



**Odjel za kemiju
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**

PRIRUČNIK ZA PRAKTIKUM FIZIKALNE KEMIJE 1

**– za studente prijediplomskoga studija Kemija Odjela za
kemiju**

Martina Medvidović-Kosanović

Dominik Goman

Osijek, 2025.



PRIRUČNIK ZA PRAKTIKUM FIZIKALNE KEMIJE 1
– za studente prijediplomskoga studija Kemija Odjela za kemiju

Martina Medvidović-Kosanović

Dominik Goman



Izdavač
SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
ODJEL ZA KEMIJU

Za izdavača:
Elvira Kovač-Andrić

Autori:
Martina Medvidović-Kosanović, Dominik Goman

Recenzenti:
Mirela Samardžić
Lidija Jakobek Barron

Lektor:
Borko Baraban

travanj, 2025. godine

ISBN 978-953-8154-29-4

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku



Suglasnost za izdavanje ovog sveučilišnog priručnika
donio je Senat Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
na 6. sjednici održanoj 27. ožujka 2025. godine pod brojem 9 / 25.



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

REKTORAT

31000 Osijek, Trg Svetog Trojstva 3

Telefon: (031) 224 100 | Telefaks: (031) 207 015

Žiro račun: 2500009-1102012988 | MB: 3049779 | OIB: 78808975734 | IBAN: HR4325000091102012988

www.unios.hr

KLASA: 611-01/25-01/9

URBROJ: 2158-60-01-25-2

Osijek, 27. ožujka 2025.

Na temelju članka 12. stavka 19. Zakona o visokom obrazovanju i znanstvenoj djelatnosti ("Narodne novine" broj 119/22), članka 44. stavka 32. Statuta Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku i sukladno članku 20. Pravilnika o izdavačkoj djelatnosti Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, a na prijedlog Povjerenstva za izdavačku djelatnost 19. ožujka 2025. godine, Senat Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku (u daljnjem tekstu: Senat) je na 6. sjednici u akademskoj godini 2024./2025. održanoj 27. ožujka 2025. godine pod točkom 7. dnevnog reda donio sljedeću

ODLUKU

1. Daje se suglasnost za izdavanje sveučilišnog priručnika pod nazivom „*Praktikum fizikalne kemije 1*“, autora izv. prof. dr. sc. Martine Medvidović-Kosanović i Dominika Gomana, asistenta.
2. Suglasnost se odobrava pod brojem 9/25.
3. Odobrava se upotreba grba Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku koji mora biti na vidljivom mjestu elektroničkog izdanja sveučilišnog priručnika.
4. Sveučilišni priručnik će se izdati u elektroničkom obliku.
5. Ova će se Odluka dostaviti Odjelu za kemiju i autorima sveučilišnog priručnika.
6. Autori se obvezuju najkasnije 30 dana od izdavanja sveučilišnog priručnika dostaviti mrežnu poveznicu na kojoj je objavljen e-priručnik.

Obrazloženje

Odjel za kemiju uputio je Senatu prijedlog za izdavanje sveučilišnog priručnika. Uz zahtjev je dostavljena Odluka Vijeća Odjela za kemiju kojom se daje suglasnost za izdavanje sveučilišnog priručnika pod nazivom *Praktikum fizikalne kemije 1*, Zahtjev za tisak, recenzije prof. dr. sc. Lidije Jakobek Barron i prof. dr. sc. Mirele Samardžić, Zahtjev za lektora te pripremljeni tekst sveučilišnog priručnika za izdavanje. Povjerenstvo za izdavačku djelatnost razmatralo je prijedlog za izdavanje navedenog sveučilišnog priručnika i utvrdilo da su ispunjeni svi uvjeti prema Pravilniku o izdavačkoj djelatnosti Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, te je predložilo Senatu izdavanje sveučilišnog priručnika. Senat je prihvatio prijedlog Povjerenstva za izdavačku djelatnost i odlučio kao u izreci.

Dostaviti:

1. izv. prof. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić, pročelnica, Odjel za kemiju
2. izv. prof. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović, Odjel za kemiju
3. Pismohrana Sveučilišta

REKTOR

Prof. dr. sc. Vlado Guberac

SADRŽAJ

PREDGOVOR.....	1
UPUTE ZA OBRADU MJERENIH PODATAKA.....	2
1. KONDUKTOMETRIJA 1	
Električna provodnost elektrolita.....	14
2. KONDUKTOMETRIJA 2	
Molarna provodnost elektrolita.....	22
3. POTENCIOMETRIJA 1	
Mjerenje pH.....	34
4. POTENCIOMETRIJA 2	
Potenciometrijska titracija.....	43
5. SPEKTROFOTOMETRIJA	
Lambert-Beerov zakon.....	52
6. PRIJENOSNI BROJ IONA	
Hittorfova metoda.....	64
7. KALORIMETRIJA	
Entalpija neutralizacije.....	74
8. KEMIJSKA KINETIKA	
Raspad vodikova peroksida.....	87
9. FIZIKALNA SVOJSTVA TEKUĆINA 1	
Viskoznost.....	96
10. FIZIKALNA SVOJSTVA TEKUĆINA 2	
Napetost površine.....	105
11. LITERATURNI VRELA.....	115

Ovaj priručnik namijenjen je studentima prijediplomskog studija Kemija Odjela za kemiju za rad u Praktikumu fizikalne kemije 1. Priručnik sadržava upute za obradu podataka i upute za rad (opis metode te prikaz izvedbe eksperimenta i obrade mjernih podataka), nakon kojih slijedi dio predviđen za upisivanje i obradu podataka dobivenih eksperimentom. Studenti rade samostalno u praktikumu i moraju se pripremiti prije svake vježbe (proučiti teorijski i eksperimentalni dio vježbe koju rade), za što se koriste priručnikom i preporučenom literaturom. Prije početka izvođenja vježbe, nastavnik provjerava je li student proučio što taj dan radi te može li samostalno izvesti vježbu.

Priručnik se koristi i kao radna bilježnica što podrazumijeva izravno upisivanje eksperimentalno dobivenih rezultata u predviđene tablice te popunjavanje ostalih dijelova koji se odnose na crtanje dijagrama, računanje i opis načina izvedbe vježbe. Sve slike treba crtati na milimetarskom papiru, a mogu biti obrađene i na računalu (mjerilo treba prilagoditi prostoru predviđenom za sliku) te zalijepljene na predviđeno mjesto. Za dodatna pojašnjenja svake vježbe preporučuje se upotreba literature navedene u poglavlju Literaturna vrela te videomaterijala (poveznice su navedene na kraju svake vježbe i u popisu literature).

Nadamo se da će primjena ovog priručnika pomoći studentima u učenju ispravnog načina vođenja eksperimenta, provedbe mjerenja i obrade eksperimentalnih rezultata tijekom rada u Praktikumu fizikalne kemije 1.

Martina Medvidović-Kosanović

Dominik Goman

Pogreške mjerenja

Fizičkim mjerenjima utvrđuje se brojčana vrijednost neke fizičke veličine. Bez obzira na to koliko pažljivo provodili mjerenja, ona će uvijek sadržavati pogrešku. Veličina i vrsta pogreške na kraju određuje kakvi će se zaključci moći donijeti na temelju mjerenja. Zato je važno izraziti pogrešku eksperimentalnih rezultata. Ako neka fizička veličina ima pravu vrijednost X^* , a izmjerena je vrijednost x , onda je ta fizička veličina izmjerena s pogreškom ΔX^* :

$$\Delta X^* = x - X^* \quad (1).$$

Svrha je ponovljenih mjerenja da prava vrijednost fizičke veličine bude što pouzdanije određena, a procijenjena pogreška što manja. Tri su vrste pogrešaka:

- i) grube pogreške - stvarna vrijednost veličine određene uz grubu pogrešku znatno odstupa od mjerenih vrijednosti. Takva pogreška može nastati uslijed naglog poremećaja u okolini, mjernom uređaju ili uslijed ljudskog propusta (npr. netočno očitavanje skale). Grube pogreške mogu biti otklonjene matematičkom obradom i određivanjem granica unutar kojih se najvjerojatnije nalazi prava vrijednost mjerene fizičke veličine.
- ii) sustavne pogreške - mjerenja koja sadržavaju sustavnu pogrešku sva su veća ili sva manja od točne vrijednosti mjerene veličine. Takve pogreške ne dovode do osciliranja mjerenja, stoga se ne mogu otkriti ponavljanjem mjerenja. Primjer unošenja sustavnih pogrešaka jest mjerenje uz pogrešno baždarenu skalu ili u slučaju varijacije u duljini skale zbog promjene uvjeta okoliša. Njih se može smanjiti ili potpuno ukloniti pažljivim planiranjem mjerenja i provjerom (baždarenjem) instrumenata.
- iii) slučajne pogreške - sva mjerenja sadržavaju slučajne pogreške, a može ih se smanjiti, ali ih se ne može potpuno izbjeći. Uzrok im je nestalnost okoline i mjernog uređaja. Za razliku od sustavnih pogrešaka, njihov se iznos i smjer

unutar jedne serije mjerenja mijenja. Višestruko ponavljanje mjerenja omogućuje njihovu matematičku obradu i određivanje granica unutar kojih se najvjerojatnije nalazi prava vrijednost mjerene fizičke veličine.

Svako mjerenje karakterizirano je točnošću, preciznošću i pouzdanošću. Također treba voditi računa o smislenosti dobivenog mjerenog podatka što ovisi o preciznosti mjernog instrumenta (npr. temperatura se može očitati kao $\theta = 25,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ pa rezultat izražen na više od jedne decimale nema smisla).

Točnost mjerenja jest odstupanje od prave vrijednosti mjerene fizičke veličine.

Preciznost mjerenja govori o prosječnom rasipanju rezultata, a određuje se statističkom obradom ponavljanih mjerenja.

Pouzdanost mjerenja povezana je sa širinom intervala unutar kojeg se nalazi prava vrijednost mjerene fizičke veličine. Ako su prisutne samo slučajne pogreške, ponavljanjem mjerenja povećat će se pouzdanost, tj. vjerojatnost da se srednja vrijednost mjerenja nalazi blizu prave vrijednosti.

Prikaz rezultata mjerenja za neovisna mjerenja

Rezultati neovisnih mjerenja, onih koja sadržavaju samo slučajne pogreške, uobičajeno se navode kao srednja vrijednost ($\bar{x}$) serije ponovljenih mjerenja s njezinom standardnom devijacijom (σ):

$$\bar{x} \pm \sigma \quad (2).$$

Srednja vrijednost ili aritmetička sredina ($\bar{x}$) niza od n mjerenja $x_1, x_2, \dots, x_n$ jednaka je:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3).$$

Standardna devijacija (σ) mjera je odstupanja pojedinih vrijednosti x_i od srednje vrijednosti:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4).$$

Vrlo često fizičku se veličinu ne mjeri izravno, već se ona izračunava na temelju rezultata mjerenja. Podatci koji ulaze u proračun često su različite točnosti. Čak i kad su iste točnosti, često su prikazani s različitim brojem decimala. Kada se uzme u obzir da se rezultat računanja na kalkulatoru prikazuje na mnogo decimala, postavlja se pitanje kako odrediti broj znamenki kod cijelog ili kod decimalnog broja s pomoću kojega se izražava taj broj, a da sve navedene znamenke imaju smisla. Mjerenja se bilježe s onoliko znamenaka koliko dopušta preciznost mjernog instrumenta što je najčešće u skladu s podjelom skale na instrumentu. Znamenke koje pokazuju preciznost mjerenja nazivaju se značajne ili signifikantne znamenke.

Npr. masa 3,55 g odvagana je na vagi preciznosti 0,01 g, a masa 3,5512 g na analitičkoj vagi preciznosti 0,0001. Nule prije prve znamenke nisu značajne znamenke, npr. 0,0035 ima samo dvije značajne znamenke (3 i 5). To se dobro vidi ako se taj broj prikaže u obliku $3,5 \cdot 10^{-3}$.

Pri računanju broj je značajnih znamenki u rezultatu isti kao u podatku mjerenja koji je dan s najmanjom preciznošću. Rezultat zbrajanja i oduzimanja bilježi se s onoliko decimala koliko ima vrijednost s najmanje decimala, primjerice:

$$3,15 + 2,645 + 5,851 = 11,65 \quad (5).$$

Rezultat množenja i dijeljenja bilježi se s onoliko značajnih znamenki koliko ima vrijednost s najmanje značajnih znamenki, primjerice:

$$3,15 \cdot 2,645 \cdot 0,0033 = 0,027 \quad (6).$$

Da bi se postigla što veća točnost u nekom mjerenju, potrebno je provesti najmanje tri uzastopna mjerenja u istim uvjetima, izračunati srednju vrijednost mjerene fizičke veličine i pogrešku mjerenja (tablica 1.). Što je broj mjerenja veći, smanjuje se pogreška, a povećava točnost mjerenja. U postupku treba prvo izračunati srednju vrijednost svih mjerenja ($\bar{x}$), a zatim standardnu devijaciju (σ). Standardna se devijacija zaokružuje na

prvu značajnu znamenku. Decimalno mjesto na kojem se ta značajna znamenka nalazi odredit će preciznost kojom se smije prikazati srednju vrijednost.

Tablica 1. Primjer određivanja točnosti mjerenja vremena istjecanja tekućine

t/s	73	75	74	74	75
$\Delta t = t - \bar{t}$	-1,2	0,8	-0,2	-0,2	0,8
Δt^2	1,44	0,64	0,4	0,4	0,64

$$\bar{t} = \frac{\sum_i t_i}{n} = \frac{73+75+74+74+75}{5} = 74,200 \text{ (točan broj decimala bit će definiran brojem decimala standardne devijacije)}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (t_i - \bar{t})^2}{n-1}} = 0,93808$$

Standardnu se devijaciju zaokružuje na prvu znamenku različitu od nule iz čega slijedi da standardna devijacija iznosi:

$$\sigma = 0,9.$$

Rezultat navedenog neovisnog mjerenja vremena istjecanja tekućine izražava se s pomoću srednje vrijednosti mjerene veličine i standardne devijacije, stoga se u ovom primjeru izražava kao:

$$t = \bar{t} \pm \sigma = (74,2 \pm 0,9) \text{ s} \quad (7).$$

Isto mjerenje može biti opisano i na jednostavniji način, koristeći se maksimalnom pogreškom, ali je mjerenje tada prikazano s manjom preciznošću:

$$t = \bar{t} \pm (\Delta t)_{\max} = (74 \pm 1) \text{ s} \quad (8)$$

jer je apsolutna vrijednost najveće pogreške 1,2, ali zaokruženo na SAMO JEDNU znamenku ima vrijednost 1 što i srednju vrijednost ograničava na vrijednost 74.

U prirodnim znanostima iznosi fizičkih veličina zapisuju se kao produkt broja sa zareзом iza prve znamenke i potencije broja deset. U broju sa zareзом sve su znamenke iza prve znamenke signifikantne.

Na primjer, podatak $m = 730$ mg piše se kao $7,30 \cdot 10^{-1}$ g gdje je 0 signifikantna znamenka sa značenjem da je to rezultat vaganja preciznog na jedan miligram. Nadalje, podatak $m = 73$ cg piše se kao $7,3 \cdot 10^{-1}$ g sa značenjem da je to rezultat vaganja preciznog na jedan centigram. Dakle, u obama slučajevima riječ je o istoj masi, ali mjerenoj s različitom preciznošću.

Prikaz rezultata mjerenja za ovisna mjerenja

Kada se mjereni podatci sastoje od niza zavisnih varijabli $y_1, \dots, y_n$ koje linearno ovise o nezavisnoj varijabli x , najprije je potrebno odrediti korelaciju odnosno uzajamnu ovisnost tih varijabli. To se može utvrditi računanjem Pearsonova koeficijenta korelacije r prema relaciji (9) koji nam pokazuje koliko je jaka korelacija između mjerenih podataka:

$$r = \frac{n(\sum_{i=1}^n x_i y_i) - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{\sqrt{[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2][n \sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2]}} \quad (9)$$

gdje je n broj parova točaka. Moguće vrijednosti r variraju između -1 i 1 gdje:

- a) $r = 1$ znači da postoji mogućnost pozitivne linearne povezanosti (korelacije) između podataka
- b) $r = -1$ znači da postoji mogućnost negativne linearne povezanosti (korelacije) između podataka
- c) $r = 0$ znači da nema korelacije.

Utvrđena pozitivna ili negativna korelacija NIKAKO NE ZNAČI da je time utvrđena uzročno-posljedična povezanost između koreliranih parametara koja možda postoji, a možda ne postoji. Unatoč tomu, često se u literaturi mogu naći izjave da je utvrđenom korelacijom utvrđena uzročna povezanost između parametara, tj. da pojava jednog promatranog parametra izaziva pojavu drugog promatranog parametra.

Ako utvrdimo da je korelacijski koeficijent oko 1 odnosno -1, možemo naći jednadžbu pravca koji najbolje odgovara nizu sparenih mjerenja $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$ s pomoću linearne regresijske analize odnosno metode najmanjih kvadrata (tablica 2.). Za n parova točaka

(x_i, y_i) koeficijente a i b u jednadžbi regresijskog pravca $y = ax + b$ računa se prema sljedećim formulama:

$$a = \frac{\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sum x_i^2 - n(\bar{x})^2} \quad (10)$$

$$b = \bar{y} - a\bar{x} \quad (11)$$

gdje su $\bar{x}$ i $\bar{y}$ srednje vrijednosti varijabli x_i odnosno y_i , n je broj parova točaka, a je nagib odnosno koeficijent smjera pravca, a b je odsječak pravca na osi y . Parametar a naziva se regresijski koeficijent i on pokazuje za koliko se u prosjeku mijenja zavisna varijabla ako se nezavisna varijabla promijeni za jedan. Parametar b konstantan je i pokazuje koju vrijednost ima zavisna varijabla kada je nezavisna varijabla jednaka nuli. Standardnu devijaciju regresije ($\sigma_{\hat{y}}$) koja pokazuje koliko je prosječno odstupanje eksperimentalno određenih vrijednosti (y_i) od vrijednosti $\hat{y}_i$ dobivenih iz regresijske jednadžbe pravca ($\hat{y}_i = ax_i + b$), računa se prema formuli:

$$\sigma_{\hat{y}} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (12).$$

Standardna devijacija regresije izražava se na dvije decimale u istim mjernim jedinicama kao i zavisna varijabla y .

Tablica 2. Primjer određivanja jednadžbe regresijskog pravca i standardne devijacije regresije

x_i	100	105	110	120	145	150
y_i	26	29	33	36	41	43
$x_i y_i$	2600	3045	3630	4320	5945	6450
x_i^2	10000	11025	12100	14400	21025	22500
$\hat{y}_i$	27,95	29,50	31,05	34,15	41,90	43,45
$(y_i - \hat{y}_i)^2$	3,80	0,25	3,80	3,42	0,81	0,20

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{730}{6} = 121,67$$

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} = \frac{208}{6} = 34,67$$

$$a = \frac{\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sum x_i^2 - n (\bar{x})^2} = \frac{25990 - 6 \cdot 121,67 \cdot 34,67}{91050 - 6 \cdot 14803,59} = \frac{680,21}{2228,46} = 0,31$$

$$b = \bar{y} - a \bar{x} = 34,67 - 0,31 \cdot 121,67 = -3,05$$

Regresijska jednačina pravca ima oblik:

$$y = 0,31 x - 3,05 \quad (13).$$

Standardnu devijaciju regresije izražava se na dvije decimale:

$$\sigma_{\hat{y}} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} = \sqrt{\frac{12,28}{6}} = 2,05 \quad (14).$$

Specifičan pokazatelj reprezentativnosti regresije jest koeficijent determinacije (R^2) koji se računa prema relaciji (15):

$$R^2 = \frac{b \sum_{i=1}^n y_i + a \sum_{i=1}^n x_i y_i - n \cdot \bar{y}^2}{\sum_{i=1}^n y_i^2 - n \cdot \bar{y}^2} \quad (15).$$

Koeficijent determinacije može imati vrijednosti između 0 i 1 ($0 \leq R^2 \leq 1$), a regresijski je pravac reprezentativniji, odnosno manje odstupa od eksperimentalnih podataka što je vrijednost R^2 bliža jedinici.

Prikaz rezultata

Dva osnovna načina prikazivanja rezultata mjerenja su tablice i grafički prikazi. U praktikumu se koriste oba načina prikazivanja rezultata. I tablice i grafički prikazi imaju svoje naslove. Oni moraju sadržavati sve informacije potrebne da se tablica ili grafički prikaz može razumjeti bez čitanja teksta. Na primjer, naslov mora sadržavati objašnjenje svih upotrijebljenih oznaka fizičkih veličina.

Tablice

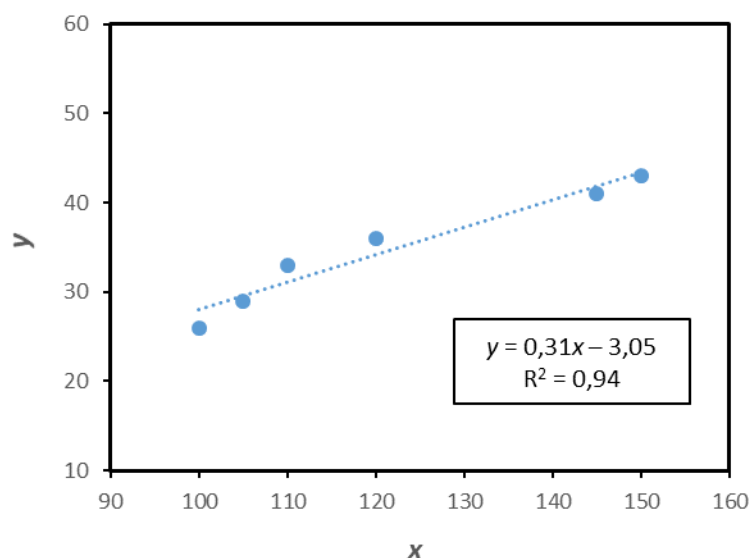
U tablicama su podatci raspoređeni u redove i stupce. Svaki redak ili stupac mora biti označen. U slučaju mjerenja redovi ili stupci označeni su oznakom fizičke veličine /

mjerna jedinica (npr. V/cm^3). Tablice se koriste kada moraju biti vidljive numeričke vrijednosti do zadnje decimale. Pritom treba imati na umu da tablice s velikim brojem podataka nisu čitke. Numerički podatci u tablicama moraju biti uredno upisani, podatci u istom stupcu moraju biti potpisani jedni ispod drugih, a u svakom stupcu i svakom retku mora biti jasno naznačeno o kojoj je fizičkoj veličini riječ i u kojoj je mjernoj jedinici navedena.

Grafički prikazi

Grafički prikazi omogućavaju izravnu vizualizaciju izmjerenih podataka i time omogućavaju uočavanje ovisnosti varijabli. Neka je mjerenjem fizičkih veličina x i y dobiven niz parova točaka (x_i, y_i) kao što je prikazano u tablici 2. pri izračunavanju parametara za regresijski pravac. Uobičajeno je da se na os x (apscisu) nanosi odabrana mjerena veličina, a na os y (ordinatu) veličina koja ovisi o odabranom parametru (slika 1.). Oznake osi uz oznaku fizičke veličine moraju sadržavati i njezinu jedinicu te skalu u kojoj su fizičke veličine prikazane. Mjerilo na koordinatnim osima grafičkog prikaza (odnosno slike) izabire se tako da je raspon između najmanje i najveće vrijednosti što je moguće veći. Skala mora biti jasno označena (označi se samo osnovna podjela prema kojoj se odgovarajuće vrijednosti mogu ucrtavati u dijagram).

Primjer 1: Prikaz regresijskog pravca za podatke iz tablice 2.



Slika 1. Regresijski pravac za podatke iz tablice 2.

S pomoću grafičkog prikaza mogu se interpolacijom ili ekstrapolacijom odrediti vrijednosti y i za one vrijednosti x koje nisu mjerene. Interpolacija je određivanje vrijednosti između dviju mjerenih točaka i u pravilu daje ispravne vrijednosti. Ekstrapolacija je određivanje vrijednosti (potezanje grafa) izvan područja mjerenih točaka. Pri ekstrapolaciji treba voditi računa da fizička pojava ne počinje odstupati od uočenog ponašanja. Dodatne upute o tome kako provesti ekstrapolaciju bit će dane pri obradi podataka u Praktikum.

Primjer 2: Prikaz regresijskog pravca za podatke određene UV/VIS spektrofotometrom

Tablica 3. Apsorbancije otopina KMNO_4 određene s pomoću UV/VIS spektrofotometra pri valnoj duljini 525 nm kao funkcije koncentracije

$10^4 \cdot c / \text{mol dm}^{-3}$	1	3	5	7	10	x_i
A	0,293	0,612	1,393	1,847	2,498	y_i

Najprije se izračuna Pearsonov koeficijent korelacije za podataka prikazane u tablici 3.

$10^4 x_i y_i$	0,29	1,84	6,97	12,93	24,98
$10^8 x_i^2$	1	9	25	49	100
y_i^2	0,086	0,375	1,940	3,411	6,240
$\sum_{i=1}^n x_i$	0,0026				
$\sum_{i=1}^n y_i$	6,643				

$$r = \frac{n(\sum_{i=1}^n x_i y_i) - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{\sqrt{[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2][n \sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2]}}$$

$$r = \frac{(5 \cdot 4,70 \cdot 10^{-3}) - (2,60 \cdot 10^{-3} \cdot 6,64)}{\sqrt{[5 \cdot (1,84 \cdot 10^{-6}) - 6,76 \cdot 10^{-6}][5 \cdot 12,05 - 44,13]}} = \frac{6,20 \cdot 10^{-3}}{6,27 \cdot 10^{-3}} = 0,99$$

Nakon toga određuje se jednadžba regresijskog pravca i standardna devijacija regresije.

$10^4 x_i y_i$	0,29	1,84	6,97	12,93	24,98
$10^8 x_i^2$	1	9	25	49	100
y_i^2	0,086	0,375	1,940	3,411	6,240
$\hat{y}_i$	0,263	0,770	1,277	1,784	2,545
$(y_i - \hat{y}_i)^2$	0,001	0,025	0,013	0,004	0,002
$\sum_{i=1}^n x_i$	0,0026				
$\sum_{i=1}^n y_i$	6,643				

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n} = \frac{2,6 \cdot 10^{-3}}{5} = 5,20 \cdot 10^{-4}$$

$$\bar{y} = \frac{\sum_i y_i}{n} = \frac{6,643}{5} = 1,33$$

$$a = \frac{\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sum x_i^2 - n(\bar{x})^2} = \frac{4,70 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot (5,20 \cdot 10^{-4}) \cdot 1,33}{1,84 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot (2,70 \cdot 10^{-7})} = \frac{12,42 \cdot 10^{-4}}{4,90 \cdot 10^{-7}} = 2534,69$$

$$b = \bar{y} - a \bar{x} = 1,33 - 2534,69 \cdot (5,20 \cdot 10^{-4}) = 0,01$$

Jednadžba regresijskog pravca

$$y = 2534,69 x + 0,01$$

Standardna devijacija regresije

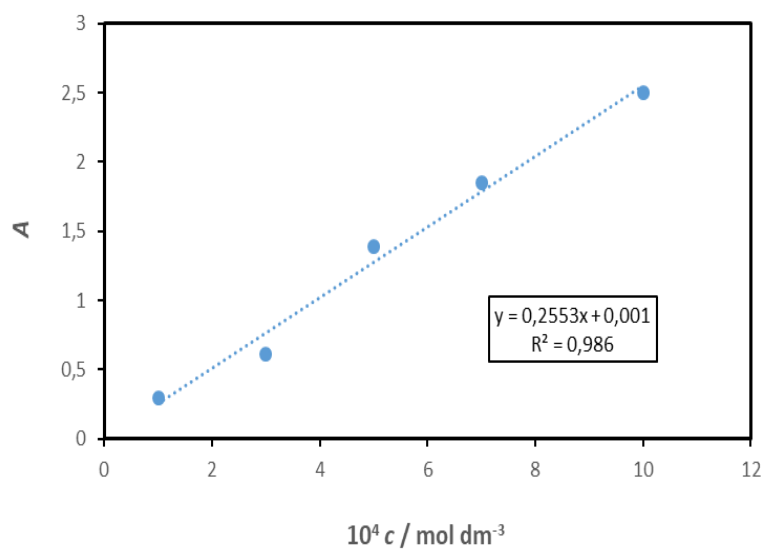
$$\sigma_{\hat{y}} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} = \sqrt{\frac{0,045}{5}} = 0,095$$

Koeficijent determinacije

$$R^2 = \frac{b \sum_{i=1}^n y_i + a \sum_{i=1}^n x_i y_i - n \cdot \bar{y}^2}{\sum_{i=1}^n y_i^2 - n \cdot \bar{y}^2}$$

$$R^2 = \frac{0,01 \cdot 6,64 + 2534,69 \cdot 4,70 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 1,77}{12,05 - 5 \cdot 1,77}$$

$$R^2 = 0,98$$



Slika 2. Kalibracijski dijagram KMnO_4 snimljen na UV/VIS spektrofotometru pri valnoj duljini 525 nm

Vježba 1.

Datum

Ime i prezime studenta

KONDUKTOMETRIJA 1

Električna provodnost elektrolita

Uvod

Elektroliti su tvari čije otopine i taline provode električnu struju. U otopinama elektrolita postoje pokretljive nabijene čestice – ioni, anioni i kationi – koji se slobodno gibaju.

Osnovna veličina koja se koristi za praćenje pokretljivosti iona jest električni otpor (R) otopine koji ovisi o električnim svojstvima i dimenzijama vodiča, a opisan je relacijom:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1.1.)$$

gdje je ρ otpornost izražena u Ωm , l duljina vodiča izražena u m te A površina poprečnog presjeka izražena u m^2 . Električna vodljivost (G) definira se kao recipročan otpor:

$$G = \kappa \frac{A}{l} \quad (1.2.)$$

gdje je κ električna provodnost izražena u Sm^{-1}

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (1.3.)$$

Električna provodnost otopine elektrolita proporcionalno raste s povećanjem temperature jer se toplinska energija pretvara u kinetičku što omogućava brže gibanje iona kroz otopinu. Također, porastom koncentracije elektrolita povećava se i broj iona za prijenos električne struje kroz otopinu. Ionska su međudjelovanja jaka, pa provodnost nije točno proporcionalna broju prisutnih iona. Prema Debye-Hückelovoj teoriji, zbog elektrostatskih sila oko svakog iona, formira se ionska atmosfera suprotnog naboja u odnosu na naboj centralnog iona. Sva termodinamička i kinetička svojstva takvih otopina određena su međudjelovanjem centralnog iona i njegove atmosfere.

Izvedba eksperimenta

a) Utjecaj temperature na električnu provodnost elektrolita

Priredi se 100 cm³ otopine NaCl koncentracije, $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Priređena se otopina zagrije do 40 °C te se ulije u kivetu za mjerenje provodnosti. Mjerenja se izvode uranjanjem konduktometrijske ćelije u otopinu (treba paziti da ćelija bude u potpunosti uronjena u otopinu te da ne dodiruje stijenke kivete). Kiveta se postavi u čašu s hladnom vodom i ledom te se izmjeri električna provodnost otopine pri četirima različitim temperaturama, $\theta = 15 \text{ °C}$, 20 °C , 25 °C i 30 °C .

b) Utjecaj vrste iona na električnu provodnost elektrolita

U trima tikvicama od 50 cm³ prirede se otopine HCl, NaCl i KCl jednake koncentracije ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$). Priređene se otopine uliju u kivete za mjerenje provodnosti. Izmjere se električne provodnosti tih otopina pri sobnoj temperaturi.

c) Utjecaj koncentracije na električnu provodnost elektrolita

U tikvicama od 50 cm³ prirede se otopine NaCl sljedećih koncentracija: 0,5 mol dm⁻³; 2,0 mol dm⁻³ i 3,0 mol dm⁻³. Nakon toga izmjeri se električna provodnost otopina NaCl različitih koncentracija ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$; $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$; $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$; $4,0 \text{ mol dm}^{-3}$ i $5,0 \text{ mol dm}^{-3}$) pri sobnoj temperaturi.

Prikaz i obrada rezultata

Rezultati dobiveni za utjecaj temperature i koncentracije grafički se prikazu kao ovisnost κ o θ , odnosno κ o c . S pomoću dobivenih podataka za utjecaj vrste iona potrebno je donijeti zaključak koji je ispitivani kation najpokretljiviji.

Zadatak vježbe: provjeriti utjecaj temperature, koncentracije i vrste iona na električnu provodnost elektrolita.

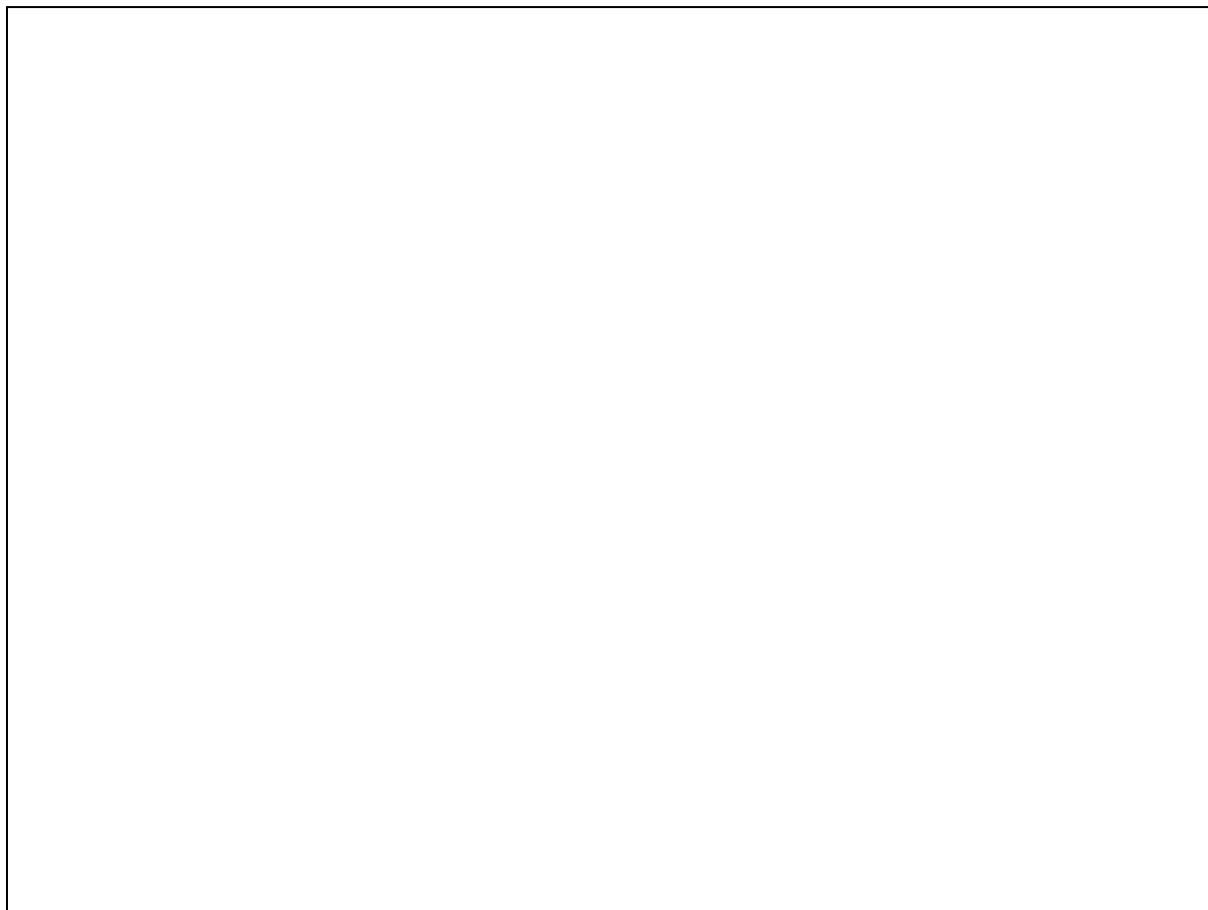
Pribor i kemikalije: konduktometar s konduktometrijskom ćelijom, 1 odmjerna tikvica od 100 cm³, 6 odmjernih tikvica od 50 cm³, čaša od 450 cm³ visoki tip, čaša od 250 cm³, 9 kiveta, graduirane pipete od 1 cm³, 25 cm³ i 50 cm³, termometar, električno kuhalo, staničevina, NaCl ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, 4 mol dm^{-3} i 5 mol dm^{-3}), HCl ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), KCl ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$).

Opis postupka:

Priprava otopina:

Tablica 1. Utjecaj temperature na električnu provodnost otopine NaCl ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)

$\theta/^{\circ}\text{C}$	15	20	25	30
T/K				
$\kappa(\text{mjereno}) /$				
$\kappa / \text{S m}^{-1}$				

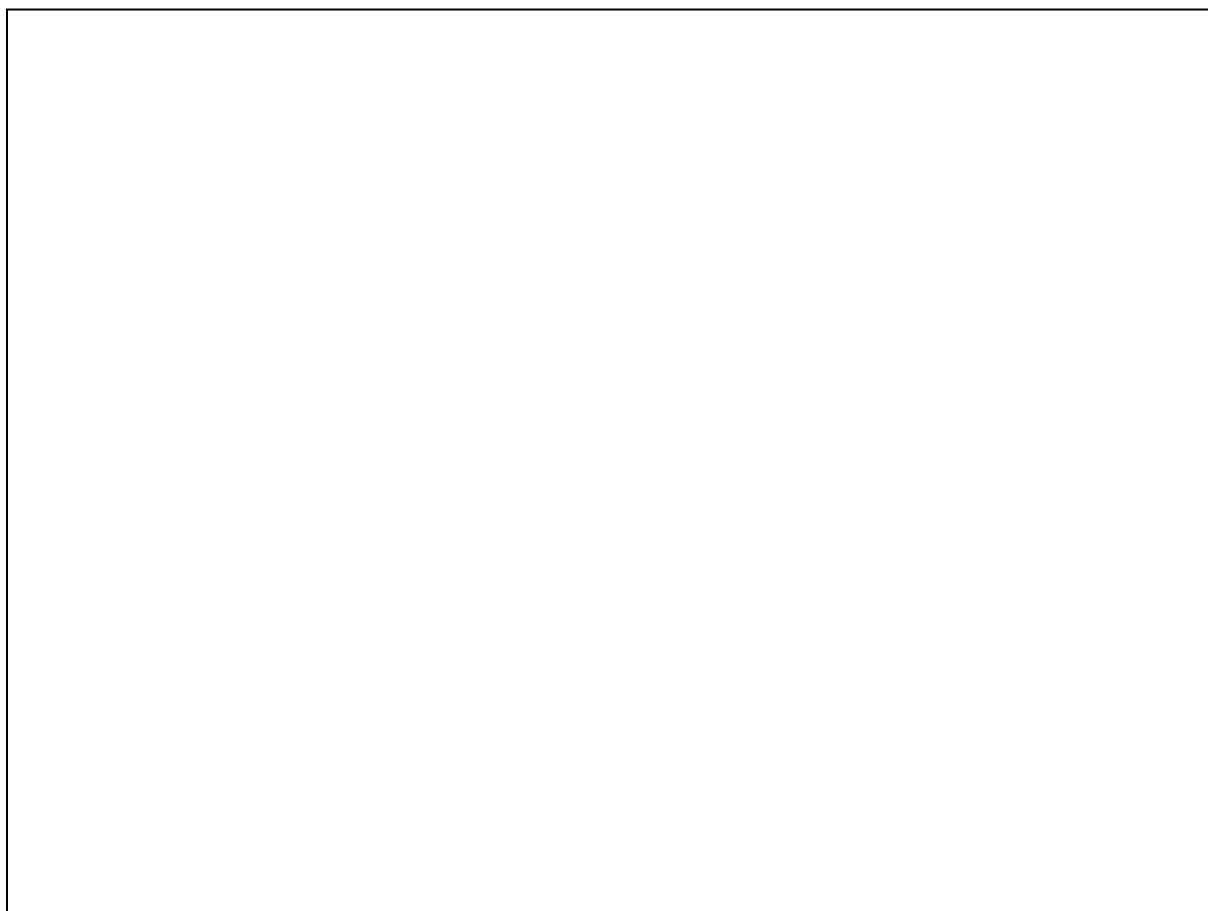


Slika 1. Prikaz električne provodnosti otopine NaCl ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) kao funkcije temperature

Komentar rezultata:

Tablica 2. Utjecaj koncentracije na električnu provodnost otopine NaCl pri sobnoj temperaturi ($\theta = \text{_____}^{\circ}\text{C}$)

$c / \text{mol dm}^{-3}$	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
κ (mjereno) /						
$\kappa / \text{S m}^{-1}$						



Slika 2. Prikaz električne provodnosti otopina NaCl kao funkcije koncentracije pri sobnoj temperaturi ($\theta = \text{_____}^{\circ}\text{C}$)

Komentar rezultata:

Tablica 3. Utjecaj vrste iona na električnu provodnost elektrolita

Elektrolit	HCl	KCl	NaCl
κ (mjereno) /			
$\kappa / \text{S m}^{-1}$			

Komentar rezultata:

Zaključak:

Pitanja:

1. Što su elektroliti i kojeg su reda vodiči takve tvari?
2. Što su jaki, a što slabi elektroliti?
3. Kako se mijenja električna provodnost ovisno o koncentraciji?

Vježba 2.

Datum	Ime i prezime studenta
-------	------------------------

KONDUKTOMETRIJA 2 **Molarna provodnost elektrolita**

Uvod

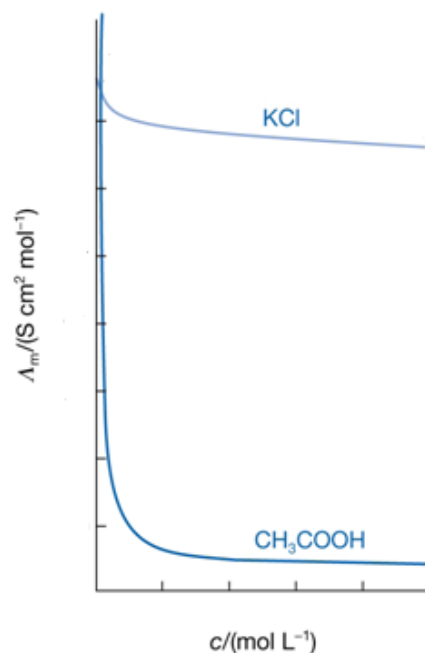
Molarna provodnost elektrolita (Λ) odgovara provodnosti otopine koja sadržava 1 mol otopljene tvari u jediničnoj kocki od 1 m^3 (jedinичna se kocka sastoji od dviju elektroda površine 1 m^2 postavljenih na međusobnoj udaljenosti od 1 m). Veza između električne (κ / S m^{-1}) i molarne (Λ / $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$) provodnosti opisana je relacijom:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (2.1.)$$

gdje je c koncentracija otopine elektrolita izražena u mol dm^{-3} . Budući da u otopinama elektrolita električnu struju provode ioni (riječ je o vodičima 2. reda), i električna i molarna provodnost ovise o temperaturi, prirodi ispitivane tvari te njezinoj koncentraciji.

Koncentracijska ovisnost molarne provodnosti upućuje na postojanje dviju vrsta elektrolita (slika 1.):

- a) **jaki elektroliti** - molarna se provodnost malo mijenja s koncentracijom, općenito se lagano smanjuje s povećanjem koncentracije elektrolita
- b) **slabi elektroliti** - molarna provodnost pri koncentracijama bliskim 0 ponaša se kao ona jakih elektrolita, ali se naglo smanjuje s povećanjem koncentracije.



Slika 1. Koncentracijska ovisnost molarne provodnosti tipičnog jakog elektrolita kalijeva klorida i slabog elektrolita octene kiseline

Za jake elektrolite, koji disociraju u potpunosti, ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji otopine opisana je **Kohlrauschovim zakonom kvadratnog korijena**:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - b\sqrt{c} \quad (2.2.)$$

gdje je Λ_{∞} molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju izražena u $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$, a b konstanta proporcionalnosti koja ovisi o svojstvima otapala, temperaturi i prirodi elektrolita (može se odrediti grafički iz nagiba pravca ovisnosti Λ o $\sqrt{c}$).

Molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju (Λ_{∞}) može se izračunati uporabom **Kohlrauschova zakona o nezavisnom migriranju iona** koji kaže: „Pri beskonačnom razrjeđenju molarna provodnost 1 : 1 elektrolita jednaka je sumi molarnih provodnosti odgovarajućih iona“, a opisan je relacijom:

$$\Lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}(\text{K}^+) + \lambda_{\infty}(\text{A}^-) \quad (2.3.)$$

gdje su $\lambda_{\infty}(\text{K}^+)$ i $\lambda_{\infty}(\text{A}^-)$ ionske molarne provodnosti pri beskonačnom razrjeđenju kationa (K^+) i aniona (A^-). Za jaki elektrolit, npr. KCl,

$$\Lambda_{\infty}(\text{KCl}) = \lambda_{\infty}(\text{K}^+) + \lambda_{\infty}(\text{Cl}^-) \quad (2.4.)$$

Otopine slabih elektrolita samo su djelomice disocirane (imaju mali stupanj disocijacije), pa je i molarna provodnost slabih elektrolita niža od molarne provodnosti jakih elektrolita. Razrjeđenjem otopina slabih elektrolita povećava se stupanj disocijacije te raste molarna provodnost. U uvjetima beskonačnog razrjeđenja postiže se granična vrijednost (Λ_{∞}) koja je za slabi elektrolit (npr. octenu kiselinu) opisana relacijom:

$$\Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_{\infty}(\text{H}^+) + \lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COO}^-) \quad (2.5.)$$

Stupanj disocijacije (α) slabog elektrolita definiran je omjerom molarne provodnosti (Λ) i granične vrijednosti (Λ_{∞}) prema relaciji:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} \quad (2.6.)$$

Konstanta disocijacije (K) nekog binarnog elektrolita (npr. octene kiseline) definirana je relacijom:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \quad (2.7.)$$

gdje je c koncentracija elektrolita (octene kiseline) izražena u mol dm^{-3} .

Izvedba eksperimenta

U tikvicama od 100 cm³ prirede se otopine jakog (KCl) i slabog (CH₃COOH) elektrolita razrjeđivanjem odgovarajuće ishodne otopine koncentracije 1 mol dm⁻³. Priređuju se otopine sljedećih koncentracija: 1 · 10⁻¹ mol dm⁻³, 5 · 10⁻² mol dm⁻³, 1 · 10⁻² mol dm⁻³, 5 · 10⁻³ mol dm⁻³ i 1 · 10⁻³ mol dm⁻³. U kivetu za mjerenje provodnosti najprije se stavi voda (izmjeri se κ (otapala)), a nakon toga redom se izmjere električne provodnosti otopina jakog, a nakon toga slabog elektrolita. Mjerenja se izvode uranjanjem konduktometrijske ćelije u otopinu (treba paziti da ćelija bude u potpunosti uronjena u otopinu te da ne dodiruje stijenke kivete), počevši od otopine najniže prema otopini najviše koncentracije. Pri promjeni elektrolita konduktometrijska se ćelija dobro ispere destiliranom vodom te obriše staničevinom.

Prikaz i obrada rezultata

Korigiraju se izmjerene vrijednosti električne provodnosti (κ) s obzirom na električnu provodnost otapala (vode) prema relaciji:

$$\kappa(\text{elektrolita}) = \kappa(\text{mjereno}) - \kappa(\text{otapala}) \quad (2.8.).$$

Izračunaju se vrijednosti molarne provodnosti (Λ) jakog i slabog elektrolita uporabom relacije (2.1.) te molarne provodnosti pri beskonačnom razrjeđenju (Λ_{∞}) uporabom Kohlrauschova zakona o nezavisnom migriranju iona, odnosno relacije (2.4.) za jaki elektrolit te relacije (2.5.) za slabi elektrolit.

Grafički se prikaže ovisnost $\Lambda / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ o $\sqrt{(c / \text{mol dm}^{-3})}$ za jaki elektrolit (iz nagiba pravca opisanog relacijom (2.2.) odredi se konstanta b , a iz odsječka Λ_{∞}) te za slabi elektrolit (dobije se nelinearna ovisnost).

Zadatak vježbe: odrediti molarnu provodnost jakog i slabog elektrolita te stupanj disocijacije i konstantu disocijacije slabog elektrolita.

Pribor i kemikalije: konduktometar s konduktometrijskom ćelijom, 5 odmjernih tikvica od 100 cm³, čaša od 250 cm³, 2 čaše od 50 cm³, graduirane pipete od 1 cm³, 5 cm³ i 10 cm³, KCl ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), CH₃COOH ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), staničevina.

Opis postupka:

Priprava otopina:

Tablica 1. Prikaz vrijednosti električne (κ) i molarne (λ) provodnosti otopina KCl određenih s pomoću konduktometra na sobnoj temperaturi. κ (otapala) = _____

$\frac{c}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\left(\frac{c}{\text{mol dm}^{-3}}\right)^{1/2}$	$\frac{\kappa \text{ (mjereno)}}{\text{S cm}^{-1}}$	$\frac{\kappa \text{ (mjereno)}}{\text{S cm}^{-1}}$	$\frac{\kappa \text{ (korigirano)}}{\text{S cm}^{-1}}$	$\frac{\lambda}{\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
$1 \cdot 10^{-3}$					
$5 \cdot 10^{-3}$					
$1 \cdot 10^{-2}$					
$5 \cdot 10^{-2}$					
$1 \cdot 10^{-1}$					

Račun:

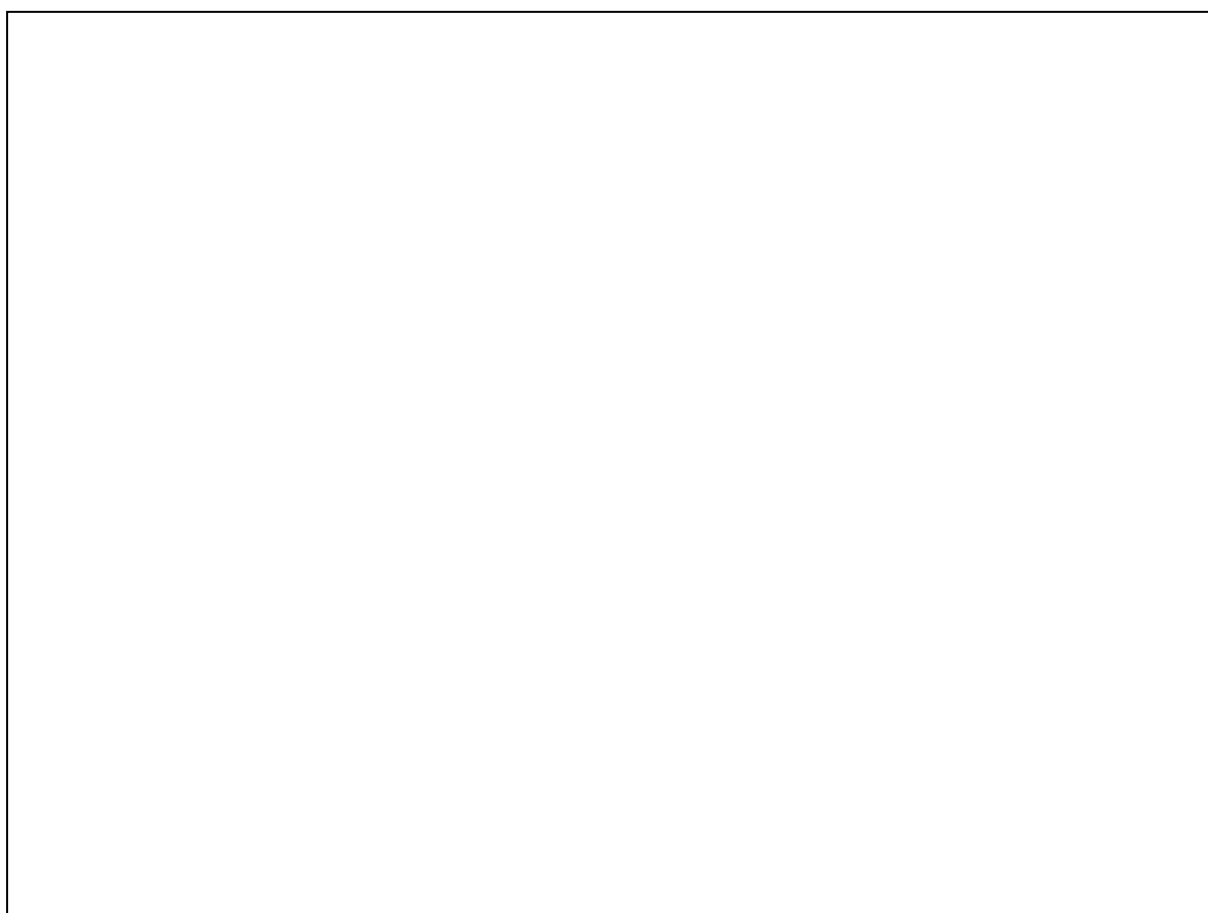
Tablica 2. Prikaz vrijednosti električne (κ) i molarne (λ) provodnosti otopina CH_3COOH određenih s pomoću konduktometra na sobnoj temperaturi. κ (otapala) = _____

$\frac{c}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\left(\frac{c}{\text{mol dm}^{-3}}\right)^{1/2}$	$\frac{\kappa \text{ (mjereno)}}{\text{S cm}^{-1}}$	$\frac{\kappa \text{ (mjereno)}}{\text{S cm}^{-1}}$	$\frac{\kappa \text{ (korigirano)}}{\text{S cm}^{-1}}$	$\frac{\lambda}{\text{S cm}^2\text{mol}^{-1}}$
$1 \cdot 10^{-3}$					
$5 \cdot 10^{-3}$					
$1 \cdot 10^{-2}$					
$5 \cdot 10^{-2}$					
$1 \cdot 10^{-1}$					
1					

Račun:

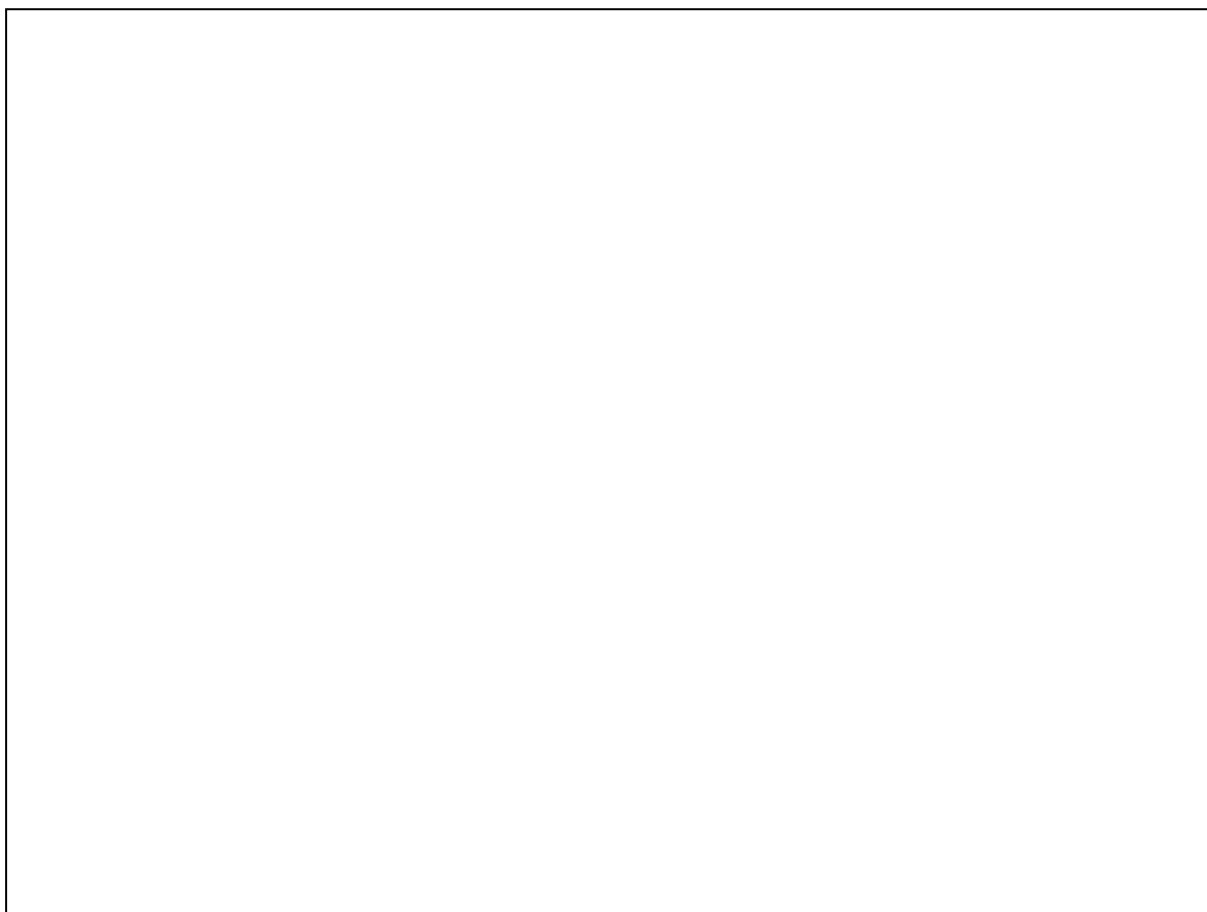
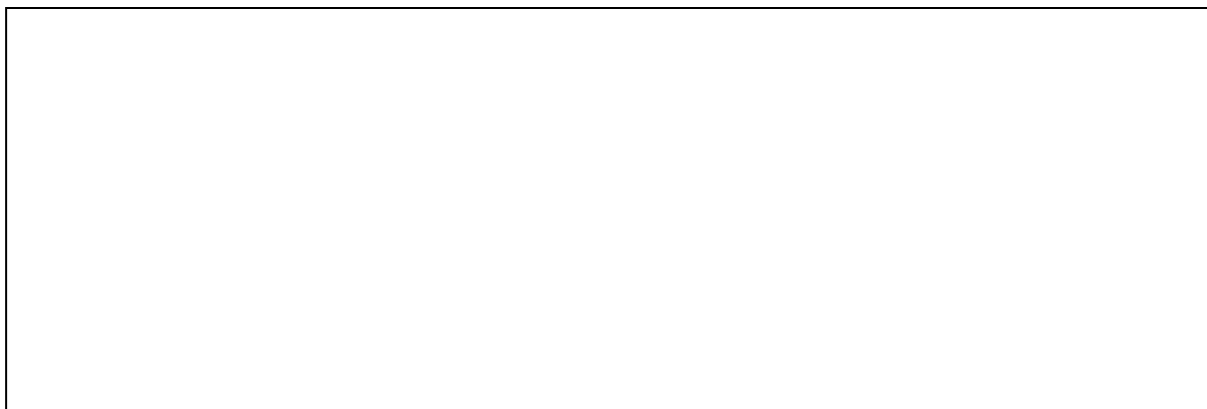
Tablica 3. Vrijednosti stupnja disocijacije (α) i konstante disocijacije octene kiseline (K_a) izračunane iz molarnih provodnosti otopina CH_3COOH (tablica 2.) na osnovi poznate molarne provodnosti pri beskonačnom razrjeđenju octene kiseline ($\Lambda_\infty(\text{CH}_3\text{COOH}) =$ _____)

$\frac{c}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{\lambda}{\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}}$	α	$\frac{K_a}{\text{mol dm}^{-3}}$
$1 \cdot 10^{-3}$			
$5 \cdot 10^{-3}$			
$1 \cdot 10^{-2}$			
$5 \cdot 10^{-2}$			
$1 \cdot 10^{-1}$			
1			
		$\frac{\bar{K}_a}{\text{mol dm}^{-3}}$	



Slika 1. Prikaz ovisnosti molarne provodnosti ispitivanih otopina KCl kao funkcije korijena koncentracije

Grafičko određivanje Λ_{∞} (KCl) i konstante (b) iz slike 1.:



Slika 2. Prikaz ovisnosti molarne provodnosti ispitivanih otopina CH_3COOH kao funkcije korijena koncentracije

Zaključak:

Pitanja:

1. Kako glasi Kohlrauschov zakon kvadratnog korijena?
2. Što je molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju i kako se može izračunati za 1 : 1 elektrolit?
3. Grafički prikažite promjenu molarne provodnosti (Λ) s promjenom koncentracije (c) za jaki i slabi elektrolit.
4. Definirajte stupanj disocijacije i konstantu disocijacije binarnog elektrolita.

Poveznica na videomaterijal: <https://youtu.be/sBI3B00s6RI>

Vježba 3.

Datum	Ime i prezime studenta
-------	------------------------

POTENCIOMETRIJA 1

Mjerenje pH

Uvod

Kiselost otopine ovisi o koncentraciji H^+ iona, a izražava se fizičkom veličinom pH koja je definirana relacijom:

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (3.1.)$$

gdje je a_{H^+} relativni aktivitet vodikovih iona koji se definira kao umnožak koncentracije vodikovih iona (c_{H^+}) i koeficijenta aktiviteta vodikovih iona u otopini (γ).

Elektrokemijske metode mjerenja pH temelje se na Nernstovoj jednadžbi:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O^{\nu_O}}{a_R^{\nu_R}} \quad (3.2.)$$

gdje je E elektrodni potencijal, E° standardni elektrodni potencijal, R opća plinska konstanta ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T termodinamička temperatura, z broj elektrona koji se izmijeni pri reakciji, F Faradayeva konstanta ($F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$), a_O aktivitet oksidiranog i a_R aktivitet reduciranog oblika specije, koja sudjeluje u elektrodnoj reakciji, te ν_O stehiometrijski koeficijent oksidiranog i ν_R stehiometrijski koeficijent reduciranog oblika navedene specije.

Za elektrode osjetljive na koncentraciju vodikovih iona (npr. staklenu elektrodu), Nernstova jednažba može se pisati u sljedećem obliku:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln y \cdot c_{H^{+}} \quad (3.3.)$$

gdje je E elektrodni, a E° standardni elektrodni potencijal staklene elektrode, a umnožak $y \cdot c_{H^{+}}$ predstavlja relativni aktivitet vodikovih iona u otopini ($a_{H^{+}}$).

Elektromotorna sila (E_{MF}) galvanskog članka, koji se sastoji od **indikatorske** staklene elektrode (njezin elektrodni potencijal ovisi o aktivitetu H^{+} iona) i **referentne** kalomelove elektrode (potencijal je te elektrode konstantan), računa se prema relaciji:

$$E_{MF} = E - E_{ref} \quad (3.4.)$$

gdje je E potencijal staklene, a E_{ref} potencijal kalomelove elektrode. Tijekom eksperimenta bit će korištena kombinirana pH-elektroda koja se sastoji od staklene i kalomelove elektrode.

Za baždarenje elektrode, pri mjerenju pH vrijednosti otopine, koriste se standardni puferi. Puferi su otopine slabih kiselina i njihovih soli, relativno visoke koncentracije i vrlo stabilne pH vrijednosti.

U vježbi će kao otopina pufera biti korištena otopina octene kiseline (CH_3COOH) i natrijeva acetata (CH_3COONa) čija se pH vrijednost može izračunati iz konstante ravnoteže disocijacije octene kiseline (K) prema relaciji:

$$K = \frac{c_{H^{+}} c_{A^{-}}}{c_{HA}} \quad (3.5.)$$

gdje je c_{A^-} koncentracija acetatnog iona (CH_3COO^-), a c_{HA} koncentracija octene kiseline. Ako je riječ o koncentriranim otopinama natrijeva acetata i octene kiseline, može se reći da je c_{A^-} jednaka ukupnoj koncentraciji natrijeva acetata, a c_{HA} ukupnoj koncentraciji octene kiseline, stoga se iz relacije (3.5.) može izračunati koncentracija H^+ iona:

$$c_{H^+} = K \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} \quad (3.6.),$$

odnosno pH:

$$pH = -\log K - \log \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} \quad (3.7.)$$

uz poznatu vrijednost konstante ravnoteže disocijacije octene kiseline ($K = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$).

Precizna se mjerenja pH izvode tako da se izmjeri elektromotorna sila galvanskog članka za dva standardna pufera ($E_{MF(1)}$ i $E_{MF(2)}$) te za ispitivanu otopinu acetatnog pufera ($E_{MF(x)}$) pri čemu je poželjno da se pH ispitivane otopine (pH_x) nalazi između pH vrijednosti standardnih pufera (pH_1 i pH_2). Na osnovi određenih elektromotornih sila ($E_{MF(1)}$, $E_{MF(2)}$ i $E_{MF(x)}$) i pH vrijednosti standardnih pufera, izračuna se pH ispitivane otopine acetatnog pufera (pH_x) uporabom relacije:

$$pH_x = \frac{E_{MF(x)} - E_{MF(1)}}{E_{MF(2)} - E_{MF(1)}} (pH_2 - pH_1) + pH_1 \quad (3.8.).$$

Izvedba eksperimenta

U tikvicama od 100 cm^3 prirede se otopine octene kiseline (CH_3COOH) i natrijeva acetata (CH_3COONa) sljedećih koncentracija: $0,1\text{ mol dm}^{-3}$, $0,01\text{ mol dm}^{-3}$ i $0,001\text{ mol dm}^{-3}$. Uporabom relacije (3.7.) izračunaju se odgovarajući omjeri $\frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}$, da se priredi pet otopina acetatnih pufera različitih pH vrijednosti (teorijske pH vrijednosti).

Baždari se pH-metar, uporabom standardnih pufera, izmjere se pH vrijednosti i elektromotorne sile (E_{MF}) standardnih pufera te se nakon toga isti podatci (pH i E_{MF}) odrede i za priređene acetatne pufere.

Prikaz i obrada rezultata

Grafički se prikaže ovisnost E_{MF} o pH standardnih pufera te se iz dobivenog kalibracijskog pravca grafički odrede pH vrijednosti priređenih acetatnih pufera na osnovi pH-metrom određenih E_{MF} vrijednosti. Također se izračunaju pH vrijednosti acetatnih pufera uporabom relacije (3.8.).

Zadatak vježbe: upoznati se s radom pH metra te odrediti pH vrijednosti i elektromotornu silu otopina pufera.

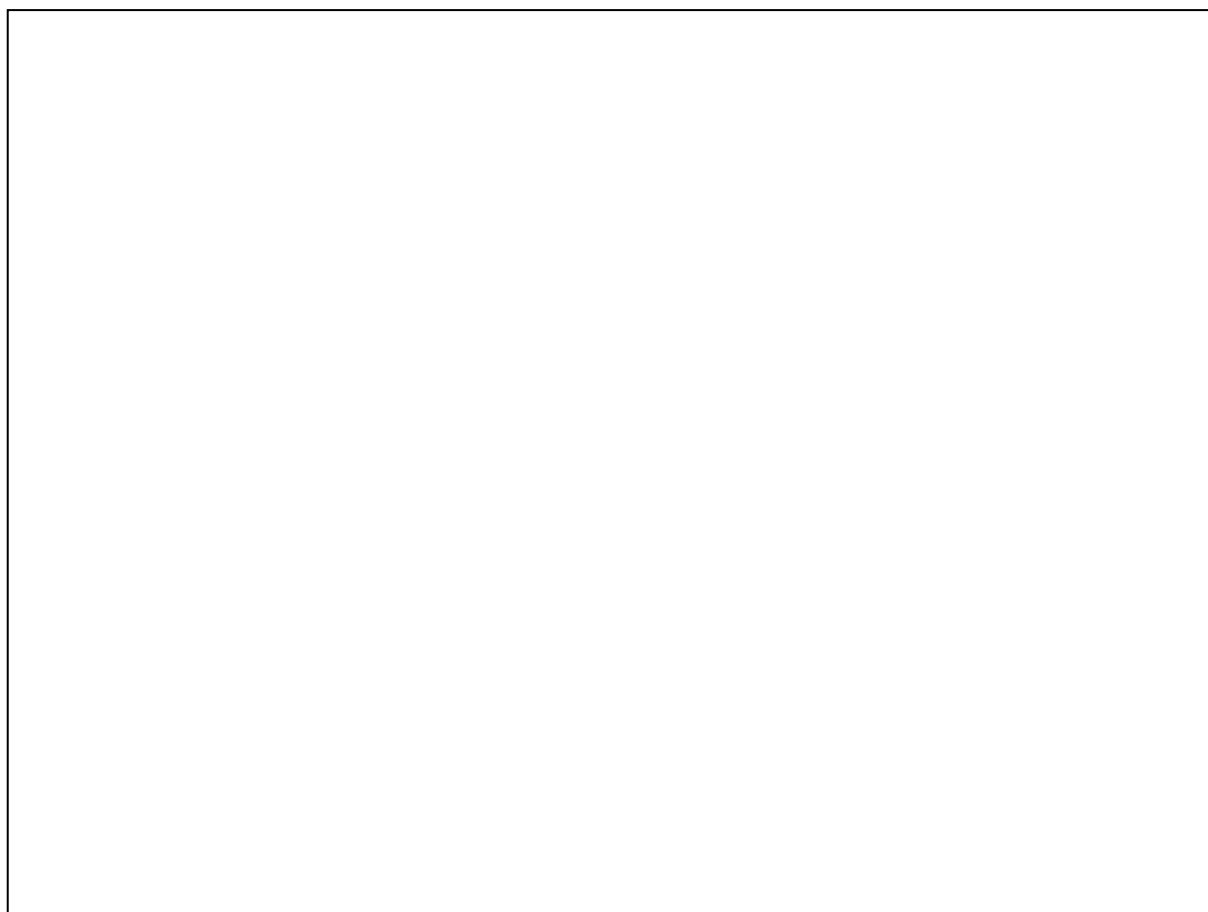
Pribor i kemikalije: pH-metar s kombiniranom elektrodom, 5 čaša od 25 cm³, 5 odmjernih tikvica od 100 cm³, odmjerne pipete od 1 cm³ i 10 cm³, standardne otopine pufera (pH = 2 i 11), CH₃COOH ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), CH₃COONa ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), staničevina.

Opis postupka:

Priprava otopina pufera:

Tablica 1. Prikaz pH vrijednosti i elektromotornih sila (E_{MF}) otopina pufera određenih računski, grafički i s pomoću pH-metra

uzorak	pH (teorijski)	pH (grafički)	pH (računski)	pH	E_{MF} / mV
				(određeni pH-metrom)	
pufer 1	-	-	-		
pufer 2	-	-	-		



Slika 1. Grafičko određivanje pH vrijednosti ispitivanih acetatnih pufera

Račun:

Komentar rezultata:

Zaključak:

Pitanja:

1. Što su puferi te kako se definira pH?
2. Što je elektromotorna sila (napišite i objasnite jednadžbu)?
3. Kako ćete dobiti računski i grafički podatak pH vrijednosti u svojoj vježbi?

Poveznica na videomaterijal: <https://youtu.be/USxJPTPTsvg>

Vježba 4.

Datum	Ime i prezime studenta
-------	------------------------

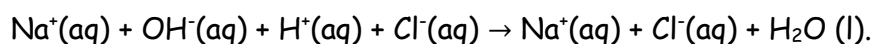
POTENCIOMETRIJA 2 **Potenciometrijska titracija**

Uvod

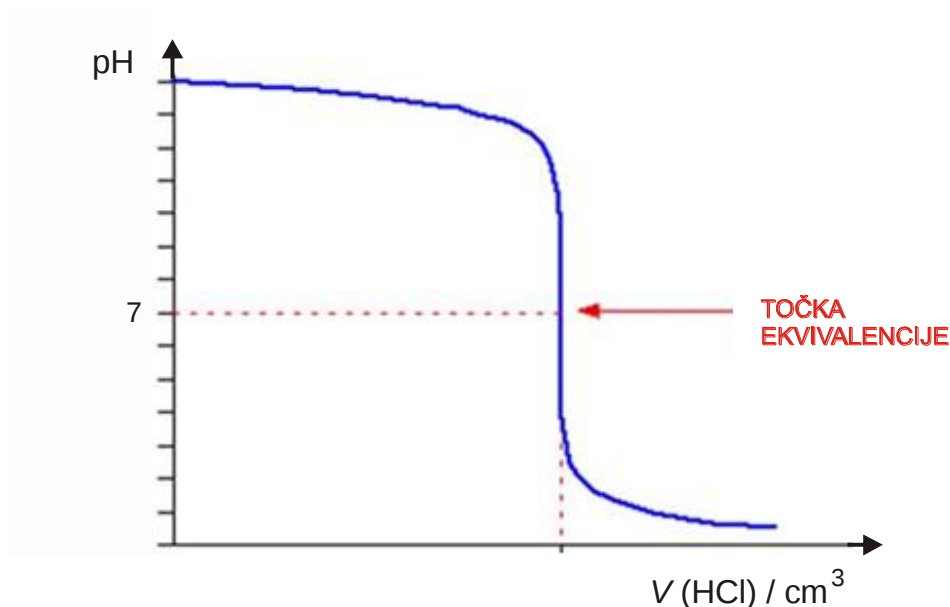
Potenciometrijske titracije temelje se na mjerenju elektrodnog potencijala odgovarajuće mjerne elektrode kao funkcije dodanog volumena standardne otopine. Često se primjenjuju za određivanje koncentracije nepoznate količine ispitivane tvari (analita), a točka ekvivalencije određuje se mjerenjem razlike potencijala čime se postiže veća točnost (isključuje se vizualno određivanje točke ekvivalencije na temelju promjene boje indikatora).

Tijekom potenciometrijske titracije mjeri se razlika potencijala između elektrode sa stalnim potencijalom (referentne elektrode, npr. kalomelove elektrode) i indikatorske elektrode (npr. staklene elektrode) čiji potencijal ovisi o koncentraciji jednog ili više sudionika u reakciji (potencijal staklene elektrode ovisi o koncentraciji H^+ iona). Tijekom titracije prati se promjena elektrodnog potencijala indikatorske elektrode (odnosno elektromotorna sila), a najveća promjena potencijala (odnosno elektromotorne sile) javlja se u točki ekvivalencije.

Kod titracije natrijeve lužine klorovodičnom kiselinom (slika 1.) odvija se sljedeća reakcija:

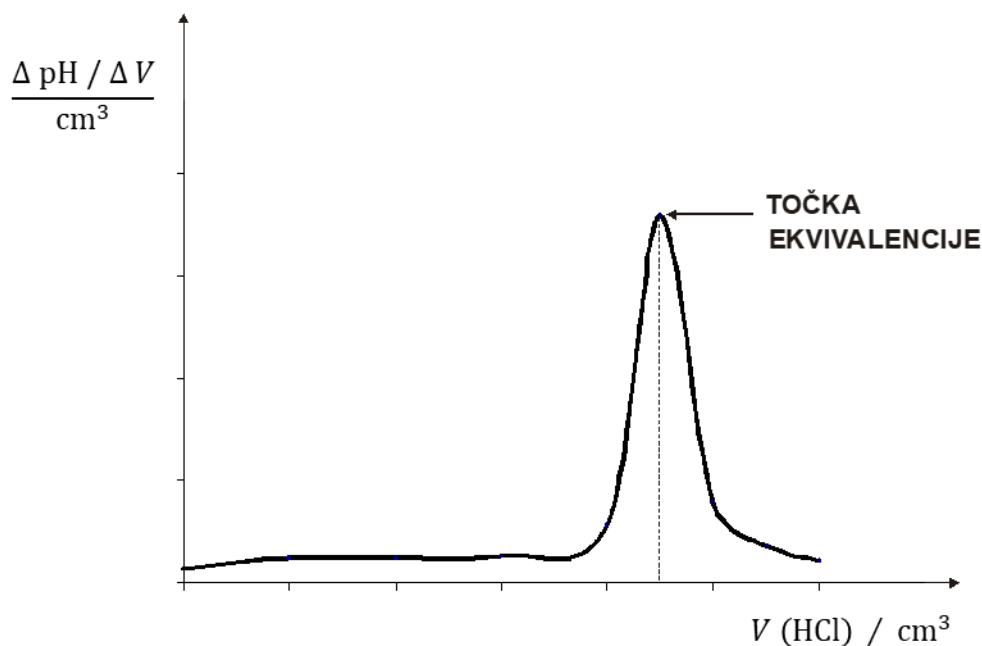


Dodavanjem klorovodične kiseline u otopinu lužine ($\text{pH} \sim 11$) smanjuje se količina OH^- iona u otopini (mijenja se potencijal staklene elektrode, a time i elektromotorna sila). U točki je ekvivalencije količina H^+ i OH^- iona jednaka ($\text{pH} = 7$), nastaju sol i voda, a nakon točke ekvivalencije u otopini ostaju slobodni H^+ ioni ($\text{pH} \sim 3$).



Slika 1. Potenciometrijska titracija jake baze (NaOH) jakim kiselinom (HCl)

Za preciznije određivanje točke ekvivalencije koristi se diferencijalna krivulja potenciometrijske titracije koja prikazuje ovisnost $\Delta\text{pH}/\Delta V$ o volumenu (V/cm^3) dodanog titranta (otopine HCl) gdje u točki ekvivalencije $\Delta\text{pH}/\Delta V$ ima maksimalnu vrijednost (slika 2.).



Slika 2. Diferencijalna krivulja potencijometrijske titracije jake baze (NaOH) jakim kiselinom (HCl)

Izvedba eksperimenta

Za potencijometrijsku titraciju koristi se pH metar s kombiniranom pH-elektrodom koja se sastoji od indikatorske staklene elektrode i referentne kalomelove elektrode. Prije mjerenja pH metar baždari se sa standardnim otopinama pufera.

Dobiveni uzorak NaOH u odmjernoj tikvici od 100 cm^3 nadopuni se destiliranom vodom do oznake. Otpipetira se 25 cm^3 uzorka u čašu od 400 cm^3 te se do 200 cm^3 doda destilirana voda. U čašu se ubaci magnetiće, otopina se dobro promiješa te se izmjeri pH otopine uzorka prije dodatka titranta (otopine HCl). Bireta se napuni otopinom HCl ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), stavi se iznad čaše te se uzorak titrira (rade se orijentacijska i precizna titracija).

U orijentacijskoj se titraciji dodaje po 1 cm^3 otopine HCl sve dok se nakon naglog pada pH vrijednosti ponovno ne uspostavi približno konstantna pH vrijednost (do $\text{pH} \sim 3$). U preciznoj se titraciji ponovno napravi otopina kao i za orijentacijsku titraciju (otpipetira se 25 cm^3 uzorka i doda se do 200 cm^3 destilirane vode) te se dodaje po $0,5\text{ cm}^3$ otopine HCl oko točke ekvivalencije.

Prikaz i obrada rezultata

Na istom se dijagramu prikažu rezultati orijentacijske i precizne potencimetrijske titracije (podatci se označe drugačijom bojom ili simbolima te se označi koji se podatci odnose na koju titraciju). Prikaže se ovisnost $\Delta\text{pH}/\Delta V/\text{cm}^3$ o volumenu dodane otopine HCl te se iz maksimuma dobivene diferencijalne krivulje odredi $V(\text{HCl})$ u točki ekvivalencije. Na osnovi tog podatka i poznatih $c(\text{HCl})$ i $V(\text{NaOH})$ izračuna se koncentracija otopine NaOH.

Zadatak vježbe: potencijometrijskom titracijom otopine natrijeve lužine otopinom klorovodične kiseline odrediti nepoznatu koncentraciju otopine natrijeve lužine.

Pribor i kemikalije: pH-metar s kombiniranom elektrodom, čaše od 250 cm³ i 100 cm³, odmjerna tikvica od 100 cm³, odmjerna pipeta od 25 cm³, bireta, stakleni lijevak, magnetska miješalica, teflonski mješač, HCl ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), standardne otopine pufera (pH = 4 i 9), staničevina.

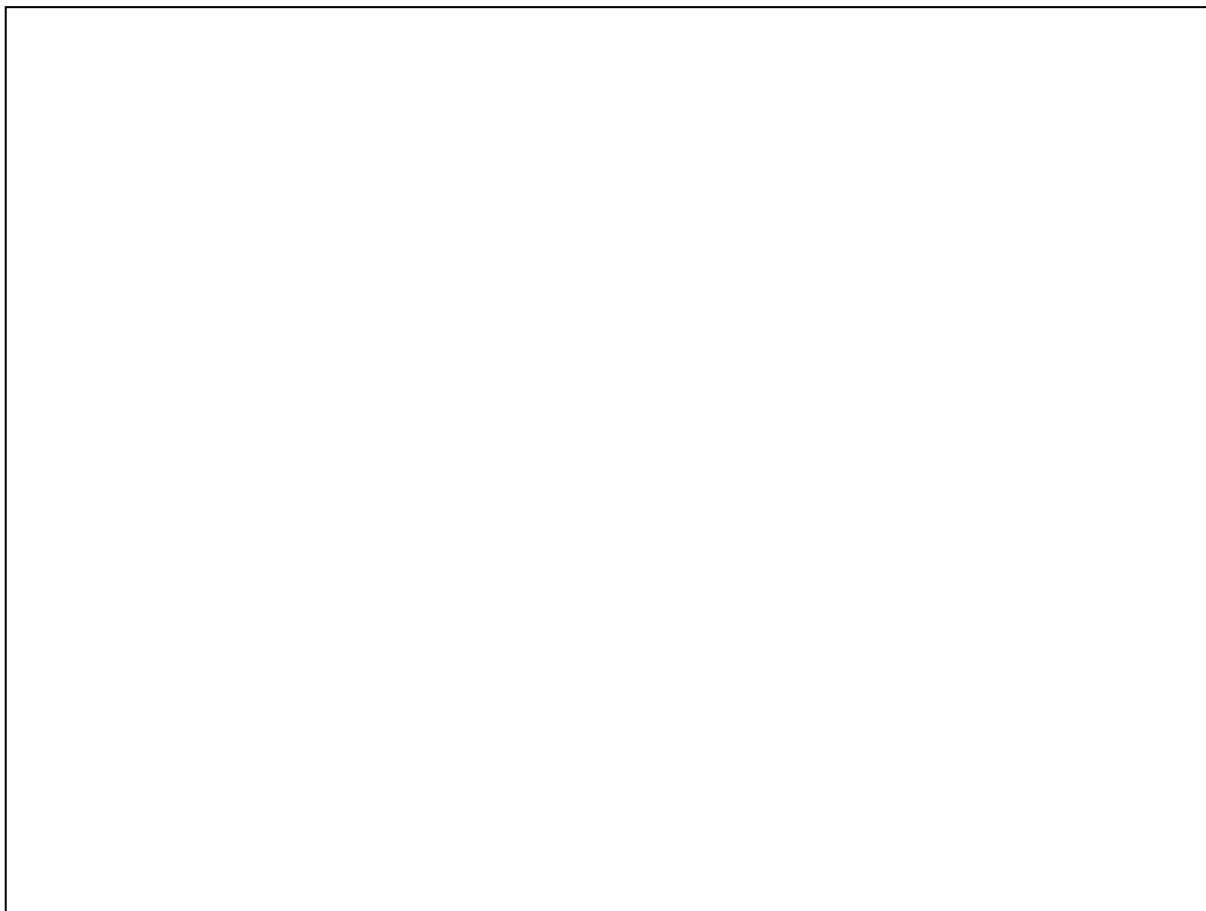
Opis postupka:

Tablica 1. Prikaz rezultata orijentacijske potencimetrijske titracije otopine natrijeva hidroksida otopinom klorovodične kiseline ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$)

$\frac{V(\text{HCl})}{\text{cm}^3}$	pH	$\frac{V(\text{HCl})}{\text{cm}^3}$	pH	$\frac{V(\text{HCl})}{\text{cm}^3}$	pH

Tablica 2. Prikaz rezultata precizne potencimetrijske titracije otopine natrijeva hidroksida otopinom klorovodične kiseline ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$)

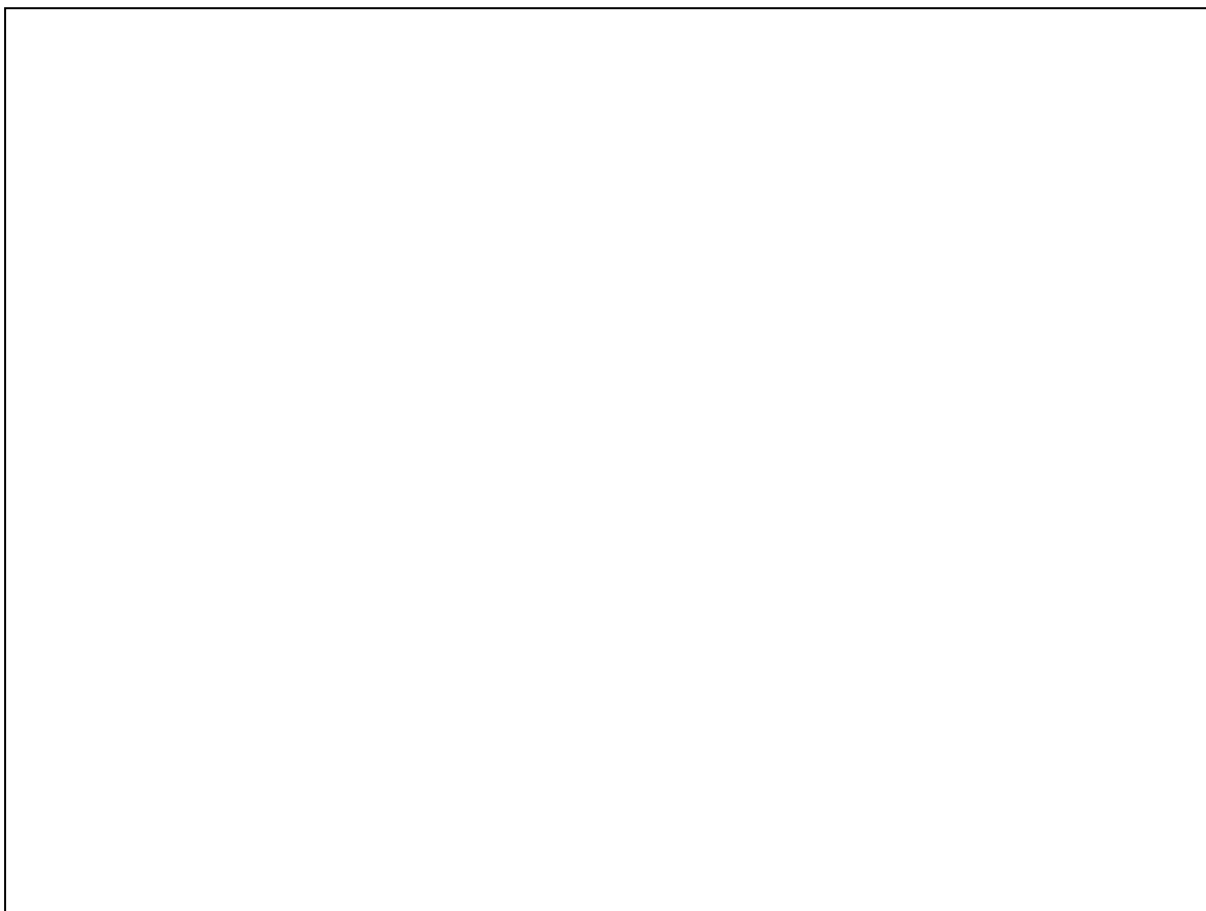
$\frac{V(\text{HCl})}{\text{cm}^3}$	pH	$\frac{V(\text{HCl})}{\text{cm}^3}$	pH	$\frac{V(\text{HCl})}{\text{cm}^3}$	pH



Slika 1. Prikaz rezultata orijentacijske (___) i precizne (___) potenciometrijske titracije otopine natrijeva hidroksida otopinom klorovodične kiseline ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$)

Tablica 3. Podatci potrebni za crtanje diferencijalne krivulje potenciometrijske titracije otopine natrijeva hidroksida otopinom klorovodične kiseline ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) izračunani iz rezultata precizne potenciometrijske titracije

$\frac{V(\text{HCl})}{\text{cm}^3}$	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta V/\text{cm}^3$	$\frac{V(\text{HCl})}{\text{cm}^3}$	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta V/\text{cm}^3$



Slika 2. Grafičko određivanje točke ekvivalencije iz diferencijalne krivulje potenciometrijske titracije otopine natrijeva hidroksida otopinom klorovodične kiseline ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$)

Račun:



Zaključak:**Pitanja:**

1. Navedite koje su prednosti potenciometrijske titracije u odnosu na klasičnu titraciju.
2. Što je diferencijalna krivulja i koja je njezina prednost u odnosu na titracijsku krivulju koja prikazuje ovisnost pH o volumenu?
3. Kako ćete izračunati koncentraciju otopine NaOH s pomoću eksperimentalnih podataka?

Poveznica na videomaterijal: <https://youtu.be/xprBfj-t9qI>

Vježba 5.

Datum

Ime i prezime studenta

SPEKTROFOTOMETRIJA

Lambert-Beerov zakon

Uvod

Apsorpcija svjetlosti

Tijekom prolaska svjetlosti kroz neki uzorak, ovisno o svojstvu tvari i valnoj duljini svjetlosti (λ), dolazi do njezine apsorpcije što uzrokuje smanjenje intenziteta ili snage upadnog snopa svjetlosti. Smanjenje snage snopa svjetlosti proporcionalno je debljini apsorbirajućeg sloja i koncentraciji jedinki koje apsorbiraju zračenje:

$$-\frac{d\phi}{dx} = k c \phi \quad (5.1.)$$

gdje je: ϕ - snaga zračenja izražena u Js^{-1}

dx - debljina sloja koji je prošla zraka svjetlosti izražena u m

c - množinska koncentracija tvari koja apsorbira svjetlost izražena u mol dm^{-3}

k - molarni Napierov koeficijent apsorpcije koji ovisi o valnoj duljini i svojstvu tvari.

Integriranjem relacije (1) u granicama od $x = 0$ do $x = l$ dobije se izraz koji opisuje smanjenje snage svjetlosti tijekom prolaska kroz uzorak debljine l :

$$\int_{\phi_0}^{\phi} \frac{d\phi}{\phi} = -kc \int_0^l dx \quad (5.2.)$$

iz čega slijedi:

$$\ln \frac{\phi_0}{\phi} = kcl \quad (5.3.)$$

gdje je ϕ_0 snaga upadne svjetlosti, ϕ snaga svjetlosti nakon prolaska kroz uzorak te l debljina uzorka izražena u cm.

Apsorbancija (A) je definirana dekadskim logaritmom omjera snaga upadnog i izlaznog zračenja:

$$A = \log \frac{\phi_0}{\phi} = \frac{k}{\ln 10} cl \quad (5.4.)$$

gdje je $\varepsilon = \frac{k}{\ln 10}$ molarni (dekadski) apsorpcijski koeficijent čija vrijednost ovisi o valnoj duljini, izražen u $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Jednadžba (5.4.) se može pisati u obliku:

$$A = \varepsilon cl \quad (5.5.)$$

pa se kombinacijom relacija (5.4.) i (5.5.) dobiva kvantitativni oblik Lambert-Beerova zakona koji služi za određivanje koncentracije otopljene tvari:

$$A = \log \frac{\phi_0}{\phi} = \varepsilon cl \quad (5.6.).$$

Spektrofotometri

Spektrofotometri su uređaji za analizu spektra elektromagnetskog zračenja, a služe za mjerenje apsorbancije ispitivanog uzorka kao funkcije valne duljine svjetlosti. Na vježbama će biti korišten Shimadzu UV-1700 spektrofotometar (slika 1.) koji se sastoji od:

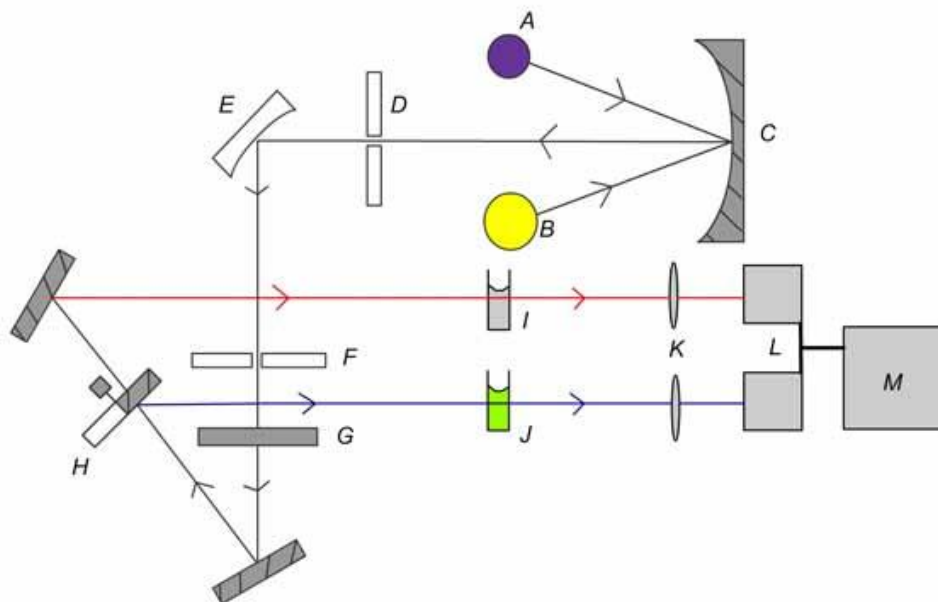
izvora zračenja - žarulje koja daje bijelu svjetlost podjednakih intenziteta za cijelo područje valnih duljina (halogena žarulja u vidljivom dijelu spektra i deuterijeva žarulja u ultraljubičastom dijelu spektra)

disperznog elementa (monokromatora) - prizme ili optičke rešetke koja razdvaja svjetlost izvora zračenja prema valnim duljinama. Njegova moć razlučivanja ovisi o širini pukotine između izvora i prizme (D), a raspon valnih duljina, koji se propušta na uzorak, ovisi o širini izlazne pukotine (F)

prostora za uzorke - tekući se uzorci stavljaju u kivete (posude staklenih stijenki) čija širina, tj. udaljenost njihovih usporednih stijenki, određuje duljinu puta svjetlosti kroz uzorak. Potrebno je izmjeriti snagu ulazne zrake svjetlosti, prije i nakon prolaska kroz uzorak. U slučaju otopina, to se izvodi tako da se kao referentni uzorak koristi kiveta s čistim otapalom. Otapalo se mora nalaziti u kiveti od istog materijala i jednake debljine kao i uzorak. Tako su konstruirani tzv. jednosnopni spektrofotometri (*single beam*), a složeniji su i pogodniji dvosnopni uređaji (*double beam*) kakvi će se koristiti u ovoj vježbi. Zraka monokromatske svjetlosti razdvoji se na dva snopa s pomoću zrcala (H), od kojih jedan prolazi kroz uzorak (J), a drugi kroz referentni uzorak (I). Snage obaju snopova mjere se istodobno i uspoređuju.

detektora zračenja i pretvornika - sastoji se od fotoćelije koja služi kao senzor (u ovom se uređaju kao detektor koristi silikonska fotodioda). Fotoćelija daje električni signal proporcionalan snazi svjetlosti koji se pojačava i preračunava u apsorbanciju.

procesora signala i uređaja za njegovo očitavanje - elektronička naprava koja pojačava električni signal iz detektora. Uređaj za njegovo očitavanje jest monitor računala s kojim je spektrofotometar povezan.



Slika 1. Shematski prikaz optičkog sustava dvosnog UV/VIS spektrofotometra s dvama detektorima: A - deuterijeva žarulja; B - halogena žarulja, C - zrcalo, D - ulazna pukotina, E - disperzni element, F - izlazna pukotina, G -filter, H - zrcalo koje dijeli ulaznu zraku na dva jednaka snopa; I - referentni uzorak, J - uzorak, K - leća, L - detektor, M - procesor signala i uređaj za njegovo očitavanje

Izvedba eksperimenta

Pripreme se otopine KMnO_4 sljedećih koncentracija: ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ i $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$). Odrede se apsorbancije priređenih otopina na UV/VIS spektrofotometru pri trima valnim duljinama: $\lambda = 505 \text{ nm}$, 525 nm i 545 nm . Na kraju se odrede apsorbancije otopine KMnO_4 nepoznate koncentracije pri navedenim valnim duljinama.

Prikaz i obrada rezultata

Grafički se prikaže ovisnost apsorbancija (A) standardnih otopina KMnO_4 o koncentraciji ($c / \text{mol dm}^{-3}$) (kalibracijski pravac) pri trima valnim duljinama. S pomoću određenih apsorbancija otopine KMnO_4 nepoznate koncentracije odredi se koncentracija tog uzorka iz baždarnog pravca pri odgovarajućoj valnoj duljini. Iz dobivenih se podataka izračuna srednja vrijednost koncentracije nepoznatog uzorka te se s pomoću tog podatka i poznate vrijednosti debljine uzorka ($l = 1 \text{ cm}$) odrede vrijednosti molarog apsorpcijskog koeficijenta (ϵ) uporabom jednadžbe (5.5.).

Zadatak vježbe: provjeriti Lambert-Beerov zakon konstruiranjem baždarnog dijagrama s pomoću otopina kalijeva permanganata poznatih koncentracija te određivanjem koncentracije otopine kalijeva permanganata nepoznate koncentracije. S pomoću Lambert-Beerova zakona odrediti vrijednost molarog apsorpcijskog koeficijenta (ε).

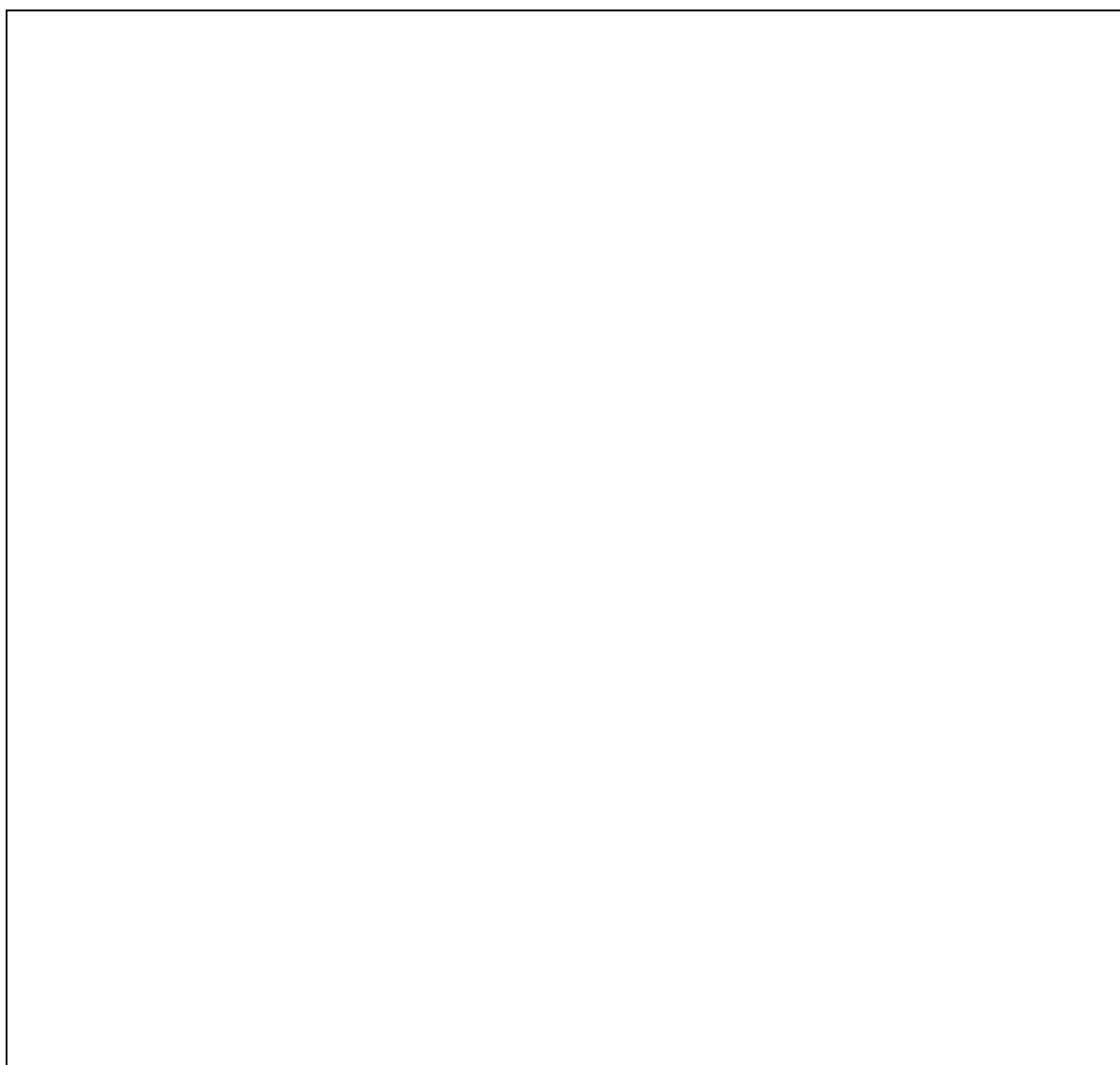
Pribor i kemikalije: UV/VIS spektrofotometar, 6 kiveta, 6 odmjernih tikvica od 100 cm³, čaša od 400 cm³, 2 graduirane pipete od 1 cm³ i 5 cm³, otopina KMnO₄ ($c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$), destilirana voda, staničevina.

Opis postupka:

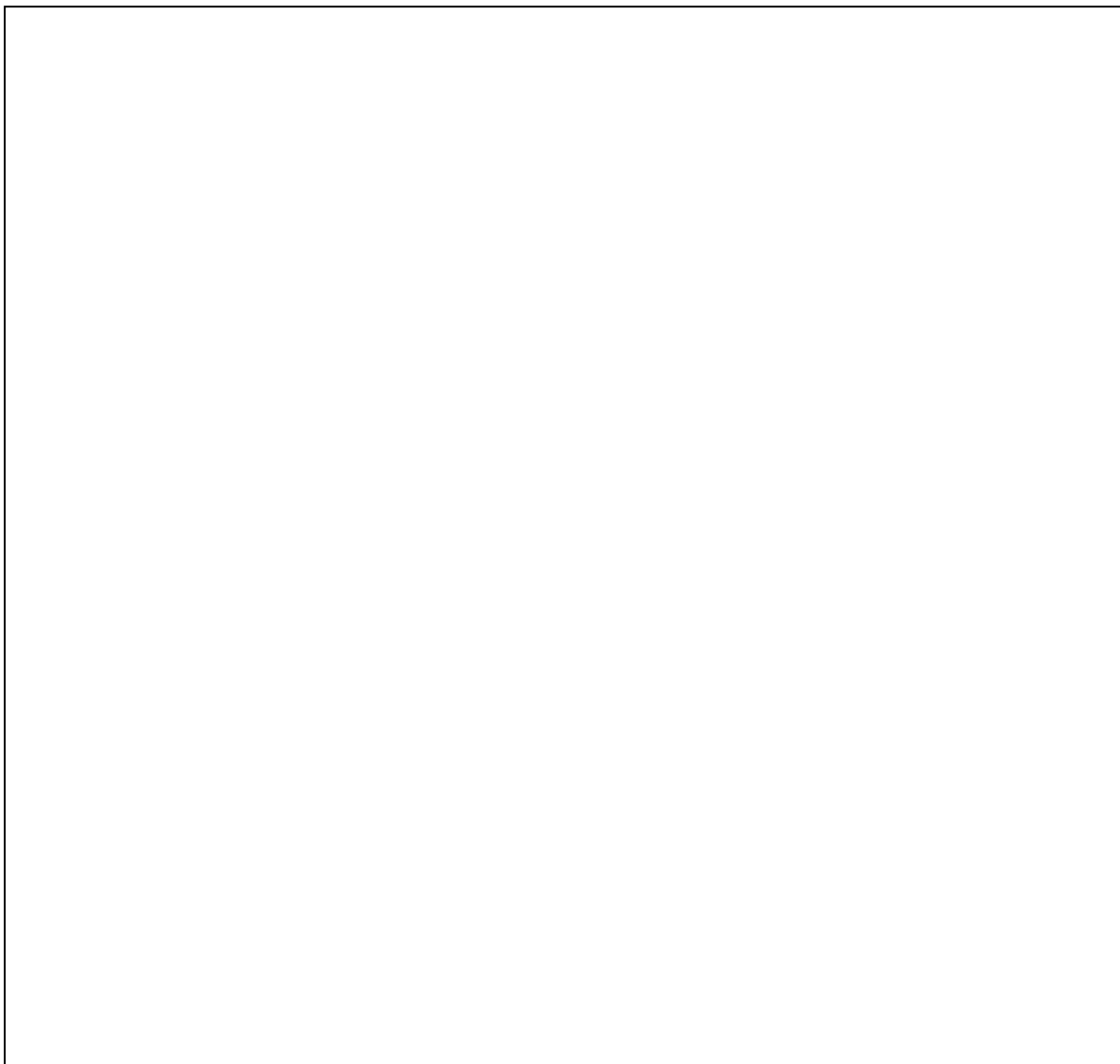
Priprava otopina:

Tablica 1. Apsorbancije ispitivanih otopina KMnO_4 određene s pomoću UV/VIS spektrofotometra pri trima valnim duljinama

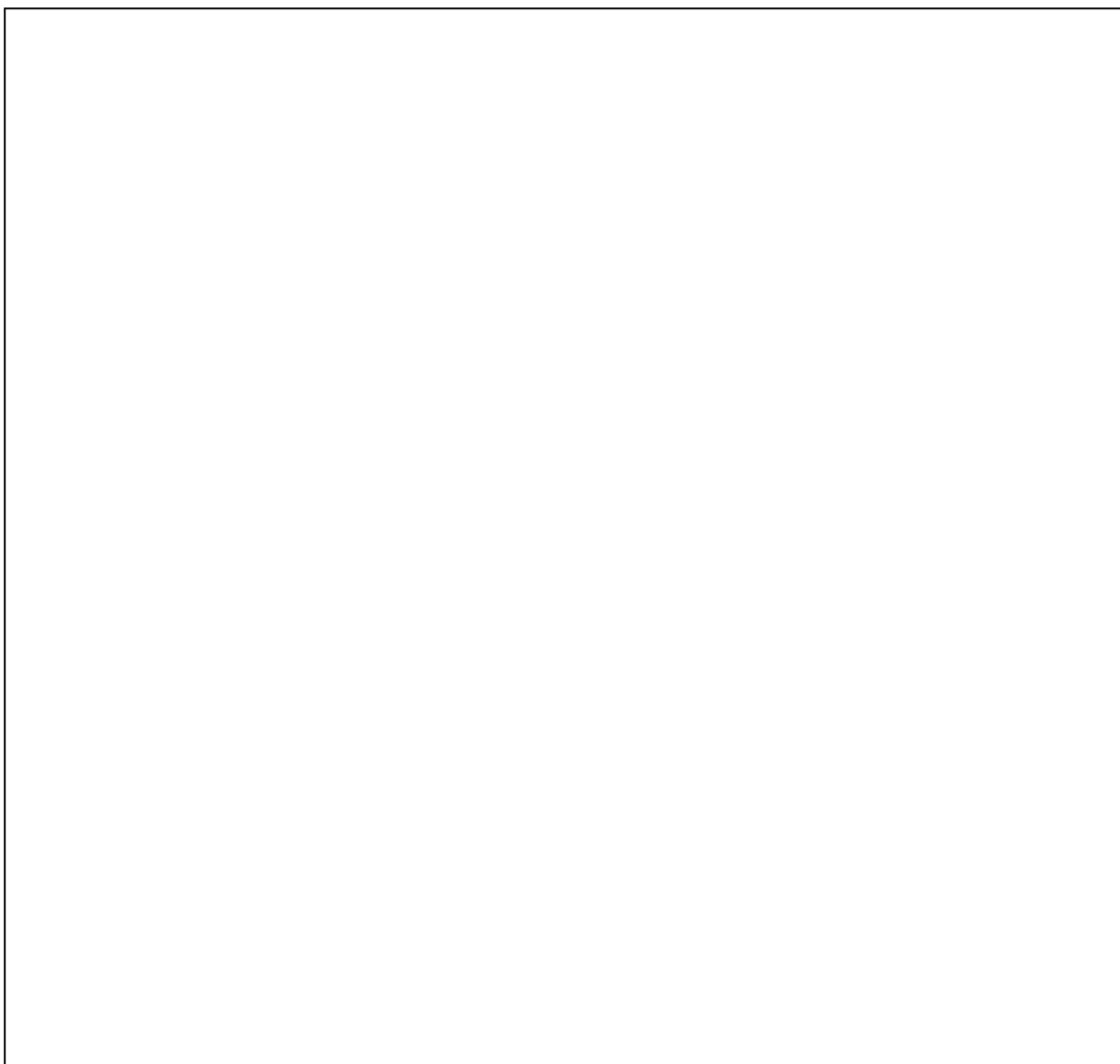
	$10^4 \cdot c / \text{mol dm}^{-3}$					
	1	3	5	7	10	x
$A (\lambda_1 = 505 \text{ nm})$						
$A (\lambda_2 = 525 \text{ nm})$						
$A (\lambda_3 = 545 \text{ nm})$						



Slika 1. Grafičko određivanje koncentracije otopine KMnO_4 iz dijagrama ovisnosti A o $c / \text{mol dm}^{-3}$ ($\lambda_1 = 505 \text{ nm}$)

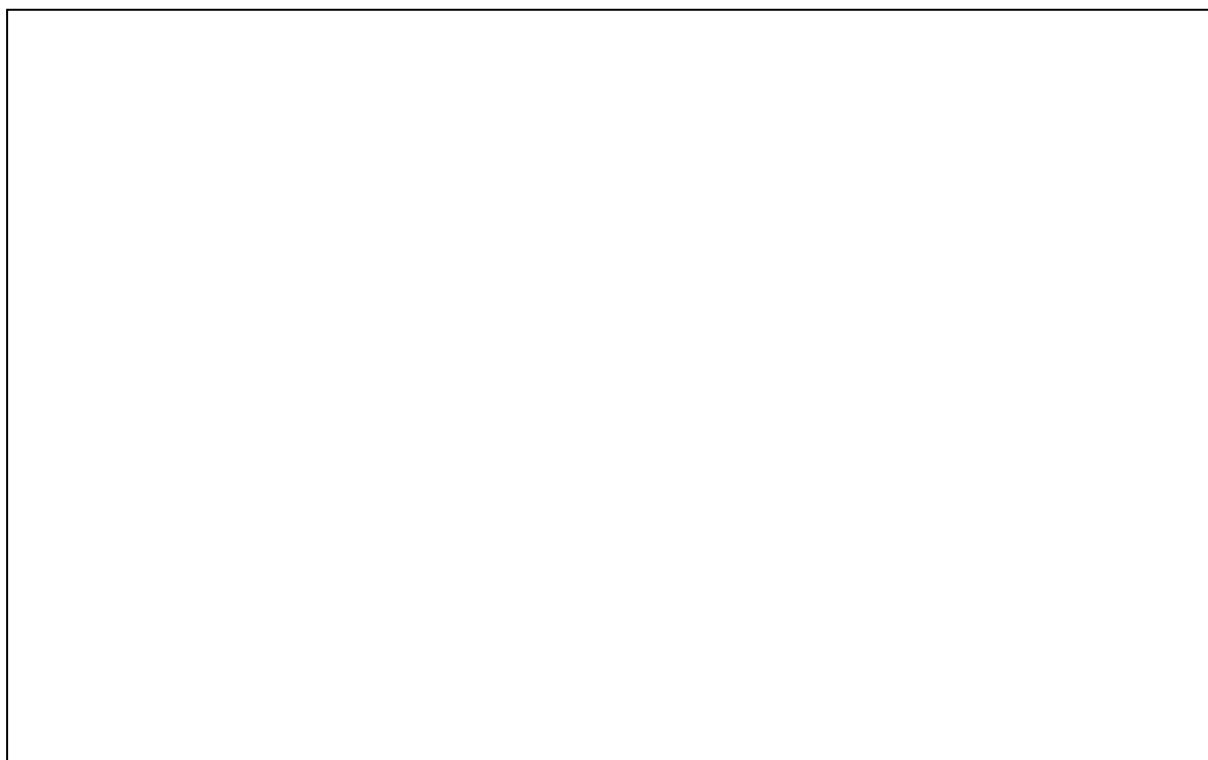


Slika 2. Grafičko određivanje koncentracije otopine KMnO_4 nepoznate koncentracije iz dijagrama ovisnosti A o $c / \text{mol dm}^{-3}$ ($\lambda_2 = 525 \text{ nm}$)



Slika 3. Grafičko određivanje koncentracije otopine KMnO_4 nepoznate koncentracije iz dijagrama ovisnosti A o $c / \text{mol dm}^{-3}$ ($\lambda_3 = 545 \text{ nm}$)

Račun:

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for a calculation or numerical answer.

Zaključak:

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for a conclusion or final statement.

Pitanja:

1. Kako glasi izvod Lambert-Beerova zakona?
2. Što je kalibracijski pravac i kako ćete ga konstruirati?
3. Kako ćete odrediti nepoznatu koncentraciju uzorka, odnosno izračunati molarni apsorpcijski koeficijent?

Poveznica na videomaterijal: <https://youtu.be/aGyOmacZwzE>

Vježba 6.

Datum	Ime i prezime studenta
-------	------------------------

PRIJENOSNI BROJ IONA

Uvod

Električna provodnost (κ) vrlo razrijeđenih otopina elektrolita jednaka je sumi električnih provodnosti svih ionskih vrsta prisutnih u otopini (κ_i):

$$\kappa = \sum \kappa_i \quad (6.1.)$$

jer se ioni u vrlo razrijeđenim otopinama gibaju neovisno.

Provodnost otopine ovisi, osim o pokretljivosti i naboju iona, i o njihovoj koncentraciji (c), pa je zato uvedena veličina molarna provodnost (Λ):

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (6.2.).$$

Prema Kohlrauschovu zakonu o nezavisnom putovanju iona električna provodnost elektrolita (κ) definirana je relacijom:

$$\kappa = c \Lambda = \sum c_i \lambda_i \quad (6.3.)$$

gdje je c koncentracija elektrolita izražena u mol dm^{-3} , a Λ molarna provodnost elektrolita izražena u $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ koja je jednaka sumi ionskih molarnih provodnosti pojedinih ionskih vrsta (λ_i) prisutnih u elektrolitu s koncentracijom c_i .

Mjerenjem električne provodnosti nije moguće izravno odrediti pojedinačne ionske provodnosti. Informaciju o pojedinačnoj ionskoj provodnosti daje prijenosni broj (t). Prijenosni broj govori koliki dio struje prenose pojedine ionske vrste u elektrolitu, tj. koliko struje prenosi kation, a koliko anion.

Za binarni elektrolit 1 : 1 (npr. KCl) vrijedi da je udio struje koju provodi jedna vrsta iona, tj. prijenosni broj (t_i) opisan relacijama:

$$t_{\text{K}^+} = \frac{\lambda_{\text{K}^+}}{\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}} \quad (6.4.)$$

$$t_{\text{Cl}^-} = \frac{\lambda_{\text{Cl}^-}}{\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}} = 1 - t_{\text{K}^+} \quad (6.5.)$$

gdje je t_{K^+} prijenosni broj, a λ_{K^+} molarna provodnost kalijevih iona te t_{Cl^-} prijenosni broj, a λ_{Cl^-} molarna provodnost kloridnih iona. Iz gornjih relacija slijedi da je suma prijenosnih brojeva kationa i aniona jednaka 1, odnosno:

$$t_{\text{K}^+} + t_{\text{Cl}^-} = 1 \quad (6.6.)$$

Osim iz omjera molarnih provodnosti pojedinih ionskih vrsta prisutnih u elektrolitu, prijenosni se broj može izračunati i iz omjera jakosti struje (I_i), odnosno pokretljivosti pojedinih iona (u_i) te količine naboja (Q_i) koju prenese određena ionska vrsta prema sljedećim relacijama:

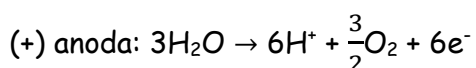
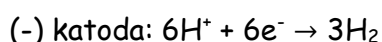
$$t_{K^+} = \frac{I_{K^+}}{I_{K^+} + I_{Cl^-}} = \frac{u_{K^+}}{u_{K^+} + u_{Cl^-}} = \frac{Q_{K^+}}{Q_{K^+} + Q_{Cl^-}} \quad (6.7.)$$

$$t_{Cl^-} = \frac{I_{Cl^-}}{I_{K^+} + I_{Cl^-}} = \frac{u_{Cl^-}}{u_{K^+} + u_{Cl^-}} = \frac{Q_{Cl^-}}{Q_{K^+} + Q_{Cl^-}} \quad (6.8.)$$

Hittorfova metoda

Određivanje prijenosnog broja Hittorfovom metodom zasniva se na elektrolizi neke otopine elektrolita u članku u kojem su katodni i anodni prostor odvojeni da bi se spriječilo miješanje otopina, ali je omogućen protok struje. U eksperimentu će se koristiti dušična kiselina (HNO_3) kao jaki elektrolit i bit će određeni prijenosni brojevi vodikova (H^+) i nitratnog (NO_3^-) iona.

Tijekom elektrolize nitratne kiseline pokretljiviji vodikovi ioni prelaze iz anodnog u katodni prostor, a nitratni ioni prelaze iz katodnog u anodni prostor. Budući da je pokretljivost vodikovih iona (u_{H^+}) otprilike pet puta veća od pokretljivosti nitratnih iona ($u_{NO_3^-}$), otprilike pet vodikovih iona prijeđe iz anodnog u katodni prostor, a jedan nitratni ion prijeđe iz katodnog u anodni prostor. Na elektrodama se odvijaju sljedeće reakcije:



Da bi se zadržala neutralnost u svim dijelovima sustava, pet se vodikovih iona mora istovremeno reducirati na katodi, a na anodi se zbog nižeg elektrodnog potencijala oksidira kisik iz vode što je ekvivalentno oksidaciji nitratnog iona.

Zbog prijenosa n molova nitratnih iona ($n_{\text{NO}_3^-}$) naboja ($Q_{\text{NO}_3^-} = n_{\text{NO}_3^-} \cdot F$) od katode prema anodi, mijenjaju se množine aniona ($\Delta n_{\text{NO}_3^-}^{\text{K/A}}$), kationa ($\Delta n_{\text{H}^+}^{\text{K/A}}$) i elektrolita ($\Delta n^{\text{K/A}}$) u katodnom i anodnom prostoru što se može opisati relacijama:

$$\Delta n_{\text{NO}_3^-}^{\text{K}} = \Delta n_{\text{H}^+}^{\text{K}} = \Delta n^{\text{K}} = \frac{Q_{\text{NO}_3^-}}{F} \quad (6.9.)$$

$$\Delta n_{\text{NO}_3^-}^{\text{A}} = \Delta n_{\text{H}^+}^{\text{A}} = \Delta n^{\text{A}} = \frac{Q_{\text{NO}_3^-}}{F} \quad (6.10.)$$

Na osnovi mjerenja promjena množine tvari na objema elektrodama i uporabom relacija (9) i (10) može se izračunati naboj koji prenesu nitratni ioni ($Q_{\text{NO}_3^-}$) prema relaciji:

$$Q_{\text{NO}_3^-} = \frac{F (\Delta n^{\text{A}} - \Delta n^{\text{K}})}{2} \quad (6.11.)$$

gdje su Δn^{A} i Δn^{K} promjene množine elektrolita u anodnom (A) i katodnom (K) prostoru izražene u mol. Promjene množine elektrolita u anodnom i katodnom prostoru mogu se izračunati prema relaciji:

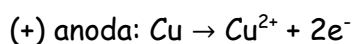
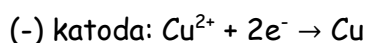
$$\Delta n^{\text{K/A}} = \frac{c_1 V^{\text{K/A}} (V_1^{\text{K/A}} - V_1^0)}{V_2} \quad (6.12.)$$

gdje je c_1 početna koncentracija elektrolita (HNO_3) određena titracijom s otopinom NaOH prije elektrolize izražena u mol dm^{-3} , V_2 je volumen HNO_3 uzet za titraciju ($V_2 = 5 \text{ cm}^3$), $V^{\text{K/A}}$ je volumen katodnog (K) odnosno anodnog (A) prostora izražen u dm^3 , $V_1^{\text{K/A}}$ je volumen NaOH utrošen pri titraciji HNO_3 iz katodnog (K) odnosno anodnog (A) prostora nakon elektrolize izražen u cm^3 , a V_1^0 je volumen NaOH utrošen za titraciju HNO_3 prije elektrolize izražen u cm^3 .

Ukupna količina naboja (Q) koju prenesu kationi i anioni tijekom eksperimenta može se odrediti iz promjene masa na elektrodama bakrova kulometra uporabom 1. Faradayeva zakona elektrolize:

$$Q = \frac{zF (\Delta m^K - \Delta m^A)}{2M} \quad (6.13.)$$

gdje je z broj izmijenjenih elektrona tijekom reakcije, F je Faradayeva konstanta ($F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$), Δm^K i Δm^A jesu promjene mase bakra na katodi (K) odnosno anodi (A) izražene u g, a M molarna masa bakra izražena u g mol^{-1} . Na bakrenim elektrodama u bakrovu kulometru odvijaju se sljedeće reakcije:



Dijeljenjem $Q_{\text{NO}_3^-}$ s Q , tj. kombinacijom relacija (6.11.) i (6.13.) može se izračunati prijenosni broj nitratnog iona ($t_{\text{NO}_3^-}$) prema relaciji:

$$t_{\text{NO}_3^-} = \frac{M (\Delta n^A - \Delta n^K)}{z (\Delta m^K - \Delta m^A)} \quad (6.14.),$$

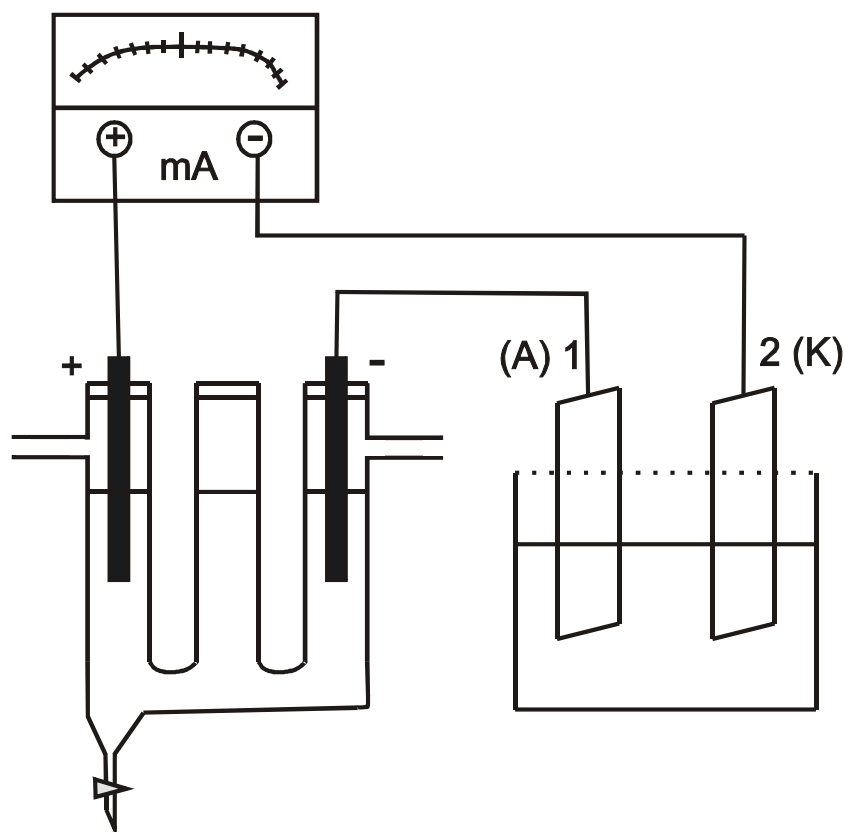
a prijenosni broj vodikova iona (t_{H^+}) izračuna se prema relaciji (6.6.) oduzimanjem $t_{\text{NO}_3^-}$ od jedinice.

Izvedba eksperimenta

Dvostruka se U-cijev učvrsti na stativ i napuni otopinom HNO_3 ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) tako da se razine u svim trima krakovima izjednače (slika 1.). Razina kiseline u anodnom i katodnom prostoru označi se flomasterom prije uranjanja grafitnih elektroda i nakon toga se sva tri kraka zatvore.

Izvažu se katoda i anoda bakrova kulometra te se zabilježe vrijednosti odvaga. Elektrode se učvrste u nosač i urone u čašu od 250 cm^3 napunjenu otopinom $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ u H_2SO_4 . Kulometar se serijski spoji s grafitnim elektrodama u dvostrukoj U-cijevi i ispravljačem. Istovremeno se uključe ispravljač na jakost struje 50 mA i zaporni sat te se tijekom eksperimenta povremeno provjeri stalnost struje. Nakon 90 minuta zaustavi se protok struje (isključi se ispravljač).

Tijekom elektrolize titrira se ishodna otopina HNO_3 (uzima se 5 cm^3 za titraciju) otopinom NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) uz indikator metilno crvenilo. Nakon elektrolize na isti se način titrira otopina HNO_3 iz katodnog odnosno anodnog prostora U-cijevi (rade se po tri titracije za svaku otopinu). Prije uzimanja uzorka iz anodnog odnosno katodnog prostora zatvore se svi drugi otvori U-cijevi da bi se spriječilo miješanje sadržaja u krakovima. Na osnovi dobivenih podataka izračuna se početna koncentracija HNO_3 (c_i) prije elektrolize te koncentracije HNO_3 u anodnom (c^A) i katodnom (c^K) prostoru nakon elektrolize. Uporabom relacije (6.12.) izračunaju se vrijednosti Δn^K i Δn^A . Ispusti se preostala HNO_3 iz U-cijevi te se odrede volumeni katodnog i anodnog prostora ulijevanjem destilirane vode u ispranu U-cijev do flomasterom označene visine. Zatvore se svi otvori pa se prebaci voda iz anodnog odnosno katodnog prostora u izvagane odmjerne posude. Posudice s vodom izvažu se te se odredi masa vode iz anodnog odnosno katodnog prostora. Volumen vode odnosno anodnog i katodnog prostora izračuna se uz aproksimaciju da je gustoća vode 1 g cm^{-3} . Bakrene se elektrode iz kulometra nakon elektrolize isperu etanolom, osuše na zraku, izvažu se i izračuna se promjena mase.



Slika 1. Aparatura za određivanje prijenosnog broja Hittorfovom metodom. (A) označava anodu, a (K) katodu

Prikaz i obrada rezultata

Izračunaju se promjene množine elektrolita u katodnom (Δn^K) i anodnom (Δn^A) prostoru prema relaciji (6.12) te promjene mase bakrenih elektroda u kulometru (Δm^K , Δm^A). Na osnovi tih podataka izračuna se prijenosni broj nitratnog ($t_{\text{NO}_3^-}$) iona uporabom relacije (6.14) te vodikova (t_{H^+}) iona uporabom relacije (6.6) oduzimanjem $t_{\text{NO}_3^-}$ od jedinice.

Zadatak vježbe: odrediti prijenosne brojeve vodikova (H^+) i nitratnog (NO_3^-) iona u otopini dušične kiseline.

Pribor i kemikalije: dvostruka U-cijev, stativ, klema, čaša od 250 cm^3 , 2 pipete od 5 cm^3 , bireta, 3 Erlenmeyerove tikvice, 2 odmjerne posude s poklopcima, 2 grafitne elektrode, 2 bakrene elektrode, ispravljač, zaporni sat (štoperica), HNO_3 ($c = 0,1\text{ mol dm}^{-3}$), NaOH ($c = 0,1\text{ mol dm}^{-3}$), otopina $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ u H_2SO_4 (priređuje se otapanjem $124,8\text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ u 1 dm^3 otopine H_2SO_4 , $c = 0,05\text{ mol dm}^{-3}$), metilno crvenilo.

Opis postupka:

Račun:

Komentar rezultata:

Zaključak:

Pitanja:

1. Što je prijenosni broj?
2. Kako se računa prijenosni broj za binarni elektrolit 1 : 1?
3. Koje se kemijske reakcije odvijaju na grafitnim i bakrenim elektrodama?
4. Kako ćete odrediti prijenosni broj vodikova kationa?

Poveznica na videomaterijal: https://youtu.be/Jo_JlHC_oEw

Vježba 7.

Datum	Ime i prezime studenta
-------	------------------------

KALORIMETRIJA

Uvod

Termokemija je dio fizikalne kemije koji se bavi mjerenjem i analizom toplinskih učinaka kemijskih pretvorbi i daje informacije o tome koliko se energije oslobađa ili troši u nekoj kemijskoj reakciji. Pri prijenosu energije treba razlikovati dva slučaja: a) prijenos energije u sustav te b) prijenos energije iz sustava u okolinu. Sustav je dio svijeta koji se proučava, a okolina je ostali dio svijeta neposredno oko, ali izvan granica sustava. U izoliranom sustavu nema izmjene energije i tvari s okolinom. U neizoliranom se sustavu energija može izmjenjivati s okolinom putem rada (w) i topline (q). Ako se energija prenosi u sustav, rad i toplina imaju pozitivan predznak, a ako se energija prenosi iz sustava u okolinu, rad i toplina imaju negativan predznak.

Prema prvom zakonu termodinamike, promjena unutrašnje energije (ΔU) sustava posljedica je izmjene energije što je opisano relacijom:

$$\Delta U = w + q \quad (7.1.)$$

gdje je w rad, a q toplina koji se izmijene između sustava i okoline.

Ako se pri izmjeni energije ne mijenja volumen sustava ($\Delta V = 0$), ne provodi se volumni rad, pa je promjena unutrašnje energije jednaka izmijenjenoj toplini:

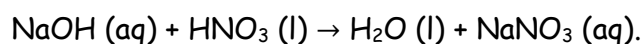
$$\Delta U = q_V \quad (7.2.)$$

gdje je q_V toplina prenesena pri konstantnom volumenu. Ako je tlak stalan, mijenja se volumen sustava i provodi se volumni rad ($w = -p \Delta V$). U tom se slučaju definira promjena entalpije (ΔH) koja je jednaka toplini prenesenoj pri konstantnom tlaku (q_p):

$$\Delta H = q_p = \Delta U - w = \Delta U + p\Delta V \quad (7.3.)$$

gdje je w volumni rad, p je vanjski (atmosferski) tlak, a ΔV je promjena volumena sustava. U slučaju čvrstih tvari i tekućina, vrlo se malo mijenja volumen sustava, pa je razlika između promjene unutrašnje energije i entalpije neznatna. Ako se tijekom kemijske reakcije oslobađa toplinska energija ($\Delta H < 0$), riječ je o egzotermnoj reakciji, a ako se za odvijanje kemijske reakcije toplinska energija mora dovoditi u sustav ($\Delta H > 0$), riječ je o endotermnoj reakciji.

Primjer reakcije u kojoj je neznatna promjena između ΔU i ΔH jest i egzotermna reakcija neutralizacije:



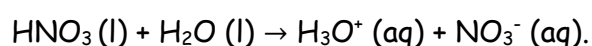
Promjena entalpije ove reakcije mjerit će se kalorimetrom. Ako je kalorimetar toplinski izoliran, pri čemu nema izmjene topline sustava s okolinom, toplina reakcije bit će proporcionalna promjeni temperature (ΔT), a konstanta je proporcionalnosti C toplinski kapacitet kalorimetra što je opisano relacijom:

$$q_p = -C \Delta T \quad (7.4.).$$

Za određivanje promjene molarne entalpije potrebno je toplinu izmijenjenu s okolinom podijeliti s množinom neutralizirane lužine:

$$\Delta H = \frac{q}{n} = -\frac{C\Delta T}{n} \quad (7.5.)$$

gdje je n množina NaOH. Budući da se u eksperimentu za neutralizacije lužine (NaOH) koristi suvišak kiseline (HNO_3) u toplini neutralizacije (i promjeni temperature; ΔT), sadržana je i entalpija razrjeđivanja ($\Delta_{\text{dil}}H$) kiseline:



Stoga je za određivanje točne vrijednosti promjene molarne entalpije neutralizacije lužine ($\Delta_{\text{n}}H$) potrebno odrediti i entalpiju razrjeđivanja (odnosno temperaturnu promjenu tijekom razrjeđivanja) kiseline te dobivenu vrijednost oduzeti od vrijednosti dobivene za neutralizaciju lužine.

Izvedba eksperimenta

1. Određivanje toplinskog kapaciteta kalorimetra (C)

U kalorimetar se kroz lijevak otpipetira 150 cm^3 destilirane vode i kalorimetar se zatvori čepom. Uključi se zaporni sat te se, uz lagano miješanje, očitava i bilježi temperatura tijekom pet minuta. Nakon pete minute u kalorimetar se otpipetira 4 cm^3 koncentrirane sumporne kiseline (H_2SO_4) te se kalorimetar zatvori čepom. Očitava se i bilježi temperatura sljedećih deset minuta (temperatura se prati ukupno 15 minuta).

Nakon što su očitane sve temperature u zadanom vremenu, sadržaj kalorimetra prelije se u Erlenmeyerovu tikvicu i ohladi do sobne temperature. Nakon što se reakcijska smjesa ohladila, u drugu Erlenmeyerovu tikvicu otpipetira se 25 cm^3 reakcijske smjese i titrira otopinom NaOH ($c = 1,0\text{ mol dm}^{-3}$) uz indikator metiloranž do promjene boje od crvene do žute. Zabilježi se utrošak NaOH potreban za titraciju te se titracija ponovi još dva puta.

2. Određivanje topline neutralizacije NaOH s HNO_3

Nakon što se opere kalorimetar nakon prvoga eksperimenta, u njega se otpipetira 100 cm^3 destilirane vode i 50 cm^3 otopine NaOH ($c = 1,0\text{ mol dm}^{-3}$). Kalorimetar se zatvori čepom, uključi se zaporni sat te se uz lagano miješanje očitava i bilježi temperatura tijekom pet minuta. Nakon pete minute u kalorimetar se otpipetira 8 cm^3 otopine HNO_3 ($c = 10\text{ mol dm}^{-3}$). Kalorimetar se zatvori čepom te se očitava i bilježi temperatura najmanje sljedećih deset minuta (ukupno bar 15 minuta). Kada se završi s mjerenjem, reakcijskoj se smjesi u kalorimetru doda nekoliko kapi indikatora metiloranža kako bi se provjerilo je li lužina neutralizirana u potpunosti.

3. Određivanje topline razrjeđivanja kiseline (HNO_3)

Nakon što se opere kalorimetar nakon drugoga eksperimenta, u njega se otpipetira 150 cm^3 destilirane vode. Kalorimetar se zatvori čepom te se uz lagano miješanje očitava i bilježi temperatura tijekom pet minuta. Nakon pete minute u kalorimetar se otpipetira 8 cm^3 otopine HNO_3 ($c = 10 \text{ mol dm}^{-3}$). Kalorimetar se zatvori čepom te se očitava i bilježi temperatura sljedećih deset minuta (ukupno 15 minuta).

Prikaz i obrada rezultata

Grafički se prikaže ovisnost T / K o t / min za sva tri eksperimenta te se odrede temperaturne promjene (ΔT_1 , ΔT_2 i ΔT_3) za svaki eksperiment.

Iz utrošenih volumena otopine NaOH ($c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) za titraciju reakcijske smjese (otopine H_2SO_4) u prvom eksperimentu izračuna se koncentracija sumporne kiseline s pomoću srednje vrijednosti volumena NaOH ($\bar{V}(\text{NaOH})/\text{cm}^3$). Iz tablice 1. uzme se vrijednost koncentracije sumporne kiseline, koja je najbliža koncentraciji sumporne kiseline korištene u eksperimentu, te se s pomoću omjera odredi toplina (q) oslobođena razrjeđivanjem sumporne kiseline u 100 cm^3 vode. Budući da je volumen vode u prvom eksperimentu iznosio 150 cm^3 , izračunana se oslobođena toplina (q) preračuna na volumen od 150 cm^3 .

Tablica 1. Toplina (q) koja se oslobađa ulijevanjem koncentrirane sumporne kiseline ($\rho = 1,84 \text{ g cm}^{-3}$) u 100 cm^3 vode

$\frac{c \text{ (otopine H}_2\text{SO}_4\text{)}}{\text{mol dm}^{-3}}$	q/kJ
0,550	- 3,958
0,450	- 3,280
0,421	- 3,004
0,276	- 1,979
0,138	- 1,012
0,108	- 0,799

Na osnovi izračunane vrijednosti oslobođene topline (q) te grafički određene temperaturne promjene za prvi eksperiment (ΔT_1), odredi se toplinski kapacitet kalorimetra (C) prema relaciji:

$$C = - \frac{q}{\Delta T_1} \quad (7.6.).$$

Uporabom vrijednosti C te grafički određenih temperaturnih promjena za drugi (ΔT_2) i treći (ΔT_3) eksperiment, izračuna se promjena molarne entalpije neutralizacije ($\Delta_n H$) NaOH s HNO_3 prema relaciji:

$$\Delta_n H = \frac{-C (\Delta T_2 - \Delta T_3)}{n (\text{NaOH})} \quad (7.7.).$$

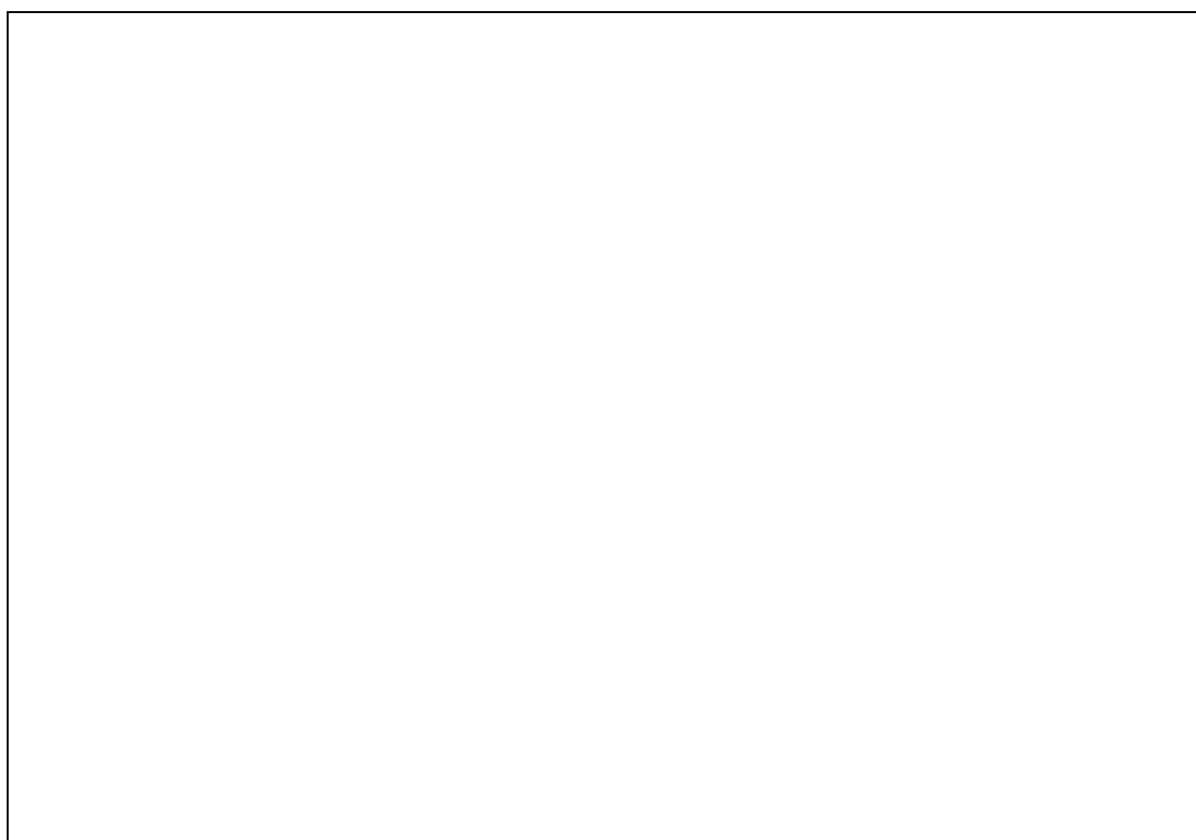
Zadatak vježbe: odrediti toplinski kapacitet kalorimetra i promjenu molarne entalpije neutralizacije NaOH s HNO₃.

Pribor i kemikalije: kalorimetar, 2 staklena lijevka, termometar, gumeni čep, pipete od 5 cm³, 10 cm³, 25 cm³ i 50 cm³, magnetska miješalica, teflonski mješač, bireta, 4 Erlenmeyerove tikvice, zaporni sat (štoperica), metiloranž, H₂SO₄, konc.; NaOH (*c* = 1 mol dm⁻³), HNO₃ (*c* = 10 mol dm⁻³).

Opis postupka:

Tablica 1. Određivanje toplinskog kapaciteta kalorimetra preko temperaturne promjene (ΔT_1) razrjeđivanja koncentrirane H_2SO_4

t / min	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$\theta / ^\circ\text{C}$															
T / K															

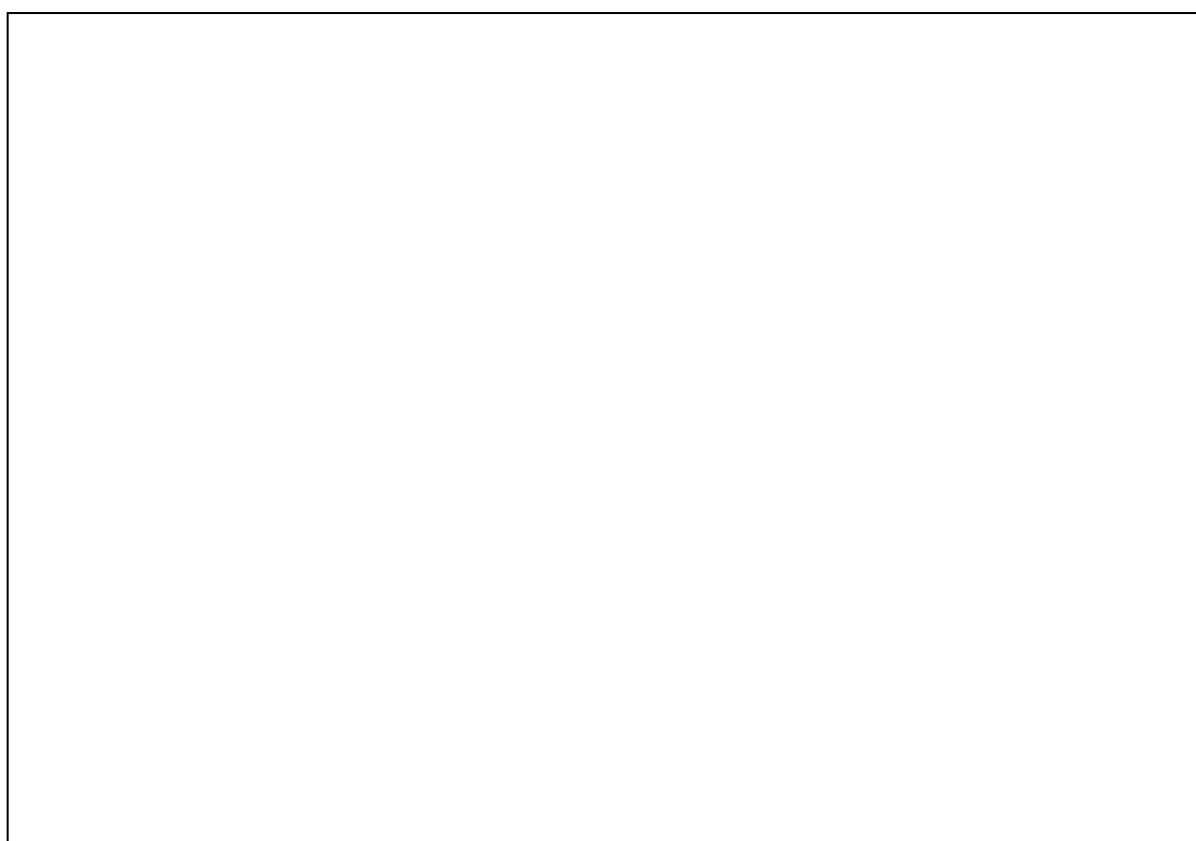


Slika 1. Određivanje toplinskog kapaciteta kalorimetra preko temperaturne promjene (ΔT_1) razrjeđivanja koncentrirane H_2SO_4

Račun:

Tablica 2. Određivanje temperaturne promjene (ΔT_2) neutralizacije NaOH s HNO_3 te razrjeđivanja HNO_3 ($c = 10 \text{ mol dm}^{-3}$)

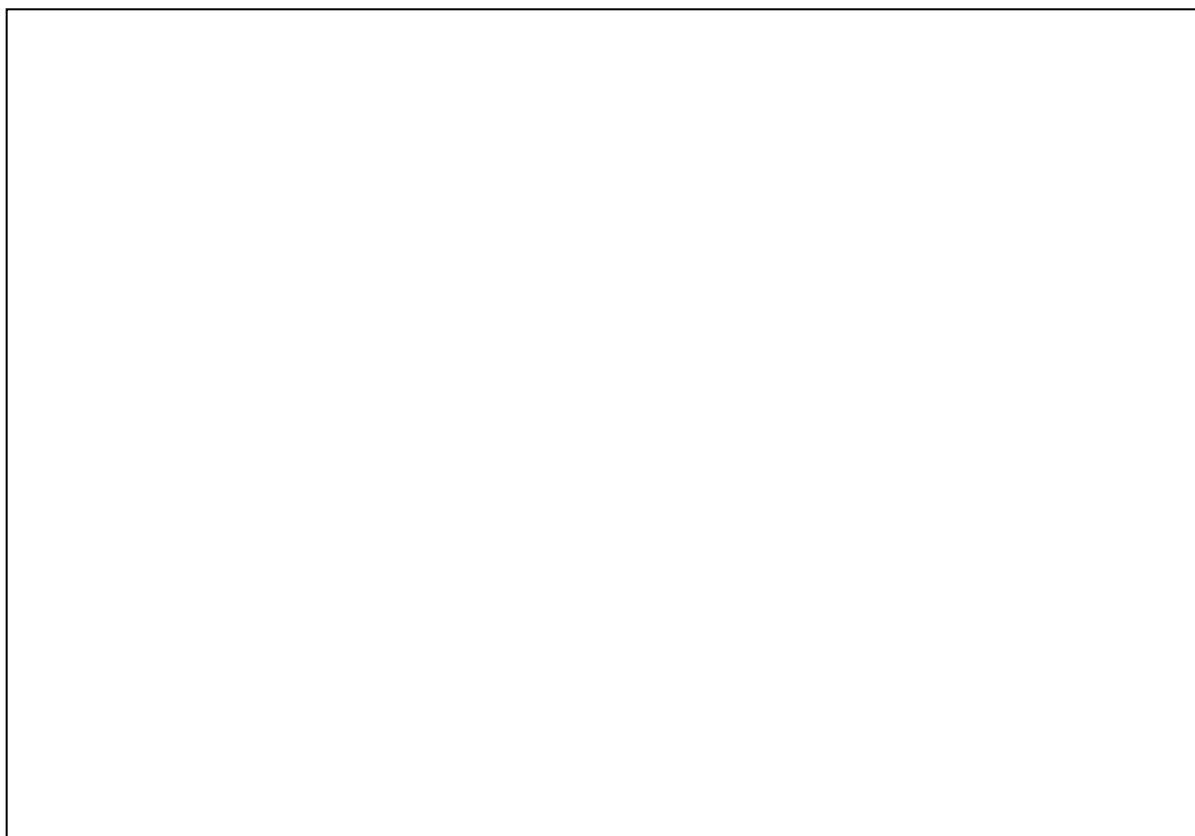
t / min	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$\theta / ^\circ\text{C}$															
T / K															



Slika 2. Određivanje temperaturne promjene (ΔT_2) neutralizacije NaOH s HNO_3 te razrjeđivanja HNO_3 ($c = 10 \text{ mol dm}^{-3}$)

Tablica 3. Određivanje temperaturne promjene (ΔT_3) razrjeđivanja HNO_3 ($c = 10 \text{ mol dm}^{-3}$)

t / min	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$\theta / ^\circ\text{C}$															
T / K															



Slika 3. Određivanje temperaturne promjene (ΔT_3) razrjeđivanja HNO_3 ($c = 10 \text{ mol dm}^{-3}$)

Računanje promjene molarne entalpije neutralizacije ($\Delta_n H$) NaOH s HNO_3 :

Zaključak:

Pitanja:

1. Kako glasi prvi zakon termodinamike?
2. Kako glasi formula za promjenu entalpije?
3. Zašto je potrebno izvesti i treći pokus u ovoj vježbi?

Poveznica na videomaterijal: <https://youtu.be/pAXINWpUCgA>

Vježba 8.

Datum	Ime i prezime studenta
-------	------------------------

KEMIJSKA KINETIKA

Uvod

Brzina kemijske reakcije ovisi o koncentraciji reaktanata, temperaturi, mediju i prisutnosti drugih tvari (npr. katalizatora, inhibitora), a može se izraziti na više načina. Najčešće se izražava kao vremenska promjena koncentracije nekog sudionika reakcije (r) pri čemu treba naznačiti o kojem je reaktantu ili produktu riječ. Za tvar B vremenska promjena koncentracije, tj. brzina promjene koncentracije opisana je relacijom:

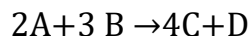
$$r_B = \frac{dc_B}{dt} \quad (8.1.)$$

gdje je: r - vremenska promjena koncentracije reaktanta B izražena u $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$
 dc_B - promjena koncentracije reaktanta B izražena u mol dm^{-3}
 dt - vremenski interval izražen u min^{-1} .

Brzina reakcije (v) brzina je promjene koncentracije pojedinog sudionika reakcije B (r_B) podijeljena sa stehiometrijskim koeficijentom tog sudionika reakcije (ν_B) i dana je relacijom:

$$v = \frac{r_B}{\nu_B} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} \quad (8.2.).$$

Tako se za reakciju:

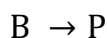


brzina reakcije može izraziti kako slijedi:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{4} \frac{dc_C}{dt} = \frac{dc_D}{dt} \quad (8.3.)$$

gdje negativni predznaci ispred brzine promjene koncentracije reaktanata označavaju smanjenje njihove koncentracije tijekom reakcije, a pozitivni predznaci ispred brzine promjene koncentracije produkata označavaju povećanje njihove koncentracije tijekom reakcije.

Za reakciju prvog reda:



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

$$v = -\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_B \quad (8.4.)$$

Integriranjem jednadžbe (8.4) dobije se sljedeća relacija:

$$\ln c_{B,t} = \ln c_{B,0} - k_1 t \quad (8.5.)$$

gdje je: $c_{B,t}$ - koncentracija reaktanta B u vremenu t izražena u mol dm^{-3}

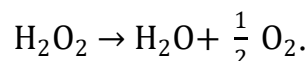
$c_{B,0}$ - početna koncentracija reaktanta B izražena u mol dm^{-3}

k_1 - konstanta brzine reakcije izražena u min^{-1}

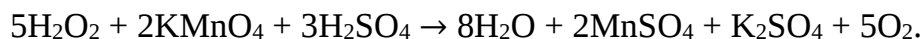
t - vrijeme reakcije u kojem se prati promjena koncentracije reaktanta B izraženo u min.

Raspad vodikova peroksida

Raspad vodikova peroksida (H_2O_2), uz prisutnost KI koji djeluje kao katalizator, odvija se prema sljedećoj jednažbi:



Brzina te reakcije ovisi samo o koncentraciji H_2O_2 , pa reakcija slijedi kinetiku prvog reda. Promjena koncentracije vodikova peroksida prati se titriranjem reakcijske smjese otopinom KMnO_4 u sumporno kiselom mediju što je prikazano reakcijom:



Budući da je volumen kalijeva permanganata ($V_{\text{B},t}$) utrošen za titraciju reakcijske smjese u vremenu t proporcionalan koncentraciji neizreagiranog (preostalog) vodikova peroksida u vremenu t ($c_{\text{H}_2\text{O}_2,t}$), relacija (8.5) se može pisati na sljedeći način:

$$\ln V_{\text{B},t} = \ln V_{\text{B},0} - k_1 t \quad (8.6.)$$

gdje $V_{\text{B},0}$ predstavlja početan volumen kalijeva permanganata za $t = 0$. Relacija (6) predstavlja jednažbu pravca, pa se iz grafičkog prikaza ovisnosti $\ln V_{\text{B},t}$ o t može odrediti konstanta brzine reakcije (k_1) iz nagiba pravca.

Izvedba eksperimenta

Prirede se otopine H_2O_2 ($c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$) i KI ($c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$) u tikvicama od 100 cm^3 . U jednu Erlenmeyerovu tikvicu od 100 cm^3 prebaci se svih 100 cm^3 otopine H_2O_2 , a u drugu se Erlenmeyerovu tikvicu otpipetira 25 cm^3 priređene otopine KI. Otopine se stave u termostať na temperaturu od 40°C , a Erlenmeyerove se tikvice opterete olovnim

prstenima da ne dođe do prevrtanja. Otopine se termostatiraju oko 10 min, tj. dok ne postignu konstantnu temperaturu.

Automatska se bireta napuni otopinom KMnO_4 ($c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$). U nekoliko Erlenmeyerovih tikvica od 250 cm^3 s pomoću menzure ulije se 60 cm^3 hladne (destilirane) vode i doda 2 pune kapalice H_2SO_4 (1 : 1). Termostatirana otopina KI ulije se u otopinu H_2O_2 uz laganu rotaciju tikvice, uključi se zaporni sat i odmah se pipetom izvadi 5 cm^3 reakcijske smjese u priređenu Erlenmeyerovu tikvicu s hladnom vodom i otopinom H_2SO_4 (1 : 1) te se titrira otopinom KMnO_4 do promjene boje u bljedoružičastu. Utrošak se titranta zabilježi kao V_0 (volumen KMnO_4 za $t = 0$). U određenim vremenskim intervalima ($t = 5, 10, 15, 20 \dots \text{ min}$) uzimaju se uzorci reakcijske smjese i titracijom se određuje volumen KMnO_4 u vremenu t (V_t) proporcionalan koncentraciji neizreagiranog vodikova peroksida u vremenu t ($c_{\text{H}_2\text{O}_2,t}$), sve dok se početni volumen KMnO_4 ne smanji na polovicu, tj. dok se bar 50 % H_2O_2 ne raspadne. Za vrijeme trajanja eksperimenta reakcijska smjesa ostaje u termostatu.

Prikaz i obrada rezultata

Izračunaju se vrijednosti konstante brzine reakcije raspada vodikova peroksida (k_1 / min^{-1}) uporabom relacije (8.6.) na osnovi eksperimentalno određenih vrijednosti V_0 i V_t . Ako je riječ o reakciji prvog reda, dobiju se približno jednake k_1 vrijednosti (izračuna se $\overline{k_1} / \text{min}^{-1}$).

Grafički se prikaže ovisnost $\ln V_{B,t}$ o t (ako je riječ o reakciji 1. reda, dobije se linearna ovisnost) pa se iz nagiba pravca grafički odredi (k_1 / min^{-1}). Usporede se računski ($\overline{k_1} / \text{min}^{-1}$) i grafički određene konstante brzine raspada vodikova peroksida.

Zadatak vježbe: odrediti konstantu brzine reakcije raspada vodikova peroksida uz kalijev jodid kao katalizator pri konstantnoj temperaturi te dokazati da je navedena reakcija prvog reda.

Pribor i kemikalije: 2 odmjerne tikvice od 100 cm³, 2 Erlenmeyerove tikvice od 100 cm³, 2 olovna prstena, automatska bireta, odmjerne pipete od 5 cm³, 25 cm³ i 50 cm³, menzura od 100 cm³, 12 Erlenmeyerovih tikvica od 250 cm³, termosta, zaporni sat (štoperica), H₂O₂ ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), KI ($c = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$), KMnO₄ ($c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$), H₂SO₄ (1 : 1).

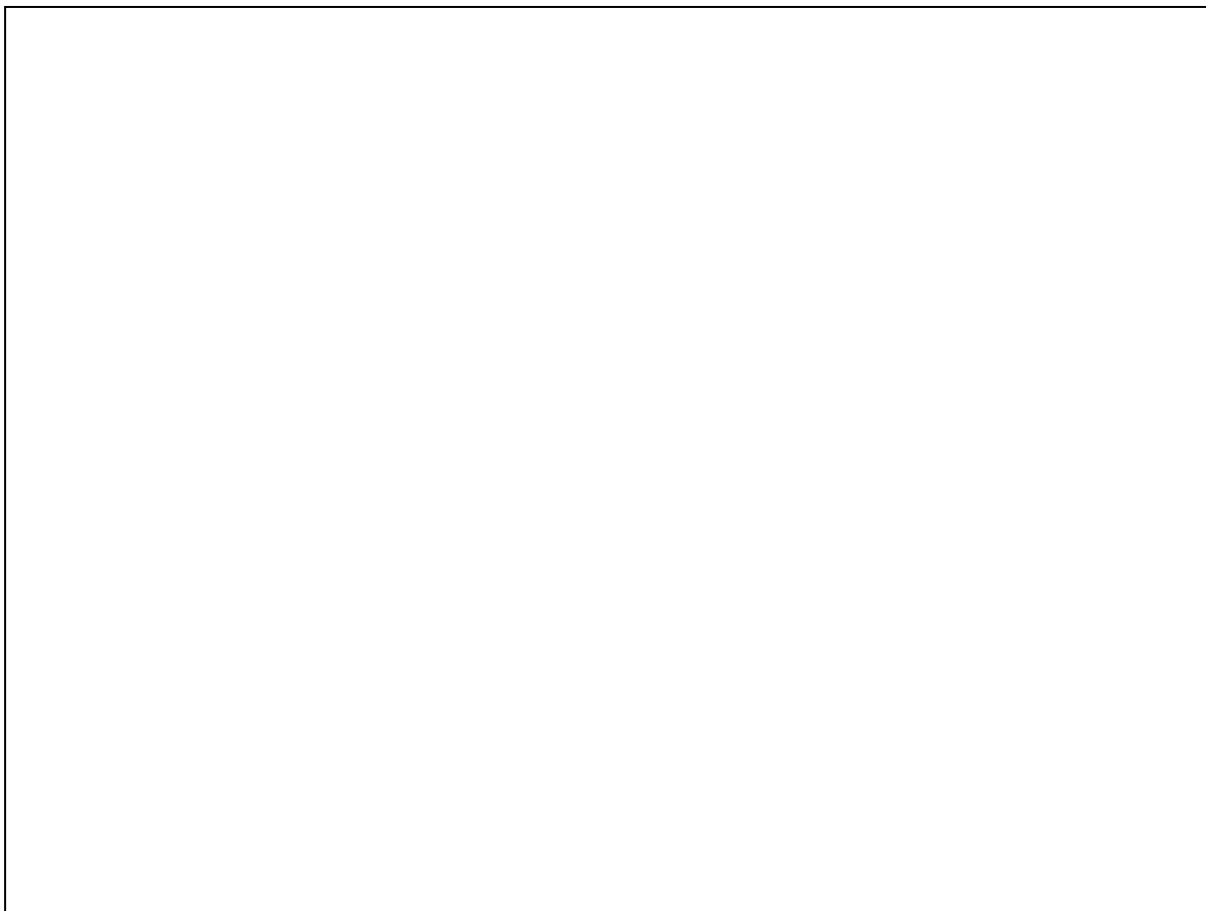
Opis postupka:

Tablica 1. Prikaz vrijednosti volumena kalijeva permanganata kao funkcije vremena te konstanti brzine reakcije raspada vodikova peroksida određenih pri konstantnoj temperaturi ($t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$)

t/min	V_0/cm^3	V_t/cm^3	$\ln \frac{V_t}{\text{cm}^3}$	k_1/min^{-1}
			$\overline{k_1}/\text{min}^{-1}$	

Račun:





Slika 1. Grafičko određivanje konstante brzine reakcije (k/min^{-1}) raspada vodikova peroksida

Račun:



Zaključak:

Pitanja:

1. Kako glasi jednađba za brzinu kemijske reakcije?
2. Kako biste definirali brzinu reakcije za svakog njezina sudionika?

Poveznica na videomaterijal: https://youtu.be/_gAaGTDuGl4

Vježba 9.

Datum	Ime i prezime studenta
-------	------------------------

VISKOZNOST

Uvod

Viskoznost odnosno unutarnje trenje tekućine predstavlja otpor tekućine prema protjecanju, tj. gibanju usporednih slojeva tekućine jednog prema drugomu (slika 1.). Između dvaju usporednih slojeva tekućine, koji se pomiču u istom smjeru, no različitim brzinama, javlja se sila trenja (F/ N) opisana relacijom:

$$F = \eta A \frac{dv}{dx} \quad (9.1.)$$

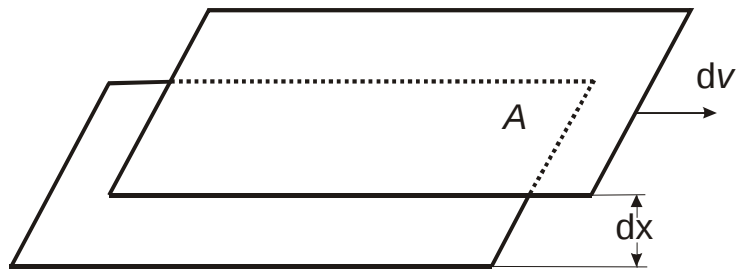
gdje je: A - površina kojom se navedena dva sloja dotiču izražena u m^2

dx - udaljenost između dvaju slojeva izražena u m

dv - razlika u brzini protjecanja slojeva izražena u m/s

η - koeficijent viskoznosti izražen u Ns/m^2 odnosno Pas .

Budući da viskoznost tekućina značajno ovisi o temperaturi, mjerenja viskoznosti treba izvoditi pri konstantnoj temperaturi.



Slika 1. Shematski prikaz dvaju usporednih slojeva tekućine koja se gibaju u istom smjeru različitim brzinama

Metoda određivanja viskoznosti Ostwaldovim viskozimetrom

Koeficijent viskoznosti (η) definiran je Poiseuilleovim zakonom koji omogućava njegovo izravno računanje ako su poznate ostale veličine u relaciji:

$$\eta = \frac{\pi r^4}{8 l V} (p_1 - p_2) t \quad (9.2.)$$

gdje je: V - volumen tekućine izražen u m^3

$(p_1 - p_2)$ - razlika tlaka na krajevima kapilare izražena u Pa

t - vrijeme istjecanja izraženo u s

r - polumjer kapilare izražen u m

l - duljina kapilare izražena u m.

Ako kroz kapilaru istječe isti volumen (V) dviju tekućina u vremenima t_1 , odnosno t_2 , tada prema jednadžbi (9.2) vrijedi da je:

$$V = \frac{\pi r^4}{8 \eta_1 l} \Delta p_1 t_1 \quad (9.3.)$$

$$V = \frac{\pi r^4}{8\eta_2 l} \Delta p_2 t_2 \quad (9.4.).$$

Iz jednadžbi (9.3) i (9.4) slijedi da je:

$$\frac{\Delta p_1 t_1}{\eta_1} = \frac{\Delta p_2 t_2}{\eta_2} \quad (9.5.)$$

odnosno:

$$\eta_2 = \eta_1 \frac{\Delta p_2 t_2}{\Delta p_1 t_1} \quad (9.6.).$$

Ako tekućina istječe iz kapilare zbog svoje težine, razlika tlakova Δp_1 , odnosno Δp_2 jednaka je hidrostatskom tlaku ($\Delta p = \rho gh$), pa se relacija (9.6.) može pisati na sljedeći način:

$$\eta_2 = \eta_1 \frac{\rho_2 t_2}{\rho_1 t_1} \quad (9.7.)$$

gdje je: η_2 - koeficijent viskoznosti ispitivane tekućine

ρ_2 - gustoća ispitivane tekućine

t_2 - vrijeme istjecanja ispitivane tekućine

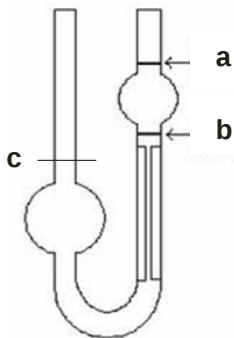
η_1 - koeficijent viskoznosti standardne tekućine

ρ_1 - gustoća standardne tekućine

t_1 - vrijeme istjecanja standardne tekućine.

Određivanje viskoznosti Ostwaldovim viskozimetrom usporedna je metoda, stoga se najprije odredi vrijeme istjecanja (t_1) standardne tekućine (najčešće vode) u volumenu (V) između oznaka a i b na Ostwaldovu viskozimetru (slika 2.). Zatim se odredi vrijeme

istjecanja za sve ispitivane tekućine (t_2) u istom volumenu. Mjerenje vremena istjecanja ponovi se pet puta, a kao rezultat uzme se srednja vrijednost. Osim vremena istjecanja, treba odrediti i gustoću ispitivanih tekućina s pomoću piknometra.



Slika 2. Ostwaldov viskozimetar

Izvedba eksperimenta

Prireda se otopine alkohola zadanih koncentracija (podatci se dobiju od asistenta) u tikvicama od 50 cm³. Relativni koeficijent viskoznosti ($\frac{\eta_2}{\eta_1}$) određuje se s pomoću Ostwaldova viskozimetra. U širu cijev viskozimetra otpipetira se određeni volumen ispitivane tekućine da njezina razina dođe do oznake c. Tada se kroz užu cijev viskozimetra usiše tekućina malo iznad oznake a i mjeri se vrijeme protjecanja od oznake a do oznake b (vrijeme istjecanja mjeri se pet puta za svaku otopinu). Najprije se odredi vrijeme istjecanja standardne tekućine (vode), a nakon toga vrijeme istjecanja ispitivanih otopina alkohola u konstantnom volumenu. Gustoća ispitivanih otopina odredi se metodom piknometra za što je potrebno odrediti masu praznog piknometra, masu piknometra s uzorkom i masu piknometra s vodom.

Prikaz i obrada rezultata

Gustoća i koeficijent viskoznosti vode očitaju se iz tablica. Relativni ($\frac{\eta_2}{\eta_1}$) i apsolutni (η_2 /Pas) koeficijenti viskoznosti ispitivanih otopina izračunaju se prema relaciji (9.7.). Grafički se prikaže ovisnost apsolutnog koeficijenta viskoznosti ispitivanih otopina, vode i čistog alkohola o volumnom udjelu otapala u otopini ($\phi/\%$).

Zadatak vježbe: odrediti viskoznost zadanih otopina alkohola Ostwaldovim viskozimetrom te usporediti dobivene rezultate s viskoznošću vode i čistog alkohola.

Pribor i kemikalije: viskozimetar po Ostwaldu, piknometar, 2 odmjerne tikvice od 50 cm^3 , graduirane pipete od 25 cm^3 , 10 cm^3 i 5 cm^3 , zaporni sat (štoperica), alkohol (2-propanol, 1-propanol ili etanol).

Opis postupka:

Priprava otopina:

Tablica 1. Prikaz vremena istjecanja, gustoće te relativne i apsolutne viskoznosti ispitivanih otopina alkohola (_____) određene Ostwaldovim viskozimetrom pri $\theta = \text{____}^\circ\text{C}$

uzorak	t / s					$\bar{t} / s$	$\frac{\rho}{\text{gcm}^{-3}}$	$\frac{\eta_2}{\eta_1}$	$\frac{\eta_2}{\text{Pas}}$
	1	2	3	4	5				
voda									

Račun:



Slika 3. Ovisnost apsolutne viskoznosti (η_2 /Pas) ispitivanih otopina alkohola (_____) o volumnom udjelu alkohola u otopini (ϕ /%)

Komentar rezultata:

A large, empty rectangular box for providing a comment on the results of the experiment.

Zaključak:

A large, empty rectangular box for providing the conclusion of the experiment.

Pitanja:

1. Što je viskoznost?
2. Kako glasi jednađba za silu trenja koja se javlja između dvaju usporednih slojeva tekućine?
3. Kako biste objasnili određivanje viskoznosti Ostwaldovim viskozimetrom?

Poveznica na videomaterijal: <https://youtu.be/OrphwWv6L2M>

Vježba 10.

Datum	Ime i prezime studenta
-------	------------------------

NAPETOST POVRŠINE

Uvod

Napetost površine (σ) karakteristično je svojstvo tekućina, a predstavlja silu (F/N) koja djeluje protiv povećanja površine i to okomito na jedinicu dužine (l/m) na površini tekućine, a definirana je izrazom:

$$\sigma = \frac{F}{l} \quad (10.1.).$$

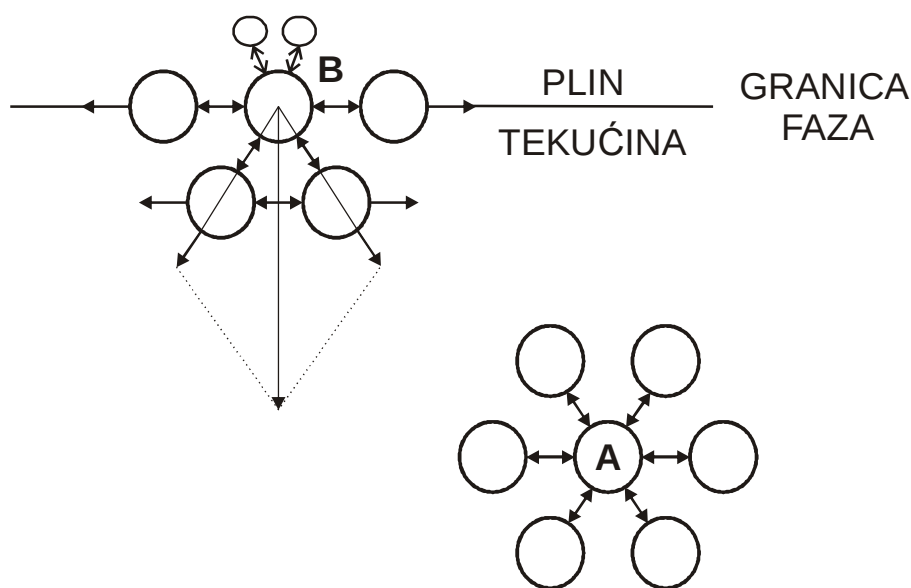
Napetost površine može se definirati i kao rad (W/J) potreban da se površina (A/m^2) promijeni za jedinični iznos pri konstantnoj temperaturi i tlaku:

$$\sigma = \frac{W}{A} \quad (10.2.).$$

Jedinica je napetosti površine Nm^{-1} ili Jm^{-2} .

Napetost površine javlja se na granici dviju faza (slika 1.), tj. u sloju u kojem se tvar ponaša drugačije nego u ostatku homogene faze (npr. na granici faza tekućina-plin (zrak)). Molekule unutar tekućine sa svih su strana okružene istovrsnim molekulama, pa su privlačne sile među njima uravnotežene (rezultanta djelovanja tih sila jednaka je nuli), dok na molekule na površini tekućine (na granici faza) djeluju privlačne sile molekula tekućine s jedne strane i privlačne sile molekula plina s druge strane. Navedene privlačne sile unutar dviju različitih faza nisu u ravnoteži, stoga je rezultanta djelovanja sila na

molekule u površinskom sloju sila koja je usmjerena u unutrašnjost tekućine. Stoga tekućina nastoji zauzeti što manju površinu na granici faza, a to je oblik kugle (kugla ima najmanju površinu). Osim o prirodi tekućine, napetost površine ovisi o temperaturi (opada s povišenjem temperature zbog porasta kinetičke energije molekula i slabljenja međumolekulskih privlačnih sila), koncentraciji i kemijskoj prirodi otopljene tvari te o plinu s kojim je tekućina u kontaktu. Voda zbog stvaranja 3D mreže vodikovih veza i zbog van der Waalsovih privlačnih sila ima relativno veliku površinsku napetost ($\sigma = 72,6 \text{ mN m}^{-1}$ pri 20°C). Kapljice vode nastaju jer voda nastoji smanjiti svoju površinu poprimajući sferični oblik. Kukci, zbog svoje male mase, mogu hodati po vodi zahvaljujući njezinoj napetosti površine (slika 2.). Površinski neaktivne tvari (npr. otopine elektrolita) pokazuju veću napetost površine u odnosu na čistu vodu, a površinski aktivne tvari (otopine organskih tvari) imaju znatno nižu napetost površine od vode.



Slika 1. Shematski prikaz međumolekulskih sila u tekućini (A) i na granici faza tekućina/plin (B)



Slika 2. Napetost površine u biološkom sustavu: kapljice vode i kukac koji hoda po površini vode (vodena kopnica ili gazivoda)

Metoda stalagmometra

Napetost površine može se odrediti metodom stalagmometra koja se zasniva na mjerenju volumena kapi koja se otkida s dna stalagmometra (slika 3.), tj. pipete određenog volumena iz koje tekućina istječe kroz kapilaru. Uz uvjet da se kap što sporije formira, u trenutku otkidanja kapi sila teža uravnotežena je sa silom površinske napetosti (σ) na obodu kapilare:

$$mg = 2r\pi\sigma \quad (10.3.)$$

gdje je: m - masa jedne kapi izražena u kg

g - ubrzanje sile teže i iznosi $9,81 \text{ ms}^{-2}$

r - polumjer dna kapilare na kojem se formira kap izražen u m.

Ako se volumen stalagmometra (V_s/dm^3) sastoji od b kapi tekućine (masa tekućine, $bm = V_s\rho$), uspostavljena ravnoteža sila može se pisati prema jednadžbi:

$$V_s\rho g = 2r\pi\sigma b \quad (10.4.)$$

gdje je ρ gustoća ispitivane tekućine izražena u kg dm^{-3} . Kad se odredi broj kapi tekućine poznate površinske napetosti (b_1) i ispitivane tekućine (b_2), vrijede sljedeće jednačbe:

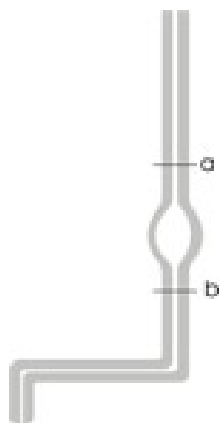
$$V_s \rho_1 g = 2r\pi\sigma_1 b_1 \quad (10.5.)$$

$$V_s \rho_2 g = 2r\pi\sigma_2 b_2 \quad (10.6.).$$

Iz omjera jednačbi (10.6.) i (10.5.) može se izračunati napetost površine ispitivane tekućine (σ_2) prema jednačbi:

$$\sigma_2 = \sigma_1 \cdot \frac{\rho_2 \cdot b_1}{\rho_1 \cdot b_2} \quad (10.7.).$$

Navedena je metoda usporedna, pa se najprije odredi broj kapi (b_1) standardne tekućine (najčešće vode) u volumenu (V_s) između oznaka a i b na stalagmometru. Zatim se odredi broj kapi za sve ispitivane tekućine (b_2) u istom volumenu. Brojenje se kapi ponovi pet puta, a kao rezultat uzme se srednja vrijednost. Osim broja kapi, treba odrediti i gustoću ispitivanih tekućina s pomoću piknometra.



Slika 2. Stalagmometar

Izvedba eksperimenta

Prirade se zadane otopine alkohola (podatci se dobiju od asistenta) u tikvicama od 50 cm^3 . Odredi se broj kapi vode (b_1) u volumenu V_s između oznaka **a** i **b** na stalagmometru. Nakon toga odredi se broj kapi ispitivanih otopina (b_2) u istom volumenu (kapi se broje pet puta za svaku otopinu). Gustoća ispitivanih otopina odredi se metodom piknometra za što je potrebno odrediti masu praznog piknometra, masu piknometra s uzorkom i masu piknometra s vodom.

Prikaz i obrada rezultata

Gustoća i napetost površine vode očitaju se iz tablica. Napetosti površine ispitivanih otopina (σ/Nm^{-1}) izračunaju se prema relaciji (10.7.). Grafički se prikaže ovisnost napetosti površine ispitivanih otopina, vode i čistog alkohola o volumnom udjelu alkohola u otopini ($\phi/\%$).

Zadatak vježbe: odrediti napetost površine zadanih otopina alkohola metodom stalagmometra uz konstantnu temperaturu te usporediti dobivene rezultate s napetosti površine vode i čistog alkohola.

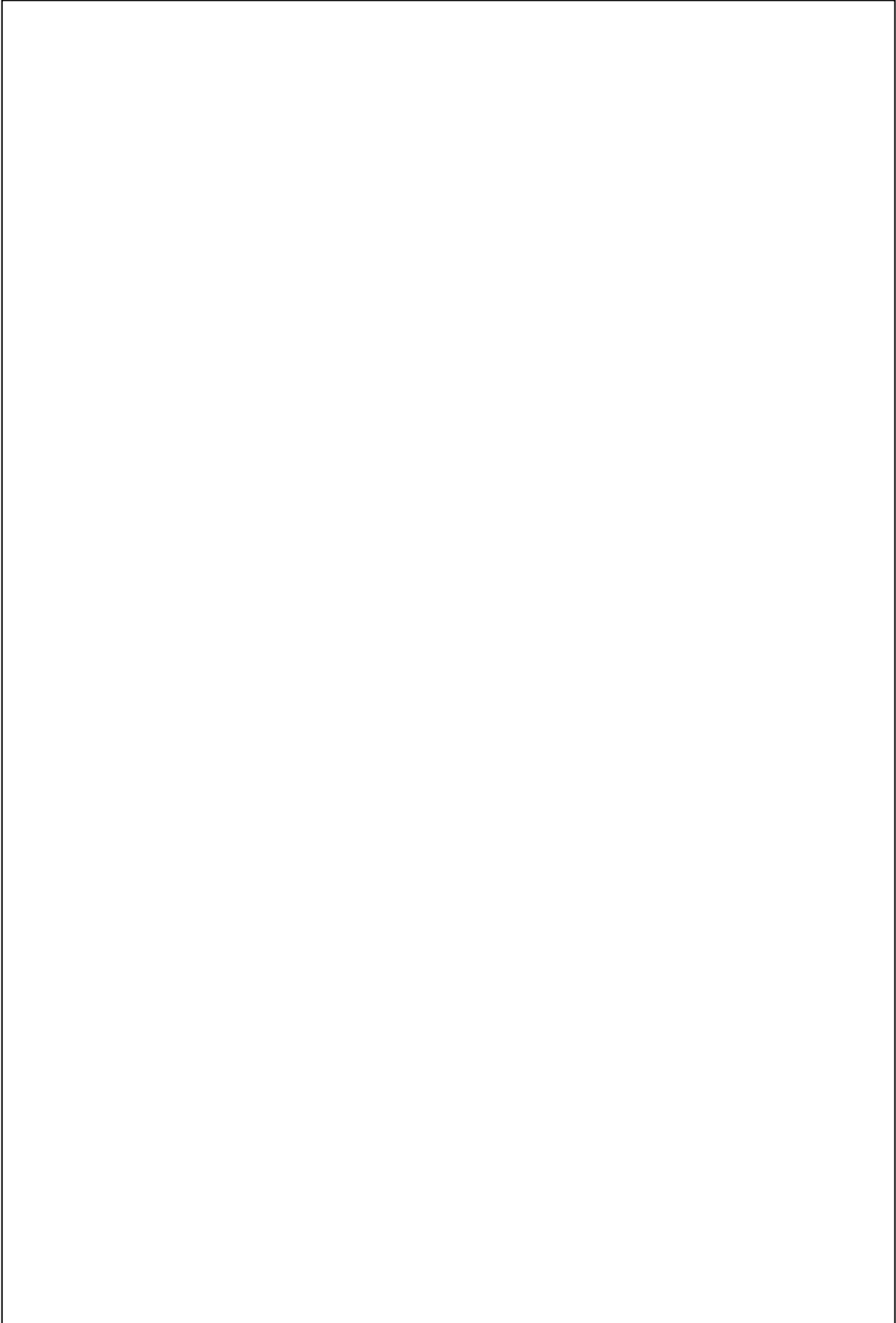
Pribor i kemikalije: stalagmometar, čaša od 100 cm³, piknometar, 2 odmjerne tikvice od 50 cm³, graduirane pipete od 25 cm³, 10 cm³ i 5 cm³, alkohol (2-propanol, 1-propanol ili etanol).

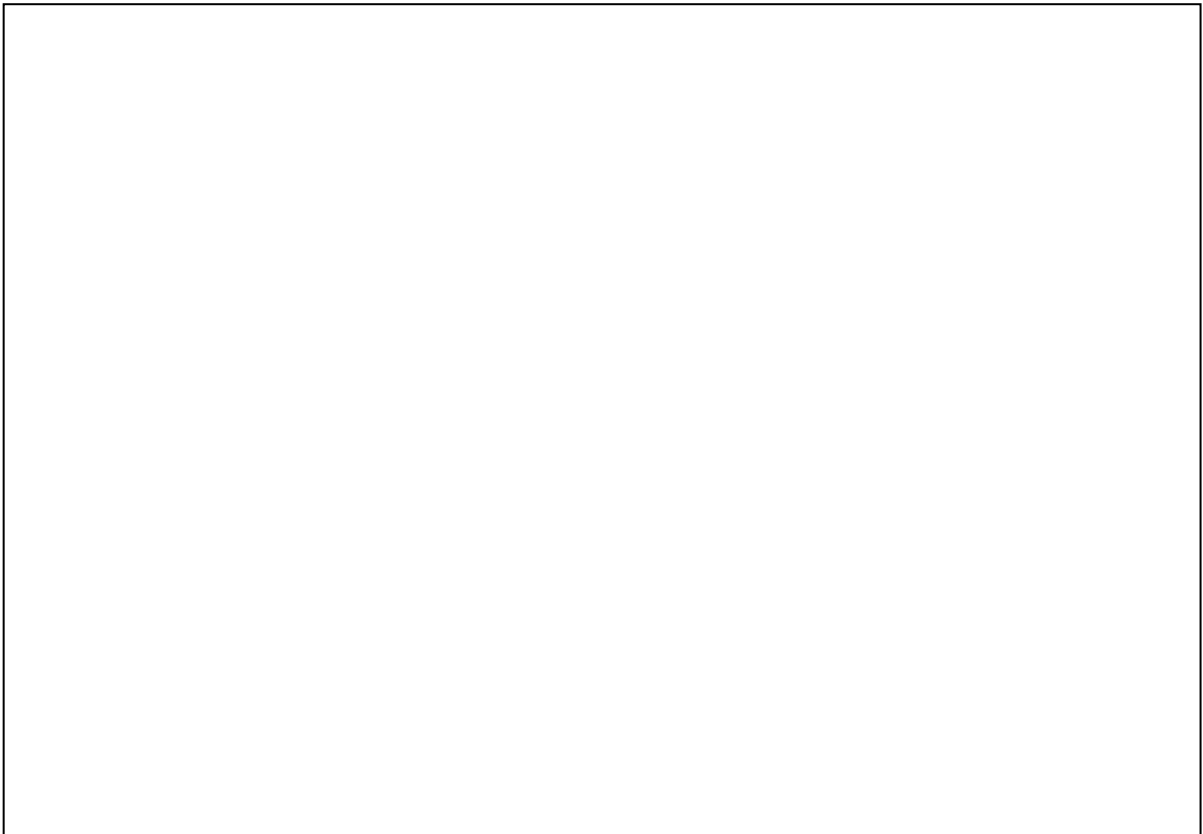
Opis postupka:

Priprava otopina:

Tablica 1. Prikaz broja kapi, gustoće i napetosti površine ispitivanih otopina alkohola (_____) određene metodom stalagmometra pri $\theta = \text{____}^\circ\text{C}$

uzorak	b (broj kapi)					$\bar{b}$	$\frac{\rho}{\text{gcm}^{-3}}$	$\frac{\sigma}{\text{Nm}^{-1}}$
	1	2	3	4	5			
voda								





Slika 3. Ovisnost napetosti površine (σ/Nm^{-1}) ispitivanih otopina alkohola (_____) o volumnom udjelu alkohola u otopini ($\phi/\%$)

Komentar rezultata:

Zaključak:

Pitanja:

1. Što je napetost površine?
2. Kako se može definirati napetost površine?
3. Kako biste objasnili određivanja napetosti površine metodom stalagmometra?

Poveznica na videomaterijal: <https://youtu.be/Y3GPGN6ruT0>

11. LITERATURNI VRELA

1. B. Marković, D. Miler, A. Rubčić, *Račun pogrešaka i statistika*, Sveučilišna naklada Liber, Zagreb, 1987.
2. Statistical treatment of data,
<http://www.udel.edu/pchem/C446/Experiments/exp0.pdf>, 2. 1. 2012.
3. P. Atkins & J. De Paula, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 10th Ed., Oxford University Press, Oxford, 2014.
4. T. Cvitaš i N. Kallay, *Fizičke veličine i jedinice međunarodnog sustava*, Školska knjiga, Zagreb, 1980.
5. N. Kallay, S. Žalac, D. Kovačević, T. Preočanin i A. Čop, *Osnovni praktikum iz fizikalne kemije*, interna skripta, Fizičko-kemijski zavod Kemijski odsjek PMF-a, Zagreb, 2002.
6. M. Sikirica, *Stehiometrija*, Školska knjiga, Zagreb, 1985.

Poveznice na videomaterijale:

1. Konduktometrija 2 (<https://youtu.be/sBI3B00s6RI>)
2. Potenciometrija 1 (<https://youtu.be/USxJPTPTsvg>)
3. Potenciometrijska titracija (<https://youtu.be/xprBfj-t9qI>)
4. Spektrofotometrija (<https://youtu.be/aGy0macZwzE>)
5. Prijenosni broj iona (https://youtu.be/Jo_JlHC_oEw)
6. Kalorimetrija (<https://youtu.be/pAXlNWpUCgA>)
7. Kemijska kinetika (https://youtu.be/_gAaGTDuGl4)
8. Viskoznost (<https://youtu.be/OrphwWv6L2M>)
9. Napetost površine (<https://youtu.be/Y3GPGN6ruT0>)