 | 1,15892 | 1,14512 | 1,1424 | 1,13109 |
| 65 | 1,17249 | 1,15796 | 1,1543 | 1,14320 |
| 71 | 1,18599 | 1,17073 | 1,1677 | 1,15532 |
| 80 | 1,20670 | 1,19035 | 1,1860 | 1,17400 |
| 92 | 1,23229 | 1,21433 | 1,2078 | 1,19664 |
| 100 | 1,24513 | 1,22678 | 1,2212 | 1,20683 |

OCTENA KISELINA, $\rho(t) / \text{g cm}^{-3}$

| $\varphi / \%$ | 15 °C | 20 °C | 30 °C | 40 °C | $\varphi / \%$ | 15 °C | 20 °C | 30 °C | 40 °C | $\varphi / \%$ | 15 °C | 20 °C | 30 °C | 40 °C |
|----------------|--------|-------|-------|-------|----------------|--------|-------|-------|-------|----------------|--------|-------|-------|-------|
| 0 | 0,9992 | 983 | 958 | 924 | 35 | 1,0470 | 437 | 370 | 300 | 68 | 1,0725 | 679 | 586 | 491 |
| 1 | 1,0007 | 997 | 972 | 936 | 36 | 481 | 448 | 380 | 308 | 69 | 729 | 683 | 588 | 493 |
| 2 | 022 | 012 | 985 | 948 | 37 | 492 | 458 | 389 | 316 | 70 | 733 | 686 | 591 | 495 |
| 3 | 037 | 026 | 998 | 960 | 38 | 502 | 468 | 398 | 324 | 71 | 737 | 689 | 593 | 497 |
| 4 | 052 | 041 | 012 | 972 | 39 | 513 | 478 | 407 | 332 | 72 | 740 | 691 | 595 | 498 |
| 5 | 067 | 055 | 025 | 984 | 40 | 523 | 488 | 416 | 340 | 73 | 742 | 693 | 597 | 499 |
| 6 | 083 | 069 | 038 | 996 | 41 | 533 | 498 | 425 | 348 | 74 | 744 | 695 | 599 | 500 |
| 7 | 098 | 084 | 051 | 008 | 42 | 543 | 507 | 433 | 355 | 75 | 746 | 697 | 600 | 501 |
| 8 | 113 | 098 | 064 | 020 | 43 | 552 | 516 | 441 | 364 | 76 | 747 | 699 | 601 | 501 |
| 9 | 127 | 112 | 077 | 032 | 44 | 562 | 525 | 449 | 370 | 77 | 748 | 700 | 601 | 501 |
| 10 | 142 | 126 | 090 | 044 | 45 | 571 | 534 | 457 | 377 | 78 | 748 | 700 | 601 | 500 |
| 11 | 157 | 140 | 103 | 056 | 46 | 580 | 543 | 465 | 384 | 79 | 748 | 700 | 600 | 499 |
| 12 | 171 | 154 | 115 | 067 | 47 | 589 | 551 | 472 | 391 | 80 | 748 | 699 | 599 | 497 |
| 13 | 185 | 168 | 128 | 079 | 48 | 598 | 559 | 480 | 397 | 81 | 747 | 698 | 598 | 495 |
| 14 | 200 | 181 | 140 | 090 | 49 | 607 | 567 | 487 | 404 | 82 | 746 | 696 | 596 | 492 |
| 15 | 214 | 195 | 152 | 101 | 50 | 615 | 575 | 494 | 410 | 83 | 744 | 694 | 594 | 489 |
| 16 | 228 | 208 | 164 | 112 | 51 | 623 | 583 | 501 | 416 | 84 | 742 | 691 | 589 | 485 |
| 17 | 242 | 222 | 176 | 123 | 52 | 631 | 590 | 508 | 423 | 85 | 739 | 688 | 585 | 481 |
| 18 | 256 | 235 | 188 | 134 | 53 | 638 | 597 | 515 | 429 | 86 | 736 | 684 | 580 | 475 |
| 19 | 270 | 248 | 199 | 144 | 54 | 646 | 604 | 521 | 434 | 87 | 731 | 679 | 575 | 469 |
| 20 | 284 | 261 | 211 | 155 | 55 | 653 | 611 | 527 | 440 | 88 | 726 | 674 | 569 | 462 |
| 21 | 298 | 274 | 223 | 166 | 56 | 660 | 618 | 533 | 445 | 89 | 720 | 668 | 562 | 455 |
| 22 | 311 | 287 | 234 | 176 | 57 | 666 | 624 | 538 | 450 | 90 | 713 | 660 | 554 | 447 |
| 23 | 324 | 299 | 246 | 187 | 58 | 673 | 630 | 544 | 455 | 91 | 705 | 652 | 545 | 438 |
| 24 | 337 | 312 | 257 | 197 | 59 | 679 | 636 | 549 | 460 | 92 | 696 | 643 | 535 | 428 |
| 25 | 350 | 324 | 268 | 207 | 60 | 685 | 642 | 554 | 464 | 93 | 686 | 632 | 524 | 416 |
| 26 | 363 | 336 | 279 | 217 | 61 | 691 | 648 | 559 | 468 | 94 | 674 | 620 | 512 | 403 |
| 27 | 375 | 348 | 290 | 227 | 62 | 697 | 653 | 564 | 472 | 95 | 660 | 606 | 497 | 388 |
| 28 | 388 | 360 | 300 | 236 | 63 | 702 | 658 | 568 | 475 | 96 | 644 | 589 | 480 | 370 |
| 29 | 400 | 372 | 311 | 246 | 64 | 707 | 663 | 572 | 479 | 97 | 625 | 570 | 460 | 350 |
| 30 | 412 | 383 | 321 | 255 | 65 | 712 | 667 | 576 | 482 | 98 | 604 | 549 | 438 | 327 |
| 31 | 424 | 394 | 331 | 264 | 66 | 717 | 671 | 579 | 485 | 99 | 580 | 525 | 413 | 301 |
| 32 | 436 | 405 | 341 | 274 | 67 | 721 | 675 | 583 | 488 | 100 | 553 | 497 | 384 | 273 |
| 33 | 447 | 416 | 351 | 283 | | | | | | | | | | |
| 34 | 459 | 426 | 360 | 291 | | | | | | | | | | |

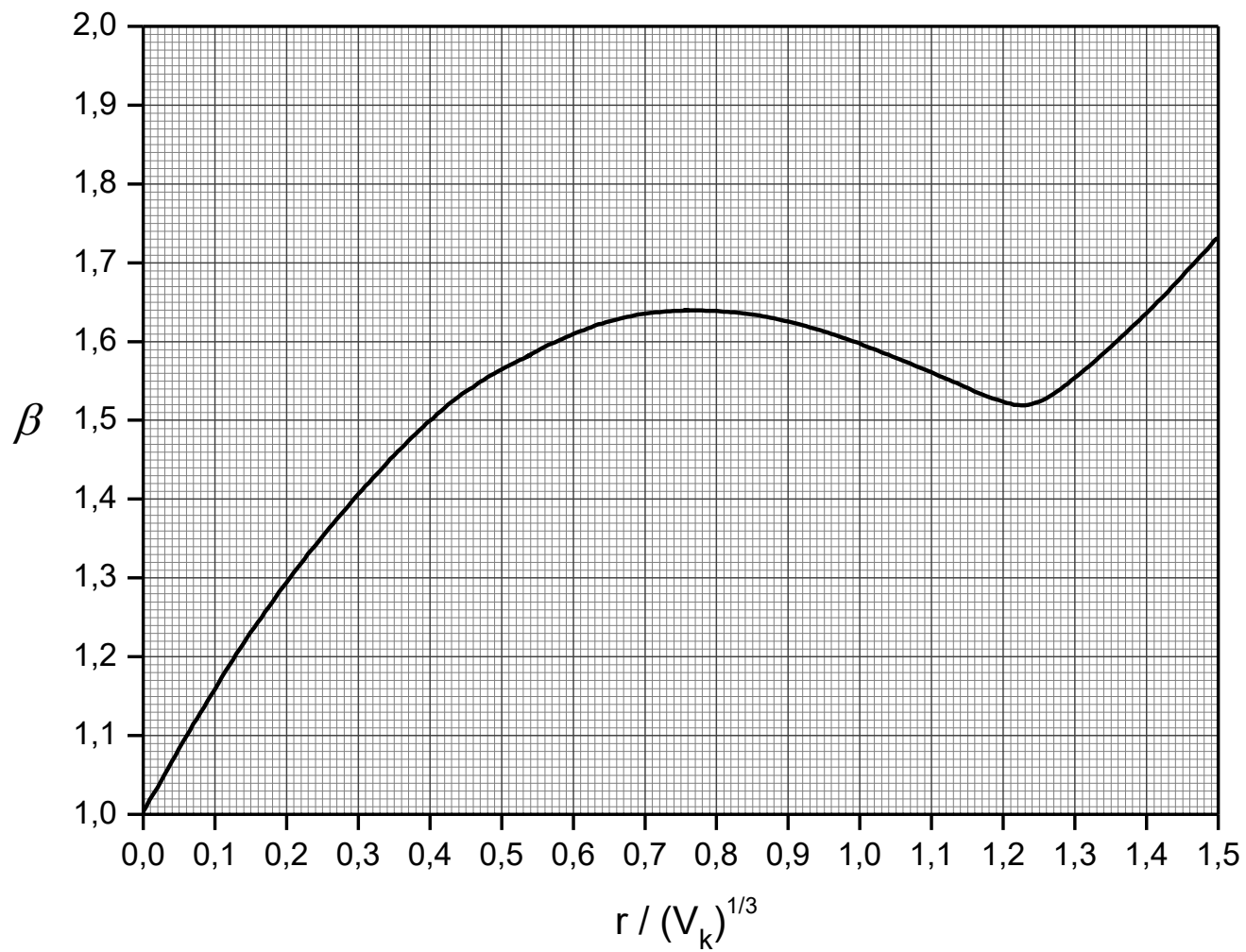
KCl, $\rho(t)$ / g cm⁻³

| w / % | 15 °C | 17,5 °C | 18,75 °C | 20 °C |
|-------|--------|---------|----------|--------|
| 2 | 1,0121 | 1,0112 | 1,0111 | 1,0110 |
| 4 | 1,0251 | 1,0240 | 1,0240 | 1,0239 |
| 6 | 1,0382 | 1,0371 | 1,0370 | 1,0369 |
| 8 | 1,0515 | 1,0504 | 1,0501 | 1,0500 |
| 10 | 1,0648 | 1,0640 | 1,0635 | 1,0633 |
| 12 | 1,0786 | 1,0780 | 1,0771 | 1,0768 |
| 14 | 1,0923 | 1,0922 | 1,0906 | 1,0905 |
| 16 | 1,1064 | 1,1064 | 1,1046 | 1,1043 |
| 18 | 1,1207 | 1,1209 | 1,1188 | 1,1185 |
| 20 | 1,1349 | 1,1356 | 1,1331 | 1,1328 |

ACETON, $\rho(t)$ / g cm⁻³

| φ / % | 15 °C | 20 °C | 25 °C |
|---------------|--------|--------|--------|
| 10 | 0,9868 | 0,9851 | 0,9834 |
| 20 | 0,9747 | 0,9721 | 0,9698 |
| 30 | 0,9598 | 0,9575 | 0,9534 |
| 40 | 0,9446 | 0,9408 | 0,9370 |
| 50 | 0,9240 | 0,9205 | 0,9154 |
| 60 | 0,9012 | 0,8995 | 0,8919 |
| 70 | 0,8784 | 0,8755 | 0,8685 |
| 75 | 0,8657 | 0,8613 | 0,8556 |
| 80 | 0,8530 | 0,8498 | 0,8427 |
| 85 | 0,8393 | 0,8359 | 0,8287 |
| 90 | 0,8255 | 0,8220 | 0,8146 |
| 95 | 0,8108 | 0,8075 | 0,7998 |
| 100 | 0,7961 | 0,7920 | 0,7849 |

Faktor korekcije β za određivanje težine kapi



MNOŽINSKE IONSKE PROVODNOSTI
 $\lambda(t) / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1} \cdot 10^{-4}$

| | 18 °C | 25 °C |
|--|-------|-------|
| K ⁺ | 64,6 | 74,5 |
| Na ⁺ | 43,5 | 50,9 |
| NH ₄ ⁺ | 64,5 | 74,5 |
| Cu ²⁺ | 90,6 | 108,0 |
| Zn ²⁺ | 92,0 | 106,0 |
| Ag ⁺ | 54,3 | 63,5 |
| Ni ²⁺ | 93,0 | 108,0 |
| Pb ²⁺ | 123,0 | 140,0 |
| H ⁺ | 314,0 | 350,0 |
| Cl ⁻ | 65,5 | 75,5 |
| Br ⁻ | 66,0 | 76,0 |
| NO ₃ ⁻ | 61,7 | 70,6 |
| SO ₄ ²⁻ | 136,0 | 158,0 |
| HCOO ⁻ | 47,8 | 54,6 |
| CH ₃ COO ⁻ | 35,0 | 40,9 |
| C ₄ H ₄ O ₄ ²⁻ (jantarna k.) | 60,4 | 71,6 |
| C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻ (limunska k.) | 180,0 | 210,0 |

SPECIFIČNA PROVODNOST 0,02 mol dm⁻³ KCl

| $t / ^\circ\text{C}$ | $\kappa(t) / \text{S m}^{-1}$ |
|----------------------|-------------------------------|
| 15 | 0,2243 |
| 16 | 0,2294 |
| 17 | 0,2345 |
| 18 | 0,2397 |
| 19 | 0,2449 |
| 20 | 0,2501 |
| 21 | 0,2553 |
| 22 | 0,2606 |
| 23 | 0,2659 |
| 24 | 0,2712 |
| 25 | 0,2765 |
| 26 | 0,2819 |
| 27 | 0,2873 |
| 28 | 0,2927 |
| 29 | 0,2981 |
| 30 | 0,3036 |

POTENCIJAL ZASIĆENE KALOMEL ELEKTRODE

| $t / ^\circ\text{C}$ | E / V |
|----------------------|----------------|
| 15 | 0,2508 |
| 20 | 0,2476 |
| 25 | 0,2444 |
| 30 | 0,2417 |
| 35 | 0,2391 |

STANDARDNI ELEKTRODNI POTENCIJALI

| Elektroda | E^θ / V |
|---|-----------------------|
| Zn/Zn ²⁺ | -0,763 |
| Pb/Pb ²⁺ | -0,126 |
| Hg/Hg ₂ Cl ₂ zas. | +0,248 |
| Cu/Cu ²⁺ | +0,337 |
| Ag/Ag ⁺ | +0,799 |

Dostupne otopine u Praktikumumu Fizikalne kemije

| | |
|---|----------------------------|
| CH ₃ COOH | 100 % |
| CH ₃ COOH | 4 mol dm ⁻³ |
| HCOOH | 100 % |
| HCOOH | 4 mol dm ⁻³ |
| CH ₃ OH | 100 % |
| C ₂ H ₅ OH | 96 %, 100 % |
| CO(CH ₃) ₂ | 100 % |
| C ₆ H ₁₂ | 100 % |
| KCl | 20 % |
| KCl | 0,02 mol dm ⁻³ |
| KCl | 0,1 mol dm ⁻³ |
| K ₂ SO ₄ | 0,1 mol dm ⁻³ |
| NaCl | 0,1 mol dm ⁻³ |
| Na ₂ SO ₄ | 0,1 mol dm ⁻³ |
| NH ₄ NO ₃ | 0,1 mol dm ⁻³ |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | 0,1 mol dm ⁻³ |
| limunska kiselina | 0,1 mol dm ⁻³ |
| jantarna kiselina | 0,1 mol dm ⁻³ |
| H ₂ SO ₄ | 0,5 mol dm ⁻³ |
| H ₂ SO ₄ | 2 mol dm ⁻³ |
| CuSO ₄ | 0,6 mol dm ⁻³ |
| ZnSO ₄ | 0,5 mol dm ⁻³ |
| Pb(NO ₃) ₂ | 0,5 mol dm ⁻³ |
| NiSO ₄ | 0,1 mol dm ⁻³ |
| Ag ₂ SO ₄ | 0,015 mol dm ⁻³ |
| I ₂ /C ₆ H ₁₂ | 3,5 g dm ⁻³ |
| NaOH | 1 mol dm ⁻³ |
| H ₂ O ₂ | 1 mol dm ⁻³ |
| KI | 0,1 mol dm ⁻³ |
| Dt (detergent) | 2,0 g dm ⁻³ |