

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

**PRAKTIKUM
FIZIKALNE KEMIJE 2**

**Nikola Kallay, Tajana Preočanin, Davor Kovačević,
Suzana Žalac, Gordan Horvat i Josip Požar**

Zagreb, 2009.

PREDGOVOR

Ova su skripta namijenjena studentima Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, za rad u Praktikumumu fizikalne kemije 2. Skripta sadrže kratak prikaz teorijske osnovice za svaku pojedinu vježbu i upute za rad (izvedba eksperimenta, metoda, prikaz i obrada mjernih podataka). Predviđeno je da se uz skripta koriste odgovarajući udžbenici. Svjesni smo da postojanje uputa za izvođenje eksperimenta smanjuje kreativnost studenta u radu, no na taj je način omogućeno da se u četiri sata u potpunosti izradi jedna vježba, što uključuje i pisanje izvještaja. U odnosu na Praktikum fizikalne kemije 1 drugi obuhvaća nešto složenije tehnike i zahtjeva samostalnost u radu. Nakon završetka Praktikuma fizikalne kemije 2 moguće je upisati i više, izborne, praktikume fizikalne kemije koji su postavljeni na drugačiji način, student s nastavnikom dogovori neki zadatak s kojim se bavi cijeli semestar.

Vježbe su odabrane prema instrumentalnim mogućnostima Zavoda za fizikalnu kemiju i usklađene s gradivom kolegija fizikalne kemije. Nastojalo se pokazati kako osnove neke mjerne tehnike tako i suvremene mjerne uređaje. Praktikum je opskrbljen računalima na kojima je studentima omogućena obrada eksperimentalnih podataka.

Ovo je treće popravljeno i dopunjeno izdanje skripta za Praktikum fizikalne kemije 2. Postavljanje praktikuma je pothvat Zavoda za fizikalnu kemiju koji ne bi bio moguć bez našeg elektroničara g. Zvonimira Dojnovića, v. stručnog suradnika, koji je konstruktor gotovo svih uređaja., te g. Dragutina Grgeca koji se bavi konstrukcijom mehaničkih dijelova. Svi bi instrumenti bili beskorisni bez brige gđe. Biserke Kolar, v. kem. tehn., gđe. Mirjane Murat, kem. tehn. i gđe. Valentine Zagorec v. kem. tehn., koje su pomagale i pri uvođenju i poboljšanju vježbi. Autori također zahvaljuju na pomoći prof. dr. sc. Vladimiru Simeonu, prof. dr. sc. Vladislavu Tomišiću i dr. sc. Ani Čop.

Autori

SADRŽAJ

| | |
|---------------------------------|----|
| OPĆE NAPOMENE | 3 |
| 1. REAKCIJSKA KALORIMETRIJA | 5 |
| 2. RAVNOTEŽA DISOCIJACIJE | 10 |
| 3. RAZDJELJENJE | 14 |
| 4. TOPLJIVOST PLINOVA | 18 |
| 5. KOLIGATIVNA SVOJSTVA | 23 |
| 6. ADSORPCIJA | 30 |
| 7. KEMIJSKA KINETIKA | 34 |
| 8. KINETIKA IONSKIH REAKCIJA I | 38 |
| 9. KINETIKA IONSKIH REAKCIJA II | 44 |
| 10. KONDUKTOMETRIJSKA TITRACIJA | 47 |
| DODATAK | 51 |

OPĆE NAPOMENE

Svrha praktikuma

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

Organizacija rada u praktikumu

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

Pribor

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

Literatura

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

1. Bilješke s predavanja iz kolegija fizikalne kemije.
2. P. W. Atkins i J. De Paula, *Physical Chemistry*, 8. izd., W H Freeman & Co, 2006., ili prijašnja izdanja.
3. T. Cvitaš, I. Planinić, N. Kallay, *Rješavanje računskih zadataka u kemiji I dio*, Hrvatsko kemijsko društvo, Zagreb, 2008.
4. T. Cvitaš, I. Planinić, N. Kallay, *Rješavanje računskih zadataka u kemiji II dio*, Hrvatsko kemijsko društvo, Zagreb, 2008.
5. T. Cvitaš, *Fizikalna kemija*, rukopis u pripremi.
6. I. Piljac, *Elektroanalitičke metode*, RMC, Zagreb, 1995.
7. V. Simeon, *Termodinamika*, Školska knjiga, Zagreb, 1980.
8. V. Simeon, *Termodinamika*, rukopis u pripremi.
9. T. Cvitaš i N. Kallay, *Fizičke veličine i jedinice međunarodnog sustava*, Školska knjiga, Zagreb, 1980.

Način rada

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

Pohađanje vježbi

Na vježbe treba dolaziti u točno zakazano vrijeme. Vježbe traju četiri sata. Student može prijevremeno napustiti laboratorij samo s dopuštenjem nastavnika, ali tek pošto mu bude pregledan izvještaj. Svaki izostanak treba unaprijed ispričati.

Opseg vježbe

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

Izvještaj

Svi se podaci izravno (kemijskom olovkom!) bilježe u laboratorijski dnevnik, a ne na pojedinačne papire. Važno je da zapis bude uredan i pregledan. To treba postupno vježbati, pri čemu prepisivanje "u čisto" ne pomaže. Zapis treba planirati pred sam početak rada. Počinje se s naslovom vježbe i datumom. Zatim slijedi konkretni zadatak vježbe. Tekst valja podijeliti u odlomke s pripadnim naslovima. Npr. to mogu biti zadatak, priprema uzoraka, mjerenje elektromotorne sile, obrada mjernih podataka, diskusija i rezultat vježbe. Organizacija samog teksta prepušta se studentu, a nastavnik će mu pomoći svojim savjetima. Pri pisanju referata student treba imati na umu da izvještaj treba sadržavati sve podatke koji nekoj trećoj osobi daju potpunu informaciju o radu. Prema tome, u izvještaju treba navesti sve relevantne podatke kao što su koncentracija, temperatura itd. S druge strane, izvještaj ne smije biti nepotrebno opširan; skripta se smatraju dijelom izvještaja, pa njihov tekst ne treba ponavljati. Naravno, sve moguće promjene u izvedbi eksperimenta treba naglasiti. Ukoliko iz opravdanih razloga student nije uspio dovršiti pisanje izvještaja unutar 4 sata predviđena za vježbe, izvještaj treba (obvezno!) predati do početka izvođenja sljedeće vježbe.

Zadatak vježbe i rezultat

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

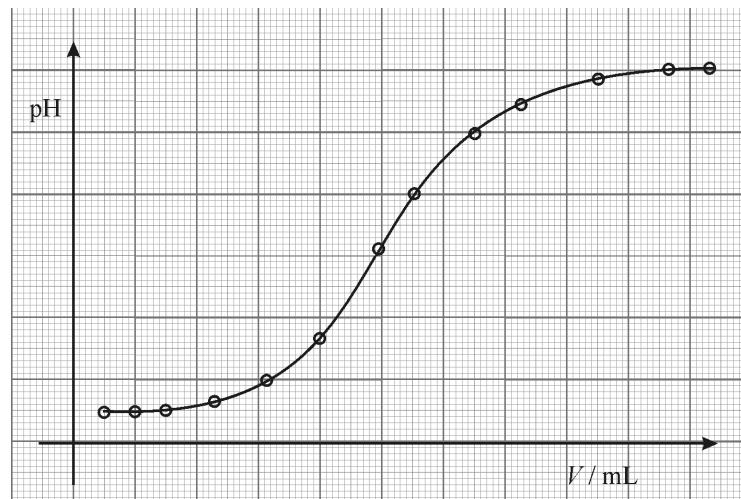
Tablice

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

Grafički prikazi

Rezultati se prikazuju grafički na milimetarskom papiru koji treba ulijepiti u dnevnik. U laboratoriju stoje na raspolaganju računala koja se mogu, uz prethodnu suglasnost nastavnika, rabiti za grafičku obradu mjernih podataka. U tom slučaju u dnevnik treba ulijepiti pisačem otisnut i pravilno označen dijagram. Na osima treba jasno obilježiti veličine i jedinice. Pri planiranju grafičkog prikaza treba paziti na raspon vrijednosti na osima, tako da se eksperimentalne točke ne bi našle npr. "zgusnute" u jednom dijelu dijagrama. Opis grafičkog prikaza, koji se treba nalaziti ispod slike, treba sadržavati sve važnije podatke o eksperimentu tako da se bez čitanja teksta mjerenje može ponoviti. Ukoliko je detaljan opis eksperimenta naveden uz pripadajuću tablicu, u opisu slike dovoljno je navesti npr. "Podaci prema tablici 1."

Primjer nejasnog i nepotpunog opisa slike:



Slika 1. Grafički prikaz ovisnosti pH o volumenu.

Napomena: Očito je da se radi o grafičkom prikazu, pa to ne treba pisati. Također je jasno da se radi o ovisnosti pH o nekom volumenu, što je vidljivo iz oznaka na osima. No, u ovom opisu nedostaje naznaka o tome što je ispitivano i eksperimentalni uvjeti.

Sigurnost pri radu

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

1. vježba: REAKCIJSKA KALORIMETRIJA

ZADATAK

Odrediti entalpiju reakcije u Daniell-ovu članku.

SVRHA RADA

Primjena isoperibolnog kalorimetra u svrhu određivanja reakcijske entalpije.

UVOD

Promjena entalpije sustava ΔH uslijed kemijske reakcije jednaka je toplini Q_p razmijenjenoj s okolinom pri konstantnom tlaku i temperaturi

$$\Delta H = Q_p . \quad (1)$$

Reakcijska entalpija $\Delta_r H$ računa se iz promjene entalpije reakcijskog sustava (pri stalnoj temperaturi) i doseg reakcije $\Delta \xi$ prema

$$\Delta_r H = \frac{\Delta H_T}{\Delta \xi} . \quad (2)$$

Standardna vrijednost reakcijske entalpije $\Delta_r H^\ominus$ odgovara reakciji u kojoj su reaktanti i produkti u standardnom stanju.

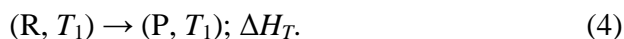
Kalorimetrija

Promjena entalpije određuje se kalorimetrijski kao toplina razmijenjena s okolinom pri stalnom tlaku i stalnoj temperaturi. Međutim, ako se reakcija dešava u toplinski izoliranom kalorimetru tada nema izmjene topline, a promjena entalpije sustava proporcionalna je promjeni temperature ΔT u kalorimetru

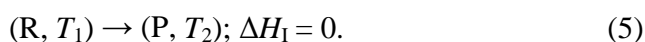
$$\Delta H_T = - C \Delta T = - C (T_2 - T_1) . \quad (3)$$

Objašnjenje negativnog predznaka u jednadžbi (3):

Kalorimetrijski se želi odrediti entalpija reakcije pri temperaturi T_1

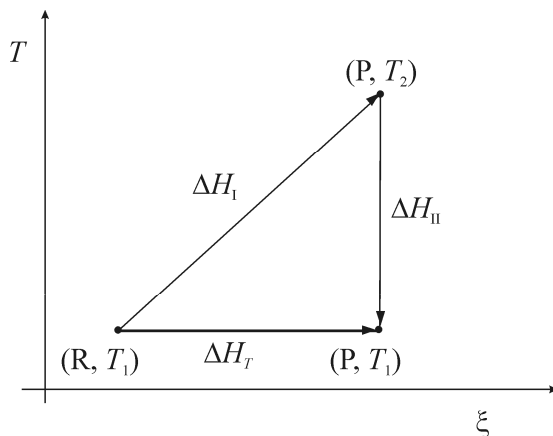


U kalorimetru dolazi do kemijske reakcije i pritom se temperatura u kalorimetru povisuje ili snižava, ovisno o tome da li je reakcija egzotermna ili endotermna, s temperature T_1 na temperaturu T_2 . Kod adijabatskog kalorimetra nema izmjene topline s okolinom ($q = \Delta H_1 = 0$), stoga slijedi



Kako bi se odredila reakcijska entalpija pri temperaturi T_1 (jednadžba (4)) valja uzeti u obzir da je entalpija funkcija stanja (slika 1) te se stoga može pisati

$$\Delta H_T = \Delta H_I + \Delta H_{II} \quad (6)$$



Slika 1. Shematski prikaz kalorimetrijskog pokusa; R–reaktanti, P–produkti, ΔH_T je promjena entalpije pri T_1 koju želimo odrediti, ΔH_I je promjena entalpije za adijabatski proces koji se zbiva u kalorimetru ($\Delta H_I = 0$), ΔH_{II} je promjena entalpije sustava iz stanja (P, T_2) u (P, T_1) ($\Delta H_{II} = C(T_1 - T_2)$).

Ukoliko se toplinski kapacitet kalorimetra C ne mijenja tokom reakcije uslijed promjene sastava reakcijske smjese te ako je konstantan u danom temperaturnom intervalu (T_1, T_2) slijedi

$$(P, T_2) \rightarrow (P, T_1); \Delta H_{II} = C (T_1 - T_2). \quad (7)$$

Odnosno, kako je $\Delta H_I = 0$

$$\Delta H_T = \Delta H_{II} = C (T_1 - T_2) = - C (T_2 - T_1) = - C \Delta T. \quad (8)$$

Toplinski kapacitet kalorimetra

Toplinski kapacitet kalorimetra naziva se još i kalorimetrijska konstanta. Određuje se baždarenjem, tj. određivanjem promjene temperature u kalorimetru izazvanom poznatom količinom topline

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{Q}{\Delta \vartheta} \quad (9)$$

gdje je T termodinamička, a ϑ Celsius-ova temperatura.

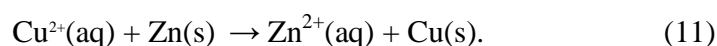
Pri određivanju kalorimetrijske konstante može se koristiti električna grijalica koja sa sustavom izmjenjuje toplinu Q_{el} . Ta toplina iznosom odgovara električnom radu na grijalici koji ovisi o narinutom naponu U i otporu R grijalice te vremenu protjecanja električne struje Δt prema jednadžbi

$$Q_{el} = P\Delta t = UI\Delta t = \frac{U^2\Delta t}{R}. \quad (10)$$

Kalorimetar je moguće baždariti i kemijski izvođenjem reakcije za koju je vrijednost reakcijske entalpije dobro poznata.

Reakcija u Daniell-ovu članku

Članak $Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu$ naziva se Daniell-ov članak. U njemu se zbiva reakcija

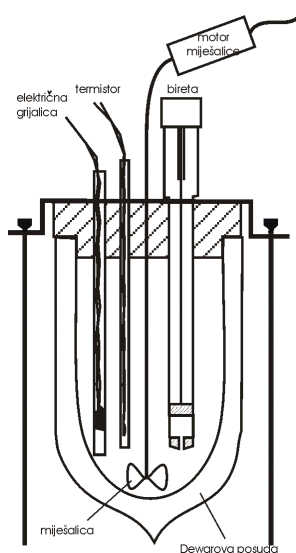


Određevanjem temperaturne ovisnosti standardne elektromotivnosti članka moguće je odrediti standardnu reakcijsku entalpiju i entropiju tog članka. Entalpija reakcije (11) može se odrediti i direktno kalorimetrijski, tako da se vodenu suspenziju cinkova praša doda otopina neke soli bakra(II) (tokom reakcije se otapa cink i pritom nastaje elementarni bakar).

METODA

Izoperibolni (*quasi*-adijabatski) reakcijski kalorimetar

Izoperibolni kalorimetar (slika 2) jest kalorimetar koji se nalazi u okolini konstantne temperature.



Slika 2. Izoperibolni reakcijski kalorimetar.

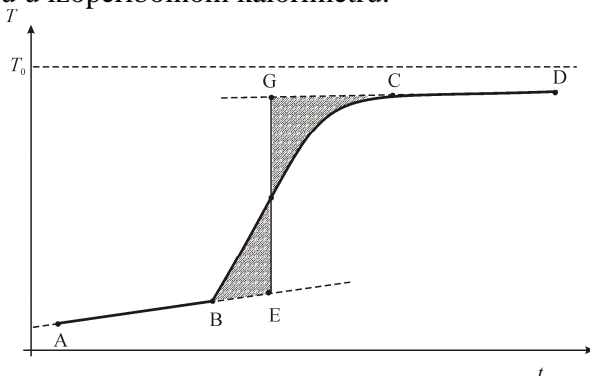
U praksi je nemoguće ostvariti idealnu toplinsku izolaciju kalorimetra od okoline (termostat) stoga se izmjena topline nastoji, što je moguće više, smanjiti. To se postiže izradom kalorimetra od materijala niske termičke provodnosti s dvostrustrukim stijenkama i evakuiranim međuprostorom te sa zrcalno sjajnom površinom. Tada se sva toplina razmjenjuje mehanizmom vođenja (kondukcijom), pri čemu su konvekcijski i radijativni prijenos topline svedeni na najmanju moguću mjeru. Ukoliko su potrebna vrlo točna mjerenja nužno je kod izoperibolnih kalorimetara načiniti korekciju za izmjenu topline termostat-kalorimetar. Brzina prijenosa topline termostat-kalorimetar (dQ/dt) može se izraziti Newton-ovom (iskustvenom) jednačbom.

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha(T_0 - T) \quad (12)$$

gdje je α iskustvena konstanta, T_0 temperatura okoline, a T trenutna temperatura u kalorimetru. Dijeljenjem gornje jednačbe toplinskim kapacitetom kalorimetra C dobije se

$$\frac{dT}{dt} = \beta(T_0 - T) \quad (13)$$

pri čemu je $\beta = \alpha/C$. Funkcija $T(t)$ naziva se termogram. Na slici 3. prikazan je termogram za egzotermnu reakciju u izoperibolnom kalorimetru.



Slika 3. Primjer termograma egzotermne reakcije u izoperibolnom kalorimetru. AB-početni period, BC-srednji period, CD-završni period, EG-temperaturni skok

Pri određivanju temperaturnog skoka koristi se Dickinson-ova grafička metoda (slika 3) u kojoj se tok topline u vremenskom periodu (AB) i periodu (CD) linearno ekstrapolira u srednji period (BC), time se temperaturni skok u periodu (BC) korigira za toplinske efekte koji nisu posljedica kemijske reakcije. Promjena temperature u kalorimetru uslijed kemijske reakcije ($T_G - T_E$) odredi se tako da ploštine likova BEF i FCG budu približno jednake. Tako dobivena razlika temperature vrlo je bliska onoj koja bi se dobila u idealnom adijabatskom kalorimetru.

Toplinski kapacitet kalorimetra određuje se pomoću električne grijalice (jedn. 9 i 10) tako da se za poznatu količina topline odredi pripadajući temperaturni skok u kalorimetru. Temperatura u kalorimetru mjeri se termistorom. Termistor je otpornik kojemu se ovisnost električnog otpora o temperaturi može opisati iskustvenim izrazom

$$R = A e^{B/T} \quad (16)$$

gdje su A i B iskustvene konstante, koje se mogu odrediti mjerenjem otpora u ovisnosti o temperaturi. Otpor termistora se u ovoj vježbi mjeri digitalnim multimetrom.

IZVEDBA EKSPERIMENTA

Shematski prikaz izoperibolnog kalorimetra koji se koristi u ovoj vježbi dan je na slici 2. Sastoji se od kalorimetrijske ćelije, termistora poznatih konstanti A i B , mikrobirete miješalice i električna grijalice koja služi za kalibraciju, tj. za određivanje toplinskog kapaciteta kalorimetra.

Entalpija reakcije u Daniell-ovu članku

Temperatura termostata se ugodi na radnu temperaturu od 25 °C. U kalorimetar se iz menzure doda približno 70 cm³ destilirane vode u koju se zatim doda 100 - 200 mg fino usitnjenog cinka. Cink i voda se izmiješaju staklenim štapićem. Mikrobireta se napuni otopinom CuSO₄(aq) koncentracije 0,25 mol dm⁻³. Kalorimetar se sastavi prema shemi na slici 2 i uroni u termostat. Miješalica spoji na motor miješalice i uključi. Nakon što se tok topline termostat-kalorimetar smanji na zadovoljavajuću razinu tj. kada se otpor termistora ne mijenja znatno s vremenom ($\Delta R / \Delta t < 5 \Omega \text{ min}^{-1}$) pristupa se kalibraciji. U početnom periodu (slika 3), koji traje 10-20 minuta, otpor termistora mjeri se svaku minutu. Potom se uključi električka grijalica (u trajanju od 5 do 10 minuta) i nastavi s mjerenjem otpora termistora (srednji period na slici 3). Otpor grijalice može se izmjeriti prije ili nakon grijanja, dok se pad napona na grijalici mjeri za vrijeme grijanja. Nakon isključenja grijalice potrebno je nastaviti s mjerenjem otpora termistora dok se taj otpor ne prestane znatno mijenjati s vremenom (10 - 15 min, završni period na slici 2).

Kao i kod kalibracije, mjerenje temperature u kalorimetru u svrhu određivanja reakcijske entalpije redukcije iona Cu²⁺ cinkom obuhvaća tri perioda. U početnom se periodu mjeri ovisnost otpora termistora o vremenu. Potom se iz mikrobirete u kalorimetar doda oko 1 cm³ otopine CuSO₄ i nastavi mjeriti otpor termistora. Volumen otopine bakrovog sulfata treba točno odmjeriti jer njegova množina određuje doseg reakcije. Nakon reakcije treba nastaviti mjeriti otpor termistora (završni period) dok se izmjena topline dovoljno ne smanji.

PRIKAZ I OBRADBA MJERNIH PODATAKA

Rezultati mjerenja prikazuju se tablično i grafički (termogram). Iz otpora termistora u vremenu t prema jednadžbi (16) izračuna se temperatura u kalorimetru. Toplinski kapacitet kalorimetra (jedn. 9 i 10) izračuna se iz porasta temperature uslijed kalibracije, izmjerenog otpora grijalice, narinutog napona i vremena grijanja. Promjena entalpije (jedn. 3) izračuna se iz porasta temperature (uslijed reakcije) i toplinskog kapaciteta kalorimetra, dok se reakcijska entalpija (jedn. 2) izračuna iz vrijednosti ΔH i dosega reakcije. Doseg reakcije u Daniell-ovu članku određen je množinom CuSO₄.

2. vježba:

RAVNOTEŽA DISOCIJACIJE

Spektrofotometrijsko određivanje konstante ravnoteže deprotoniranja metilnog crvenila

ZADATAK

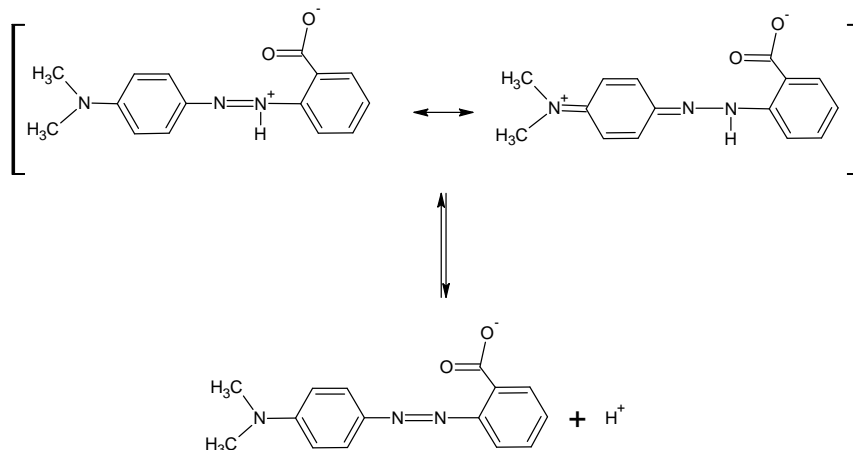
Spektrofotometrijski odrediti konstantu ravnoteže deprotoniranja metilnog crvenila u vodi.

SVRHA RADA

Primjena spektrofotometrije u svrhu određivanja ravnotežnih konstanti.

UVOD

Vodena otopina indikatora metilnog crvenila je pri $\text{pH} < 5$ crvene boje dok pri $\text{pH} \approx 5$ mijenja boju u žutu. Nedisocirana molekula metilnog crvenila može se prikazati dvjema rezonantnim strukturama. Disocijacijom nastaje odgovarajući anion prema jednadžbi:



U području $4 < \text{pH} < 6$ u vodenoj otopini metilnog crvenila iz ravnotežnih koncentracija disociranog i nedisociranog oblika moguće je spektrofotometrijski odrediti ravnotežnu konstantu disocijacije. Radi jednostavnosti, u daljnjem će tekstu nedisocirani oblik biti označen kao HR, a pripadni anion kao R^- . Stoga se jednadžba disocijacije može pisati kao



Koncentracijska konstanta ravnoteže gornje reakcije K_c dana je izrazom

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{R}^-]}{[\text{HR}]} \quad (2)$$

odnosno

$$-\lg(K_c / c^\ominus) \approx \text{pH} - \lg\left(\frac{[\text{R}^-]}{[\text{HR}]}\right); \quad c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3} \quad (3)$$

gdje pri niskim ionskim jakostima vrijedi

$$\text{pH} \approx -\lg\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\ominus}\right). \quad (4)$$

Prema tome, da bi se odredila vrijednost konstante ravnoteže deprotoniranja, dovoljno je izmjeriti pH vodene otopine metilnog crvenila i spektrofotometrijski odrediti omjer koncentracija disociranog i nedisociranog oblika indikatora.

METODA

Apsorbancija A otopine pri nekoj valnoj duljini λ proporcionalna je duljini puta svjetlosti kroz uzorak l i sumi umnožaka koncentracije pojedinih apsorbirajućih vrsta c_i i njihova molarnog koeficijenta apsorpcije ε_i

$$A = \sum_i A_i = \sum_i \varepsilon_i l c_i = l \sum_i \varepsilon_i c_i. \quad (5)$$

U slučaju kada je pH vrijednost vodene otopine metilnog crvenila između 4 i 6, zastupljena su oba oblika indikatora (uzorak označen s **m**). Pri valnoj duljini λ_1 , gdje se nalazi maksimum apsorpcije za oblik R^- (žuto), vrijedi

$$A_1(\text{m}) = l (\varepsilon_{\text{HR},1} \cdot [\text{HR}] + \varepsilon_{\text{R}^-,1} \cdot [\text{R}^-]) \quad (6)$$

dok će pri valnoj duljini λ_2 , gdje je maksimum apsorpcije za nedisocirani oblik HR (crveno), apsorpcija biti

$$A_2(\text{m}) = l (\varepsilon_{\text{HR},2} \cdot [\text{HR}] + \varepsilon_{\text{R}^-,2} \cdot [\text{R}^-]). \quad (7)$$

Kako vrijednosti $\varepsilon_{\text{HR},1}$ i $\varepsilon_{\text{R}^-,2}$ pri valnim duljinama λ_1 i λ_2 nisu poznate, potrebno je snimiti spektar vodene otopine HR u kojoj je ravnotežna koncentracija $[\text{R}^-]$ zanemariva, pri čemu vrijedi da je $[\text{HR}]$ jednaka ukupnoj (analitičkoj) koncentraciji metilnog crvenila c_{tot} ($[\text{HR}] = c_{\text{tot}}$). To se postiže snižavanjem pH vrijednosti otopine ($\text{pH} < 4$). Takva će otopina biti označena slovom **k**. Za apsorpcije otopine **k** pri valnim duljinama λ_1 i λ_2 vrijedi

$$A_1(\text{k}) = l \varepsilon_{\text{HR},1} c_{\text{tot}} \quad (8)$$

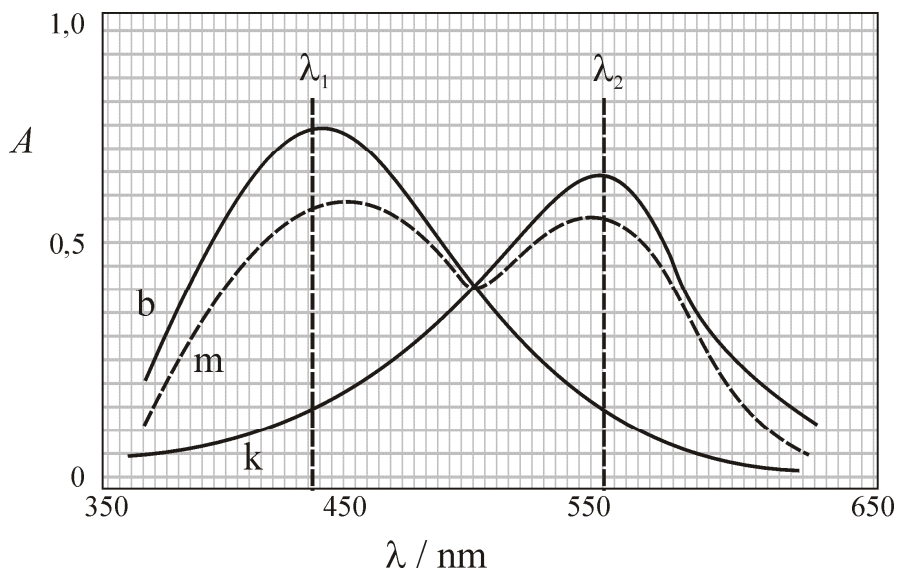
$$A_2(\text{k}) = l \varepsilon_{\text{HR},2} c_{\text{tot}}. \quad (9)$$

U otopini čiji je $\text{pH} > 6$ vrijednost $[\text{HR}]$ je zanemariva u odnosu na $[\text{R}^-]$ stoga vrijedi da je $[\text{R}^-] = c_{\text{tot}}$. Takva će otopina biti označena slovom **b**. Za apsorbanciju otopine **b** pri valnim duljinama λ_1 i λ_2 može se pisati

$$A_1(\mathbf{b}) = l \varepsilon_{\text{R}^-,1} c_{\text{tot}} \quad (10)$$

$$A_2(\mathbf{b}) = l \varepsilon_{\text{R}^-,2} c_{\text{tot}} \quad (11)$$

Na slici 1 shematski su prikazani spektri otopina **k**, **m** i **b**.



Slika 1. Shematski prikaz spektara vodenih otopina metilnog crvenila:
(**k**) $\text{pH} < 4$, (**b**) $\text{pH} > 6$, (**m**) $4 < \text{pH} < 6$.

Kombinacijom jednačbi (6-11) dobivaju se izrazi za apsorbancije otopine **m** pri valnim duljinama λ_1 i λ_2

$$A_1(\mathbf{m}) = A_1(\mathbf{k}) \frac{[\text{HR}]}{c_{\text{tot}}} + A_1(\mathbf{b}) \frac{[\text{R}^-]}{c_{\text{tot}}} \quad (12)$$

$$A_2(\mathbf{m}) = A_2(\mathbf{k}) \frac{[\text{HR}]}{c_{\text{tot}}} + A_2(\mathbf{b}) \frac{[\text{R}^-]}{c_{\text{tot}}}. \quad (13)$$

Omjer ravnotežnih koncentracija $[R^-]/[HR]$ može se izvesti iz jednadžbi (12) i (13):

$$\frac{[R^-]}{[HR]} = \frac{A_1(\mathbf{m})A_2(\mathbf{k}) - A_2(\mathbf{m})A_1(\mathbf{k})}{A_2(\mathbf{m})A_1(\mathbf{b}) - A_1(\mathbf{m})A_2(\mathbf{b})}. \quad (14)$$

Za određivanje konstante disocijacije metilnog crvenila u vodi potrebno je:

- snimiti spektar neke (puferirane) otopine metilnog crvenila **m** u području $4 < \text{pH} < 6$ u kojem su zastupljena oba oblika HR i R^- ;
 - spektar vodene otopine metilnog crvenila ($\text{pH} < 4$), tj. otopine **k** u kojoj je zastupljen samo oblik HR;
 - spektar otopine **b** u kojoj je zastupljen samo oblik R^- ($\text{pH} > 6$).
- Pritom analitičke koncentracije metilnog crvenila (c_{tot}) u otopinama **k**, **b** i **m** moraju biti jednake.

IZVEDBA EKSPERIMENTA

Pripremi se otopina metilnog crvenila **k** ($\text{pH} < 4$), otopina metilnog crvenila **b** ($\text{pH} > 6$) i barem dvije puferirane otopine **m** ($4 < \text{pH} < 6$).

Priprema otopine k: u odmjernu tikvicu od 25 cm^3 doda se 10 cm^3 otopine metilnog crvenila masene koncentracije $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ i 10 cm^3 otopine octene kiseline koncentracije $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$. Tikvica se nadopuni do oznake destiliranom vodom.

Priprema otopine b: u odmjernu tikvicu od 25 cm^3 doda se 10 cm^3 otopine metilnog crvenila masene koncentracije $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ i 10 cm^3 otopine natrijeva acetata koncentracije $0,04 \text{ mol dm}^{-3}$. Tikvica se nadopuni do oznake destiliranom vodom.

Priprema otopina m: u odmjerne tikvice (barem dvije) od 25 cm^3 doda se 10 cm^3 otopine metilnog crvenila masene koncentracije $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$, te otopine natrijeva acetata i octene kiseline različitih volumena (ukupni volumen pufera neka bude 10 cm^3). Pufer je smjesa otopine octene kiseline i natrijeva acetata. Tikvice se nadopune do oznake destiliranom vodom.

Otopinama se izmjeri pH i snimi spektar (u kivetu $l = 1 \text{ cm}$) u području valnih duljina 350 nm do 600 nm .

PRIKAZ I OBRADBA MJERNIH PODATAKA

Rezultat mjerenja je spektar otopina metilnog crvenila. Iz spektra treba očitati valne duljine maksimuma apsorbancije za disocirani i nedisocirani oblik metilnog crvenila, te kod tih valnih duljina očitati apsorbancije svih uzoraka. Podaci se prikazuju tablično. Iz rezultata mjerenja potrebno je izračunati konstantu ravnoteže disocijacije metilnog crvenila u vodi.

3. vježba:

RAZDJELJENJE

Razdjeljenje amonijaka između vode i kloroforma

ZADATAK

Odrediti konstantu ravnoteže razdjeljenja amonijaka između vode i kloroforma, te komentirati rezultat.

SVRHA RADA

Kvantitativno opisati ravnotežu razdjeljenja otopljene tvari između dva otapala koja se ne miješaju.

UVOD

Razdjeljenje neke tvari B između dva otapala α i β , koja se ne miješaju, može se prikazati jednadžbom



Razmatranje ravnoteže u takvom heterogenom sustavu temelji se na izjednačavanju kemijskog potencijala otopljene tvari u ta dva otapala. Za razrijeđenu otopinu tvari B u otapalu α vrijedi

$$\mu_B(\alpha) = \mu_{B(\alpha)}^\ominus + RT \ln \left(\frac{[B(\alpha)]}{c^\ominus} \right) \quad (2)$$

gdje je standardna vrijednost koncentracije, $c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Analogno, za razrijeđenu otopinu tvari B u otapalu β može se pisati

$$\mu_B(\beta) = \mu_{B(\beta)}^\ominus + RT \ln \left(\frac{[B(\beta)]}{c^\ominus} \right) \quad (3)$$

Kada se u sustavu uspostavi termodinamička ravnoteža vrijedi da je $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \mu_{B(\beta)} - \mu_{B(\alpha)} = 0$ stoga, slijedi da su i kemijski potencijali tvari B u oba otapala u ravnoteži jednaki ($\mu_B(\alpha) = \mu_B(\beta)$) odnosno

$$\mu_{B(\alpha)}^\ominus + RT \ln \left(\frac{[B(\alpha)]}{c^\ominus} \right) = \mu_{B(\beta)}^\ominus + RT \ln \left(\frac{[B(\beta)]}{c^\ominus} \right) \quad (4)$$

Konstanta ravnoteže prijelaza molekula B iz otapala α u otapalo β , tj. standardna konstanta ravnoteže razdjeljenja K_r^\ominus dana je izrazom

$$K_r^\ominus = \exp\left(-\frac{\mu_{B(\beta)}^\ominus - \mu_{B(\alpha)}^\ominus}{RT}\right) \quad (5)$$

a empirijska, koncentracijska, konstanta ravnoteže

$$K_r = \frac{[B(\beta)]}{[B(\alpha)]}. \quad (6)$$

Razdjeljenje amonijaka između vode (aq - vodena faza) i kloroforma (org - organska faza) može se prikazati jednadžbom



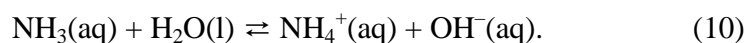
iz čega slijedi izraz za standardnu konstantu ravnoteže K_r^\ominus

$$K_r^\ominus = \exp\left(-\frac{\mu_{\text{NH}_3(\text{org})}^\ominus - \mu_{\text{NH}_3(\text{aq})}^\ominus}{RT}\right). \quad (8)$$

Koncentracijska konstanta ravnoteže jednaka je

$$K_r = \frac{[\text{NH}_3(\text{org})]}{[\text{NH}_3(\text{aq})]}. \quad (9)$$

U vodenoj fazi potrebno je razmotriti i hidrolizu amonijaka:



Kako u kloroformu ne dolazi do deprotonacije molekula otapala molekulama amonijaka, u jednadžbu (9) može se uvrstiti ukupna koncentracija amonijaka u kloroformu $[\text{NH}_3(\text{org})]_{\text{tot}}$. Koncentracijska konstanta ravnoteže reakcije prikazane jednadžbom (10) K_d dana je izrazom

$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{NH}_3(\text{aq})]}. \quad (11)$$

Doprinos koncentraciji iona OH^- uslijed disocijacije vode je malen, pa je

$$[\text{OH}^-(\text{aq})] \approx [\text{NH}_4^+(\text{aq})] \quad (12)$$

stoga se koncentracijska konstanta ravnoteže može pisati

$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]^2}{[\text{NH}_3(\text{aq})]}. \quad (13)$$

Ukupna koncentracija amonijaka u vodenoj fazi jednaka je zbroju koncentracija nedisociranog i disociranog amonijaka

$$[\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{tot}} = [\text{NH}_3(\text{aq})] + [\text{NH}_4^+(\text{aq})]. \quad (14)$$

S obzirom na nisku vrijednost konstante ravnoteže hidrolize amonijaka u vodi (pri 20°C K_d iznosi $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) približno vrijedi da je

$$[\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{tot}} \approx [\text{NH}_3(\text{aq})] \quad (15)$$

Iz navedenoga slijedi da je izraz za koncentracijsku konstantu razdjeljenja amonijaka između vode i kloroforma

$$K_r = \frac{[\text{NH}_3(\text{org})]_{\text{tot}}}{[\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{tot}}}. \quad (16)$$

Koncentracijska konstanta ravnoteže može se izračunati i uzimajući u obzir hidrolizu amonijaka u vodenoj otopini. Prema izrazima (11-14), koncentracija nedisociranih molekula NH_3 u vodi približno je jednaka

$$[\text{NH}_3(\text{aq})] \approx [\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{tot}} - \sqrt{K_d [\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{tot}}} \quad (17)$$

te je

$$K_r = \frac{[\text{NH}_3(\text{org})]_{\text{tot}}}{[\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{tot}} - \sqrt{K_d [\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{tot}}}}. \quad (18)$$

METODA

Vodena otopina amonijaka izmućkava se s kloroformom. Nakon uravnoteženja odrede se koncentracije amonijaka u oba otapala titracijom uzorka klorovodičnom kiselinom.

IZVEDBA EKSPERIMENTA

U lijevak za odjeljivanje doda se 25 cm^3 vodene otopine amonijaka zadane koncentracije i 25 cm^3 kloroforma. Lijevak se začepi i sadržaj mućka oko 2 minute, te ostavi stajati dok se slojevi ne odijele. Koristeći propipetu otpipetira se 5 cm^3 uzorka vodene otopine amonijaka (gornji sloj), razrijedi s 50 cm^3 destilirane vode i titrira otopinom HCl koncentracije $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ uz indikator metiloranž. Nakon toga se otpipetira (koristiti propipetu) 10 cm^3 kloroformne otopine amonijaka (donji sloj) i ulije u tikvicu s ubrušenim čepom te razrijedi s 50 cm^3 vode. Sadržaj tikvice se dobro promućka i titrira otopinom HCl koncentracije $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ uz indikator metiloranž. Tijekom titracije treba nekoliko puta dobro promućkati sadržaj tikvice (zašto?). Pritom obavezno treba začepiti tikvicu!

Da bi se ispitala valjanost jednadžbe (16), odnosno (18), koje opisuju ravnotežu razdjeljenja, potrebno je pokus napraviti s nekoliko različitih koncentracija vodene otopine amonijaka (od $0,8$ do $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$).

PRIKAZ I OBRADBA MJERNIH PODATAKA

Konstanta ravnoteže razdjeljenja amonijaka između vode i kloroforma računa se iz prikupljenih podataka prema jednadžbi (16), odnosno uz poznatu vrijednost konstante ravnoteže disocijacije amonijaka pomoću jednadžbe (18). Rezultate dobivene iz eksperimenata s različitim početnim koncentracijama amonijaka treba usporediti i obrazložiti.

4. vježba:

TOPLJIVOST PLINOVA

Topljivost kisika u vodi

ZADATAK

Odrediti konstantu ravnoteže otapanja kisika u vodi.

SVRHA RADA

Kvantitativno opisati ravnotežu otapanja plinova.

UVOD

Otapanje plina B u vodi, može se prikazati jednadžbom



Za opis ravnoteže u heterogenom sustavu plin/kapljevina sastav pojedine faze opisuje se dogovorenom fizikalnom veličinom. Za sastav sustava u kojem je tvar B otopljena u nekoj kapljevini koristi se molalnost ili množinska koncentracija. Kemijski potencijal otopljene tvari B u idealnoj razrijeđenoj vodenoj otopini $\mu_{\text{B}}(\text{aq})$ dan je izrazom

$$\mu_{\text{B(aq)}} = \mu_{\text{B(aq)}}^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{[\text{B(aq)}]}{c^{\ominus}} \right) \quad (2)$$

gdje je $\mu_{\text{B(aq)}}^{\ominus}$ standardna vrijednost kemijskog potencijala otopljene tvari B, a c^{\ominus} je standardna koncentracija koja iznosi 1 mol dm^{-3} , T je termodinamička temperatura, a R plinska konstanta.

Kod plinskih smjesa koristi se parcijalni tlak komponente B, p_{B} , koji je proporcionalan ukupnom tlaku p i množinskom udjelu tog sastojka smjese x_{B}

$$p_{\text{B}} = x_{\text{B}} p \quad (3)$$

Kemijski potencijal komponente B u plinskoj smjesi $\mu_{\text{B(g)}}$ jednak je

$$\mu_{\text{B(g)}} = \mu_{\text{B(g)}}^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{p_{\text{B}}}{p^{\ominus}} \right) \quad (4)$$

gdje je p^{\ominus} standardna vrijednost tlaka ($p^{\ominus} = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$).

Nakon uspostave ravnoteže kod otapanja plina u kapljevini vrijedi da je $\Delta_{\text{i}}G = \sum_i \nu_i \mu_i = 0$, tj. da su kemijski potencijali plina u kapljevini i plinskoj fazi jednaki

$$\mu_{\text{B(aq)}}^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{[\text{B(aq)}]}{c^{\ominus}} \right) = \mu_{\text{B(g)}}^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{p_{\text{B}}}{p^{\ominus}} \right). \quad (5)$$

Prema gornjoj jednadžbi, standardna konstanta ravnoteže otapanja plina B u kapljevine iznosi

$$K^{\ominus} = \exp \left(- \frac{\mu_{\text{B(g)}}^{\ominus} - \mu_{\text{B(aq)}}^{\ominus}}{RT} \right) = \frac{[\text{B(aq)}]/c^{\ominus}}{p_{\text{B}}/p^{\ominus}}. \quad (6)$$

Ovaj izraz vrijedi za vrlo razrijeđene otopine i niske tlakove (sustav u približno idealnom stanju). Empirijska konstanta ravnoteže otapanja plina jednaka je

$$K = \frac{[\text{B(aq)}]}{p_{\text{B}}} \quad (7)$$

i ima dimenziju omjera dimenzija fizikalni veličina koncentracija / tlak.

Kako je već naglašeno, navedeno razmatranje vrijedi za razrijeđene otopine u kojima ne dolazi do kemijske reakcije između molekula otopljenog plina i otapala. Empirijski je ustanovljeno da je u takovim sustavima omjer parcijalnog tlaka i koncentracije stalan (Henry-ev zakon). Nekada se topljivost nekog plina izražavala empirijskim koeficijentima, kao što su Bunsen-ov i Ostwald-ov koeficijent, koji su povezani sa standardnom konstantom ravnoteže definiranom jednadžbom (6).

Egzaktniji opis ravnoteže otapanja plina u kapljevine uključivao bi fugacitete (za plinsku fazu) i aktivite (za otopljeni plin), a također i utjecaje mogućih reakcija otopljenog plina s otapalom, npr. hidroliza amonijaka u vodi.

METODA

Otapanje kisika u vodi

Otapanje kisika u vodi može se prikazati jednadžbom



Prema jednadžbi (7), empirijska konstanta ravnoteže gornje reakcije iznosi

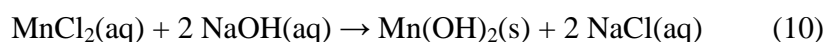
$$K = \frac{[\text{O}_2(\text{aq})]}{p_{\text{O}_2}}. \quad (9)$$

Da bi se odredila vrijednost konstante ravnoteže K , potrebno je odrediti koncentraciju kisika u zasićenoj vodenoj otopini pri konstantnom parcijalnom tlaku kisika. Kako bi se

ispitala valjanost Henry-eva zakona i prikazanog razmatranja ravnoteže otapanja plina u kapljevini, mjerenja treba načiniti s barem dva plina različitih udjela kisika. To mogu biti čisti kisik ($x_{\text{O}_2} = 1$), zrak ($x_{\text{O}_2} = 0,21$) ili plin praskavac ($x_{\text{O}_2} = 0,33$).

Određivanje kisika prema Winkler-u

Koncentracija kisika u vodi određuje se metodom prema Winkler-u. U vodenu otopinu kisika doda se manganov(II) klorid i natrijev hidroksid pri čemu nastaje netopljiv manganov hidroksid



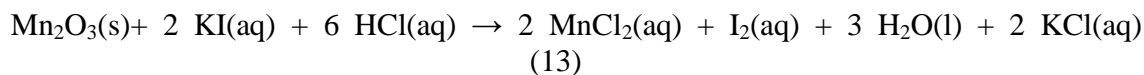
koji odmah prelazi u manganov(II) oksid



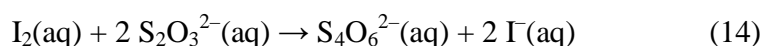
Manganov(II) oksid se uz pomoć kisika otopljenog u vodi oksidira u manganov(III) oksid



Doseg reakcije oksidacije, odnosno množina nastalog Mn_2O_3 , ovisi o množini otopljenog kisika. Množina Mn_2O_3 određuje se pomoću oksidacije jodidnih iona (u prisustvu kiseline) u elementarni jod



stoga se množina otopljenog kisika može izračunati iz množine nastalog joda. Tijekom gornje reakcije otopi se sav talog manganova oksida (Mn_2O_3 i MnO) tako da daljnje moguće otapanje kisika ne utječe na množinu nastalog joda. Koncentracija joda određuje se titracijom uzorka s natrijevim tiosulfatom uz dodatak škroba kao indikatora.



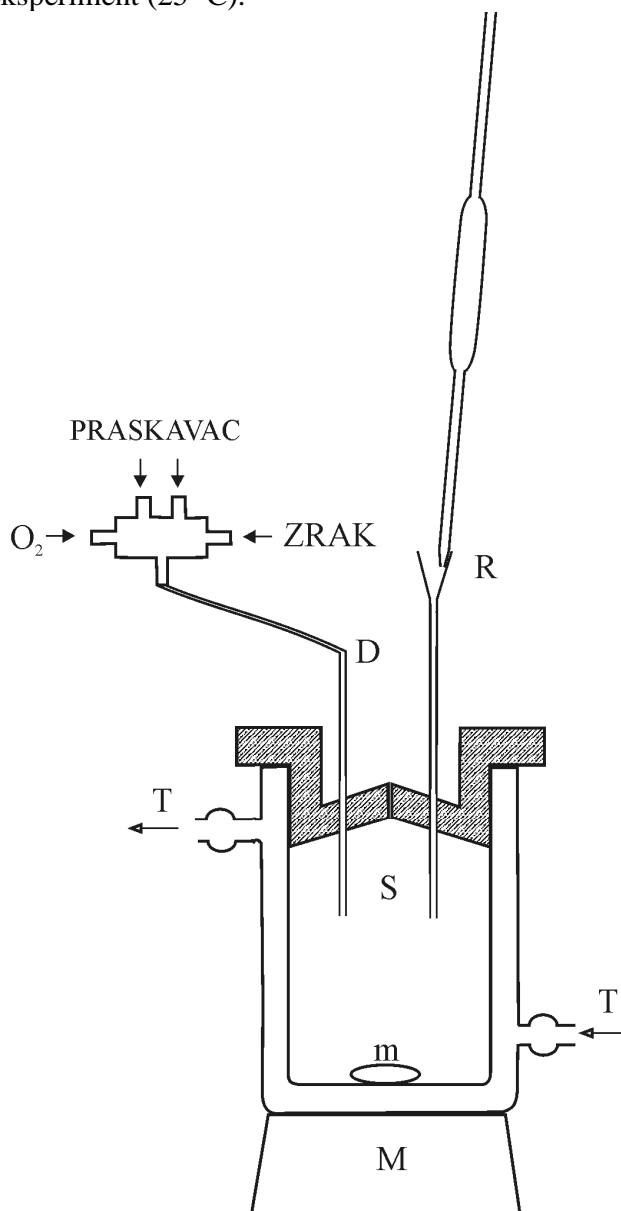
Završna točka titracije određuje se pomoću obezbojenja škroba (jod u otopini škroba daje plavo obojenje). Prema stehiometriji gornjih reakcija, množina kisika otopljenog u uzorku koji se titrira $n(\text{O}_2)$ odgovara množini, odnosno volumenu V , utrošenoga natrijevog tiosulfata, koncentracije $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

$$n(\text{O}_2) = \frac{1}{4} V c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \quad (15)$$

Koncentracija otopljenog kisika računa se iz množine $n(\text{O}_2)$ i volumena uzorka uzetog za titraciju.

IZVEDBA EKSPERIMENTA

Uređaj za određivanje ravnotežne koncentracije kisika prikazan je na slici 1. Prije početka mjerenja potrebno je provjeriti da li je uključen termostat i podešena temperatura pri kojoj će se izvoditi eksperiment (25 °C).



Slika 1. Shema uređaja za određivanje topljivosti kisika:
 M - magnetska miješalica, m – magnetič, T - izvodi za termostat, D - cijev
 za dovod plina, R - cijev za dodavanje reagensa, S - odvod plina.

1. U termostatoranu reakcijsku posudu ulije se oko 220 cm³ destilirane vode te se složi uređaj prema slici 1. Kroz cijev R ulije se toliko destilirane vode koliko treba da se ispuni cijela posuda.
2. Uključi se magnetska mješalica i počne se propuhivati plin (čisti kisik, praskavac ili zrak). Plin ulazi kroz cijev D u posudu i miješa se s vodom. Nakon uspostavljanja ravnoteže (~ 30 minuta) prekine se dovod plina i isključi mješalica.
3. Pipetom kroz cijev R doda se 1 cm³ otopine NaOH ($c = 5 \text{ mol dm}^{-3}$) i 1 cm³ otopine MnCl₂ ($c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$) i uključi magnetska mješalica. Nakon 5 minuta isključi se mješalica te se pričeka da se nastala čvrsta faza istaloži.
4. Potom se kroz cijev R pipetom doda 1 cm³ otopine KI ($c = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$) i 5 cm³ koncentrirane otopine (~10 mol dm⁻³) klorovodične kiseline (uz obveznu uporabu propipete). Uključi se mješalica i pričeka da se sav talog otopi. Daljnji kontakt otopine s kisikom (iz zraka) neće više utjecati na množinu izlučenog joda.
5. Nakon pokusa posudu treba otvoriti, a uzorak određenog volumena razrijedi se vodom i titrira otopinom natrijeva tiosulfata ($c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$).

Napomena: otopina KI ne smije sadržavati jod, tj. mora biti svježe pripremljena ili čuvana u hladnjaku!

Čisti kisik dobiva se iz spremnika, a protok se regulira ventilom (spremnik s kisikom može se rabiti samo uz nadzor asistenta ili tehničara). Uvodi li se u vodu plin praskavac (plin sastava: dva volumna dijela vodika i jedan kisika), potrebno je sastaviti uređaj za elektrolizu vode i nastali plin uvoditi u reakcijsku posudu. Za uvođenje zraka (volumni udio kisika u zraku iznosi 0,21) potrebno je na uređaj spojiti pumpu za zrak.

Pogodni volumeni uzoraka za titraciju s natrijevim tiosulfatom koncentracije 0,01 mol dm⁻³ su: 20 cm³ (čisti kisik), 50 cm³ (praskavac), 100 cm³ (zrak).

PRIKAZ I OBRADBA MJERNIH PODATAKA

Topljivost kisika, tj. koncentracija kisika u zasićenoj vodenoj otopini računa se iz rezultata titracije joda s natrijevim tiosulfatom (jedn. 15). Parcijalni tlak čistog kisika jednak je atmosferskom, dok se parcijalni tlak kisika u plinu praskavcu računa iz množinskog udjela kisika u plinskoj smjesi. Vrijednost množinskog udjela kisika u zraku □□ iznosi 21 % (pretpostavlja se da je zrak idealna plinska smjesa).

Konstanta ravnoteže otapanja kisika u vodi računa se prema jednadžbi (9). Ukoliko se odredi temperaturna ovisnost konstante ravnoteže, može se izračunati i entalpija otapanja kisika prema

$$\ln K^{\ominus} = \ln \left(\frac{[\text{B(aq)}]/c^{\ominus}}{p_{\text{B}}/p^{\ominus}} \right) = -\frac{\Delta_r H^{\ominus}}{RT} + \frac{\Delta_r S^{\ominus}}{R} \quad (16)$$

Vježba 5:

KOLIGATIVNA SVOJSTVA**Sniženje ledišta
Povišenje vrelišta**

ZADATAK

Odrediti ebulioskopsku ili krioskopsku konstantu vode mjerenjem povišenja vrelišta ili sniženja ledišta vodenih otopina etilen-glikola ili natrijeva klorida.

SVRHA RADA

Istraživanje koligativnih svojstava otopina.

UVOD

Koligativna svojstva (sniženje tlaka para, sniženje ledišta, povišenje vrelišta, osmotski tlak) ovise o množinskom udjelu otapala, tj. ukupnoj množini jedinki nastalih otopanjem određene tvari, a ne ovise o kemijskim svojstvima otopljene tvari (pretpostavlja se idealnost otopine).

Sniženje ledišta - krioskopija (*kryos*, grč. - mraz, studen + *skopeo*, grč. - gledam)

Pri ledištu T_f , odnosno talištu leda, čvrsta i tekuća faza vode nalaze se u ravnoteži



Temperatura T_f pri kojoj se uspostavlja ravnoteža (1) za čistu vodu viša je od temperature pri kojoj se spomenuta ravnoteža uspostavlja u vodenim otopinama. Kao za kemijske reakcije, i za navedeni proces može se definirati reakcijska promjena Gibbs-ove energije koja je u ravnoteži za tu faznu promjenu (*transition*) jednaka nuli, $\Delta_{\text{trs}}G = 0$. Općenito vrijedi

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (2)$$

gdje je ν_i stehiometrijski broj, a μ_i kemijski potencijal i -tog sudionika reakcije, a $\Delta_r G^\ominus$ pritom iznosi

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_i \nu_i \mu_i^\ominus. \quad (3)$$

Uzevši u obzir stehiometrijske koeficijente sudionika faznog prijelaza, u ravnoteži (1) vrijedi

$$\Delta_{\text{trs}} G = \mu_{\text{s}} - \mu_{\ell} = 0 \quad (4)$$

gdje je μ_s kemijski potencijal leda, a μ_ℓ kemijski potencijal tekuće vode. Kako kemijski potencijal ovisi o sastavu, iz jednadžbe (4) se dobiva

$$\mu_s^\ominus + RT_f \ln x_s = \mu_\ell^\ominus + RT_f \ln x_\ell. \quad (5)$$

Standardna reakcijska Gibbs-ova energija povezana je sa standardnom reakcijskom entalpijom i entropijom

$$\mu_s^\ominus - \mu_\ell^\ominus = \Delta_{\text{trs}} G^\ominus = \Delta_{\text{trs}} H^\ominus - T_f \Delta_{\text{trs}} S^\ominus \quad (6)$$

Iz jednadžbi (5) i (6) može se izvesti

$$RT_f \ln \left(\frac{x_\ell}{x_s} \right) = \Delta_{\text{trs}} H^\ominus - T_f \Delta_{\text{trs}} S^\ominus. \quad (7)$$

Temperatura taljenja ovisi o množinskom udjelu vode u čvrstoj i tekućoj fazi i jednaka je

$$T_f = \frac{\Delta_{\text{trs}} H^\ominus}{\Delta_{\text{trs}} S^\ominus + R \ln(x_\ell/x_s)}. \quad (8)$$

Za čistu vodu $x_\ell = 1$ i $x_s = 1$, stoga je ledište čiste vode T_f^* jednako

$$T_f^* = \frac{\Delta_{\text{trs}} H^\ominus}{\Delta_{\text{trs}} S^\ominus} \quad (9)$$

iz čega slijedi

$$\Delta_{\text{trs}} S^\ominus = \frac{\Delta_{\text{trs}} H^\ominus}{T_f^*}. \quad (10)$$

Sleđivanje je egzoterman proces, $\Delta_{\text{trs}} H^\ominus < 0$, a budući da je termodinamička temperatura nužno pozitivna veličina iz jednadžbe (10) vidljivo je da se prilikom sleđivanja entropija sustava smanjuje, $\Delta_{\text{trs}} S^\ominus < 0$.

Množinski udio vode u ledu jednak je jedinici ($x_s = 1$), no u tekućoj fazi (otopini) ovisi o množini kemijskih vrsta nastalih otapanjem neke tvari. Prema tome ledište neke vodene otopine dano je izrazom

$$T_f = \frac{\Delta_{\text{trs}} H^\ominus}{\Delta_{\text{trs}} S^\ominus + R \ln x_\ell} = \frac{\Delta_{\text{trs}} H^\ominus}{\frac{\Delta_{\text{trs}} H^\ominus}{T_f^*} + R \ln x_\ell} = \frac{T_f^* \Delta_{\text{trs}} H^\ominus}{\Delta_{\text{trs}} H^\ominus + RT_f^* \ln x_\ell}. \quad (11)$$

Razlika u ledištima čiste vode i vodene otopine ΔT_f (sniženje ledišta) jednaka je

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = T_f^* - \frac{T_f^* \Delta_{\text{trs}} H^\ominus}{\Delta_{\text{trs}} H^\ominus + RT_f^* \ln x_\ell} \quad (12)$$

iz čega slijedi

$$\Delta T_f = \frac{T_f^{*2} R \ln x_\ell}{\Delta_{\text{trs}} H^\ominus + RT_f^* \ln x_\ell}. \quad (13)$$

Sniženje ledišta moguće je izraziti pomoću množinskog udjela vode, ali i preko molalnosti ili koncentracije otopljenog tvari. Množinski udjel otopljenog tvari B iznosi

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (14)$$

i povezan je s množinskim udjelom otapala A prema jednadžbi

$$x_A = 1 - x_B. \quad (15)$$

Za razrijeđene otopine vrijedi da je $n_A \gg n_B$ što daje

$$x_B \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B M_A}{m_A} = b_B M_A \quad (16)$$

gdje je b_B molalnost otopljenog tvari, a M_A molarna masa otapala. U slučaju kada je $x_B \ll 1$, razvijanjem u red izraza $\ln(1 - x)$ dobiva se izraz $\ln(1 - x) \approx -x$. Prema jednadžbama (13-15) sniženje ledišta je

$$\Delta T_f = \frac{b_B}{b_B / T_f^* - \Delta_{\text{trs}} H^\ominus / T_f^{*2} R M_A}. \quad (17)$$

Može se pokazati da za razrijeđene otopine vrijedi $\frac{b_B}{T_f^*} \ll \frac{\Delta_{\text{trs}} H^\ominus}{T_f^{*2} R M_A}$ što daje

$$\Delta T_f \approx K_c b_B \quad (18)$$

gdje se K_c naziva krioskopskom konstantom i iznosi:

$$K_c = -\frac{T_f^{*2} R M_A}{\Delta_{\text{trs}} H^\ominus}. \quad (19)$$

Povišenje vrelišta - ebulioskopija (*ebullire*, lat. - ključati + *skopeo*, grč. - gledam)

Pri vrelištu (temperaturi vrenja, ključanja) uspostavlja se ravnoteža



Može se pokazati da je vrelište T_b , za vodenu otopinu više od vrelišta čiste vode T_b^* . Anologno jednadžbi (12), povišenje vrelišta ΔT_b dano je izrazom

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* = \frac{T_b^* \Delta_{\text{vap}} H^\ominus}{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus + RT_b^* \ln x_\ell} - T_b^*. \quad (21)$$

Za razrijeđene otopine približno vrijedi

$$\Delta T_b \approx K_e b_B \quad (22)$$

gdje je K_e ebulioskopska konstanta koja iznosi

$$K_e = \frac{T_b^{*2} R M_A}{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus}. \quad (23)$$

Krioskopska i ebulioskopska konstanta

Krioskopska i ebulioskopska konstanta su fizikalne veličine karakteristične za otapalo, ovise o molarnoj masi otapala te standardnoj entalpiji i entropiji fazne promjene. Mogu se odrediti iz ovisnosti sniženja leđišta i povišenja vrelišta o molalnosti, odnosno koncentraciji kemijskih vrsta nastalih otapanjem neke tvari. U vodenim otopinama elektrolita dolazi do disocijacije elektrolita na ione, stoga je množina kemijskih vrsta prisutnih u otopini veća od množine otopljenog tvari. Na primjer, za binarni elektrolit MA jednadžbe (18) i (22) mogu se napisati kao

$$\Delta T_b \approx f K_e b_{\text{MA}} \quad (24)$$

i

$$\Delta T_f \approx f K_c b_{MA} \quad (25)$$

pri čemu je b_{MA} molalnost otopljenog elektrolita MA, dok faktor f ovisi o stupnju disocijacije α i broju jedinki N na koje disocira jedna molekula otopljene tvari (za binarni elektrolit N iznosi 2) prema jednadžbi:

$$f = N\alpha + (1 - \alpha). \quad (26)$$

Određivanjem sniženja ledišta, odnosno povišenja vrelišta, moguće je odrediti molarnu masu i stupanj disocijacije otopljene tvari.

Mjerenje temperature

Temperatura u ćeliji mjeri se pomoću termistora čiji otpor ovisi o temperaturi. Mjeri se pomoću Wheatstone-ovog mosta u kojem promjena napona U između mjernih točaka u mostu ovisi o otporu termistora, te tako i o temperaturi, ukoliko su otpori preostalih tri otpornika u mostu konstantni tokom mjerenja. Ustanovljeno je da je napon na mostu u određenom temperaturnom intervalu (približno) linearno ovisan o temperaturi

$$T = AU + B \quad (27)$$

gdje su A i B konstante koje se određuju baždarenjem. Vrijednost konstante B moguće je podešavati pomoću preostala tri otpornika u Wheatstone-ovom mostu. Kako se u vježbi određuje povišenje vrelišta ili sniženje ledišta, vrijednost konstante B nije potrebno poznavati, već se razlika temperature uspostavljanja faznog prijelaza računa iz razlike napona na mostu izmjerenih pri faznom prijelazu za otopinu i čisto otapalo i konstante A

$$T_f^* - T_f = A(U_f^* - U_f) \quad (28)$$

$$T_b - T_b^* = A(U_b - U_b^*) \quad (29)$$

gdje su U_f , U_f^* , U_b i U_b^* naponi izmjereni pomoću Wheatstone-ovog mosta za vodenu otopinu, odnosno čistu vodu nakon uspostavljanja ravnoteže (1), odnosno (20).

IZVEDBA EKSPERIMENTA

Sniženje ledišta

Za određivanje sniženja ledišta potrebno je odrediti ledište čiste vode i vodene otopine natrijeva klorida ili etilen-glikola. Čista voda, odnosno vodena otopina se hladi pomoću Peltier-ovog elementa i pritom se mjeri temperatura odnosno napon na mostu u određenim vremenskim intervalima. Tokom faznog prijelaza temperatura u ćeliji je konstantna.

Peltierov efekt spada u grupu termoelektričnih efekata. Ako kroz zatvoreni krug, koji se sastoji od dva različita materijala, protiče električna struja, na jednom spojištu dva

materijala Peltier-ovog elementa dolazi do sniženja temperature, a na drugom spojištu do povišenja temperature. Smjer struje određuje na kojem spojištu dolazi do hlađenja, a na kojem do grijanja, dok o jakosti struje ovisi ravnotežna razlika temperatura.

Postupak mjerenja

Da bi se odredila krioskopska konstanta vode potrebno je odrediti ledište čiste vode i ledište nekoliko otopina različitih koncentracija natrijeva klorida (etilen-glikola).

U krioskopsku ćeliju se otpipetira 50 cm³ destilirane vode. Uključi se hlađenje i miješalica. Termistor se uključi u Wheatstone-ov most. Voltmetrom se mjeri napon na mostu, koji se preračuna u promjenu temperature pomoću jednadžbe (28).

Kada je temperatura u ćeliji bliska ledištu (lampica na mjernom uređaju počne svijetliti konstantno) započinje se s očitavanjem napona u određenim vremenskim intervalima (npr. svake minute). Temperatura u ćeliji pada sve dok ne dostigne temperaturu faznog prijelaza kada se ustali. Zbog mogućeg pothlađivanja otopine potrebno je napon očitavati još nekoliko minuta.

Ukoliko se vrijednost napona ne mijenja za nekoliko uzastopnih mjerenja prekine se s hlađenjem. Kada se nastali led otopi (temperatura u ćeliji je veća od ledišta) u ćeliju se pipetom doda određeni volumen otopine natrijeva klorida ili etilen-glikola zadane koncentracije te se uključi hlađenje i odredi temperatura faznog prijelaza kao i za čistu vodu.

Povišenje vrelišta

Za određivanje povišenja vrelišta potrebno je odrediti vrelište čiste vode i vodene otopine natrijeva klorida (etilen-glikola). Čista voda (odnosno vodena otopina) se grije i pritom se mjeri temperatura u određenim vremenskim intervalima. Tijekom faznog prijelaza temperatura u ćeliji je konstantna.

Postupak mjerenja

U ebullioskopsku ćeliju otpipetira se 50 cm³ destilirane vode. Uključi se grijalica i magnetska miješalica. Temperatura se mjeri termistorom spojenim u Wheatstone-ov most. Napon na mostu mjeri se voltmetrom, te se pomoću jednadžbe (29) preračuna u temperaturu. Kada je temperatura u ćeliji bliska temperaturi vrelišta vode (lampice na mjernom uređaju pokazuju približnu temperaturu), može se započeti s mjerenjem.

Napon se mjeri u određenim vremenskim intervalima (npr. svakih pola minute). Temperatura u ćeliji raste sve dok ne dostigne temperaturu vrenja kada se ustali. Ukoliko se vrijednost napona ne mijenja za nekoliko uzastopnih mjerenja prekine se s grijanjem te se pipetom doda određeni volumen otopine natrijeva klorida ili etilen-glikola zadane koncentracije. Kada se temperatura u ćeliji snizi za nekoliko stupnjeva, uključi se grijalica i odredi faznog prijelaza na analogan način kao i za čistu vodu.

Da bi se odredila ebullioskopska konstanta, potrebno je odrediti povišenje vrelišta za nekoliko koncentracija natrijeva klorida (etilen-glikola).

PRIKAZ I OBRADBA MJERNIH PODATAKA

Rezultate mjerenja sniženja leđišta, odnosno povišenja vrelišta, potrebno je prikazati tablično i grafički.

Ebulioskopska konstanta vode odredi se iz grafičkog prikaza $\Delta T_b = f(b)$, gdje nagib pravca, prema jednadžbama (24) i (25) iznosom odgovara umnošku ebulioskopske konstante i faktora f koji ovisi o vrsti i stupnju disocijacije elektrolita. Na isti se način odredi krioskopska konstanta.

Natrijev klorid u vodi potpuno disocira ($\alpha = 1$) na ione natrija i klora ($N = 2$). Molekule etilen-glikola u vodenoj otopini ne disociraju, pa je nagib jednak ebulioskopskoj, odnosno krioskopskoj konstanti.

Gustoća vode pri 25 °C približno iznosi 1 g cm⁻³. Stoga za razrijeđene otopine natrijeva klorida vrijedi:

$$b / \text{mol kg}^{-1} \approx c / \text{mol dm}^{-3} \quad (30)$$

pri čemu se umjesto molalnosti može rabiti koncentracija.

Za vodenu otopinu etilen-glikola ne vrijedi takova aproksimacija pa je molalnost nužno izračunati iz poznate gustoće i masenog udjela.

Krioskopsku, odnosno ebulioskopsku konstantu vode potrebno je izračunati iz tabličnih podataka i jednadžbi (19) i (23) te dobivenu vrijednost usporediti s eksperimentalnom.

6. vježba:

ADSORPCIJA**Adsorpcija octene kiseline na aktivnom ugljenu****ZADATAK**

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

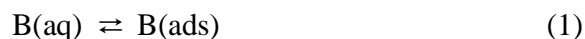
Kvantitativno opisati ravnotežu adsorpcije octene kiseline na aktivnom ugljenu primjenom Freundlich-ove izoterme i odrediti vrijednost parametra β za tu izotermu.

SVRHA RADA

Kvantitativno opisati adsorpciju octene kiseline na aktivni ugljen.

UVOD

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



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

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

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

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

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

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

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

Brzina desorpcije proporcionalna je zauzetoj površini adsorbensa

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

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

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

Ako se jednadžba (5) podijeli s αL te definira najveća moguća (maksimalna) površinska koncentracija adsorbenda Γ_{max} kao

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

dobiva se izraz za konstantu ravnoteže adsorpcije

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

odnosno

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

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

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

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

odnosno

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

Gornji izrazi vrijede za male površinske prekrivenosti Θ

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

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

IZVEDBA EKSPERIMENTA

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

Adsorpcija I (prvi termin)

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

Adsorpcija II (drugi termin)

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

PRIKAZ I OBRADBA MJERNIH PODATAKA

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

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

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

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

Rezultati adsorpcijskih mjerenja prikazuju se tablično i grafički.

Obradba podataka prema Langmuir-ovoj izotermi

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

Obradba podataka prema Freundlich-ovoj izotermi

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

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

7. vježba:

KEMIJSKA KINETIKA**Hidroliza etil-acetata u vodenoj otopini natrijeva hidroksida****ZADATAK**

Odrediti koeficijent brzine hidrolize etil-acetata pri nekoliko temperatura i izračunati energiju aktivacije te reakcije.

SVRHA RADA

Ispitati utjecaj temperature na koeficijent brzine kemijske reakcije.

UVOD

U većini slučajeva brzina kemijske reakcije ovisi o koncentraciji reaktanata, temperaturi, mediju u kojem dolazi do reakcije i prisustvu drugih tvari kao što su katalizatori i inhibitori. Promjena dosega reakcije ξ s vremenom dana je s

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} \quad (1)$$

Dijeljenjem gornje jednadžbe volumenom V , dobije se brzina reakcije ν

$$\nu = \frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{d\xi}{Vdt} \quad (2)$$

koja je definirana kao vremenska promjena dosega s vremenom podijeljena s volumenom, a može se izraziti kao vremenska promjena koncentracije bilo kojeg od sudionika reakcije podijeljena s njegovim stehiometrijskim koeficijentom

$$\nu = \frac{d\xi}{Vdt} = \frac{dn_B}{\nu_B Vdt} = \frac{dc_B}{\nu_B dt} \quad (3)$$

Sama brzina reakcije je proporcionalna koncentraciji reaktanata, a faktor proporcionalnosti je koeficijent brzine reakcije (valja napomenuti da postoje i reakcije kod kojih je brzina neovisna o koncentraciji reaktanata). Ukupan red reakcije dan je sumom eksponenata na koje su potencirane koncentracije reaktanata u izrazu za brzinu reakcije.

Brzina hidroliza etil-acetata u vodenoj otopini natrijeva hidroksida



može se opisati kinetičkim modelom reakcije drugog reda i proporcionalna je koncentraciji etil-acetata i hidroksidnih iona

$$v = \frac{dc_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{v_{\text{CH}_3\text{COO}^-} dt} = k_2 c_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} c_{\text{OH}^-} \quad (5)$$

gdje je k_2 konstanta (koeficijent) brzine reakcije drugog reda. U posebnom slučaju kada je početna koncentracija etil-acetata $c_{0,\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}$ jednaka početnoj koncentraciji natrijeva hidroksida, tj. početnoj koncentraciji hidroksidnih iona c_{0,OH^-} vrijedi

$$c_{\text{OH}^-} = c_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} = c_{0,\text{OH}^-} - c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \quad (6)$$

Uvrštavanjem izraza (6) u izraz (5) dobiva se

$$\frac{dc_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{dt} = k_2 \left(c_{0,\text{OH}^-} - c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \right)^2. \quad (7)$$

Integrirani oblik gornje jednadžbe je

$$\frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{0,\text{OH}^-} \left(c_{0,\text{OH}^-} - c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \right)} = k_2 t. \quad (8)$$

Ovisnost koeficijenta brzine reakcije k o termodinamičkoj temperaturi T dana je Arrhenius-ovom jednadžbom

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

gdje je R plinska konstanta, E_a energija aktivacije, a A predeksponencijalni faktor. Logaritmiranjem izraza (9) dobiva se izraz

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

iz kojeg se računa energija aktivacije i predeksponencijalni faktor.

Ekperimentima u kemijskoj kinetici mjeri se vremenska ovisnost nekog fizikalnog svojstva sustava (provodnost, apsorbancija, tlak reakcijske smjese) koje je direktno povezano s koncentracijom jednog ili više sudionika te reakcije. Bitno je da odabrana metoda ima brz odziv, tj. da tokom jednog mjerenja ne dolazi do znatne promjene u koncentraciji sudionika reakcije. Ukoliko je tome slučaj, povoljnim odabirom temperature ili početnih koncentracija reaktanata i katalizatora, mogu se postići zadovoljavajući uvjeti.

METODA

Pri hidrolizi etil-acetata u vodenoj otopini natrijeva hidroksida smanjuje se koncentracija hidroksidnih iona, a povećava koncentracija acetatnih iona. Kako je molarna provodnost hidroksidnih iona λ_{OH^-} znatno veća od molarne provodnosti acetatnih iona $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ napredovanjem reakcije se vodljivost otopine smanjuje. Stoga se brzina ove reakcije može pratiti mjerenjem provodnosti reakcijske smjese. Provodnost otopine u vremenu $t = 0$, κ_0 dana je izrazom

$$\kappa_0 = c_{\text{OH}^-} \lambda_{\text{OH}^-} + c_{\text{Na}^+} \lambda_{\text{Na}^+} \quad (11)$$

dok u vremenu t provodnost sustava κ_t iznosi

$$\kappa_t = c_{\text{OH}^-} \lambda_{\text{OH}^-} + c_{\text{Na}^+} \lambda_{\text{Na}^+} + c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \quad (12)$$

Kako su početne koncentracije etil-acetata i natrijeve lužine jednake na kraju reakcije ($t \rightarrow \infty$) je koncentracija acetatnih iona $c_{\infty, \text{CH}_3\text{COO}^-}$ jednaka početnoj koncentraciji hidroksidnih iona, a provodnost sustava na kraju reakcije κ_∞ može se pisati kao

$$\kappa_\infty = c_{0, \text{Na}^+} \lambda_{\text{Na}^+} + c_{\infty, \text{CH}_3\text{COO}^-} \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = c_{0, \text{Na}^+} \lambda_{\text{Na}^+} + c_{0, \text{OH}^-} \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \quad (13)$$

Iz jednadžbi (8), (11-13) dobiva se izraz za određivanje koeficijenta brzine hidrolize etil-acetata iz ovisnosti provodnosti reakcijske smjese o vremenu

$$\kappa_t = \kappa_0 - c_{0, \text{OH}^-} k_2 (\kappa_t - \kappa_\infty) t \quad (14)$$

IZVEDBA EKSPERIMENTA

U termostatiranu posudu se ulije standardna vodena otopina KCl za baždarenje konduktometrijske ćelije, vodena otopina natrijeva acetata ($c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) koja se koristi za određivanje vrijednosti κ_∞ i 20 cm^3 vodene otopine etil-acetata ($c = 0,125 \text{ mol dm}^{-3}$).

U termostatiranu reakcijsku posudu ulije se 180 cm^3 redestilirane vode i otpipetira 50 cm^3 natrijeva hidroksida ($c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$). Nakon baždarenja konduktometrijske ćelije i mjerenja κ_∞ , ćelija se uroni u otopinu NaOH, koja se nalazi u reakcijskoj posudi. Uključi se mješalica i pričekaj se da se sustav termički uravnoteži. Reakcija započinje dodatkom 20 cm^3 otopine etil-acetata, $c = 0,125 \text{ mol dm}^{-3}$ (otopina se ulije pomoću lijevka). Istodobno se uključi zaporna ura (štoperica) i započne s mjerenjem provodnosti otopine tijekom reakcije. Vremenske intervale treba odabirati tako da promjena provodnosti bude dovoljno velika za točno očitavanje.

Kako se energija aktivacije određuje iz temperaturne ovisnosti koeficijenta brzine hidrolize etil-acetata, mjerenja treba ponoviti pri različitim temperaturama. Konduktometar nije potrebno ponovno baždariti, jer konstanta ćelije ne ovisi o temperaturi.

PRIKAZ I OBRADBA MJERNIH PODATAKA

Rezultati mjerenja prikazuju se tablično i grafički. Koeficijent brzine hidrolize etil-acetata (5) izračuna se iz nagiba funkcije u grafičkom prikazu κ_t prema $(\kappa_t - \kappa_\infty)t$ (jedn. 14), a energija aktivacije odredi se prema jednadžbi (10).

8. vježba: **KINETIKA IONSKIH REAKCIJA I.**
Primarni solni efekt kod reakcije jodidnog i persulfatnog iona
(kinetički opis reakcije modelom drugog reda)

ZADATAK

Spektofotometrijski odrediti koeficijent brzine oksidacije jodidnih iona persulfatnim ionima. Ispitati ovisnost koeficijenta brzine reakcije o ionskoj jakosti i rezultat usporediti s Brønsted-ovom teorijom. Vrijednost koeficijenta k_2 usporediti s vrijednošću koeficijenta brzine iste reakcije iz vježbe 9.

SVRHA RADA

Spektofotometrijsko određivanje koeficijenta brzine reakcije drugog reda. Ispitivanje utjecaja ionske jakosti na brzinu ionskih reakcija.

UVOD

Ukolike je reakcija



drugoga reda, prvog s obzirom na svaki od reaktanata, brzina reakcije v proporcionalna produktu koncentracija reaktanata A i B

$$v = k_2 c_A c_B \quad (2)$$

gdje je k_2 koeficijent brzine reakcije drugog reda. Integrirani oblik jednadžbe za brzinu reakcije drugog reda glasi

$$\frac{1}{bc_{0,A} - ac_{0,B}} \ln \frac{c_A c_{0,B}}{c_{0,A} c_B} = k_2 t \quad (3)$$

Gornji izraz vrijedi u slučaju da početne koncentracije reaktanata nisu ekvivalentne, tj. kada $bc_{0,A} \neq ac_{0,B}$. Koeficijent brzine k_2 može se odrediti mjerenjem vremenske ovisnosti koncentracije nekog od reaktanata ili produkata i upotrebom jednadžbe (3).

U nekim je slučajevima moguće držati koncentraciju jednog od reaktanata približno stalnom. Npr., ako je koncentracija reaktanta A visoka u odnosu na koncentraciju reaktanta B ili ako se tijekom reakcije količina izreagirano reaktanta A nadoknađuje, tada će koncentracija vrste A biti praktički stalna. U tom je slučaju i produkt $k_2[A]$ stalan, pa vrijedi

$$v = k_1 c_B \quad (4)$$

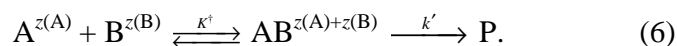
gdje je k_1 koeficijent brzine tzv. reakcije prividno prvog reda, odnosno pseudo-prvog reda, definiran izrazom

$$k_1 = k_2 c_A \quad (5)$$

U slučaju da se reakcija događa pod navedenim uvjetima, kinetička se interpretacija zasniva na modelu za reakciju prvoga reda, a koeficijent k_2 se može izračunati pomoću izraza (5).

Primarni solni efekt

U reakciji između dva iona javljaju se elektrostatske privlačne ili odbojne sile. Pri proučavanju kinetike ovih reakcija moguće je pretpostaviti mehanizam reakcije u kojem prijelazno stanje (aktivirani kompleks) čine ta dva sparena iona sa zajedničkom ionskom atmosferom. Npr., u reakciji između iona $A^{z(A)}$ i $B^{z(B)}$ prijelazno stanje je ionski par $AB^{z(A)+z(B)}$, iz kojeg potom nastaje produkt P



Uspostavljanje ravnoteže u reakciji nastajanja prijelaznog stanja puno je brže u odnosu na brzinu drugog koraka reakcije. Brzina nastajanja produkta P proporcionalna je koncentraciji aktiviranog kompleksa

$$\frac{dc_P}{v_P dt} = k' c_{AB^{z(A)+z(B)}} \quad (7)$$

gdje je k' odgovarajući koeficijent brzine, a $v(P)$ je stehiometrijski koeficijent produkta koji za ovu reakciju iznosi jedan. Ravnotežni aktiviteti iona i aktiviranog kompleksa povezani su sa standardnom konstantom ravnoteže nastajanja prijelaznog stanja K^\ddagger

$$K^\ddagger = \frac{a_{AB^{z(A)+z(B)}}}{a_{A^{z(A)}} a_{B^{z(B)}}} \quad (8)$$

odnosno

$$K^\ddagger = \frac{y_{AB^{z(A)+z(B)}} c_{AB^{z(A)+z(B)}}}{y_{A^{z(A)}} y_{B^{z(B)}} c_{A^{z(A)}} c_{B^{z(B)}}} c^\ominus \quad (9)$$

gdje je y koeficijent aktiviteta pojedine ionske vrste, a standardna koncentracija iznosi $c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Iz gornje jednadžbe slijedi da je koncentracija aktiviranog kompleksa

$$c_{AB^{z(A)+z(B)}} = K^\ddagger \frac{y_{A^{z(A)}} y_{B^{z(B)}} c_{A^{z(A)}} c_{B^{z(B)}}}{y_{AB^{z(A)+z(B)}} c^\ominus}. \quad (10)$$

Prema izrazima (7) i (10), brzina reakcije je

$$\frac{dc_P}{dt} = k'K^\ddagger \frac{y_{A^{z(A)}} y_{B^{z(B)}}}{y_{AB^{z(A)+z(B)}}} \frac{c_{A^{z(A)}} c_{B^{z(B)}}}{c^\ominus}. \quad (11)$$

Jednadžba (11) se može pisati kao

$$\frac{dc_P}{dt} = k_0 \frac{y_{A^{z(A)}} y_{B^{z(B)}}}{y_{AB^{z(A)+z(B)}}} c_{A^{z(A)}} c_{B^{z(B)}} \quad (12)$$

gdje je k_0 koeficijent brzine reakcije pri idealnim uvjetima i jednak je

$$k_0 = \frac{k'K^\ddagger}{c^\ominus}. \quad (13)$$

Jednadžbi (12) može se pisati kao

$$\frac{dc_P}{dt} = k_2 c_{A^{z(A)}} c_{B^{z(B)}} \quad (14)$$

pri čemu je k_2 , koeficijent brzine reakcije drugog reda definiran jednadžbom (2), iznosi

$$k_2 = k_0 \frac{y_{A^{z(A)}} y_{B^{z(B)}}}{y_{AB^{z(A)+z(B)}}} \quad (15)$$

Pri nultoj ionskoj jakosti ($I_c = 0$), i velikom razrijeđenju tj. kada su svi koeficijenti aktiviteta iznose jedan, koeficijent brzine reakcije k_2 odgovara koeficijentu brzine reakcije k_0 . Jednadžbu (15) je 1922. godine uveo Brønsted. Koeficijenti aktiviteta iona i aktiviranog kompleksa y mogu se izračunati prema Debye-Hückel-ovoj teoriji

$$-\lg y_i = \frac{A_c z_i^2 \sqrt{I_c / c^\ominus}}{1 + \sqrt{I_c / c^\ominus}} \quad (16)$$

Konstanta A_c ovisi o termodinamičkoj temperaturi T i relativnoj permitivnosti medija ϵ_r

$$A_c = 1,8253 \cdot 10^6 \times (\epsilon_r T/K)^{-3/2} \quad (17)$$

i za vodu pri 25 °C iznosi 0,511. Jednadžbe (15) i (16) daju izraz za ovisnost koeficijenta brzine reakcije o ionskoj jakosti

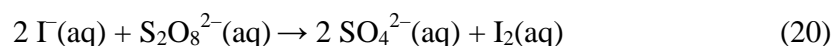
$$\lg k_2 = \lg k_0 + 2z(A)z(B)A_c \frac{\sqrt{I_c/c^\ominus}}{1 + \sqrt{I_c/c^\ominus}} \quad (18)$$

Za niske ionske jakosti ($I_c < 10^{-3}$ mol dm⁻³) vrijedi aproksimacija

$$\frac{\sqrt{I_c/c^\ominus}}{1 + \sqrt{I_c/c^\ominus}} \approx \sqrt{I_c/c^\ominus} \quad (19)$$

Reakcija jodidnih iona s persulfatnim ionima

Oksidacijom jodidnih iona persulfatnim ionima nastaje elementarni jod koji je topljiv u vodi



Brzina te reakcije povezana je s koncentracijom nastalog joda pri čemu vrijedi

$$\frac{dc_{\text{I}_2}}{v_{\text{I}_2} dt} = k_2 c_{\Gamma} c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \quad (21)$$

Integrirani izraz za brzinu oksidacije jodidnih iona persulfatnim ionima glasi

$$\frac{1}{c_{0,\Gamma} - 2c_{0,\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} \ln \frac{c_{\text{I}_2} c_{0,\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{c_{0,\Gamma} c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} = k_2 t \quad (22)$$

U ovoj su vježbi početni uvjeti odabrani tako da je početna koncentracija jodidnih iona veća od koncentracije persulfatnih iona. Koncentracije reaktanata u vremenu t iznose

$$c_{\Gamma} = c_{0,\Gamma} - 2c_{\text{I}_2} \quad (23)$$

$$c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = c_{0,\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} - c_{\text{I}_2} \quad (24)$$

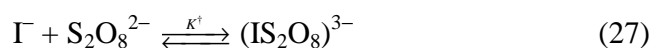
U slučaju kada je jod jedina spektralno aktivna vrsta, apsorbancija reakcijske smjese može se povezati s koncentracijom nastalog joda preko Beer-Lambert-ovog zakona pa se jednadžba (22) može pisati kao

$$\ln \frac{fA_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_t} = \ln f + 2(f - 1)c_{0,\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} k_2 t \quad (25)$$

gdje je A_t vrijednosti apsorbancije u vremenu t , a A_∞ na kraju reakcije, $t = \infty$. Suvišak jodidnih iona izražen je faktorom f , tj. omjerom početnih koncentracija jodidnih $c_{0,\Gamma}$ i persulfatnih iona $c_{0,S_2O_8^{2-}}$

$$f = \frac{c_{0,\Gamma}}{2c_{0,S_2O_8^{2-}}}. \quad (26)$$

Vrijednost koeficijenta brzine k_2 računa se iz nagiba funkcije $\ln \frac{fA_\infty - A_t}{A_\infty - A_t}(t)$ prema jednadžbi (25). Pretpostavlja se da je nastajanje međuprodukta elementarni proces koji se može prikazati jednadžbom



te se izraz (18) može pisati kao

$$\lg k_2 = \lg k_0 + 4A_c \frac{\sqrt{I_c / c^\ominus}}{1 + \sqrt{I_c / c^\ominus}} \quad (28)$$

koji je u slučaju ove reakcije pozitivan, tj. koeficijent brzine reakcije se povećava s rastom ionske jakosti.

METODA

Reakcija započinje dodatkom vodene otopine kalijeva persulfata u prethodno pomiješane vodene otopine kalijevog jodida i kalijevog klorida. Kalijev klorid služi radi održavanja konstantne ionske jakosti. Tijekom reakcije nastaje jod. Koncentracija nastalog joda u vremenu određuje se spektrofotometrijski. Pri valnoj duljini od 523 nm apsorbira samo jod, dok je apsorbancija drugih kemijskih vrsta neznatna. Apsorbancija se mjeri pomoću unimetra spojenog na računalo. Upute za rad sa spektrofotometrom i programom za automatsko sakupljanje podataka nalaze se uz instrument.

IZVEDBA EKSPERIMENTA

Spektrofotometar se pripremi za rad prema uputama priloženim uz instrument. Valna se duljina podesi na 523 nm. U čašu od 10 cm³ pipetom se doda 3 cm³ vodene otopine kalijeva jodida koncentracije 0,24 mol dm⁻³ i 3 cm³ vodene otopine kalijeva klorida odabrane koncentracije. Reakcija započinje dodatkom 3 cm³ otopine kalijeva persulfata koncentracije 0,06 mol dm⁻³. Istodobno se pokrene zaporna ura. Reakcijska smjesa se promješa staklenim štapićem i ulije u kivetu koja se zatim stavi u spektrofotometar. Napomena: prije mjerenja apsorbancije kivetu je potrebno jednom isprati otopinom uzorka. Nakon što se zaklopi poklopac prostora za kivete pokrene se opcija automatskog bilježenja

napona u programu *ScopeView*. Za određivanje koeficijenta brzine dovoljni su podaci u prvih 20 minuta reakcije. Potrebno je napraviti barem 3 eksperimenta pri različitim ionskim jakostima. Prvo mjerenje vrši se s uzorkom najveće ionske jakosti pri kojoj je reakcija najbrža. Ostatak toga uzorka služi za mjerenje apsorbancije na kraju reakcije nakon što su završeni svi kinetički eksperimenti. Opravdana je pretpostavka da je u tom uzorku reakcija završena nakon 60 minuta, pa se njegova apsorbancija uzima kao vrijednost A_∞ . Apsorbancija se preračunava iz vrijednosti napona prikupljenog pomoću programa *ScopeView* prema iskustvenoj jednadžbi

$$A(t) = (U(t) - U(0)) / B \quad (29)$$

gdje je B konstanta dobivena baždarenjem instrumenta.

PRIKAZ I OBRADBA MJERNIH PODATAKA

Rezultat mjerenja je vremenska ovisnost apsorbancije reakcijske smjese. Podaci se obrađuju s pomoću programa *Notepad* i *Excel*, a koeficijent brzine k_2 određuje se iz grafičkog prikaza prema jednadžbi (25). Na ovaj način se obrade rezultati za sve ionske jakosti (koncentracije kalijeva klorida). Da bi se provjerila valjanost Brønsted-ove teorije, treba prikazati ovisnost koeficijenta brzine reakcije k_2 o ionskoj jakosti, prema jedn. (18), odnosno (28).

9. vježba: **KINETIKA IONSKIH REAKCIJA II.**
Primarni solni efekt kod reakcije jodidnog i persulfatnog iona
(kinetički opis reakcije modelom pseudo-prvog reda)

ZADATAK

Određiti koeficijent brzine pseudo-prvog i drugog reda za oksidaciju jodidnih iona persulfatnim ionima te vrijednost usporediti s rezultatom vježbe 8.

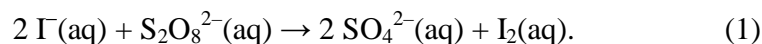
SVRHA RADA

Upoznavanje s utjecajem ionske jakosti na koeficijent brzine ionskih reakcija. Izvedba kinetičkog eksperimenta u kojem je koncentracija jednog od dvaju reaktanata konstantna tijekom reakcije (za opis sustava koristi se kinetički model pseudo-prvog reda umjesto drugog reda, pogledati na str. 38).

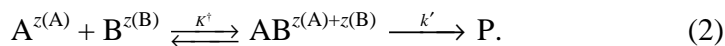
UVOD

Reakcija jodidnih iona s persulfatnim ionima

Oksidacijom jodidnih iona persulfatnim ionima nastaje elementarni jod



Pretpostavljeni mehanizam ove reakcije glasi



Ovisnost koeficijenta brzine o ionskoj jakosti dana je izrazom

$$\lg k_2 = \lg k_0 + 2z(\text{A})z(\text{B})A_c \frac{\sqrt{I_c/c^\ominus}}{1 + \sqrt{I_c/c^\ominus}} = \lg k_0 + 2,044 \frac{\sqrt{I_c/c^\ominus}}{1 + \sqrt{I_c/c^\ominus}} \quad (3)$$

iz kojeg je vidljivo da za ovaj pretpostavljeni mehanizam reakcije koeficijent brzine raste s povećanjem ionske jakosti, tj. dolazi do pozitivnog solnog efekta. Za vodu pri 25 °C konstanta A_c iznosi 0,511.

Više o kinetici oksidacije jodidnog iona persulfatnim ionom i o primarnom solnom efektu nalazi se u vježbi 8.

U ovoj se vježbi nastali elementarni jod reducira tiosulfatnim ionom natrag u jodid. Time se koncentracija jodidnih iona u sustavu održava stalnom, te brzina reakcije ovisi samo o koncentraciji persulfatnih iona.

Brzina oksidacije jodidnih iona može se napisati kao vremenska promjena koncentracije molekula joda ili vremenska promjena koncentracije persulfatnih iona podjeljena s pripadajućim stehiometrijskim koeficijentom

$$\frac{dc_{I_2}}{v_{I_2} dt} = \frac{dc_{S_2O_8^{2-}}}{v_{S_2O_8^{2-}} dt} = k_2 c_{I^-} c_{S_2O_8^{2-}} \quad (4)$$

Kako se koncentracija jodidnih iona tijekom pokusa održavana konstantnom, brzinu reakcije možemo pisati kao

$$-\frac{dc_{S_2O_8^{2-}}}{dt} = k_1 c_{S_2O_8^{2-}} \quad (5)$$

gdje je k_1 koeficijent brzine reakcije prividno prvog (pseudoprvog) reda definiran kao

$$k_1 = k_2 c_{I^-} \quad (6)$$

Integrirani oblik jednadžbe (5) je

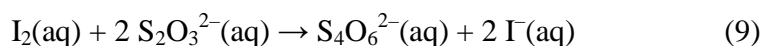
$$\ln \frac{c_{0,S_2O_8^{2-}}}{c_{S_2O_8^{2-}}} = k_1 t \quad (7)$$

gdje je $c_{0,S_2O_8^{2-}}$ početna koncentracija persulfatnih iona, a $c_{S_2O_8^{2-}}$ koncentracija persulfatnih iona u vremenu t . Koeficijent k_1 može se odrediti iz ovisnosti $\ln c_{S_2O_8^{2-}}$ o vremenu. Iz jednadžbe (6) slijedi da je koeficijent brzine reakcije drugog reda

$$k_2 = \frac{k_1}{c_{I^-}} \quad (8)$$

METODA

Dodatkom vodene otopine kalijeva persulfata u vodenu otopinu kalijeva jodida i natrijeva tiosulfata započinje reakcija dana jednadžbom (1) tijekom koje se razvija elementarni jod. Jod se u reakciji s tiosulfatnim ionima reducira natrag u I^- prema jednadžbi



Kada se sav dodani tiosulfat utroši na redukciju nastalog joda množina persulfatnih iona biti će jednaka početnoj množini persulfatnih iona umanjenoj za dodani množinu tiosulfatnih iona

$$n_{S_2O_8^{2-}} = n_{0,S_2O_8^{2-}} - 0,5 V c_{0,S_2O_3^{2-}} \quad (10)$$

gdje je V volumen dodanog tiosulfata. Uz pretpostavku da dodatak otopine tiosulfata ne mijenja znatno ukupni volumen reakcijske smjese, kombinacijom jednadžbi (7) i (10) dobiva se izraz pomoću kojeg se određuje koeficijent brzine reakcije pseudoprvog reda k_1

$$\ln \left(\frac{n_{0, S_2O_8^{2-}}}{n_{0, S_2O_8^{2-}} - 0,5 n_{S_2O_3^{2-}}} \right) = k_1 t \quad (11)$$

IZVEDBA EKSPERIMENTA

U čašu volumena 200 do 250 cm³ pipetom se doda 20 cm³ vodene otopine kalijeva jodida ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) i 100 cm³ vodene otopine NaCl zadane koncentracije čija je vrijednost između 0,1 i 0,5 mol dm⁻³. Potom se iz birete doda prvi dodatak (npr. 0,2 cm³) otopine natrijeva tiosulfata ($c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$) i uključi miješalica. Reakcija započinje dodatkom 20 cm³ otopine kalijeva persulfata ($c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$). Istovremeno s dodatkom persulfata uključi se zaporna ura ("štoperica"). Razvijeni jod reducira se tiosulfatom natrag u jodid. Kada se potroši sva dodana količina tiosulfata, otopina u čaši oboji se žuto zbog nastajanja elementarnog joda. U trenutku obojenja otopine očita se vrijeme (napomena: nakon očitavanja vremena "štoperica" se ne smije zaustaviti!) i odmah zatim doda drugi dodatak tiosulfata (npr. 0,2 cm³). Dodatkom tiosulfata otopina se obezboji, a nakon što se potroši sav dodani tiosulfat ponovno oboji žuto te se pritom ponovno zabilježi vrijeme. Radi određivanja koeficijenta brzine reakcije u ovoj vježbi, treba barem 7 puta dodati otopinu tiosulfata i očitati vrijeme odmah nakon obojenja reakcijske smjese.

Da bi se ispitao utjecaj ionske jakosti na koeficijent brzine oksidacije jodidnih iona, mjerenja treba izvršiti pri više ionskih jakosti.

PRIKAZ I OBRADBA MJERNIH PODATAKA

Rezultati mjerenja prikazuju se tablično i grafički, prema jednadžbi (11).

Koeficijent brzine k_1 određuje se iz grafičkog prikaza prema jednadžbi (11), dok se vrijednost koeficijenta brzine reakcije za reakciju drugog reda k_2 računa pomoću jednadžbe (8). Na ovaj se način obrađuju rezultati za sve ionske jakosti (koncentracije natrijeva klorida). Također treba prikazati ovisnost koeficijenta brzine reakcije o ionskoj jakosti (jedn. 3) te utvrditi valjanost Brønsted-ove teorije.

10. vježba: **KONDUKTOMETRIJSKA TITRACIJA**
Neutralizacija NaOH s HCl

ZADATAK

Odrediti koncentraciju vodene otopine NaOH konduktometrijskom titracijom. Rezultate usporediti s rezultatima dobivenim automatskom potenciometrijskom titracijom.

SVRHA RADA

Upoznati se s metodom konduktometrijske titracije.

UVOD

Vodljivost G , odnosno otpor R konduktometrijske ćelije uronjene u neki elektrolit proporcionalna je provodnosti elektrolita κ prema jednadžbi

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\kappa}{K_{\text{cell}}} \quad (1)$$

Konstanta ćelije K_{cell} jednostavne geometrije određena je površinom presjeka ekektrode S i razmakom između elektroda l jednakih površina

$$K_{\text{cell}} = \frac{l}{S} \quad (2)$$

Provodnost elektrolita može se napisati kao suma umnožaka molarnih provodnosti iona λ_i i njihovih koncentracija c_i

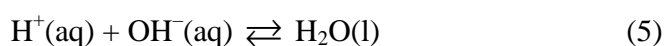
$$\kappa = \sum_i \lambda_i c_i \quad (3)$$

što uvrštavanjem u jednadžbu (1) daje

$$G = \frac{1}{K_{\text{cell}}} \sum_i \lambda_i c_i \quad (4)$$

Ako se u sustavu mijenja koncentracija nabijenih kemijskih vrsta mijenjati će se i provodnost sustava što je vidljivo iz izraza (4).

Tijekom neutralizacije natrijeve lužine vodenom otopinom klorovodične kiseline dolazi do reakcije



Tijekom neutralizacije u reakcijskoj smjesi se prisutni ioni Na^+ , H^+ , Cl^- i OH^- , a provodnost sustava dana je izrazom

$$\kappa = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Cl}^-} \quad (6)$$

Titracija natrijeve lužine vodenom otopinom klorovodične kiseline može se podijeliti na dva dijela, dio do točke ekvivalencije u kojem dolazi do reakcije neutralizacije i dio nakon točke ekvivalencije u kojem se povećava koncentracija klorovodične kiseline u reakcijskoj smjesi. Do točke ekvivalencije ioni OH^- reagiraju s ionima H^+ te im se smanjuje koncentracija, dok se koncentracija iona Cl^- povećava. Kako je molarna provodnost iona OH^- veća od molarne provodnosti iona Cl^- provodnost otopine se smanjuje. Nakon točke ekvivalencije uslijed dodavanja klorovodične kiseline raste koncentracija iona H^+ i Cl^- te se provodnost otopine povećava. Točka ekvivalencije može se naći kao sjecište pravaca koji prikazuju ovisnost provodnosti reakcijske smjese o dodanom volumenu klorovodične kiseline do, odnosno, nakon ekvivalencije.

METODA

Promjena ukupnog volumena sustava V tijekom titracije uslijed dodavanja otopine kiseline je zanemarivo mala te se može reći da je volumen reakcijske smjese približno konstantan. Tada je i koncentracija iona Na^+ u sustavu tijekom titracije stalna i jednaka početnoj koncentraciji lužine $c_{0,\text{NaOH}}$.

Prije točke ekvivalencije koncentracija iona H^+ je zanemarivo mala, a koncentracija kloridnih iona c_{Cl^-} raste s volumenom dodanog titranta v prema jednadžbi

$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{c_{0,\text{HCl}} v}{V} \quad (7)$$

gdje je $c_{0,\text{HCl}}$ početna koncentracija titranta. Istovremeno dolazi do neutralizacije, tj. reakcije iona OH^- s ionima H^+ uslijed čega se koncentracija iona OH^- smanjuje. Tijekom titracije ravnotežna koncentracija iona OH^- dana je izrazom

$$c_{\text{OH}^-} = c_{0,\text{NaOH}} - \frac{c_{0,\text{HCl}} v}{V}. \quad (8)$$

U točki ekvivalencije vrijedi

$$c_{0,\text{NaOH}} V = c_{0,\text{HCl}} v_e \quad (9)$$

gdje je v_e volumen dodanog titranta u točki ekvivalencije. Kombinacijom jednadžbi (4) i (6-9) dobije se izraz za vodljivost sustava do točke ekvivalencije

$$G = \frac{1}{K_{\text{cell}}} \left[c_{0,\text{NaOH}} (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) - \frac{c_{0,\text{HCl}} \nu}{V} (\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{Cl}^-}) \right]. \quad (10)$$

Gornji izraz može se napisati u obliku

$$G = C_1 - \frac{c_{0,\text{HCl}} \nu}{V K_{\text{cell}}} (\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{Cl}^-}) \quad (11)$$

gdje je

$$C_1 = \frac{c_{0,\text{NaOH}}}{K_{\text{cell}}} (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}). \quad (12)$$

Nakon točke ekvivalencije koncentracija iona OH^- je zanemarivo mala. Ravnotežna koncentracija iona H^+ mijenja se prema

$$c_{\text{H}^+} = \frac{(\nu - \nu_e) c_{0,\text{HCl}}}{V} \quad (13)$$

dok koncentracija iona Cl^- raste prema jednadžbi (7). Vodljivost sustava nakon točke ekvivalencije dana je izrazom

$$G = \frac{1}{K_{\text{cell}}} \left[c_{0,\text{NaOH}} \lambda_{\text{Na}^+} + \frac{c_{0,\text{HCl}} \nu}{V} (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) - \frac{c_{0,\text{HCl}} \nu_e}{V} \lambda_{\text{H}^+} \right]. \quad (14)$$

Jednadžba (14) može se pisati kao

$$G = C_2 + \frac{c_{0,\text{HCl}} \nu}{K_{\text{cell}} V} (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \quad (15)$$

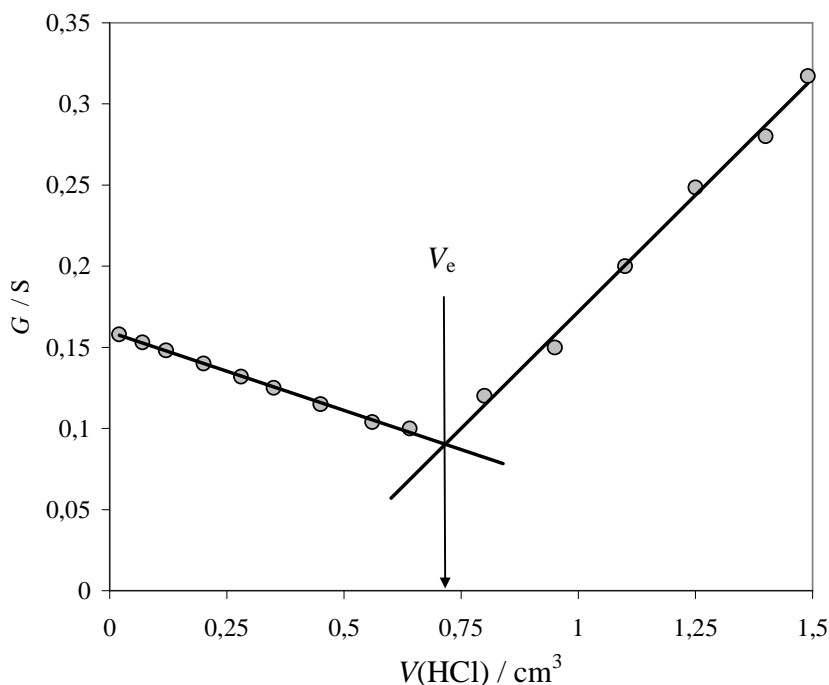
gdje konstanta C_2 iznosi

$$C_2 = \frac{1}{K_{\text{cell}}} \left[c_{0,\text{NaOH}} \lambda_{\text{Na}^+} - \frac{c_{0,\text{HCl}} \nu_e}{V} \lambda_{\text{H}^+} \right]. \quad (16)$$

Uvrštavanjem $\nu = \nu_e$ u jednadžbe (10) i (14) dobiva se ista vrijednost za vodljivost sustava u točki ekvivalencije

$$G = \frac{c_{0,\text{NaOH}}}{K_{\text{cell}}} (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \quad (17)$$

Točka ekvivalencije nalazi se u točki u kojoj se sijeku pravci dani jednačbama (10) i (14) kao što je prikazano na slici 1.



Slika 1. Konduktometrijska titracija NaOH(aq) s HCl(aq).

Ako se umjesto vodljivosti mjeri provodnost sustava, koja je povezana s vodljivošću preko konstante ćelije K_{cell} , izrazi koji opisuju ovisnost provodnosti sustava o volumenu titranta su analogni, a točka ekvivalencije i u ovom slučaju odgovara sjecištu pravaca.

IZVEDBA EKSPERIMENTA

Odmjerna tikvica u kojoj se nalazi uzorak vodene otopine NaOH nadopuni se redestiliranom vodom do oznake. Koncentracija tako razrijeđene otopine natrijeve lužine iznosi od 0,02 do 0,03 mol dm³. U čašu od 400 cm³ odpipetira se 20 cm³ pripremljene otopine natrijeve lužine i doda oko 300 cm³ redestilirane vode. Uključi se miješalica i uroni konduktometrijska ćelija. Uzorak se titrira vodenom otopinom HCl koncentracije 0,1 mol dm⁻³. Nakon dodatka potrebno je pričekati da se signal na konduktometru prestane mijenjati te onda izmjeriti vrijednost otpora, odnosno vodljivosti konduktometrijske ćelije uronjene u reakcijsku smjesu. Volumene dodatka HCl(aq) potrebno je odabrati tako da se napravi barem 7 mjerenja prije i 7 mjerenja nakon točke ekvivalencije.

PRIKAZ I OBRADBA MJERNIH PODATAKA

Rezultati se prikazuju tablično i grafički kao ovisnost vodljivosti sustava o volumenu dodanog titranta.

DODATAK

TEMELJNE PRIRODNE KONSTANTE 2006

preporučene od radne grupe CODATA za temeljne konstante 2006. godine

P. J. Mohr, B. N. Taylor, D. B. Newell, *u pripremi za tisak.*

[<http://physics.nist.gov/constants>]

| <i>Veličina</i> | <i>Znak</i> | <i>Vrijednost</i> | <i>Relativna nesigurnost</i> |
|--|------------------------------|---|---|
| brzina svjetlosti u vakuumu | c_0 | 299 792 458 m s ⁻¹ | točno |
| permitivnost vakuuma, električna konstanta | $\epsilon_0 = 1/\mu_0 c_0^2$ | 8,854 187 817 ... $\times 10^{-12}$ F m ⁻¹ | točno |
| Planck-ova konstanta | h | 6,626 068 96(33) $\times 10^{-34}$ J s 4,135 667 33(35) $\times 10^{-15}$ eV s | $5,0 \times 10^{-8}$ $2,5 \times 10^{-8}$ |
| elementarni naboj | e | 1,602 176 487(40) $\times 10^{-19}$ C | $2,5 \times 10^{-8}$ |
| masa mirovanja elektrona | m_e | 9,109 382 15(16) $\times 10^{-31}$ kg 5,485 799 0943(23) $\times 10^{-4}$ u | $5,0 \times 10^{-8}$ $4,2 \times 10^{-10}$ |
| masa mirovanja protona | m_p | 1,672 621 637(83) $\times 10^{-27}$ kg 1,007 276 466 77(10) u | $5,0 \times 10^{-8}$ $1,0 \times 10^{-10}$ |
| masa mirovanja neutrona | m_n | 1,674 927 211(84) $\times 10^{-27}$ kg 1,008 664 915 97(43) u | $5,0 \times 10^{-8}$ $4,3 \times 10^{-10}$ |
| atomska masena konstanta | $m_u = 1$ u | 1,660 538 782(83) $\times 10^{-27}$ kg | $5,0 \times 10^{-8}$ |
| Avogadro-va konstanta | L, N_A | 6,022 141 79(30) $\times 10^{23}$ mol ⁻¹ | $5,0 \times 10^{-8}$ |
| Boltzmann-ova konstanta | k_B | 1,380 6504(24) $\times 10^{-23}$ J K ⁻¹ 8,617 343(15) $\times 10^{-5}$ eV K ⁻¹ | $1,7 \times 10^{-6}$ $1,7 \times 10^{-6}$ |
| Faraday-eva konstanta | F | 9,648 533 99(24) $\times 10^4$ C mol ⁻¹ | $2,5 \times 10^{-8}$ |
| molarna plinska konstanta | R | 8,314 472(15) J K ⁻¹ mol ⁻¹ | $1,7 \times 10^{-6}$ |
| nula Celsius-ove temperature | | 273,15 K | točno |
| molarni volumen idealnog plina ($p = 100$ kPa, $t = 0$ °C) ($p = 101,325$ kPa, $t = 0$ °C) | | 22,710 981(40) L mol ⁻¹ 22,413 996(39) L mol ⁻¹ | $1,7 \times 10^{-6}$ |

Fizikalna svojstva vode

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

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

Koncentracijska konstanta ravnoteže ionizacije nekih kiselina u vodi

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

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

Standardna konstanta ravnoteže ionizacije vode

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

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

Molarna provodnost iona u vodi pri beskonačnom razrjeđenju ($\lambda_0 / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)

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

| $\theta / ^\circ\text{C}$ | 0 | 5 | 15 | 25 | 35 | 45 | 55 | 100 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| H^+ | 225,0 | 250,1 | 300,6 | 349,8 | 397,0 | 441,4 | 483,1 | 630 |
| OH^- | 105,0 | | | 198,6 | | | | 450 |
| Na^+ | 26,5 | 30,3 | 29,7 | 50,1 | 61,5 | 73,7 | 86,9 | 145 |
| K^+ | 40,7 | 46,7 | 59,7 | 73,5 | 88,2 | 103,4 | 119,2 | 195 |
| Mg^{2+} | 57,8 | | | 53,1 | | | | 195 |
| Ca^{2+} | 62,4 | | 94 | 119 | | | | 360 |
| La^{3+} | 102,0 | | | 209 | | | | 645 |
| Cl^- | 40,7 | 46,7 | 59,7 | 73,5 | 88,2 | 103,4 | 119,2 | 195 |
| NO_3^- | 40,0 | | | 71,46 | | | | 195 |
| CH_3COO^- | 20,1 | | | 40,9 | | | | |
| SO_4^{2-} | 82,0 | | | 160 | | | | 520 |

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

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

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

Potencijal (E/mV) referentne kalomelove elektrode (Hg/Hg_2Cl_2)(prema D. J. G. Ives and i G. J. Janz, *Reference Electrodes*, Academic Press, New York, London, 1961.)

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

Potencijal (E/mV) referentne elektrode srebro-srebrov klorid ($Ag/AgCl$)(prema H. Galster, *pH Measurement*, VCH, Weinheim, 1991.)

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