

Fizičko-kemijski zavod  
Kemijski odsjek  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Sveučilište u Zagrebu

**OSNOVNI PRAKTIKUM  
FIZIKALNE KEMIJE**

**FIZIKALNO-KEMIJSKI PRAKTIKUM I**

N. Kallay, S. Žalac,  
D. Kovačević, T. Preočanin i A. Čop

Zagreb, 2002.

## PREDGOVOR

Ova su skripta namijenjena studentima Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, za rad u fizikalno-kemijskom praktikumu, i to studentima koji upisuju Fizikalno-kemijski praktikum I (smjerovi dipl. inž. kemije i prof. kemije) i studentima koji upisuju Osnovni praktikum fizikalne kemije (smjerovi prof. biologije i kemije, prof. fizike i kemije, prof. biologije, dipl. inž. biologije - smjer molekularna biologija i dipl. inž. biologije - smjer ekologija). Skripta sadrže kratak prikaz teorijske osnove za svaku pojedinu vježbu i upute za rad (izvedba eksperimenta, metoda, prikaz i obrada mjernih podataka). Uz skripta se obvezno koriste odgovarajući udžbenici.

Godine 1992. odlučili smo obnoviti praktikum u Fizičko-kemijskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta. Ustanovili smo dva osnovna praktikuma u kojima su vježbe zadane, a propis za rad dan u skriptama. Svjesni smo da postojanje upute za izvođenje eksperimenata smanjuje kreativnost studenata u radu, no taj nam način omogućuje da se u 4 sata potpuno izradi jedna vježba.

Vježba su odabrane prema instrumentalnim mogućnostima Fizičko-kemijskog zavoda i usklađene s gradivom kolegija Fizikalna kemija i Osnove fizikalne kemije. Nastojalo se pokazati kako osnove neke mjerne tehnike, tako i suvremene mjerne uređaje. S vremenom planiramo uvesti nove vježbe, što najviše ovisi o mogućnostima nabave instrumentarija. Također, u laboratorije pokušavamo uvesti što više računala.

Ovo je drugo popravljeno i dopunjeno izdanje skripta za Fizikalno-kemijski praktikum I i Osnovni praktikum fizikalne kemije. Postavljanje praktikuma je pothvat Fizičko-kemijskog zavoda, koji ne bi bio moguć bez našeg elektroničara g. Zvonimira Dojnovića, višeg tehničara, koji je konstruktor većine uređaja. Njemu se posljednjih godina pridružio g. Dragutin Grgec, koji se bavi konstrukcijom mehaničkih dijelova. Svi bi aparati bili beskorisni kada se o njima ne bi brinula gđa Biserka Kolar, viši tehničar, uz pomoć gđe Mirjane Murat, tehničkog suradnika, i gđe Valentine Zagorec, višeg tehničara. One su pomagale pri uvođenju vježbi. Autori također zahvaljuju na pomoći prof. dr. Vladimiru Simeonu, prof. dr. Tomislavu Cvitašu i dr. Vladislavu Tomišiću.



## **SADRŽAJ**

OPĆE NAPOMENE .....	1
KONDUKTOMETRIJA I.....	5
KONDUKTOMETRIJA II.....	10
POTENCIOMETRIJA I.....	14
POTENCIOMETRIJA II .....	17
SPEKTROFOTOMETRIJA .....	21
PRIJENOSNI BROJ IONA .....	27
KALORIMETRIJA.....	31
KEMIJSKA KINETIKA .....	38
ADSORPCIJA .....	43
DODATAK.....	43



## **OPĆE NAPOMENE**

### **Svrha praktikuma**

Glavna svrha rada u praktikumu jest eksperimentalno utvrditi valjanost osnovnih fizikalno-kemijskih zakonitosti i upoznati se s mjernim uređajima, mjerenjima, obradom mjernih podataka te s načinom pisanja izvještaja (referata).

### **Organizacija rada u praktikumu**

Studenti u praktikumu rade samostalno. Pritom se služe skriptama i drugom odgovarajućom literaturom. Student se mora za svaku vježbu prethodno pripremiti, što nastavnik provjerava prije početka izvođenja vježbe. Tijekom rada u praktikumu nastavnici povremenim raspravama potiču studenta na razmišljanje i pomažu u stjecanju potrebnih vještina i znanja. Isto tako, nastavnici tijekom rada nadziru način zapisivanja mjernih podataka, obradu podataka i prikaz rezultata. Uz pripremljenost studenta za vježbu, ocjenjuje se rad (samostalnost, urednost, zalaganje) i izvještaj. Završnu ocjenu iz praktikuma daje nositelj kolegija.

### **Pribor**

Svaki student treba imati kutu, krpu, laboratorijski dnevnik (format A4), milimetarski papir, trokut i kalkulator. Skripta se posuđuju, pa ih treba čuvati.

### **Literatura**

Kako skripta sadrže tek kratak teorijski uvod u svaku vježbu koji pojašnjava fizikalnu i kemijsku osnovicu, princip mjerenja i obradu mjernih podataka, sva dodatna objašnjenja valja potražiti u literaturi ili od nastavnika. Za ovaj praktikum, uz bilješke s predavanja, preporučujemo:

1. P. W. Atkins i J. de Paula, *Physical Chemistry*, 7. izd., Oxford Press, Oxford, 2002.
2. R. J. Silbey i R. A. Alberty, *Physical Chemistry*, 3. izd., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
3. P. W. Atkins i M. J. Clugston, *Načela fizikalne kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1989.
4. M. Herak, Lj. Kušec, M. Marković, A. Petreski, K. Škorić i D. Galas, *Osnove fizikalne kemije*, Školska knjiga Zagreb, 1971.
5. Vl. Simeon, *Termodinamika*, Školska knjiga, Zagreb, 1980. (novo izdanje u pripremi)
6. T. Cvitaš i N. Kallay, *Fizičke veličine i jedinice međunarodnog sustava*, Školska knjiga, Zagreb, 1980.
7. T. Cvitaš, *Fizikalna kemija*, u pripremi.

## **Način rada**

Tijekom priprema za izvođenje vježbe student treba proučiti onaj dio fizikalne kemije koji se tiče vježbe, te se upoznati s metodom mjerenja. Po dolasku u laboratorij, a prije početka mjerenja, student treba detaljno upoznati mjerni uređaj i proučiti upute za rad. U dogovoru s nastavnikom specificira se konkretni zadatak vježbe (vidi poglavlje Opseg vježbe). Također, treba planirati pokus i način zapisivanja podataka. Očekuje se da će student u vremenu od četiri sata završiti vježbu, tj. da će u tom vremenu upoznati uređaj, isplanirati pokus, pripremiti uzorke, pripremiti zapis podataka (tablice), izvršiti mjerenje, obraditi podatke i napisati izvještaj.

## **Pohađanje vježbi**

Dolazak na vježbe prema rasporedu objavljenom na oglasnoj ploči Fizičko-kemijskog zavoda je obvezan. Na vježbe treba dolaziti u točno zakazano vrijeme. Vježbe traju četiri sata. Student može prijevremeno napustiti laboratorij samo s dopuštenjem nastavnika, ali tek pošto mu bude pregledan izvještaj i radni stol.

## **Opseg vježbe**

Izvođenje pojedine vježbe moglo bi potrajati i više od četiri sata. U tom slučaju student, u dogovoru s nastavnikom, smanjuje opseg vježbe. Na primjer, u vježbi koja se bavi kinetikom raspada vodikova peroksida traži se veći broj eksperimenata pri različitim temperaturama. Tada jedan student može raditi pri nižoj temperaturi, a drugi pri višoj. Konkretni zadatak, npr. broj uzoraka koje treba pripremiti i izmjeriti, treba dogovoriti s nastavnikom i upisati u laboratorijski dnevnik.

## **Izvještaj**

Svi se podaci izravno (kemijskom olovkom!) bilježe u laboratorijski dnevnik, a ne na pojedinačne papire. Važno je da zapis bude uredan i pregledan. To treba postupno vježbati, pri čemu prepisivanje "u čisto" ne pomaže. U slučaju pogreške, tekst valja prekrižiti i nastaviti sa zapisivanjem. Zapis treba planirati pred sam početak rada. Počinje se s naslovom vježbe i datumom. Zatim slijedi konkretni zadatak vježbe dogovoren s nastavnikom. Tekst valja podijeliti u odlomke s pripadnim naslovima. Npr, to mogu biti zadatak, priprema uzoraka, mjerenje elektromotorne sile, obrada mjernih podataka, diskusija i rezultat vježbe. Organizacija samog teksta prepušta se studentu, a nastavnik će mu pomoći svojim savjetima. Pri pisanju referata student treba imati na umu da izvještaj treba sadržavati sve podatke koji nekoj trećoj osobi daju potpunu informaciju o radu. Prema tome, u izvještaju treba navesti sve relevantne podatke kao što su koncentracija, temperatura itd. S druge strane, izvještaj ne smije biti nepotrebno opširan; skripta se smatraju dijelom izvještaja, pa njihov tekst ne treba ponavljati. Naravno, sve moguće promjene u izvedbi eksperimenta treba naglasiti. Ukoliko iz opravdanih razloga student nije

uspio dovršiti pisanje izvještaja unutar 4 sata predviđena za vježbe, izvještaj treba (obvezno!) predati do početka izvođenja sljedeće vježbe.

### Zadatak vježbe i rezultat

Zadatak vježbe dogovaraju student i nastavnik u skladu sa skriptama. U nekim je slučajevima moguće vježbu modificirati. Kada se jednom zadatak definira, valja ga zapisati u laboratorijski dnevnik. Najvažniji je dio izvještaja prikaz rezultata vježbe. On treba biti kratak i sadržavati sve potrebne podatke. Glavni je dio iskaz vrijednosti fizikalne veličine koja se u zadatku traži (brojčana vrijednost i jedinica). Točnost se navodi standardnom devijacijom ili se procjenjuje i iskazuje brojem značajnih znamenki. Dodatno, potrebno je napisati na što se ta vrijednost odnosi. Na primjer, ako se daje vrijednost konstante ravnoteže onda treba napisati na koju se reakciju ta vrijednost odnosi. Reakcija se može opisati tekstom ili prikazati jednadžbom. Da bi vrijednost bila smisljena treba navesti (samo) one eksperimentalne uvjete koji utječu na rezultat (temperatura, tlak, ...). Može se ukratko spomenuti i metodu. Na primjer, traži li se vrijednost konstante ravnoteže disocijacije octene kiseline, treba navesti njezinu vrijednost i napisati da se ona odnosi na ravnotežu disocijacije te kiseline u vodenoj otopini. Svakako treba navesti temperaturu, jer vrijednost konstante ovisi o temperaturi. Može se dodati kako je rezultat dobiven, npr. konduktometrijski ili potenciometrijskom titracijom. Način kako se rezultat iskazuje treba odabrati student. Postoji više dobrih načina, no važno je da iskaz uvijek bude kratak i pregledan, sa svim nužnim podacima.

### Tablice

Tablice služe za unošenje mjernih podataka i izračunanih vrijednosti. Naslov tablice, koji se piše iznad tablice, treba sadržavati sve važnije podatke, tako da se zna što tablica sadržava i koji su bili uvjeti pri mjerenju. U tablici se navode simboli odgovarajućih veličina i jedinica.

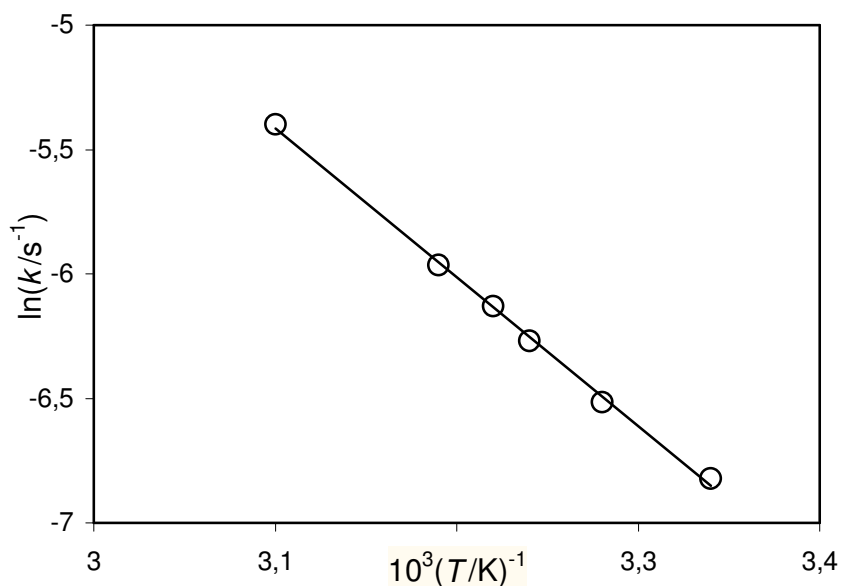
Primjer tablice:

Tablica X. Kinetika raspada vodikova peroksida. Ovisnost koeficijenta brzine reakcije o temperaturi, uz kalijev jodid kao katalizator,  $c(\text{KI}) = 0,044 \text{ mol dm}^{-3}$

$10^3(T/\text{K})^{-1}$	$\ln(k/\text{s}^{-1})$
3,1	-5,40
3,19	-5,96
3,22	-6,08
3,24	-6,30
3,28	-6,53
3,34	-6,82

## Grafički prikazi

Rezultati se prikazuju grafički na milimetarskom papiru koji treba ulijepiti u dnevnik. U laboratoriju stoje na raspolaganju računala koja se mogu, uz prethodnu suglasnost nastavnika, rabiti za grafičku obradu mjernih podataka. U tom slučaju u dnevnik treba ulijepiti pisačem otisnut i pravilno označen dijagram. Na osima treba jasno obilježiti veličine i jedinice. Pri planiranju grafičkog prikaza treba paziti na raspon vrijednosti na osima, tako da se eksperimentalne točke ne bi našle npr. "zgusnute" u jednom dijelu dijagrama. Opis grafičkog prikaza, koji se treba nalaziti ispod slike, treba sadržavati sve važnije podatke o eksperimentu tako da se bez čitanja teksta mjerenje može ponoviti. Ukoliko je detaljan opis eksperimenta naveden uz pripadajuću tablicu, u opisu slike dovoljno je navesti "Podaci prema tablici X".



Slika X. Kinetika raspada vodikova peroksida. Ovisnost koeficijenta brzine reakcije o temperaturi, uz kalijev jodid kao katalizator,  $c(\text{KI}) = 0,044 \text{ mol dm}^{-3}$ .

## Sigurnost pri radu

Student u laboratoriju obvezno nosi kutu i zaštitne naočale. Obvezno treba paziti na sve mjere sigurnosti. Naročito je oprez potreban pri radu s organskim otapalima i koncentriranim otopinama kiselina i lužina. Za pipetiranje takvih otopina treba rabiti propipetu. Pri radu s električnom strujom također treba biti oprezan i pridržavati se uputa. Pri uključivanju i isključivanju izvora električnog napona treba paziti da se sve radnje obavljaju suhim rukama.



## 1. vježba

### KONDUKTOMETRIJA I

#### Tehnika konduktometrijskog mjerenja

#### SVRHA RADA

Spajanje Wheatstoneova mosta prema shemi. Ispitivanje značajki konduktometrijske ćelije.

#### ZADATAK

1. Spojiti Wheatstoneov most prema slikama 2 i 3. Napon se uključuje tek pošto nastavnik pregleda spoj!
2. Baždariti otpornik stalnog otpora (srednja vrijednost većeg broja mjerenja s više vrijednosti promjenjivog otpora).
3. Odrediti ploštinu presjeka konduktometrijske ćelije mjerenjem otpora konduktometrijske ćelije uronjene u vodenu otopinu KCl poznate provodnosti (koncentracije  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  ili  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), pri različitim razmacima elektroda.

#### UVOD

Električki otpor ( $R$ ) vodiča ovisi o njegovoj duljini ( $l$ ) i ploštini presjeka ( $S$ )

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (1)$$

Jedinica SI za električki otpor jest ohm ( $\Omega$ ). Koeficijent proporcionalnosti ( $\rho$ ) značajka je materijala, a naziva se električka otpornost. U slučaju otopina elektrolita najčešće se rabe odgovarajuće recipročne veličine: električka vodljivost ( $G$ )

$$G = \frac{1}{R} \quad (2)$$

i provodnost ( $\kappa$ )

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

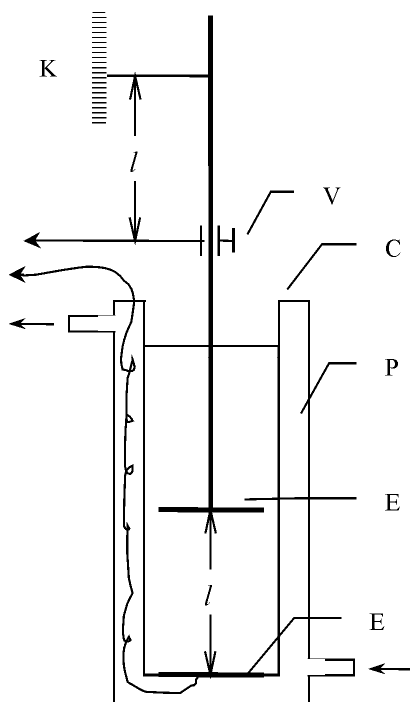
Jedinica SI za električku vodljivost  $G$  jest siemens ( $S = \Omega^{-1}$ ). Provodnost elektrolita mjeri se u konduktometrijskoj ćeliji. Prema jedn. (1–3) vrijedi

$$\kappa = \frac{K_{\text{cell}}}{R} \quad (4)$$

gdje je  $K_{\text{cell}}$  konstanta ćelije, koja je za jednostavnu geometriju određena ploštinom presjeka ( $S$ ) i razmakom elektroda ( $l$ ).

$$K_{\text{cell}} = \frac{l}{S} \quad (5)$$

Takva jednostavna ćelija prikazana je na slici 1. Površina elektroda približno je jednaka površini presjeka termostatiranog cilindra napunjenog elektrolitom. Razmak elektroda može se jednostavno mijenjati.



Slika 1. Konduktometrijska ćelija: C - cilindar napunjen elektrolitom, E - elektrode, P - plašt za termostatiranje, V - vijak za učvršćivanje nosača elektrode, K - kazaljka za očitavanje razmaka elektroda ( $l$ ).

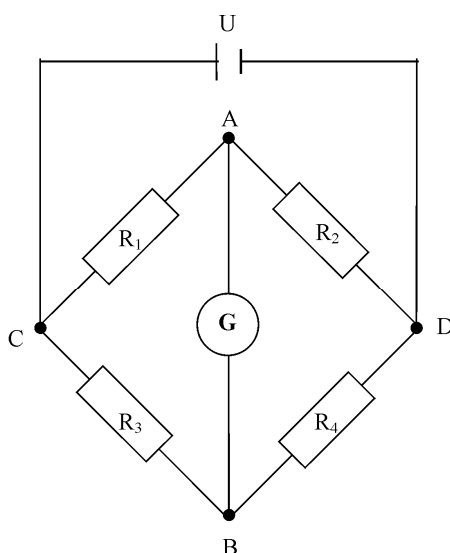
#### METODA

Slika 2. prikazuje shemu Wheatstoneova mosta za mjerenje električkog otpora. Prema shemi na slici 2, kada kroz granu AB ne teče struja, odnosno kada galvanometar ne pokazuje otklon, vrijedi

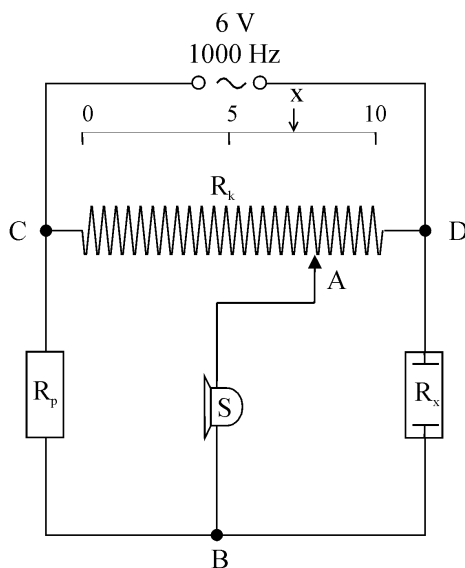
$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4} \quad (6)$$

Na tom principu radi mjerni uređaj koji se rabi u ovoj vježbi (sl. 3). Otpornik  $R_x$  je nepoznatog otpora,  $R_p$  je otpornik visoke preciznosti, a  $R_k$  je otporna žica jednolika

presjeka namotana na valjak načinjen od izolatora. Kliznik na tom otporniku spojen je s detektorom nul-struje. Primjenom izmjenične struje izbjegava se polarizacija elektroda i omogućuje upotreba slušalice umjesto galvanometra. Okretanjem valjka pomiče se kliznik (A), te se tako smanjuje (ili povećava) otpor u grani CA, a povećava se (ili smanjuje) otpor u grani AD.



Slika 2. Opća shema Wheatstoneova mosta:  $U$  je izvor istosmjerne struje napona  $U$ ,  $G$  je galvanometar, a  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  i  $R_4$  su otpornici otpora  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  i  $R_4$ .



Slika 3. Wheatstoneov most za mjerenje provodnosti elektrolita:  $S$  - slušalica,  $R_p$  - promjenjivi otpornik,  $R_x$  - nepoznati otpornik,  $R_k$  - promjenjivi otpornik s kliznikom  $A$ .

Kada je struja u grani AB nula (minimum intenziteta zvuka u slušalici), most je u ravnoteži. To se postiže pomicanjem kliznika na otporniku  $R_k$ . U tom je slučaju, prema jednadžbi (6)

$$\frac{10-x}{x} = \frac{R_x}{R_p} \quad (7)$$

odnosno

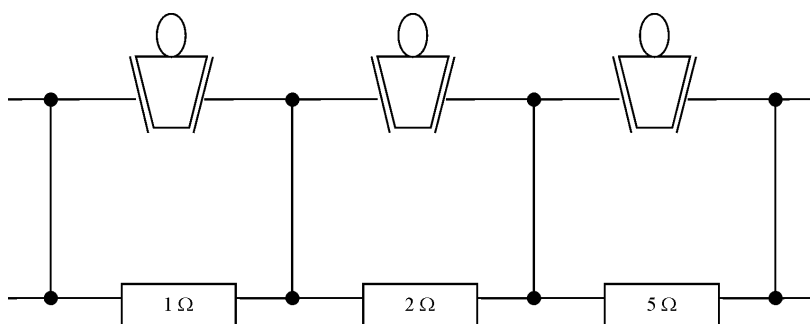
$$R_x = R_p \frac{10-x}{x} \quad (8)$$

jer  $x$  predstavlja duljinu otporne žice između točaka A i C koja je proporcionalna otporu. Analogno tome, vrijednost  $10-x$  proporcionalna je otporu između točaka A i D.

#### IZVEDBA EKSPERIMENTA

Most se spoji prema shemi na slici 3. U krug se uključi otpornik koji se baždari. Kliznik se namjesti tako da struja između točaka A i B bude nula, što se detektira slušalicom. Da se poveća točnost mjerenja, otpor promjenjivog otpornika  $R_p$  treba biti blizak otporu koji se mjeri. U tom je slučaju, prema jedn. (8),  $x$  približno 5 preciznost mjerenja najveća. Pri baždarenju se odabere nekoliko pogodnih vrijednosti  $R_p$  i odrede se pripadne vrijednosti  $x$ . Nakon baždarenja otpornika mjeri se otpor konduktometrijske ćelije ispunjene vodenom otopinom KCl pri konstantnoj temperaturi. Mjerenje se izvodi pri različitim razmacima elektroda.

U ovoj se vježbi rabi promjenjivi otpornik "s čepovima". Otpor promjenjivog otpornika jest nula kada se svi čepovi nalaze u utorima. Izvadi li se neki čep iz utora, u strujni krug ulazi odgovarajući otpornik, što je prikazano na slici 4. Ukupni otpor dobiva se zbrajanjem otpora pojedinih otpornika. Prednost kontakta s čepovima jest vrlo nizak prijelazni otpor.



Slika 4. Shema promjenjivog otpornika s čepovima.

### PRIKAZ I OBRADA MJERNIH PODATAKA

Rezultati baždarenja otpornika prikazuju se tablično.

Rezultati mjerenja otpora konduktometrijske ćelije ispunjene otopinom KCl prikazuju se tablično i grafički kao ovisnost otpora o razmaku elektroda.

Prema jedn. (1) i (3) električki otpor se može izraziti kao

$$R = \frac{l}{\kappa S} \quad (9)$$

Površina presjeka odredi se iz grafičkog prikaza  $R$  prema  $l$  ( $R = f(l)$ ). Odgovarajuća vrijednost za provodnost otopine KCl nalazi se u tablicama u Dodatku.

## 2. vježba

### KONDUKTOMETRIJA II

#### Provodnost elektrolita

#### SVRHA RADA

Mjerenje električne provodnosti elektrolita komercijalnim instrumentom. Ispitati ovisnost provodnosti o koncentraciji elektrolita.

#### ZADATAK

1. Odrediti vrijednosti molarne provodnosti pri beskonačnom razrjeđenju  $\Lambda_{\infty}$  jakoga (npr. KCl) i slaboga (npr. CH<sub>3</sub>COOH) elektrolita.
2. Odrediti vrijednost koeficijenta  $b$  u Kohlrauschovoj jednadžbi za jaki elektrolit.
3. Odrediti konstantu ravnoteže disocijacije  $K$  slabog elektrolita.

#### UVOD

Molarna provodnost elektrolita ( $\Lambda$ ) definirana je omjerom električne provodnosti ( $\kappa$ ) i koncentracije elektrolita ( $c$ )

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (1)$$

Provodnost elektrolita proporcionalna je (mjerenoj) vodljivosti konduktometrijske ćelije ( $G$ )

$$\kappa = K_{\text{cell}} \cdot G \quad (2)$$

Konstanta proporcionalnosti  $K_{\text{cell}}$  je konstanta konduktometrijske ćelije. Prema jedn. (1), molarna provodnost elektrolita ovisi o koncentraciji elektrolita. Na primjer, molarna provodnost otopine KCl je

$$\Lambda(\text{KCl}) = \frac{\kappa}{c(\text{KCl})_{\text{tot}}} \quad (3)$$

U idealnom slučaju molarna provodnost jakog elektrolita (potpuno disociran elektrolit i međusobno nezavisni ioni) ne ovisi o koncentraciji. Realni elektroliti sadrže pozitivne i negativne ione koji se međusobno privlače i time jedni drugima otežavaju gibanje u električnom polju, naročito pri višim koncentracijama elektrolita. Prema Kohlrauschu, molarna provodnost jakog elektrolita pada linearno s drugim korijenom njegove koncentracije. Na primjer, za vodenu otopinu KCl može se pisati

$$\Lambda(\text{KCl}) = \Lambda_{\infty}(\text{KCl}) - b\sqrt{c(\text{KCl})_{\text{tot}}} \quad (4)$$

gdje je  $\Lambda_{\infty}$  molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju. Konstanta proporcionalnosti  $b$  ovisi o svojstvima otapala i iona, a može se izračunati pomoću Onsagerove jednadžbe (vidi literaturu).

Ionska molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju ( $\lambda_{\infty}$ ) karakteristika je iona (veličina i naboj iona) i medija (viskoznost). Molarna provodnost elektrolita zbroj je molarnih provodnosti odgovarajućih iona (Kohlrauschov zakon), na primjer

$$\Lambda_{\infty}(\text{KCl}) = \lambda_{\infty}(\text{K}^+) + \lambda_{\infty}(\text{Cl}^-) \quad (5)$$

$$\Lambda_{\infty}(\text{MgCl}_2) = \lambda_{\infty}(\text{Mg}^{2+}) + 2\lambda_{\infty}(\text{Cl}^-) \quad (6)$$

Slabi su elektroliti karakterizirani niskom provodnošću, što je posljedica niskog stupnja disocijacije. Iz istog je razloga molarna provodnost, npr. octene kiseline

$$\Lambda(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{\kappa}{c(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{tot}}} \quad (7)$$

mala u usporedbi s molarnom provodnošću jakog elektrolita. Razrjeđenjem se pojačava disocijacija, pa molarna provodnost raste. Pri beskonačnom razrjeđenju postiže se granična vrijednost ( $\Lambda_{\infty}$ ) koja je jednaka zbroju ionskih molarnih provodnosti

$$\Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_{\infty}(\text{H}^+) + \lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COO}^-) \quad (8)$$

Može se pokazati da je stupanj disocijacije ( $\alpha$ ) slabog elektrolita omjer molarne provodnosti ( $\Lambda$ ) i granične vrijednosti ( $\Lambda_{\infty}$ )

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{tot}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{tot}}} = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} \quad (9)$$

Izraz za konstanta ionizacije ( $K$ ) octene kiseline ( $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ ) glasi

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{\alpha^2 c(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{tot}}}{1 - \alpha} \quad (10)$$

Ravnotežne koncentracije iona su:  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = c(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{tot}} \cdot \alpha$ , a koncentracija nedisociranih molekula octene kiseline iznosi  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{tot}}(1 - \alpha)$ .

Kombinacija jednadžbi (7), (9) i (10) daje ovisnost molarne provodnosti slabog elektrolita o provodnosti tog elektrolita

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_{\infty}} + \frac{\kappa}{\Lambda_{\infty}^2 K} \quad (11)$$

Gornji izraz omogućuje računanje konstanti ravnoteže ionizacije slabog elektrolita i njegovu molarnu provodnost pri beskonačnom razrjeđenju.

Općenito, provodnost elektrolita (i jakih i slabih) raste s porastom temperature, jer je pri višim temperaturama manja viskoznost medija. U slučaju slabih elektrolita pri višim temperaturama u pravilu raste stupanj disocijacije, pa time i provodnost elektrolita. Ovisnost provodnosti elektrolita o temperaturi karakterizirana je tzv. temperaturnim koeficijentom (“% po °C”), koji ovisi o vrsti i koncentraciji elektrolita.

Mjerena provodnost,  $\kappa$ (mjereno), uključuje osim provodnosti samog elektrolita ( $\kappa$ ) i provodnost otapala,  $\kappa$ (otapalo). Na primjer, u vodenim su otopinama prisutni disocijacijom nastali ioni  $H^+$  i  $OH^-$ . Uz to, provodnosti otopine znatno pridonosi i otopljeni  $CO_2$ , koji osim iona  $H^+$ , daje i ione  $CO_3^-$ . Iz tog je razloga potrebno mjeriti i provodnost otapala i izvršiti korekciju

$$\kappa = \kappa(\text{mjereno}) - \kappa(\text{otapalo}) \quad (12)$$

Za relativno visoke mjerene vrijednosti  $\kappa$  (jaki elektroliti), ta korekcija nije znatna.

### IZVEDBA EKSPERIMENTA

U vježbi se koristi komercijalni digitalni konduktometar. Upute za rad nalaze se uz instrument. Provodnost ( $\kappa/S \text{ cm}^{-1}$ ) termostatiranih uzoraka mjeri se komercijalnom ćelijom s paralelnim elektrodama. Konstanta konduktometrijske ćelije određuje se standardnom otopinom KCl.

#### Jaki elektroliti

U odmjernim tikvicama pripremi se nekoliko uzoraka različitih koncentracija vodene otopine KCl ili nekog drugog jakog elektrolita. Pogodan raspon koncentracija je  $10^{-3}$  do  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

#### Slabi elektroliti

U odmjernim tikvicama pripremi se nekoliko uzoraka različitih koncentracija vodene otopine  $CH_3COOH$  ili nekog drugog slabog elektrolita. Pogodan raspon koncentracija je od  $10^{-4}$  do  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Kako je provodnost slabih elektrolita vrlo mala (niske vrijednosti  $\kappa$ ), potrebno je izvršiti korekciju za provodnost otapala (redestilirane vode).

Napomena: Otopine se pripremaju s redestiliranom vodom! Svaka se otopina razdijeli u tri epruvete, od kojih dvije manje služe za ispiranje konduktometrijske ćelije, dok se u trećoj, većoj, mjeri provodnost, pa je treba termostatirati.

### PRIKAZ I OBRADA MJERNIH PODATAKA

Molarna provodnost, npr. vodene otopine KCl, računa se prema brojčanoj jednadžbi

$$\Lambda(\text{KCl})/S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} = 1000 \frac{\kappa/S \text{ cm}^{-1}}{c(\text{KCl})_{\text{tot}}/\text{mol dm}^{-3}} \quad (13)$$

Rezultati mjerenja prikazuju se tablično i grafički.



### Jaki elektroliti

Vrijednost  $\Lambda_{\infty}(\text{KCl})$  i koeficijenta  $b$  u Kohlrauschovoj jednadžbi (4), određuju se iz ovisnosti  $\Lambda(\text{KCl})$  prema  $\sqrt{c(\text{KCl})_{\text{tot}} / \text{mol dm}^{-3}}$ . Dobivene rezultate treba usporediti s podacima iz literature.

### Slabi elektroliti

Vrijednost  $\Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH})$  i konstanta ravnoteže disocijacije octene kiseline određuju se prema jednadžbi (11), iz ovisnosti  $1/\Lambda = f(\kappa)$ . Kako je točnost određivanja  $\Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH})$  vrlo mala, za računanje konstante ravnoteže disocijacije valja rabiti i literaturnu vrijednost  $\Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH})$ . Dobivene rezultate treba usporediti s podacima iz literature.

### 3. vježba

#### POTENCIOMETRIJA I

#### Mjerenje pH

##### SVRHA RADA

Upoznavanje s radom pH-metra. Određivanje značajki staklene elektrode.

##### ZADATAK

1. Pripremiti nekoliko acetatnih ( $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ ) pufera različitih koncentracija i omjera komponenata.
2. Odrediti standardni elektrodni potencijal ( $E^\circ$ ) i vrijednost  $\Delta E/\Delta \text{pH}$  za staklenu elektrodu.
3. Odrediti vrijednost pH pripremljenih pufera:
  - računski prema jednadžbi (8)
  - iz grafičkog prikaza  $E_{\text{MF}} = f(\text{pH})$
  - računski prema jednadžbi (9); rabe se elektromotivnosti članka uronjenog u standardne pufere bliskih pH vrijednosti.
  - direktnim očitavanjem pH (baždarenje s dva pufera)

##### UVOD

Kiselost otopine ovisi o koncentraciji iona  $\text{H}^+$ , a izražava se fizičkom veličinom pH. Definicija pH temelji se na izrazu

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \quad (1)$$

gdje je  $a_{\text{H}^+}$  relativni aktivitet vodikovih iona. Relativni aktivitet vodikovih iona u otopini jednak je

$$a_{\text{H}^+} = \gamma (c_{\text{H}^+} / \text{mol dm}^{-3}) \quad (2)$$

gdje je  $c_{\text{H}^+}$  koncentracija vodikovih iona, a  $\gamma$  koeficijent aktiviteta vodikovih iona u otopini. Praktična pH skala definirana je prema jednadžbi (2) pomoću standardnih puferskih otopina. Elektrokemijske metode mjerenja pH temelje se na Nernstovoj jednadžbi, koja se za elektrode osjetljive na koncentraciju vodikovih iona (npr. staklena ili kinhidronova elektroda) može pisati kao

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln(\gamma c_{\text{H}^+} / \text{mol dm}^{-3}) \quad (3)$$

$E$  je elektromotivnost članka (vidi citiranu literaturu),  $E^\circ$  je standardni elektrodni potencijal,  $R$  je opća plinska konstanta,  $T$  termodinamička temperatura,  $F$  je Faradayeva konstanta. Elektromotivnost sila članka ( $E_{\text{MF}}$ ) sastavljenog od npr. staklene i referentne elektrode jest

$$E_{\text{MF}} = E - E_{\text{ref}} \quad (4)$$

gdje je  $E$  potencijal staklene elektrode, a  $E_{\text{ref}}$  potencijal referentne elektrode, npr. kalomelove elektrode ili elektrode srebro-srebrov klorid. Prema jednadžbama (1-4), elektromotivnost članka jest

$$E_{\text{MF}} = E^{\circ} - E_{\text{ref}} - \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH} \quad (5)$$

Koeficijent  $RT \ln 10 / F$  ovisi o temperaturi; npr. pri 20 °C iznosi 0,0582 V, a pri 25 °C je 0,0592 V. Za većinu staklenih elektroda ta je vrijednost nešto manja, ovisno o kvaliteti stakla i stanju elektrode. Pri mjerenju pH, za baždarenje članka koriste se puferi. Puferi su otopine slabih kiselina i njihovih soli, relativno visoke koncentracije, a pH vrijednost im je vrlo stabilna.

Primjer pufera je otopina octene kiseline i natrijeva acetata. pH-vrijednost te otopine može se izračunati iz konstante ravnoteže ionizacije (disocijacije) octene kiseline,  $K$

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} \quad (6)$$

$\text{OAc}^-$  je oznaka za acetatni ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) ion. U slučaju koncentriranih otopina HOAc i NaOAc mogu se rabiti približenja

$$[\text{OAc}^-] = c(\text{NaOAc})_{\text{tot}}; [\text{HOAc}] = c(\text{HOAc})_{\text{tot}} \quad (7)$$

gdje  $c(\text{NaOAc})_{\text{tot}}$  i  $c(\text{HOAc})_{\text{tot}}$  označavaju ukupnu (analitičku) koncentraciju. Iz jednadžbi (6) i (7) dobiva se

$$\text{pH} = -\lg(K / \text{mol dm}^{-3}) + \lg \frac{c(\text{NaOAc})_{\text{tot}}}{c(\text{HOAc})_{\text{tot}}} \quad (8)$$

### Mjerenje pH

pH-mjerenja vrše se tako da se izmjeri elektromotivnost članka za dva standardna pufera ( $E_{\text{MF}(1)}$  i  $E_{\text{MF}(2)}$ ), kao i za otopinu koja se ispituje ( $E_{\text{MF}(x)}$ ). Poželjno je da se pH nepoznate otopine ( $\text{pH}_x$ ) nalazi između pH-vrijednosti pufera  $\text{pH}_1$  i  $\text{pH}_2$ . Prema jedn. (5).

$$\text{pH}_x = \frac{E_{\text{MF}(x)} - E_{\text{MF}(1)}}{E_{\text{MF}(2)} - E_{\text{MF}(1)}} (\text{pH}_2 - \text{pH}_1) + \text{pH}_1 \quad (9)$$

Komercijalni pH-metri omogućuju direktno izračunavanje pH-vrijednosti prema jednadžbi (9) ukoliko je baždarenje načinjeno s dva pufera. Instrumenti su izrađeni tako da gornji proračun vrši procesor pH-metra. Pri baždarenju s jednim puferom pretpostavlja se teorijska vrijednost za nagib funkcije  $E_{\text{MF}} = f(\text{pH})$ , što je nepouzđano, osobito ako je mjereni pH znatno različit od pH-vrijednosti pufera. Baždarenje s dva pufera uklanja taj problem i valja ga primjenjivati za sva važnija mjerenja.

## IZVEDBA EKSPERIMENTA

### Priprema pufera:

Treba pripremiti nekoliko acetatnih pufera, koji se međusobno razlikuju po omjeru i koncentraciji komponenata (HOAc i NaOAc) i izračunati njihove pH-vrijednosti. Koncentracije komponenata neka se kreću od  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

### Mjerenje:

Mjerenju se pristupa tek pošto se prouče upute za rukovanje instrumentom. Svaki pH-metar (potencijometar koji je spojen na članak koji sadrži staklenu i referentnu elektrodu) mjeri elektromotivnost, koju naknadno može preračunati u pH ukoliko su poznate vrijednosti nagiba i odsječka u jednadžbi (5). Nagib i odsječak određuju se u eksperimentu baždarenja članka pomoću standardnih pufera. Vrijednosti prikazane na potencijometru se očitavaju tek pošto se stabiliziraju (5 do 10 minuta).

Elektromotivnost: U ovoj se vježbi mjeri elektromotivnost članka: staklena elektroda - zasićena kalomelova elektroda za različite komercijalne pufere, kao i za pripremljene acetatne pufere.

pH: Treba izmjeriti pH pripremljenih pufera baždarenjem članka s dva standardna pufera na uobičajen način.

## PRIKAZ I OBRADA MJERNIH PODATAKA

Rezultati mjerenja elektromotivnosti članka staklena elektroda-referentna elektroda prikazuju se tablično i grafički kao  $E_{MF}$  prema pH. Vrijednost  $\Delta E/\Delta \text{pH}$  i standardni elektrodni potencijal članka odrede se iz grafičkog prikaza  $E_{MF} = f(\text{pH})$ , a zatim se pomoću jednadžbe (5) izračuna standardni elektrodni potencijal staklene elektrode. Iz istog se prikaza očita pH-vrijednost pripremljenih pufera. Dobivene rezultate treba prodiskutirati!

#### 4. vježba

### POTENCIOMETRIJA II

#### Potenciometrijska titracija jake i slabe kiseline jakim bazom

##### SVRHA RADA

Upotreba potenciometrije u analitičke svrhe i za određivanje konstante ravnoteže.

##### ZADATAK

1. Odrediti koncentraciju ishodne otopine jake i slabe kiseline. Točka ekvivalencije, za slabu kiselinu, određuje se iz skoka u prikazu pH prema volumenu lužine, a za jaku kiselinu Granovom metodom.
2. Odrediti termodinamičku konstantu ravnoteže disocijacije vode iz eksperimenta titracije jake kiseline jakim bazom.
3. Odrediti konstantu ravnoteže disocijacije slabe kiseline.

##### UVOD

Pri titraciji kiseline bazom smanjuje se koncentracija  $H^+$  iona, a povećava koncentracija  $OH^-$  iona. Događa se reakcija



Ova je reakcija suprotna reakciji disocijacije (ionizacije) vode



Voda izrazito slabo disocira. Termodinamička konstanta ravnoteže disocijacije vode  $K_w^o$  je

$$K_w^o = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = \frac{y_{\pm}^{-2} [H^+][OH^-]}{\text{mol}^2 \text{ dm}^{-6}} \quad (3)$$

gdje je  $\bar{y}_{\pm}$  prosječni koeficijent aktiviteta (literatura; interakcije između iona u otopinama).

Za titraciju jake kiseline jakim bazom može se pokazati, razmatrajući stehiometriju reakcije (1), da prije točke ekvivalencije vrijedi

$$\text{pH} = -\lg(\bar{y}_{\pm} c(\text{NaOH})/\text{mol dm}^{-3}) - \lg \frac{V_e - V}{V} \quad (4)$$

a nakon točke ekvivalencije

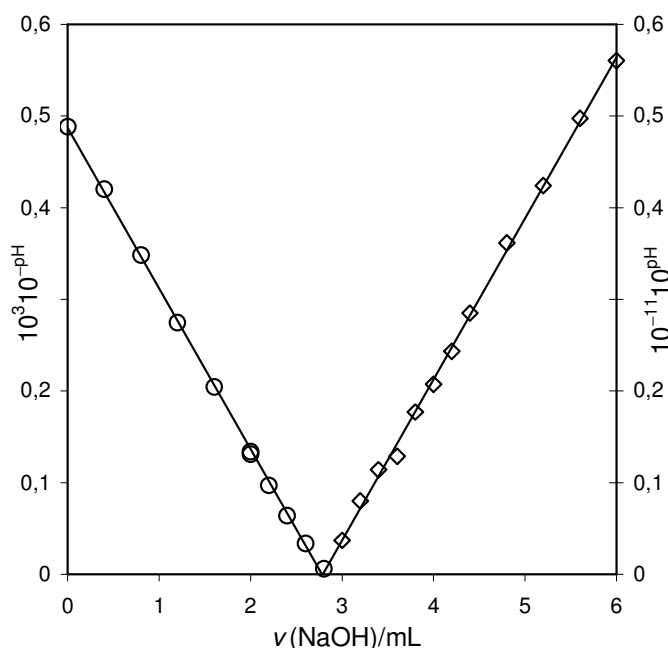
$$\text{pH} = -\lg K_w^o + \lg(\bar{y}_{\pm} c(\text{NaOH})/\text{mol dm}^{-3}) + \lg \frac{V_e - V}{V} \quad (5)$$

$c(\text{NaOH})$  je koncentracija lužine kojom se titrira,  $v$  je volumen dodane lužine,  $v_e$  je volumen lužine u točki ekvivalencije, a  $V$  je ukupni volumen otopine koja se titrira i jednak je sumi početnog volumena kiseline  $V_0$  i volumena dodane lužine  $v$

$$V = V_0 + v \quad (6)$$

Za titraciju se upotrebljava otopina titranta relativno visoke koncentracije u odnosu na koncentraciju otopine koja se titrira, tako da je  $v \ll V$ , odnosno  $V \approx \text{konst.}$  Jednadžbe (4) i (5) upućuju na to da će funkcija  $\text{pH}(v)$  imati nagli skok u točki ekvivalencije ( $v = v_e$ ). Prema tome se završna točka određuje iz grafičkog prikaza:  $\text{pH}$  prema  $v$ . Postoje i složenije grafičke i numeričke metode za određivanje završne točke titracije. Jedna od njih je Granova metoda, a temelji se na primjeni jednadžbi (4) i (5). Prema jedn. (4), za  $v < v_e$

$$10^{-\text{pH}} = \bar{y}_{\pm} \left( c(\text{NaOH}) / \text{mol dm}^{-3} \right) \frac{v_e}{V} - \bar{y}_{\pm} \left( c(\text{NaOH}) / \text{mol dm}^{-3} \right) \frac{v}{V} \quad (7)$$



Slika 1. Granov prikaz titracije jake kiseline jakim bazom.

Volumen u točki ekvivalencije može se odrediti iz prikaza  $10^{-\text{pH}}$  prema  $v$  kao odsječak na apscisi, jer za  $10^{-\text{pH}} = 0$ ,  $v = v_e$ . Prema jednadžbi (5), za  $v > v_e$

$$10^{\text{pH}} = -\bar{y}_{\pm} \left( c(\text{NaOH}) / \text{mol dm}^{-3} \right) \frac{v_e}{K_w^{\circ} V} + \bar{y}_{\pm} \left( c(\text{NaOH}) / \text{mol dm}^{-3} \right) \frac{v}{K_w^{\circ} V} \quad (8)$$

Volumen u točki ekvivalencije može se odrediti također iz prikaza  $10^{\text{pH}}$  prema  $v$  kao odsječak na apscisi, jer za  $10^{\text{pH}} = 0$ ,  $v = v_e$ . U praksi se rade oba prikaza (vidi sl. 1). Ako su mjerenja točna, volumenu u točki ekvivalencije odgovara sjecište tih pravaca kod  $10^{\text{pH}} = 10^{-\text{pH}} = 0$ .

Nagib pravca za  $v < v_e$  je

$$\alpha = \frac{\Delta 10^{-\text{pH}}}{\Delta v} = - \frac{\bar{y}_{\pm} c(\text{NaOH}) / \text{mol dm}^{-3}}{V} \quad (9)$$

a za  $v > v_e$  je

$$\beta = \frac{\Delta 10^{\text{pH}}}{\Delta v} = \frac{\bar{y}_{\pm} c(\text{NaOH}) / \text{mol dm}^{-3}}{K_w^{\circ} V} \quad (10)$$

Termodinamička konstanta ravnoteže disocijacije vode izračuna se iz omjera tih nagiba prema

$$K_w^{\circ} = - \frac{\alpha}{\beta} \quad (11)$$

Kvantitativna interpretacija titracije slabe kiseline lužinom je nešto složenija. Moguće je pokazati da će i u ovom slučaju doći do naglog skoka pH u točki ekvivalencije. Za dvoprotonsku kiselinu krivulja će imati dva skoka, koji odgovaraju prvom i drugom stupnju neutralizacije, ukoliko su vrijednosti konstanti deprotonacije razmaknute za par redova veličina. Analogno tome, krivulja titracije troprotonske kiseline imat će tri skoka ako je zadovoljen isti uvjet o vrijednosti konstanti disocijacija. Ako se radi o vrlo slaboj monoprotoskoj kiselini, kao što je npr. octena kiselina, pH-vrijednost za  $v = v_e/2$  je

$$\text{pH}_{1/2} = - \lg(K_a / \text{mol dm}^{-3}) \quad (12)$$

gdje je  $K_a$  koncentracijska konstanta ravnoteže disocijacije octene kiseline definirana sa

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} \quad (13)$$

( $\text{OAc}^-$  je oznaka za acetatni ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ). Kada je približno polovica početne koncentracije octene kiseline u nedisociranom obliku, druga polovica je neutralizirana i nalazi se u obliku slobodnih acetatnih iona, tako da je

$$[\text{OAc}^-] = [\text{HOAc}] \quad (14)$$

Prema tome, za  $v = v_e/2$

$$K_a / \text{mol dm}^{-3} = [\text{H}^+] / \text{mol dm}^{-3} = 10^{-\text{pH}_{1/2}} \quad (15)$$

### IZVEDBA EKSPERIMENTA

Prouči se pH-metar i upute za njegovu upotrebu. Rabe se staklena elektroda i kalomelova referentna elektroda ili tzv. kombinirana pH-elektroda; staklena i referentna elektroda su u jednom komadu. Baždarenje članka vrši se s najmanje dva standardna pufera. U ćeliju za titraciju otpipetira se 20 cm<sup>3</sup> jake ili slabe kiseline (HNO<sub>3</sub> ili CH<sub>3</sub>COOH) približne koncentracije 0,01 mol dm<sup>-3</sup>, te se doda 30 cm<sup>3</sup> destilirane vode. Isprane elektrode urone se pažljivo u otopinu koja se titrira. Za titraciju se rabi mikrobireta od 5 cm<sup>3</sup> koja se napuni s 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH. Planirajte volumene pojedinih dodataka lužine! Titracija se može smatrati završenom kad je  $v(\text{NaOH}) \approx 2v_e(\text{NaOH})$ .

### PRIKAZ I OBRADA MJERNIH PODATAKA

Rezultati titracije jake kiseline prikazuju se tablično i grafički kao ovisnost pH o volumenu dodane lužine. Volumen lužine u točki ekvivalencije odredi se iz Granova prikaza:  $10^{\text{pH}} = f(v(\text{NaOH}))$  i  $10^{-\text{pH}} = f(v(\text{NaOH}))$ . Termodinamička konstanta ravnoteže disocijacije vode izračuna se pomoću jednadžbe (11).

Rezultati titracije slabe kiseline prikazuju se tablično i grafički kao ovisnost pH o volumenu dodane lužine. Volumen lužine u točki ekvivalencije odredi se iz točke infleksije u grafičkom prikazu  $\text{pH} = f(v(\text{NaOH}))$ . Konstanta ravnoteže disocijacije octene kiseline izračuna se pomoću jednadžbe (15).



## 5. vježba

### SPEKTROFOTOMETRIJA

#### Beer-Lambertov zakon

#### SVRHA RADA

Upoznati se sa spektrofotometrom i provjeriti Beer - Lambertov zakon.

#### ZADATAK

1. Odrediti ovisnost apsorbancije o valnoj duljini (spektar) za vodenu otopinu  $\text{KMnO}_4$  zadane koncentracije.
2. (a) Odrediti ovisnost apsorbancije o duljini puta svjetlosti (širini kivete) za vodenu otopinu  $\text{KMnO}_4$  zadane koncentracije pri valnoj duljini maksimalne apsorpcije. Pomoću Beer-Lambertovog zakona odrediti vrijednost molarnog apsorpcijskog koeficijenta,  $\epsilon$ .
2. (b) Odrediti ovisnost apsorbancije o koncentraciji  $\text{KMnO}_4$  pri valnoj duljini maksimalne apsorpcije. Pomoću Beer-Lambertovog zakona odrediti vrijednost molarnog apsorpcijskog koeficijenta,  $\epsilon$ .

#### UVOD

##### Apsorpcija svjetlosti

Svjetlost se, ovisno o valnoj duljini ( $\lambda$ ) i svojstvu tvari, prolazeći kroz neki uzorak apsorbira uslijed čega se smanjuje intenzitet ili snaga svjetlosnog snopa. Smanjenje snage svjetlosnog snopa proporcionalno je debljini apsorbirajućeg sloja i koncentraciji jedinki koje apsorbiraju zračenje

$$-\frac{d\phi}{dx} = kc \phi \quad (1)$$

gdje je  $\phi$  snaga zračenja (energija po vremenu),  $dx$  debljina sloja koji je prešla zraka svjetlosti,  $c$  (množinska) koncentracija tvari koja apsorbira svjetlost, a  $k$  (molarni Napierov koeficijent apsorpcije) konstanta proporcionalnosti čija vrijednost ovisi o valnoj duljini i svojstvu tvari.

Integriranjem gornjeg izraza u granicama od  $x = 0$  do  $x = l$ , dobije se izraz koji opisuje smanjenje snage svjetlosti tijekom prolaza kroz uzorak debljine  $l$

$$\int_{\phi_0}^{\phi} \frac{d\phi}{\phi} = -kc \int_0^l dx \quad (2)$$

što daje

$$\ln \frac{\phi_0}{\phi} = kcl \quad (3)$$

gdje je  $\phi_0$  snaga upadne svjetlosti, a  $\phi$  snaga svjetlosti nakon prolaska kroz uzorak.

Apsorbancija ( $A$ ) definirana je dekadskim logaritmom omjera snaga zračenja

$$A = \lg \frac{\phi_0}{\phi} = \frac{k}{\ln 10} cl \quad (4)$$

Apsorpcijska sposobnost otopljene tvari karakterizira se molarnim (dekadskim) koeficijentom apsorpcije ( $\varepsilon$ ), čija vrijednost ovisi o valnoj duljini.

$$\varepsilon = \frac{k}{\ln 10} \quad (5)$$

pa se jednadžba (4) može napisati kao

$$A = \varepsilon c l \quad (6)$$

Kombinacijom jednadžbi (4–6) dobije se kvantitativni oblik Beer-Lambertovog zakona koji povezuje apsorbciju otopine i koncentraciju otopljene tvari

$$A = \lg \frac{\phi_0}{\phi} = \varepsilon lc \quad (7)$$

Da bi se odredila koncentracija, potrebno je mjeriti apsorbciju otopine u kiveti poznate širine  $l$ . Odabere se ona valna duljina pri kojoj je apsorpcija najizraženija (najveća vrijednost  $\varepsilon$ ) i mjeri se apsorbcija. Vrijednost  $\varepsilon$  određuje se baždarenjem.

### Spektrofotometri

Spektrofotometri su uređaji kojima se mjeri apsorbcija kao funkcija valne duljine svjetlosti. Sastoje se iz četiri dijela:

1. Izvor zračenja
2. Disperzni element
3. Prostor za uzorak
4. Detektor

#### 1. Izvor zračenja

Kao izvor svjetlosti služi žarulja koja daje bijelu svjetlost podjednakih intenziteta za cijelo područje valnih duljina. Postoje više vrsta žarulja, a karakterizirane su područjem valnih duljina svjetlosti.

#### 2. Disperzni element

Disperzni element je ili prizma ili optička rešetka koja svjetlost izvora razdvaja prema valnim duljinama. Moć razlučivanja ovisi o širini pukotine  $S_u$  između izvora i prizme, a raspon valnih duljina koji se propušta na uzorak ovisi o širini izlazne pukotine  $S_i$ .

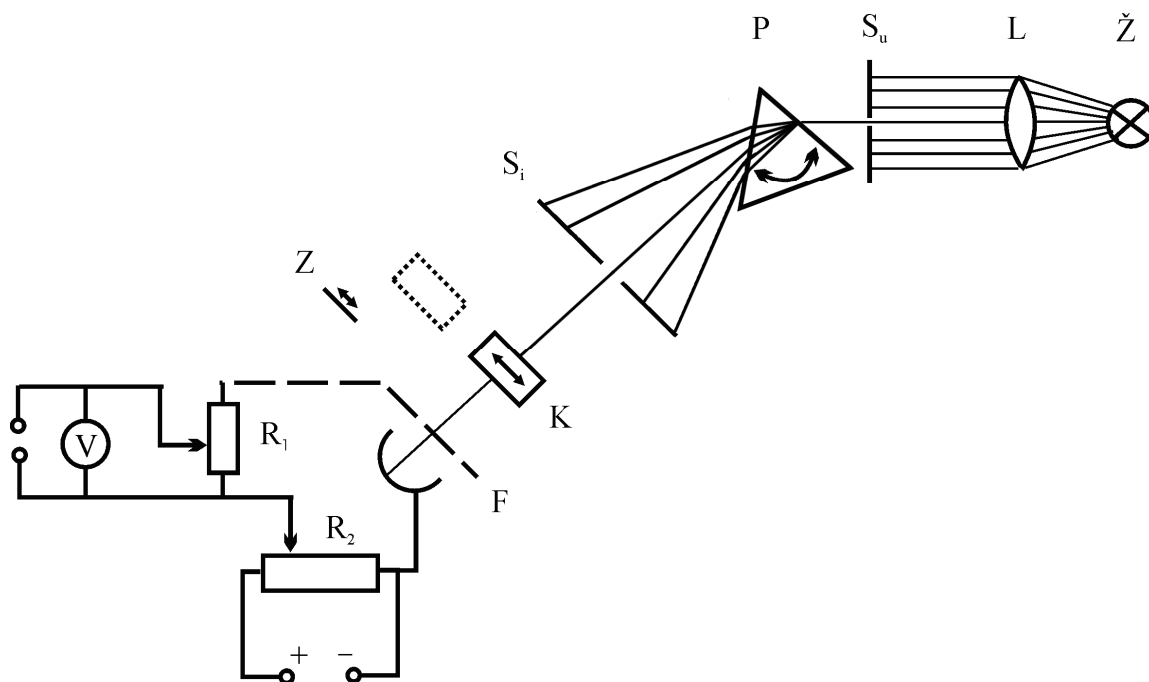
### 3. Uzorak

Tekući se uzorci stavljaju u posudu prozirnih paralelnih stijenki (ćelija, kiveta) čija udaljenost određuje duljinu puta svjetlosti kroz uzorak. Plinoviti se uzorci stavljaju u posebno izrađene ćelije, a čvrsti su uzorci u obliku pločica ili prešanih tableta. Potrebno je mjeriti snagu zrake prije i nakon prolaska kroz uzorak. To se provodi na dva načina. Jednostavniji je način da se za mjerenje upadne svjetlosti ukloni uzorak (sva svjetlost prolazi), koji se nakon toga postavi na put svjetlosti i mjeri se snaga izlazne zrake. U slučaju otopina, kao referentni uzorak obično služi kiveta s čistim otapalom. Otapalo (referentni uzorak) se mora nalaziti u kiveti od istog materijala i jednake debljine, kao i uzorak. Na taj su način konstruirani tzv. jednosnopni spektrofotometri (*single beam*). Složeniji i pogodniji su dvosnopni uređaji (*double beam*). Zraka monokromatske svjetlosti se razdvoji na dva snopa od kojih jedan prolazi kroz uzorak, a drugi kroz referentni uzorak (otapalo ili zrak). Snage snopova se mjere istodobno ili naizmjenice, i uspoređuju.

### 4. Detektor

Detektor se sastoji od fotoćelije koja služi kao osjetilo (senzor). Fotoćelija daje električki signal proporcionalan snazi svjetlosti, koji se pojačava i pretvara (preračunava) u apsorbanciju.

Na slici 1. shematski je prikazan jednosnopni spektrofotometar, uređaj sličan onom koji se rabi u ovoj vježbi.

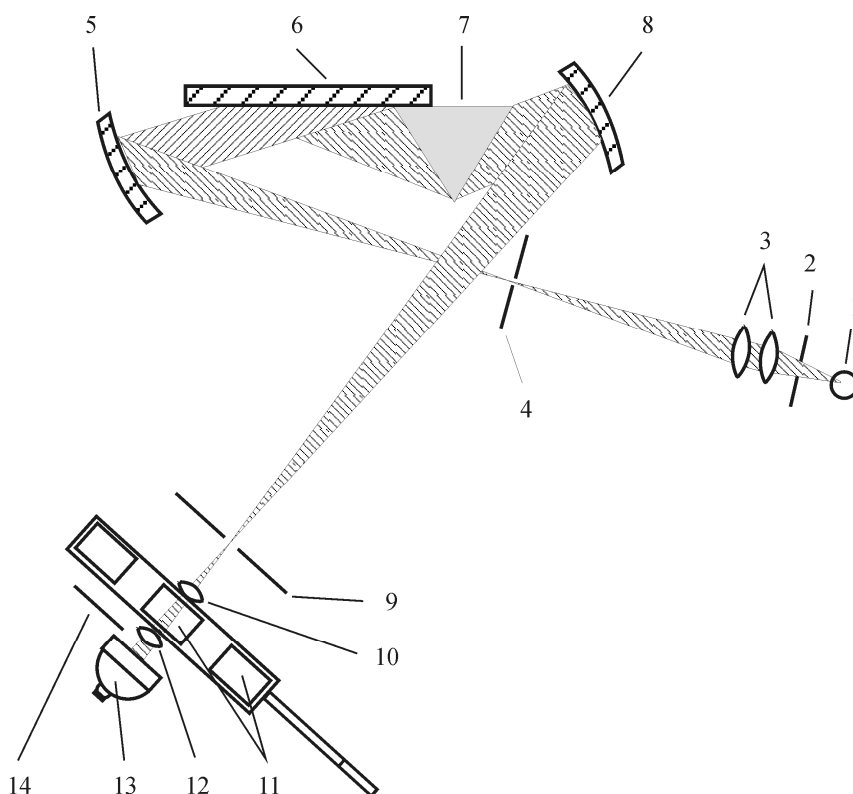


Slika 1. Shema jednosnopnog spektrofotometra: Ž - žarulja, L - leća, S<sub>u</sub> - ulazna pukotina (*slit*), P - prizma, S<sub>i</sub> - izlazna pukotina (*slit*), K - pomična kiveta s uzorkom, Z - pomični zaslon, F - fotoćelija, R - otpornik, V - voltmetar

## IZVEDBA EKSPERIMENTA

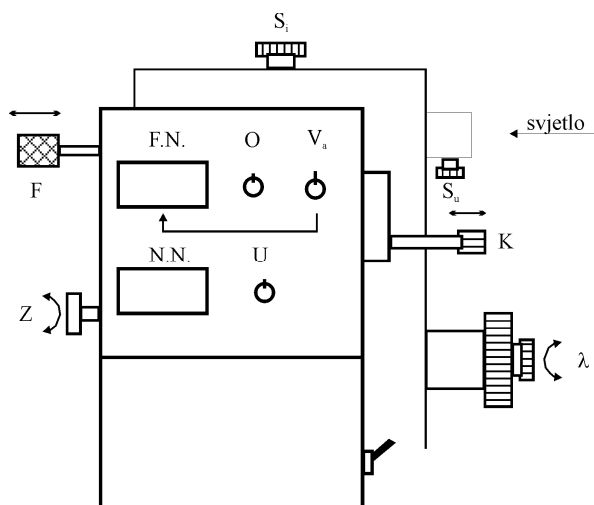
### Opis uređaja

Pri izvedbi vježbe se koristi spektrofotometar jednostavne konstrukcije koji omogućuje razumijevanje načela spektrofotometrije. Ovaj školski uređaj je prepravljeni komercijalni spektrofotometar tvrtke Zeiss (Jena). To je jednosnopni uređaj. Na slici 2. shematski je prikazan put svjetlosti u spektrofotometru.



Slika 2. Shematski prikaz optike spektrofotometra. 1 - žarulja, 2 - iris zaslon kojim se podešava snaga svjetlosnog snopa, 3, 10, 12 - leće za usmjeravanje snopa svjetlosti, 4, 9 - ulazni i izlazni prorezi kojim se regulira snaga snopa i raspodjela (širina područja) valnih duljina, 5, 6, 8 - ogledala za povećanje puta svjetlosne zrake, 7 - prizma, 11 - pomicni držač kiveta, 13 - fotoćelija, 14 - pomicni zaslon kojim se otvara ili zatvara put svjetlosnoj zraci do fotoćelije.

Razlučivanje valnih duljina postiže se povećanjem duljine puta zrake svjetlosti od prizme do izlaznog proreza. Da bi instrument bio što manji, duljina puta se povećava postavljanjem ogledala. Slika 3. je prikaz spektrofotometra koja daje uvid u način rada s uređajem.



Slika 3. Prikaz spektrofotometra: F - regulator položaja fotočelija (plavo i crveno, u ovoj se vježbi radi s “plavom ćelijom” koja je osjetljiva u valnom području u kojem kalijev permanganat apsorbira svjetlo), Z - zaslon (A - otvoreno, Z - zatvoreno), K - pomicanje kiveta, O - regulator osjetljivosti voltmetra koji mjeri napon fotočelije, F. N. - fotonapon (pad napona na otporniku  $R_1$ , preklopka za uključivanje vanjskog voltmetra), N. N. - napon narinut na fotočeliji, U - ugađanje napona,  $S_u$  - ulazni prorez,  $S_i$  - izlazni prorez,  $\lambda$  - podešavanje valne duljine.

U fotočeliji su elektrode. Svjetlost koja padne na katodu oslobađa elektrone, pri čemu kroz fotočeliju prolazi struja. Jakost struje je proporcionalna snazi svjetlosti i naponu narinutom na ćeliji. Prema tome, kod nekog stalnog napona jakost struje, koja prolazi fotočelijom, proporcionalna je snazi svjetlosti. Spektrofotometar koji se rabi u ovoj vježbi ne mjeri struju (ampermetrom), već se u strujnom krugu nalazi otpornik, pa se voltmetrom mjeri pad napona ( $U$ ) na otporniku. Pad napona na otporniku proporcionalan je struji, a ta snazi svjetlosnog snopa (vidi sl. 1.). Međutim, i u slučaju kada fotočelija nije izložena utjecaju svjetlosti javlja se malena, ali mjerljiva struja, tzv. “tamna struja”,  $U_t$ , pa za taj iznos valja korigirati mjerenu vrijednost  $U$ . Prema tome, relativna vrijednost snage svjetlosti,  $\phi_{rel}$ , je razlika

$$\phi_{rel} = U - U_t \quad (8)$$

Relativna snaga upadne svjetlosti,  $\phi_{0,rel}$ , mjeri se na isti način, ali pomoću kivete napunjene otapalom da bi se izvršila korekcija za efekt otapala i staklenih stijenki kivete.

### Snimanje spektra

Spektrofotometar se uključi odmah kako bi se elektronički sustav i žarulja stabilizirali. Za ovu je vježbu pogodna širina ulaznog proreza od 0,55 mm, a širina izlaznog proreza od 0,1 mm. Nakon stabiliziranja ( $> 15$  min) odabere se pogodan napon fotoćelije (oko 80 V) i uz zatvoreni zaslon (svjetlost ne pada na fotoćeliju) izmjeri nekoliko vrijednosti  $U_t$ . U jednu se kivetu ( $l = 1$  cm) stavi vodena otopina  $\text{KMnO}_4$  zadane koncentracije (npr.  $3 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ), dok se u drugu (referentnu) kivetu iste širine, ulije otapalo (voda). Kivete se smjeste u prostor za uzorke. Otvori se zaslon, tako da svjetlost pada na fotoćeliju. Na bubnju za odabiranje valnih duljina namjesti se početna vrijednost ( $\lambda = 480$  nm). Prvo se u položaj zrake namjesti kiveta s referentnim uzorkom (voda) i izmjeri pad napona na otporniku. Nakon toga se na put zrake namjesti kiveta s otopinom  $\text{KMnO}_4$  zadane koncentracije i ponovi mjerenje. Potom se namjesti slijedeća valna duljina (veća za 5 do 10 nm) i izmjeri relativna vrijednost snage svjetlosti za referentni i mjerni uzorak. Postupak se ponavlja sve do valne duljine od oko 600 nm.

### Ovisnost apsorpcije o duljini puta

Otopina  $\text{KMnO}_4$ , za koju je prethodno snimljen spektar, ulije se u kivete različitih širina (od 0,5 cm do 3 cm). Odabere se valna duljina pri kojoj otopina  $\text{KMnO}_4$  maksimalno apsorbira svjetlost ( $\lambda_{\text{max}}$ ). Za mjerni i referentni uzorak upotrebljavaju se kivete iste širine. Na prethodno opisan način izmjeri se apsorpcija za svaki uzorak.

### Ovisnost apsorpcije o koncentraciji

Pripremi se nekoliko otopina  $\text{KMnO}_4$  različitih koncentracija u rasponu od  $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  do  $5 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ . Odabere se valna duljina pri kojoj otopina  $\text{KMnO}_4$  maksimalno apsorbira svjetlost. Za mjerni i referentni uzorak upotrebljavaju se kivete širine 1 cm. Na prethodno opisan način izmjeri se apsorpcija za svaki uzorak.

## PRIKAZ I OBRADA MJERNIH PODATAKA

Rezultati mjerenja apsorpcija prikažu se tablično i grafički. Apсорpcija se računa za svaku valnu duljinu prema jednadžbi (7) pomoću relativnih vrijednosti snage svjetlosti jedn.(8). Spektar je grafički prikaz apсорpcije ( $A$ ) prema valnoj duljini svjetlosti ( $\lambda$ ). Iz spektra se odredi valna duljina maksimalne apсорpcije ( $\lambda_{\text{max}}$ ).

Tablično i grafički se prikaže ovisnost apсорpcije ( $A$ ) o duljini puta svjetlosti ( $l$ ). Prema jednadžbi (7), molarni apсорpcijski koeficijent,  $\epsilon$ , proporcionalan je nagibu funkcije  $A = f(l)$ . Potrebno je razmotriti primjenjivost Beer-Lambertova zakona.

Tablično i grafički se prikaže i ovisnost apсорpcije ( $A$ ) o koncentraciji ( $c$ ). Prema jednadžbi (7), molarni apсорpcijski koeficijent,  $\epsilon$ , proporcionalan je nagibu funkcije  $A = f(c)$ . Potrebno je razmotriti primjenjivost Beer-Lambertova zakona.

## 6. vježba

### PRIJENOSNI BROJ IONA

#### Hittorfova metoda

#### SVRHA RADA

Potvrditi granični zakon o neovisnom putovanju iona.

#### ZADATAK

Odrediti prijenosni broj iona  $H^+$  u otopini  $H_2SO_4$ .

#### UVOD

Ukupna struja koja teče vrlo razrijeđenim elektrolitom jednaka je zbroju pojedinih struja, jer se svaka od ionskih vrsta giba neovisno. Udjel električke struje, koji prenese neka ionska vrsta, zove se prijenosni broj ( $t_i$ ).

Prema zakonu o neovisnom putovanju iona, provodnost elektrolita ( $\kappa$ ) je

$$\kappa = c \Lambda = \sum c_i \lambda_i \quad (1)$$

gdje je  $c$  koncentracija elektrolita. Molarna provodnost elektrolita ( $\Lambda$ ) jednaka je sumi molarnih provodnosti pojedinih ionskih vrsta ( $\lambda_i$ ) prisutnih u elektrolitu s koncentracijom  $c_i$  i može se odrediti mjerenjem elektrolitne vodljivosti. Za neki binarni 1:1 elektrolit, npr. KCl, vrijedi da je udjel struje koju provodi jedna vrsta iona tzv. prijenosni broj  $t$

$$t_{Cl^-} = \frac{\lambda_{Cl^-}}{\Lambda_{KCl}} = \frac{\lambda_{Cl^-}}{\lambda_{Cl^-} + \lambda_{K^+}} \quad (2)$$

$$t_{K^+} = \frac{\lambda_{K^+}}{\Lambda_{KCl}} = \frac{\lambda_{K^+}}{\lambda_{Cl^-} + \lambda_{K^+}} \quad (3)$$

Za binarni 2:1 elektrolit, kao na primjer  $H_2SO_4$ , dobiva se

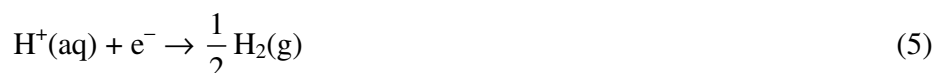
$$t_{H^+} = \frac{2\lambda_{H^+}}{\Lambda_{H_2SO_4}} = \frac{2\lambda_{H^+}}{\lambda_{SO_4^{2-}} + 2\lambda_{H^+}} \quad (4)$$

Iz navedenoga slijedi da poznavanje prijenosnog broja omogućuje izračunavanje pojedinačnih molarnih provodnosti iona iz mjerene molarne provodnosti elektrolita.

## METODA

Postoji više metoda za određivanje prijenosnog broja. Hittorfova se metoda zasniva na elektrolizi neke otopine u članku u kojem su katodni i anodni prostor razdvojeni, tako da se otopine ne mogu miješati, ali je moguć protok struje. Mjeri se ukupni naboj ( $Q$ ) koji je prošao člankom i promjena množine nekog od iona u katodnom ili anodnom prostoru, iz čega se izračuna prijenosni broj.

Račun će se obrazložiti na primjeru sumporne kiseline. Promjena množine iona  $H^+$ ,  $\Delta n(H^+)$  u katodnom prostoru jednaka je zbroju doprinosa elektrodne reakcije,  $\Delta n_k(H^+)$  i transporta toga iona,  $\Delta n_t(H^+)$ . Za katodnu reakciju, u kojoj je  $z = 1$ ,



promjena množine  $H^+$  iona računa se prema

$$\Delta n_k(H^+) = -Q/F \quad (6)$$

gdje je  $F$  Faradayeva konstanta ( $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ ). Množina iona  $H^+$ , koja iz anodnog prostora (transportom) dolazi u katodni prostor, jednaka je

$$\Delta n_t(H^+) = t_{H^+} \frac{Q}{F} \quad (7)$$

Prema jednadžbama (6) i (7), ukupna promjena množine iona  $H^+$  jednaka je

$$\Delta n_{uk}(H^+) = (t_{H^+} - 1) \frac{Q}{F} \quad (8)$$

Vrijednost  $\Delta n_{uk}(H^+)$  odredi se iz razlike koncentracija  $H^+$  iona prije i poslije protoka struje, dok se  $Q$  odredi nezavisno; kulometrijski ili mjerenjem vremena i jakosti električne struje. Prijenosni broj  $H^+$  iona računa se prema jednadžbi (8).

## IZVEDBA EKSPERIMENTA

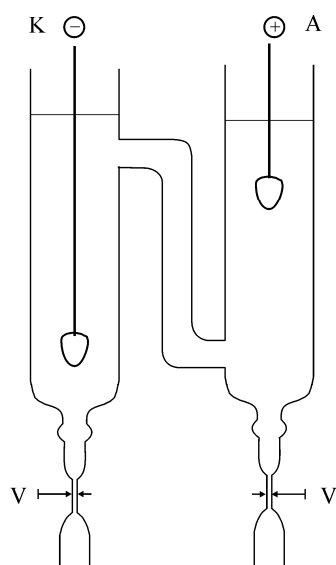
Na slici 1. prikazan je aparatura za određivanje prijenosnog broja Hittorfovom metodom. Pri konstrukciji aparature važno je osigurati da se tekućine iz anodnog i katodnog prostora ne miješaju, te spriječiti dotok tekućine iz anodnog prostora u katodni prilikom uzimanja uzorka (iz katodnog prostora) za analizu. Da bi se točnije odredila promjena množine ( $\Delta n = \Delta cV$ ), treba što točnije izmjeriti volumen katodnog prostora.

Količina elektrike (protekli naboj) mjeri se bakrenim kulometrom, koji je serijski spojen s Hittorfovom aparatom. Bakreni kulometar sastoji se od dvije bakrene elektrode uronjene u otopinu koja sadrži  $CuSO_4$ . Prema Faradayevom zakonu, naboj ( $Q$ ) se odredi iz razlike odvaga elektrode, koja je spojena kao katoda, prije i nakon prolaza struje

$$\Delta m_{Cu} = M_{Cu} \frac{Q}{2F} \quad (9)$$

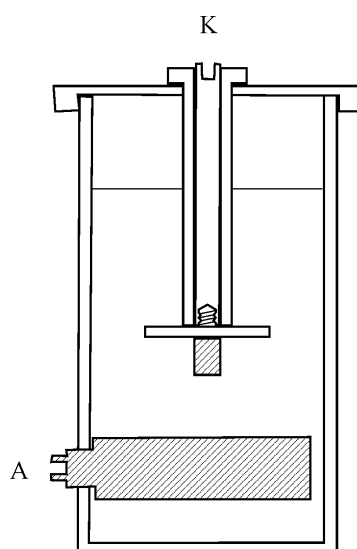
gdje je  $M_{Cu}$  molarna masa bakra ( $M_{Cu} = 63,546 \text{ g mol}^{-1}$ ).





Slika 1. Hittorfova aparatura za određivanje prijenosnog broja.  
K - katodni prostor (negativna elektroda), A - anodni prostor  
(pozitivna elektroda), V - kleme za ispuštanje otopine

Na slici 2. prikazan je bakreni kulometar za određivanje proteklog naboja. Katoda, koja se važe, je lagana bakrena pločica koja je plastičnim vijkom pričvršćena za nosač elektrode. Električni je spoj osiguran kontaktom s vodičem unutar izoliranog nosača.



Slika 2. Bakreni kulometar. A - anoda od bakra, K - katoda od bakra.

Količina elektrike može se odrediti i mjerenjem jakosti električne struje ( $I$ ) i vremena ( $t$ ) prema

$$Q = I \cdot t \quad (10)$$

### Postupak

Pomoću klema V (koje služe kao ventili, slika 1) zatvore se ispusti katodnog i anodnog prostora. Cijela se aparatura napuni otopinom sumporne kiseline ( $\sim 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Katoda (bakrena pločica s plastičnim vijkom) se ispere otopinom  $\text{HNO}_3$ , zatim destiliranom vodom i etanolom, te osuši i izvaži. Katoda se pričvrsti na nosač, a u bakarni se kulometar ulije otopina bakrova sulfata i etanola, zakiseljena sumpornom kiselinom ( $125 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 50 \text{ g konc. H}_2\text{SO}_4 + 50 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; dopunjeno destiliranom vodom do  $1000 \text{ cm}^3$ ). Kulometar se poklopi tako da katoda bude uronjena u otopinu bakrova sulfata. Zatim se kulometar serijski spoji s Hittorfovom aparatom i ampermetrom na izvor istosmjerne struje. Mjeri se vrijeme i električka struja. Pogodno je da jakost struje bude između 30 i 40 mA. Jakost struje može se regulirati pomoću napona izvora struje. Da se postigne dovoljno velika razlika koncentracije iona  $\text{H}^+$ , pokus treba trajati najmanje 60 minuta. Za to vrijeme odredi se početna koncentracija sumporne kiseline upotrijebljene u pokusu;  $10 \text{ cm}^3$  uzorka kiseline titrira se otopinom  $\text{NaOH}$ ,  $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Po završetku pokusa isključi se struja i očita vrijeme. Sadržaj katodnog prostora ispusti se u ranije odvagano čašu te izvaži. Uzorak kiseline iz katodnog prostora (volumena  $10 \text{ cm}^3$ ) titrira se otopinom  $\text{NaOH}$  koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Nakon pokusa, katoda kulometra ispere se destiliranom vodom i etanolom, osuši i izvaži.

### **PRIKAZ I OBRADBA MJERNIH PODATAKA**

Količina elektrike računa se pomoću jednadžbe (9) iz razlike odvaga bakrene katode prije i nakon prolaska struje. Drugi, manje točan način temelji se na mjerenju jakosti struje i proteklog vremena (jedn. 10).

Volumen otopine u katodnom prostoru odredi se iz razlike masa prazne čaše i čaše s otopinom, uz aproksimaciju da je gustoća otopine  $\rho = 1,00 \text{ g cm}^{-3}$ . Promjena množine iona  $\text{H}^+$  računa se iz razlike koncentracija iona  $\text{H}^+$  dobivenih titracijom, dok se prijenosni broj iona  $\text{H}^+$  izračuna pomoću jednadžbe (8).

Dobivenu vrijednost  $t_{\text{H}^+}$  valja usporediti s vrijednosti izračunanom iz molarnih provodnosti iona (vidi tablice u Dodatku!) prema jednadžbi (4).

## 7. vježba

### KALORIMETRIJA

#### Entalpija neutralizacije

#### SVRHA RADA

Upoznavanje rada s jednostavnim reakcijskim kalorimetrom.

#### ZADATAK

Odrediti entalpiju neutralizacije  $\text{HNO}_3$  s  $\text{NaOH}$  i njenu standardnu vrijednost.

#### UVOD

Termokemija je dio fizikalne kemije koji se bavi mjerenjem i analizom toplinskih učinaka kemijskih pretvorbi. Ona daje informacije, npr. o tome koliko se energije može osloboditi ili vezati u nekoj kemijskoj reakciji. Pri prijenosu energije treba razlikovati dva slučaja: energija se prenosi u sustav ili iz sustava u okolinu. Sustav je dio svijeta koji se promatra, dok se ostali dio svijeta naziva okolina. U izoliranom sustavu nema izmjene energije i tvari s okolinom. Dva osnovna načina prijenosa energije jesu rad ( $w$ ) i toplina ( $q$ ). Ako se energija prenosi u sustav, rad i toplina imaju pozitivan predznak. Svaki gubitak energije iz sustava, npr. kada sustav vrši rad, označava se negativnim predznakom. Prema prvom zakonu termodinamike, uslijed razmjene energije dolazi do promjene unutrašnje energije sustava ( $\Delta U$ )

$$\Delta U = w + q \quad (1)$$

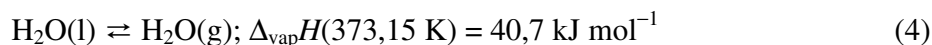
Ako se pritom volumen sustava ne mijenja, ne vrši se mehanički rad, pa je promjena unutrašnje energije jednaka izmijenjenoj toplini

$$\Delta U = q_V \quad (2)$$

$q_V$  je toplina prenesena pri konstantnom volumenu. Ako je tlak stalan, volumen se nužno mijenja, i vrši se rad. U tom se slučaju definira promjena entalpije ( $\Delta H$ ), koja je jednaka toplini prenesenoj pri konstantnom tlaku,  $q_p$

$$\Delta H = q_p \quad (3)$$

U slučaju čvrstih tvari i kapljevine, promjena volumena sustava toliko je malena da je razlika između promjene unutrašnje energije i entalpije neznatna. Za reakcije u plinovitoj fazi ta je razlika obično bitno veća. Kako se većina kemijskih reakcija zbiva pri stalnom tlaku, to se promjena energije neke reakcije izražava promjenom entalpije. Svaka promjena agregacijskog stanja i svaka kemijska reakcija praćena je odgovarajućom reakcijskom entalpijom, npr. entalpija taljenja ( $\Delta_{\text{fus}}H$ ), entalpija isparavanja ( $\Delta_{\text{vap}}H$ ), entalpija sagorijevanja ( $\Delta_c H$ ), entalpija stvaranja ( $\Delta_f H$ ) itd. Promjena entalpije, za neku promjenu agregacijskog stanja, podijeljen množinom tvari jest molarna entalpija tog procesa (isparavanja, taljenja i dr.). Na primjer, za isparavanje jednog mola vode pri  $100^\circ\text{C}$  troši se  $40,7 \text{ kJ}$  topline, pa je molarna entalpija isparavanja vode pri toj temperaturi  $40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



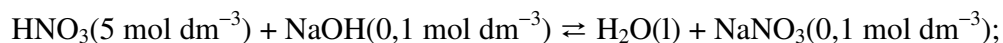
Reakcijska entalpija ( $\Delta_r H$ ) odnosi se na kemijske reakcije, a jednaka je promjeni entalpije podijeljenoj promjenom dosegaja reakcije

$$\Delta_r H = \frac{\Delta H}{\Delta \xi} = \frac{q_p}{\Delta \xi} \quad (5)$$

Na primjer, za potpuno sagorijevanje ugljika (dijamanta), reakcijska entalpija sagorijevanja jest



Mjerena reakcijska entalpija odnosi se na reaktante i produkte u odgovarajućim koncentracijama, npr. za neutralizaciju relativno koncentrirane dušične kiseline s natrijevim hidroksidom



$$\Delta_r H \approx -70 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (7)$$

Standardna entalpija neutralizacije ( $\Delta_r H^\circ$ ) odgovarala bi reakciji u beskonačno razrijeđenoj otopini. Ta se vrijednost može dobiti korekcijom  $\Delta_r H$  vrijednosti za entalpiju razrjeđivanja,  $\Delta_{\text{dil}} H$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H - \Delta_{\text{dil}} H(\text{HNO}_3) - \Delta_{\text{dil}} H(\text{NaOH}) - \Delta_{\text{dil}} H(\text{NaNO}_3) \quad (8)$$

Promjena entalpije mjeri se kalorimetrom kao toplina razmijenjena s okolinom pri stalnom tlaku i stalnoj temperaturi. Ako je kalorimetar toplinski izoliran, pa nema izmjene topline, onda će toplina reakcije biti proporcionalna promjeni temperature,  $\Delta T$ , a konstanta proporcionalnosti  $C$  je toplinski kapacitet kalorimetra

$$q_p = -C \Delta T \quad (9)$$

Da bi se mogla izračunati toplina  $q_p$ , potrebno je poznavati toplinski kapacitet kalorimetra (tzv. kalorimetrijsku konstantu). Toplinski kapacitet je svojstvo svake tvari i definira se kao omjer dovedene topline i odgovarajućeg porasta temperature. Toplinski kapacitet podijeljen masom tvari naziva se specifični toplinski kapacitet ( $c$ ) i poznat je za mnoge vrste tvari

$$c = \frac{C}{m} \quad (10)$$

Toplinski kapacitet kalorimetra može se izračunati kao zbroj toplinskih kapaciteta otopine, posude, miješalice itd., a svaki od tih udjela kao umnožak mase i poznatog specifičnog toplinskog kapaciteta. Takav postupak nije niti dovoljno precizan, a niti praktičan, pa se toplinski kapacitet određuje baždarenjem, tj. mjerenjem porasta temperature za poznatu toplinu. Pri određivanju kalorimetrijske konstante koristi se električna grijalica, a razvijena

toplina ( $q_{el}$ ) proporcionalna je jakosti struje ( $I$ ), naponu ( $U$ ), te vremenu protjecanja električne struje ( $t$ ). Toplina se obično računa iz mjerenog napona ( $U$ ), poznatog otpora grijalice ( $R$ ) i vremena grijanja ( $t$ ).

$$q_{el} = UI t = \frac{U^2 t}{R} = RI^2 t \quad (11)$$

Mjeri se porast temperature uzrokovan grijanjem, pa vrijedi

$$C = \frac{q_{el}}{\Delta T} \quad (12)$$

Drugi način određivanja kalorimetrijske konstante zasniva se na poznatoj entalpiji neke reakcije, koja se lako i pouzdano reproducira.

### Mjerenje temperature

Temperatura u kalorimetru mjeri se pomoću termistora. Otpor termistora izrazito zavisi o temperaturi, a mjeri se pomoću Wheatstoneovog mosta. Za određivanje toplinskog kapaciteta kalorimetra i entalpije reakcije dovoljno je mjeriti porast temperature. Most se neposredno prije mjerenja približno uravnoteži, a kasnije se očitava napon koji je proporcionalan promjeni temperature.

U vježbi Konduktometrija I opisan je Wheatstoneov most. Prema danom izvodu napon između mjernih točaka na mostu (napon na mostu,  $U$ ) je proporcionalan naponu kojim se napaja most ( $U_n$ ) i odnosu otpora u mostu

$$U = U_n \left( \frac{R_{th}}{R_{th} + R_v} - \frac{R_1}{R_1 + R_2} \right) \quad (13)$$

gdje je  $R_{th}$  otpor termistora,  $R_v$  je promjenjivi otpor za ugađanje mosta, a  $R_1$  i  $R_2$  su otpori u drugoj grani mosta.

Otpor termistora je eksponencijalna funkcija recipročne termodinamičke temperature prema

$$R_{th} = A \exp(B/T) \quad (14)$$

gdje su  $A$  i  $B$  konstante koje karakteriziraju termistor.

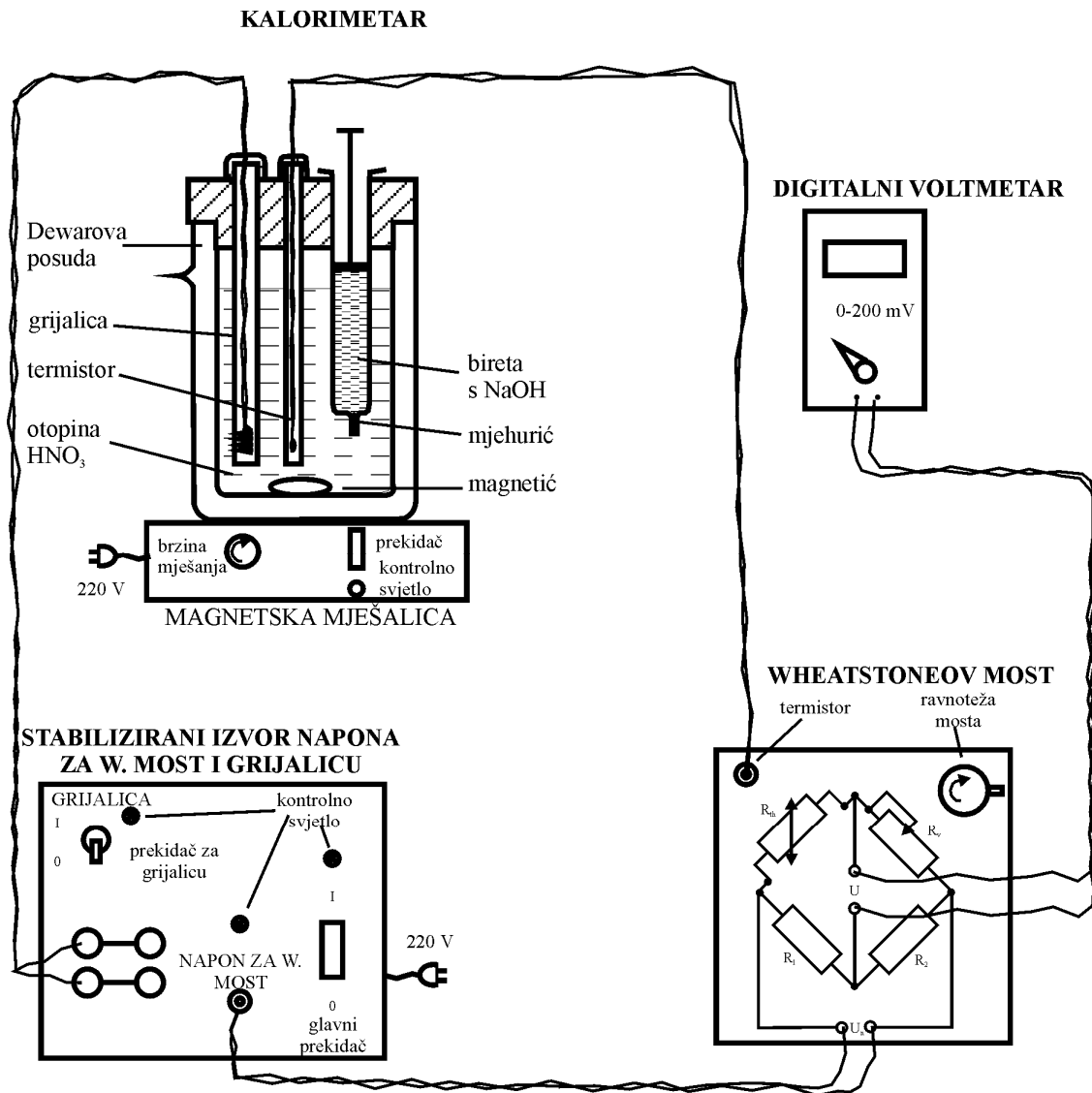
Jednadžbe (13) i (14) daju ovisnost napona na mostu o temperaturi. Ta je funkcija  $S$  oblika s infleksijom. Aproximativno, ta je funkcija u relativno širokom temperaturnom području oko točke infleksije linearna, pa u tom području za porast temperature u odnosu na početno stanje ( $T_t - T_0$ ) vrijedi

$$T_t - T_0 = D(U_t - U_0) \quad (15)$$

gdje su  $U_0$  i  $U_t$  naponi između mjernih točaka na mostu na početku mjerenja i u vremenu  $t$ , dok je  $D$  konstanta proporcionalnosti koja se određuje kalibriranjem.

## IZVEDBA EKSPERIMENTA

Na slici 1. prikazan je jednostavni uređaj za kalorimetrijsko mjerenje.



Slika 1. Jednostavni adijabatski reakcijski kalorimetar s termistorom i Wheatstoneovim mostom.

### Mjerenje entalpije neutralizacije

1. U kalorimetar se pipetom doda  $25 \text{ cm}^3$  otopine  $\text{HNO}_3$  koncentracije  $0,04 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $25 \text{ cm}^3$  destilirane vode.
2. Bireta za dodavanje uzorka napuni se s  $5 \text{ cm}^3$  otopine  $\text{NaOH}$  koncentracije  $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ . Nakon toga se bireta ispere i u grlo uvuče mjehurić zraka radi odvajanja reakcijskih otopina.
3. Kalorimetar se zatvori poklopcem. Postave se bireta, grijač i termistor. Zatim se uključi miješalica. Miješanje neka bude umjereno. Uređaj se spoji prema shemi prikazanoj na slici 1. Uključi se napajanje mosta (grijalica je isključena). Nakon nekog vremena (oko 10 do 15 minuta) započne se s eksperimentom.
4. Wheatstoneov most se približno uravnoteži tako da očitavanje na voltmetru bude blizu nule (obično neka mala pozitivna vrijednost). Pažnja: otpornik za ugađanje ravnoteže mosta ima kočnicu!
5. Temperatura se mjeri svaku minutu tako da se očitava napon na voltmetru priključenom na Wheatstoneov most. Prije reakcije dovoljno je desetak očitavanja. (Napon se preračunava u temperaturu nakon završenog mjerenja.)
6. Reakcija se započinje pražnjenjem cjelokupnog sadržaja birete.
7. Tijekom reakcije i nakon reakcije nastavlja se mjerenjem temperature; napon se očitava svaku minutu. Dovoljno je desetak očitavanja.

### Baždarenje

8. Uključi se grijalica u kalorimetru i zabilježi vrijeme. Da bi grijalica dala toplinu podjednaku onoj koja nastaje reakcijom potrebno je da bude uključena oko dvije minute. Grijalica se isključi, a vrijeme se zabilježi. (Vrijeme grijanja treba izmjeriti što točnije!)
9. Po završetku baždarenja električnom grijalicom, temperatura se mjeri još desetak minuta (u razmacima po jednu minutu).

### Toplina razrjeđenja

Za određivanje standardne entalpije neutralizacije potrebna je korekcija za entalpiju razrjeđenja. Značajnije je razrjeđivanje lužine, pa se cjelokupni pokus ponovi tako da se u kalorimetar ulije  $50 \text{ cm}^3$  destilirane vode (umjesto otopine  $\text{HNO}_3$ ). Bireta se napuni s istom otopinom  $\text{NaOH}$  kao pri mjerenju entalpije neutralizacije. Napomena: U ovom je pokusu entalpija razrjeđivanja tako niska da se za studentsku vježbu može zanemariti.

### Napon i otpor grijalice

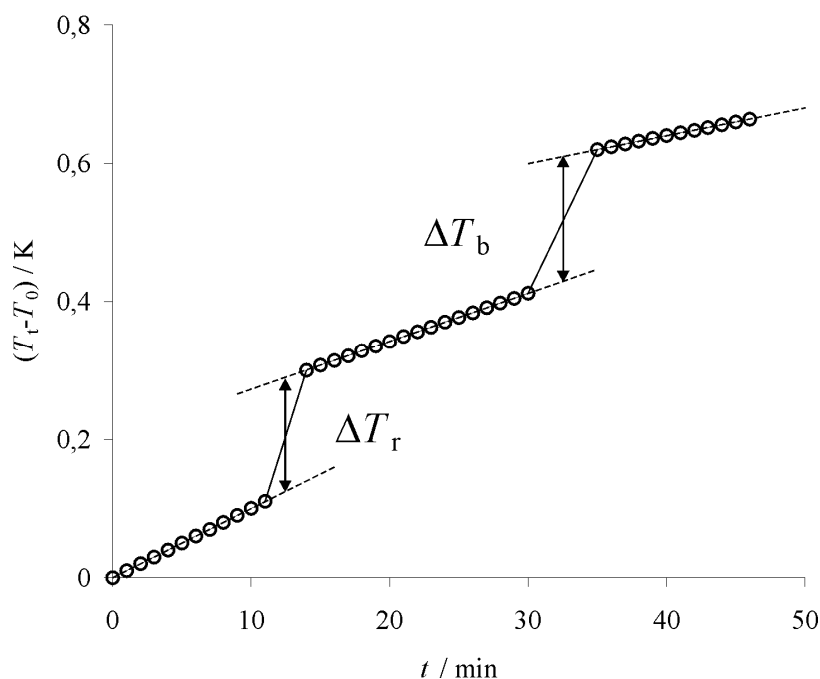
Radi računanja topline koju je razvila grijalica potrebno je izmjeriti napon i otpor grijalice. Napon se mjeri s pomoću univerzalnog instrumenta dok je grijalica uključena. (Pad napona!). Grijalica se isključi pa se pomoću univerzalnog instrumenta izmjeri njezin otpor. (Napomena: napon je oko  $3 \text{ V}$ , a otpor oko  $20 \Omega$ .)

### PRIKAZ I OBRADA MJERNIH PODATAKA

Napon mjereno voltmetrom koji je priključen na Wheatstoneov most proporcionalan je temperaturi. Prema tome se porast temperature za neko vrijeme  $t$ ,  $(T_t - T_0)$  računa prema jednadžbi (15). Vrijednost konstante  $D$  određena je kalibracijom, a naznačena je na Wheatstoneovom mostu.

Rezultati mjerenja topline neutralizacije i razrjeđenja prikazuju se tablično i grafički.

Temperaturni skok za neutralizaciju ( $\Delta T_r$ ) i baždarenje ( $\Delta T_b$ ) određuje se iz grafičkog prikaza prema slici 2.



Slika 2. Prikaz mjerenja i baždarenja.  $T_t - T_0$  je porast temperature u odnosu na početno stanje, a  $\Delta T_r$  i  $\Delta T_b$  su porasti temperature uslijed kemijske reakcije (r) i grijanja prilikom baždarenja (b).

1. Toplinski kapacitet računa se prema jedn. (12) iz topline razvijene zagrijavanjem električnom grijalicom (jedn. 11) i temperaturnog skoka za baždarenje.
2. Toplina neutralizacije računa se iz toplinskog kapaciteta i odgovarajućeg temperaturnog skoka prema jedn. (9).
3. Toplina razrjeđenja računa se analogno.
4. Korigirana toplina neutralizacije (pri stalnom tlaku), koja odgovara beskonačnom razrjeđenju, računa se aproksimativno prema

$$q_p(\text{korigirano}) = q_p(\text{mjereno}) - q_p(\text{razrjeđenja}) \quad (16)$$



5. Entalpija reakcije računa se iz topline  $Q_p$  i promjene doseg reakcije ( $\Delta\xi$ ) prema jedn. (5). Promjena doseg reakcije računa se iz promjene količine reaktanta ili produkta ( $\Delta n$ ) i pripadnog stehiometrijskog koeficijenta ( $\nu$ )

$$\Delta\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \quad (17)$$

Pri navođenju vrijednosti reakcijske entalpije važno je naznačiti koncentracije sudionika reakcije, kao što je pokazano u jedn. (7).

6. Standardna reakcijska entalpija računa se na isti način, ali iz korigirane topline reakcije.

**8. vježba:****KEMIJSKA KINETIKA****Raspad vodikova peroksida**

## SVRHA RADA

Ispitati kinetiku raspada vodikova peroksida.

## ZADATAK

1. Odrediti koeficijent brzine raspada vodikovog peroksida u vodenoj otopini uz kalijev jodid kao katalizator (odabrane koncentracije) pri različitim temperaturama.
2. Izračunati energiju aktivacije i predeksponencijalni faktor.

## UVOD

Brzina kemijske reakcije ovisi o koncentraciji reaktanata, temperaturi, mediju i prisustvu drugih tvari, kao što su na primjer katalizatori i inhibitori, a izražava se na različite načine.

Najčešće se brzina reakcije izražava kao vremenska promjena koncentracije nekog od sudionika reakcije,  $r$ , no pritom treba naznačiti o kojem se reaktantu, odnosno produktu radi. Za tvar B vremenska promjena koncentracije (odnosno brzina promjene koncentracije) je

$$r_B = \frac{dc_B}{dt} \quad (1)$$

Brzina reakcije  $\nu$  je po definiciji derivacija doseg reakcije po vremenu podijeljena s volumenom reakcijske smjese što se dalje može pisati kao brzina promjene koncentracije nekog od sudionika reakcije B podijeljena sa stehiometrijskim brojem sudionika B ( $\nu_B$ )

$$\nu = \frac{d\xi}{Vdt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} \quad (2)$$

Za reakciju prvog reda



brzina reakcije proporcionalna je koncentraciji reaktanta ( $c_B$ ). Konstanta proporcionalnosti,  $k_1$  naziva se koeficijent ili konstanta brzine reakcije.

$$\nu = \frac{dc_Z}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_B \quad (4)$$

Integrirani oblik jednadžbe (4) je

$$c_{B,t} = c_{B,0} \cdot e^{-k_1 t} \quad (5)$$

odnosno

$$\ln (c_{B,t} / \text{mol dm}^{-3}) = \ln (c_{B,0} / \text{mol dm}^{-3}) - k_1 t \quad (6)$$

pri čemu je  $c_{B,t}$  koncentracija u vremenu  $t$ , a  $c_{B,0}$  je početna koncentracija reaktanta B. Vrijeme polureakcije,  $t_{1/2}$  je vrijeme potrebno da se koncentracija reaktanta B smanji na polovicu početne vrijednosti i iznosi

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (7)$$

Ako je brzina reakcije dane jednačbom (3) proporcionalna kvadratu koncentracije reaktanta  $c_B^2$ , onda je ta reakcija drugoga reda

$$v = \frac{dc_Z}{v_Z dt} = -\frac{dc_B}{|v_B| dt} = k_2 c_B^2 \quad (8)$$

gdje je  $k_2$  koeficijent brzine reakcije drugog reda. U integriranom obliku jednačba (8) može se pisati kao

$$\frac{1}{c_{B,t}} = \frac{1}{c_{B,0}} + k_2 t \quad (9)$$

Drugi slučaj reakcije drugoga reda je, npr.



te je brzina reakcije jednaka

$$v = \frac{dc_Z}{v_Z dt} = -\frac{dc_A}{|v_A| dt} = -\frac{dc_B}{|v_B| dt} = k_2 c_A c_B \quad (11)$$

Ta je reakcija s obzirom na reaktant A i reaktant B prvoga reda, ali je sveukupno drugoga reda (ukupni red reakcije jednak je sumi eksponenata za koncentracije svih reaktanata).

Ovisnost koeficijenta brzine reakcije o temperaturi dana je Arrheniusovom relacijom

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (12)$$

Energija aktivacije ( $E_a$ ) i predeksponencijalni faktor ( $A$ ) određuju se iz linearne ovisnosti  $\ln k$  prema  $1/T$

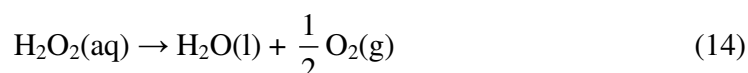
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

( $R$  je opća plinska konstanta,  $T$  je termodinamička temperatura).

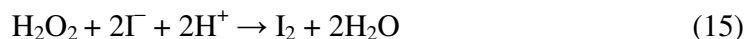
Ispitivanje kinetike neke reakcije obuhvaća mjerenje vremenske promjene koncentracije jednog od sudionika reakcije ili nekog svojstva koje ovisi o napredovanju reakcije. Ovisno o metodi, potrebno je da reakcija bude odgovarajuće brzine. Prilagođavanje brzine reakcije uvjetima eksperimentiranja postiže se, npr. povoljnim odabirom početnih koncentracija reaktanata, katalizatora ili temperature.

## METODA

Raspad vodikova peroksida slijedi kinetiku prvog reda.



Ta je reakcija u odsutnosti katalizatora spora. Pogodni katalizatori su npr: KI, FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>. U ovom se eksperimentu određuje brzina raspada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uz prisutnost KI, u neutralnom mediju, u kojem se napredovanje reakcije



može zanemariti zbog niske koncentracije iona H<sup>+</sup>. Početni uvjeti: temperatura, koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i katalizatora odabrani su tako da reakcija napreduje umjereno brzo, odnosno tako da trajanje miješanja i očitavanja volumena razvijenog kisika tijekom reakcije bude neznatno u usporedbi s trajanjem reakcije.

Vremenska promjena koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prati se indirektno preko volumena razvijenog kisika. Koeficijent brzine određuje se prema izrazu

$$\ln \frac{c(\text{H}_2\text{O}_2)_0}{c(\text{H}_2\text{O}_2)_t} = k_1 t \quad (16)$$

gdje indeksi 0 i  $t$  označavaju koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na početku reakcije ( $t = 0$ ) i u vremenu  $t$ . Početna koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> odgovara volumenu kisika ( $V_\infty$ ) koji bi se razvio do kraja reakcije, odnosno do vremena  $t \rightarrow \infty$ . Prema jednadžbi stanja idealnog plina i stehiometriji reakcije (14)

$$c(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = \frac{2pV_\infty}{RTV_{\text{ot}}} \quad (17)$$

gdje je  $p$  tlak,  $T$  termodinamička temperatura,  $R$  opća plinska konstanta, a  $V_{\text{ot}}$  volumen otopine u kojoj se zbiva reakcija. Koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u vremenu  $t$  odgovara volumenu razvijenog kisika  $V_t$

$$c(\text{H}_2\text{O}_2)_t = \frac{2p}{RTV_{\text{ot}}}(V_\infty - V_t) \quad (18)$$

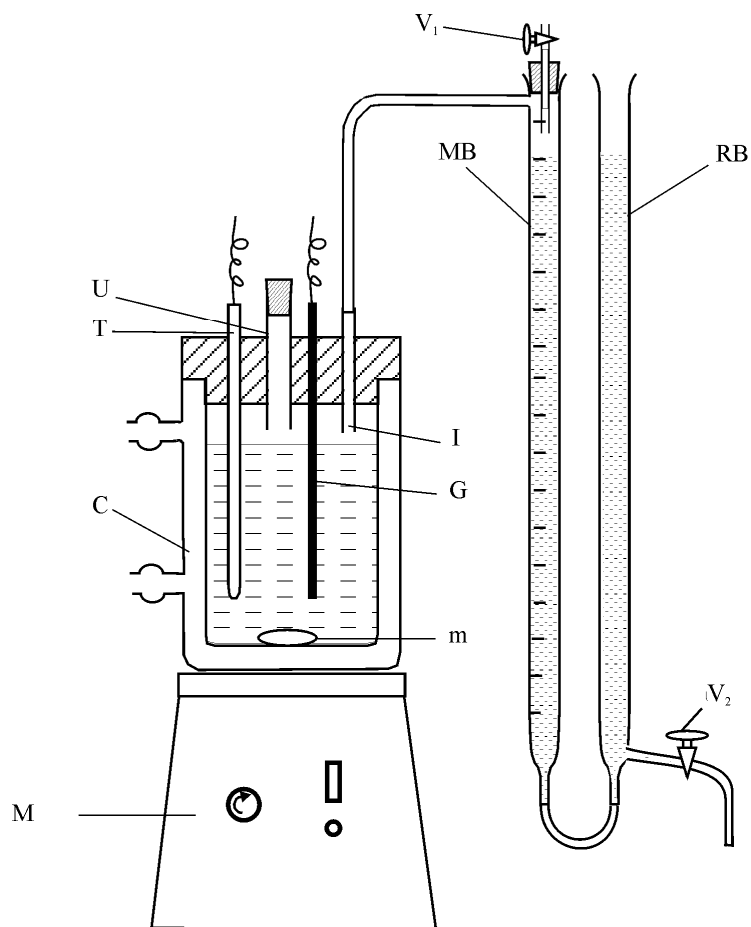
Uvrštavanjem jednadžbi (17) i (18) u izraz (16), te kraćenjem fizikalnih veličina koje su konstantne tijekom eksperimenta dobije se konačni izraz

$$\ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t} = k_1 t . \quad (19)$$

Nagib u prikazu  $\ln [V_{\infty} / (V_{\infty} - V_t)]$  prema vremenu  $t$ , daje koeficijent brzine  $k_1$ .

#### IZVEDBA EKSPERIMENTA

Shema aparature prikazana je na slici 1.



Slika 1. Aparatura za praćenje kinetike raspada  $\text{H}_2\text{O}_2$ . C je reakcijska ćelija, m je magnetič, T je električni termometar, U je cjevčica za doziranje KI, I je cjevčica kroz koju izlazi kisik, M je magnetska miješalica, G je električna grijalica, MB je mjerna bireta s ventilom  $V_1$ , RB je cijev za regulaciju razine vode s ventilom za ispuštanje vode  $V_2$ .

Uređaj treba spojiti prema slici 1. Ventil  $V_2$  se zatvori, a ventil  $V_1$  se otvori. Uključi se termostat i ugodi na zadanu temperaturu. U cijev RB ulije se voda tako da razina u bireti MB bude na npr.  $2 \text{ cm}^3$ . Pipetom se u ćeliju doda  $40 \text{ cm}^3$  otopine  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentracije 0,05

do  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . U ćeliju se stavi magnetič i uključi magnetska miješalica. Kad se temperatura otopine  $\text{H}_2\text{O}_2$  ustali, eksperiment može početi. Pripremi se zaporna ura, kroz cjevčicu U doda se  $5 \text{ cm}^3$  otopine KI odabrane koncentracije, cjevčica se odmah začepi, a zatvori se i ventil  $V_1$ . Tada počinje mjerenje vremena (otkoči se zaporna ura). Kisik, koji se razvija tijekom reakcije, potiskuje vodu iz MB u RB. Nakon nekog vremena, tj. kada potisnuti volumen vode bude pouzdano mjerljiv ( $> 2 \text{ cm}^3$ ), otvaranjem ventila  $V_2$  izjednače se razine vode u biretama MB i RB. Očitani volumen kisika u bireti MB i vrijeme bilježe se u tablicu. Ako se slučajno ispusti previše vode, treba pričekati neko vrijeme da se razine izjednače uslijed razvijenog kisika. I u tom slučaju treba zabilježiti volumen i vrijeme. Drugi način očitavanja je da se razine vode u cijevima MB i RB izjednače otvaranjem ventila  $V_2$  svake minute i tako očitani volumeni i pripadna vremena se bilježe u tablicu. Broj očitavanja (minimalno 10) ovisi o korištenoj metodi.

Nakon toga treba izmjeriti volumen kisika koji bi se razvio do kraja reakcije ( $V_\infty$ ). Da bi se reakcija ubrzala, otopinu  $\text{H}_2\text{O}_2$  treba zagrijati na višu temperaturu i to pomoću električne grijalice G. Za to se vrijeme isključi termostat. Grijalica se isključi kada temperatura dosegne oko  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Reakcija je gotova kada se više ne primjećuje razvijanje kisika. Grijanjem se također povisuje temperatura plina iznad otopine, što uzrokuje njegovu ekspanziju pa mjerenje  $V_\infty$  ne bi bilo pravilno. Zato se ponovno uključuje termostat i čeka se da temperatura otopine i plina padne na početnu. Potom se izjednače razine vode u MB i RB i očita volumen  $V_\infty$ . Očekuje se da će  $V_\infty$  biti 22 do  $45 \text{ cm}^3$ , što zavisi o početnoj koncentraciji vodikova peroksida (izračunajte očekivani  $V_\infty$ ).

#### PRIKAZ I OBRADA MJERNIH PODATAKA

Koeficijent brzine raspada vodikova peroksida određuje se grafički iz prikaza  $\ln [V_\infty / (V_\infty - V_t)]$  prema  $t$  prema jedn. (19). Iz drugog grafičkog prikaza: volumen kisika prema vremenu vidljivo je da se reakcija s vremenom usporava i da  $V$  teži  $V_\infty$  (zašto?).

Ovisnost koeficijenta brzine o temperaturi prikaže se kao  $\ln k$  prema  $1/T$ . Energija aktivacije i predeksponencijalni faktor odrede se prema jedn. (13).

## 9. vježba

### ADSORPCIJA

#### Adsorpcija octene kiseline na aktivni ugljen

#### ZADATAK

Kvantitativno opisati ravnotežu adsorpcije octene kiseline na aktivnom ugljenu kiseline primjenom Langmuir-ove izoterme i odrediti površinu koju zauzima jedna adsorbirana molekula octene.

Kvantitativno opisati ravnotežu adsorpcije octene kiseline na aktivnom ugljenu primjenom Freundlich-ove izoterme i odrediti vrijednost parametra  $\beta$  za tu izotermu.

#### SVRHA RADA

Kvantitativno opisati adsorpciju octene kiseline na aktivni ugljen.

#### UVOD

Adsorpcija je proces u kojem se adsorbend veže na površinu adsorbensa, npr. adsorpcija plinova ili otopljenih tvari na tvar u čvrstoj fazi. Proces reverzibilne adsorpcije za tvar B otopljenu u vodi, može se prikazati jednadžbom



Najjednostavniji je slučaj kada se molekule adsorbiraju tako da zauzimaju dio površine adsorbensa i pritom se međusobno ne vežu, ne disociraju i međusobno ne interagiraju. U slučaju takve jednoslojne adsorpcije, odnos koncentracija adsorbenda u otopini i na površini adsorbensa pri stalnoj temperaturi opisuje se Langmuir-ovom adsorpcijskom izotermom.

Sastav otopine izražava se množinskom koncentracijom  $c$  ili molalnošću  $b$ , dok se sastav površine opisuje površinskom koncentracijom  $\Gamma$

$$\Gamma = \frac{n_s}{S} \quad (2)$$

gdje je  $n_s$  množina adsorbirane tvari na adsorbensu ukupne površine  $S$ .

Adsorpcija može biti reverzibilan proces. Pretpostavlja se da je brzina adsorpcije  $v_{\text{ads}}$  proporcionalna koncentraciji molekula u otopini  $c$  i slobodnoj površini adsorbensa

$$v_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} c S (1 - aL\Gamma). \quad (3)$$

Konstanta proporcionalnosti  $k_{\text{ads}}$  je koeficijent brzine adsorpcije,  $a$  je površina koju zaposjeda jedna adsorbirana molekula,  $S$  je ukupna površina čvrste faze, a  $L$  je Avogadrova konstanta.

Brzina desorpcije proporcionalna je zauzetoj površini adsorbensa

$$v_{\text{des}} = k_{\text{des}} a L S \Gamma \quad (4)$$

gdje je  $k_{\text{des}}$  koeficijent brzine desorpcije. U ravnoteži je brzina adsorpcije jednaka brzini desorpcije ( $v_{\text{ads}} = v_{\text{des}}$ ), a koncentracija adsorbenda  $c_{\text{eq}}$  u otopini kao i površinska koncentracija adsorbenda  $\Gamma_{\text{eq}}$  se ne mijenjaju. Konstanta adsorpcijske ravnoteže  $K$  jednaka je omjeru koeficijenta brzina adsorpcije i desorpcije iz čega se dobiva

$$K = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} = \frac{\alpha L S \Gamma_{\text{eq}}}{c_{\text{eq}} S (1 - \alpha L \Gamma_{\text{eq}})} = \frac{\alpha L \Gamma_{\text{eq}}}{c_{\text{eq}} (1 - \alpha L \Gamma_{\text{eq}})}. \quad (5)$$

Ako se jednadžba (5) podijeli sa  $\alpha L$  te definira najveća moguća (maksimalna) površinska koncentracija adsorbenda  $\Gamma_{\text{max}}$  kao

$$\Gamma_{\text{max}} = \frac{n_{\text{max}}}{S} = \frac{n_{\text{max}}}{a n_{\text{max}} L} = \frac{1}{aL} \quad (6)$$

dobiva se izraz za konstantu ravnoteže adsorpcije

$$K = \frac{\Gamma_{\text{eq}}}{c_{\text{eq}} (\Gamma_{\text{max}} - \Gamma_{\text{eq}})} \quad (7)$$

odnosno

$$\frac{1}{\Gamma_{\text{eq}}} = \frac{1}{\Gamma_{\text{max}}} + \frac{1}{K c_{\text{eq}} \Gamma_{\text{max}}}. \quad (8)$$

Iz ovisnosti površinske ravnotežne koncentracije adsorbenda o ravnotežnoj koncentraciji prema jednadžbi (8) mogu se dobiti vrijednosti  $K$  i  $\Gamma_{\text{max}}$ . Konstanta adsorpcijske ravnoteže računa se iz vrijednosti nagiba eksperimentalno dobivenog pravca, a maksimalna površinska koncentracija iz vrijednosti odsjeka.

Kada uvjeti za valjanost Langmuir-ove izoterme nisu ispunjeni rabe se neki drugi izrazi. Za slučaj kada adsorbirane molekule asociraju ili disociraju na površini koristi se empirijska Freundlich-ova izoterma

$$\Gamma_{\text{eq}} = \alpha (c_{\text{eq}} / \text{mol dm}^{-3})^{1/\beta} \quad (9)$$

odnosno

$$\lg(\Gamma_{\text{eq}} / \text{mol m}^{-2}) = \lg(\alpha / \text{mol m}^{-2}) + \frac{1}{\beta} \lg(c_{\text{eq}} / \text{mol dm}^{-3}) \quad (10)$$

Gornji izrazi vrijede za male površinske prekrivenosti  $\theta$



$$\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} \ll 1 \quad (11)$$

Koeficijent  $\alpha$  je povezan s konstantom adsorpcijske ravnoteže, dok  $\beta$  ukazuje na asocijaciju, odnosno disocijaciju adsorbiranih molekula, a po vrijednosti može biti veći ili manji od jedinice. Moguće je pokazati da u prvom slučaju ( $\beta > 1$ ) vrijednost  $\beta$  odgovara broju jedinki koje nastaju površinskom disocijacijom molekula B. U drugom slučaju ( $\beta < 1$ ) recipročna vrijednost koeficijenta  $\beta$  odgovara broju molekula B koje asociraju na površini.

#### IZVEDBA EKSPERIMENTA

Ova se vježba izvodi tijekom dva praktikumska termina: u prvom se terminu pripremaju uzorci i određuje točna koncentracija ishodne otopine octene kiseline, a tijekom drugog termina se određuju ravnotežne koncentracije octene kiseline, obrađuju podaci i piše izvještaj.

##### **Adsorpcija I (prvi termin)**

U nekoliko epruveta (5 do 6) odvaži se od 1 do 1,5 g aktivnog ugljena. Pri tome valja paziti da su mase ugljena u epruvetama podjednake. Dovoljna točnost pri vaganju ugljena je 0,01 g. U odmjernoj tikvici od 25 cm<sup>3</sup> pripremi se otopina octene kiseline zadane koncentracije (od 0,1 do 0,7 mol dm<sup>-3</sup>) razrjeđivanjem ishodne otopine čija se točna koncentracija naknadno odredi standardizacijom. Volumen od 20 cm<sup>3</sup> pripremljene otopine pipetira se u epruvetu s aktivnim ugljenom. Na analogan se način pripreme ostale suspenzije. Pri odabiru koncentracija treba paziti da se ravnomjerno obuhvati cijeli raspon koncentracija! Suspenzije se miješaju mješalicom u začepljenim epruvetama najmanje pola sata. Nakon miješanja uzorci se ostave stajati do sljedećeg termina praktikuma.

##### **Adsorpcija II (drugi termin)**

Uzorci s aktivnim ugljenom se filtriraju. Matičnica se titrira radi određivanja ravnotežne koncentracije octene kiseline. Pri određivanju ravnotežne koncentracije potrebno je odabrati pogodni volumen uzorka octene kiseline (s obzirom na početnu koncentraciju octene kiseline; pritom treba uzeti u obzir da se na aktivni ugljen adsorbira 25 do 50 % octene kiseline).

## PRIKAZ I OBRADBA MJERNIH PODATAKA

Množina adsorbirane octene kiseline ( $n_s$ ) računa se iz razlike početne koncentracije  $c_0$  i ravnotežne koncentracije  $c_{eq}$

$$n_s = (c_0 - c_{eq}) V \quad (12)$$

gdje je  $V$  ukupni volumen otopine u ravnoteži s čvrstom fazom. Površina aktivnog ugljena  $S$  računa se pomoću specifične površine  $s$  (omjer površine i mase za neke čestice) prema izrazu

$$S = s \cdot m \quad (13)$$

Rezultati adsorpcijskih mjerenja prikazuju se tablično i grafički.

### Obrada podataka prema Langmuir-ovoj izotermi

Konstanta ravnoteže adsorpcije octene kiseline na aktivni ugljen i vrijednost  $\Gamma_{max}$  određuju se iz ovisnosti  $1/\Gamma_{eq}$  o  $1/c_{eq}$  prema jednadžbi (8). Površina koju zauzima jedna adsorbirana molekula octene kiseline računa se pomoću jednadžbe (6).

### Obradba podataka prema Freundlich-ovoj izotermi

Eksponent  $\beta$  i koeficijent  $\alpha$  za adsorpciju octene kiseline na aktivni ugljen odrede se prema jednadžbi (10) iz grafičkog prikaza  $\lg(\Gamma_{eq}/\text{mol m}^{-2})$  prema  $\lg(c_{eq}/\text{mol dm}^{-3})$ .

Potrebno je obrazložiti opravdanost korištenja Freundlich-ove ili Langmuir-ove izoterme za kvantitativan opis ravnoteže adsorpcije octene kiseline na aktivni ugljen.

**DODATAK****TEMELJNE PRIRODNE KONSTANTE 1998**

preporučene od radne grupe CODATA za temeljne konstante 1998. godine  
 [http://physics.nist.gov/constants]

<i>Veličina</i>	<i>Znak</i>	<i>Vrijednost</i>	<i>Relativna nesigurnost</i>
brzina svjetlosti u vakuumu	$c_0$	299 792 458 m s <sup>-1</sup>	točno
permeabilnost vakuuma	$\mu_0$	$4\pi \cdot 10^{-7}$ H m <sup>-1</sup>	točno
permitivnost vakuuma	$\epsilon_0 = 1/\mu_0 c_0^2$	$8,854 187 816 \cdot 10^{-12}$ F m <sup>-1</sup>	točno
Planckova konstanta	$h$	$6,626 068 76(52) \cdot 10^{-34}$ J s	$7,8 \cdot 10^{-8}$
elementarni naboj	$e$	$1,602 176 462(63) \cdot 10^{-19}$ C	$3,9 \cdot 10^{-8}$
masa mirovanja elektrona	$m_e$	$9,109 381 88(72) \cdot 10^{-31}$ kg	$7,9 \cdot 10^{-8}$
masa mirovanja protona	$m_p$	$1,672 6231 (10) \cdot 10^{-27}$ kg	$7,9 \cdot 10^{-8}$
masa mirovanja neutrona	$m_n$	$1,674 927 16(13) \cdot 10^{-27}$ kg	$7,9 \cdot 10^{-8}$
atomska masena konstanta	$m_u = 1 \text{ u}$	$1,660 538 73(13) \cdot 10^{-27}$ kg	$7,9 \cdot 10^{-8}$
Avogadrova konstanta	$L, N_A$	$6,022 141 99(47) \cdot 10^{23}$ mol <sup>-1</sup>	$7,9 \cdot 10^{-8}$
Boltzmannova konstanta	$k$	$1,380 6503(24) \cdot 10^{-23}$ J K <sup>-1</sup> $8,617 342(15) \cdot 10^{-5}$ eV K <sup>-1</sup>	$1,7 \cdot 10^{-6}$ $1,7 \cdot 10^{-6}$
Faradayeva konstanta	$F$	$9,648 534 15(39) \cdot 10^4$ C mol <sup>-1</sup>	$4,0 \cdot 10^{-8}$
plinska konstanta	$R$	$8,314 472(15)$ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	$1,7 \cdot 10^{-6}$
nula Celsiusove temperature		273,15 K	točno
molarni volumen idealnog plina ( $p = 1 \text{ bar}, t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ )		22,710 981(40) L mol <sup>-1</sup>	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Sackur-Tetrodeova konstanta ( $p = 100 \text{ kPa}$ )	$S_0 / R$	-1,151 7048(44)	$3,8 \cdot 10^{-6}$
standardna atmosfera	atm	101 325 Pa	točno
konstanta fine strukture	$\alpha = \mu_0 e^2 c_0 / 2h$	$7,297 352 533(27) \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$
	$\alpha^{-1}$	137,035 999 76(50)	$3,7 \cdot 10^{-9}$
Bohrov polumjer	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2 / m_e e^2$	$5,291 772 083(19) \cdot 10^{-11}$ m	$7,8 \cdot 10^{-8}$
Hartreejeva energija	$E_h = \hbar^2 / m_e a_0^2$	$4,359 743 81(34) \cdot 10^{-18}$ J 27,211 3834(11) eV	$7,8 \cdot 10^{-8}$ $3,9 \cdot 10^{-8}$

<i>Veličina</i>	<i>Znak</i>	<i>Vrijednost</i>	<i>Relativna nesigurnost</i>
Rydbergova konstanta	$R_\infty = E_H/2hc_0$	$1,097\,373\,156\,8548(83) \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$	$7,6 \cdot 10^{-12}$
Bohrov magneton	$\mu_B = e\hbar / 2m_e$	$9,274\,008\,99(37) \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ $5,788\,381\,749(43) \cdot 10^{-5} \text{ eV T}^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$ $7,3 \cdot 10^{-9}$
magnetski moment elektrona	$\mu_e$	$-9,284\,763\,62(37) \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ $-1,001\,159\,652\,1869(41) \mu_B$	$7,8 \cdot 10^{-8}$ $4,1 \cdot 10^{-12}$
Landéov g-faktor za slobodni elektron	$g_e = 2\mu_e/\mu_B$	$2,002\,319\,304\,3737(82)$	$4,1 \cdot 10^{-12}$
nuklearni magneton	$\mu_N = (m_e/m_p)\mu_B$	$5,050\,783\,17(20) \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$ $3,152\,451\,238(24) \cdot 10^{-8} \text{ eV T}^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$ $7,6 \cdot 10^{-9}$
magnetski moment protona	$\mu_p$	$1,410\,606\,633(58) \cdot 10^{-26} \text{ J T}^{-1}$ $2,792\,847\,337(29) \mu_N$	$4,1 \cdot 10^{-8}$ $1,0 \cdot 10^{-8}$
magnetogirski omjer protona	$\gamma_p = 2\mu_e/\hbar$	$2,675\,222\,12(11) \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$	$4,1 \cdot 10^{-8}$
Stefan-Boltzmannova konstanta	$\sigma = 2\pi^5 k^4/15h^3 c_0^2$	$5,670\,400(40) \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
prva konstanta zračenja	$c_1 = 2\pi\hbar c_0^2$	$3,741\,771\,07(29) \cdot 10^{-16} \text{ W m}^2$	$7,8 \cdot 10^{-8}$
druga konstanta zračenja	$c_2 = \hbar c_0/k$	$1,438\,7752(25) \cdot 10^{-2} \text{ m K}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
konstanta Wienova zakona pomaka	$b = \lambda_{\text{max}} T$	$2,897\,7686(51) \cdot 10^{-3} \text{ m K}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Newtonova konstanta gravitacije	$G$	$6,673(10) \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
standardno ubrzanje slobodnog pada	$g_n$	$9,806\,65 \text{ m s}^{-2}$	točno

### Fizikalna svojstva vode

(prema R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London 1955.)

$\theta/^\circ\text{C}$	0	10	15	20	25	30	40
$\eta / \text{mPa s}$	1,792	1,308	1,140	1,005	0,893	0,800	0,656
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	0,99987	0,99973	0,99913	0,99823	0,99707	0,99568	0,99224
$\epsilon_t$	88,15	84,15	82,23	80,36	78,54	76,77	73,75

**Koncentracijska konstanta ravnoteže ionizacije nekih kiselina u vodi**

(prema H. S. Harned and B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold, New York, 1943.)

$\theta/^\circ\text{C}$		5	10	15	20	25	30	35
mravlja	$\frac{10^4 K}{\text{mol dm}^{-3}}$	1,691	1,728	1,749	1,765	1,772	1,768	1,747
octena	$\frac{10^5 K}{\text{mol dm}^{-3}}$	1,700	1,729	1,745	1,753	1,754	1,750	1,728
propionska	$\frac{10^5 K}{\text{mol dm}^{-3}}$	1,305	1,326	1,336	1,338	1,336	1,326	1,310

**Standardna konstanta ravnoteže ionizacije vode**

(prema L. G. Sillen and A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-ion Complexes, Section I: Inorganic Ligands*, The Chemical Society, Burlington House, London, 1964.)

$\theta/^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	40	50	60
$-\lg K_w^\circ$	14,955	14,534	14,161	13,999	13,833	13,533	13,263	13,015

**Molarna provodnost iona u vodi pri beskonačnom razrjeđenju ( $\lambda_\infty/\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )**

(prema R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London 1955.)

$\theta/^\circ\text{C}$	0	5	15	25	35	45	55	100
$\text{H}^+$	225,0	250,1	300,6	349,8	397,0	441,4	483,1	630
$\text{OH}^-$	105,0			198,6				450
$\text{Na}^+$	26,5	30,3	29,7	50,1	61,5	73,7	86,9	145
$\text{K}^+$	40,7	46,7	59,7	73,5	88,2	103,4	119,2	195
$\text{Mg}^{2+}$	57,8			53,1				195
$\text{Ca}^{2+}$	62,4		94	119				360
$\text{La}^{3+}$	102,0			209				645
$\text{Cl}^-$	40,7	46,7	59,7	73,5	88,2	103,4	119,2	195
$\text{NO}_3^-$	40,0			71,46				195
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	20,1			40,9				
$\text{SO}_4^{2-}$	82,0			160				520

**Provodnost vodene otopine KCl ( $\kappa/\text{mS cm}^{-1}$ )**

(prema H. S. Harned and B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Butterworths, Reinhold, New York, 1943.)

$\theta/^\circ\text{C}$	[KCl] / mol dm <sup>-3</sup>			
	0,001	0,010	0,100	1,000
0		0,7751	7,154	65,43
18		1,2226	11,191	98,20
20		1,2757	11,667	102,02
25	0,14695	1,4114	12,886	111,73

**Potencijal ( $E/\text{mV}$ ) referentne kalomelove elektrode ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ )**

(prema D. J. G. Ives and G. J. Janz, *Reference Electrodes*, Academic Press, New York, London, 1961.)

[KCl]/mol dm <sup>-3</sup>	$\theta/^\circ\text{C}$					
	10	15	20	25	30	40
0,1	334,3		334,0	333,7	333,2	331,6
1,0	283,9		281,5	280,1	278,6	275,3
zasićena otopina	254,1	250,9	247,7	244,4	241,1	234,3

**Potencijal ( $E/\text{mV}$ ) referentne elektrode srebro-srebrov klorid ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )**

(prema H. Galster, *pH Measurement*, VCH, Weinheim, 1991.)

[KCl]/mol dm <sup>-3</sup>	$\theta/^\circ\text{C}$					
	10	15	20	25	30	40
1	244,4	241,8	239,6	236,3	233,4	227,3
3	217,4	214,0	210,5	207,0	203,4	196,1
zasićena otopina	211,5	206,8	201,9	197,0	191,9	181,4