

**Odjel za kemiju  
Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku**

**PRAKTIKUM FIZIKALNE KEMIJE 2**

za studente preddiplomskog studija kemije na Odjelu za kemiju

**Martina Medvidović-Kosanović**

**Brunislav Matasović**

**Osijek, 2016.**

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**  
**ODJEL ZA KEMIJU**

U Osijeku 12. srpnja 2016.

**Izvješće**

Povjerenstvo za izdavačku djelatnost Odjela za kemiju 11. ožujka 2016. izabralo je

1. prof.dr.sc. Ivana Vickovića, Odjel za kemiju  
za recenzenta nastavnih materijala „Praktikum fizikalne kemije 2“ autorice dr.sc. Martine Medvidović-Kosanović docentice Odjela za kemiju i dr.sc. Brunislava Matasovića stručnog suradnika Odjela za kemiju, pripremljenih kao nastavni materijal za potrebe studenata kemije na Odjelu za kemiju. Nakon pregleda dostavljenog „Praktikuma fizikalne kemije 2“, podnosim sljedeće

**mišljenje**

Sadržaj pregledanog materijala opravdava njegov naslov budući da sadrži detaljne upute za izvođenje deset laboratorijskih vježbi iz fizikalne kemije. U uvodnom dijelu prikazan je detaljan podsjetnik kako treba obrađivati mjerene podatke, s čime su se studenti susreli na drugim kolegijima, ali još uvijek nisu vješti u primjeni. Takav dodatak može pomoći studentima u praktičnom radu kod obrade mjerenih rezultata i u drugim praktikumima i kod izrade diplomskog rada. To su skripta koja bi uz temeljnu literaturu trebala studentu olakšati izvođenje pojedine vježbe i pomoći pri analizi rezultata. U pojedinoj od deset vježbi tome pridonosi teorijski uvod, te kratki opis zadatka, pribora i kemikalija, a posebice detaljno opisana izvedba eksperimenta i predloženi način prikazivanja i obrade rezultata. Za rad u Praktikum fizikalne kemije 2 opisane su sljedeće vježbe:

1. Konstanta ravnoteže
2. Adsorpcija
3. Konduktometrijska titracija
4. Kemijska kinetika
5. Kinetika ionskih reakcija I
6. Kinetika ionskih reakcija II
7. Topljivost plinova
8. Ravnoteža disocijacije
9. Reakcijska kalorimetrija
10. Koligativna svojstva

Autori su prihvatili primjetbe za koje mislim da mogu pridonijeti svrsishodnom korištenju skripata i općenitom napretku studenata u području obrade mjerenih podataka.

Stoga predlažem da „Praktikum Fizikalne kemije 2 autorice dr.sc. Martine Medvidović-Kosanović i dr.sc. Brunislava Matasovića, Vijeće Odjela za kemiju prihvati kao nastavni materijal na Odjelu za kemiju za kolegij Praktikum Fizikalne kemije 2.



Prof. dr.sc.Ivan Vicković

**doc. dr. sc. Maja Dutour Sikirić**  
**viša znanstvena suradnica**  
**Zavod za fizičku kemiju**  
**Institut Ruđer Bošković**

Zagreb, 5.5.2016.

Povjerenstvo za izdavačku djelatnost Odjela za kemiju Sveučilišta u Osijeku imenovalo me za recenzenta za ocjenu nastavnog teksta Praktikum fizikalne kemije 2. Nakon njegovog pregleda dajem slijedeći:

### **Izveštaj o ocjeni nastavnog teksta**

#### **1) Podaci o recenziranom nastavnom tekstu:**

- Autori: doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović i dr. sc. Brunislav Matasović
- Naslov nastavnog teksta: Praktikum fizikalne kemije 2
- Nastavni tekst dostavljen je e-mailom u Word formatu. Sastoji se od Uvoda, 10 vježbi i Literaturnih vrela. Tekst je ilustriran slikama i grafovima.

#### **2) Ocjena nastavnog teksta:**

Nastavni tekst „Praktikum fizikalne kemije 2“ namijenjen je studentima III. godine preddiplomskog studija kemije . Tekst u potpunosti pokriva programom propisane sadržaje kolegija „Praktikum fizikalne kemije“.

U uvodnom poglavlju objašnjavaju se osnovni pojmovi vezani za obradu podataka fizikalnih mjerenja (izražavanje rezultata mjerenja, vrste eksperimentalne pogreške, točnost, preciznost i pouzdanost mjerenja, standardna devijacija, značajne znamenke), kao i njihovo prikazivanje (tablice i grafički prikazi) .

Glavni dio teksta čine upute za izvođenje 10 vježbi: konstanta ravnoteže (Nernst-ov zakon razdjeljenja), adsorpcija (adsorpcija octene kiseline na aktivnom ugljenu), konduktometrijska titracija (neutralizacija natrijeve lužine klorovodičnom kiselinom), kemijska kinetika (hidroliza etil – acetata), kinetika ionskih reakcija I (primarni solni efekt: reakcija jodidnog i persulfatnog iona drugog reda) i II (primarni solni efekt: reakcija jodidnog i persulfatnog iona pseudoprvoeg reda), topljivost plinova (topljivost kisika u vodi), ravnoteža disocijacije (spektrofotometrijsko određivanje konstante ravnoteže deprotoniranja metilnog crvenila), reakcijska kalorimetrija (Entalpije reakcije u Daniell-ovom članku i neutralizacije anilina octenom i klorovodičnom kiselinom), koligativna svojstva (sniženje temperature očvršćivanja). Svako od tih poglavlja sadrži uvod u kojem je dana teorijska

osnovica potrebna za razumijevanje i izvođenje vježbi, detaljne upute za izvođenje vježbe, opisan prikaz i obrada rezultata, jasno iskazan zadatak vježbe, naveden potreban pribor i kemikalije. Kako je namjera autora da ovaj nastavni materijal služi i kao dnevnik rada, na kraju svakog poglavlja predviđen je prostor za opis postupka, račun, komentar rezultata i zaključak. Tekst je popraćen relevantnim literaturnim vrelima.

Iako veliki broj visokoškolskih ustanova na kojima se održavaju praktikumi fizikalne kemije ima odgovarajuće nastavne materijale na hrvatskom jeziku, moramo naglasiti da oni uglavnom nisu, barem ne u cijelosti, primjenjivi za druge institucije, što zbog različitog programa različitih praktikuma, što zbog različite opreme kojima se iste vježbe izvode.

Ono što ovaj nastavni tekst, po mom saznanju, čini originalnim u Hrvatskoj, a i među rijetkima u svijetu, jest namjera autora da on bude istodobno i dnevnik rada. Redoslijed kojim autorica vodi studente kroz pisanje dnevnika rada omogućuje im praktično upoznavanje s metodikom znanstvenog rada i njezino razumijevanje. To je od izuzetne važnosti za studente kemije, bez obzira na njihov put nakon završetka studija. Stoga smatram da je ovaj nastavni tekst vrijedan doprinos nastavnoj literaturi i da će dani pristup praktikumu fizikalne kemije biti šire prihvaćen.

### **3) Konačni zaključak**

Nastavni tekst „Praktikum fizikalne kemije 2“ autora dr. sc. Martine Medvidović-Kosanović i dr. Brunislava Matasović je suvremen i kvalitetan doprinos nastavnoj literaturi posvećenoj praktikumu fizikalne kemije, koji zbog svoje metodičke vrijednosti može poslužiti i studentima srodnih fakulteta. Stoga preporučam njegovo prihvaćanje kao nastavnog teksta.



doc. dr. sc. Maja Dutour Sikirić,  
viša znanstvena suradnica

## SADRŽAJ

---

PREDGOVOR.....	1
UPUTE ZA OBRADU MJERENIH PODATAKA.....	2
1. Vježba 1-KONSTANTA RAVNOTEŽE RAZDJELJENJA	
Nernstov zakon razdjeljenja.....	15
2. Vježba 2-ADSORPCIJA	
Adsorpcija octene kiseline na aktivnom ugljenu.....	24
3. Vježba 3-KONDUKTOMETRIJSKA TITRACIJA	
Neutralizacija natrijeve lužine klorovodičnom kiselinom.....	35
4. Vježba 4-KEMIJSKA KINETIKA	
Hidroliza etil-acetata.....	42
5. Vježba 5-KINETIKA IONSKIH REAKCIJA (I)	
Primarni solni efekt: Reakcija jodidnog i persulfatnog iona drugog reda.....	54
6. Vježba 6-KINETIKA IONSKIH REAKCIJA (II)	
Primarni solni efekt: Reakcija jodidnog i persulfatnog iona pseudoprvog reda .....	68
7. Vježba 7-TOPLJIVOST PLINOVA	
Topljivost kisika u vodi.....	80
8. Vježba 8-RAVNOTEŽA DISOCIJACIJE	
Spektrofotometrijsko određivanje konstante ravnoteže deprotoniranja metilnog crvenila.....	89
9. Vježba 9-REAKCIJSKA KALORIMETRIJA	
Određivanje entalpije reakcije u Daniell-ovom članku i entalpija neutralizacije anilina octenom i klorovodičnom kiselinom.....	101
10. Vježba 10-KOLIGATIVNA SVOJSTVA	
Sniženje temperature očvršćivanja.....	113
11. LITERATURNI VRELA.....	120

## PREDGOVOR

---

Ovaj nastavni tekst namijenjen je studentima preddiplomskog studija kemije, Odjela za kemiju za rad u Praktikumu fizikalne kemije 2. Nastavni tekst sadrži upute za obradu podataka i upute za rad (opis metode, te prikaz izvedbe eksperimenta i obrade mjernih podataka), nakon kojih slijedi dio predviđen za upisivanje i obradu podataka dobivenih eksperimentom.

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

Nadamo se da će primjena ovog nastavnog teksta prilikom rada u Praktikumu fizikalne kemije 2 pomoći studentima u učenju ispravnog način vođenja eksperimenta, provedbe mjerenja i obrade eksperimentalnih rezultata.

Martina Medvidović-Kosanović  
Brunislav Matasović

### Pogreške mjerenja

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

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

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

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

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

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

**Točnost** mjerenja jest odstupanje od prave vrijednosti mjerene fizičke veličine.

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

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

### **Prikaz rezultata mjerenja za neovisna mjerenja**

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

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

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

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

Standardna devijacija ( $\sigma$ ) je mjera odstupanja pojedinih vrijednosti  $x_i$  od srednje vrijednosti:

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

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

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

Kod računanja je broj značajnih znamenki u rezultatu isti kao u podatku mjerenja koji je dan s najmanjom preciznošću. Rezultat zbrajanja i oduzimanja se bilježi s onoliko decimala koliko ima sumand s najmanje decimala, npr:

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

Rezultat množenja i dijeljenja se bilježi s onoliko značajnih znamenki koliko ima faktor s najmanje značajnih znamenki, npr.:

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

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

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

**Tablica 1.** Primjer određivanja točnosti mjerenja vremena istjecanja tekućine:

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

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

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i^n (t_i - \bar{t})^2}{5-1}} = 0,93808$$

Standardnu devijaciju zaokružujemo na prvu znamenku različitu od nule dakle

$$\sigma = 0,9$$

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

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

Isto mjerenje može biti opisano i na jednostavniji način, koristeći maksimalnu pogrešku, ali je mjerenje tada prikazano s manjom preciznošću:

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

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

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

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

### Prikaz rezultata mjerenja za ovisna mjerenja

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

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

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

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

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

Ukoliko utvrdimo da je korelacijski koeficijent oko 1 odnosno -1 možemo naći jednadžbu pravca koji najbolje odgovara nizu sparenih mjerenja  $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$  pomoću linearne

regresijske analize odnosno metode najmanjih kvadrata. Za  $n$  parova točaka  $(x_i, y_i)$  koeficijente  $a$  i  $b$  u jednadžbi regresijskog pravca  $y = ax + b$  računa se prema sljedećim formulama

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Regressijska jednadžba pravca ima oblik:

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

Standardnu devijaciju regresije izražava se na dvije decimale

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

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

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

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

### Prikaz rezultata

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

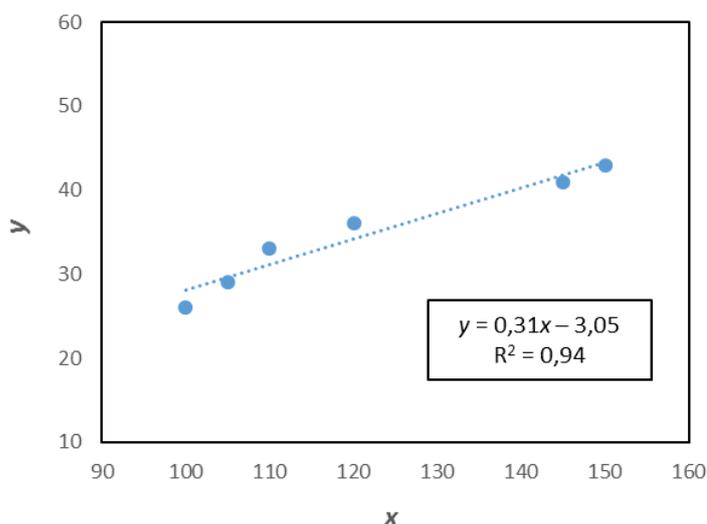
## Tablice

U tablicama su podatci raspoređeni u redove i stupce. Svaki redak ili stupac mora biti označen. U slučaju mjerenja redovi ili stupci su označeni oznakom fizičke veličine/ mjerna jedinica (npr.  $V / \text{cm}^3$ ). Tablice se koriste kada moraju biti vidljive numeričke vrijednosti do zadnje decimale. Pri tome treba imati na umu da tablice s velikim brojem podataka nisu čitke. Numerički podatci u tablicama moraju biti uredno upisani, podatci u istom stupcu moraju biti potpisani jedni ispod drugih, a u svakom stupcu i svakom retku mora biti jasno naznačeno o kojoj fizičkoj veličini se radi i u kojoj mjernoj jedinici je navedena.

## Grafički prikazi

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

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



**Slika 1.** Regresijski pravac za podatke iz tablice 2.

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

Primjer 2: Prikaz regresijskog pravca za podatke konduktometrijske titracije:

**Tablica 3.** Vodljivosti ( $G$ ) i volumeni ( $V$ ) dodane otopine HCl ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) za konduktometrijsku titraciju otopine NaOH.

$V(\text{HCl}) / \text{cm}^3$	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	$x_i$
$10^3 \cdot G / \text{S}$	4,35	3,85	3,57	3,23	2,86	2,56	2,27	2,04	2,00	2,44	3,45	$y_i$

U ovom se primjeru eksperimentalni podatci mogu podijeliti u dva seta podataka: padajući niz (podatci označeni plavom bojom) i rastući niz (podatci označeni crvenom bojom).

Najprije izračunamo Pearsonov koeficijent korelacije za oba seta podataka:

$10^3 x_i y_i$	0	1,93	3,57	4,85	5,72	6,40	6,81	7,14	8,00	10,98	17,25	
$x_i^2$	0	0,25	1,00	2,25	4,00	6,25	9,00	12,25	16,00	20,25	25,00	
$10^6 y_i^2$	18,92	14,82	12,74	10,43	8,18	6,55	5,15	4,16	4,00	5,95	11,90	
$\sum_{i=1}^n x_i$	14								13,5			
$\sum_{i=1}^n y_i$	0,0247								0,00789			

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

$$r = \frac{8 \cdot 0,03642 - 14 \cdot 0,0247}{\sqrt{[8 \cdot 35 - 196][8 \cdot 0,000081 - 0,00061]}} = \frac{-0,054}{0,05650} = -0,96$$

$$r = \frac{3 \cdot 0,03623 - 13,5 \cdot 0,00789}{\sqrt{[3 \cdot 61,25 - 182,25][3 \cdot 0,000022 - 0,000062]}} = \frac{0,00218}{0,00245} = 0,89$$

Nakon toga određujemo jednadžbu regresijskog pravca i standardnu devijaciju regresije

$10^3 x_i y_i$	0	1,93	3,57	4,85	5,72	6,40	6,81	7,14	8,00	10,98	17,25	
$x_i^2$	0	0,25	1,00	2,25	4,00	6,25	9,00	12,25	16,00	20,25	25,00	
$10^6 y_i^2$	18,92	14,82	12,74	10,43	8,18	6,55	5,15	4,16	4,00	5,95	11,90	
$10^3 \hat{y}_i$	4,30	3,97	3,63	3,30	2,96	2,63	2,29	1,96	1,40	2,55	3,70	
$10^7 (y_i - \hat{y}_i)^2$	0,02	0,14	0,03	0,04	0,1	0,04	0,004	0,06	3,6	0,12	0,62	
$\sum_{i=1}^n x_i$	14								13,5			
$\sum_{i=1}^n y_i$	0,0247								0,00789			

### Regresija za padajući niz podataka

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{14}{8} = 1,75$$

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} = \frac{0,0247}{8} = 0,0031$$

$$a = \frac{\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sum x_i^2 - n(\bar{x})^2} = \frac{0,03642 - 8 \cdot 1,75 \cdot 0,0031}{35 - 8 \cdot 3,06} = \frac{-0,0070}{10,52} = -0,00067$$

$$b = \bar{y} - a \bar{x} = 0,0031 - (-0,00067) \cdot 1,75 = 0,0043$$

Jednadžba regresijskog pravca za padajući niz podataka

$$y = -0,00067x + 0,0043$$

Standardna devijacija regresije

$$\sigma_{\hat{y}} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} = \sqrt{\frac{0,43 \cdot 10^{-7}}{8}} = 0,00007$$

Koeficijent determinacije

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

$$R^2 = \frac{0,0043 \cdot 0,0247 - 0,00067 \cdot 0,03642 - 8 \cdot 0,0000096}{0,000081 - 8 \cdot 0,0000096}$$

$$R^2 = \frac{0,000106 - 0,0000244 - 0,00007626}{0,0000047}$$

$$R^2 = 1$$

### Regresija za rastući niz podataka

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{13,5}{3} = 4,5$$

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} = \frac{0,00789}{3} = 0,0026$$

$$a = \frac{\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sum x_i^2 - n (\bar{x})^2} = \frac{0,03623 - 3 \cdot 4,5 \cdot 0,0026}{61,25 - 3 \cdot 20,25} = \frac{0,00113}{0,5} = 0,0023$$

$$b = \bar{y} - a \bar{x} = 0,0026 - 0,0023 \cdot 4,5 = -0,0078$$

### Jednadžba regresijskog pravca za padajući niz podataka

$$y = 0,0023 x - 0,0078$$

### Standardna devijacija regresije

$$\sigma_{\hat{y}} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} = \sqrt{\frac{4,34 \cdot 10^{-7}}{3}} = 0,0004$$

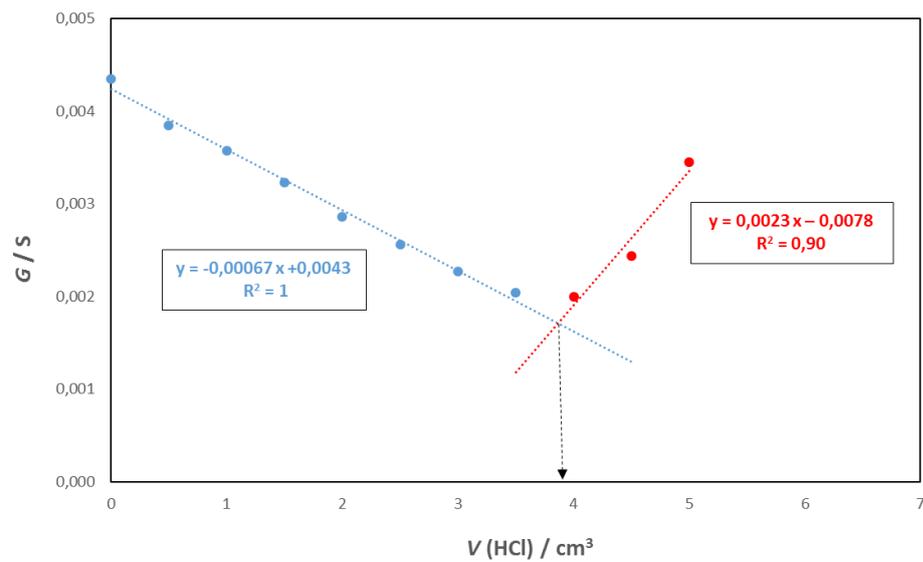
### Koeficijent determinacije

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

$$R^2 = \frac{-0,0078 \cdot 0,00789 + 0,0023 \cdot 0,03623 - 3 \cdot 0,0000068}{0,000022 - 3 \cdot 0,0000068}$$

$$R^2 = \frac{-0,0000615 + 0,00008333 - 0,00002028}{0,00000172}$$

$$R^2 = 0,90$$



**Slika 2.** Konduktometrijska titracija jake baze (NaOH) jakim kiselinom(HCl).

## Vježba 1.

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

### *KONSTANTA RAVNOTEŽE RAZDJELJENJA*

#### Uvod

Trokomponentni sustav možemo definirati kao dva različita otapala koja se međusobno ne miješaju i treće tvari, koja se otapa u oba otapala. Izborom temperature i koncentracije promatrane topljive komponente (npr. amonijaka) u jednom otapalu (npr. vodi) istovremeno je određena i koncentracija promatrane komponente u drugom otapalu (npr. kloroformu). Dakle, pri konstantnoj temperaturi se promatrana komponenta raspodjeljuje između dva otapala u omjeru, koji je stalan za dani par otapala.

Ako se otopljena tvar nalazi u kemijski istom obliku u oba otapala, može se napisati izraz za ravnotežno stanje sustava

$$K_r = \frac{a_1}{a_2} \quad (1)$$

gdje su  $a_1$  i  $a_2$  aktiviteti otopljene tvari u pojedinom otapalu, a  $K_r$  je konstanta ravnoteže razdjeljenja (naziva se i koeficijent razdjeljenja), koja ovisi o temperaturi pri kojoj se uspostavlja ravnoteža. Za računanje konstante ravnoteže razdjeljenja, može se koristiti i omjer koncentracija otopljene tvari u obje faze sustava, ako se obje otopine po svojim svojstvima približavaju idealnim otopinama

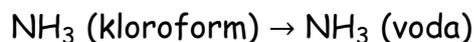
$$K_r = \frac{c_1}{c_2} \quad (2)$$

Ukoliko se tijekom razdjeljivanja otopljene tvari između dva otapala odvija proces disocijacije ili asocijacije (mijenja se kemijski oblik otopljene tvari), konstanta ravnoteže razdjeljenja definira se relacijom

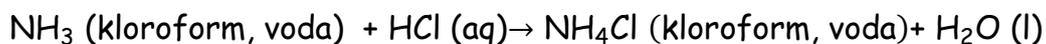
$$K_r = \frac{c_1}{c_2^n} \quad (3)$$

gdje je  $n$  omjer molarnih masa otopljene tvari u otapalu 1 i otapalu 2. Pri stalnoj temperaturi,  $n$  ovisi o svojstvima sustava, odnosno o stupnju disocijacije ili asocijacije otopljene tvari.

U vježbi će se pratiti razdjeljenje amonijaka između kloroforma i vode, koje se može prikazati jednadžbom



Koncentraciju amonijaka u obje faze treba odrediti titracijom odgovarajućeg sloja s klorovodičnom kiselinom uz metiloranž kao indikator (pratiti promjenu boje indikatora iz žute u crvenu). Tijekom titracije organskog ili vodenog sloja odvija se sljedeća reakcija.



Budući da je koncentracija amonijaka koja se koristi u eksperimentu relativno velika, a konstanta ravnoteže disocijacije amonijaka u vodi je relativno mala, za računanje konstante ravnoteže razdjeljenja amonijaka između vode i kloroforma može se koristiti relaciju (4)

$$K_r = \frac{c_{\text{NH}_3} (\text{voda})}{c_{\text{NH}_3} (\text{kloroform})} \quad (4)$$

gdje je  $c_{\text{NH}_3} (\text{voda})$  koncentracija amonijaka u vodenom, a  $c_{\text{NH}_3} (\text{kloroform})$  koncentracija amonijaka u kloroformskom sloju.

**Zadatak vježbe:** Odrediti konstantu ravnoteže razdjeljenja amonijaka između vode i kloroforma pri sobnoj temperaturi.

**Pribor i kemikalije:** 2 boce od 100 cm<sup>3</sup> s ubrušenim čepom, lijevak za odjeljivanje, 1 Erlenmeyerova tikvica, pipete od 5 cm<sup>3</sup>, 10 cm<sup>3</sup> i 50 cm<sup>3</sup>, 2 birete, metiloranž, NH<sub>4</sub>OH ( $c = 1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ ), CHCl<sub>3</sub>, HCl ( $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ), HCl ( $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

### Izvedba eksperimenta

I. U bocu s ubrušenim čepom (označenu s A+B) (slika 1), treba odpipetirati 25 cm<sup>3</sup> vodene otopine NH<sub>4</sub>OH ( $c = 1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i 25 cm<sup>3</sup> kloroforma (CHCl<sub>3</sub>). Bocu začepiti, protresti i ostaviti stajati dok se slojevi ne odijele (gornji je vodeni sloj, a donji kloroformni sloj).

II. U Erlenmeyerovu tikvicu (označenu s A) odpipetirati 50 cm<sup>3</sup> vode. Iz boce (A+B) odpipetirati 5 cm<sup>3</sup> gornjeg vodenog sloja i prenijeti u Erlenmeyerovu tikvicu A. Dodati nekoliko kapi indikatora metiloranža i sadržaj tikvice titrirati otopinom HCl ( $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) do promjene boje iz žute u crvenu. Zabilježiti utrošak otopine HCl potreban za titraciju, te baciti titriranu otopinu.

III. U bocu (označenu s B) treba odpipetirati 50 cm<sup>3</sup> vode, te 10 cm<sup>3</sup> donjeg kloroformnog sloja iz boce (A+B). Dodati nekoliko kapi indikatora metiloranža i titrirati otopinom HCl ( $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ) do promjene boje iz žute u crvenu. Budući da kloroform hlapi, ovu titraciju treba izvesti što je brže moguće, a boca (B) treba biti što je manje

moguće bez čepa. Nakon svakog dodavanja kiseline, začepiti bocu B i snažno protresti. Zabilježiti utrošak otopine HCl potreban za titraciju.

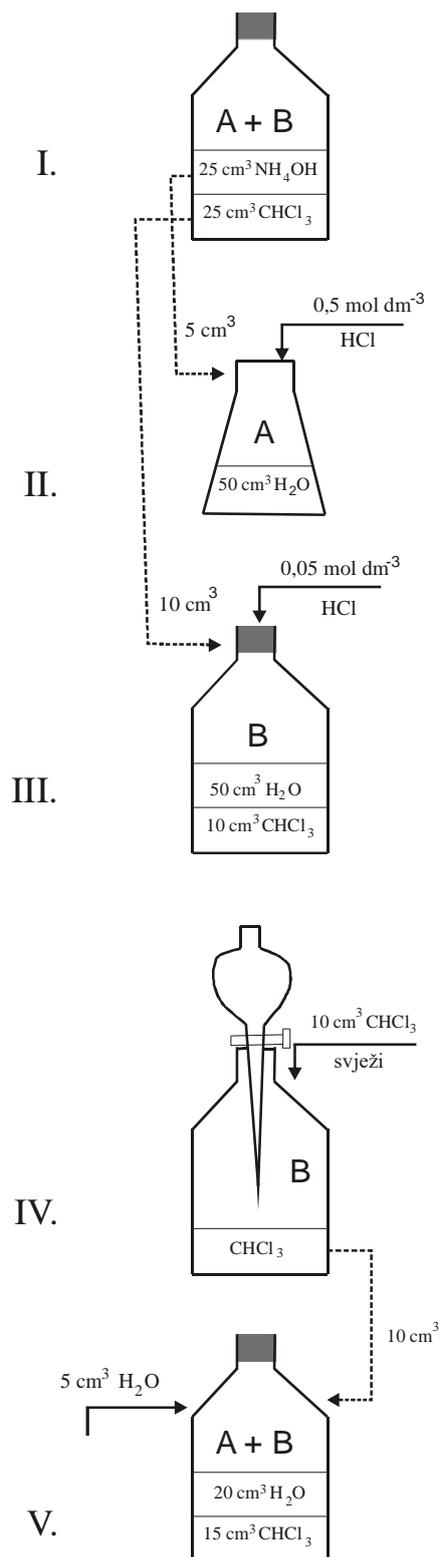
IV. Nakon titracije, sadržaj boce (B) prenijeti u lijevak za odjeljivanje. Donji kloroformni sloj treba ponovo odijeliti u bocu (B) u koju treba dodati 10 cm<sup>3</sup> svježeg kloroforma (CHCl<sub>3</sub>), a gornji vodeni sloj treba baciti. Svježi kloroform dodati u bocu (B) samo prilikom prvog određivanja koncentracije amonijaka u kloroformnom sloju (kada se postupak ponavlja ne dodaje se svježi kloroform u ovom koraku).

V. Iz boce (B) odpipetirati 10 cm<sup>3</sup> kloroformnog sloja u bocu (A+B), te dodati 5 cm<sup>3</sup> vode kako bi se dobio isti volumen u boci (A+B) kao i na početku eksperimenta (25 cm<sup>3</sup>+25 cm<sup>3</sup>). Bocu (A+B) začepiti i protresti da se uspostavi nova ravnoteža razdjeljenja amonijaka između vodenog i kloroformnog sloja s manjom ukupnom koncentracijom amonijaka. Cijeli postupak ponoviti još dva puta.

### Prikaz i obrada rezultata

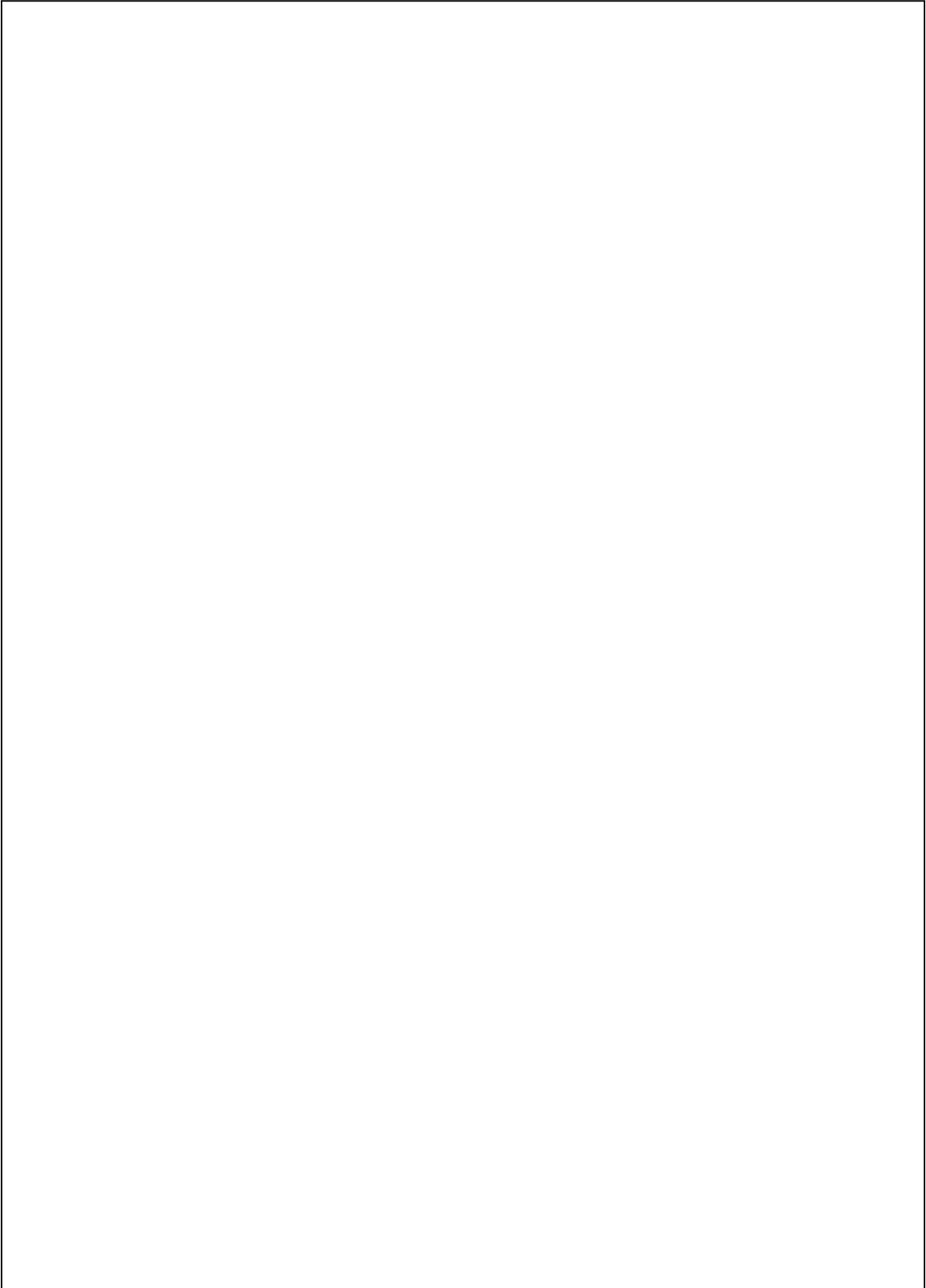
Iz eksperimentalno određenih koncentracija amonijaka ( $c(\text{NH}_3)$ ) u vodenom i kloroformskom sloju izračunati konstantu ravnoteže razdjeljenja amonijaka između vode i kloroforma ( $K_r$ ) uporabom relacije (4) te standardnu devijaciju ( $\sigma$ ) prema relaciji (5):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (5)$$



Slika 1. Shema izvedbe eksperimenta razdjeljenja amonijaka između vode i kloroforma.

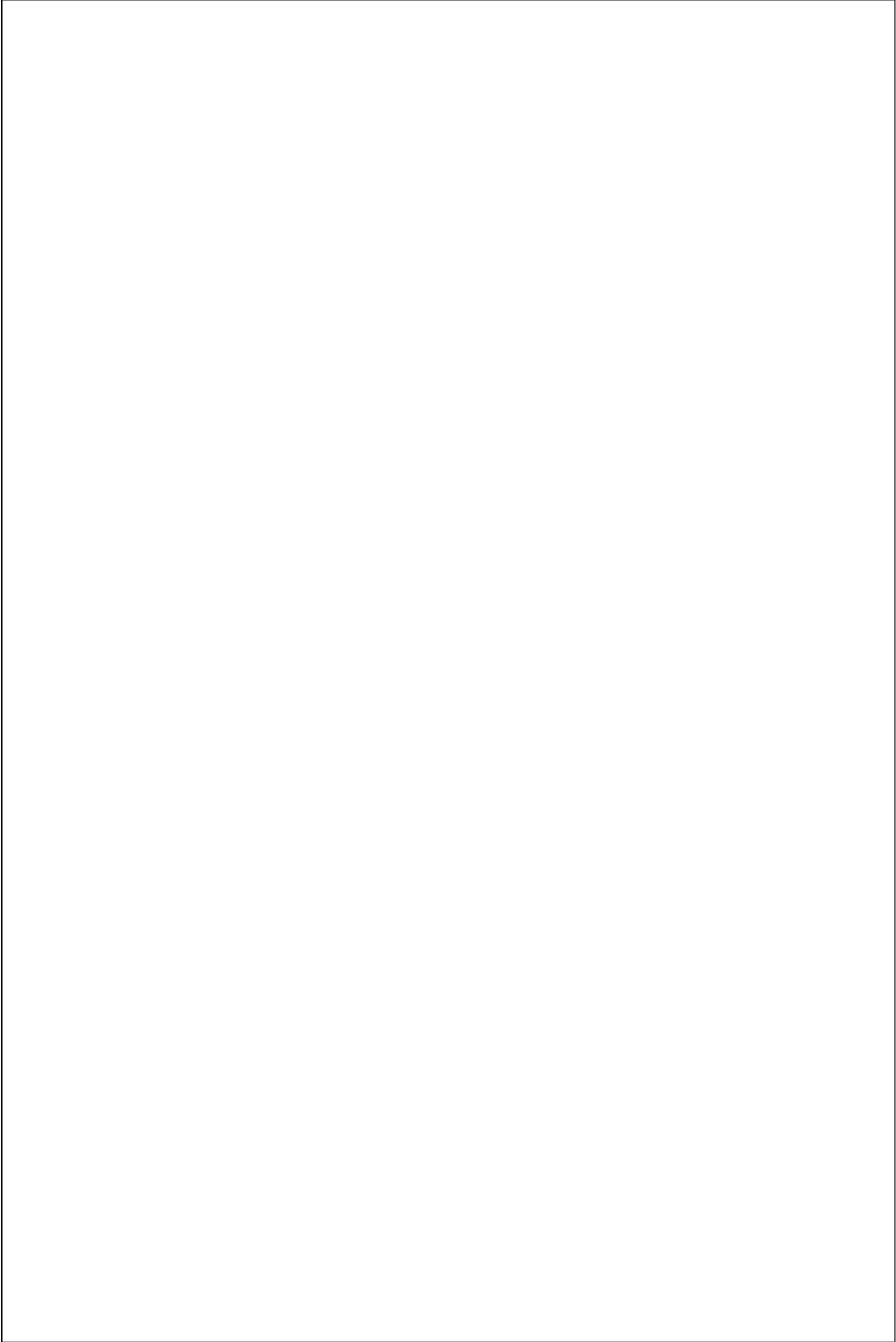
**Opis postupka:**



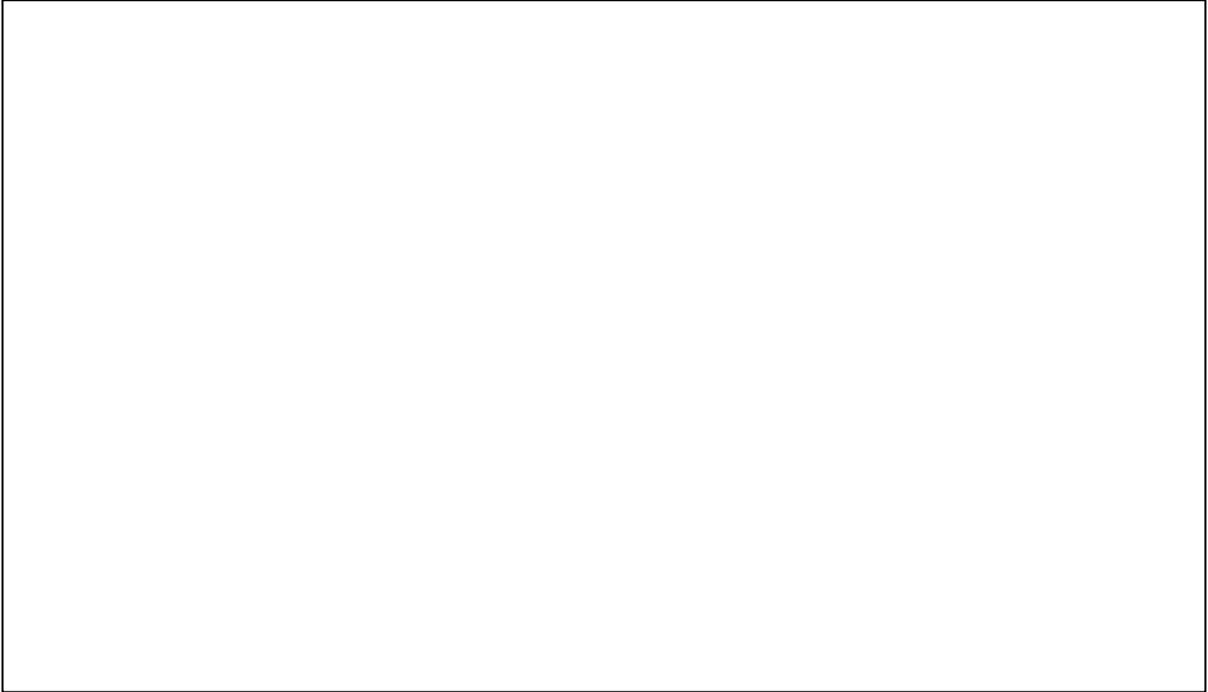
**Tablica 1.** Prikaz volumena ( $V$ ) otopina HCl potrošenih za titraciju i koncentracija amonijaka ( $c(\text{NH}_3)$ ), oboje u vodenom i kloroformskom sloju, te konstanti ravnoteže razdjeljenja amonijaka između vode i kloroforma ( $K_r$ ).

uzorak	vodeni sloj		kloroformski sloj		$K_r$
	$\frac{V(\text{HCl})}{\text{cm}^3}$ $c(\text{HCl}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$	$\frac{c(\text{NH}_3)}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{V(\text{HCl})}{\text{cm}^3}$ $c(\text{HCl}) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$	$\frac{c(\text{NH}_3)}{\text{mol dm}^{-3}}$	
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					
				$\overline{K_r} \pm \sigma$	

**Račun:**



**Zaključak:**



## Vježba 2.

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

### ADSORPCIJA

#### Uvod

Adsorpcija je proces nakupljanja, tj. koncentriranja neke tvari (adsorbenda) uz površinu adsorbensa, a posljedica je djelovanja privlačnih sila između čvrste površine i molekula u plinu odnosno otopini.

Postoji više vrsta adsorpcije, ovisno o privlačnim silama, kojima se adsorbend (tvar koja se adsorbira) veže na adsorbens. Kod **kemisorpcije**, molekule se na površinu adsorbensa vežu kovalentnim vezama, oslobađa se znatna količina topline i ravnoteža se razmjerno sporo postiže. Kod **ionske adsorpcije** nastaju ionske veze između adsorbensa i adsorbenda, pa se oslobađa manja količina topline, dok kod **fizikalne adsorpcije (fizisorpcije)** djeluju van der Waalsove sile, pa se adsorpcijska ravnoteža postiže brzo uz oslobađanje male količine topline. U realnim sustavima javljaju se elementi sve tri vrste adsorpcije, pri čemu jedna više ili manje prevladava u odnosu na druge.

Količina adsorbirane tvari na površini adsorbensa ovisi o specifičnim svojstvima površine adsorbensa, svojstvima molekula koje se adsorbiraju, koncentraciji otopine odnosno tlaku plina i o temperaturi. Kao adsorbensi se koriste tvari, koje imaju veliku aktivnu površinu (npr. aktivni ugljen, silikagel, zeoliti i sl.)

Rezultati mjerenja (eksperimenta) uobičajeno se prikazuju kao ovisnost ravnotežne količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa ( $\frac{x}{m}$ ) o koncentraciji ( $c$ ) odnosno tlaku ( $p$ ) pri konstantnoj temperaturi. Navedeni prikaz, grafički ili u obliku jednadžbe, naziva se **adsorpcijska izoterma**.

Izoterme dobivaju nazive prema imenima znanstvenika koji su postavili fizikalno-kemijski opis adsorpcije, a među najpoznatijima su Freundlichova, Langmuirova, te B.E.T. (Brunauer, Emmet i Teller) izoterma.

### Freundlichova adsorpcijska izoterma

Freundlichova adsorpcijska izoterma dobivena je empirijski i najčešće se primjenjuje na adsorpciju iz otopine. Prikazuje ovisnost adsorbirane količine plina o tlaku plina (relacija 1), odnosno ovisnost količine adsorbirane tvari o koncentraciji otopine (relacija 2)

$$a = \frac{x}{m} = k p^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

$$a = \frac{x}{m} = k c_r^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

gdje je  $a = \frac{x}{m}$  - količina adsorbirane tvari ( $x$ ) po jedinici mase adsorbensa ( $m$ ) izražena u mol g<sup>-1</sup>

$k$  - konstanta koja govori o kapacitetu adsorpcije

$c_r$  - ravnotežna koncentracija otopine izražena u mol dm<sup>-3</sup>

$p$  - ravnotežni tlak plina izražen u kPa

$\frac{1}{n}$  - konstanta koja govori o intenzitetu adsorpcije

Logaritmiranjem jednadžbe (2) dobije se sljedeća relacija:

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log c_r \quad (3)$$

koja predstavlja jednadžbu pravca. Iz grafičkog prikaza ovisnosti ( $\log \frac{x}{m}$ ) o  $\log c_r$ , mogu se odrediti konstante  $k$  (antilogaritmiranjem odsječka pravca), te  $\frac{1}{n}$  (iz nagiba pravca).

**Zadatak vježbe:** Odrediti konstante Freundlichove adsorpcijske izoterme ( $k, \frac{1}{n}$ ) mjerenjem adsorpcije octene kiseline na aktivnom ugljenu.

**Pribor i kemikalije:** 5 reagens boca od 250 cm<sup>3</sup>, 5 Erlenmeyerovih tikvica od 300 cm<sup>3</sup>, 5 odmjernih tikvica od 200 cm<sup>3</sup>, odmjerne pipete od 50 cm<sup>3</sup> i 10 cm<sup>3</sup>, odmjerna pipeta od 10 cm<sup>3</sup>, automatska bireta, stakleni lijevak, čaša od 100 cm<sup>3</sup>, 1 odmjerna posudica, žličica, filter papir, CH<sub>3</sub>COOH ( $c_{\text{naz}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $f_a =$  ), NaOH ( $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ), fenolftalein, aktivni ugljen

### **Izvedba eksperimenta**

Treba pripremiti pet otopina octene kiseline zadanih koncentracija u odmjernim tikvicama od 200 cm<sup>3</sup> (početne koncentracije ( $c_p$ ) zadaje asistent) iz ishodne otopine octene kiseline ( $c_{\text{naz}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), a u 5 reagens boca treba izvagati od 1-2 g aktivnog ugljena. U reagens boce s aktivnim ugljenom dodati 100 cm<sup>3</sup> odgovarajuće pripremljene otopine octene kiseline, bocu začepiti, dobro promućkati i ostaviti stajati najmanje 24 h. Bocu označiti (ime, prezime, koncentracija otopine octene kiseline, masa aktivnog ugljena). Titracijom s natrijevom lužinom treba odrediti točnu koncentraciju ishodne otopine octene kiseline, te po potrebi zadane  $c_p$  vrijednosti pripremljenih otopina octene kiseline pomnožiti s odgovarajućim faktorom, kako bi se dobile točne vrijednosti početnih koncentracija ( $c_p$ ).

Nakon dva tjedna stajanja, otopinu iz svake reagens boce profiltrirati u svoju Erlenmeyerovu tikvicu preko grubog filter papira. Zatim iz svake tikvice odmjernom pipetom odpipetirati po 10 cm<sup>3</sup> filtrata i titrirati filtriranu otopinu octene kiseline otopinom natrijevog hidroksida poznate koncentracije uz indikator fenolftalein. Cilj je odrediti ravnotežne koncentracije ( $c_r$ ) otopina octene kiseline.

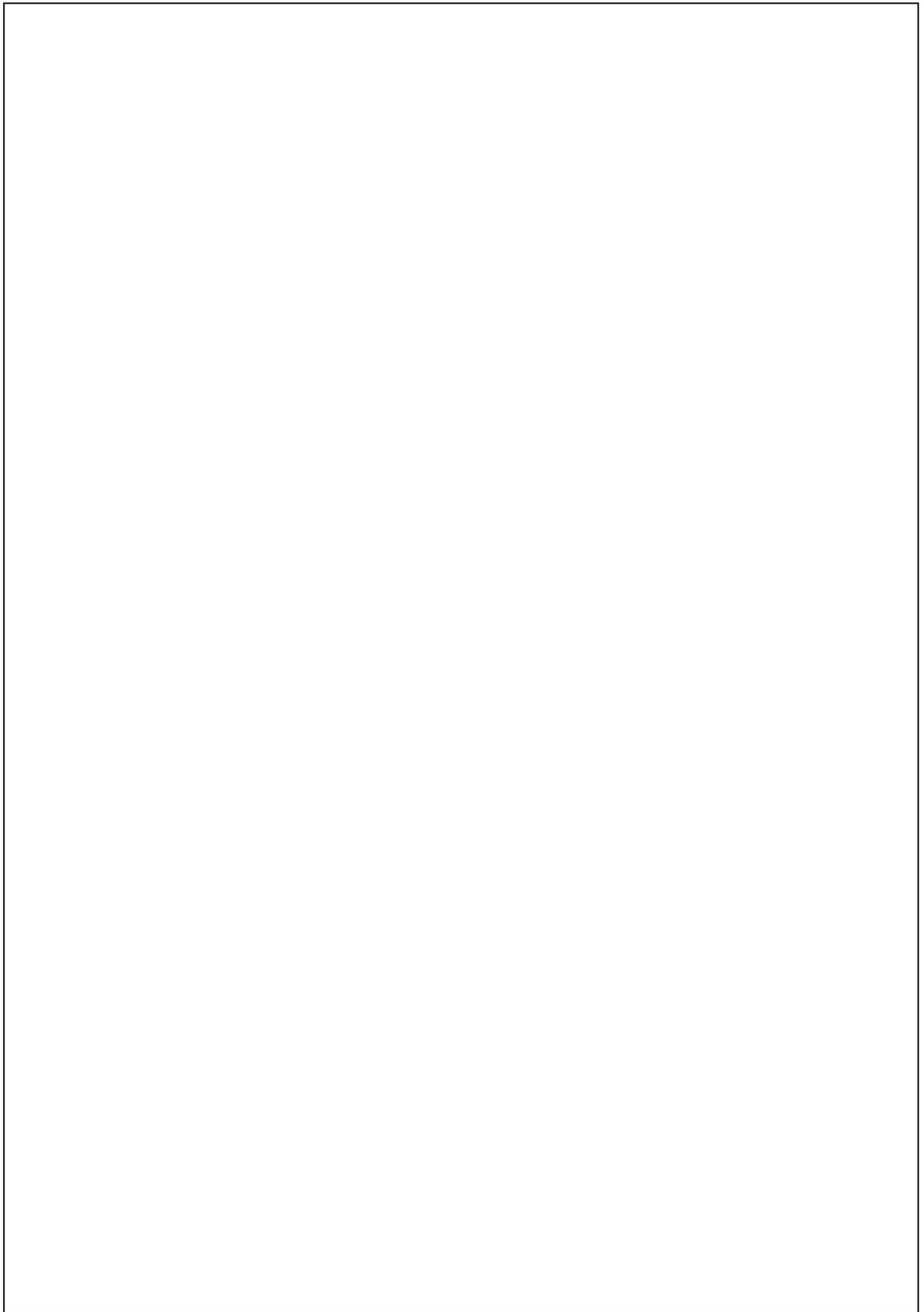
## Prikaz i obrada rezultata

Iz titracijom određenih vrijednosti ravnotežnih koncentracija octene kiseline ( $c_r$ ) odrediti koncentracije adsorbirane octene kiseline ( $x$ ) prema relaciji:

$$\frac{x}{\text{mmol cm}^{-3}} = \left( \frac{c_p}{\text{mol dm}^{-3}} - \frac{c_r}{\text{mol dm}^{-3}} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

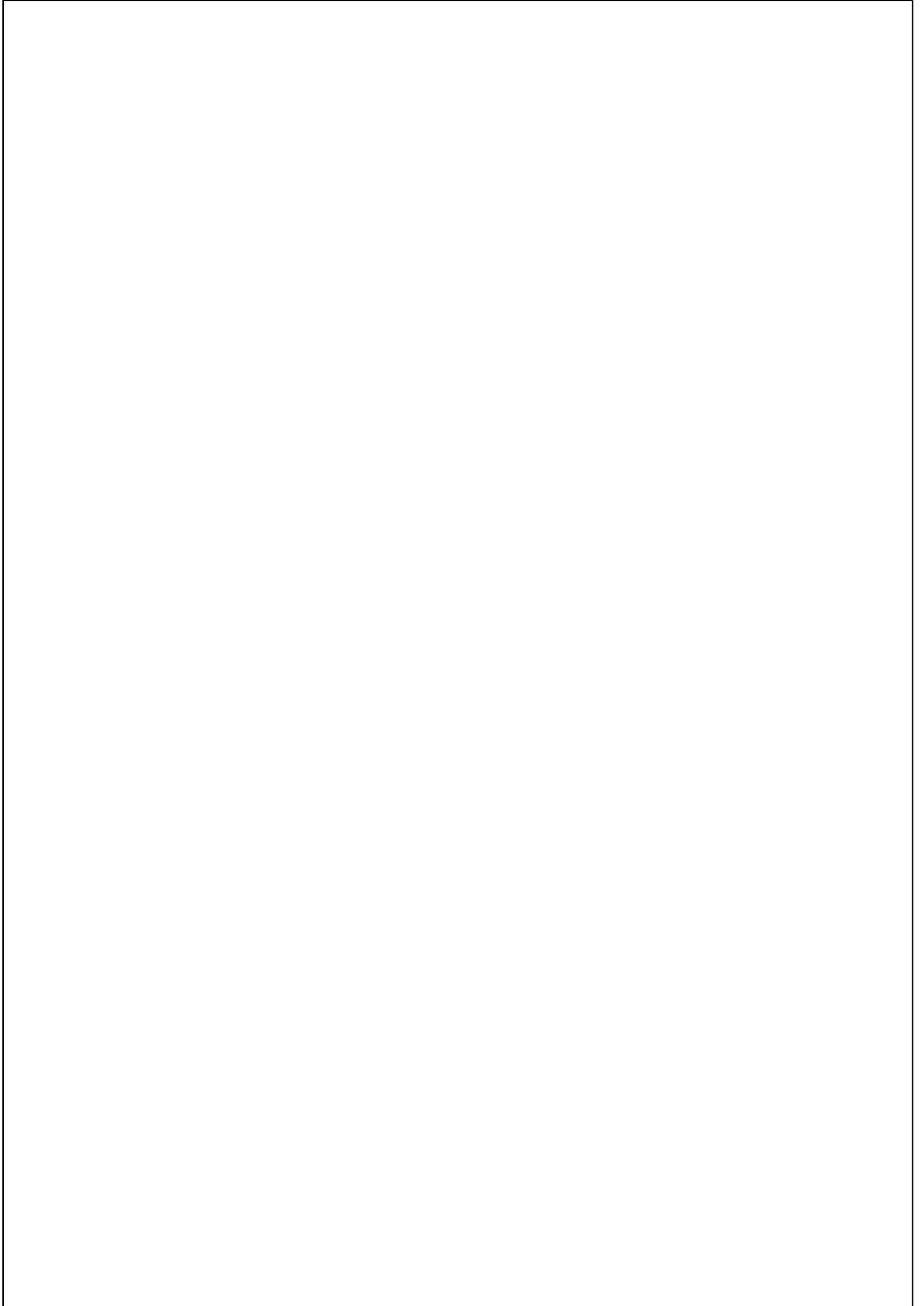
te dobivene vrijednosti podijeliti s masom adsorbensa (aktivnog ugljena), da se dobije količina adsorbirane octene kiseline po jedinici mase adsorbensa ( $x/m$ ). Podatke upisati u tablicu 1. Grafički prikazati ovisnost  $\log(x/m)$  o  $\log c_r$ , te iz dobivenog pravca odrediti konstante  $k$  i  $\frac{1}{n}$ .

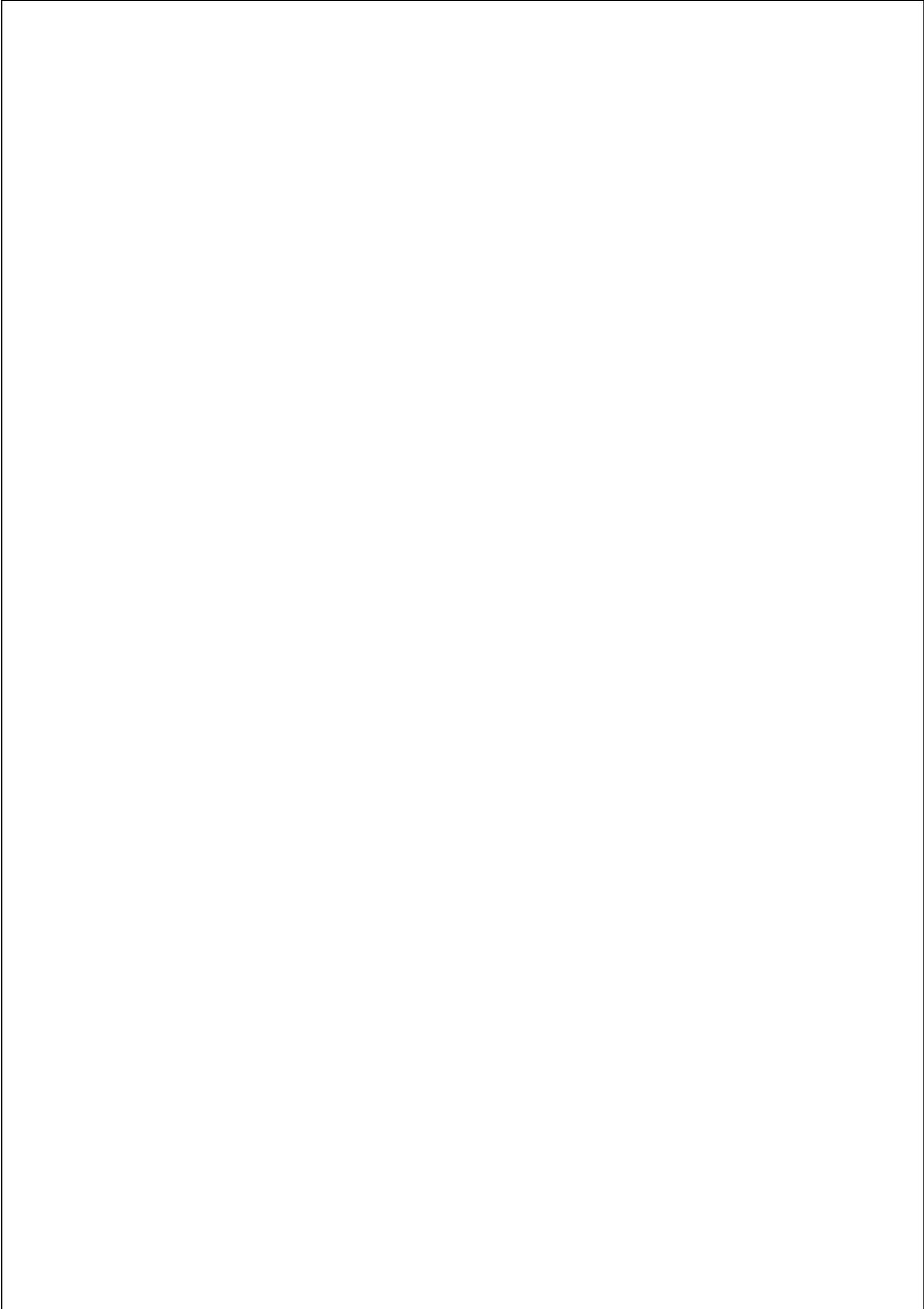
**Opis postupka:**



**Račun:**

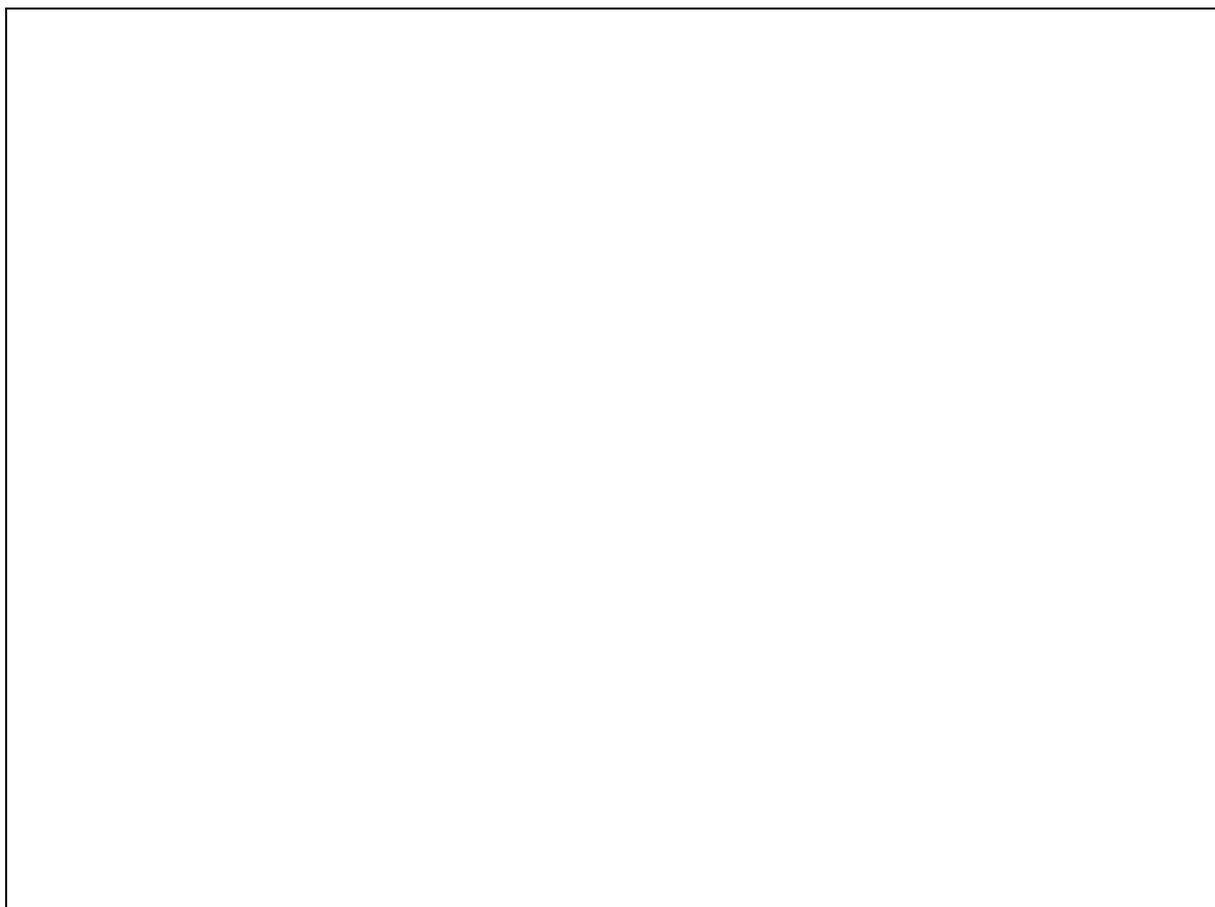
A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for a calculation or drawing. It occupies most of the page's vertical space below the 'Račun:' label.





**Tablica 1.** Prikaz eksperimentalno i računski dobivenih podataka za adsorpciju octene kiseline na aktivnom ugljenu: masa aktivnog ugljena ( $m$ ) uz početnu ( $c_p$ ) i ravnotežnu ( $c_r$ ) koncentraciju octene kiseline, količina adsorbirane octene kiseline na aktivnom ugljenu po jedinici mase adsorbensa ( $x/m$ ), te odnosne logaritmirane vrijednosti.

uzorak	$\frac{m}{g}$	$\frac{c_p}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{c_r}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\log \frac{c_r}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{x/m}{\text{mmol cm}^{-3} \text{g}^{-1}}$	$\log \frac{x/m}{\text{mmol cm}^{-3} \text{g}^{-1}}$
1						
2						
3						
4						
5						

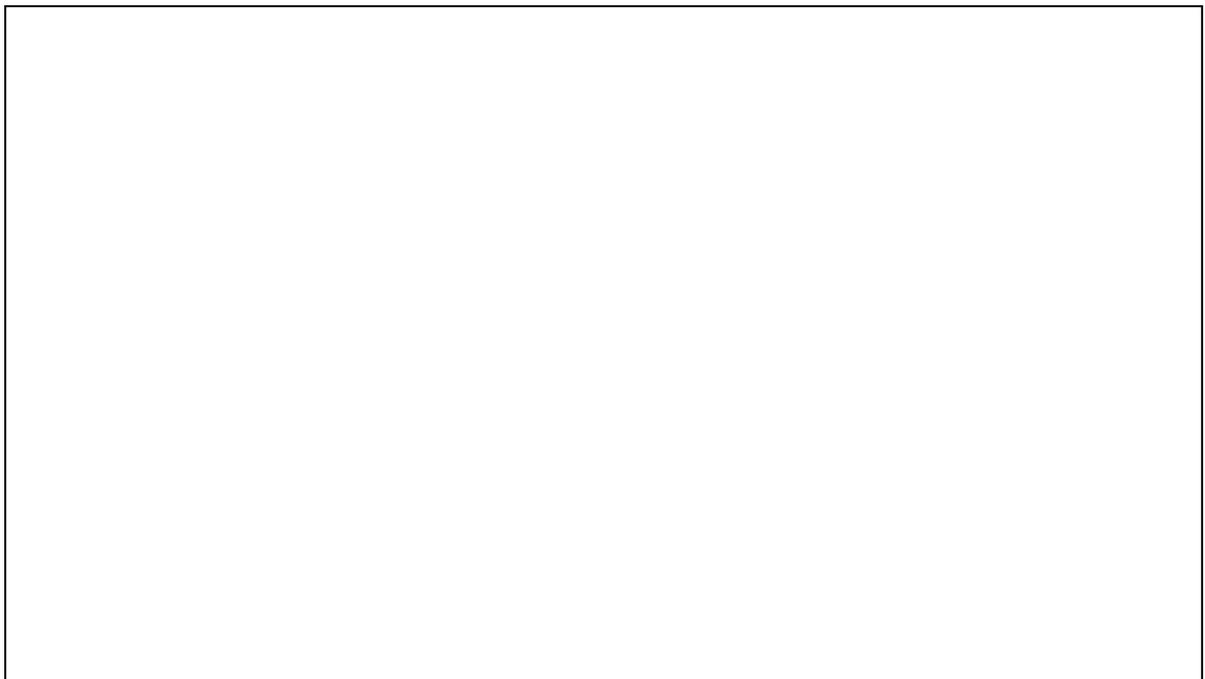


**Slika 1.** Grafičko određivanje konstanti ( $k, \frac{1}{n}$ ) Freundlichove adsorpcijske izoterme.

Račun za određivanje konstanti  $k$  i  $\frac{1}{n}$  iz slike 1:

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for the student to perform calculations to determine the constants  $k$  and  $\frac{1}{n}$ .

Zaključak:

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for the student to write their conclusion based on the calculations.

### Vježba 3.

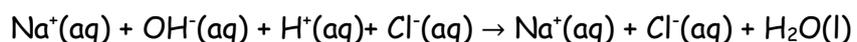
Datum	Ime i prezime studenta
-------	------------------------

## KONDUKTOMETRIJSKA TITRACIJA

### Uvod

Konduktometrijske titracije zasnivane su na ionskim reakcijama, a točku ekvivalencije određujemo mjerenjem električne provodnosti (eng. *conductivity*, zastarjeli naziv: specifična vodljivost, eng. *specific conductance*) otopine elektrolita. Tijekom te vrste titracija dolazi do promjene električne provodnosti otopine koju titriramo u ovisnosti o volumenu dodanog titranta odnosno otopine kojom se titrira. Prednosti konduktometrijske titracije ogledaju se u mogućnosti primjene kod analiza vrlo razrijeđenih ili obojenih otopina, kod praćenja reakcija za koje nema pogodnog indikatora, te kod kiselo-baznih, redoks, taložnih ili kompleksometrijskih titracija.

U eksperimentu ćemo pratiti kiselo-baznu konduktometrijsku titraciju otopine NaOH otopinom HCl, koja je opisana jednadžbom



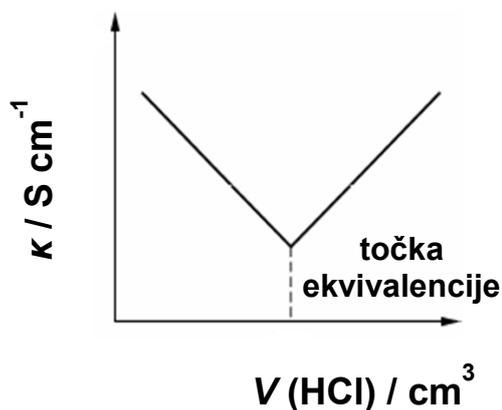
Budući da je električna provodnost elektrolita ( $\kappa$ ) jednaka sumi električnih provodnosti svih ionskih vrsta prisutnih u otopini ( $\kappa_i$ ), odnosno sumi umnožaka ionskih molarnih provodnosti svih ionskih vrsta ( $\lambda_i$ ) i njihovih koncentracija ( $c_i$ )

$$\kappa = \sum \kappa_i = \sum \lambda_i \cdot c_i \quad (1)$$

električna provodnost ispitivanog sustava, u kojem su prisutni  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  i  $\text{Cl}^-$  ioni, može se definirati relacijom

$$\kappa = \lambda(\text{Na}^+) c(\text{Na}^+) + \lambda(\text{OH}^-) c(\text{OH}^-) + \lambda(\text{H}^+) c(\text{H}^+) + \lambda(\text{Cl}^-) c(\text{Cl}^-) \quad (2)$$

Kiselo-bazne titracije utemeljene su na znatno većoj ionskoj molarnoj provodnosti  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  iona u odnosu na ostale ione. U početku otopina sadrži  $\text{Na}^+$  i  $\text{OH}^-$  ione i provodnost otopine je velika. Tijekom titracije dodani  $\text{H}^+$  ioni neutraliziraju  $\text{OH}^-$  ione, inicijalno prisutne u reakcijskoj smjesi. Dodatkom kiseline u otopini se povećava koncentracija  $\text{Cl}^-$  iona, ali se provodnost otopine smanjuje jer je njihova molarna provodnost manja od molarne provodnosti  $\text{OH}^-$  iona (slika 1). U točki ekvivalencije je  $n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$ . Provodnost otopine tada je jednaka provodnosti otopine soli  $\text{NaCl}$ . Nakon točke ekvivalencije, električna provodnost se povećava zbog povećanja količine slobodnih  $\text{H}^+$  iona (svi  $\text{OH}^-$  ioni su izreagirali, pa više ne nastaje voda). Crtanjem električne provodnosti ( $\kappa$ ) kao funkcije volumena dodanog titranta (otopine  $\text{HCl}$ ) dobiju se dva pravca u čijem sjecištu se nalazi točka ekvivalencije u kojoj reakcijska smjesa ima električnu provodnost karakterističnu za otopinu natrijevog klorida.



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

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

**Pribor i kemikalije:** konduktometar s konduktometrijskom ćelijom, odmjerna tikvica od  $100 \text{ cm}^3$ , čaša od  $100 \text{ cm}^3$  i  $400 \text{ cm}^3$ , pipeta od  $25 \text{ cm}^3$ , bireta, mali stakleni lijevak, magnetska mješalica, magnetič, HCl ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), staničevina.

### Izvedba eksperimenta

Nakon što dobijete uzorak otopine NaOH u odmjernoj tikvici od  $100 \text{ cm}^3$ , prirediti otopinu uzorka razrjeđivanjem s destiliranom vodom do oznake. Odpipetirati  $25 \text{ cm}^3$  priređene otopine NaOH nepoznate koncentracije u čašu od  $400 \text{ cm}^3$ , dodati  $200 \text{ cm}^3$  destilirane vode, te otopinu promiješati magnetskim mješačem i izmjeriti električnu provodnost ( $\kappa$ ) prije nego što ste dodali otopinu HCl ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Nakon toga uzorak titrirati dodavanjem po  $1 \text{ cm}^3$  otopine HCl uz miješanje (izmjeriti  $\kappa$  nakon svakog dodavanja kiseline) sve dok električna provodnost ne postigne vrijednost kao na početku titracije (prije dodavanja otopine HCl).

## Prikaz i obrada rezultata

Grafički prikazati ovisnost  $\kappa / S \text{ cm}^{-1}$  o  $V(\text{HCl}) / \text{cm}^3$ , te izračunati jednadžbe pravaca kroz eksperimentalno određene točke (jedan pravac ide kroz opadajući niz točaka, a drugi kroz rastući niz točaka) pomoću metode najmanjih kvadrata koristeći sljedeće jednadžbe:

$y = ax + b$  jednadžba traženog pravca

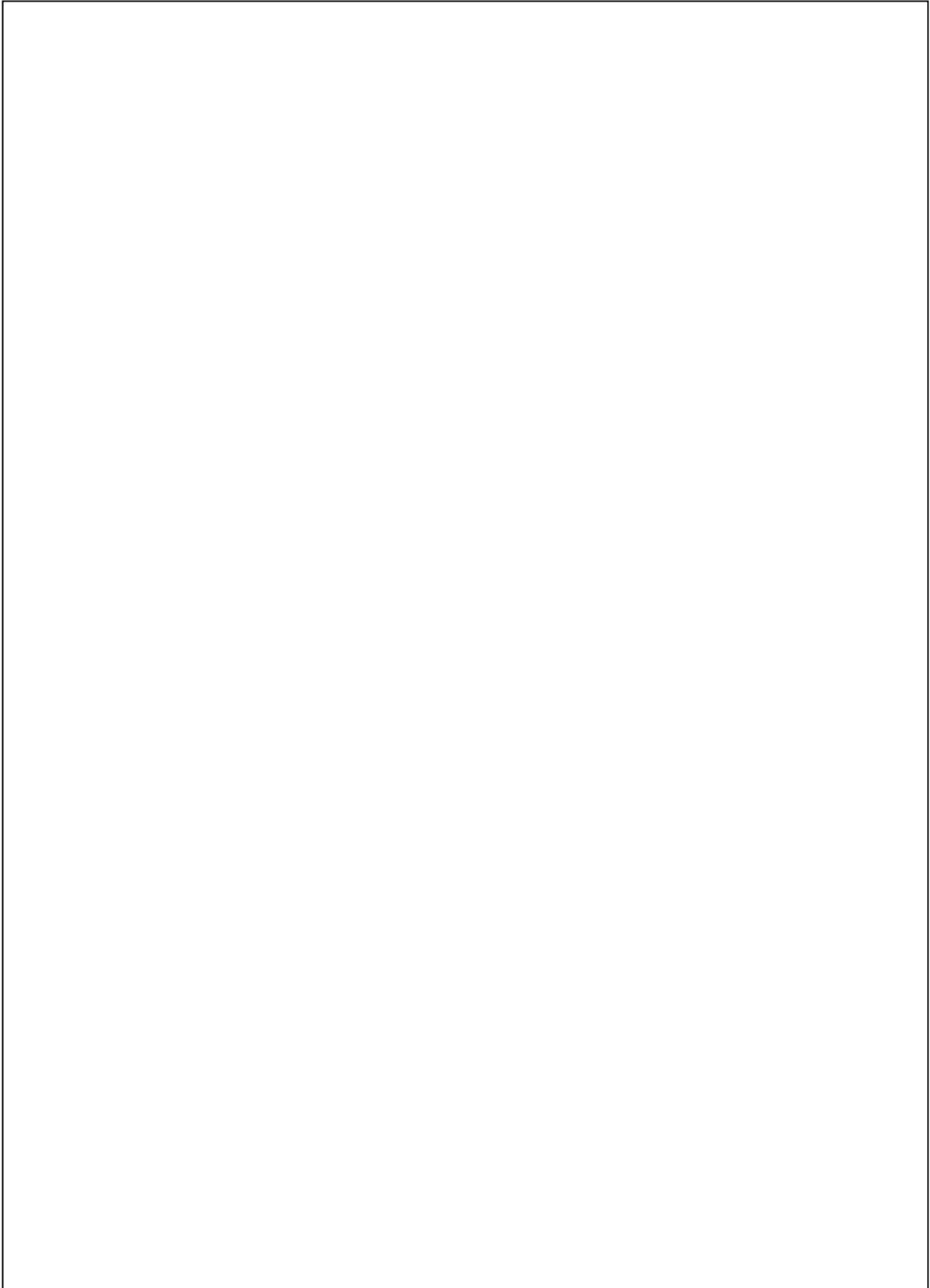
$a =$  koeficijent smjera (nagib) pravca;  $a = \frac{\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sum x_i^2 - n(\bar{x})^2}$  ( $n =$  broj točaka)

$b =$  odsječak pravca;  $b = \bar{y} - a \bar{x}$

$\sigma_{\hat{y}} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}}$  standardna devijacija regresije

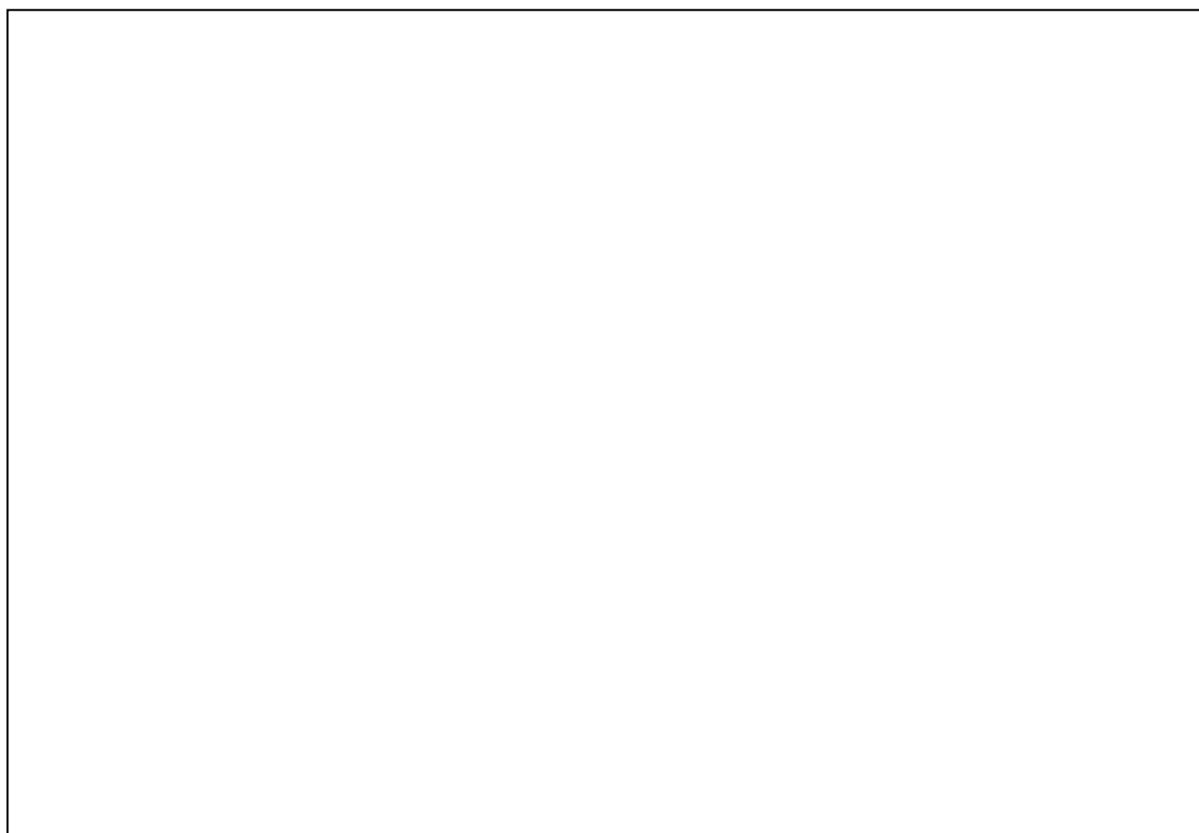
Nakon što izračunate jednadžbe oba pravca treba ih ucrtati u dijagram te iz sjecišta pravaca odrediti  $V(\text{HCl})$  u točki ekvivalencije. Na osnovi tog podatka i poznatih  $c(\text{HCl})$ , te  $V(\text{NaOH})$  izračunati koncentraciju otopine  $\text{NaOH}$ .

**Opis postupka:**



**Tablica 1.** Električne provodnosti ( $\kappa$ ) i volumeni dodane otopine HCl ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) za konduktometrijsku titraciju otopine NaOH.

V(HCl) / $\text{cm}^3$												
$\kappa$ / $\mu\text{S cm}^{-1}$												
V(HCl) / $\text{cm}^3$												
$\kappa$ / $\mu\text{S cm}^{-1}$												

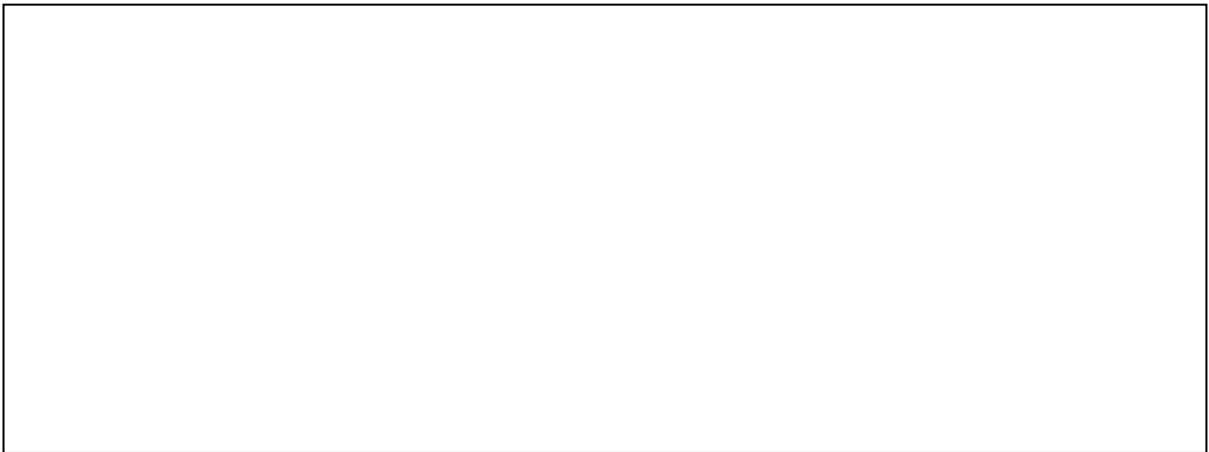


**Slika 1.** Grafičko određivanje točke ekvivalencije za konduktometrijsku titraciju otopine NaOH otopinom HCl ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

**Račun:**

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

**Zaključak:**

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

## Vježba 4.

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

### KEMIJSKA KINETIKA

#### *Hidroliza etil-acetata*

#### Uvod

Kemijska kinetika je grana fizikalne kemije koja se bavi istraživanjem brzine i mehanizama kemijskih reakcija. Kemijske reakcije mogu trajati vrlo kratko - takve su, primjerice, reakcije s radikalima za čije je određivanje kinetičkih parametara trebalo dočekati šezdesete godine XX. stoljeća - ili pak vrlo dugo - primjerice reakcija nastajanja metanola od ugljikova monoksida i vodika pri sobnoj temperaturi.

Nekoliko je faktora koji utječu na brzinu kemijske reakcije; koncentracija reaktanata, temperatura ili prisutnost katalizatora i inhibitora. Brzina kemijske reakcije, kao i brzina u osnovnom fizičkom značenju, uvijek se definira u nekom vremenskom intervalu makar infinitezimalno kratkom.

Jedan od načina iskazivanja brzine kemijske reakcije je preko brzine promjene dosegaja reakcije ( $\xi$ ):

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

Ako ovaj izraz podijelimo volumenom  $V$ , dobiva se izraz za brzinu kemijske reakcije  $\nu$ :

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

Puno češće brzinu kemijske reakcije iskazujemo promjenom koncentracije nekog od sudionika reakcije - produkta ili, još češće, reaktanta - u vremenu. Važno je uvijek istaći o kojem se reaktantu ili produktu radi.

$$r_B = \frac{dc_B}{dt} \quad (3)$$

Sama brzina reakcije uključuje osim promjene koncentracije reaktanta u vremenu i parcijalni red reakcije po određenom reaktantu pri čemu je:

$$v = r_B / \nu_B \quad (4)$$

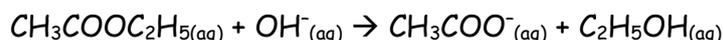
gdje je  $\nu_B$  parcijalni red reakcije za reaktant B.

Ukupnu se brzinu reakcije može iskazati izrazom:

$$v = k[A]^l[B]^m \dots \quad (5)$$

Ukupni red neke reakcije jednak je zbroju svih parcijalnih redova reakcije po reaktantima; prema prethodnoj jednadžbi ukupni je red reakcije jednak  $l + m + \dots$ . Važno je napomenuti da parcijalni red reakcije nije nužno jednak stehiometrijskom koeficijentu reaktanta niti je nužno cijeli broj, a može biti i jednak 0. To je stoga što se stehiometrijske koeficijente određuje računski, dok su redovi reakcije povezani s kinetikom reakcije, tj. eksperimentalni su. Uzevši to u obzir, za svaki reaktant u reakciji postoji zaseban parcijalni red reakcije, a ako neki od reaktanta ne utječe na ukupnu brzinu reakcije, onda je njegov parcijalni red reakcije jednak 0. Najčešći ukupni redovi reakcije su cjelobrojni 0, 1 ili 2.

U ovoj će se vježbi pratiti kinetiku hidrolize etil-acetata<sup>1</sup>. Etil-acetat hidrolizira prema:



Brzina ove reakcije ovisna je na prvu potenciju (odnosno razmjerna) koncentraciji svakog od reaktanta.

---

<sup>1</sup> Etil-acetat nastaje u značajnim količinama prilikom proizvodnje alkoholnih pića, pogotovo žestokih (viski, brendi, rum). Zajedno s drugim esterima, odgovoran je za njihovu aromu. Prvo se etilni alkohol oksidira u octenu kiselinu, a potom octena kiselina i alkohol reagiraju dajući etil-acetat.

$$v = \frac{d[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{dt} = k_2[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{OH}^-] \quad (6)$$

gdje je  $k_2$  konstanta brzine reakcije drugoga reda.

Potencija koncentracije u izrazu (6) parcijalni je red reakcije za svaki od reaktanata. Kako su parcijalni redovi reakcije oba reaktanta jednaki 1 to je ukupni red reakcije jednak 2 i reakcija se naziva reakcijom drugog reda. Ovakav je slučaj ujedno i jedan od najčešćih slučajeva kod reakcija drugoga reda. Uočite i da su stehiometrijski koeficijenti u reakciji za oba reaktanta jednaki 1 i da se slučajno poklapaju s parcijalnim redovima reakcije.

Ovdje se može razmotriti i poseban slučaj gdje su početne koncentracije obaju reaktanata jednake. Tada su i koncentracije u vremenu  $t$  jednake i iznose  $[\text{OH}^-]_0 - [\text{CH}_3\text{COO}^-]_t$ .

Izraz za brzinu kemijske reakcije pretvara se u:

$$d[\text{CH}_3\text{COO}^-]/dt = k_2([\text{OH}^-]_0 - [\text{CH}_3\text{COO}^-]_t)^2 \quad (7)$$

Integriranjem izraza (7), dobiva se:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t}{[\text{OH}^-]_0([\text{OH}^-]_0 - [\text{CH}_3\text{COO}^-]_t)} = k_2 t \quad (8)$$

Iako je  $k_2$  nazvan konstantom, ona zapravo nije konstanta jer ovisi o temperaturi<sup>2</sup>. Ovisnost konstante brzine reakcije o temperaturi opisuje Arrheniusova jednačba:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (9)$$

gdje je  $R$  opća plinska konstanta i iznosi 8,314 J/K mol. Energiju aktivacije reakcije  $E_a$  i predeksponencijalni faktor  $A$  može se odrediti mjerenjem ovisnosti konstante brzine reakcije o temperaturi uporabom logaritmirane inačice izraza (9):

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

---

<sup>2</sup> Uobičajeno je nazivanje konstanti ravnoteže, disocijacije i sl. konstantama, ali pritom se uvijek ima u vidu da vrijednosti konstanti vrijede isključivo pri određenim temperaturnim uvjetima koji su katkad posebno naznačeni, a katkad nisu. Temperatura se obavezno naglašava ako je vrijednost neke konstante dana pri nestandardnim uvjetima.

Poznavanje brzine kemijske reakcije pomaže u planiranju eksperimenta. Eksperimentalne uvjete, kao i inače, treba prilagoditi onome što se želi odrediti. U ovom slučaju se koristi parametre, spomenute na početku, koji na neki način utječu na brzinu kemijske reakcije.

Da bi se u ovoj vježbi odredilo kinetičke parametre, kemijsku reakciju će se pratiti pomoću konduktometrijske ćelije. Tijekom reakcije dolazi do zamjene hidroksidnih iona acetatnim ionima. Hidroksidni ioni imaju daleko veću molarnu provodnost od acetatnih iona pa će ukupna provodnost otopine padati.

Početna provodnost otopine jednaka je:

$$\kappa_0 = [\text{OH}^-]_0 \lambda(\text{OH}^-) + [\text{Na}^+]_0 \lambda(\text{Na}^+) \quad (11)$$

Nakon određenog vremena  $t$  provodnost otopine je:

$$\kappa_t = [\text{OH}^-]_t \lambda(\text{OH}^-) + [\text{Na}^+]_0 \lambda(\text{Na}^+) + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_t \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) \quad (12)$$

S obzirom da su početni uvjeti odabrani tako da su koncentracije natrijeva hidroksida i etil-acetata jednake, to će na kraju reakcije u vremenu  $t = \infty$  koncentracija acetatnih iona biti jednaka početnoj koncentraciji kojega god od reaktanata.

$$\kappa_\infty = [\text{Na}^+]_0 \lambda(\text{Na}^+) + [\text{OH}^-]_0 \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) \quad (13)$$

Uvrštavanjem u izraz za određivanje konstante brzine hidrolize etil-acetata, dobiva se izraz:

$$\kappa_t = \kappa_0 - [\text{OH}^-]_0 k_2 t (\kappa_t - \kappa_\infty) \quad (14)$$

**Zadatak vježbe:** Odrediti konstantu brzine hidrolize etil-acetata pri nekoliko različitih temperatura i izračunati energiju aktivacije te reakcije.

**Pribor i kemikalije:** konduktometar s konduktometrijskom ćelijom, 2 Erlenmeyerove tikvice od 200 cm<sup>3</sup> (usko grlo), 1 Erlenmeyerova tikvica od 100 cm<sup>3</sup> (usko grlo), 1 čaša od 400 cm<sup>3</sup>, 2 čaše od 250 cm<sup>3</sup> (visoki tip), trbušaste pipete od 20 cm<sup>3</sup> i 50 cm<sup>3</sup>, menzura od 100 cm<sup>3</sup>, zaporni sat (štoperica), termometar, CH<sub>3</sub>COONa ( $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ), CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ( $c = 0,125 \text{ mol dm}^{-3}$ ), NaOH ( $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ), staničevina.

### Izvedba eksperimenta

Prirediti tri otopine CH<sub>3</sub>COONa koncentracije 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, tri otopine CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ( $c(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 0,125 \text{ mol/dm}^3$ ) i tri reakcijske posude sa 180 cm<sup>3</sup> vode i 50 cm<sup>3</sup> NaOH ( $c(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ ). Po jednu ili po dvije od svake otopine staviti u termostat. Na termostatu odabrati prvu temperaturu  $\theta_2$  višu od sobne temperature  $\theta_1$ . Nakon izvođenja eksperimenta na temperaturi  $\theta_2$ , na termostatu odabrati drugu zadanu temperaturu  $\theta_3$ , višu od temperature  $\theta_2$ . Provesti kalibraciju konduktometrijske ćelije. Izmjeriti provodnost otopine CH<sub>3</sub>COONa koja je ostala na sobnoj temperaturi (odrediti  $\kappa_\infty$ ). Prije mjerenja izmjeriti temperaturu otopine termometrom. Zatim u reakcijsku posudu (otopina NaOH + voda), kojoj je također izmjerena temperatura, dodati 20 cm<sup>3</sup> otopine CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> i mjerite provodnost svakih 5 min kroz 0,5 h. Nakon što termostat postigne traženu temperaturu  $\theta_2$ , u njega staviti priređene otopine CH<sub>3</sub>COONa i reakcijsku posudu (otopina NaOH + voda) i ostaviti stajati 10-15 min. Provjeriti temperaturu obje otopine termometrom i ako je postignuta temperatura  $\theta_2$ , ponoviti mjerenje  $\kappa_\infty$  i mjerenje provodnosti svakih 5 minuta kroz 0,5 h. Isti postupak termostatiranja i mjerenja ponoviti i na temperaturi  $\theta_3$ .

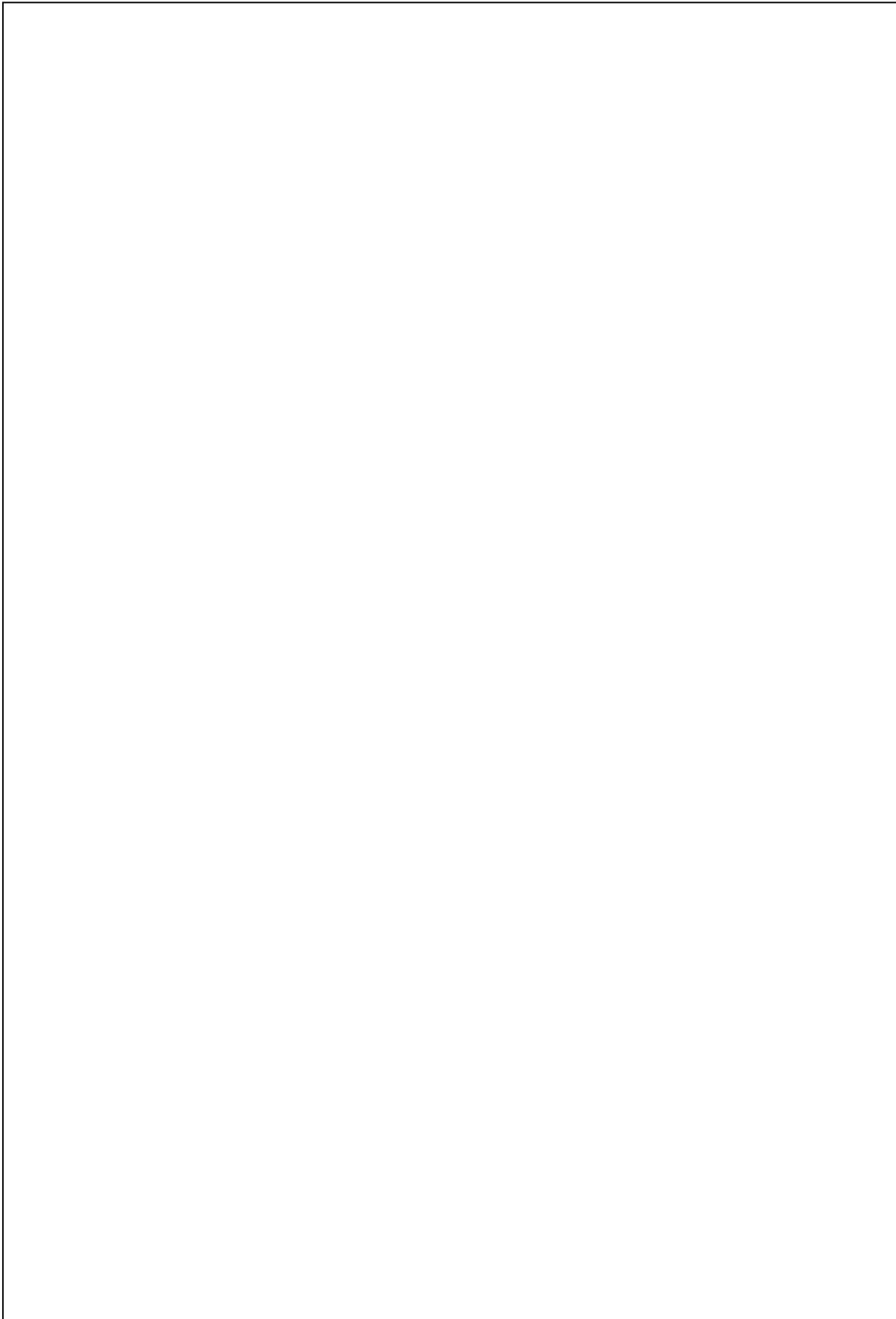
## Prikaz i obrada rezultata

U tablice 1. i 2. treba upisati mjerene podatke za vrijeme (očitano sa zapornog sata) i električnu provodnost (očitano s konduktometra). Treba obratiti posebnu pozornost na mjernu jedinicu (varira od  $\mu\text{S cm}^{-1}$  do  $\text{mS cm}^{-1}$ ). U 3. stupcu je preračunata vrijednost iz 2. stupca na osnovne jedinice ( $\text{S cm}^{-1}$ ). U 4. stupcu se nalazi vrijednost dobivena prema jednadžbi u naslovu stupca pri čemu je  $\kappa_{\infty}$  jednaka provodnosti otopine natrijeva acetata pri odgovarajućoj temperaturi ( $\theta_1$  u tablici 1,  $\theta_2$  u tablici 2 i  $\theta_3$  u tablici 3). Na slike 1., 2. i 3. unijeti podatke iz pripadajućih tablica (ordinata 3. stupac; apscisa 4. stupac) i izračunati nagib.

Konstantu brzine  $k$  za svaku temperaturu, izračunati dijeljenjem nagiba pravca s početnom koncentracijom hidroksidnih iona koja je jednaka  $\{[\text{NaOH}] \times V(\text{NaOH})\} / V_{\text{ukupno}}$ . U zadnju tablicu (tablica 4) unijeti do sada dobivene podatke.

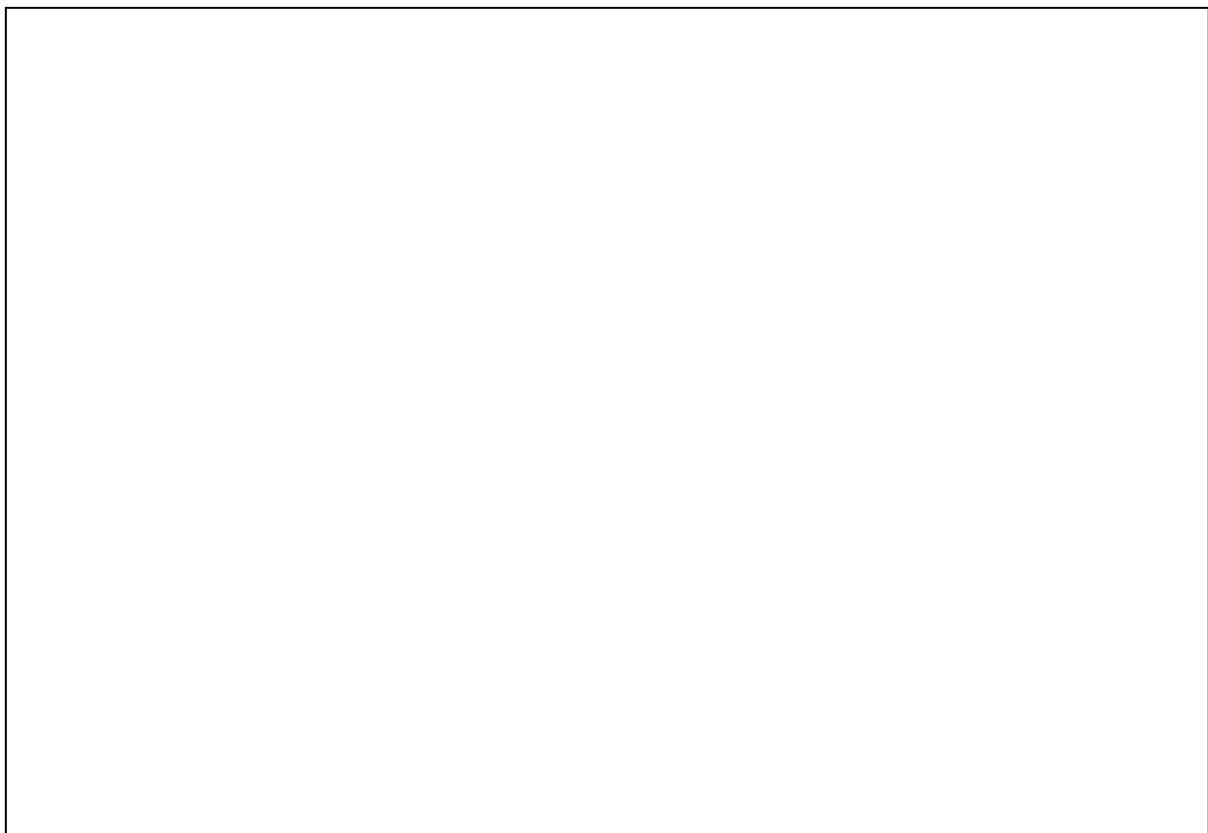
Na zadnjoj slici (slika 4) na ordinatu ucrtati  $\ln k$ , a na apscisu  $T^{-1}$ . Energija aktivacije ( $E_a$ ) jednaka je umnošku nagiba pravca sa zadnje slike (slike 4) i negativne vrijednosti opće plinske konstante ( $-R$ ).

**Opis postupka:**



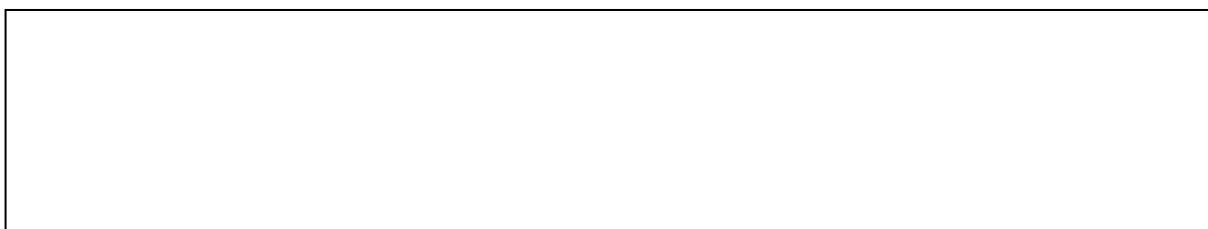
**Tablica 1.** Električne provodnosti ( $\kappa$ ) kao funkcije vremena, te razlike  $\kappa$  i električne provodnosti pri beskonačnom razrjeđenju ( $\kappa_\infty$ ) za reakciju hidrolize etil-acetata pri sobnoj temperaturi ( $\theta_1 = \text{_____}^\circ\text{C}$ ),  $\kappa_\infty = \text{_____}$ .

$t / \text{min}$	$\kappa_t$ (mjereno)	$\kappa_t / \text{S m}^{-1}$	$t(\kappa_t - \kappa_\infty) / \text{min S m}^{-1}$



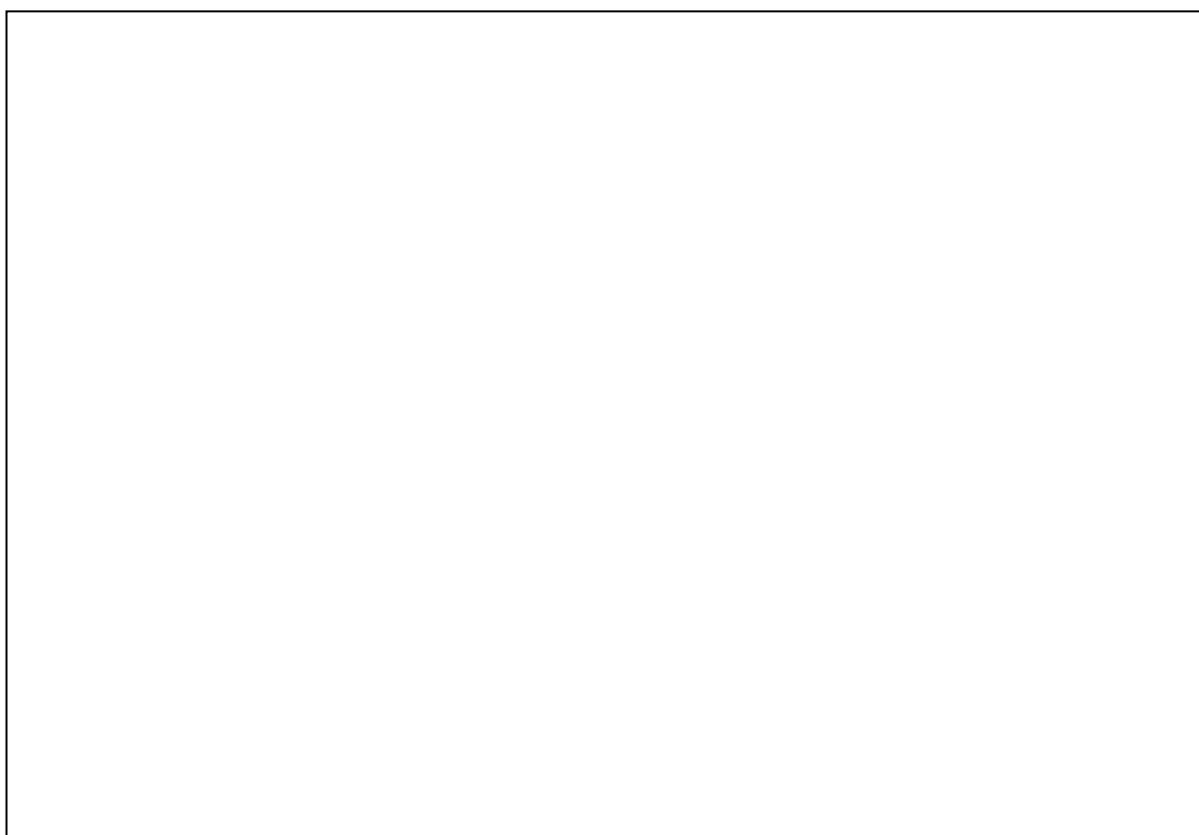
**Slika 1.** Ovisnost  $\kappa_t$  o  $t(\kappa_t - \kappa_\infty)$  za reakciju hidrolize etil-acetata pri sobnoj temperaturi ( $\theta_1 = \text{_____}^\circ\text{C}$ ).

**Račun:**



**Tablica 2.** Električne provodnosti ( $\kappa$ ) kao funkcije vremena, te razlike  $\kappa$  i električne provodnosti pri beskonačnom razrjeđenju ( $\kappa_{\infty}$ ) za reakciju hidrolize etil-acetata pri povišenoj temperaturi ( $\theta_2 = \text{_____}^{\circ}\text{C}$ ),  $\kappa_{\infty} = \text{_____}$ .

$t / \text{min}$	$\kappa_t$ (mjereno)	$\kappa_t / \text{S m}^{-1}$	$t(\kappa_t - \kappa_{\infty}) / \text{min S m}^{-1}$

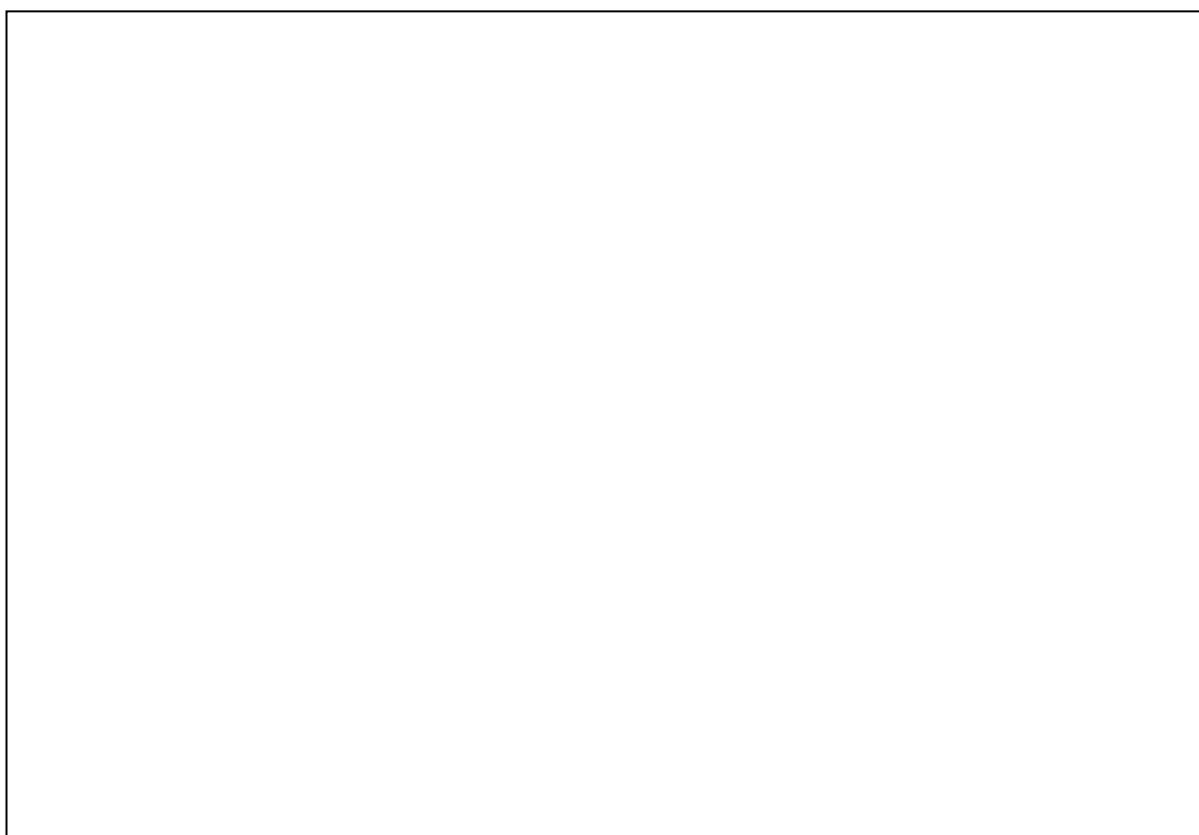


**Slika 2.** Ovisnosti  $\kappa_t$  o  $t$  ( $\kappa_t - \kappa_{\infty}$ ) za reakciju hidrolize etil-acetata pri povišenoj temperaturi ( $\theta_2 = \text{_____}^{\circ}\text{C}$ ).

**Račun:**

**Tablica 3.** Električne provodnosti ( $\kappa$ ) kao funkcije vremena, te razlike  $\kappa$  i električne provodnosti pri beskonačnom razrjeđenju ( $\kappa_{\infty}$ ) za reakciju hidrolize etil-acetata pri povišenoj temperaturi ( $\theta_3 = \text{_____}^{\circ}\text{C}$ ),  $\kappa_{\infty} = \text{_____}$ .

$t / \text{min}$	$\kappa_t$ (mjereno)	$\kappa_t / \text{S m}^{-1}$	$t(\kappa_t - \kappa_{\infty}) / \text{min S m}^{-1}$

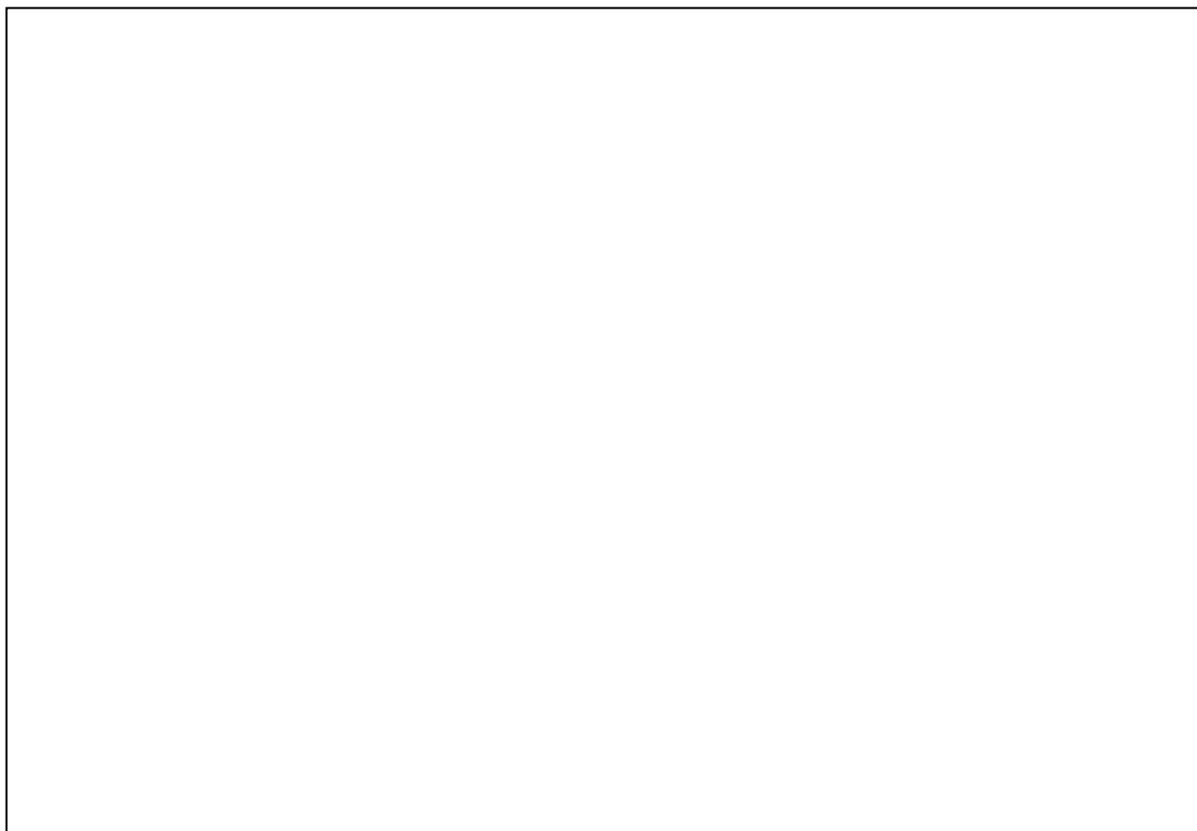


**Slika 3.** Ovisnost  $\kappa_t$  o  $t$  ( $\kappa_t - \kappa_{\infty}$ ) za reakciju hidrolize etil-acetata pri povišenoj temperaturi ( $\theta_3 = \text{_____}^{\circ}\text{C}$ ).

**Račun:**

**Tablica 4.** Konstante brzine reakcije hidrolize etil acetata kao funkcije temperature.

$T / K$	$T^{-1} / K^{-1}$	$k / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{min}^{-1}$	$\ln k$



**Slika 4.** Grafičko određivanje energije aktivacije ( $E_a$ ) za reakciju hidrolize etil-acetata.

**Račun:**



**Zaključak:**



## Vježba 5.

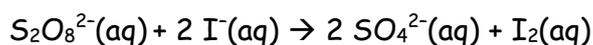
Datum	Ime i prezime studenta
-------	------------------------

### **KINETIKA IONSKIH REAKCIJA I**

*Primarni solni efekt: Reakcija jodidnog i persulfatnog iona drugog reda*

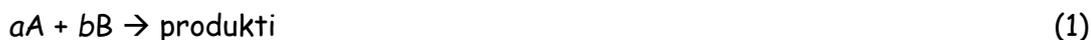
#### **Uvod**

U ovoj je vježbi cilj odrediti brzinu kemijske reakcije<sup>1</sup>:



U eksperimentu će brzina reakcije biti određena proučavanjem efekta koncentracija reaktanata na brzinu reakcije persulfat-jodid, odnosno praćenjem nastanka produkata ili nestanka reaktanata. U ovoj se vježbi spektrofotometrijski promatra nastajanje joda u sustavu i apsorpcija elektromagnetskoga zračenja valne duljine 440 nm.

Imamo li općenitu kemijsku reakciju drugoga reda:



njezinu brzinu opisuje izraz:

$$v = k_2 \times [A] \times [B] \quad (2)$$

gdje je  $k_2$  konstanta brzine reakcije drugoga reda.

---

<sup>1</sup> Ova se reakcija naziva i reakcijom jednoga sata.

Međutim, moguće je eksperiment postaviti i tako da se jedan reaktant - primjerice reaktant A - nalazi u značajnom suvišku. U tom slučaju brzina kemijske reakcije ne ovisi o promjeni koncentracije toga reaktanta jer se ona ni ne mijenja znatno tijekom reakcije. Izraz za brzinu reakcije se tada može svesti na:

$$v = k_1 \times [B] \quad (3)$$

gdje je  $k_1$  konstanta brzine reakcije pseudoprvog (ili prividno prvog) reda. Ona je definirana kao:

$$k_1 = k_2 \times [A] \quad (4)$$

Potrebno je, dakle, uvijek znati reakcijske uvjete kako bi se znalo je li određeni red reakcije stvarni red reakcije ili su uvjeti takvi da se radi o pseudo redu reakcije.

Na brzinu reakcija utječu faktori koji pospješuju ili otežavaju fizički kontakt te učestalost tih kontakata. U reakcijama u otopini važan faktor čini otapalo. Kada se radi o ionskoj reakciji, ne može se zanemariti elektrostatska privlačenja i odbijanja među ionima. Takav utjecaj se naziva i solni efekt. Kako se kinetiku u svojoj osnovi definira preko prijelaznih stanja - energijska barijera govori i o tome je li neka reakcija uopće moguća, te ako je moguća pod kojim uvjetima - potrebno je kod prijelaznoga stanja uzeti u obzir i elektrostatsko međudjelovanje. Za početak treba utvrditi da u reakciji dvaju iona prijelazno stanje čini ionski par iz kojega naknadno nastaje produkt.



Ravnotežno se stanje (prva reakcija) uspostavlja brzo naspram reakcije prelaska prijelaznoga stanja u produkte (druga reakcija). Kako ukupnu brzinu reakcije uvijek određuje najsporiji korak, vrijedi:

$$d[P]/dt = k_{sk} [AB^{z(A) + z(B)}] \quad (6)$$

gdje je  $k_{sk}$  konstanta brzine sporog koraka. Koncentracije, odnosno preciznije aktiviteti iona u reakciji, uključujući i kompleks u prijelaznom stanju, podliježu standardnim pravilima izračuna konstante ravnoteže:

$$K = \frac{a(AB^{z(A) + z(B)})}{a(A^{z(A)})a(B^{z(B)})} = \frac{\gamma(AB^{z(A) + z(B)})}{\gamma(A^{z(A)})\gamma(B^{z(B)})} \frac{\frac{[AB^{z(A) + z(B)}]}{c^0}}{\frac{[A^{z(A)}][B^{z(B)}]}{c^0 c^0}} \quad (7)$$

gdje je  $\gamma$  koeficijent aktiviteta, dok je  $c^0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  standardna koncentracija. Izluči li se iz ove jednadžbe izraz za koncentraciju prijelaznoga stanja i uvrsti li ga se u kinetički izraz, dobiva se:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{sk} K \frac{\gamma(A^{z(A)})\gamma(B^{z(B)})}{\gamma(AB^{z(A) + z(B)})} \frac{[A^{z(A)}][B^{z(B)}]}{c^0} \quad (8)$$

odnosno:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_0 \frac{\gamma(A^{z(A)})\gamma(B^{z(B)})}{\gamma(AB^{z(A) + z(B)})} [A^{z(A)}][B^{z(B)}] \quad (9)$$

gdje je  $k_0 = k_{sk}K/c^0$ .

Ako se uzme u obzir osnovni kinetički izraz:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 [A^{z(A)}][B^{z(B)}] \quad (10)$$

onda je:

$$k_2 = k_0 \frac{\gamma(A^{z(A)})\gamma(B^{z(B)})}{\gamma(AB^{z(A) + z(B)})} \quad (11)$$

Ako je ionska jakost otopine  $I_c$  jednaka 0 tada su svi koeficijenti aktiviteta jednaki 1, a  $k_2$  je jednaka  $k_0$ , što je 1922. zaključio Brønsted. Koeficijenti aktiviteta računaju se prema Debye-Hückelovom graničnom zakonu:

$$-\log \gamma = z^2 A_{\text{DH}} \frac{\sqrt{\frac{I_c}{c^0}}}{1 + \sqrt{\frac{I_c}{c^0}}} \quad (12)$$

Konstanta  $A_{\text{DH}}$  ovisi o termodinamičkoj temperaturi  $T$  i relativnoj permitivnosti medija  $\epsilon_r$ :

$$A_{\text{DH}} = 1,8253 \times 10^6 (\epsilon_r T/\text{K})^{-3/2}$$

Ovisnost konstante brzine reakcije o ionskoj jakosti opisana je tako izrazom:

$$\log k_2 = \log k_0 + 2z(\text{A})z(\text{B}) A_{\text{DH}} \frac{\sqrt{\frac{I_c}{c^0}}}{1 + \sqrt{\frac{I_c}{c^0}}} \quad (13)$$

Ako je ionska jakost manja od  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$  vrijedi i:

$$\frac{\sqrt{\frac{I_c}{c^0}}}{1 + \sqrt{\frac{I_c}{c^0}}} \approx \sqrt{\frac{I_c}{c^0}} \quad (14)$$

Kada se u opće izraze uvrste konkretni podatci za, u ovoj vježbi, ispitivanu reakciju i uz uvjet da se jodidne ione u sustav dodaje u suvišku, vrijede sljedeći izrazi:

$$\frac{1}{[\text{I}^-]_0 - 2[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} \ln \frac{[\text{I}^-][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}{[\text{I}^-]_0[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} = k_2 t \quad (15)$$

gdje je:

$$[\text{I}^-] = [\text{I}^-]_0 - 2[\text{I}_2] \quad (16)$$

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - [\text{I}_2] \quad (17)$$

S obzirom da se u ovoj vježbi koristi UV/VIS spektroskopija, korisno je podsjetiti na Lambert-Beerov zakon koji kaže:

$$A = \ell c_i \varepsilon_i \quad (18)$$

Označi li se omjer početnih koncentracija reaktanata s  $f = [I^-]_0 / 2[S_2O_8^{2-}]_0$  i označe li se apsorbancije otopine u vremenima  $t$  i na kraju reakcije ( $t = \infty$ ) s  $A_t$  i  $A_\infty$ , izraz za brzinu reakcije prelazi u:

$$\ln \frac{fA_\infty - A_t}{A_\infty - A_t} = \ln f + 2(f - 1) [S_2O_8^{2-}]_0 k_2 t \quad (19)$$

Što se, pak, tiče izraza za utjecaj solnoga efekta na brzinu kemijske reakcije persulfat-jodida, može se vidjeti da je taj utjecaj pozitivan, tj. da se brzina reakcije zbog njega povećava. Za vodene otopine pri 25 °C konstanta  $A_{DH}$  iznosi 0,509 pa za ovu reakciju vrijedi:

$$\log k_2 = \log k_0 + 2,036 \frac{\sqrt{\frac{I_c}{c^0}}}{1 + \sqrt{\frac{I_c}{c^0}}} \quad (20)$$

**Zadatak vježbe:** Spektrofotometrijski odrediti konstantu brzine oksidacije jodidnog iona persulfatnim ionom. Ispitati ovisnost konstante brzine reakcije o ionskoj jakosti i rezultat usporediti s Brønsted-ovom teorijom.

**Pribor i kemikalije:** 3 čaše od 10 cm<sup>3</sup>, 3 odmjerne tikvice od 100 cm<sup>3</sup>, 3 pipete od 3 cm<sup>3</sup>, 1 pipeta od 25 cm<sup>3</sup>, 1 pipeta od 5 cm<sup>3</sup>, 3 staklena štapića, zaporni sat (štoperica), staničevina, KI ( $c = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ), KCl ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ( $c = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ).

### Postupak

Prirediti otopine KCl koncentracije 0,5, 0,25 i 0,125 mol/dm<sup>3</sup>. U staklenu čašu od 10 cm<sup>3</sup> dodati 3 cm<sup>3</sup> otopine  $c(\text{KI}) = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  i 3 cm<sup>3</sup> jedne od otopina KCl. Otopine koristiti redosljedom od najkoncentriranije do najrazređenije. Potom u čašu dodati 3 cm<sup>3</sup> otopine K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  $c(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  i uključiti zaporni sat. Smjesu promiješati i prvo malom količinom brzo isprati kivetu, pa zatim u nju uliti punu količinu smjese za mjerenje. Pratiti vremensku promjenu apsorbancije pri 440 nm kroz 15 min. Postupak ponoviti za sve otopine KCl. Koristeći prvi uzorak, u kojem je KCl imao najveću koncentraciju, odrediti maksimalnu apsorbanciju ponovnim mjerenjem apsorbancije pri 440 nm, nakon svih obavljenih pokusa.

### Račun

Suvišak jodidnog iona izračunati prema:

$$f = [\text{I}^-]_0 / 2[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [(V(\text{KI}) \times [\text{KI}]) / V_{\text{ukupno}}] / 2[(V(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) \times [\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]) / V_{\text{ukupno}}]$$

$A_\infty$  = apsorbancija koju ste odredili iz prvog uzorka nakon svih odrađenih mjerenja ( $t_\infty \sim 60 \text{ min}$ ).

Ionsku jakost  $I_c$  u naslovu svih tablica i kasnije za sliku 2 računati prema relaciji (21):

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{c_i}{c^\theta} \quad (21)$$

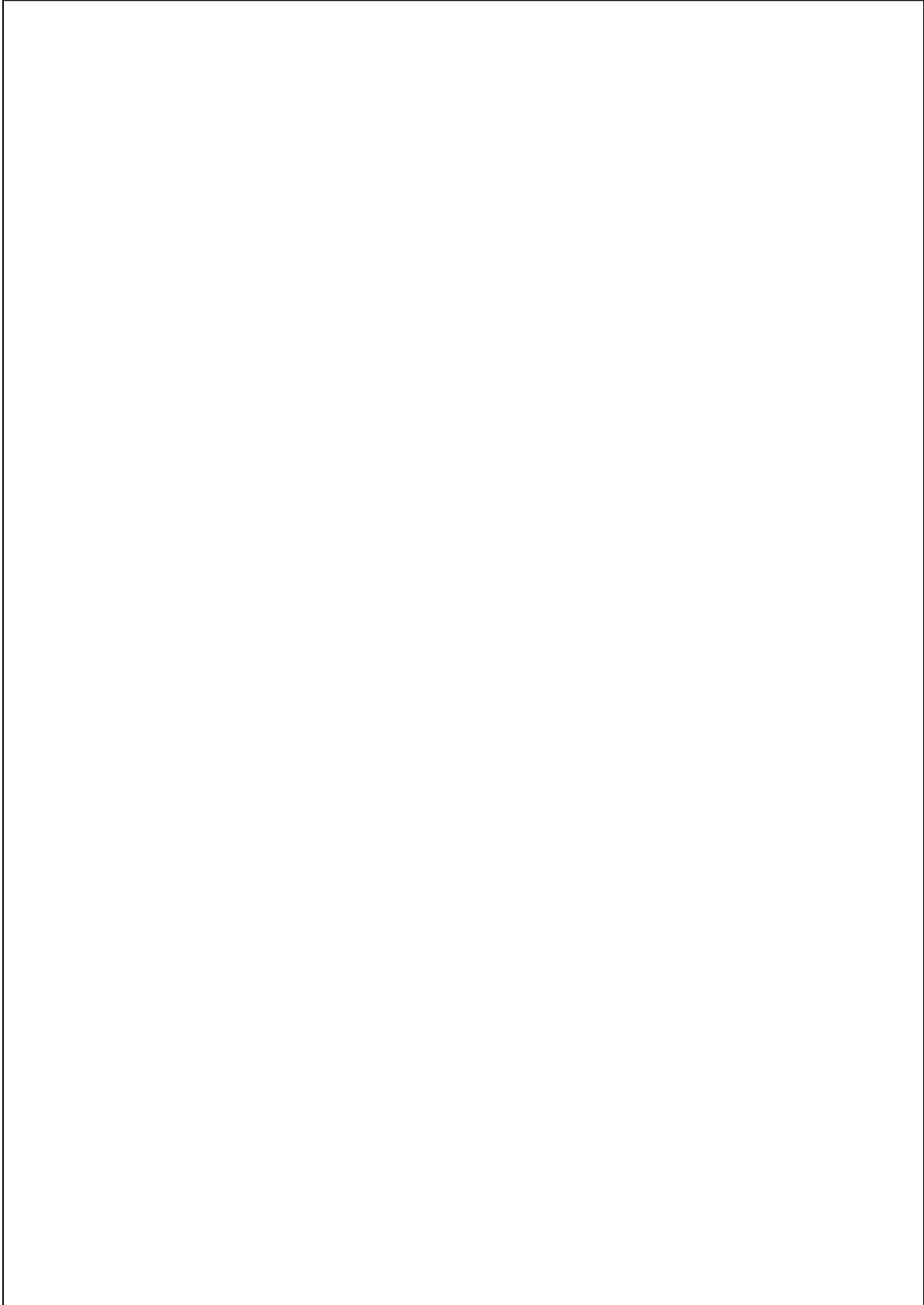
gdje je  $z$  naboj iona, a  $c$  koncentracija.

Podatci u tablici: 1. stupac - vrijeme (očitati sa zapornoga sata), 2. stupac - apsorbancija pri 440 nm u vremenu iz 1. stupca, 3. stupac - računati prema jednadžbi u naslovu stupca, 4. stupac - računati prema:

$$k_2 = (X - \ln f) / [2[S_2O_8^{2-}](f - 1)t] \text{ gdje je } X \text{ vrijednost 3. stupca.}$$

Na slici 1. prikazati odnos podataka iz stupca 2 (ordinata) prema podacima iz stupca 1 (apscisa) iz svih triju tablica. Za sliku 2. izračunati podatke za grafički prikaz prema opisu slike i iz grafičkoga prikaza dokazati Brønstedovu teoriju.

**Opis postupka:**



**Tablica 1.** Apsorbancija ( $A_t$ ) kao funkcija vremena za reakciju jodidnog iona s persulfatnim ionom, pri ionskoj jakosti,  $I_c = \text{_____ mol dm}^{-3}$ .

$t / \text{min}$	$A_t$	$\ln [(fA_\infty - A_t) / (A_\infty - A_t)]$	$k_2 / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$

$A_\infty = \text{_____}$

**Račun:**

**Tablica 2.** Apsorbancija ( $A_t$ ) kao funkcija vremena za reakciju jodidnog iona s persulfatnim ionom, pri ionskoj jakosti,  $I_c = \text{_____ mol dm}^{-3}$ .

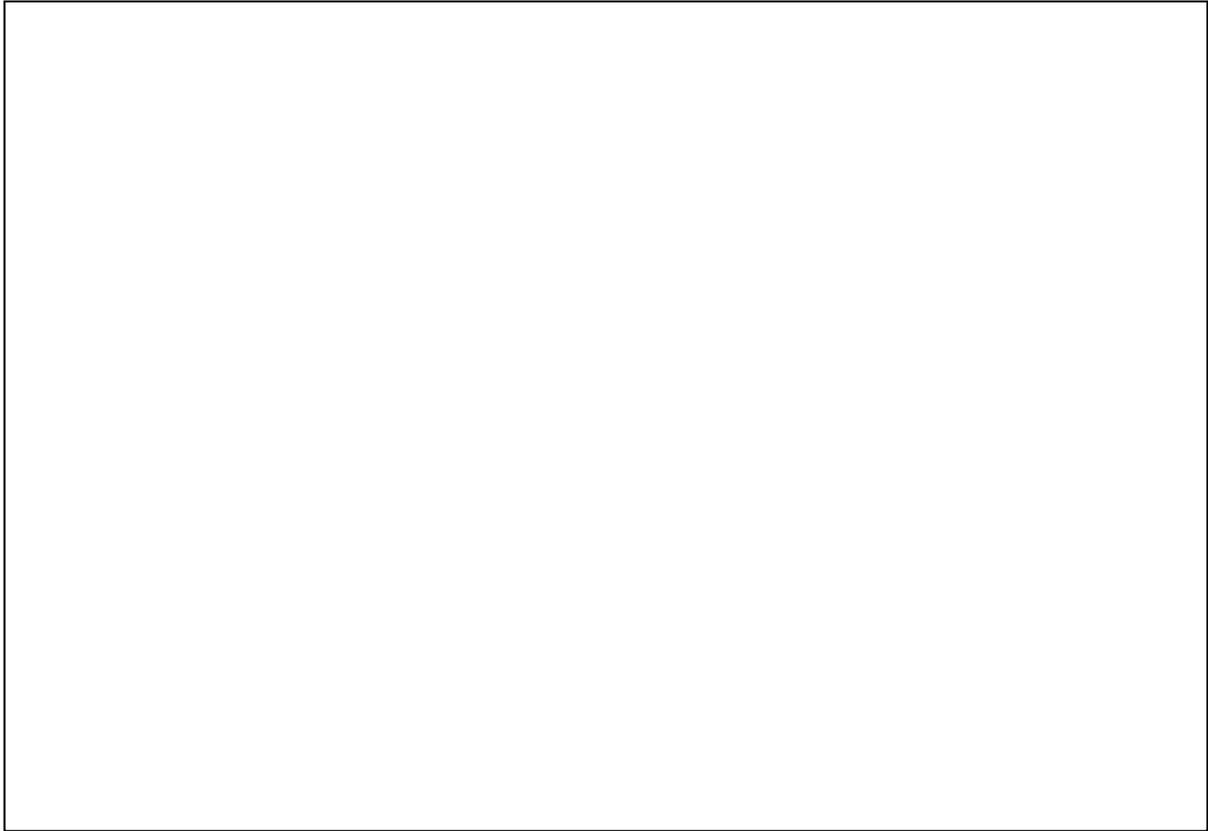
$t / \text{min}$	$A_t$	$\ln [(fA_\infty - A_t) / (A_\infty - A_t)]$	$k_2 / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$

**Račun:**

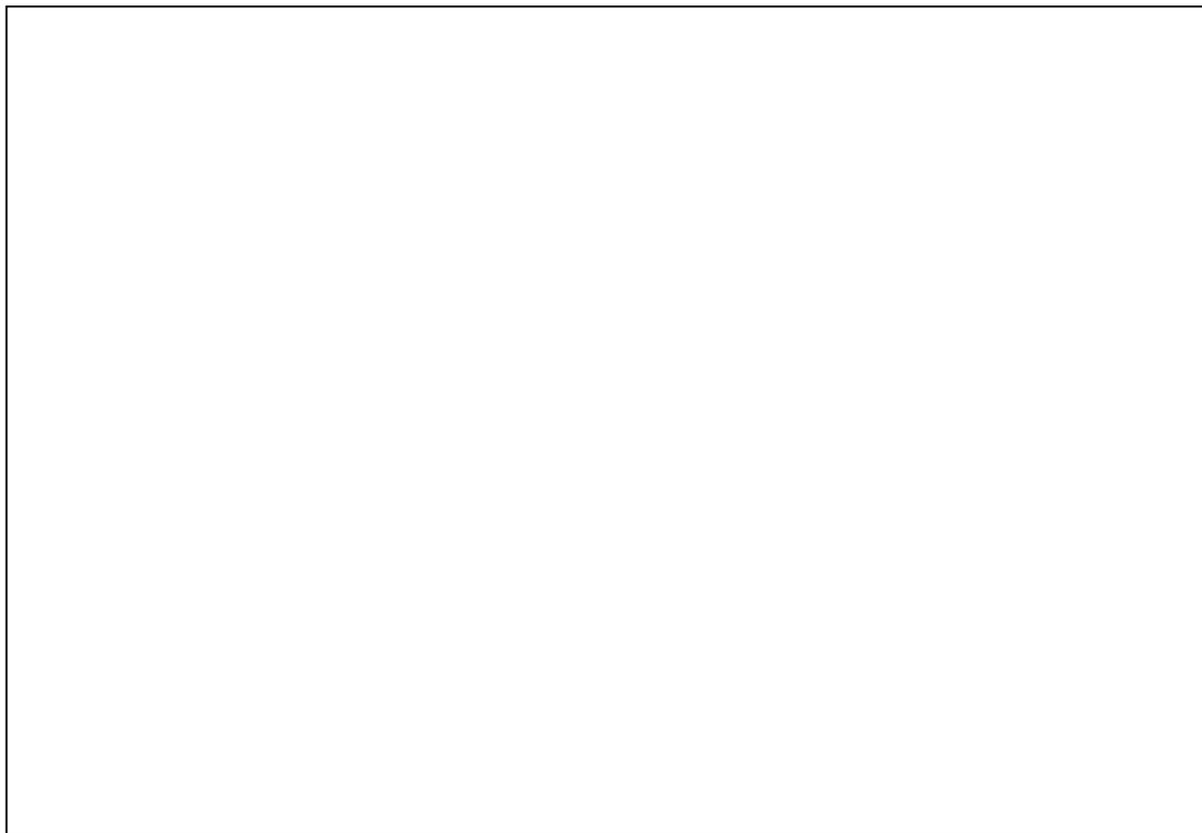
**Tablica 3.** Apsorbancija ( $A_t$ ) kao funkcija vremena za reakciju jodidnog iona s persulfatnim ionom, pri ionskoj jakosti,  $I_c = \text{_____ mol dm}^{-3}$ .

$t / \text{min}$	$A_t$	$\ln [(fA_\infty - A_t) / (A_\infty - A_t)]$	$k_2 / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$

**Račun:**



**Slika 1.** Apsorbancija ( $A_t$ ) kao funkcija vremena za reakciju jodidnog iona s persulfatnim ionom pri tri ionske jakosti ( $I_c = \underline{\hspace{1cm}}, \underline{\hspace{1cm}}$  i  $\underline{\hspace{1cm}}$  mol dm<sup>-3</sup>).



**Slika 2.** Ovisnost logaritma konstante brzine reakcije ( $\log k_2$ ) za reakciju jodidnog iona s persulfatnim ionom o korijenu ionske jakosti ( $I_c^{1/2}$ ).

**Komentar:**

**Zaključak:**



## Vježba 6.

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

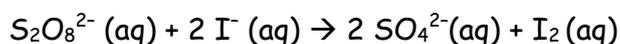
### **KINETIKA IONSKIH REAKCIJA II**

*Primarni solni efekt: Reakcija jodidnog i persulfatnog iona pseudoprvog reda*

#### **Uvod**

U ovoj će se vježbi određivati brzinu iste kemijske reakcije kao i u vježbi „Kinetika ionskih reakcija I“. Stoga onaj dio teorijskih osnova koji se tiču i ove vježbe neće ovdje biti ponovljeni. Ovaj puta se, međutim, kinetiku reakcije prati na drugi način.

Nastavno na osnovnu reakciju jodidnog ( $I^-$ ) i persulfatnog ( $S_2O_8^{2-}$ ) iona:



veže se reakcija  $2 S_2O_3^{2-} (aq) + I_2 (aq) \rightarrow S_4O_6^{2-}(aq) + 2 I^-(aq)$

kojom se jedan dobiveni produkt osnovne reakcije - jod - ponovo pretvara u reaktant jodid čime mu se koncentracija održava stalnom. Ta je reakcija vrlo brza i smatra ju se trenutnom za potrebe eksperimenta. Količina tiosulfatnih iona je poznata i razmjerna je u stehiometrijskim omjerima količini nastalog joda u sustavu. Druga reakcija odvija se dokle god se ne potroši sav tiosulfat. Iz poznate količine tiosulfatnih iona određuje se količinu nastalog joda, a nakon što se potroši sav tiosulfat otopina počinje dobivati žuto obojenje od nastalog suviška joda iz prve reakcije. Mjerenjem vremena potrebnog za trošenje tiosulfata dolazi se do brzine nastanka joda, odnosno, definirano prema reaktantima, brzine oksidacije jodidnih iona.

$$\frac{d[I_2]}{dt} = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_2[I^-][S_2O_8^{2-}] \quad (1)$$

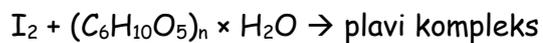
S obzirom da su uvođenjem usporedne reakcije u sustav zadovoljeni uvjeti da se reakcija prevede u reakciju pseudoprvo reda, to vrijedi da je:

$$k_1 = k_2[I^-] \quad (2)$$

odnosno, nakon integriranja:

$$\ln \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{[S_2O_8^{2-}]_t} = k_1 t \quad (3)$$

Uz činjenicu da je već otopina u kojoj ima joda žuto obojena, završetak druge reakcije može se bolje primijetiti doda li se u sustav nekoliko kapi otopine škroba koji s nastalim jodom daje intenzivno tamno plavi kompleks.



**Zadatak vježbe:** Odrediti konstante brzine pseudoprvog reda i drugog reda za oksidaciju jodidnog iona persulfatnim ionom.

**Pribor i kemikalije:** jedna čaša od 250 cm<sup>3</sup>, dvije pipete od 20 cm<sup>3</sup>, jedna pipeta od 50 cm<sup>3</sup>, jedna pipeta od 10 cm<sup>3</sup> i jedna pipeta od 5 cm<sup>3</sup>, 3 odmjerne tikvice od 100 cm<sup>3</sup>, bireta, čaša od 100 cm<sup>3</sup>, mali stakleni lijevak, miješalica, magnetski mješač, zaporni sat (štoperica), KI ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), NaCl ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ), K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ( $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

### Postupak

U čašu od 200 cm<sup>3</sup> pipetom dodati 20 cm<sup>3</sup> otopine KI  $c(\text{KI}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  i 100 cm<sup>3</sup> otopine elektrolita (otopine NaCl koncentracija 0,125 mol/dm<sup>3</sup>, 0,25 mol/dm<sup>3</sup> i 0,5 mol/dm<sup>3</sup>) koju ćete prirediti iz ishodne otopine NaCl  $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  u tikvici od 100 cm<sup>3</sup>. Čašu postaviti na magnetsku miješalicu te u nju iz birete dodavati po 0,5 cm<sup>3</sup> otopine Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pipetom dodati 20 cm<sup>3</sup> otopine K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  $c(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ , uključiti zaporni sat i pratiti vrijeme do promjene boje otopine u čaši (žuto obojenje). Ne zaustavljajući zaporni sat, dalje dodavati otopinu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u obrocima od 0,5 cm<sup>3</sup> do oko 3 cm<sup>3</sup>. Postupak ponoviti sa sve tri otopine elektrolita. Mjerne podatke za svaki elektrolit upisivati u tablice 1, 2 i 3.

### Račun

Konstantu brzine pseudoprvog reda ( $k_1$ ) za svaki elektrolit odrediti iz nagiba pravca  $\ln[V(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) / (V(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - 0,5 V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}))]$  vs.  $t/\text{min}$  (slike 1, 2 i 3).

Konstantu brzine  $k_2$  za svaku koncentraciju NaCl izračunati dijeljenjem nagiba pravca s početnom koncentracijom jodidnih iona koja je jednaka  $\{[\text{KI}] \times V(\text{KI})\} / V_{\text{ukupno}}$ .  $V_{\text{ukupno}} =$  početni ukupni volumen (u trenutku uključivanja zapornog sata).

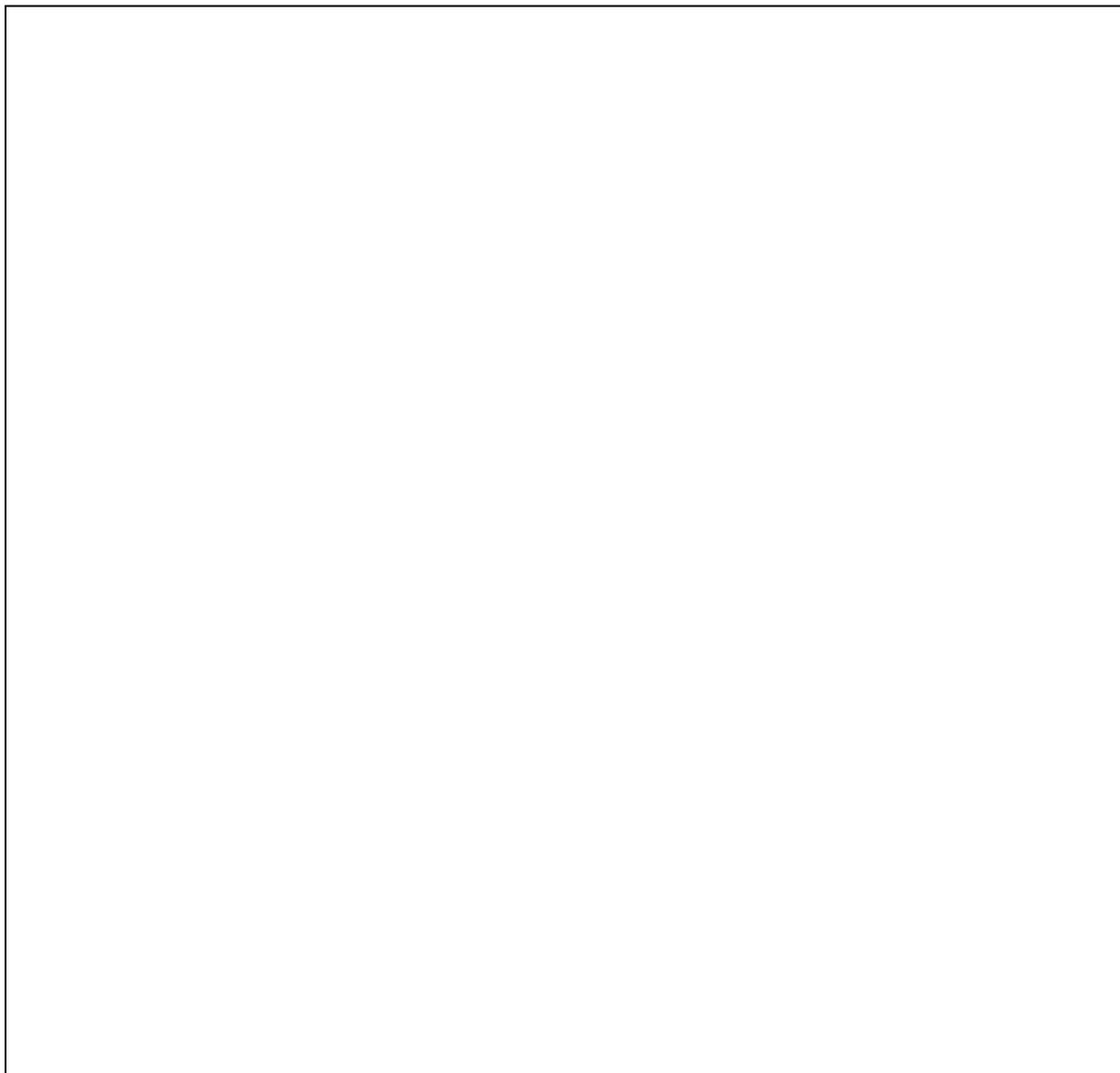
Ionsku jakost  $I_c$  izračunati prema relaciji (4):

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{c_i}{c^\theta} \quad (4)$$

gdje je  $z$  naboj iona, a  $c$  koncentracija. Valja je izračunati za sva 3 sustava (razlika proizlazi samo iz koncentracije NaCl).

Za zadnju sliku podatke za grafički prikaz izračunati prema opisu slike, a iz grafičkog prikaza dokazati Brønstedovu teoriju.

**Opis postupka:**



**Tablica 1.** Volumen dodanog  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  kao funkcija vremena za reakciju jodidnog iona s persulfatnim ionom, pri ionskoj jakosti,  $I_c = \text{_____ mol dm}^{-3}$ .

$t / \text{min}$	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / \text{cm}^3$	$\ln[V(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) / (V(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - 0,5 V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}))]$

**Račun:**



**Slika 1.** Grafičko određivanje konstante pseudoprvog reda ( $k_1$ ) za reakciju jodidnog iona s persulfatnim ionom, pri ionskoj jakosti,  $I_c = \text{_____ mol dm}^{-3}$ .

**Računsko određivanje konstante drugog reda ( $k_2$ ) pri ionskoj jakosti,**  
 $I_c = \text{_____ mol dm}^{-3}$ .



**Tablica 2.** Volumen dodanog  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  kao funkcija vremena za reakciju jodidnog iona s persulfatnim ionom, pri ionskoj jakosti,  $I_c = \text{_____ mol dm}^{-3}$ .

$t / \text{min}$	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / \text{cm}^3$	$\ln[V(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) / (V(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - 0,5 V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}))]$

**Račun:**



**Slika 2.** Grafičko određivanje konstante pseudoprvog reda ( $k_1$ ) za reakciju jodidnog iona s persulfatnim ionom, pri ionskoj jakosti,  $I_c = \text{_____ mol dm}^{-3}$ .

**Računsko određivanje konstante drugog reda ( $k_2$ ) pri ionskoj jakosti,**  
 $I_c = \text{_____ mol dm}^{-3}$ .



**Tablica 3.** Volumen dodanog  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  kao funkcija vremena za reakciju jodidnog iona s persulfatnim ionom, pri ionskoj jakosti,  $I_c = \text{_____ mol dm}^{-3}$ .

$t / \text{min}$	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / \text{cm}^3$	$\ln[V(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) / (V(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - 0,5 V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}))]$

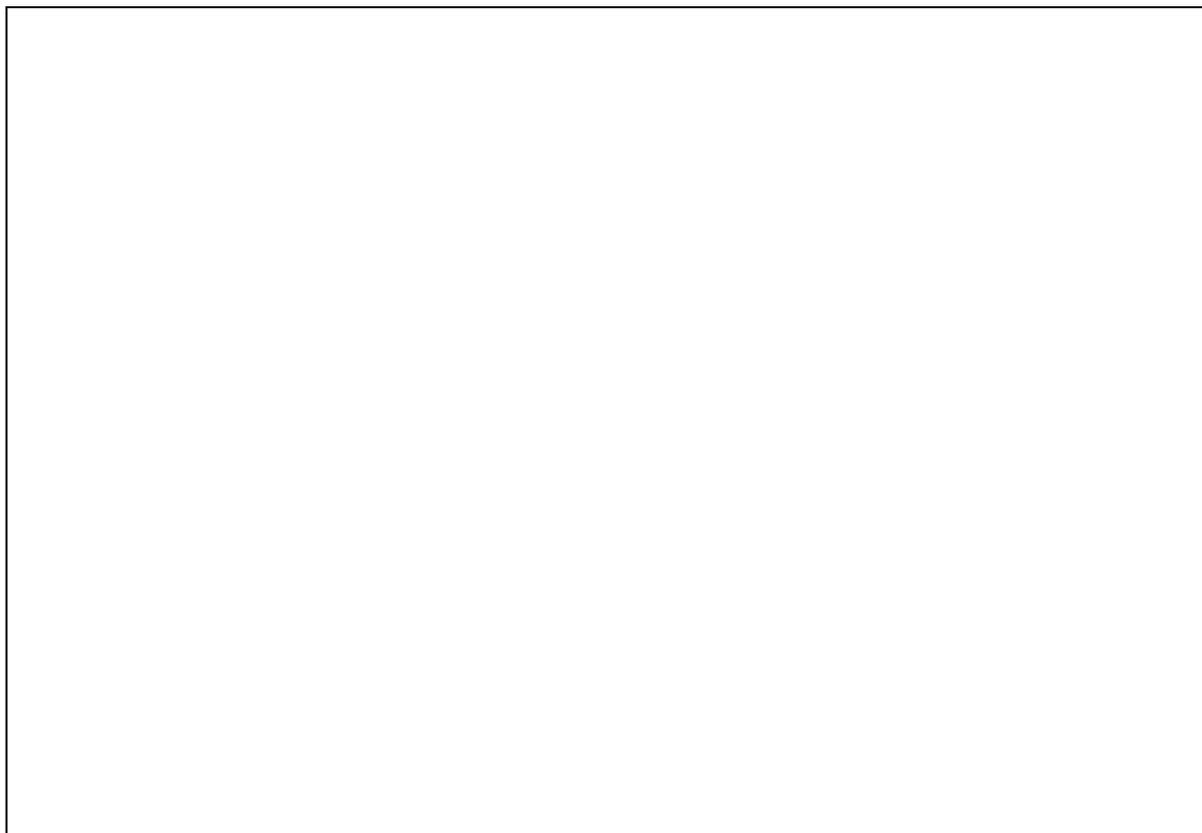
**Račun:**



**Slika 3.** Grafičko određivanje konstante pseudoprvog reda ( $k_1$ ) za reakciju jodidnog iona s persulfatnim ionom, pri ionskoj jakosti,  $I_c = \text{_____ mol dm}^{-3}$ .

**Računsko određivanje konstante drugog reda ( $k_2$ ) pri ionskoj jakosti,**  
 $I_c = \text{_____ mol dm}^{-3}$ .

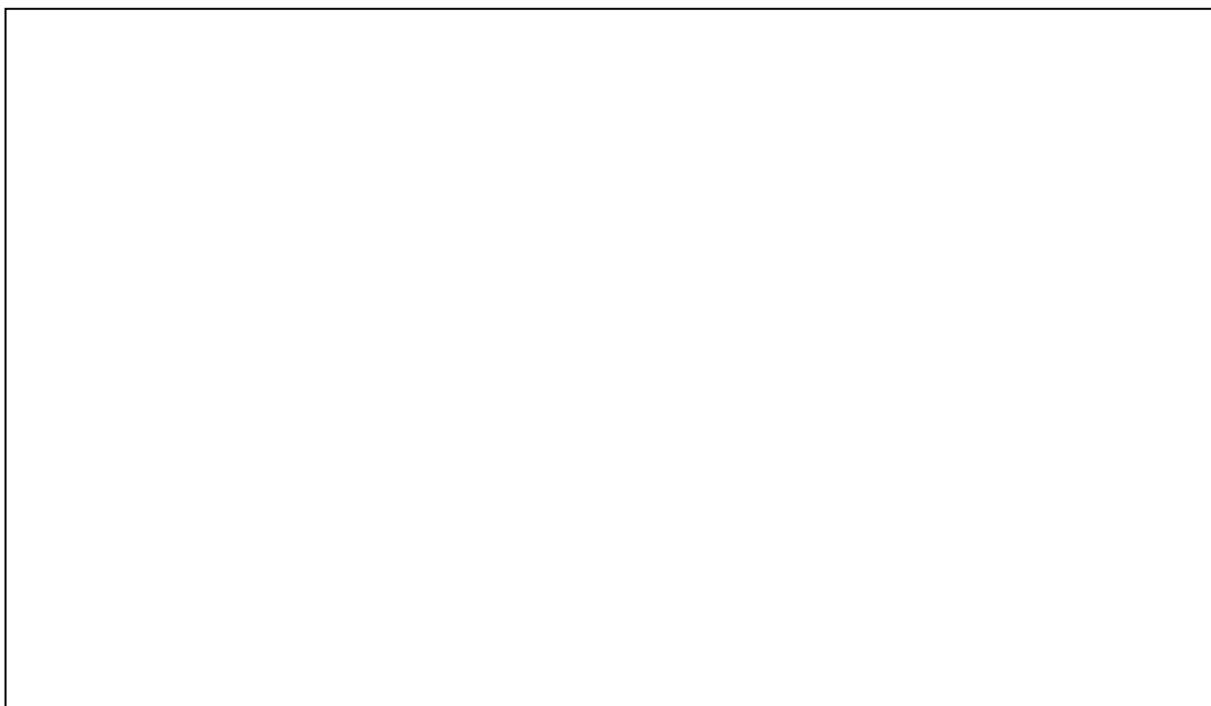




**Slika 4.** Ovisnost logaritma konstante brzine reakcije ( $\log k_2$ ) za reakciju jodidnog iona s persulfatnim ionom o korijenu ionske jakosti ( $I_c^{1/2}$ ).

**Komentar:**

**Zaključak:**



## Vježba 7.

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

### TOPLJIVOST PLINOVA

#### *Topljivost kisika u vodi*

#### Uvod

Otapanje plinova u tekućinama posljedica je fizičkih sila, koje se javljaju između molekula plina i otapala. Količina otopljene tvari ovisi o vrsti i tlaku plina, te o temperaturi otopine. Topljivost plinova opada s povišenjem temperature otapala, a raste s povišenjem tlaka plina. Veću topljivost imaju plinovi koji kemijski reagiraju s otapalom prilikom otapanja (npr. HCl, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> se dobro otapaju u vodi), a slabiju oni kod kojih prilikom otapanja ne dolazi do kemijske reakcije između otapala i plina (npr. O<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> u vodi).

Ovisnost topljivosti plina o tlaku definirana je Henryjevim zakonom, koji glasi: *Topljivost plina u određenom volumenu otapala pri stalnoj temperaturi proporcionalna je parcijalnom tlaku plina iznad otopine (relacija 1)*

$$c_i = K_H \cdot p_i \quad (1)$$

gdje su :

$c_i$  - koncentracija otopljenog plina u otopini,

$K_H$  - konstanta Henryjevog zakona, ovisi o vrsti otapala, otopljenoj tvari i temperaturi

$p_i$  - parcijalni tlak plina iznad otopine

Henryjev zakon vrijedi samo za slabo topljive plinove pri niskim parcijalnim tlakovima i može ga se koristiti za određivanje koncentracije kisika u prirodnim vodama, te

koncentracije  $\text{CO}_2$  u krvnoj plazmi. Otopine koje su dovoljno razrijeđene da slijede Henryjev zakon nazivaju se idealno razrijeđene otopine.

Otapanje kisika u vodi prikazano je sljedećom jednačinom



a odgovarajuća ravnotežna konstanta otapanja kisika ( $K$ ) relacijom (3)

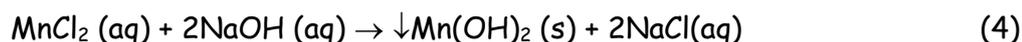
$$K = \frac{[\text{O}_2]}{p_{\text{O}_2}} \quad (3)$$

gdje su  $[\text{O}_2]$  ravnotežna koncentracija, a  $p_{\text{O}_2}$  parcijalni tlak otopljenog kisika. Relacija (3) vrijedi za idealno razrijeđene otopine, koje slijede Henryjev zakon.

Za određivanje konstante ravnoteže otapanja kisika u vodi ( $K$ ), koristi se vodenu otopinu zasićenu kisikom. Koncentraciju kisika u vodi može se odrediti metodom prema Winkler-u, a prilikom mjerenja treba voditi računa da se ne poremeti ravnotežno stanje u otopini (odstupanja od ravnotežnog stanja utječu na vrijednost koncentracije kisika u otopini).

#### *Određivanje koncentracije kisika metodom prema Winkler-u*

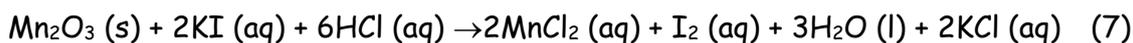
U zasićenu vodenu otopinu kisika dodati manganov (II) klorid i natrijev hidroksid (nastaje netopljivi talog, manganov hidroksid, koji odmah prelazi u manganov (II) oksid).



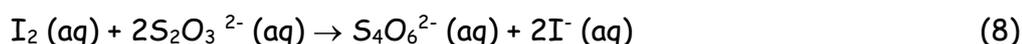
Manganov (II) oksid reagira s kisikom otopljenim u vodi i prelazi u manganov (III) oksid. Količina nastalog manganovog (III) oksida proporcionalna je količini otopljenog kisika u vodi.



Dodavanjem kalijevog jodida odvija se sljedeća reakcija u kojoj dolazi do otapanja taloga manganovog oksida i oksidacije jodidnih iona u jod:



Količina joda nastalog reakcijom (7) ovisi o količini nastalog taloga manganovog oksida, a time neposredno o koncentraciji otopljenog kisika. Koncentraciju nastalog joda određuje se titracijom otopine s natrijevim tiosulfatom, pri čemu se odvija sljedeća reakcija:



Množina otopljenog kisika proporcionalna je množini utrošenog natrijevog tiosulfata i može se odrediti pomoću sljedeće relacije:

$$n(\text{O}_2) = \frac{1}{4} n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{1}{4} c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \quad (9)$$

a koncentraciju otopljenog kisika se može izračunati iz množine kisika određene relacijom (9), te poznatog volumena zasićene vodene otopine kisika uzete za titraciju.

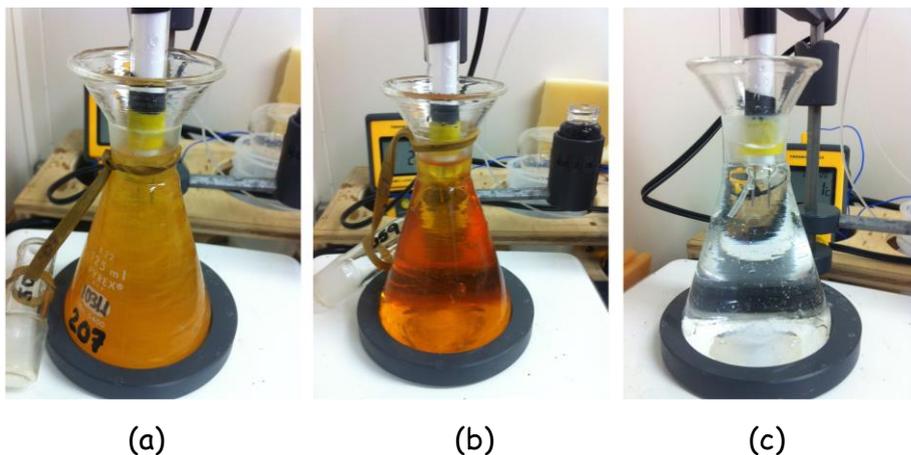
**Zadatak vježbe:** Odrediti konstantu ravnoteže otapanja kisika u vodi.

**Pribor i kemikalije:** reakcijska posuda (Erlenmeyerova tikvica od 250 cm<sup>3</sup> uskog grla s gumenim čepom i dvije staklene cjevčice za upuhivanje), Erlenmeyerova tikvica od 250 cm<sup>3</sup> (široko grlo), magnetska miješalica, magnetič, pipeta od 50 cm<sup>3</sup>, 1 pipeta od 5 cm<sup>3</sup> i 3 pipete od 1 cm<sup>3</sup>, bireta, stakleni lijevak, boca kisika, vakuum pumpa, NaOH ( $c = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ), MnCl<sub>2</sub> ( $c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$ ), KI ( $c = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ), HCl, konc.; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ), škrob.

### Izvedba eksperimenta

U reakcijsku posudu odpipetirati 200 cm<sup>3</sup> destilirane vode i uz konstantno miješanje otopinu propuhavati čistim kisikom 30 min (otopina A). Nakon toga u otopinu A, bez podizanja čepa, dodati 1 cm<sup>3</sup> otopine NaOH,  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/dm}^3$  i 1 cm<sup>3</sup> otopine MnCl<sub>2</sub>,  $c(\text{MnCl}_2) = 3 \text{ mol/dm}^3$ . Smjesu u začepljenoj posudi miješati 5 min te ostaviti da se slegne talog (otopina B). Potom u otopinu B dodati 1 cm<sup>3</sup> otopine KI,  $c(\text{KI}) = 1,5 \text{ mol/dm}^3$  i 5 cm<sup>3</sup> otopine HCl,  $c(\text{HCl}) \approx 10 \text{ mol/dm}^3$  (otopina C). Otopinu C promiješati do otapanja taloga (otopina D). Na kraju odpipetirati po 20 cm<sup>3</sup> dobivene otopine D u tri Erlenmeyerove tikvice i svaku otopinu D titrirati otopinom Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/dm}^3$  uz škrob kao indikator (pratiti promjenu boje od plavoljubičaste do bezbojne).

Isti postupak ponoviti i pri propuhavanju-otopine zrakom, ali za svaku titraciju sa Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzimati po 100 cm<sup>3</sup> otopine D.



**Slika 1.** Prikaz metode prema Winkleru: a) nastali talog manganovog oksida, b) otopljeni talog manganovog oksida nakon dodatka KI i HCl, c) bistra otopina nakon titracije s  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

#### Prikaz i obrada rezultata

Konstantu ravnoteže otapanja čistog kisika i kisika iz zraka u vodi izračunati prema relaciji (3). Navedena konstanta ima dimenziju koncentracija / tlak.

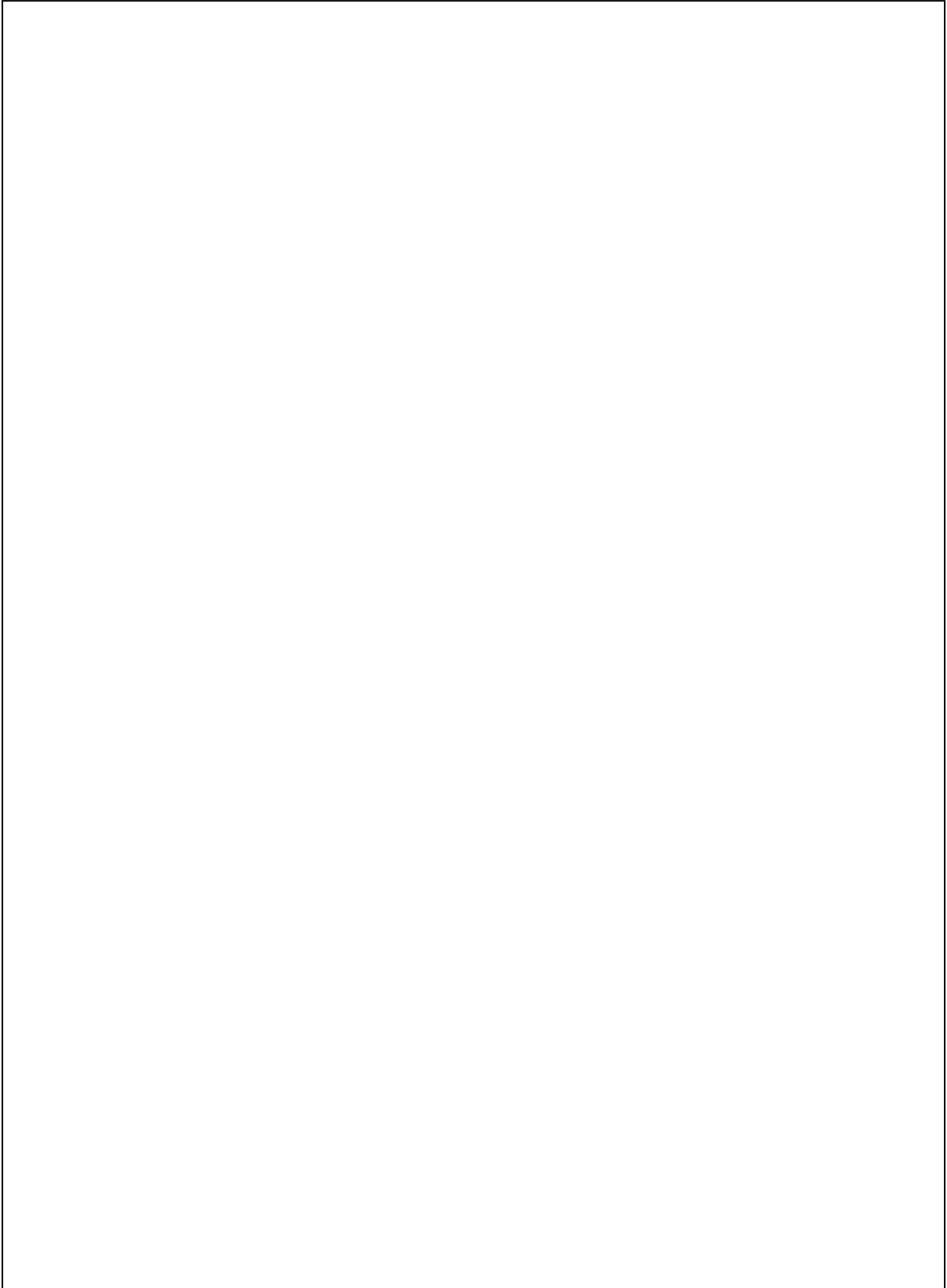
Ravnotežnu koncentraciju otopljenog kisika izračunati kao omjer množine otopljenog kisika (relacija 9) i volumena otopine  $D$  uzete za titriranje s natrijevim tiosulfatom.

Parcijalni tlak otopljenog kisika izračunati prema relaciji (10):

$$p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \cdot p \quad (10)$$

gdje je  $p$  ukupni tlak, a  $x_{\text{O}_2}$  množinski udio kisika (iznosi 21 % za kisik u zraku). Množinski udio čistog kiska iznosi 1, odnosno 100 %, pa je prema relaciji 10 parcijalni tlak čistog kisika jednak atmosferskom (ukupnom) tlaku.

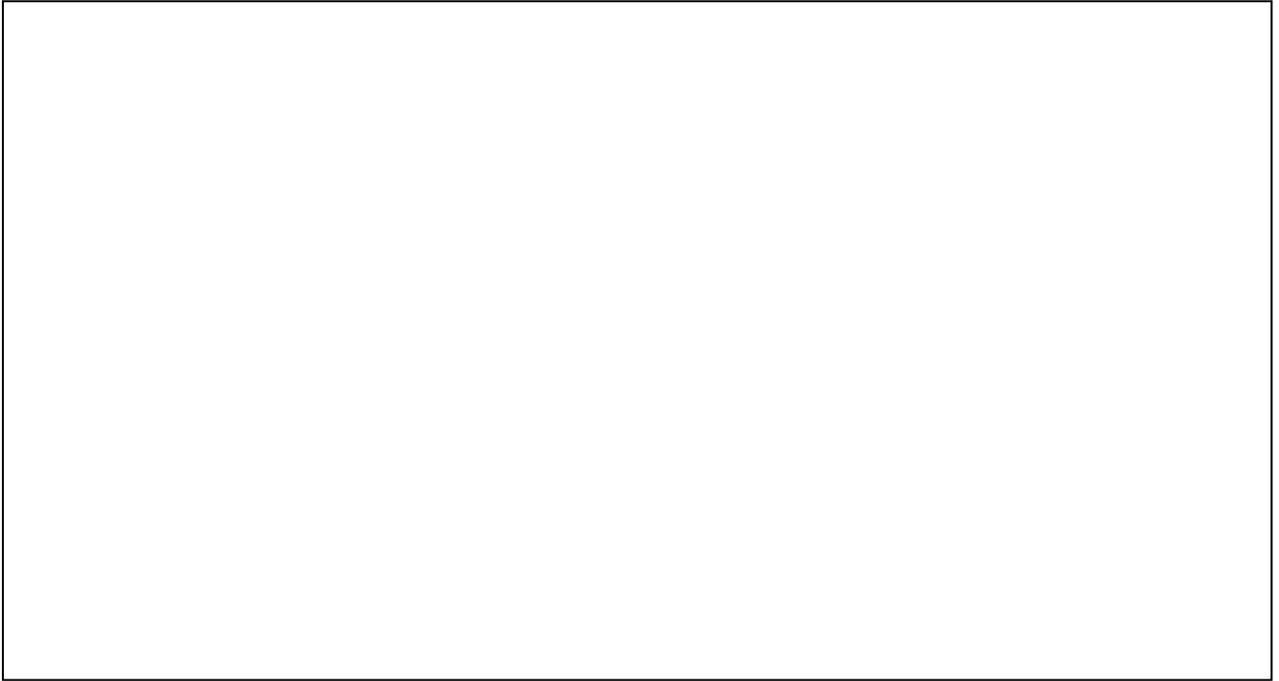
**Opis postupka:**



**Račun za otapanje čistog kisika:**

**Račun za otapanje kisika iz zraka:**

**Zaključak:**



## Vježba 8.

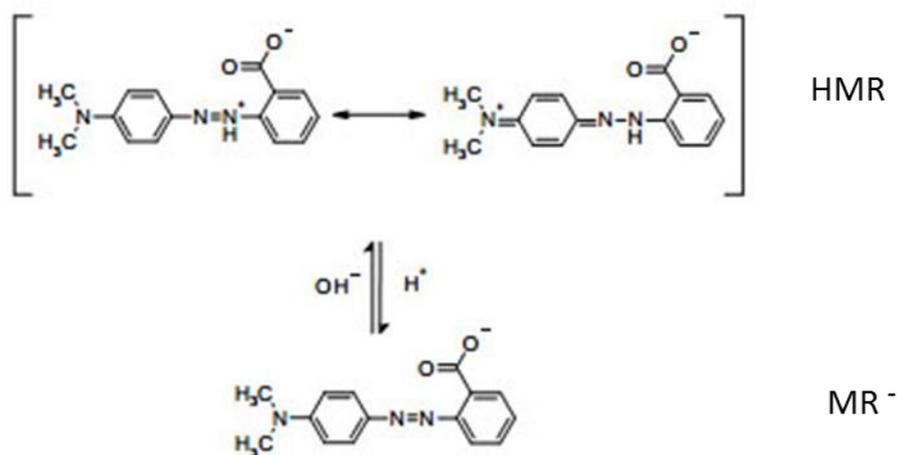
Datum	Ime i prezime studenta
-------	------------------------

### RAVNOTEŽA DISOCIJACIJE

Spektrofotometrijsko određivanje konstante ravnoteže  
deprotoniranja metilnog crvenila

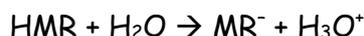
#### Uvod

Metilno crvenilo (4-dimetilaminobenzen-2'-karboksilna kiselina) se često koristi kao indikator kiselo-baznih titracija. Ovaj indikator mijenja boju oko  $\text{pH} = 5$  i pri većim je  $\text{pH}$  metilno crvenilo obojeno žuto, a pri manjim crveno. U ovoj se vježbi određuje apsorpcijski spektar spomenutoga indikatora, tj. njegovog kiselog i baznog oblika te dvije komponente blizu točke ekvivalencije. Metilno se crvenilo u kiselom obliku nalazi u formi zwitter-iona (Slika 1). Kemijska reakcija koju prati promjena boje je:



**Slika 1.** Prikaz kemijske reakcije metilnog crvenila u kiselom i baznom mediju.

Kiseli oblik metilnog crvenila (HMR) prikazan na slici 1 je crvene boje, dok je bazni oblik (MR<sup>-</sup>) žute boje. Kako ne bi ponavljali punu strukturnu ili molekulsku formulu spoja prikazanog na slici 1, u daljoj diskusiji, kiseli će oblik biti označen kao HMR, a bazni kao MR<sup>-</sup>. Jednadžba ravnoteže koju promatramo u vježbi je:



Konstanta ravnoteže prethodne reakcije je:

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{MR}^-]}{[\text{HMR}]} \quad (1)$$

Uzimajući u obzir uobičajenu aproksimaciju koncentracija umjesto aktiviteta te logaritmiranjem izraza (1) slijedi:

$$\text{p}K_A = \text{pH} - \lg \frac{[\text{MR}^-]}{[\text{HMR}]} \quad (2)$$

Da bismo mogli odrediti konstantu ravnoteže deprotoniranja metilnog crvenila u ovoj vježbi, najprije treba odrediti pH vrijednosti ispitivanih otopina metilnog crvenila. Također treba poznavati i omjer koncentracija baznog i kiselog oblika indikatora. U vježbi će se koristiti već spomenuto svojstvo indikatora da pri određenom pH mijenja boju što znači da se mijenja i područje apsorpcije elektromagnetskoga zračenja u vidljivom dijelu spektra prilikom prelaska indikatora iz kiselog u bazni oblik i obrnuto.

Apsorpcija elektromagnetskoga zračenja se mjeri spektrofotometrom. Spektrofotometri su uređaji za analizu spektra elektromagnetskog zračenja, a služe za mjerenje apsorpcije ispitivanog uzorka kao funkcije valne duljine svjetlosti. Na vježbama će se koristiti Shimadzu UV-1700 spektrofotometar (Slika 2), koji se sastoji od:

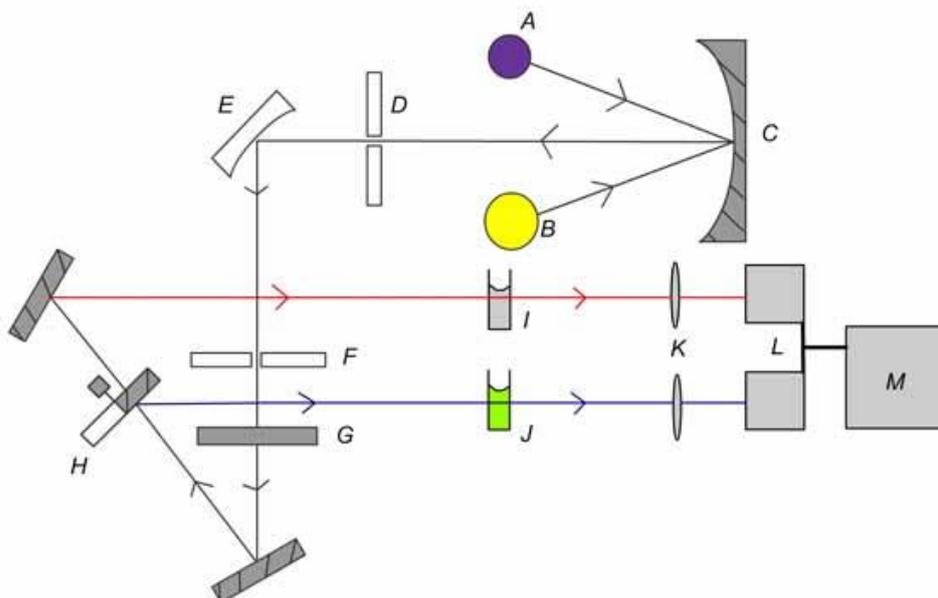
**Izvor zračenja** - žarulje koja daje bijelu svjetlost podjednakih intenziteta za cijelo područje valnih duljina (halogena žarulja u vidljivom dijelu spektra, te deuterijeva žarulja u ultraljubičastom dijelu spektra).

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

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

**Detektora zračenja** - sastoji se od fotoćelije, koja služi kao senzor. U ovom uređaju se kao detektor koristi silikonska fotodioda. Fotoćelija daje električni signal proporcionalan snazi svjetlosti, koji se pojačava i preračunava u apsorbanciju.

**Procesora signala i uređaja za njegovo očitavanje** - elektroničke naprave, koja pojačava električni signal iz detektora. Uređaj za njegovo očitavanje je monitor računala s kojim je spektrofotometar povezan.



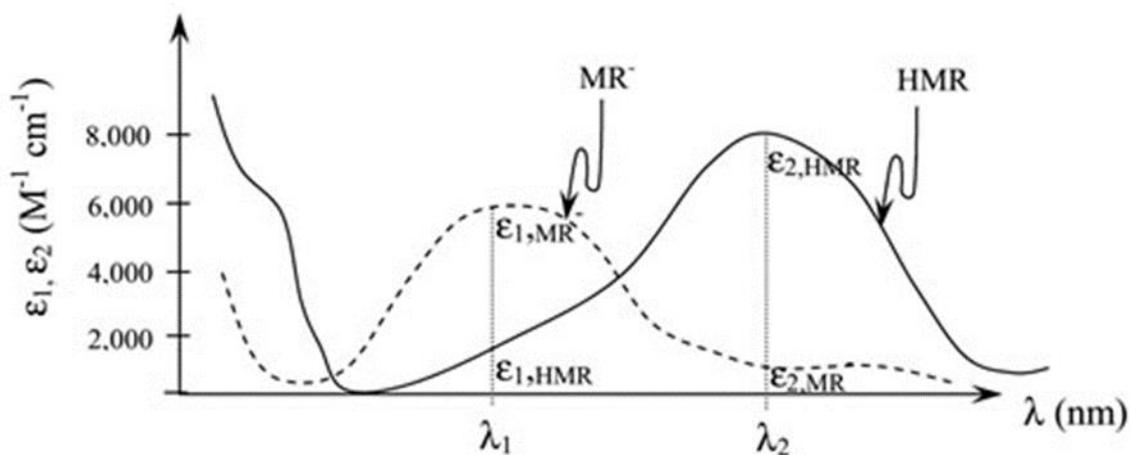
**Slika 2.** Shematski prikaz optičkog sustava dvosnopnog UV/VIS spektrofotometra s dva detektora. A - deuterijeva žarulja; B-halogena žarulja, C-zrcalo, D- ulazna pukotina, E - disperzni element, F - izlazna pukotina, G -filter, H - zrcalo, koje dijeli ulaznu zraku na dva jednaka snopa; I - referentni uzorak, J - uzorak, K - leće, L- detektori, te M - procesor signala i uređaj za njegovo očitavanje

Ako neka otopina apsorbira elektromagnetsko zračenje određene valne duljine  $\lambda$ , onda je ta apsorbanacija  $A$  razmjerna duljini puta svjetlosti kroz uzorak otopine  $\ell$  i sumi umnožaka koncentracije neke pri određenoj valnoj duljini apsorbirajuće vrste  $c_i$  i molarog apsorpcijskog koeficijenta te vrste  $\varepsilon_i$ .

$$A = \ell \sum_i \varepsilon_i c_i \quad (3)$$

U idealnom slučaju se za analizu koristi valna duljina pri kojoj apsorbira samo jedna komponenta uzorka što uvelike olakšava analizu. Međutim, u ovoj se vježbi mora uzeti u obzir da pri određenim pH vrijednostima u sustavu imamo dvije apsorbirajuće vrste - protonirani i deprotonirani oblik indikatora (Slika 3). Navedeni su oblici indikatora u

ispitivanim otopinama prisutni u različitim koncentracijskim omjerima koje upravo želimo odrediti.



**Slika 3.** Apsorpcijski spektri kiselog (HMR) i baznog ( $\text{MR}^-$ ) oblika metilnog crvenila. Na ordinati je označena vrijednost molarog apsorpcijskog koeficijenta jednog odnosno drugog oblika indikatora pri dvije valne duljine elektromagnetskoga zračenja.

Budući da je pH-skala zapravo dekadna logaritamska skala i da razlika u jednoj pH jedinici znači razliku u koncentraciji za red veličine ( $10\times$ ), bit će razmotren slučaj otopina u kojima će pH biti u rasponu od 4 do 6 kako bi oba oblika indikatora bila prisutna u znatnim količinama. U tom će slučaju apsorpcija pri valnoj duljini žute svjetlosti od 430 nm, gdje najviše apsorbira disocirani oblik indikatora, biti:

$$A_1(m) = \ell \cdot (\varepsilon_1(\text{MR}^-)[\text{MR}^-] + \varepsilon_1(\text{HMR})[\text{HMR}]) \quad (4)$$

dok će apsorpcija pri valnoj duljini crvene svjetlosti od 550 nm, gdje najviše apsorbira protonirani oblik indikatora, biti:

$$A_2(m) = \ell \cdot (\varepsilon_2(\text{MR}^-)[\text{MR}^-] + \varepsilon_2(\text{HMR})[\text{HMR}]) \quad (5)$$

Molarni apsorpcijski koeficijenti pri određenim valnim duljinama mogu biti određeni snimanjem spektara otopina u kojima se indikator nalazi u samo jednom od oblika, tj. onih u kojima je  $\text{pH} < 4$  i  $\text{pH} > 6$ . S obzirom da za svaki oblik indikatora treba znati molarni

apsorpcijski koeficijent pri obje valne duljine, to će se i apsorbancija ovih dviju otopina mjeriti pri obje valne duljine. Za nižu valnu duljinu tada vrijedi:

$$A_1(k) = \ell \cdot \varepsilon_1(\text{HMR}) \cdot c_{UK} \quad (6)$$

a za višu:

$$A_2(k) = \ell \cdot \varepsilon_2(\text{HMR}) \cdot c_{UK} \quad (7)$$

gdje je  $c_{UK}$  ukupna koncentracija komponenata u sustavu pri određenoj valnoj duljini.

Analogno za višu valnu duljinu vrijede relacije:

$$A_1(b) = \ell \cdot \varepsilon_1(\text{MR}^-) \cdot c_{UK} \quad (8)$$

$$A_2(b) = \ell \cdot \varepsilon_2(\text{MR}^-) \cdot c_{UK} \quad (9)$$

Uvrsti li se izrazi za jednokomponentne otopine u izraze za smjese dviju komponenata dobit će se:

$$A_1(m) = A_1(k) [\text{HMR}]/c_{UK} + A_1(b) [\text{MR}^-]/c_{UK} \quad (10)$$

i

$$A_2(m) = A_2(k) [\text{HMR}]/c_{UK} + A_2(b) [\text{MR}^-]/c_{UK} \quad (11)$$

Kako je nama zanimljiv omjer koncentracija baznog i kiselog oblika indikatora, on se iz prethodnih relacija definira kako slijedi:

$$\frac{[\text{MR}^-]}{[\text{HMR}]} = \frac{A_1(m)A_2(k) - A_2(m)A_1(k)}{A_2(m)A_1(b) - A_1(m)A_2(b)} \quad (12)$$

**Zadatak vježbe:** Odrediti konstantu ravnoteže deprotoniranja metilnog crvenila u vodenoj otopini spektrofotometrijskom metodom.

**Pribor i kemikalije:** pH metar, 4 male staklene čaše od 50 cm<sup>3</sup>, 6 odmjernih tikvica od 25 cm<sup>3</sup>, 4 pipete od 10 cm<sup>3</sup>, staničevina, standardni puferi pH = 2 i pH = 11, otopina metilnog crvenila ( $\gamma = 0,02 \text{ g dm}^{-3}$ ), CH<sub>3</sub>COOH ( $c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ ), CH<sub>3</sub>COONa ( $c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ ), CH<sub>3</sub>COONa ( $c = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

### Postupak

Treba prirediti 50 cm<sup>3</sup> acetatnog pufera miješanjem 25 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,02 \text{ mol/dm}^3$  i 25 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COONa  $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,02 \text{ mol/dm}^3$ . Za pripremu otopine metilnog crvenila pH < 4 (oznaka k), u odmjernu tikvicu od 50 cm<sup>3</sup> odpipetirati 20 cm<sup>3</sup> otopine metilnog crvenila i 20 cm<sup>3</sup> otopine CH<sub>3</sub>COOH  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,02 \text{ mol/dm}^3$  te sadržaj tikvice dopuniti vodom do oznake. Za pripremu otopine metilnog crvenila pH > 6 (oznaka b) u odmjernu tikvicu od 50 cm<sup>3</sup> odpipetirati 20 cm<sup>3</sup> metilnog crvenila i 20 cm<sup>3</sup> otopine CH<sub>3</sub>COONa  $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,04 \text{ mol/dm}^3$  te sadržaj tikvice dopuniti vodom do oznake. Za pripremu otopina metilnog crvenila  $4 < \text{pH} < 6$  (oznake m<sub>1</sub> i m<sub>2</sub>) odpipetirati u svaku tikvicu od 50 cm<sup>3</sup> po 20 cm<sup>3</sup> metilnog crvenila i 8 cm<sup>3</sup> pufera u prvu, odnosno 16 cm<sup>3</sup> pufera u drugu tikvicu. Obje tikvice dopuniti vodom do oznake. Snimiti spektre svih četiriju otopina u području od 350 nm do 700 nm te očitati apsorbancije ispitivanih otopina pri 425 i 525 nm. Na kraju izmjeriti pH svih otopina. Prije mjerenja pH, obavezno provjeriti je li mjerna elektroda ispravno baždarena te ju, po potrebi, ponovno baždariti!

## Račun

U tablicu 1 unositi mjerene podatke u prva tri retka. Retke od 4. do 7. ispunjavati samo za otopine  $m_1$  i  $m_2$ . Podatak u 4. retku računati prema jednadžbi:

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

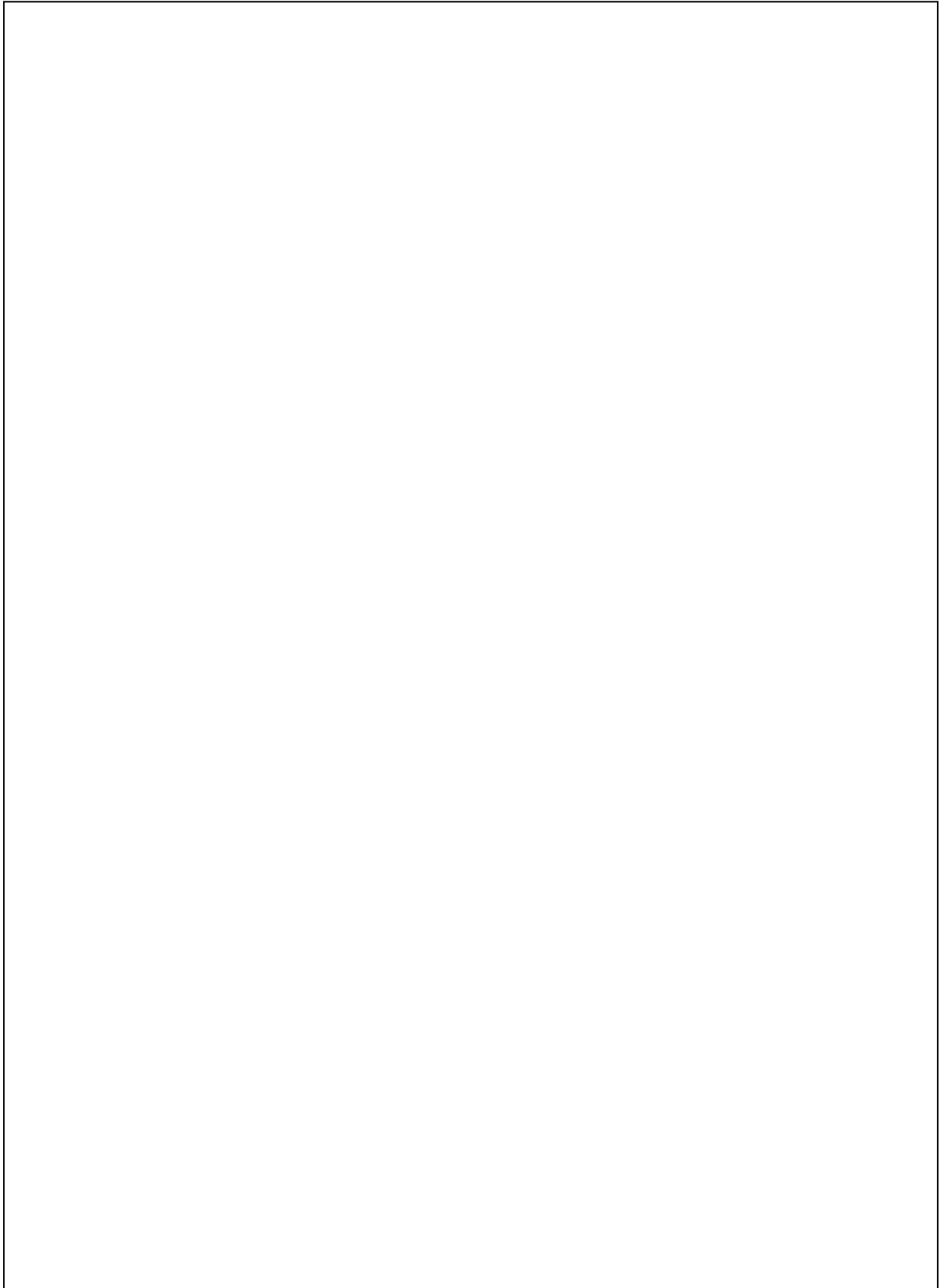
gdje  $m$  u brojniku označava  $m_1$ , odnosno  $m_2$  ovisno o stupcu za koji se podatak računa. Podatak u 6. retku računati prema jednadžbi:

$$-\lg K_c \approx \text{pH}(m) - \lg(X)$$

gdje je  $X$  podatak iz 4. retka.

Kao sliku valja prikazati spektar elektromagnetskoga zračenja koji se može nacrtati u nekom softveru za crtanje grafova (npr. Excel, Origin i sl.). Podatke za spektar kopirati iz tablice koju daje softver za upravljanje spektrofotometrom.

**Opis postupka:**



**Tablica 1.** Izmjerene pH vrijednosti otopina  $m_1$ ,  $m_2$ , k i b metilnog crvenila, određene apsorbancije navedenih otopina pri valnim duljinama 425 nm i 525 nm, te koncentracijske konstante ravnoteže ( $K_c$ ) otopina  $m_1$  i  $m_2$  dobivene matematičkom obradom eksperimentalno određenih podataka.

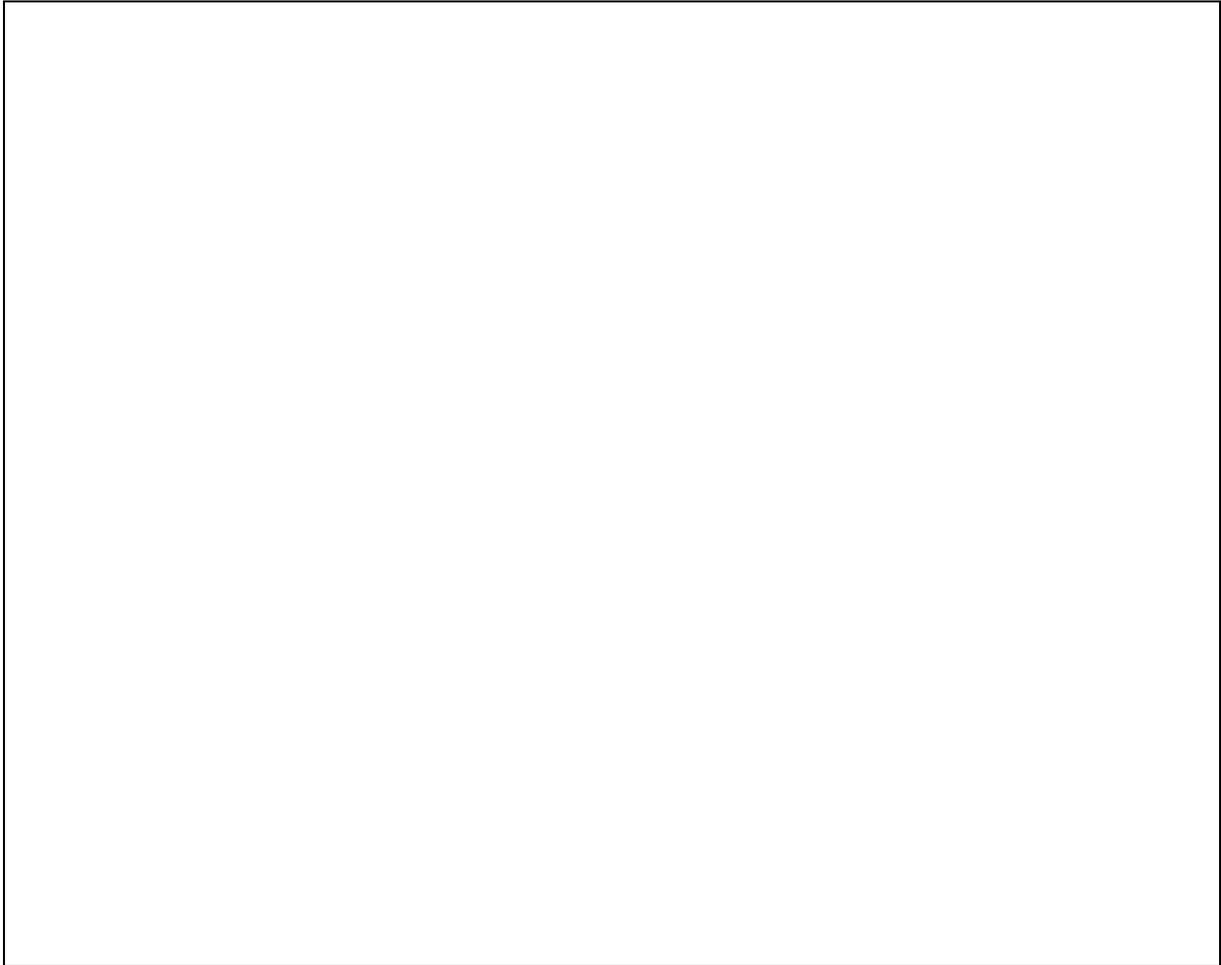
		otopina $m_1$	otopina $m_2$	otopina k	otopina b
1.	pH				
2.	$A_1$ ( $\lambda = 425$ nm)				
3.	$A_2$ ( $\lambda = 525$ nm)				
4.	$[R^-]/[HR]$				
5.	$\log [R^-]/[HR]$				
6.	$\log K_c$				
7.	$K_c / \text{mol dm}^{-3}$				

otopina k (pH < 4)

otopina b (pH > 6)

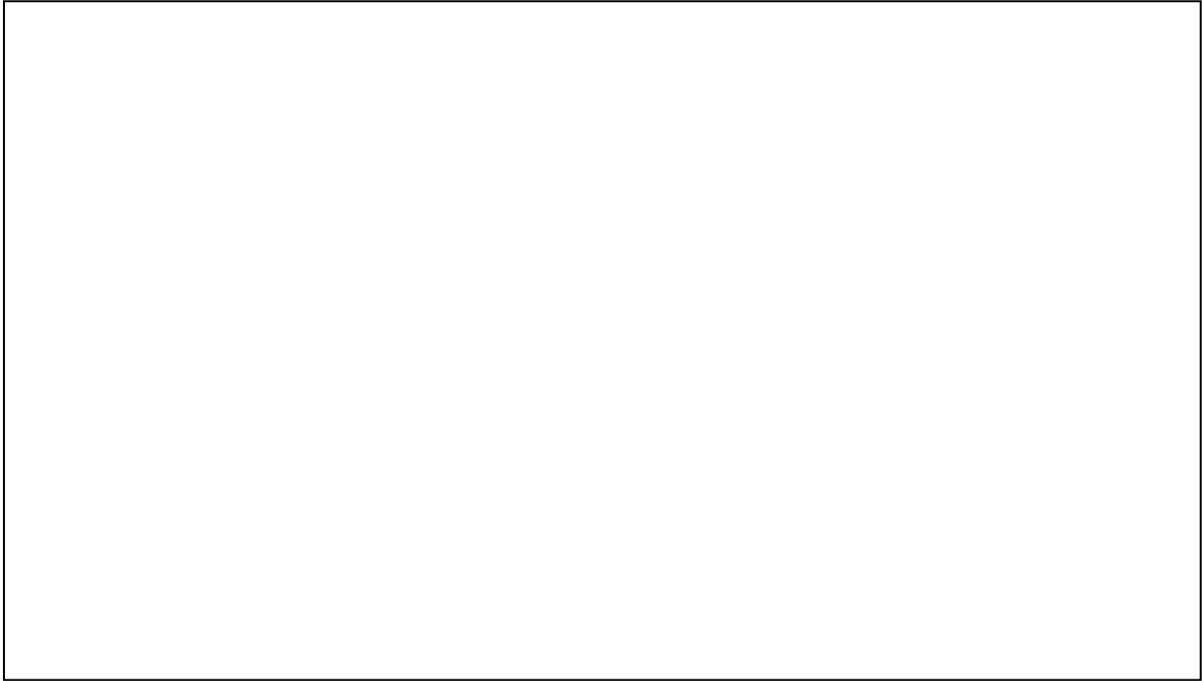
otopine  $m_1$  i  $m_2$  (4 < pH < 6)

**Račun:**



**Slika 1.** Apsorpcijski spektri otopina metilnog crvenila ( $m_1$ ,  $m_2$ , k i b) snimljeni na UV/VIS spektrofotometru.

**Zaključak:**



## Vježba 9.

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

### REAKCIJSKA KALORIMetriJA

*Određivanje entalpije reakcije u Daniell-ovom članku i entalpija neutralizacije anilina octenom i klorovodičnom kiselinom*

#### Uvod

Kada se u sustavu odvija kemijska reakcija istovremeno dolazi i do promjene entalpije  $\Delta H$ . Ta promjena entalpije jednaka je količini topline ( $\Delta Q$ ) koju sustav izmijeni s okolinom ako se tlak i temperatura okoline ne mijenjaju, odnosno vrijedi:

$$\Delta H = \Delta Q \quad (1)$$

Promjena reakcijske entalpije se definira kao omjer promjene entalpije i doseg reakcije ( $\Delta \xi$ ):

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

Doseg reakcije jednak je množini (količini) reaktanta koji je u manjku - tj. limitirajući reaktant u reakciji. Spomenimo još i standardnu reakcijsku entalpiju  $\Delta_r H^\circ$  koja odgovara reakciji u kojoj su svi sudionici reakcije u standardnom stanju (pri tlaku od 1 bara).

Ako se spriječi izmjena topline sustava s okolinom, tj. izolira li se sustav od okoline što se postiže provođenjem reakcije u kalorimetru, tada u adijabatskom procesu (tj. bez izmjene topline) dolazi do promjene temperature sustava. Navedena promjena topline razmjerna

je promjeni entalpije s toplinskim kapacitetom kalorimetra (tzv. kalorimetrijskom konstantom,  $C$ ) kao konstantom razmjernosti.

$$\Delta H = -C \Delta T \quad (3)$$

Kalorimetrijska konstanta ovisi o kalorimetru. Stoga ju je potrebno odrediti prije upotrebe kalorimetra. U tu se svrhu koristi električna grijalica otpora  $R$  kod koje razvijena toplina  $\Delta Q_{el}$  ovisi o jakosti struje  $I$ , naponu  $U$  i vremenu protjecanja struje  $\Delta t$ .

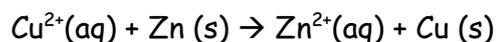
$$\Delta Q_{el} = UI \Delta t = U^2 \Delta t / R = RI^2 \Delta t \quad (4)$$

Promjena temperature mjeri se termometrom te kalorimetrijska konstanta iznosi:

$$C = \Delta Q_{el} / \Delta T \quad (5)$$

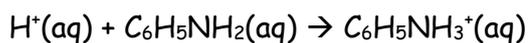
Nakon što se utvrdi kalorimetrijsku konstantu može se pristupiti mjerenju reakcijskih entalpija na nepoznatim uzorcima.

Prvi sustav u kojem je potrebno odrediti reakcijsku entalpiju jest reakcija u Daniellovom članku ( $Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu$ ). Reakcija koja se odvija u Daniellovom članku je:



Sukladno prethodnim izrazima, entalpija ove reakcije može se odrediti promjenom temperature sustava u kojem se nalazi vodena suspenzija cinkova praha i otopina bakrovih(II) iona. Pri tome se u sustavu izlučuje elementarni bakar dok se cink otapa prelazeći u cinkove(II) ione.

Drugi sustav koji je u vježbi razmatran jest reakcija protoniranja anilina pomoću jake (klorovodične) i slabe (octene) kiseline. Osnovna reakcija glasi:



Na posve jednak način na koji je određena reakcijska entalpija u Daniellovom članku može se odrediti i reakcijsku entalpiju u ove dvije reakcije. Pritom se zbog slabije disocijacije octene kiseline, očekuje i manju koncentraciju raspoloživih vodikovih iona po molu reaktanata. Posljedično, manje vodikovih iona sudjeluje u reakciji, manje anilina biva protonirano, odnosno reakcijska entalpija u ovom slučaju mora biti manja.

U konkretnom slučaju, imamo i slabu bazu (anilin) i slabu kiselinu (octenu kiselinu). Stoga je jedan dio soli hidroliziran ( $x$ ), a drugi nije ( $1 - x$ ). Koncentracija hidrolizirane soli je onda  $x \cdot c$ , a nehidrolizirane soli  $(1 - x) \cdot c$ .

Uzimanjem u obzir izraza za konstantu (disocijacije) vode  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$  i izraze za konstante disocijacije kiselina i baza, proizlazi konačno izraz za konstantu disocijacije anilina:

$$K(\text{anilin}) = [(1 - x)^2 K_w] / [x^2 K(\text{CH}_3\text{COOH})]$$

Ovdje je konstanta disocijacije octene kiseline  $K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  te konstanta disocijacije vode koja iznosi  $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$  pri standardnim uvjetima.

S obzirom na termodinamički pristup, valja također znati da se udio hidrolizirane soli može izraziti i preko entalpija na sljedeći način:

$$x = \Delta_r H_1(\text{anilin}) / [\Delta_r H_2(\text{anilin}) + \Delta H(\text{CH}_3\text{COOH})]$$

U ovom je omjeru  $\Delta_r H_1(\text{anilin})$  jednak reakcijskoj entalpiji neutralizacije anilina octenom, a  $\Delta_r H_2(\text{anilin})$  klorovodičnom kiselinom.  $\Delta H(\text{CH}_3\text{COOH})$  je korekcija zbog slabe disocijacije octene kiseline.

**Zadatak vježbe:** Odrediti entalpiju reakcije u Daniell-ovom članku. Odrediti konstantu disocijacije anilina pomoću entalpija neutralizacija slabom i jakim kiselinom.

**Pribor i kemikalije:** kalorimetar s dvostrukim stijenkama s pripadajućim poklopcem, magnetska miješalica, magnetski mješač, pipeta od 50 cm<sup>3</sup>, 2 pipete od 25 cm<sup>3</sup>, pipeta od 20 cm<sup>3</sup>, 2 pipete od 10 cm<sup>3</sup>, zaporni sat (štoperica), Zn (u prahu), CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (*c* = 0,5 mol dm<sup>-3</sup>), CH<sub>3</sub>COOH (*c* = 1 mol dm<sup>-3</sup>), HCl (*c* = 1 mol dm<sup>-3</sup>), anilin (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>).

## Postupak

### 1. Određivanje entalpije reakcije u Daniell-ovom članku

U kalorimetar treba uliti 125 cm<sup>3</sup> destilirane vode i usipati 3 g cinka u prahu. Kalorimetar postaviti na miješalicu i zatvoriti. Uključiti štopericu te uz miješanje, očitavati temperaturu smjese svake minute (podatke upisivati u tablicu 1). Nakon 5 minuta, bez otvaranja kalorimetra, kroz lijevak na poklopcu u kalorimetar uliti 25 cm<sup>3</sup> CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O i nastaviti s očitavanjem temperature idućih 10 minuta.

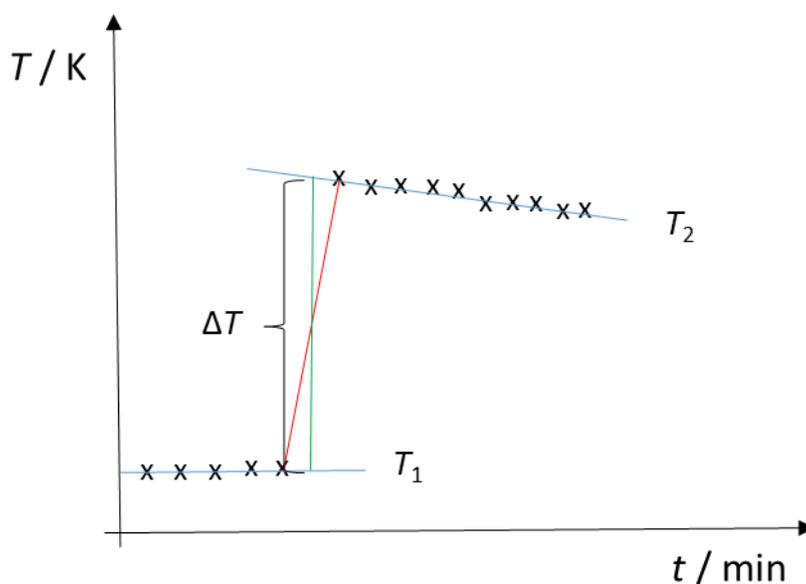
### 2. Određivanje entalpija neutralizacije anilina octenom i klorovodičnom kiselinom

U kalorimetar uliti 110 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH *c* (CH<sub>3</sub>COOH) = 1 mol dm<sup>-3</sup>) i 40 cm<sup>3</sup> vode. Kalorimetar postaviti na miješalicu i zatvoriti. Uključiti štopericu te uz miješanje očitavati temperaturu smjese svake minute (podatke upisivati u tablicu 2). Nakon 5 minuta, bez otvaranja kalorimetra, kroz lijevak na poklopcu u kalorimetar dodati 10 cm<sup>3</sup> = 10,2 g anilina i nastaviti očitavati temperaturu idućih 10 minuta.

Isti postupak ponoviti i za neutralizaciju s HCl samo što na početku treba dodati 150 cm<sup>3</sup> HCl *c* (HCl) = 1 mol dm<sup>-3</sup> te nakon 5 minuta u kalorimetar na isti način dodati 10 cm<sup>3</sup> = 10,2 g anilina. Podatke upisivati u tablicu 3.

## Račun

U tablice unositi eksperimentalne podatke. Na slike treba unijeti vrijednosti iz tablica  $T/K$  na ordinatu i  $t/\text{min}$  na apscisu. Grafički odrediti promjenu temperature za sve ispitivane reakcije (Slika 1) tako da povučete pravac kroz točke na nižoj temperaturi (prvih pet točaka) te kroz točke na višoj temperaturi (10 točaka nakon dodavanja reagensa). Spojite točke koje se odnose na temperature u 5. i 6. minuti trajanja eksperimenta (kosa crvena linija), te kroz polovinu dobivene linije povucite okomitu liniju (zeleno linija) tako da siječe dva pravca, koji se odnose na podatke na višoj i nižoj temperaturi. Duljina te okomite linije od  $T_1$  do  $T_2$  jednaka je  $\Delta T$ .



**Slika 1.** Određivanje promjene temperature reakcije ( $\Delta T$ ).

Za kalorimetrijsku konstantu  $C$  koristiti podatak iz zimskog semestra (koristi se isti kalorimetar!).

Reakcijsku entalpiju izračunati prema jednadžbi (6):

$$\Delta_r H = \Delta H / \Delta \xi = (-C \times \Delta T) / n \quad (6)$$

gdje je  $n$  količina/množina bakrovog (II) sulfata pentahidrata ( $V \cdot c$ ), odnosno anilina ( $m/M$ ).

Konstantu disocijacije anilina izračunati prema formuli (7):

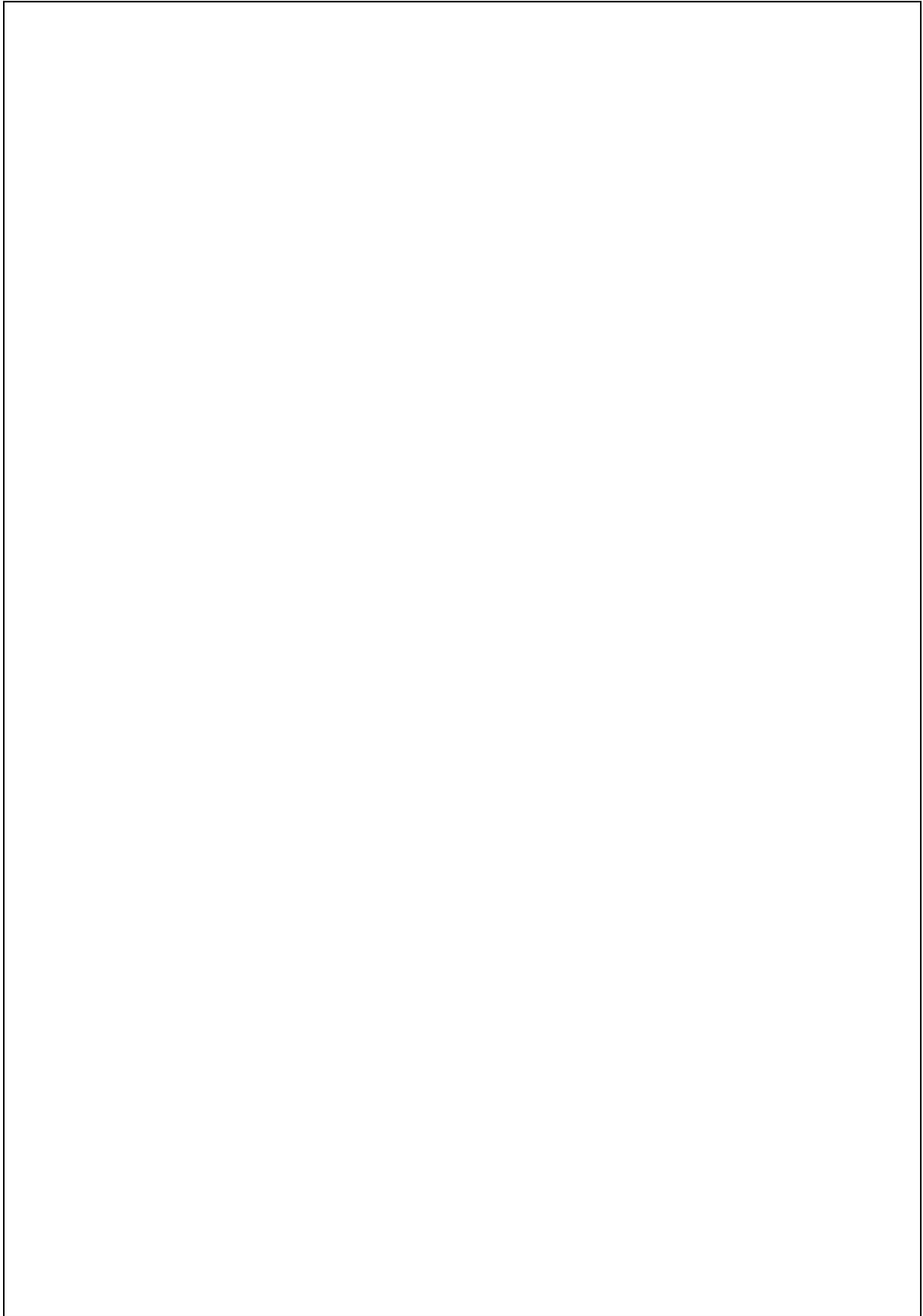
$$K(\text{anilin}) = [(1 - x)^2 K_w] / [x^2 K(\text{CH}_3\text{COOH})] \quad (7)$$

gdje je  $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$ ,  $K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$ , a

$$x = \Delta_r H_1(\text{anilin}) / [\Delta_r H_2(\text{anilin}) + \Delta H(\text{CH}_3\text{COOH})] \quad (8)$$

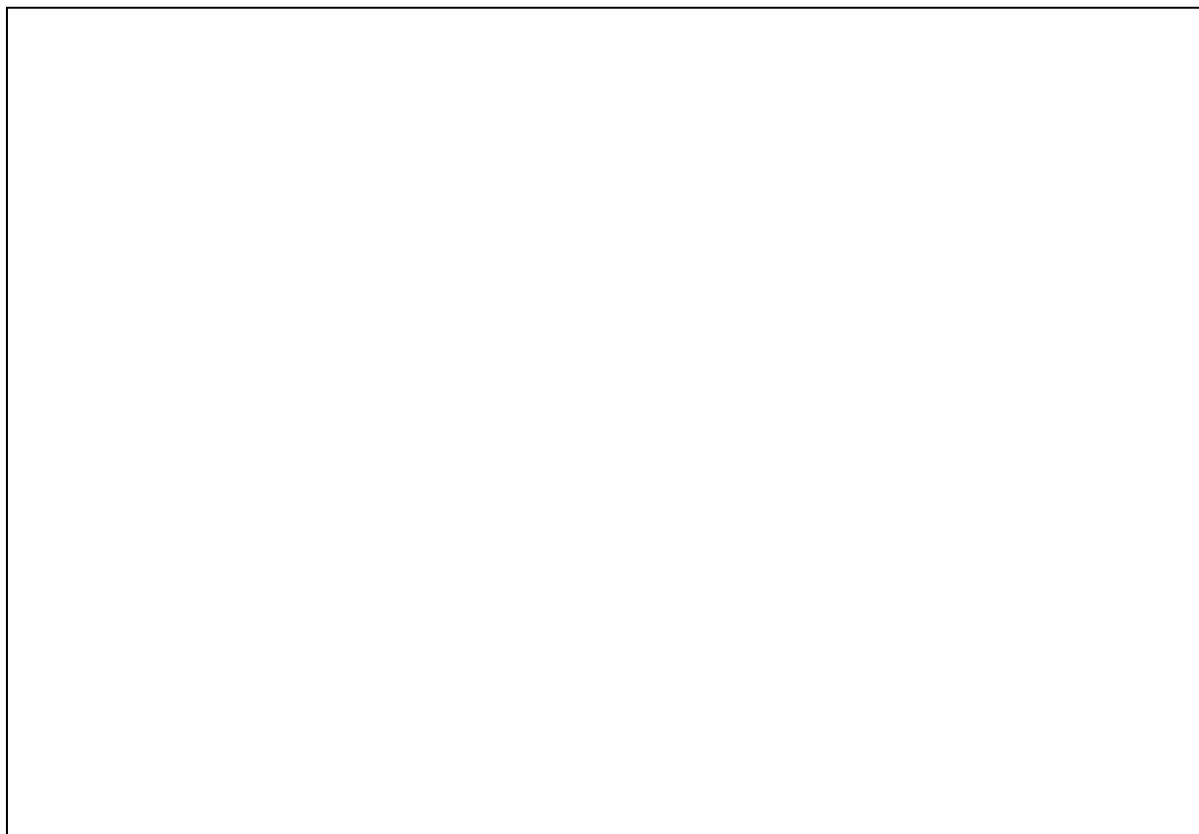
gdje je  $\Delta_r H_1(\text{anilin})$  reakcijska entalpija neutralizacije octenom, a  $\Delta_r H_2(\text{anilin})$  reakcijska entalpija neutralizacije klorovodičnom kiselinom.  $\Delta H(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2,092 \text{ kJ/mol}$ .

**Opis postupka:**



**Tablica 1.** Kalorimetrijsko određivanje entalpije Daniell-ovog članka.

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



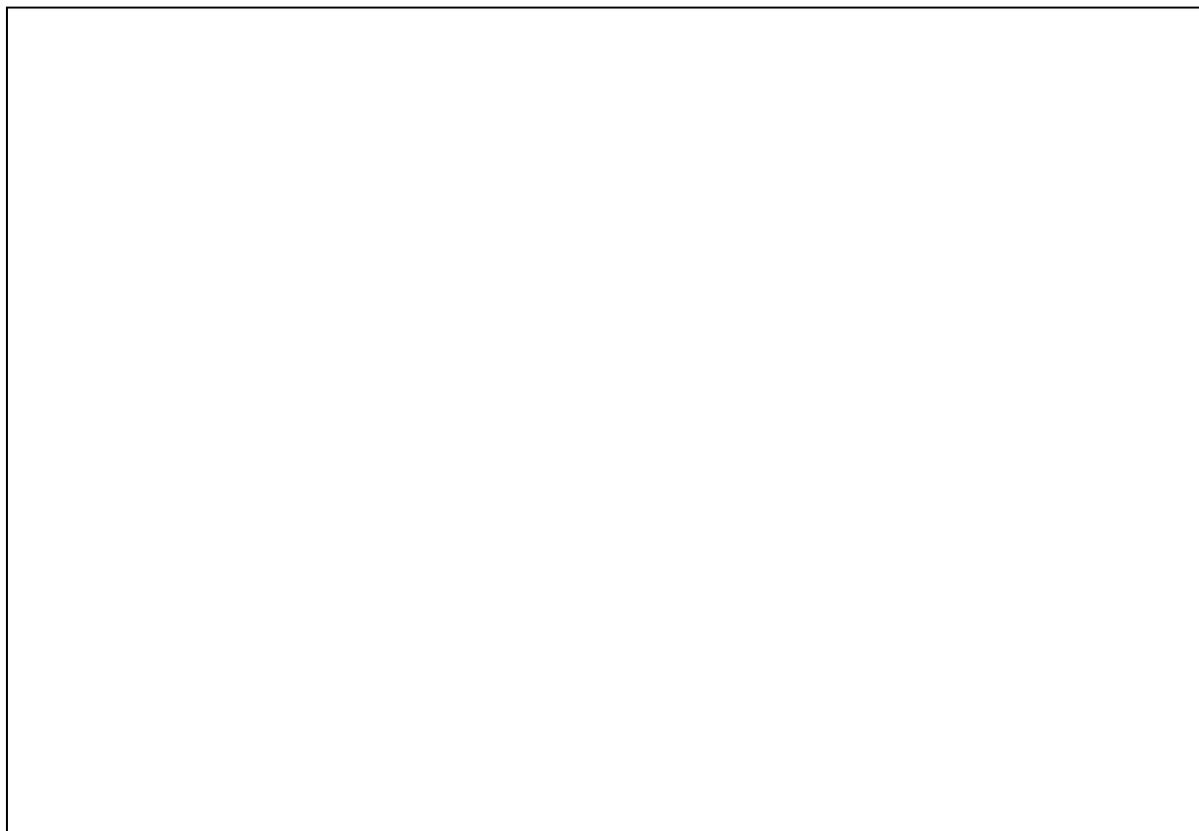
**Slika 2.** Određivanje promjene temperature ( $\Delta T$ ) za reakciju u Daniell-ovom članku.

**Račun:**



**Tablica 2.** Kalorimetrijsko određivanje entalpije neutralizacije anilina octenom kiselinom ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

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



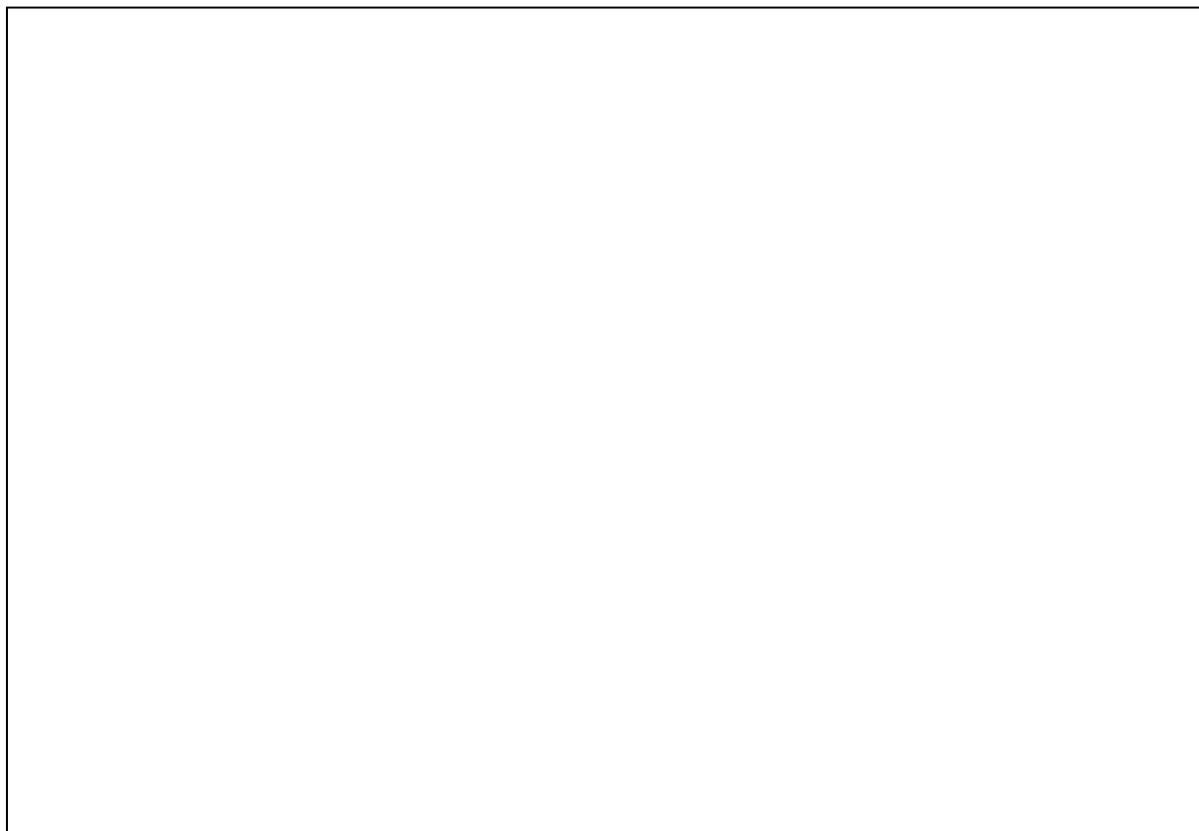
**Slika 3.** Određivanje promjene temperature ( $\Delta T$ ) za reakciju neutralizacije anilina octenom kiselinom.

**Račun:**



**Tablica 3.** Kalorimetrijsko određivanje entalpije neutralizacije anilina klorovodičnom kiselinom ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

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

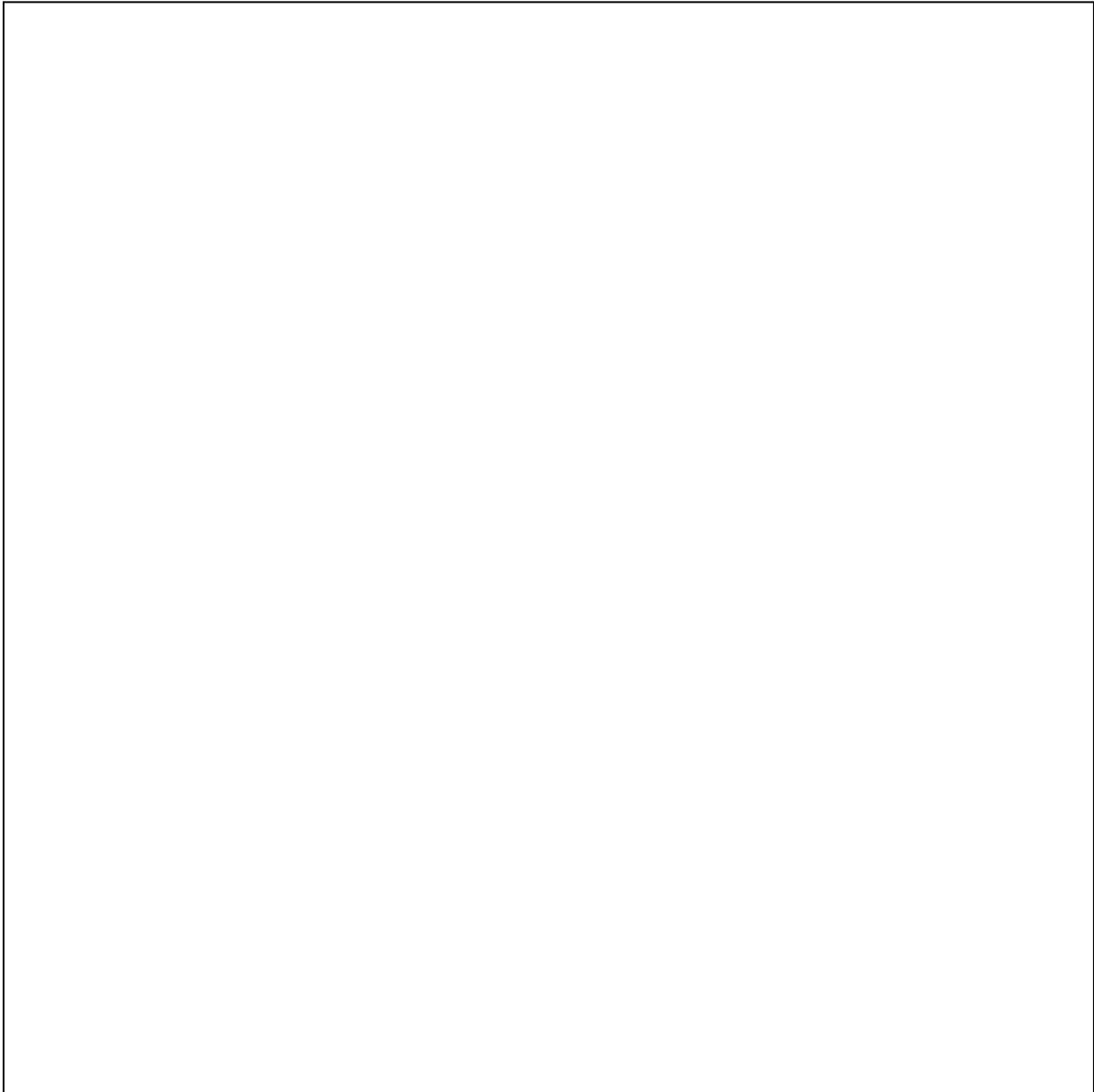


**Slika 4.** Određivanje promjene temperature ( $\Delta T$ ) za reakciju neutralizacije anilina klorovodičnom kiselinom.

**Račun:**



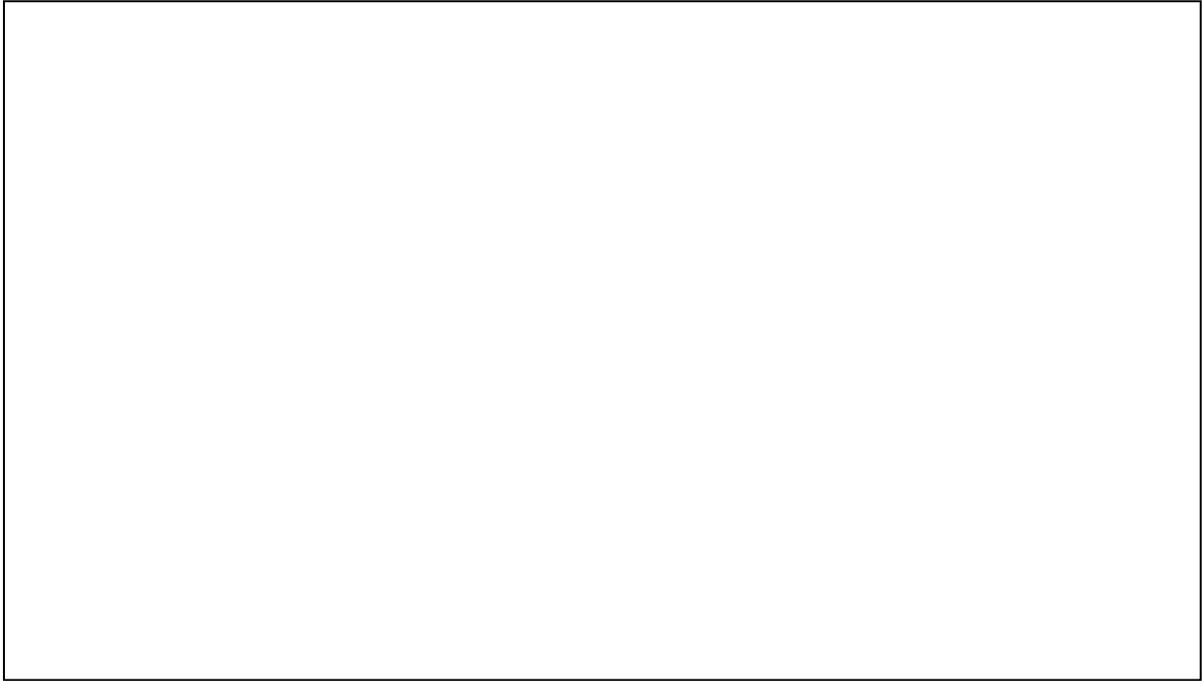
**Račun za određivanje konstante disocijacije anilina:**

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for the student to perform calculations and show the steps for determining the dissociation constant of aniline.

**Komentar rezultata:**

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for the student to provide a commentary or explanation of their results.

**Zaključak:**



## Vježba 10.

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

### KOLIGATIVNA SVOJSTVA

#### *Sniženje temperature očvršćivanja*

#### Uvod

Koligativna svojstva su termodinamička svojstva razrijeđenih otopina, koja ovise o broju prisutnih čestica otopljene tvari, tj. o koncentraciji otopine; ali ne i o vrsti tih čestica. Tako vodena otopina bilo kojeg neelektrolita molalитета 0,01 mol kg<sup>-1</sup> ima jednako vrelište, talište i osmotski tlak. Neke od metoda određivanja molarne mase nehlapljivih otopljenih tvari baziraju se na određivanju koligativnih svojstava: povišenja vrelišta, sniženja ledišta i osmotskog tlaka. Metoda određivanja sniženja ledišta (odnosno sniženja temperature očvršćivanja) je jedna od češće primjenjivanih metoda.

Kombinacijom Raoultovog zakona (relacija 1), koji kaže da je sniženje ravnotežnog tlaka para iznad otopine ( $\Delta p$ ) proporcionalno tlaku para iznad čistog otapala ( $p_1^\circ$ ) i molnom udjelu otapala u otopini ( $x_2$ ); te modificirane Clapeyronove jednačbe (relacija 2), koja prikazuje ovisnost ravnotežnog tlaka para o temperaturi ( $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ ), dobiva se relacija 3, koja povezuje sniženje ledišta otopine ( $\Delta T$ ) s molnim udjelom otopljene tvari ( $x_2$ ).

$$\Delta p = p_1^\circ \cdot x_2 \quad (1)$$

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_t H}{RT^2} \cdot p_1^\circ \quad (2)$$

$$\Delta T = \frac{R \cdot T_t^2}{\Delta_t H} x_2 \quad (3)$$

gdje je  $T_t$  temperatura taljenja otapala, a  $\Delta_t H$  molarna entalpija taljenja otapala. Budući da je u razrijeđenim otopinama količina otopljene tvari mala ( $n_2 \ll n_1$ , tj.  $x_2 \ll x_1$ ), iz čega slijedi da su količina ( $n_1$ ) odnosno molni udio otapala ( $x_1$ ) puno veći, pa se relacija 3 može modificirati na sljedeći način:

$$\Delta T = \frac{R \cdot T_t^2 M_1}{\Delta_t H} \cdot \frac{m_2}{M_2 m_1} \quad (4)$$

gdje je  $M_2$  molarna masa otopljene tvari, a  $M_1$  molarna masa otapala. Prvi član gornje jednadžbe uključuje fizikalne veličine karakteristične za otapalo, pa se mogu opisati molalnom krioskopskom konstantom ( $K_f / \text{K kg mol}^{-1}$ ) prema relaciji 5. Navedena konstanta predstavlja sniženje ledišta jedan molalne otopine (otopine koja sadrži 1 mol otopljene tvari po kilogramu otapala).

$$K_f = \frac{R \cdot T_t^2 M_1}{\Delta_t H} \quad (5)$$

Uvrštavanjem relacije 5 u relaciju 4 dobije se izraz (relacija 6) pogodan za računanje molarne mase otopljene tvari ( $M_2$ ):

$$\Delta T / \text{K} = K_f / \text{K kg mol}^{-1} \cdot \frac{m_2 / \text{g}}{M_2 / \text{g mol}^{-1} \cdot m_1 / \text{kg}} \quad (6)$$

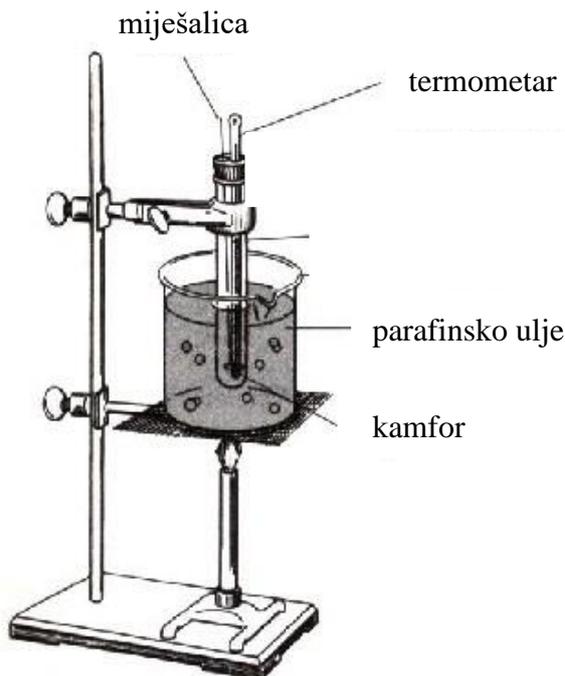
gdje je  $\Delta T$  sniženje ledišta (temperature očvršćivanja) otopine,  $m_2$  masa otopljene tvari,  $m_1$  masa otapala, a  $K_f$  molalna krioskopska konstanta koja za kamfor iznosi  $40 \text{ K kg mol}^{-1}$ .

**Zadatak vježbe:** Odrediti molarnu masu nepoznate tvari metodom sniženja temperature očvršćivanja (krioskopskom metodom).

**Pribor i kemikalije:** epruveta po Hagedornu, čep, termometar, čaša od 100 cm<sup>3</sup>, tarionik s tučkom, mrežica, tronog, plamenik, kamfor, uzorak nepoznate tvari, parafinsko ulje

### **Izvedba eksperimenta**

U široku epruvetu staviti 2,5 g kamfora koji prethodno treba dobro usitniti (izvagati praznu epruvetu i epruvetu s kamforom da se može odrediti točna masa dodanog kamfora). U čašu uliti parafinsko ulje i nakon toga čašu postaviti na azbestnu mrežicu. Epruvetu s kamforom i termometrom uronjenim u kamfor postaviti na stalak i uroniti u parafinsko ulje. Sve polako zagrijavati plamenikom dok se kamfor na rastali (zapisati temperaturni interval taljenja). Polagano je grijanje nužno da ne bi došlo do pregrijavanja parafinskog ulja, što bi moglo rezultirati razlijevanjem ili štrcanjem ulja iz čaše na azbestnu mrežicu, te uzrokovati požar (ukoliko ulje padne na azbestu mrežicu ODMAH prekinite zagrijavanje i zatražite pomoć tehničara i asistenta). Postupak ponoviti nekoliko puta radi preciznijeg određivanja temperature taljenja. Potom odvagati 0,3 g nepoznatog uzorka (izvagati praznu lađicu i lađicu s uzorkom) i odvagani uzorak dodati u epruvetu s kamforom, te ponoviti postupak određivanja temperature taljenja. Određivanje tališta čistoga kamfora ponoviti barem tri puta kao i određivanje tališta kamfora onečišćenoga nepoznatim uzorkom.



**Slika 1.** Slika aparature za određivanje temperature taljenja nepoznatog uzorka.

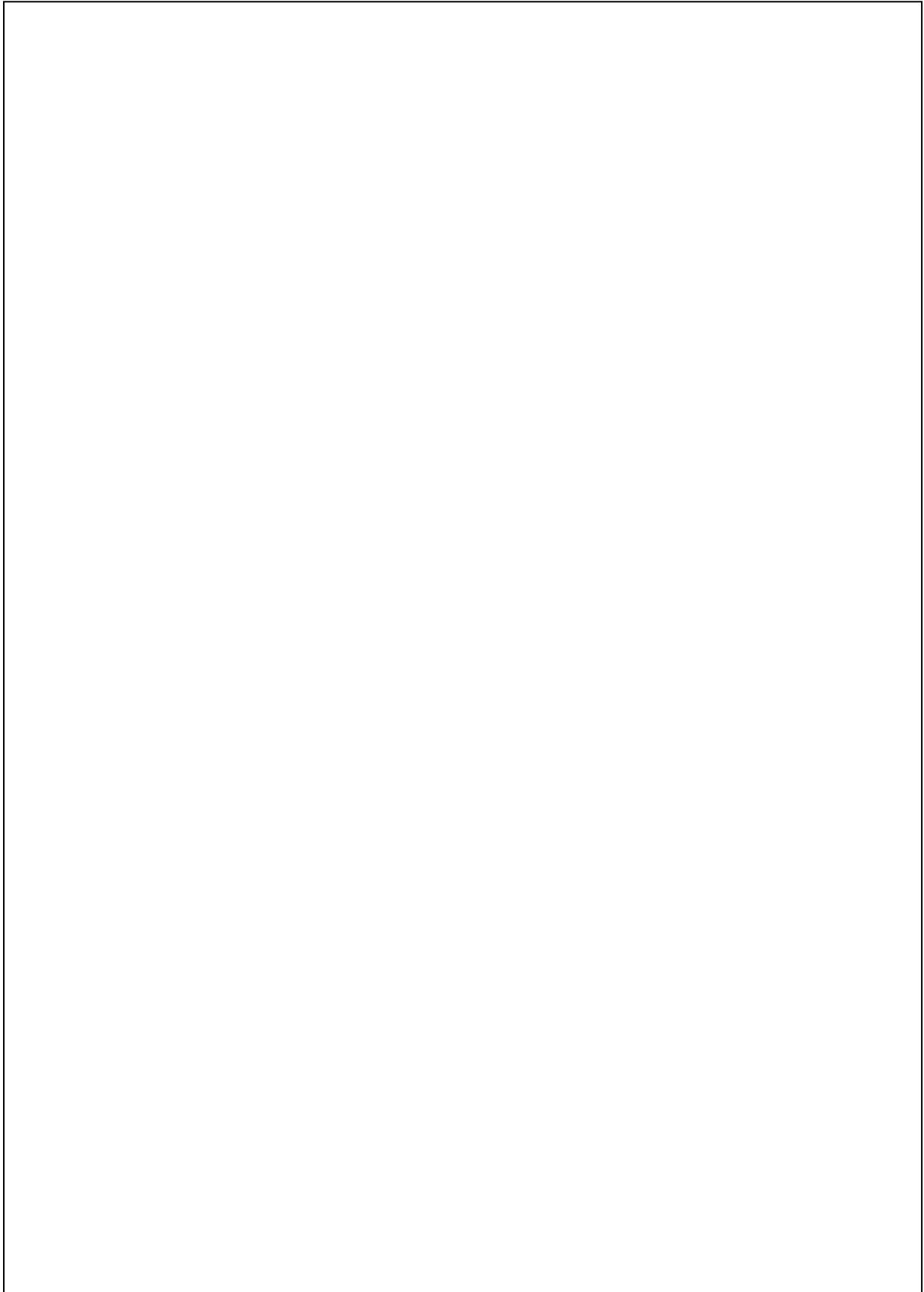
### Prikaz i obrada rezultata

Na osnovi točno izmjerenih masa uzorka ( $m_2$ ) i mase otapala ( $m_1$ ), te određene temperature taljenja otapala (kamfora) i nepoznatog uzorka, izračunati sniženje ledišta otopine prema relaciji:

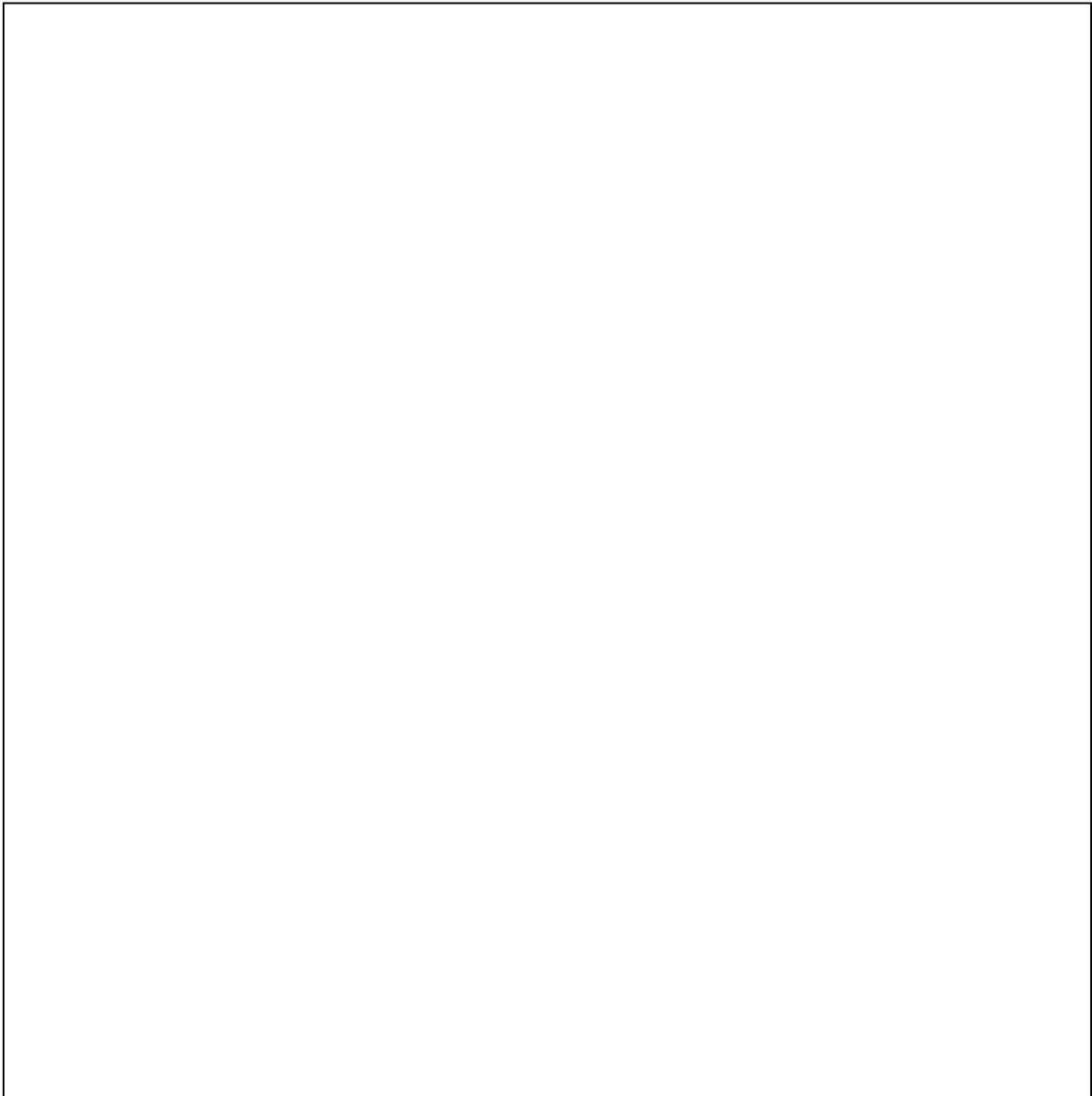
$$\Delta T = T_{\dagger} (\text{otapala}) - T_{\dagger} (\text{nepoznatog uzorka}) \quad (7)$$

gdje su  $T_{\dagger}$  temperature taljenja otapala odnosno nepoznatog uzorka (za račun uzeti srednju vrijednost tri mjerenja). Nakon toga treba izračunati molarnu masu nepoznatog uzorka pomoću relacije (6).

**Opis postupka:**



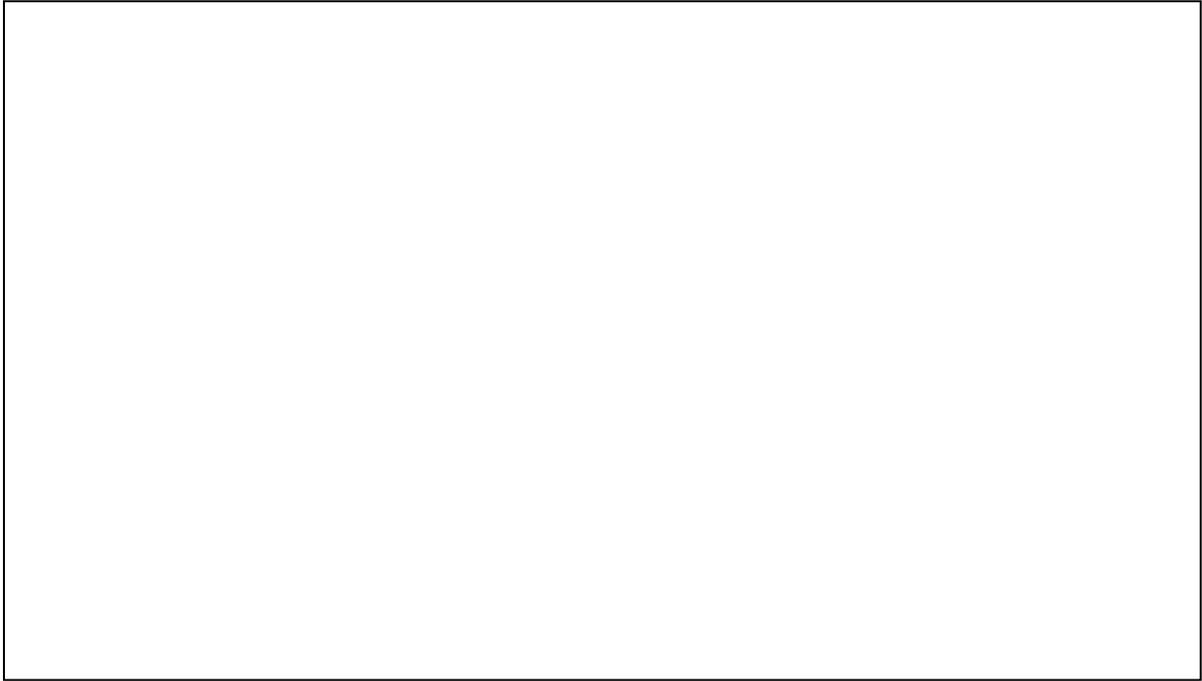
**Račun:**

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

**Komentar rezultata:**

A rectangular box with a thin black border, intended for a comment or explanation of the result.

**Zaključak:**



## 11. LITERATURNA VRELA

---

1. B. Marković, D. Miler, A. Rubčić, *Račun pogrešaka i statistika*, Sveučilišna naklada Liber, Zagreb, 1987.
2. Statistical treatment of data,  
<http://www.udel.edu/pchem/C446/Experiments/exp0.pdf>, 2.1.2012.
3. P. Atkins & J. De Paula, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 10<sup>th</sup> Ed., Oxford University Press, Oxford, 2014.
4. T. Cvitaš i N. Kallay, *Fizičke veličine i jedinice međunarodnog sustava*, Školska knjiga, Zagreb, 1980.
5. N. Kallay, S. Žalac, D. Kovačević, T. Preočanin i A. Čop, *Osnovni praktikum iz fizikalne kemije*, interna skripta, Fizičko-kemijski zavod Kemijski odsjek PMF-a, Zagreb, 2002.
6. N. Kallay, S. Žalac, T. Preočanin, D. Kovačević, *Fizikalno-kemijski praktikum II*, interna skripta, Fizičko-kemijski zavod Kemijski odsjek PMF-a, Zagreb, 1998.