5. (30) Otopina neke kiseline, početne koncentracije $c_0 = 0{,}500\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ i početnog volumena $V_0 = 100{,}0\,\mathrm{mL}$ tijekom 6 sati razrjeđuje se dolijevanjem vode konstantnom brzinom $100{,}0\,\mathrm{mL\,min^{-1}}$. Po definiciji je p[H]$= -\log \frac{c}{\mathrm{mol\,L^{-1}}}$. Budući da će za navedeno vrijeme p[H] biti dovoljno manji od p[H] vode, možete zanemariti efekt autoionizacije vode, tj. pretpostaviti da svi vodikovi ioni koji utječu na p[H] potječu od kiseline.

(a) (8) Izvedite formulu ovisnosti p[H] o vremenu t.

(b) (8) Skicirajte graf ovisnosti p[H] o $x = \ln(1 + t/\mathrm{min})$.

(c) (6) Koliko iznosi $\dfrac{\mathrm{dp[H]}}{\mathrm{d}\ln(t/\mathrm{min})}$ za $t = 30\,\mathrm{min}$?

(d) (8) Izračunajte prosječni p[H] opisane otopine tijekom prvog sata razrjeđivanja.

Rješenje. (a) Budući da je brzina v kojom se dodaje voda konstantna, ovisnost volumena V otopine o vremenu t je

$$V(t) = V_0 + v\,t = (100 + 100t/\mathrm{min})\,\mathrm{mL}.$$

Budući da se otopina razrjeđuje, množina kiseline je konstantna: $n = c_0\,V_0 = 50\,\mathrm{mmol}$. Stoga je ovisnost c o t dana s

$$c(t) = \frac{n}{V(t)} = \frac{50\,\mathrm{mmol}}{(100 + 100t/\mathrm{min})\,\mathrm{mL}} = \frac{1}{2 + 2t/\mathrm{min}}\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}},$$

odnosno

$$\mathrm{p[H]}(t) = -\ln\frac{1}{2 + 2t/\mathrm{min}} = \ln(2 + 2t/\mathrm{min}).$$

(b) Ovisnost p[H] o x je oblika

$$\mathrm{p[H]}(x) = \ln 2 + x,$$

dakle se radi o afinoj funkciji s koeficijentom smjera 1 i slobodnim članom $\ln 2 \approx 0{,}693$. Pritom je raspon za x određen zadanim rasponom za t odnosno $\ln 1 \le x \le \ln 361 \approx 5{,}889$, tj. domena ove ovisnosti je $[0, \ln 361]$ te je traženi graf dužina koja je dio pravca $y = x + \ln 2$ za $0 \le x \le \ln 361$.

(c) Koristeći lančano pravilo i pravilo za derivaciju inverzne funkcije dobijemo:

$$\frac{\mathrm{dp[H]}}{\mathrm{d}\ln(t/\mathrm{min})} = \frac{\mathrm{dp[H]}}{\mathrm{d}t}\cdot\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}\ln(t/\mathrm{min})} = \frac{\mathrm{dp[H]}}{\mathrm{d}t}\cdot\frac{1}{\frac{\mathrm{d}\ln(t/\mathrm{min})}{\mathrm{d}t}} =$$

$$= \frac{2/\mathrm{min}}{2 + 2t/\mathrm{min}} \cdot \frac{1}{\frac{1/\mathrm{min}}{t/\mathrm{min}}} = \frac{t}{1/\mathrm{min} + t},$$

dakle je tražena derivacija za $t = 30\,\mathrm{min}$ jednaka $\frac{30}{31}$.
(d) Ovisnost je elementarna, dakle neprekidna, dakle je tražena prosječna vrijednosti

$$\overline{\mathrm{p[H]}} = \frac{1}{60\,\mathrm{min}} \cdot \int_0^{60\,\mathrm{min}} \ln(2 + 2t/\mathrm{min})\mathrm{d}t.$$

Parcijalnom integracijom dobije se da je $\int \ln(2+2x)\mathrm{d}x = (x+1)\ln(2+2x) - x + C$, dakle je

$$\overline{\mathrm{p[H]}} = \frac{1}{60\,\mathrm{min}} \cdot ((61\ln(122) - 60) - \ln(2))\ \mathrm{min} = \frac{61\ln 122 - 60 - \ln 2}{60} = 3{,}87.$$

5. (20) Pri konstantnoj temperaturi je za nekoliko različitih množinskih koncentracija c mjerena molarna provodnost Λ_m nekog slabog elektrolita E. Dobiveni su podaci:

$10^3 c$ / (mol dm^{-3})	$10^2 \Lambda_\mathrm{m}$ / (S m^2 mol^{-1})
0,110	3,621
0,303	3,289
0,590	2,956
2,82	1,971

Za slabe elektrolite vrijedi Ostwaldov zakon:

$$\frac{1}{\Lambda_\mathrm{m}} = \frac{1}{\Lambda_{\infty,\mathrm{m}}} + \frac{c\,\Lambda_\mathrm{m}}{K\,\Lambda_{\infty,\mathrm{m}}^2}.$$

Pritom je $\Lambda_{\infty,\mathrm{m}} > 0$ konstanta (molarna provodnost pri tzv. beskonačnom razrjeđenju), a $K > 0$ je konstanta ravnoteže disocijacije slabog elektrolita.

(a) Koristeći metodu najmanjih kvadrata odredite molarnu provodnost kloroctene kiseline pri beskonačnom razrjeđenju te konstantu ravnoteže disocijacije za elektrolit E.

(b) Odredite polinom stupnja 1 koji za taj elektrolit E najbolje aproksimira ovisnost Λ_m o c za c blizu $0{,}500\,\mathrm{mmol\,dm^{-3}}$.

Rješenje. (a) Označimo li

$$y = \frac{1}{\Lambda_\mathrm{m}} \cdot \frac{\mathrm{S\,m^2}}{\mathrm{mol}}, \quad x = c\,\Lambda_\mathrm{m} \cdot \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{S}},$$

$$a = \frac{1}{K\,\Lambda_{\infty,\mathrm{m}}^2} \cdot \frac{\mathrm{S^2\,m}}{\mathrm{mol}}, \quad b = \frac{1}{\Lambda_{\infty,\mathrm{m}}} \cdot \frac{\mathrm{S\,m^2}}{\mathrm{mol}},$$

zakon poprima oblik

$$y = a\,x + b.$$

Metodu najmanjih kvadrata za aproksimaciju pravcem stoga primjenjujemo na tablicu ($n = 4$)

c	lambda	x	y	x2	xy
0,00011	0,03621	3,9831E-06	27,61668	1,58651E-11	0,00011
0,000303	0,03289	9,96567E-06	30,40438	9,93146E-11	0,000303
0,00059	0,02956	1,74404E-05	33,8295	3,04168E-10	0,00059
0,00282	0,01971	5,55822E-05	50,73567	3,08938E-09	0,00282
		8,69714E-05	142,5862	3,50873E-09	0,003823

Stoga je

$$a = \frac{ns_{xy} - s_x s_y}{ns_{x^2} - s_x^2} = 446782{,}2958; \quad b = \frac{s_{x^2} s_y - s_x s_{xy}}{ns_{x^2} - s_x^2} = 25{,}93223921$$

pa je

$$\Lambda_{\infty,\mathrm{m}} = 0{,}0386\,\frac{\mathrm{S\,m^2}}{\mathrm{mol}}, \quad K = 1{,}51\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{m^3}}.$$

(b) Za ovu svrhu trebamo eksplicitnu formulu za Λ_m:

$$\frac{1}{\Lambda_\mathrm{m}} = \frac{1}{\Lambda_{\infty,\mathrm{m}}} + \frac{c\,\Lambda_\mathrm{m}}{K\,\Lambda_{\infty,\mathrm{m}}^2} \Leftrightarrow c\,\Lambda_\mathrm{m}^2 + K\,\Lambda_{\infty,\mathrm{m}}\,\Lambda_\mathrm{m} = K\,\Lambda_{\infty,\mathrm{m}}^2$$

pa je

$$\Lambda_\mathrm{m} = \frac{-K\,\Lambda_{\infty,\mathrm{m}} \pm \sqrt{K^2\Lambda_{\infty,\mathrm{m}}^2 + 4cK\,\Lambda_{\infty,\mathrm{m}}^2}}{2c} = \frac{-K\,\Lambda_{\infty,\mathrm{m}} \pm K\,\Lambda_{\infty,\mathrm{m}}\sqrt{1+4c/K}}{2c}.$$

Budući da je izraz pod korijenom sigurno veći od 1, a sve veličine u njemu su pozitivne, eksplicitna formula ovisnosti je

$$\Lambda_\mathrm{m} = \frac{-K\,\Lambda_{\infty,\mathrm{m}} + K\,\Lambda_{\infty,\mathrm{m}}\sqrt{1+4c/K}}{2c} = \frac{K\,\Lambda_{\infty,\mathrm{m}}}{2} \cdot \frac{\sqrt{1+4c/K}-1}{c}.$$

Treba nam Taylorov polinom stupnja 1(tj. tangenta) za tu ovisnost u $c_0 = 0{,}500\,\mathrm{mmol\,dm^{-3}} = 0{,}500\,\mathrm{mol\,m^{-3}}$:

$$T_2(c) = \Lambda_\mathrm{m}(c_0) + \frac{\mathrm{d}\Lambda_\mathrm{m}}{\mathrm{d}c}(c_0)\cdot(c-c_0).$$

Imamo

$$\frac{\mathrm{d}\Lambda_\mathrm{m}}{\mathrm{d}c} = \frac{K\,\Lambda_{\infty,\mathrm{m}}}{2} \cdot \frac{\frac{4/K}{2\sqrt{1+4c/K}}\cdot c - K}{c^2} = \frac{K\,\Lambda_{\infty,\mathrm{m}}}{2} \cdot \frac{2c/K - K\sqrt{1+4c/K}}{c^2\sqrt{1+4c/K}},$$

dakle je traženi polinom

$$T_2(c) = \left(0{,}0000305 - 0{,}000122\cdot\left(\frac{c}{\mathrm{mol\,m^{-3}}} - 0{,}500\right)\right)\frac{\mathrm{S\,m^2}}{\mathrm{mol}}.$$