

Zavod za fizikalnu kemiju
Kemijski odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet
Sveučilište u Zagrebu

OSNOVNI PRAKTIKUM FIZIKALNE KEMIJE

Integrirani preddiplomski i diplomski studij biologije i
kemije

Nositelj praktikuma:
T. Begović

Integrirani preddiplomski i diplomski studij fizike i
kemije

Nositelj praktikuma:
D. Kovačević

Zagreb, 2022.

PREDGOVOR

Ova su skripta namijenjena studentima Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, za rad u praktikumu fizikalne kemije studentima integriranog preddiplomskog i diplomskog studija biologije i kemije i studentima integriranog preddiplomskog i diplomskog studija fizike i kemije koji upisuju Osnovni praktikum fizikalne kemije. Skripta sadrže kratak prikaz teorijske osnovice za svaku pojedinu vježbu i upute za rad (izvedba eksperimenta, metoda, prikaz i obrada mjernih podataka). Uz skripta se obvezno koriste odgovarajući udžbenici.

Vježbe su odabrane prema instrumentalnim mogućnostima Zavoda za fizikalnu kemiju i usklađene s gradivom kolegija Fizikalna kemija, Fizikalna kemija 1 i Fizikalna kemija 2. Studenti će se upoznati osnovne mjerne tehnike i suvremene mjerne uređaje. Obrada i analiza podataka za većinu vježbi izvodi se na računalima.

SADRŽAJ

OPĆE NAPOMENE	1
KONDUKTOMETRIJA	5
POTENCIOMETRIJA	9
SPEKTROFOTOMETRIJA	15
PRIJENOSNI BROJ IONA	21
KALORIMETRIJA	25
KEMIJSKA KINETIKA	33
DODATAK	39

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, izvođenjem zaključaka 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, zaštitne naočale, krpu, laboratorijski dnevnik (format A4), milimetarski papir, trokut i kalkulator.

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, J. de Paula, *Elements of physical chemistry*, 8. izd., Oxford University Press, Oxford 2014. Ili ranija izdanja
2. P. W. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical chemistry*, 10. izd., Oxford University Press, Oxford, 2014. Ili ranija izdanja.
3. R.J. Silbey, R. A. Alberty, M. G. Bawendi, *Physical chemistry*, 4. izd., Wiley, New York 2004.
4. T. Cvitaš: *Fizikalna kemija*, Rukopis knjige,
5. T. Cvitaš, I. Planinić, N. Kallay: *Rješavanje računskih zadataka u kemiji*, I dio, Hrvatsko kemijsko društvo, Zagreb, 2014.
6. T. Cvitaš, I. Planinić, N. Kallay: *Rješavanje računskih zadataka u kemiji*, II dio, Hrvatsko kemijsko društvo, Zagreb, 2014.

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 Zavoda za fizikalnu kemiju je obavezan. 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.

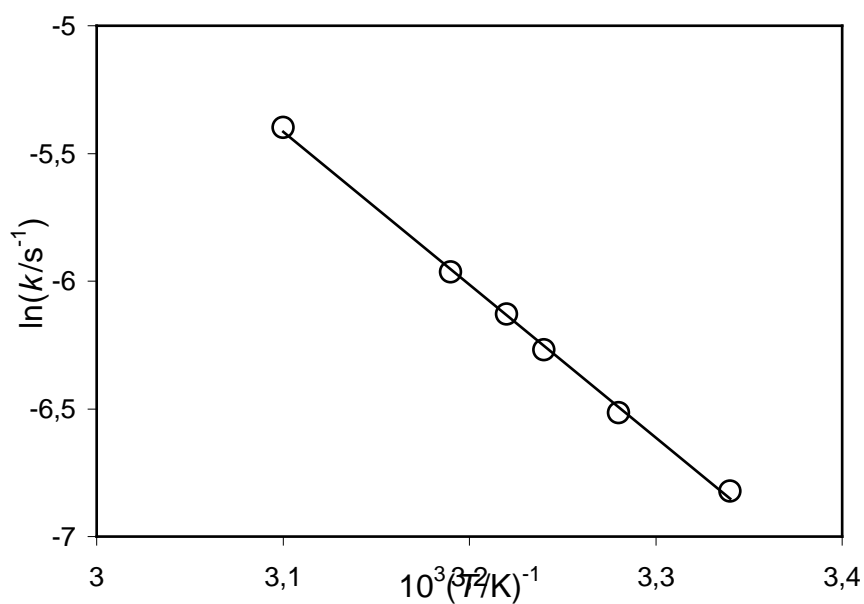
Primjer tablice:

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 električkog napona treba paziti da se sve radnje obavljaju suhim rukama.

1. vježba

KONDUKTOMETRIJA

Vodljivost elektrolita

SVRHA RADA

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

ZADATAK

1. Odrediti vrijednosti molarne provodnosti pri beskonačnom razrjeđenju Λ_{∞} jakoga (npr. KCl) i slaboga (npr. CH₃COOH) elektrolita.
2. Odrediti vrijednost koeficijenta b u Kohlrauschovoj jednadžbi za jaki elektrolit.
3. Odrediti konstantu ravnoteže disocijacije K slabog elektrolita.

UVOD

Molarna provodnost elektrolita (Λ) definirana je omjerom električke provodnosti (κ) i koncentracije elektrolita (c)

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

Provodnost elektrolita proporcionalna je (mjerenoj) vodljivosti elektrolita (G)

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

Provodnost ($\kappa/\text{S cm}^{-1}$) termostatiranih uzoraka mjeri se komercijalnom ćelijom s paralelnim elektrodama (slika 1).



Slika 1. Konduktometar Lab 960 *Schott instruments* i konduktometrijska ćelija.

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

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

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

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

gdje je A_{∞} 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 (λ_{∞}) karakteristika je iona (veličina i naboj iona) i medija (viskoznost). Molarna provodnost elektrolita zbroj je molarnih provodnosti odgovarajućih iona (Kohlrauschov zakon), na primjer

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

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

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

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

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

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

Može se pokazati da je stupanj disocijacije (α) slabog elektrolita omjer molarne provodnosti (A) i granične vrijednosti (A_{∞})

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

Konstanta ionizacije (K), npr. octene kiseline ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$) jest

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

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 njegovoj (mjerenoj) provodnosti

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

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 elektrolita i njegovoj koncentraciji.

Mjerena provodnost, κ (mjereno), uključuje osim provodnosti samog elektrolita (κ) i provodnost otapala, κ (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 κ (jaki elektroliti), ta korekcija nije znatna.

IZVEDBA EKSPERIMENTA

U vježbi se koristi komercijalni digitalni konduktometar. Upute za rad nalaze se uz instrument. Provodnost ($\kappa/\text{S cm}^{-1}$) 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. Pogodan raspon koncentracija je 10^{-3} do 10^{-1} mol dm^{-3} .

Slabi elektroliti

U odmjernim tikvicama pripremi se nekoliko uzoraka različitih koncentracija vodene otopine CH_3COOH . Pogodan raspon koncentracija je od 10^{-4} do 10^{-3} mol dm^{-3} . Kako je provodnost slabih elektrolita vrlo mala (niske vrijednosti κ), potrebno je izvršiti korekciju za provodnost otapala (redistirane 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), odrede se iz grafičkog prikaza $\Lambda(\text{KCl})$ 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 odrede se prema jednadžbi (11), iz grafičkog prikaza $1/\Lambda = f(\kappa)$. Kako je točnost određivanja $\Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH})$ vrlo mala, to 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.

Preporuka. Prije izvedbe vježbe potrebno je:

1. Poznavati način rada konduktometra.
2. Razlikovati provodnost i molarnu provodnost elektrolita.
3. Opisati svojstva i sastav otopina elektrolita.
4. Razlikovati jake i slabe elektrolite.
5. Opisati ovisnost provodnosti o temperaturi i koncentraciji elektrolita.
6. Opisati ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji jakih i slabih elektrolita.

2. vježba POTENCIOMETRIJA

Mjerenje pH i potenciometrijska titracija slabe kiseline jakom lužinom

SVRHA RADA

- Upoznavanje s radom pH-metra. Određivanje značajki staklene elektrode.
Upotreba potenciometrije u analitičke svrhe i za određivanje konstante ravnoteže.

ZADATAK

1. Pripremiti jedan acetatni ($\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$) pufer zadanog pH prema jednadžbi (8).
2. Odrediti standardni elektrodni potencijal (E°) i vrijednost $\Delta E/\Delta \text{pH}$ za staklenu elektrodu.
3. Odrediti vrijednost pH pripremljenog pufera:
 - interpolacijom iz grafičkog prikaza $E_{\text{MF}} = f(\text{pH})$
 - računski iz nagiba i odsječka $E_{\text{MF}}(\text{pH})$
4. Potenciometrijskom titracijom odrediti koncentraciju ishodne slabe kiseline.
5. Odrediti konstantu ravnoteže disocijacije slabe kiseline.

UVOD

Definicija pH-vrijednosti

Kiselost otopine ovisi o koncentraciji iona H^+ , a izražava se fizikalnom veličinom pH. Definicija pH-vrijednosti temelji se na izrazu

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

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

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

gdje je c_{H^+} koncentracija vodikovih iona, a y 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

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

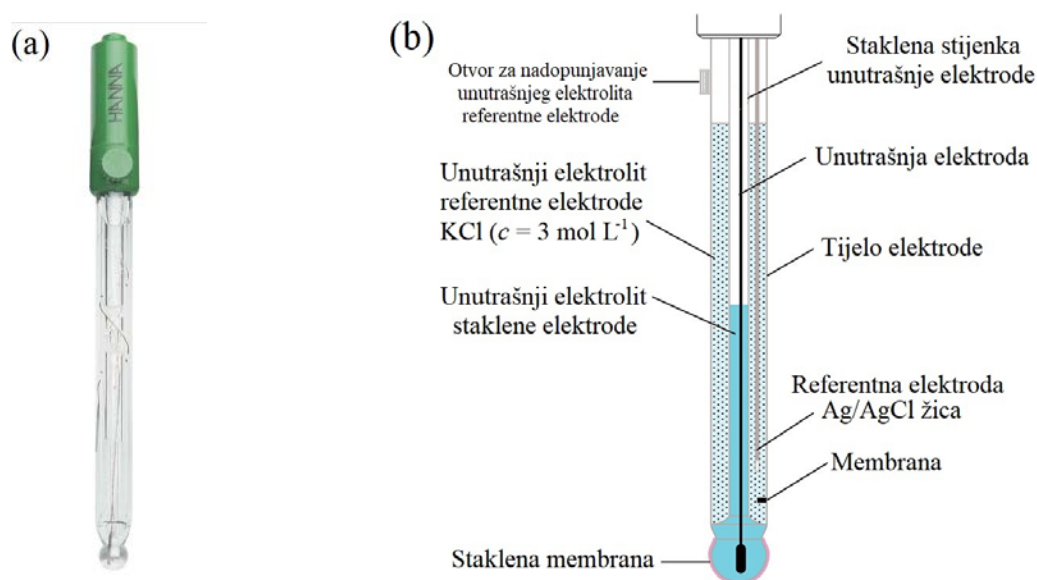
E je elektrodni potencijal staklene elektrode (vidi citiranu literaturu), E° je standardni elektrodni potencijal staklene elektrode, R je opća plinska konstanta, T termodinamička temperatura, F je Faradayeva konstanta. Elektromotivnost članka E_{MF} (elektromotorna sila, razlika elektrodnih potencijala) 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_{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. Mjereći elektromotivnost pufera poznatih pH-vrijednosti određuje se ovisnost elektromotivnosti članka o pH, $E_{\text{MF}}(\text{pH})$. Iz nagiba i odsječaka te linearne ovisnosti te izmjerene elektromotivnosti članka u nepoznatom uzorku računa se pH nepoznatog uzorka.



Slika 1. (a) Kombinirana elektroda tvrtke Hanna slična onoj koja se koristi u ovoj vježbi.¹
 (b) Shematski prikaz izvedbe kombinirane elektrode sastavljene od staklene i Ag/AgCl referentne elektrode.²

Puferi su otopine slabih kiselina i njihovih soli, relativno visoke koncentracije, a pH vrijednost im je vrlo stabilna. Primjer pufera je vodena otopina octene kiseline i natrijeva acetata. pH-vrijednost te otopine može se izračunati iz konstante ravnoteže ionizacije (disocijacije) octene kiseline, K_a

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

¹ <https://intl.hannainst.com/hi11310.html> (preuzeto 22.4.2020.)

² <https://www.yssi.com/ysi-blog/water-blogged-blog/2019/02/anatomy-of-ph-electrodes> (preuzeto 22.4.2020.)

OAc⁻ je oznaka za acetatni (CH₃COO⁻) ion. U slučaju koncentriranih otopina HOAc i NaOAc mogu se rabiti približenja

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

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

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

Mjerenje pH

Precizna 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 (pH_x) nalazi između pH-vrijednosti pufera pH₁ i pH₂. Prema jednadžbi (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.

Potencimetrijska titracija

Pri titraciji slabe kiseline jakim bazom dolazi do disocijacije slabe kiseline (jednadžba 6) 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° je

$$K_w^\circ = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = \bar{y}_\pm \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{\text{mol}^2 \text{ dm}^{-6}} \quad (12)$$

gdje je \bar{y}_\pm prosječni koeficijent aktiviteta (literatura; interakcije između iona u otopinama). Pri 25 °C termodinamička konstanta ravnoteže disocijacije vode K_w° iznosi $1,023 \times 10^{-14}$.

Za titraciju slabe kiseline jakim bazom upotrebljava se otopina titranta relativno visoke koncentracije u odnosu na koncentraciju otopine koja se titrira. Funkcija $\text{pH}(v)$ imati će nagli skok u točki ekvivalencije ($v = v_e$). Prema tome se završna točka određuje iz grafičkog prikaza: pH prema v . Za dvoprotonsku kiselinu krivulja će imati dva skoka, koji odgovaraju prvom i drugom stupnju neutralizacije, ukoliko su vrijednosti konstanti deprotonacije razmahnute za par redova veličina. Analogno tome, krivulja titracije troprotonske kiseline imat će tri skoka ako je zadovoljen isti uvjet o vrijednosti konstanti disocijacije. Ako se radi o vrlo slaboј monoprotoskoј kiselini, kao što je npr. octena kiselina, pH -vrijednost za $v = v_e/2$ je

$$\text{pH}_{1/2} = -\lg(K_a/\text{mol dm}^{-3}) \quad (13)$$

gdje je K_a koncentracijska konstanta ravnoteže disocijacije octene kiseline definirana sa

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

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

$$[\text{OAc}^-] = [\text{HOAc}] \quad (15)$$

Prema tome, za $v = v_e/2$

$$K_a/\text{mol dm}^{-3} = [\text{H}^+]/\text{mol dm}^{-3} = 10^{-\text{pH}_{1/2}} \quad (16)$$

IZVEDBA EKSPERIMENTA

(1) Priprema pufera:

Pripremite jedan acetatni pufer zadane pH vrijednosti (HOAc i NaOAc). Koncentracije komponenata neka se kreću od $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

(2) Mjerenje pH :

U ovoj vježbi elektromotivnost članka mjeri se potenciometrom s velikim unutarnjim otporom. Članak se sastoji ili od odvojene staklene i referentne Ag/AgCl elektrode ili kombinirane elektrode (koja se također sastoji od staklene i referentne Ag/AgCl elektrode). Vrijednosti elektromotivnosti očitavaju se tek pošto se stabiliziraju (5 do 10 minuta).

Potrebno je izmjeriti elektromotivnost članka za pet različitih komercijalnih pufera, kao i za pripremljeni acetatni pufer $E_{\text{MF}(x)}$.

(3) Potenciometrijska titracija slabe kiseline jakim bazom

Prije mjerenja potrebno je izbaždariti pH -metar. U čašu za titraciju pipetom se odmjeri 20 cm^3 octene kiseline koncentracije približno $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, te se menzutom doda 30 cm^3 destilirane vode. Isprane elektrode (ili kombinirana elektroda) urone se pažljivo u otopinu koja se titrira. Za titraciju se rabi mikropipeta, a dodaje se $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$. Planirajte volumene pojedinih dodataka lužine! Titracija se može smatrati završenom kad je $v(\text{NaOH}) \approx 2v_e(\text{NaOH})$.



Slika 2. pH-metar tvrtke Hanna sličan onome koji se koristi u ovoj vježbi.³

PRIKAZ I OBRADA MJERNIH PODATAKA

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

Vrijednost pH- pripremljenog pufera izračuna se i iz nagiba i odsječka ovisnosti $E_{MF} = f(pH)$. Dobivene rezultate treba prodiskutirati i usporediti s izračunatom pH-vrijednosti pripremljenog pufera!

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 $pH = f(v(\text{NaOH}))$. Konstanta ravnoteže disocijacije octene kiseline izračuna se pomoću jednadžbe (16)

Preporuka. Prije izvedbe vježbe potrebno je:

1. Definirati pufer i njihovu primjenu.
2. Definirati pH-vrijednost otopine.
3. Poznavati način rada staklene elektrode i njenu primjenu.
4. Poznavati dijelove i način rada referentne Ag/AgCl elektroda i napisati reakciju i Nernstovu jednadžbu.
5. Opisati ovisnost elektromotivnosti članka koji se sastoji od staklene i referentne elektrode o pH.
6. Poznavati način rada pH metra i baždarenje članka.
7. Ukratko objasniti krivulju titracije slabe kiseline jakom bazom.
8. Definirati koncentracijsku konstantu ravnoteže disocijacije slabe kiseline i kako se određuje iz krivulje titracije.

³ <https://intl.hannainst.com/products/benchtop-meters/ph/edge-dedicated-ph-orp-meter-02.html>
(preuzeto 22.4.2020.)

3. vježba

SPEKTROFOTOMETRIJA

Beer-Lambertov zakon

SVRHA RADA

Upoznati se sa radom spektrofotometra i provjeriti primjenjivost Beer-Lambertovog zakona.

ZADATAK

1. Odrediti ovisnost apsorbancije o valnoj duljini (spektar) za vodenu otopinu KMnO_4 zadane koncentracije.
2. Odrediti ovisnost apsorbancije o koncentraciji KMnO_4 pri valnoj duljini maksimalne apsorpcije. Pomoću Beer-Lambertovog zakona odrediti vrijednost molarnog apsorpcijskog koeficijenta, ε .
3. Odrediti ovisnost apsorbancije o duljini puta svjetlosti (širini kivete) za vodenu otopinu KMnO_4 zadane koncentracije pri valnoj duljini maksimalne apsorpcije. Pomoću Beer-Lambertovog zakona odrediti vrijednost molarnog apsorpcijskog koeficijenta, ε .

UVOD

Apsorpcija svjetlosti

Svjetlost se, ovisno o valnoj duljini (λ) 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 ϕ 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 ϕ_0 snaga upadne svjetlosti, a ϕ snaga svjetlosti nakon prolaska kroz uzorak. Udio zračenja koje prolazi kroz otopinu naziva se transmitancija

$$T = \frac{\phi}{\phi_0} \quad (4)$$

Apsorbancija (A) definirana je dekadskim logaritmom omjera snaga zračenja propuštenog svjetla kroz uzorak i upadnog zračenja:

$$A = \lg \frac{\phi_0}{\phi} = \lg \frac{1}{T} = \frac{k}{\ln 10} cl \quad (5)$$

iskazuje udio apsorbiranog zračenja. Apsorpcijska sposobnost otopljene tvari karakterizira se molarnim (dekadskim) koeficijentom apsorpcije (ε), čija vrijednost ovisi o valnoj duljini.

$$\varepsilon = \frac{k}{\ln 10} \quad (6)$$

pa se jednadžba (5) može napisati kao

$$A = \varepsilon c l \quad (7)$$

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

Spektrofotometri

Spektrofotometri su uređaji kojima se mjeri apsorbancija kao funkcija valne duljine svjetlosti. Sastoje se od četiri osnovna 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 disperznog elementa, a raspon valnih duljina koji se propušta na uzorak ovisi o širini izlazne pukotine S_i .

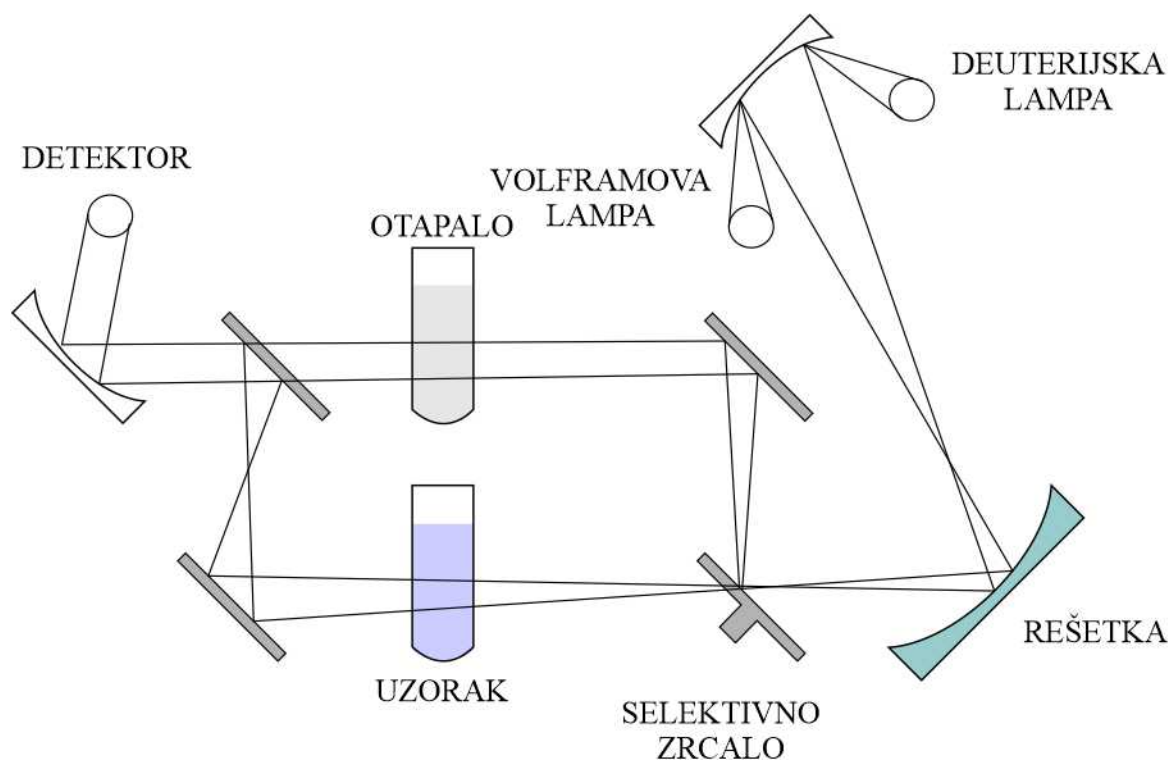
3. Uzorak

Tekući se uzorci stavljaju u posudu (kivetu) prozirnih paralelnih stijenki čija udaljenost određuje duljinu puta svjetlosti kroz uzorak. Plinoviti se uzorci stavljaju u posebno izrađene ćelije, a čvrsti su uzorci u obliku tankih pločica ili prešanih tableta. Kako bi se odredila apsorbancija otopine, potrebno je mjeriti snagu zrake prije i nakon prolaska kroz uzorak. U slučaju jednozračnih spektrofotometara (*single beam*), izmjeri se intenzitet zrake koja prolazi kroz referentni uzorak, odnosno kivetu ispunjenu otapalom. Taj se intenzitet uspoređuje s intenzitetom zrake koja prolazi kroz kivetu ispunjenu uzorkom. U slučaju dvozračnih spektrofotometara (*double beam*), istovremeno se mjeri intenzitet zrake koja prolazi kroz kivetu s referentnim i mjerenim uzorkom. Mjerenju prethodi određivanje bazne linije pri čemu su obje kivete ispunjene otapalom. Vrijednost apsorbancije dobiva se oduzimanjem bazne linije od apsorbancije izmjerene za uzorak.

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 dvosnopni spektrofotometar, uređaj sličan onom koji se rabi u ovoj vježbi.



Slika 1. Shema dvosnopnog spektrofotometra.

IZVEDBA EKSPERIMENTA

Priprema uzorka

Potrebno je pripremiti 50 cm³ vodene otopine KMnO₄ zadane koncentracije (od 1×10⁻⁴ mol dm⁻³ do 1×10⁻³ mol dm⁻³).

Spektrofotometar

Mjerenje se izvodi na Spektrofotometru CE 4400 (UV-Vis spektrofotometar s dvije zrake; raspon valnih duljina od 190 do 800 nm).

Snimanje spektra

1. Spektrofotometar se uključi kako bi se elektronički sustav i žarulja stabilizirali. Način rada namjesti se za mjerenje transmitancije.
2. 3. Na spektrofotometru se namjesti početna vrijednost valne duljine ($\lambda = 600$ nm).
3. U obje se kivete ($l = 1$ cm) ulije otapalo (voda).
4. Kivete s otapalom (vodom) smjeste se unutar spektrofotometra u nosače kiveta.
5. Na spektrofotometru se okretanjem vijka (*absorbance zero*) namjesti vrijednost transmitancije 100%.
6. Snima se bazna linija na sljedeći način: izmjeri se transmitancija u rasponu valnih duljina od 600 do 480 nm s korakom od 5 nm.
7. Iz prve kivete izlije se otapalo, kiveta se ispere vodenom otopinom KMnO₄ te se ispuni istom otopinom, i namjesti u nosač kivete.
8. Izmjeri se transmitancija vodene otopine KMnO₄ u rasponu valnih duljina od 600 do 480 nm s korakom od 5 nm.
9. Transmitancija otopine pri svakoj valnoj duljini dobiva se oduzimanjem bazne linije od izmjerene transmitancije vodene otopine KMnO₄.

Ovisnost apsorbancije o koncentraciji

Spektrofotometar se namjesti na način rada mjerenja apsorbancije.

1. U odmjernim tikvicama od 25 cm³ pripremi se pet otopina KMnO₄ različitih koncentracija u rasponu od 10⁻⁴ do 10⁻³ mol dm⁻³ iz ishodne otopine koncentracije 10⁻³ mol dm⁻³.
2. Na spektrofotometru se odabere valna duljina pri kojoj otopina KMnO₄ maksimalno apsorbira (λ_{\max}).
3. Izmjeri se apsorbancija svake od pripremljenih otopina u kiveti optičkog puta 1 cm i korigira za apsorbanciju otapala pri toj valnoj duljini.

Ovisnost apsorbancije o duljini puta

Spektrofotometar se namjesti na način rada mjerenja apsorbancije.

1. U odmjernoj tikvici od 25 cm³ pripremi se otopina KMnO₄ u rasponu od 5×10⁻⁵ mol dm⁻³ iz ishodne otopine koncentracije 10⁻⁴ mol dm⁻³.

2. Na spektrofotometru se odabere valna duljina pri kojoj otopina KMnO_4 maksimalno apsorbira (λ_{max}).
3. U obje kivete određenog optičkog puta ulije se otapalo i izmjeri se apsorbancija.
4. Iz prve kivete izlije se otapalo, kiveta se ispere vodenom otopinom KMnO_4 te se ispuni istom otopinom, i namjesti u nosač kivete.
5. Izmjeri se apsorbancija pripremljene otopine KMnO_4 . Postupak se ponavlja korištenjem kiveta različitih optičkih puteva ($l = 1, 2, 4, 5 \text{ cm}$).

PRIKAZ I OBRADA MJERNIH PODATAKA

Rezultati mjerenja apsorbancija prikazu se tablično i grafički. Apsorbancija se računa za svaku valnu duljinu prema jednadžbi (5) iz izmjerenih vrijednosti tranmitancije. Spektar je grafički prikaz apsorbancije korigirane za baznu liniju (A) prema valnoj duljini svjetlosti (λ). Iz spektra se odredi valna duljina maksimalne apsorpcije (λ_{max}).

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

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

Preporuka. Prije izvedbe vježbe potrebno je:

1. Razlikovati apsorpciju i apsorbanciju, te transmisiju i transmitanciju.
2. Objasniti što je spektar.
3. Objasniti Beer-Lambertov zakon.
4. Opisati način rada spektrofotometra.
5. Razlikovati monokromatsko i polikromatsko zračenje.

4. 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 (κ) je

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

gdje je c koncentracija elektrolita. Molarna provodnost elektrolita (Λ) jednaka je sumi molarnih provodnosti pojedinih ionskih vrsta (λ_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

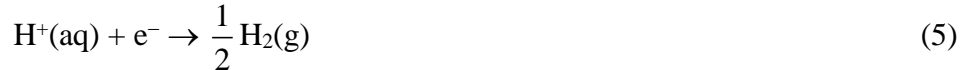
$$t_{H^+} = \frac{2\lambda_{H^+}}{\lambda_{H_2SO_4}} = \frac{2\lambda_{H^+}}{\lambda_{SO_4^{2-}} + 2\lambda_{H^+}} \quad (4)$$

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

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

Vrijednost $\Delta n(H^+)$ 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).

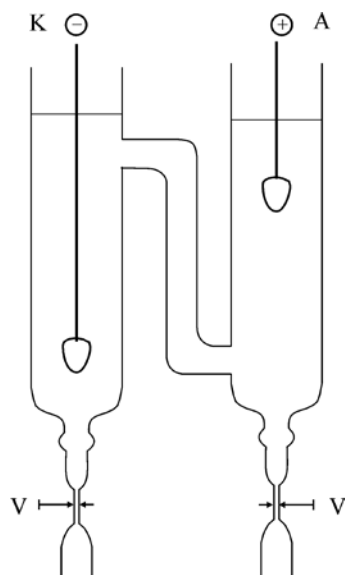
IZVEDBA EKSPERIMENTA

Na slici 1. prikazan je aparat 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

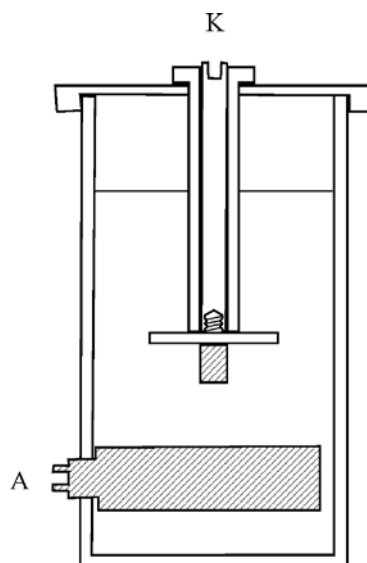
$$\Delta m_{Cu} = M_{Cu} \frac{Q}{2F} \quad (9)$$

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 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 (otopina je pripravljena vaganjem $125 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 50 g konc. H_2SO_4 , $50 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}$; i dopunjavanjem destiliranom vodom do 1000 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 H^+ , pokus treba trajati najmanje 60 - 90 minuta.

Za to vrijeme odredi se početna koncentracija sumporne kiseline upotrijebljene u pokusu; 5 cm^3 uzorka kiseline titrira se otopinom NaOH , $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Po završetku pokusa isključi se struja i očita vrijeme. Sadržaj katodnog prostora ispusti se u ranije odvagane čašu te izvaži.

Uzorak kiseline iz katodnog prostora (volumena 5 cm^3) titrira se otopinom 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 H^+ računa se iz razlike koncentracija iona H^+ dobivenih titracijom, dok se prijenosni broj iona H^+ izračuna pomoću jednadžbe (8).

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

Preporuka. Prije izvedbe vježbe potrebno je:

1. Izreći i objasniti zakon o neovisnom putovanju iona.
2. Definirati prijenosni broj iona i izračunati prijenosni broj H^+ iona u otopini H_2SO_4 .
3. Objasniti princip određivanja prijenosnog broja iona Hittorfovom metodom.
4. Ispisati anodnu i katodnu reakciju u Hittorfovom aparatu.
4. Opisati dva načina određivanja količine proteklog naboja koji se koriste u ovoj vježbi..
5. Ispisati reakcije na anodi i katodi kulometra.
6. Objasniti promjenu mase bakrene elektrode.

5. vježba

KALORIMETRIJA

Entalpija neutralizacije jake kiseline jakom lužinom

SVRHA RADA

Upoznavanje rada s jednostavnim reakcijskim kalorimetrom.

ZADATAK

Odrediti entalpiju neutralizacije HNO_3 s NaOH

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 (ΔU)

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

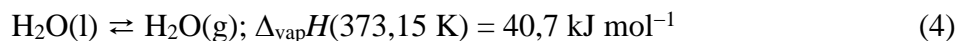
Ako se pritom volumen sustava ne mijenja, ne vrši se mehanički rad, pa je promjena unutrašnje energije jednaka izmijenjenoj toplini

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

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 (ΔH), koja je jednaka toplini prenesenoj pri konstantnom tlaku, q_p

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

U slučaju čvrstih tvari i kapljevina, 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 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 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 dosega 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, ΔT , 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 može se mjeriti pomoću termometra, termistora ili termočlanaka. Za određivanje toplinskog kapaciteta kalorimetra i entalpije reakcije dovoljno je mjeriti promjenu temperature.

U ovoj vježbi koristi se termistor. Otpor termistora izrazito zavisi o temperaturi, a mjeri se pomoću Wheatstoneovog mosta.

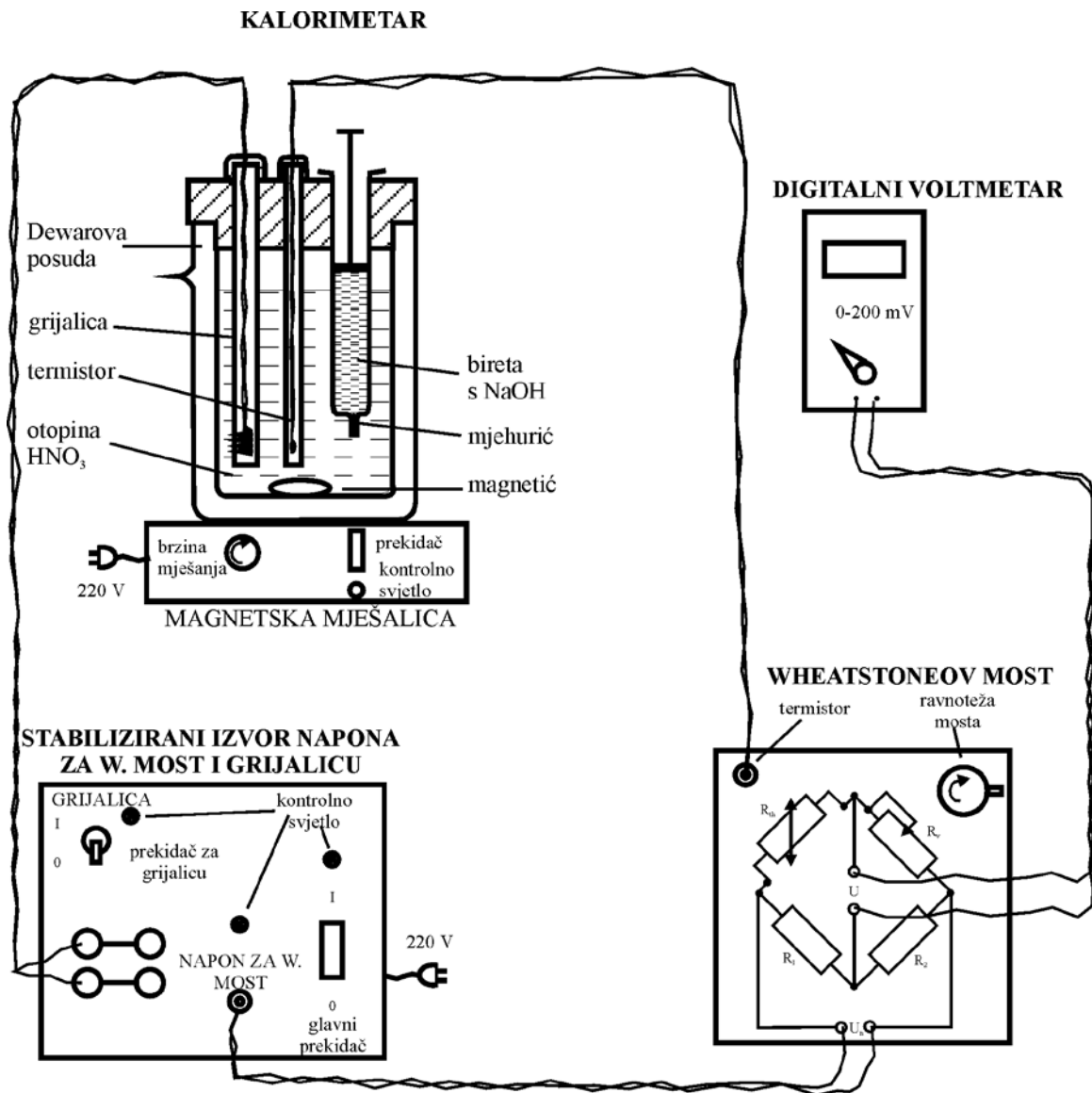
Wheatstoneov mosta je električni krug koji se koristi za mjerenje nepoznatog električnog otpora. Most se neposredno prije mjerenja približno uravnoteži (napon djela mosta koji se mjeri namjesti se na nulu), a kasnije se očitava napon koji je proporcionalan promjeni temperature. Ta je ovisnost u relativno širokom temperaturnom području linearna, pa u tom području za porast temperature u odnosu na početno stanje ($T_t - T_0$) vrijedi

$$T_t - T_0 = D(U_t - U_0) \quad (13)$$

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 cm³ otopine HNO₃ koncentracije 0,04 mol dm⁻³ i 25 cm³ destilirane vode.
2. Bireta (medicinska šprica) za dodavanje uzorka napuni se s 5 cm³ otopine NaOH koncentracije 0,25 mol dm⁻³. Nakon toga se bireta (medicinska šprica) 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).

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 V, a otpor oko 20 Ω.)

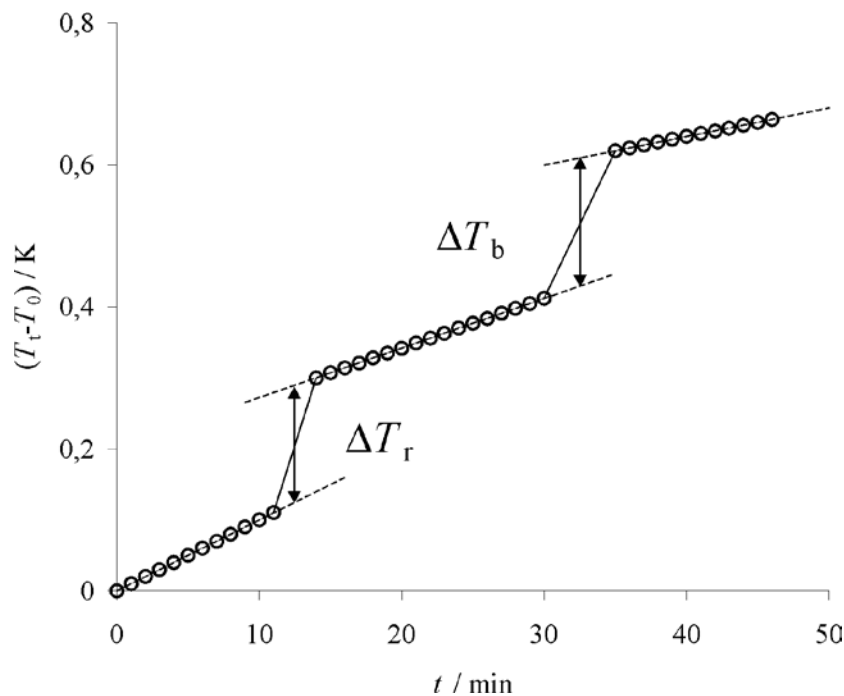
PRIKAZ I OBRADA MJERNIH PODATAKA

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 (13). 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 (ΔT_r) i baždarenje (ΔT_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 ΔT_r i ΔT_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. 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 (Δn) i pripadnog stehiometrijskog koeficijenta (ν)

$$\Delta\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \quad (14)$$

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

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

Preporuka. Prije izvedbe vježbe potrebno je:

1. Objasniti pojmove: unutrašnja energija, toplina i entalpija
2. Objasniti nulti i prvi zakon termodinamike.
3. Objasniti što je toplinski kapacitet?
4. Nabrojati vrste kalorimetara i metode baždarenja kalorimetra
5. Definirati reakcijsku entalpiju i standardnu reakcijsku entalpiju
6. Znati izračunati doseg reakcije.
7. Objasniti način rada kalorimetra.
8. Objasniti baždarenje kalorimetra.
9. Objasniti minus u izrazu za promjenu entalpije u jednadžbi (9).

6. 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 zadanoj temperaturi.
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 v je po definiciji derivacija dosega 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 (ν_B)

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

Za reakciju prvog reda



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

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

Integrirani oblik jednadžbe (4) je

$$\ln(c_{B,t} / \text{mol dm}^{-3}) = \ln(c_{B,0} / \text{mol dm}^{-3}) - k_1 t \quad (5)$$

$c_{B,t}$ je 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

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (6)$$

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

$$v = \frac{dc_Z}{\nu_Z dt} = -\frac{dc_B}{|\nu_B| dt} = k_2 c_B^2 \quad (7)$$

gdje je k_2 koeficijent brzine reakcije drugog reda. U integriranom obliku jednadžba (7) može se pisati kao

$$\frac{1}{c_{B,t}} = \frac{1}{c_{B,0}} + k_2 t \quad (8)$$

Drugi slučaj reakcije drugoga reda je, npr.



te je brzina reakcije jednaka

$$v = \frac{dc_Z}{\nu_Z dt} = -\frac{dc_A}{|\nu_A| dt} = -\frac{dc_B}{|\nu_B| dt} = k_2 c_A c_B \quad (10)$$

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

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (11)$$

Energija aktivacije (E_a) i predeksponencijalni faktor (A) određuju se mjerenjem temperaturne ovisnosti koeficijenta brzine reakcije iz grafičkog prikaza $\ln k$ prema $1/T$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

(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, FeCl₃, CuCl₂. U ovom se eksperimentu određuje brzina raspada H₂O₂ uz prisutnost KI, u neutralnom mediju, u kojem se napredovanje reakcije



može zanemariti zbog niske koncentracije iona H⁺. Početni uvjeti: temperatura, koncentracije H₂O₂ 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 H₂O₂ prati se indirektno preko volumena razvijenog kisika. Koeficijent brzine određuje se prema izrazu

$$\ln \frac{c(\text{H}_2\text{O}_2)_0}{c(\text{H}_2\text{O}_2)_t} = k_1 t \quad (15)$$

gdje indeksi 0 i *t* označavaju koncentracije H₂O₂ na početku reakcije (*t* = 0) i u vremenu *t*. Početna koncentracija H₂O₂ odgovara volumenu kisika (*V*_∞) koji bi se razvio do kraja reakcije, odnosno do vremena *t* → ∞. Prema jednadžbi stanja idealnog plina i stehiometriji reakcije (13)

$$c(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = \frac{2pV_\infty}{RTV_{\text{ot}}} \quad (16)$$

gdje je *p* tlak, *T* termodinamička temperatura, *R* opća plinska konstanta, a *V*_{ot} volumen otopine u kojoj se zbiva reakcija. Koncentracija H₂O₂ u vremenu *t* odgovara volumenu razvijenog kisika *V*_{*t*}

$$c(\text{H}_2\text{O}_2)_t = \frac{2p}{RTV_{\text{ot}}}(V_\infty - V_t) \quad (17)$$

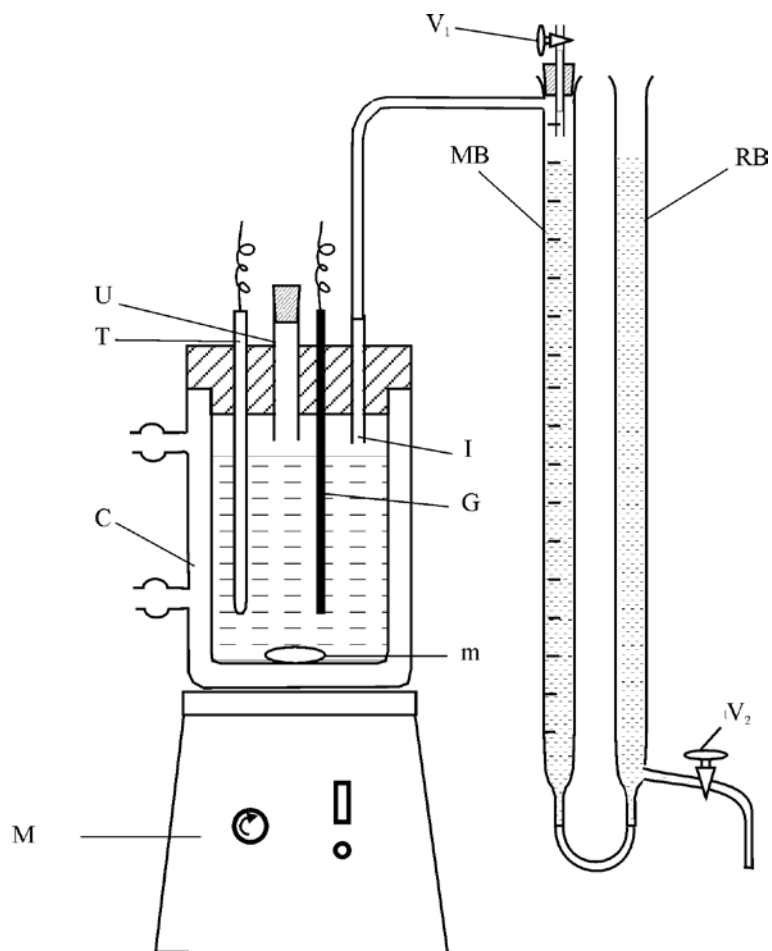
Uvrštavanjem jednadžbi (17) i **Error! Reference source not found.** u izraz (15), te kraćenjem veličina koje su jednake za oba vremena, dobije se konačni izraz

$$\ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} = k_1 t \quad (18)$$

Nagib u grafičkom prikazu ln [*V*_∞ / (*V*_∞ - *V*_{*t*})] prema vremenu *t*, daje koeficijent brzine *k*₁.

IZVEDBA EKSPERIMENTA

Schema aparature prikazana je na slici 1.



Slika 1. Aparatura za praćenje kinetike raspada H_2O_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 ugodni na zadanu temperaturu. U cijev RB ulije se voda tako da razina u bireti MB bude na npr. 2 cm^3 . Pipetom se u ćeliju doda 40 cm^3 otopine H_2O_2 koncentracije $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$. U ćeliju se stavi magnetič i uključi magnetska miješalica. Kad se temperatura otopine H_2O_2 ustali, eksperiment može početi. Pripremi se zaporna ura, kroz cjevčicu U doda se 5 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. Mjerenje završava kada promjena volumena nastalog kisika postane mala ($< 0,1 \text{ cm}^3/\text{min}$). Očekuje se da će V_∞ biti oko $20\text{-}25 \text{ cm}^3$, što zavisi o početnoj koncentraciji vodikova peroksida (izračunajte očekivani V_∞).

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_∞ (zašto?).

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

Preporuka. Prije izvedbe vježbe potrebno je:

1. Objasniti o čemu ovisi brzina reakcije?
2. Definirati zakon brzine reakcije?
3. Objasniti načine određivanja reda reakcije?
4. Objasniti brzinu reakcije pseudo prvog reda.
5. Objasniti zašto je bitno prilikom mjerenja održavati stalnu temperaturu sustava?
6. Objasniti ovisnost brzine reakcije o temperaturi.
7. Objasniti vezu između energije aktivacije i katalizatora.

DODATAK

TEMELJNE PRIRODNE KONSTANTE 2018.

preporučene od radne grupe CODATA za temeljne konstante 2018. 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 ⁻¹	točno
permitivnost vakuuma	$\epsilon_0 = 1/\mu_0 c_0^2$	8,854 187 8128(13) × 10 ⁻¹² F m ⁻¹	1,5 × 10 ⁻¹⁰
Planckova konstanta	h	6,626 070 15 × 10 ⁻³⁴ J s	točno
elementarni naboj	e	1,602 176 634 × 10 ⁻¹⁹ C	točno
masa mirovanja elektrona	m_e	9,109 383 7015(28) × 10 ⁻³¹ kg	3,0 × 10 ⁻¹⁰
masa mirovanja protona	m_p	1,672 621 923 69(51) × 10 ⁻²⁷ kg	3,1 × 10 ⁻¹⁰
masa mirovanja neutrona	m_n	1,674 927 498 04(95) × 10 ⁻²⁷ kg	5,7 × 10 ⁻¹⁰
atomska masena konstanta	$m_u = 1 \text{ u}$	1,660 539 066 60(50) × 10 ⁻²⁷ kg	3,0 × 10 ⁻¹⁰
Avogadrova konstanta	L, N_A	6,022 140 76 × 10 ²³ mol ⁻¹	točno
Boltzmannova konstanta	k	1,380 649 × 10 ⁻²³ J K ⁻¹	točno
Faradayeva konstanta	F	96 485,332 12 C mol ⁻¹	točno
plinska konstanta	R	8,314 462 618 J K ⁻¹ mol ⁻¹	točno
nula Celsiusove temperature		273,15 K	točno
molarni volumen idealnog plina ($p = 1 \text{ bar}, t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$)		22,413 696 54 × 10 ⁻³ m ³ mol ⁻¹	točno
Bohrov polumjer	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2 / m_e e^2$	5,291 772 109 03(80) × 10 ⁻¹¹ m	1,5 × 10 ⁻¹⁰
Rydbergova konstanta	$R_\infty = E_H/2hc_0$	1,097 373 156 8160(21) × 10 ⁷ m ⁻¹	1,9 × 10 ⁻¹²

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
ϵ_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
mrvlja	$\frac{10^4 K}{\text{mol dm}^{-3}}$	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
H^+	225,0	250,1	300,6	349,8	397,0	441,4	483,1	630
OH^-	105,0			198,6				450
Na^+	26,5	30,3	29,7	50,1	61,5	73,7	86,9	145
K^+	40,7	46,7	59,7	73,5	88,2	103,4	119,2	195
Mg^{2+}	57,8			53,1				195
Ca^{2+}	62,4		94	119				360
La^{3+}	102,0			209				645
Cl^-	40,7	46,7	59,7	73,5	88,2	103,4	119,2	195
NO_3^-	40,0			71,46				195
CH_3COO^-	20,1			40,9				
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 ⁻³			
	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/mV) referentne kalomelove elektrode ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$)

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

[KCl]/mol dm ⁻³	$\theta / ^\circ\text{C}$					
	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/mV) referentne elektrode srebro-srebrov klorid (Ag/AgCl)

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

[KCl]/mol dm ⁻³	$\theta / ^\circ\text{C}$					
	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