



**Univerzitet u Beogradu
POLJOPRIVREDNI FAKULTET**

**PRAKTIKUM IZ PREDMETA
FIZIČKA HEMIJA**

dr Vladislav Rac
dr Vesna Rakić

Beograd, 2020.

Univerzitet u Beogradu - Poljoprivredni fakultet

Praktikum iz predmeta

Fizička hemija

Autori:

dr Vladislav Rac, docent

dr Vesna Rakić, redovni profesor

Recenzenti:

Ljiljana Damjanović-Vasilić, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Ljubiša Ignjatović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Izdavač: Univerzitet u Beogradu – Poljoprivredni fakultet

Za izdavača: Prof. dr Dušan Živković

Glavni i odgovorni urednik: Prof. dr Radojka Maletić

Tehnički urednik: Ivan Pantić

Štampa: CopyHouse, Gavrića Principa 2-6, Beograd, Srbija

Izdanje: Prvo

Tiraž: 50

Odlukom Odbora za izdavačku delatnost Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta u Beogradu od 17.01.2020. godine, br. 36/XII-2/4, odobreno je izdavanje i štampanje praktikuma iz predmeta Fizička hemija

Zabranjeno preštampavanje i fotokopiranje. Sva prava zadržava izdavač.

Predgovor

Ovaj praktikum namenjen je prvenstveno studentima prehrambene tehnologije Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Nastao je na osnovu višedecenijskog iskustva u radu sa studentima ovog usmerenja i po sadržaju odgovara jednosemestralnom kursu "Fizička hemija". Praktikum obuhvata ključne fizičko-hemijske oblasti (hemijska kinetika, hemijska termodinamika, pojave na granicama faza, koloidni sistemi,...) uključujući osnove fotometrijskih, polarimetrijskih i elektrohemijskih analitičkih metoda. Poseban akcenat u većini opisanih vežbi stavljen je na grafička određivanja i prikaze, naročito korišćenjem pravolinijskih funkcija. Za svaku vežbu date su *teorijske osnove*, *postupak* rada i detaljno objašnjenje *obrade podataka*. Praktikum sadrži sve potrebne tabele za unos rezultata merenja, prostor za neophodne grafike i proračune i predviđen je da ga studenti koriste kao osnovnu nastavnu literaturu za vežbe i laboratorijski dnevnik, istovremeno.

Autori se zahvaljuju dr Ivani Stojković Simatović i recenzentima dr Ljiljani Damjanović Vasilić i dr Ljubiši Ignjatoviću na korisnim sugestijama i pomoći pri izradi ovog praktikuma.

Beograd, 2019.

Autori

SADRŽAJ

1. OSOBINE TEČNOSTI	1
1.1. Određivanje gustine tečnosti	2
1.2. Određivanje koeficijenta površinskog napona tečnosti	4
1.3. Određivanje koeficijenta viskoznosti tečnosti	7
1.4. Pitanja	10
2. FOTOMETRIJA	11
2.1. Određivanje koncentracije metil-violeta	14
2.2. Određivanje konstante ravnoteže formiranja FeSCN^{2+}	17
2.3. Nefelometrijsko (turbidimetrijsko) određivanje koncentracije sulfatnih jona	21
2.4. Pitanja	25
3. POLARIMETRIJA	26
3.1. Određivanje specifičnog ugla rotacije saharoze	27
3.2. Pitanja	30
4. HEMIJSKA KINETIKA	31
4.1. Određivanje konstante brzine hidrolize saharoze	32
4.2. Pitanja	37
5. POTENCIOMETRIJA	38
5.1. Određivanje koncentracije Ag^+ jona potenciometrijskom titracijom	39
5.2. Pitanja	44
6. KONDUKTOMETRIJA	45
6.1. Zavisnost molarne provodljivosti od koncentracije KCl	46
6.2. Konduktometrijska titracija	51
6.3. Određivanje stepena i konstante disocijacije sirćetne kiseline	55
6.4. Pitanja	59
7. KOLOIDNI SISTEMI	60
7.1. Određivanje izoelektrične tačke kazeina	61
7.2. Pitanja	64
8. HEMIJSKA TERMODINAMIKA	65
8.1. Određivanje toplote rastvaranja NH_4NO_3	67
8.2. Određivanje parcijalnih molarnih zapremina smeše etanol - voda	74
8.3. Pitanja	78

9. EKSTRAKCIJA	79
9.1. Određivanje koeficijenta raspodele	80
9.2. Pitanja	81
10. POJAVE NA GRANICAMA FAZA – ADSORPCIJA	82
10.1. Određivanje parametara Lengmirove adsorpcione izoterme	84
10.2. Određivanje parametara Frojndlihove adsorpcione izoterme	89
10.3. Pitanja	94
11. METODA NAJMANJIH KVADRATA	95
11.1. Određivanje parametara pravolinijske zavisnosti (teorijska vežba)	95
11.2. Pitanja	97
Prilog A	98
Prilog B	99
Literatura	102

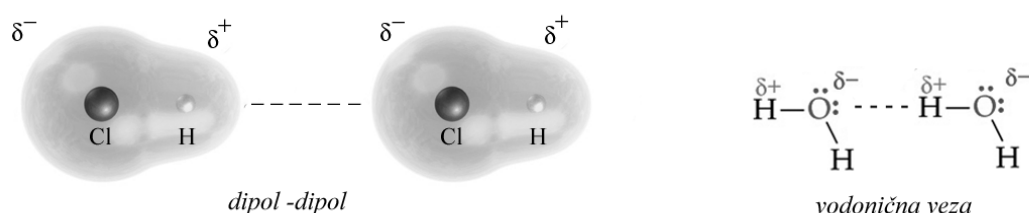
1. OSOBINE TEČNOSTI

Cilj poglavlja je upoznavanje studenata sa osnovnim osobinama tečnosti i postupcima za njihovo određivanje.

Predmet razmatranja u ovom poglavlju biće makroskopske osobine tečnosti - površinski napon i viskoznost, kao i metode za praktično određivanje odgovarajućih koeficijenata i gustine tečnosti. Pomenute osobine tečnog stanja (kao i sve druge: napon pare, tačka ključanja, itd) prvenstveno su uslovljene postojanjem **međumolekulskih interakcija**. Međumolekulske interakcije su privlačne (ili, na veoma malim rastojanjima, odbojne) sile koje deluju *između* molekula. Važno je razlikovati ih od unutarmolekulskih interakcija (hemijskih veza) koje učestvuju u građi molekula. Međumolekulske interakcije su, međutim, uslovljene građom molekula, tj. tipom hemijske veze i geometrijom molekula.

Najvažniji faktor koji utiče na tip i jačinu međumolekulskih interakcija je **polarnost** molekula. Ukoliko je hemijska veza u molekulu formirana među elementima sa dovoljno velikom razlikom elektronegativnosti, doći će do delimičnog razdvajanja naelektrisanja, tako da će veća gustina negativnog naelektrisanja (elektrona) biti skoncentrisana u blizini elektronegativnijeg atoma, dok će na atomu manje elektronegativnosti ostati „ogoljeno“ pozitivno naelektrisanje. Iako u celini neutralan, ovakav molekul imaće delimično razdvojena naelektrisanja i biće **polaran**.

Ukoliko se data supstanca sastoji od polarnih molekula, među njima se javljaju *dipol – dipol* interakcije (slika 1.1). Dipolni molekuli orijentišu se tako što je parcijalno negativni (δ^-) deo jednog molekula okrenut ka parcijalno pozitivnom (δ^+) delu drugog molekula i među njima dolazi do privlačenja. Ove interakcije spadaju u jake međumolekulske interakcije. Posebna vrsta dipol – dipol interakcija su *vodonične veze*, za koje je potrebno da u jednom molekulu postoji parcijalno pozitivni atom vodonika (vodonik vezan za veoma elektronegativan atom), a u drugom molekulu neki od atoma izrazite elektronegativnosti (N, O, F), među kojima dolazi do jakog privlačenja. Ukoliko je neka jonska supstanca rastvorena u polarnom rastvaraču (npr. NaCl u vodi), molekuli rastvarača orijentisaće se parcijalno pozitivnim delom ka negativnim jonima a parcijalno negativnim delom ka pozitivnim jonima i doći će do privlačenja koje se naziva *jon – dipol* interakcija. Ovo su najjače međumolekulske interakcije. U supstancama koje čine nepolarni molekuli moguće su samo slabe, *disperzione* međumolekulske interakcije. Pored navedenih, postoje i drugi tipovi međumolekulskih interakcija¹.



Slika 1.1. Primeri međumolekulskih interakcija.

¹ Za detaljno objašnjenje međumolekulskih interakcija videti Rakić, V. (2010): Fizička hemija za studente prehrambene tehnologije I deo, Poljoprivredni fakultet, Beograd.

1.1 ODREĐIVANJE GUSTINE TEČNOSTI

Teorijske osnove

Gustina se definiše kao odnos mase i zapremine, tj. kao masa jedinične zapremine i izražava se u jedinicama kg/m^3 .

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1.1)$$

Gustina zavisi od temperature, tako da svaki podatak za gustinu mora sadržati i napomenu pri kojoj je temperaturi ta gustina izmerena (ρ^t). Generalno, gustina se smanjuje kad se temperatura povisi (tela se šire zagrevanjem) i obrnuto. Voda je izuzetak. Njena gustina je najveća na $4\text{ }^\circ\text{C}$.

Gustina se može odrediti korišćenjem **areometra** ili **piknometra**.

Areometar (slika 1.2a) je zatopljena staklena cev sa proširenjem na donjem delu u kome se nalazi živa ili olovne kuglice što omogućuje plivanje u vertikalnom položaju. Gornji, uži deo je graduisan za *direktno očitavanje*. Jasno je da će areometar više tonuti u tečnosti manje gustine.

Piknometar je staklena posuda precizno određene zapremine. Postoje razne konstrukcije i oblici piknometara. Na slici 1.2b je prikazan piknometar kakav se koristi u laboratoriji za fizičku hemiju Poljoprivrednog fakulteta. U zatvaraču takvog piknometra postoji otvor. Pri merenju se piknometar napuni do vrha. Kada se stavi zatvarač, višak tečnosti izađe kroz otvor. Na taj način se obezbeđuje da se piknometar uvek potpuno napuni tj. da pri svakom merenju radimo sa istom zapreminom. Posle termostatisiranja, a pre vaganja, potrebno je proveriti da li je piknometar optimalno napunjen tečnošću.

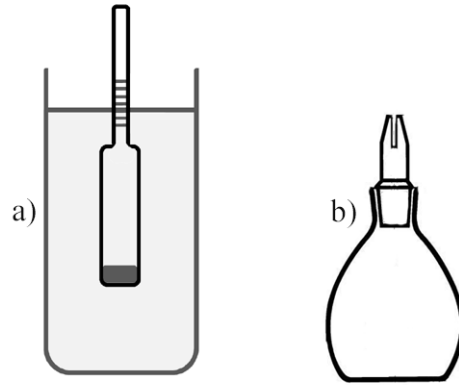
Njime se gustina određuje na sledeći način:

Prvo se meri masa čistog i suvog piknometra (m). Zatim se piknometar napuni vodom, pažljivo obriše i izmeri mu se masa (m_1). Potom se ispere, osuši, napuni ispitivanom tečnošću, obriše i ponovo važe (m_2). Masa vode koja odgovara zapremini piknometra jednaka je $m_1 - m$, dok je masa iste zapremine ispitivane tečnosti $m_2 - m$. Pre svakog vaganja napunjen piknometar treba termostatisirati u vodenom kupatilu željene temperature.

Na osnovu jednačine (1.1) dobijamo:

$$\rho_x^t = \frac{m_x}{m_{vode}} \rho_{vode}^t = \frac{m_2 - m}{m_1 - m} \rho_{vode}^t \quad (1.2)$$

Gustina vode je tablična vrednost (videti prilog A).



Slika 1.2. Ilustracije areometra (a) i piknometra (b).

Postupak/Obrada podataka

1. Napraviti rastvor soli po uputstvu asistenta.
2. Izmeriti gustinu areometrom.
3. Izmeriti prazan piknometar (m).
4. Napuniti piknometar vodom i staviti ga u termostat. Posle 15 minuta termostatanja izvaditi piknometar iz vodenog kupatila, pažljivo obrisati, proveriti da li je potpuno pun i zatim vagati na analitičkoj vagi (m_1). Merenje ponoviti tri puta. Odrediti srednju vrednost.
5. Postupak ponoviti za ispitivani rastvor. Odrediti srednju vrednost (m_2).
6. Korišćenjem jednačine (1.2) i podataka iz priloga A izračunati gustinu rastvora.

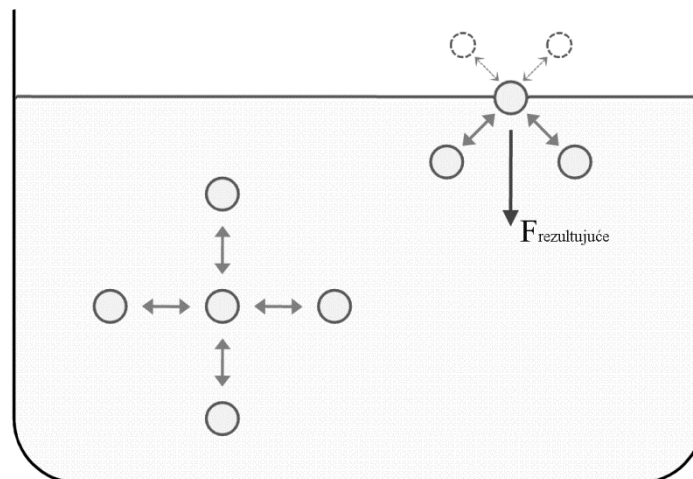
Proračun

1.2. ODREĐIVANJE KOEFICIJENTA POVRŠINSKOG NAPONA TEČNOSTI

Teorijske osnove

Površinski napon je pojava koja se javlja na površini tečnosti i ispoljava se kao sila koja teži da graničnu površinu svede na namanju moguću meru. Mera površinskog napona tečnosti naziva se koeficijent površinskog napona (σ) i izražava se u jedinicama N/m ili J/m².

Površinski napon nastaje kao posledica postojanja međumolekulskih sila u tečnosti. Molekul koji se nalazi u unutrašnjosti tečnosti okružen je drugim molekulima te tečnosti koji ga privlače jednakim međumolekulskim silama sa svih strana. Rezultanta ovih sila jednaka je nuli. Molekul koji se nalazi na površini tečnosti privlače s jedne strane molekuli iz tečnosti, a sa druge strane molekuli gasa (npr. vazduha) koji se nalazi iznad tečnosti. S obzirom na to da je gustina gasa daleko manja od gustine tečnosti, jasno je da će privlačenje koje oseća molekul na površini biti mnogo jače iz tečnosti nego iz gasa. Rezultanta privlačnih sila usmerena je ka unutrašnjosti tečnosti (slika 1.3).



Slika 1.3. Međumolekulske sile u tečnosti i na površini tečnosti.

Površinski napon zavisi od jačine međumolekulskih interakcija zastupljenih u tečnosti – što su interakcije jače, veći je koeficijent površinskog napona. Iz ovoga sledi da će voda, zbog prisustva jakih vodoničnih veza, imati veći koeficijent površinskog napona (0,072 N/m na 25 °C) od nepolarnog heksana (0,018 N/m na 25 °C), kod koga postoje mnogo slabije međumolekulske interakcije.

Sa povišenjem temperature tečnosti koeficijent površinskog napona tečnosti opada. Razlog je što na višoj temperaturi molekuli poseduju veću kinetičku energiju, pa efekti koje izazivaju međumolekulske interakcije (među kojima je i površinski napon) manje dolaze do izražaja.

Koeficijent površinskog napona može se meriti primenom Traubeovog **stalagmometra** (slika 1.4). Stalagmometar je staklena cev, sa proširenjem (rezervoarom) u sredini i kapilaram² na kraju. Kapilara se završava ravnom površinom, što omogućava isticanje tečnosti u kapima. Kap tečnosti će se formirati kada njena masa bude dovoljno velika da nadvlada površinski napon – masa kapi, m , proporcionalna je koeficijentu površinskog napona.

$$m = K\sigma \quad (1.3)$$

gde je K konstanta proporcionalnosti.

Masa kapi takođe je jednaka:

$$m = \frac{V\rho}{n} \quad (1.4)$$

gde je V ukupna zapremina tečnosti, ρ gustina tečnosti, a n broj kapi.

Sledi:

$$K\sigma = \frac{V\rho}{n} \quad (1.5)$$

Ako iz stalagmometra isteknu jednake zapremine dve tečnosti, od kojih jedna (npr. voda) ima poznat koeficijent površinskog napona (σ_0), nepoznati koeficijent površinskog napona ispitivane tečnosti (σ_x) biće:

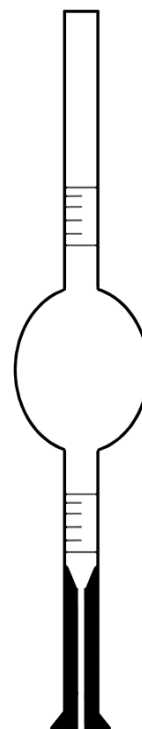
$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{\rho_x n_0}{\rho_0 n_x} \quad (1.6)$$

gde su ρ_x i ρ_0 gustine ispitivane tečnosti i vode, a n_x i n_0 brojevi kapi ispitivane tečnosti i vode, redom.

Gustina nepoznate tečnosti određuje se u nezavisnom eksperimentu (areometrom i piknometrom, vidi poglavlje 1.1). Gustina vode i koeficijent površinskog napona vode su poznati tabelarni podaci za određenu, konstantnu temperature (Prilog A).

Postupak

1. Napraviti rastvor soli po uputstvu asistenta.
2. Odrediti gustinu rastvora areometrom i piknometrom (vidi poglavlje 1.1).
3. Termostatirati rastvor na zadatoj temperaturi u vodenom kupatilu.
4. Povuci destilovanu vodu u stalagmometar iznad gornje oznake. Pustiti tečnost da slobodno ističe i izbrojati koliko kapi istekne iz zapremine između gornje i donje oznake stalagmometra. Postupak ponoviti tri puta i izračunati srednju vrednost.
5. Ponoviti postupak za ispitivani rastvor.



Slika 1.4. Traubeov stalagmometar

² Kapilara (ili kapilarna cev) je cevčica malog promera, obično < 1 mm.

Obrada podataka

6. Rezultate predstaviti tabelarno

Tabela 1.1. Prikazivanje rezultata.

	n_1	n_2	n_3	n_s
Voda				
Ispitivani rastvor				

7. Izračunati koeficijent površinskog napona rastvora, koristeći jednačinu (1.6) i podatke iz Priloga A.

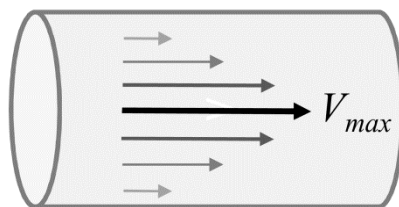
Proračun

1.3. ODREĐIVANJE KOEFICIJENTA VISKOZNOSTI TEČNOSTI.

Teorijske osnove

Osnovna osobina tečnosti je njihova sposobnost da teku. Tečnosti, međutim, pokazuju i otpor proticanju i ovaj otpor može biti veoma različit za različite tečnosti (uporedite vodu i med, na primer). Osobina koja opisuje otpor proticanju naziva se **viskoznost**. Kvantitativno merilo viskoznosti je koeficijent viskoznosti (Pa s).

Proticanje tečnosti kroz usku cev možemo slikovito zamisliti kao kretanje velikog broja *slojeva tečnosti*, među kojima postoji *trenje*. Trenje među slojevima potiče od privlačnih međumolekulskih interakcija, čiju jačinu određuju polarnost, veličina i oblik molekula. Jače međumolekulske interakcije dovode do veće viskoznosti tečnosti³. Posledica postojanja trenja među slojevima tečnosti je postojanje različitih brzina kretanja slojeva – najbrži će biti sloj u centru cevi, dok će brzina opadati ka zidovima cevi.



Slika 1.5. Ilustracija kretanja tečnosti kroz kapilarnu cev; V_{max} – najveća brzina.

Matematičko razmatranje ovakve postavke kretanja tečnosti dao je Njutn:

$$F_t = \eta A \frac{dv}{dx} \quad (1.7)$$

gde je F_t sila unutrašnjeg trenja među slojevima, η koeficijent viskoznosti, A dodirna površina slojeva, a dv/dx gradijent brzine (promena brzine duž poprečnog preseka cevi).

Koeficijent viskoznosti opada sa porastom temperature jer povećanje temperature dovodi do povećanja kinetičke energije (energije kretanja) molekula, pa molekuli u većoj meri mogu da savladaju privlačne međumolekulske sile koje viskoznost izazivaju.

Koeficijent viskoznosti tečnosti može se odrediti korišćenjem Osvaldovog viskozimetra. Ovaj viskozimetar zapravo je U - cev sa dva rezervoara, koja u jednom kraku sadrži kapilaru (slika 1.6). Metoda se zasniva na merenju brzine isticanja tečnosti kroz kapilaru, pod uticajem gravitacije. Vreme isticanja tečnosti, za dati viskozimetar, matematički je povezano sa koeficijentom viskoznosti, gustinom i konstantom viskozimetra, K (koja je određena tehničkim karakteristikama viskozimetra - dužinom i prečnikom kapilare, zapreminom rezervoara...):

$$\eta = K \rho t \quad (1.8)$$

Ako se odrede vremena isticanja ispitivane tečnosti i tečnosti poznatog koeficijenta viskoznosti (npr. vode) može se izračunati koeficijent viskoznosti ispitivane tečnosti:

³ Gasovi takođe imaju viskoznost, ali mnogo manju od tečnosti.

$$\eta_x = \eta_0 \frac{\rho_x t_x}{\rho_0 t_0} \quad (1.9)$$

gde su η_x i η_0 koeficijenti viskoznosti, ρ_x i ρ_0 gustine, a t_x i t_0 vremena isticanja ispitivane tečnosti i vode, redom.

Gustina nepoznate tečnosti određuje se u nezavisnom eksperimentu (areometrom i piknometrom, vidi poglavlje 1.1). Gustina vode i koeficijent viskoznosti vode su poznati tabelarni podaci za određenu, konstantnu temperaturu (Prilog A).

Postupak

1. Napraviti rastvor soli po uputstvu asistenta.
2. Odrediti gustinu rastvora areometrom i piknometrom (vidi poglavlje 1.1).
3. Uroniti viskozimetar u termostad. Povuci destilovanu vodu u viskozimetar iznad gornje oznake.
4. Pustiti vodu da slobodno ističe i meriti vreme isticanja iz zapremine između gornje i donje oznake. Postupak ponoviti tri puta i izračunati srednju vrednost.
5. Ponoviti postupak za ispitivani rastvor.

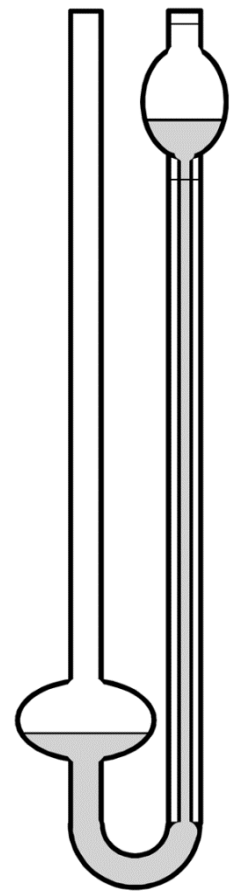
Obrada podataka

6. Rezultate predstaviti tabelarno

Tabela 1.2. Prikazivanje rezultata.

	t_1	t_2	t_3	t_s
Voda				
Ispitivani rastvor				

7. Izračunati koeficijent viskoznosti rastvora, koristeći jednačinu (1.9) i podatke iz Priloga A.



Slika 1.6. Osvaldov viskozimetar

Proračun

1.4. Pitanja

1. Šta su međumolekulske interakcije?
2. Između kakvih molekula se javljaju vodonične veze?
3. Zašto se javlja polarnost molekula?
4. Definisati površinski napon.
5. Objasniti zašto se javlja površinski napon.
6. Kakav je uticaj temperature na koeficijent površinskog napona? Objasniti.
7. Šta je viskoznost?
8. Objasniti uzrok pojave viskoznosti.
9. Objasniti uticaj temperature na koeficijent viskoznosti.
10. Kako se menja gustina vode sa promenom temperature?

2. FOTOMETRIJA

Cilj poglavlja je usvajanje najvažnijih znanja o interakcijama elektromagnetnog zračenja sa rastvorima i suspenzijama i principima primene fotometrije u analitičke svrhe.

Mnoge metode kvantitativne analize zasnovane su na interakciji elektromagnetnog zračenja sa materijom. U ovom poglavlju bavićemo se samo jednim delom spektra elektromagnetnog zračenja, vidljivom svetlošću, i njenom apsorpcijom od strane molekula. Izvedene zakonitosti biće iskorišćene za kvantitativna određivanja koncentracije obojenih rastvora.

Elektromagnetno zračenje karakterišu njegova energija (E), frekvencija (ν) i talasna dužina (λ), koje su matematički povezane:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

gde je h Plankova konstanta, a c brzina svetlosti.

Elektromagnetno zračenje koje sadrži talase većeg broja različitih talasnih dužina (frekvencija) naziva se *polihromatsko* (grčki: više boja), dok se zračenje tačno definisane talasne dužine (ili uskog opsega talasnih dužina) naziva *monohromatsko* (grčki: jedna boja).

U zavisnosti od talasne dužine (tabela 2.1), elektromagnetno zračenje može u interakciji sa molekulima izazvati različite efekte koji se koriste kao osnova odgovarajućih instrumentalnih analitičkih metoda (npr. pobuđivanje elektrona – UV i vidljiva svetlost; pobuđivanje vibracija u molekulima – infracrveno (IC) zračenje).

Tabela 2.1. Spektar elektromagnetnog zračenja (okvirna podela po talasnim dužinama).

Zračenje	Talasna dužina (m)
γ	$< 10^{-11}$
X	$10^{-11} - 10^{-8}$
Ultraljubičasto	$10^{-8} - 4 \cdot 10^{-7}$
Vidljiva svetlost	$4 \cdot 10^{-7} - 7.5 \cdot 10^{-7}$
Infracrveno	$7.5 \cdot 10^{-7} - 10^{-4}$
Mikrotalasno	$10^{-4} - 10^{-1}$
Radiotalasno	$> 10^{-1}$

Pri apsorpciji UV zračenja i vidljive svetlosti dolazi do ekscitacije elektrona u molekulima, tj. do prelaska elektrona iz molekulskih orbitala niže energije u orbitale više energije. Pri tome, određeni molekul apsorbovaće selektivno, apsorbujući zračenje samo onih energija (talasnih dužina) koje odgovaraju razlici energija molekulskih orbitala između kojih se prelaz vrši⁴. Jedna od posledica selektivne apsorpcije svetlosti je i postojanje boja. Svaka boja odgovara svetlosti određenog opsega talasnih dužina (tabela 2.2). Ukoliko je neki objekat žut, to zapravo znači da je svetlost, pri odbijanju od objekta na putu do oka, delimično apsorbovana molekulima objekta, i to selektivno, tako što su neke talasne dužine

⁴ Navedeno objašnjenje je pojednostavljeno, ali dovoljno za potrebe ovog kursa.

apsorbovane a neke ne. U konkretnom slučaju, objekat apsorbuje plavi deo spektra svetlosti, i do oka stiže žuta svetlost.

Tabela 2.2. Boja svetlosti i odgovarajući opsezi talasnih dužina.

Talasna dužina (nm)	Boja
400 – 450	ljubičasta
450 – 480	plava
480 – 500	plavo-zelena
500 – 560	zelena
560 – 590	žuta
590 – 625	narandžasta
625 – 750	crvena

U daljem tekstu razmotrićemo interakciju monohromatske svetlosti sa rastvorima. Kada monohromatska svetlost intenziteta I_0 padne na providnu tečnost, jedan deo biće propušten (I_P), jedan deo reflektovan (I_R), a jedan deo apsorbovan (I_A):

$$I_0 = I_R + I_A + I_P \quad (2.2)$$

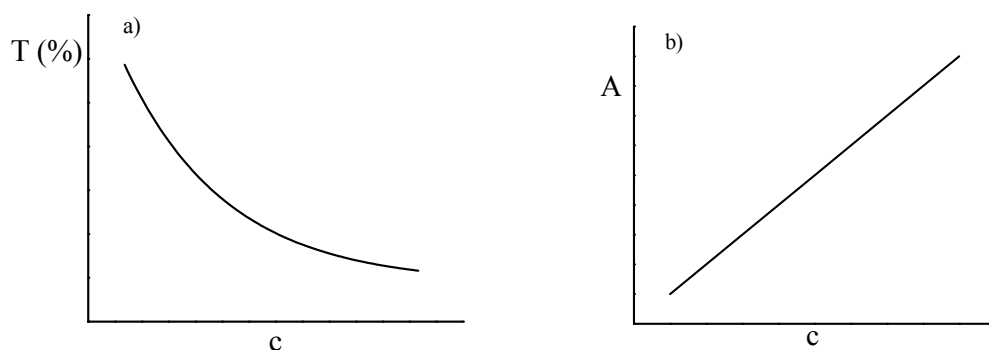
Odnos intenziteta propuštene i upadne svetlosti naziva se **transparencija (T)** :

$$T = \frac{I_P}{I_0} = 10^{-abc} \quad (2.3)$$

gde je c koncentracija rastvora; b dužina puta svetlosti kroz rastvor (širina kivete); a je **apsorpcioni koeficijent** (ili apsorptivnost) – veličina karakteristična za svaki molekul, zavisna od talasne dužine.

Kako je zavisnost transparencije od koncentracije eksponencijalno opadajuća (slika 2.1a) za kvantitativna merenja pogodnije je raditi sa **apsorbancijom (A)** (slika 2.1b):

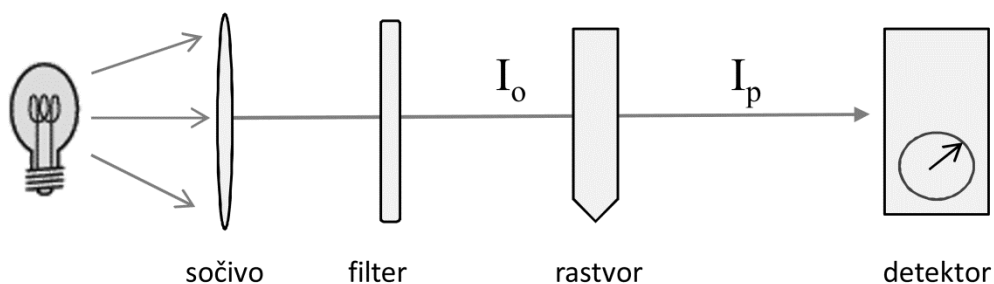
$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I_P} = abc \quad (2.4)$$



Slika 2.1. Zavisnost transparencije (a) i apsorbcije (b) od koncentracije

Ovo je uobičajena forma Lamber-Berovog zakona koja dovodi u linearnu vezu apsorbanciju rastvora (koju je moguće eksperimentalno meriti) i njegovu koncentraciju. Iako se u ovoj vežbi bavimo samo obojenim rastvorima, zakonitost vazi i za apsorpciju zračenja iz UV i IC oblasti.

Instrument kojim se meri intenzitet zračenja propuštenog kroz analizirani rastvor naziva se fotoelektrični **kolorimetar**. Na slici 2.2 prikazana je uprošćena šema ovakvog aparata. Kao izvor svetlosti koristi se volframova sijalica koja emituje polihromatsku svetlost. Svetlost se pomoću kolimatorskog sočiva usmerava na monohromator, deo kolorimetra koji iz nje izdvaja uzani deo spektra, monohromatsku svetlost. Kolorimetar koristi veoma jednostavne monohromatore – selektivne apsorpcione filtere, koji su obično napravljeni od obojenog poliranog stakla. Ovakvi filteri daju približno monohromatsku svetlost, opsega oko 30 do 50 nm. Potrebno je da filter bude izabran tako da maksimalno propušta one talasne dužine koje ispitivani rastvor maksimalno apsorbuje – rastvor i filter moraju biti komplementarnih boja. U savremenim uređajima (spektrofotometrima) ulogu monohromatora imaju prizme ili najčešće difrakcione rešetke, koje mogu dati svetlost opsega 1 nm. Po prolasku kroz monohromator, svetlost se usmerava na kivetu sa tečnim uzorkom, gde se jedan njen deo apsorbuje. Intenzitet propuštene svetlosti meri se detektorom, u kome se svetlost pretvara u električni signal. Sa kolorimetra se direktno mogu očitavati vrednosti transparentcije i apsorbancije.



Slika 2.2. Pojednostavljena šema kolorimetra.

2.1. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE METIL-VIOLETA

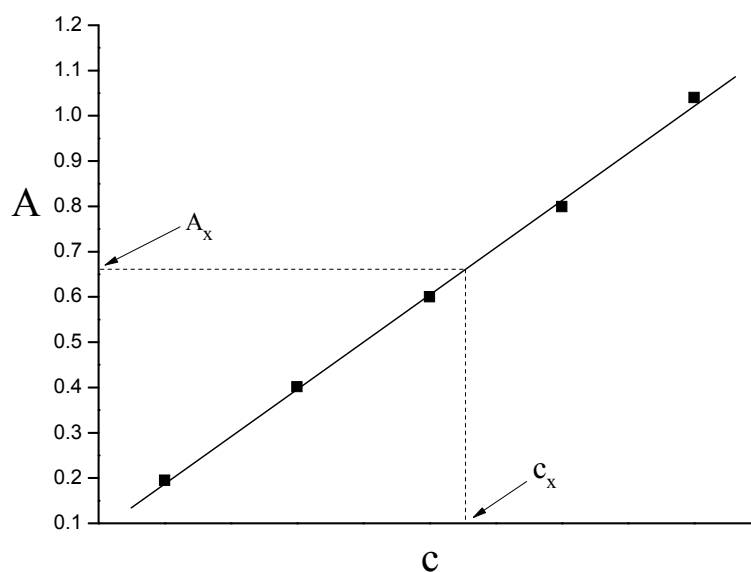
Teorijske osnove

Osnovu za fotometrijsko određivanje koncentracije rastvora predstavlja Lamber-Berov zakon, koji definiše linearnu zavisnost apsorbancije i koncentracije rastvora:

$$A = abc \quad (2.5)$$

gde je c koncentracija rastvora, b dužina puta svetlosti kroz rastvor, a apsorpcioni koeficijent.

Ukoliko napravimo niz rastvora (poznatih) različitih koncentracija neke supstance, i rastvorima izmerimo apsorbanciju, svi parovi vrednosti (A , c) zadovoljavaće jednačinu (2.5), a grafički prikaz $A=f(c)$ formiraće pravolinijsku zavisnost. Takođe, za svaki rastvor *nepoznate* koncentracije iste supstance možemo tvrditi da i on mora zadovoljavati Lamber – Berov zakon i da se tačka (A_x , c_x) takođe mora nalaziti na istoj pravoj liniji. Dakle, za izmerenu vrednost A_x , nepoznata koncentracija se može odrediti očitavanjem sa grafika, što je ilustrovano na slici 2.3. Opisano razmatranje je osnov **metode kalibracione krive**, koja se najčešće koristi za fotometrijsko određivanje koncentracije rastvora. Kalibraciona kriva biće zaista pravolinijska samo u određenom opsegu koncentracija. Preporučuje se rad sa rastvorima koji daju vrednosti apsorbancije od 0,1 do 1.



Slika 2.3. Određivanje nepoznate koncentracije metodom kalibracione krive.

Osim grafičkim putem, koncentracija se (tačnije) može odrediti matematički, što je opisano u poglavlju 11.

Pored metode kalibracione krive, koristi se i **metoda poređenja sa standardnim rastvorom**. Prema jednačini 2.5, za rastvor poznate koncentracije (standarda) važiće

$$A_s = abc_s \quad (2.6)$$

a za rastvor nepoznate koncentracije

$$A_x = abc_x \quad (2.7)$$

Deljenjem jednačina (2.7) i (2.6) dolazimo do jednostavnog izraza

$$c_x = c_s \frac{A_x}{A_s} \quad (2.8)$$

Metoda poređenja sa standardnim rastvorom je brža, ali znatno manje pouzdana od metode kalibracione krive.

Postupak

1. Napraviti standardne rastvore metil violeta (MV) po usmenom uputstvu asistenta. Izračunati koncentracije rastvora.
2. Kalibrisati kolorimetar sipanjem destilovane vode u kivetu i podešavanjem na 100 % transparentije tj. 0 apsorbancije.
3. Izmeriti vrednosti aposrbancije i transparentije za sve standardne rastvore, kao i za rastvor nepoznate koncentracije.
5. Rezultate predstaviti tabelarno:

Tabela 2.3. Prikazivanje rezultata.

	V_{MV} (ml)	c (mol/dm ³)	T (%)	A
1				
2				
3				
4				
5				
x				

Obrada podataka

1. Grafički konstruisati kalibracionu krivu $A = f(c)$.
2. Sa kalibracionog grafika odrediti nepoznatu koncentraciju.

Proračun

Strana za grafik $A=f(c)$

2.2. ODREĐIVANJE KONSTANTE RAVNOTEŽE FORMIRANJA FeSCN^{2+}

Teorijske osnove

Mnoge hemijske reakcije ne odvijaju se samo u smeru dobijanja produkata od reaktanata, već se one istovremeno odigravaju i u suprotnom smeru, od produkata ka reaktantima. Ovakve reakcije nazivaju se povratne i mogu se ilustrovati sledećom jednačinom:



Brzina nastajanja produkata (v_+) i brzina nastajanja reaktanata (v_-) date su izrazima:

$$v_+ = k_+[A]^a[B]^b \quad i \quad v_- = k_-[C]^c[D]^d \quad (2.10)$$

gde su k_+ i k_- odgovarajuće konstante brzina.

Ukoliko u trenutku $t=0$ u reakcionoj smeši postoje samo reaktanti A i B, brzina nastajanja produkata će se u toku reakcije smanjivati zbog opadanja koncentracije reaktanata, a brzina povratne reakcije će rasti, jer raste koncentracija produkata. U trenutku kada se dve brzine izjednače, koncentracije svih učesnika reakcije neće se više menjati, iako će se obe reakcije i dalje dešavati, ali jednakom brzinom. Ovakvo stanje naziva se stanje **dinamičke hemijske ravnoteže**. Kako je u ravnoteži $v_+ = v_-$ važi:

$$k_+[A]_{eq}^a[B]_{eq}^b = k_-[C]_{eq}^c[D]_{eq}^d \quad (2.11)$$

gde eq označava ravnotežnu koncentraciju (*equilibrium*).

Sada se može napisati:

$$K = \frac{[C]_{eq}^c[D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a[B]_{eq}^b} = \frac{k_+}{k_-} \quad (2.12)$$

gde je K **konstanta ravnoteže**. Ukoliko je, za neku reakciju, $K \gg 1$, favorizovano je stvaranje produkata, dok je za $K \ll 1$ ravnoteža pomerenjena ka stvaranju reaktanata, kojih će u tom slučaju biti značajno više u stanju ravnoteže.

U ovoj vežbi određuje se konstanta ravnoteže formiranja kompleksnog jona FeSCN^{2+} :



Konstanta ravnoteže ove reakcije je:

$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_{eq}}{[\text{Fe}^{3+}]_{eq}[\text{SCN}^-]_{eq}} \quad (2.14)$$

Kompleksni jon FeSCN^{2+} je izrazito crvene boje (apsorbuje svetlost $\lambda = 447 \text{ nm}$), što omogućuje jednostavno određivanje njegove koncentracije primenom kolorimetrije, tj Lamber-Berovog zakona.

Stvaranje FeSCN^{2+} omogućuje hemijska reakcija $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ i KSCN . Svi rastvori $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ biće zakišljeni azotnom kiselinom, kako bi se izbeglo formiranje nerastvornog hidroksida gvožđa ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(s) + 3\text{H}^+$).

Za određivanje konstante ravnoteže koristeće se rastvori sa uporedivim početnim koncentracijama reaktanata, kako bi došlo do hemijske ravnoteže u reakciji. Ravnotežne koncentracije FeSCN^{2+} biće određene na osnovu prethodno formirane kalibracione krive.

Za konstruisanje kalibracione krive koristeće se rastvori u kojima je $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ u velikom višku, kako bi se ravnoteža reakcije pomerila u potpunosti ka stvaranju FeSCN^{2+} . Tada možemo smatrati da važi $[\text{SCN}^-]_0 = [\text{FeSCN}^{2+}]$.

Postupak

1. Kolorimetrom izmeriti apsorbancije standardnih rastvora FeSCN^{2+} (opseg koncentracija od $8 \cdot 10^{-5}$ do $4 \cdot 10^{-4}$ M). Konstruisati kalibracionu krivu.
2. Napraviti rastvore po podacima iz tabele 2.4.

Tabela 2.4. Podaci za pravljenje rastvora.

	0.002 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (ml)	0.002M KSCN (ml)	H_2O (ml)
1	5.0	1.0	4
2	5.0	2.0	3
3	5.0	3.0	2
4	5.0	4.0	1
5	5.0	5.0	0

3. Izmeriti apsorbancije napravljenih rastvora. Korišćenjem kalibracione krive odrediti koncentraciju $[\text{FeSCN}^{2+}]_{eq}$ za svaki rastvor.

Obrada podataka

1. Izračunati početne koncentracije $[\text{Fe}^{3+}]_0$ i $[\text{SCN}^-]_0$ koristeći podatke iz tabele 2.4.
2. Izračunati ravnotežene koncentracije $[\text{Fe}^{3+}]_{eq}$ i $[\text{SCN}^-]_{eq}$ i vrednost konstante ravnoteže koristeći jednačine:

$$[\text{Fe}^{3+}]_{eq} = [\text{Fe}^{3+}]_0 - [\text{FeSCN}^{2+}]_{eq} \quad (2.15)$$

$$[\text{SCN}^-]_{eq} = [\text{SCN}^-]_0 - [\text{FeSCN}^{2+}]_{eq} \quad (2.16)$$

$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_{eq}}{[\text{Fe}^{3+}]_{eq}[\text{SCN}^-]_{eq}} \quad (2.17)$$

3. Rezultate prikazati tabelarno.

Tabela 2.5. Prikazivanje rezultata.

	1	2	3	4	5
A					
$[FeSCN^{2+}]_{eq}$ (sa grafika)					
$[Fe^{3+}]_0$					
$[Fe^{3+}]_{eq}$					
$[SCN]_0$					
$[SCN]_{eq}$					
K					

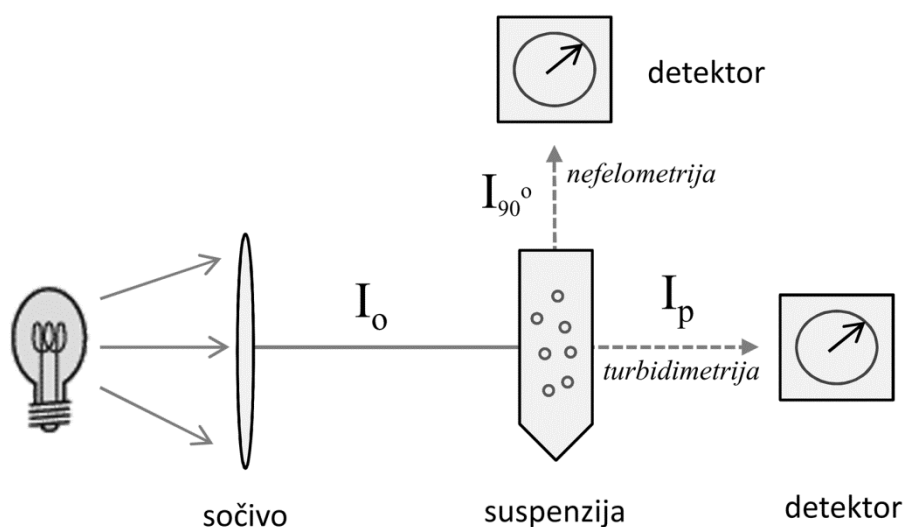
Proračun

Strana za grafik $A=f([FeSCN^{2+}])$

2.3. NEFELOMETRIJSKO (TURBIDIMETRIJSKO) ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE SULFATNIH JONA

Teorijske osnove

Metode nefelometrije i turbidimetrije zasnovane su na pojavi rasipanja svetlosti od strane suspendovanih čvrstih čestica u rastvoru (pojednostavljeno – merenje stepena mutnoće). Količina čvrste materije u nekoj suspenziji⁵ može se odrediti merenjem intenziteta propuštene svetlosti (turbidimetrija) ili merenjem intenziteta rasute svetlosti (nefelometrija) od strane čvrstih čestica (slika 2.4). Zbog primene na istim sistemima u iste svrhe, nazivi ove dve metode se često mešaju i rezultati dobijeni pomoću obe metode se nazivaju TURBIDITET.



Slika 2.4. Uprošćen princip nefelometrijskog/turbidimetrijskog merenja.

Za nefelometrijska i turbidimetrijska merenja bitno je da se čvrsta supstanca ne taloži brzo, nego da u toku merenja dovoljno vremena stabilno „lebdi“ u rastvoru, i to tako da ne postoji gradijent koncentracije usled delovanja gravitacije (koncentracija čvrstih čestica je ista u celom mernom sudu).

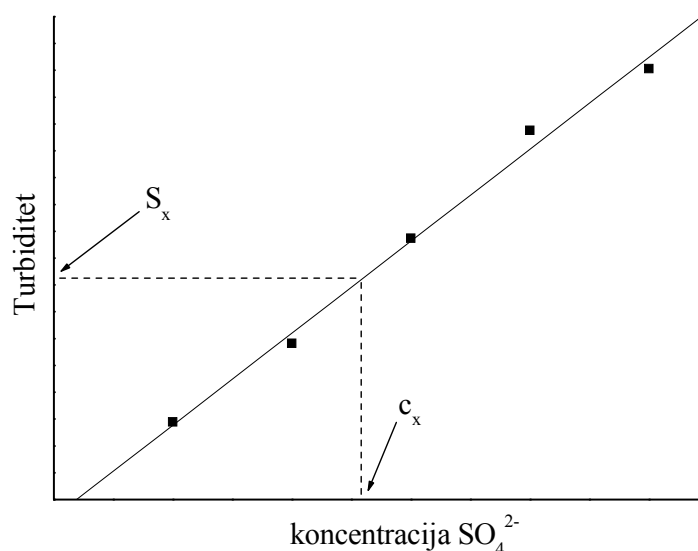
Iako ne postoji nijedan tačna teorijska zavisnost između turbiditeta i koncentracije čvrste supstance u suspenziji, najčešće je primenljiv linearni odnos:

$$S = kc \quad (2.18)$$

gde je S turbiditet, k konstanta, a c koncentracija.

Jednačina ima isti oblik kao Lamber-Berov zakon i pretpostavlja da je zavisnost turbiditeta od koncentracije pravolinijska. Međutim, ova zavisnost je, za razliku od Lamber-Berovog zakona, samo empirijska. U realnim merenjima moguće je da dođe do odstupanja od linearnosti i zakrivljenja. Određivanje nepoznate koncentracije vrši se metodom kalibracione krive (istovetno kao kod kolorimetrijskih merenja, poglavlje 2.1).

⁵ Suspenzija - čvrsta supstanca je dispergovana u tečnosti u kojoj se ne rastvara.



Slika 2.5. Određivanje nepoznate koncentracije sulfatnih jona metodom kalibracione krive.

U ovoj vežbi određuje se koncentracija sulfatnih jona u vodenom rastvoru nefelometrijski. Metoda se bazira na dodavanju $BaCl_2$ rastvoru koji sadrži sulfate pri čemu dolazi do reakcije:



Barijum sulfat je nerastvoran u vodi. Dodatkom pogodnog rastvora za stabilizaciju može se postići da čvrsti produkt reakcije nagradi suspenziju koja će biti stabilna (lebdeće u rastvoru) u toku dovoljno dugo vremena da se može primeniti nefelometrijska metoda.

Postupak

1. Napraviti niz rastvora natrijum sulfata poznatih koncentracija (u opsegu 10 – 50 mg/dm^3 , po usmenom uputstvu asistenta), od polaznog rastvora Na_2SO_4 (1 g/dm^3).
2. U erlenmajere pipetom odmeriti po 20 ml svakog od rastvora. Potom u svaki dodati 5 ml rastvora za stabilizaciju suspenzije.
3. U svaki erlenmajer dodati 0,1 – 0,2 g čvrstog $BaCl_2$ kako bi se stvorila suspenzija $BaSO_4$. Promešati do potpunog rastvaranja kristala $BaCl_2$ i stvaranja suspenzije i odmah sipati u flašice za merenje.
4. Sačekati 5 minuta i potom meriti turbiditet svih rastvora.
5. Za rastvor nepoznate koncentracije ponoviti istovetni postupak i izmeriti turbiditet S_x .
6. Izračunati koncentraciju Na_2SO_4 i koncentraciju sulfatnih jona $[SO_4^{2-}]$ u mg/dm^3 za svaki rastvor. Rezultate prikazati tabelarno.

Tabela 2.6. Prikazivanje rezultata.

	1	2	3	4	5	x
V (ml)						/
[Na ₂ SO ₄] (mg/dm ³)						/
[SO ₄ ²⁻] (mg/dm ³)						/
S						

Obrada podataka

7. Grafički konstruisati kalibracionu krivu $S=f(c)$.
8. Sa kalibracione krive odrediti nepoznatu koncentraciju, [SO₄²⁻].

Proračun

Strana za grafik $S=f(c)$

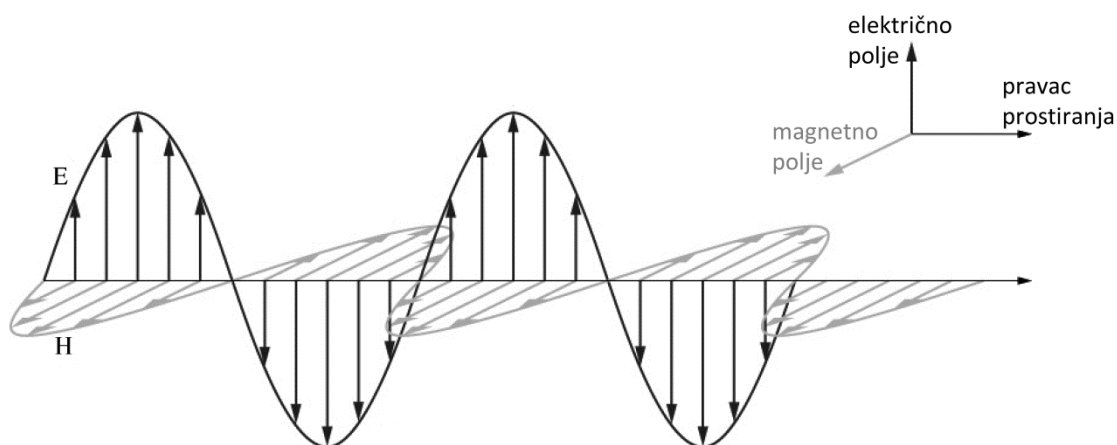
2.4. Pitanja

1. Objasniti prirodu svetlosti.
2. Kom opsegu talasnih dužina pripada vidljiva svetlost?
3. Šta se dešava pri prolasku svetlosti kroz obojeni rastvor?
4. Koji je mehanizam apsorpcije vidljive svetlosti i ultraljubičastog zračenja?
5. Definisati Lamber-Berov zakon.
6. Koja je uloga apsorpcionog filtera u kolorimetru?
7. Objasniti postupak određivanja koncentracije obojenog rastvora metodom kalibracione krive.
8. Definisati konstantu ravnoteže hemijske reakcije.
9. Šta je suspenzija?
10. Objasniti princip nefelometrijskog merenja.

3. POLARIMETRIJA

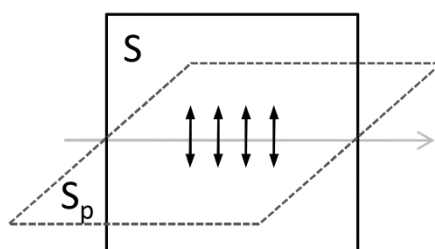
Cilj poglavlja je upoznavanje sa osnovnim pojmovima vezanim za fenomen polarizacije svetlosti i primenom polarimetrijskih merenja u analitičke svrhe.

Svetlost je elektromagnetno zračenje određenog opsega talasnih dužina ($\approx 400 - 750$ nm). Svetlosni talas čine spregnuti talasi električnog i magnetnog polja koji se prostiru u međusobno normalnim ravnima, slika 3.1.



Slika 3.1. Elektromagnetni talas.

U cilju pojednostavljenja izlaganja, posmatračemo nadalje samo vektor električnog polja. Podrazumevaće se da je vektor magnetnog polja uvek spregnut sa električnim i da je ravan u kojoj osciluje uvek normalna na ravan oscilacija električnog polja. U opštem slučaju, svetlost sadrži ogroman broj talasa čije su ravni oscilovanja orijentisane u svim pravcima podjednako. Međutim, propuštanjem svetlosti kroz pogodnu sredinu može se postići da se oscilacije svih talasa svetlosti orijentišu u jednom pravcu. Takva svetlost naziva se **linearno polarizovana** svetlost. Slika 3.2 prikazuje vektore električnog polja linearno polarizovane svetlosti, ravan S u kojoj oni osciluju i ravan S_p (upravnu na S) koja se naziva se **ravan polarizacije**.



Slika 3.2. Linearno polarizovana svetlost – ravni oscilovanja i polarizacije.

3.1. ODREĐIVANJE SPECIFIČNOG UGLA ROTACIJE SAHAROZE

Teorijske osnove

Optički aktivne supstance su one supstance koje imaju sposobnost obrtanja ravni polarizovane svetlosti. Dele se na levogire (levorotatorne), ukoliko ravan obrću ulevo, i desnogire (desnorotatorne), ukoliko ravan obrću udesno, gledajući duž pravca prostiranja talasa. Optička aktivnost može biti izazvana posebnom građom kristalne rešetke (kvarc), konformacijom molekula (sekundarna struktura proteina) ili postojanjem asimetričnih (hiralnih) atoma u molekulu. Primer **asimteričnog atoma** je ugljenikov atom koji je, u nekom molekulu, vezan za četiri različita atoma ili atomske grupe.

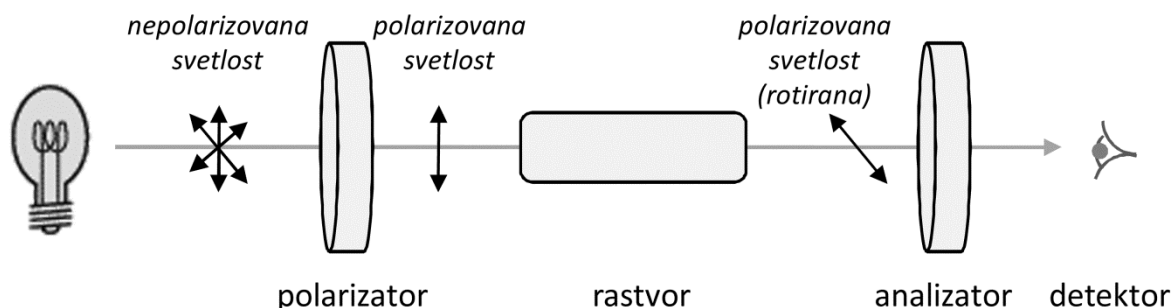
Polarimetrijska merenja podrazumevaju merenje ugla rotacije polarizovane svetlosti pri prolasku kroz optički aktivnu sredinu i koriste se za kvantitativnu i kvalitativnu analizu.

Pri prolasku polarizovane svetlosti kroz rastvor optički aktivne supstance, ravan polarizacije biće obrnuta za ugao α , koji zavisi od koncentracije rastvora:

$$\alpha = [\alpha] l c \quad (3.1)$$

gde je l dužina puta svetlosti kroz rastvor (m), c koncentracija (kg/m^3), a $[\alpha]$ specifični ugao rotacije ($^{\circ}\text{m}^2/\text{kg}$). Ova veličina je konstanta za datu supstancu, za datu talasnu dužinu svetlosti i temperaturu.

Ugao obrtanja ravni polarizovane svetlosti određuje se **polarimetrom**, čija je uprošćena šema prikazana na slici 3.3.



Slika 3.3. Uprošćena šema polarimetra.

Postupak

1. Napraviti pet rastvora saharoze po usmenom uputstvu asistenta.
2. Polarimetrom izmeriti ugao obrtanja ravni polarizovane svetlosti svakog od rastvora.
3. Rezultate predstaviti tabelarno.

Tabela 3.1. Prikazivanje rezultata.

	c (kg/m ³)	α (°)
1		
2		
3		
4		
5		

Obrada podataka

1. Nacrtati grafik $\alpha = f(c)$.
2. Odrediti $[\alpha]$, specifični ugao rotacije, na sledeći način:

$[\alpha]$ se može dobiti se iz vrednosti nagiba prave $\alpha = f(c)$, što se može videti na osnovu poređenja jednačine (3.1). i opšteg oblika jednačine prave (tabela 3.2). Određivanje vrednosti koeficijenta pravca prave i odsečka na y osi objašnjeno je u prilogu B.

Tabela 3.2. Poređenje opšteg oblika jednačine prave i jednačine (3.1).

$y = a x + b$	y	x	a	b
$\alpha = [\alpha] l c$	α	c	$[\alpha] l$	0

Proračun

Strana za grafik $\alpha = f(c)$.

3.2. Pitanja

1. Šta je polarizovana svetlost?
2. Šta su optički aktivne supstance?
3. Kakva je hemijska struktura molekula čiji rastvori su optički aktivni?
4. Kako ugao skretanja polarizovane svetlosti zavisi od koncentracije rastvora?
5. Šta je specifični ugao rotacije polarizovane svetlosti?
6. Objasniti princip rada polarimetra.
7. Objasniti jednačinu prave i kako se grafički određuju nagib i odsečak.

4. HEMIJSKA KINETIKA

Cilj poglavlja je definisanje osnovnih pojmova hemijske kinetike (brzine, reda, konstante brzine, poluvremena reakcije) i demonstracija određivanja kinetičkih parametara primenom ranije savladane metode - polarimetrije.

Brzina hemijske reakcije definisana je kao promena koncentracije reaktanata u jedinici vremena:

$$v = \frac{dc}{dt} \quad (4.1)$$

Posmatrajmo reakciju:



Saglasno zakonu o dejstvu masa, brzina hemijske reakcije je proporcionalna proizvodu molarnih koncentracija reaktanata, gde je svaka od njih stepenovana brojem molekula (odnosno molova) sa kojim ta supstanca učestvuje u reakciji.

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (4.3)$$

gde je k - **konstanta brzine** hemijske reakcije (ili specifična brzina hemijske reakcije), a u uglastim zagradama su koncentracije reaktanata A i B.

Brzina jedne hemijske reakcije se, saglasno izrazu 4.3, menja tokom hemijske reakcije (jer se u toku reagovanja menja koncentracija reaktanata), dok je konstanta brzine nepromenljiva vrednost i karakteristična je za datu hemijsku reakciju, na konstantnoj temperaturi.

Red reakcije n je suma eksponenata koji se pojavljuju u izrazu za brzinu hemijske reakcije:

$$n = a + b + \dots \quad (4.4)$$

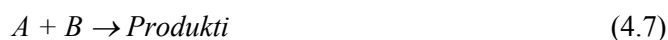
U reakcijama **prvog reda** $n = 1$ i brzina je direktno proporcionalna koncentraciji jednog reaktanta:



Brzina ove reakcije data je kao:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (4.6)$$

Reakcije **drugog reda** mogu se predstaviti jednačinom



pa je:

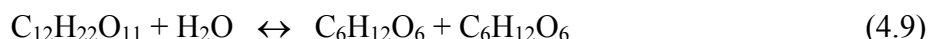
$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad (4.8)$$

Poluvreme hemijske reakcije definisano je kao vreme potrebno da se početna koncentracija reaktanata smanji na polovinu.

4.1. ODREĐIVANJE KONSTANTE BRZINE HIDROLIZE SAHAROZE

Teorijske osnove

Reakcija hidrolize saharoze data je kao:



Reakcija se odvija vidljivom brzinom samo uz prisustvo katalizatora, u ovom slučaju HCl.

Na osnovu stehiometrije reakcije i ranije predstavljenog razmatranja trebalo bi da je ova reakcija drugog reda. Izraz za brzinu hidrolize saharoze bi trebalo da bude:

$$v = k [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] [\text{H}_2\text{O}] \quad (4.10)$$

Međutim, pošto je voda prisutna u velikom višku u odnosu na saharozu, njena koncentracija u toku reakcije se menja neznatno, tako da se može smatrati konstantnom. Izraz za brzinu reakcije postaje:

$$v = k' [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] \quad (4.11)$$

gde je $k' = k [\text{H}_2\text{O}]$.

Ovakve reakcije nazivaju se reakcijama **pseudo prvog reda**. Ako, zbog jednostavnosti, stavimo $[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] = c$, dobijamo

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (4.12)$$

Posle integraljenja (u granicama 0 do t i c_0 do $c_0 - x$):

$$\ln \frac{c_0}{c_0 - x} = kt \quad (4.13)$$

gde je

c_0 koncentracija saharoze u vremenu $t = 0$;

$c_0 - x$ koncentracija saharoze u trenutku t ;

x smanjenje koncentracije usled odvijanja reakcije do vremena t .

Poluvreme reakcije dobija se uz $x = c_0/2$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4.14)$$

Saharoza i produkti njene hidrolize su optički aktivne supstance, pa je zbog toga promenu koncentracije u toku hidrolize moguće pratiti merenjem ugla optičke rotacije - taj ugao je proporcionalan koncentraciji optički aktivnih supstanci. Rastvor saharoze obrće ravan polarizovane svetlosti u desno, dok smeša njenih produkata obrće ravan polarizovane svetlosti u levo. Shodno tome, ugao obrtanja ravni polarizovane svetlosti je najveći na početku reakcije, i smanjuje se tokom reakcije.

Uvodimo sledeće oznake:

α_0 - ugao obrtanja ravni polarizovane svetlosti na početku reakcije, u $t=0$

α_t - ugao obrtanja ravni polarizovane svetlosti u trenutku t

α_∞ - ugao obrtanja ravni polarizovane svetlosti na kraju reakcije, u $t=\infty$.

Može se pokazati da je c_0 proporcionalno $\alpha_0 - \alpha_\infty$, a veličina $c_0 - x$ proporcionalna $\alpha_t - \alpha_\infty$. Na ovaj način, dobijamo vezu:

$$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = kt \quad (4.15)$$

tj.

$$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - kt \quad (4.16)$$

što predstavlja jednačinu prave.

Odatle je jasno da, ukoliko je eksperimentalno dobijeni grafik $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$ prava linija, tada važi jednačina (4.16), i dokazano je da je reakcija hidrolize saharoze prvog reda. Konstanta brzine i ugao α_0 mogu se dobiti iz nagiba i odsečka na y osi dobijene prave.

Postupak

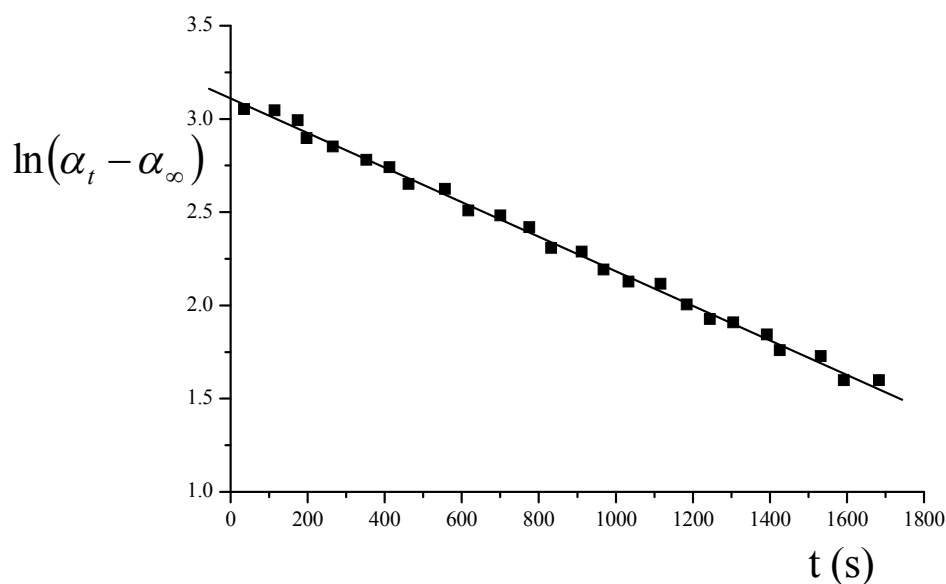
1. Pomešati 25 ml rastvora saharoze i 25 ml 4 M HCl. U momentu mešanja ove dve tečnosti uključiti štopericu.
2. Polovinu napravljene smeše saharoze i kiseline staviti u termostad, na blago povišenu temperaturu, u zatvorenom sudu. Posle jednog sata izmeriti ugao skretanja ravni polarizovane svetlosti ove smeše. Ova vrednost je α_∞ .
3. Ostatak smeše sipati u polarimetarsku cev i odmah početi merenje ugla skretanja ravni polarizovane svetlosti. Merenja vršiti na svakih 2 minuta. Ovo su vrednosti α_t . Merenje prekinuti kada ugao α_t pokaže prvu negativnu vrednost.
4. Izračunati $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$. Rezultate predstaviti tabelarno.

Tabela 4.1. Prikazivanje rezultata.

t (s)	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$

Obrada podataka

1. Nacrtati grafik $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$.



Slika 4.1. Zavisnost $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - kt$

Napomena: kako je potrebno odrediti odsečak na y osi, moramo x osu početi od NULE. y osu ne moramo početi od nule.

2. Iz nagiba i koeficijenta pravca dobijene prave izračunati konstantu brzine, poluvreme reakcije i α_0 .

Vrednosti k i α_0 se mogu dobiti iz vrednosti nagiba i odsečka prave $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - kt$, što se može videti na osnovu poređenja jednačine (4.16). i opšteg oblika jednačine prave (tabela 4.2). Određivanje vrednosti koeficijenta pravca prave i odsečka na y osi objašnjeno je u prilogu B.

Tabela 4.2. Poređenje opšteg oblika jednačine prave i jednačine (4.16).

$y = a x + b$	y	x	a	b
$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - kt$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	t	$-k$	$\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$

Strana za grafik $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - kt$

Proračun

4.2. Pitanja

1. Definisati brzinu, red, konstantu brzine i poluvreme hemijske reakcije.
2. Objasniti šta je hemijska reakcije pseudo prvog reda.
3. Zašto se hidroliza saharoze može smatrati reakcijom pseudo prvog reda?
4. Objasniti zbog čega se promena koncentracije saharoze može kvantitativno pratiti polarimetrijski.
5. Definisati pojmove α_0 , α_t i α_∞ .
6. Kako se može dokazati da je hidroliza saharoze reakcija prvog reda?
7. Objasniti jednačinu prave i određivanje koeficijenta pravca i odsečka.
8. Objasniti grafičko određivanje konstante brzine reakcije hidrolize saharoze.

5. POTENCIOMETRIJA

Cilj poglavlja je upoznavanje sa bazičnim elektrohemijskim pojmovima kao i primenom potencijometrije u analitičke svrhe.

Oksidoredukциони procesi su oni procesi u kojima određene hemijske vrste (atomi, molekuli, joni) menjaju svoja oksidaciona stanja, tj. dolazi do prenosa elektrona sa jednih na druge. *Oksidacija je proces otpuštanja elektrona, a redukcija proces primanja elektrona.* Svaki proces oksidacije prati proces redukcije, i obratno, pa se zato takve reakcije nazivaju redoks reakcije.

Redoks reakcije koje će se izučavati na našim vežbama odvijajuće se u sistemima u kojima je čist metal uronjen u rastvor svoje soli.

U elektrohemijskim sistemima, oksidacija i redukcija predstavljaju mehanizam kojim se odigrava prenos naelektrisanja kroz granicu metal/elektrolit. Na toj granici se menja priroda nosilaca električne struje: elektronska struja, karakteristična za metal, prelazi u jonsku struju kroz elektrolit. Elektroda na kojoj se odigrava oksidacija zove se anoda, pa se stoga oksidacija zove i anodna reakcija. Elektroda na kojoj se odigrava redukcija zove se katoda, a sama redukcija katodna reakcija.

U sistemu metalna elektroda - rastvor korespondentnih (istovrsnih) jona vlada sledeća oksidoredukciona ravnoteža:



Ova reakcija se odigrava spontano pri uranjanju metala u rastvor njegove soli. Zbog primopredaje elektrona između jona iz rastvora i elektrode, elektroda će se naelektrisati i imaće određeni potencijal. Vrednost ovog potencijala zavisiće od prirode metala, temperature i aktiviteta njegovih jona u rastvoru, i definisana je Nernstovom jednačinom:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{oks}}}{a_{\text{red}}} \quad (5.2)$$

gde je: φ° - standardni potencijal elektrode (potencijal pri standardnim uslovima, i pri $a_{\text{oks}}=1$); a_{oks} - aktivitet oksidovanog oblika; a_{red} - aktivitet redukovanog oblika; R - univerzalna gasna konstanta, T - temperatura (K); z - broj elektrona razmenjenih u oksidoredukciji; F - Faradejeva konstanta koja iznosi 96500 C/mol.

Aktivitet je pojam uveden zbog odstupanja rastvora od idealnosti. Za potrebe vežbi dovoljno je znati da je aktivitet proporcionalan koncentraciji i da se, za razblažene rastvore, može zameniti koncentracijom:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{oks}}}{c_{\text{red}}} \quad (5.3)$$

Kada je metalna elektroda uronjena u rastvor, redukovana forma se nalazi u čvrstoj fazi, a ukoliko je to čist metal, uzima se da je $a_{\text{red}} = 1$, i razlomak pod logaritmom ima samo član a_{oks} .

Dve elektrode uronjene u rastvor elektrolita na kojima se odigravaju spontane oksidoredukcione reakcije čine spreg koji karakteriše **elektromotorna sila**. Elektromotorna sila je razlika potencijala katode i anode (φ_k i φ_a) od kojih je spreg sastavljen:

$$EMS = \varphi_k - \varphi_a \quad (5.4)$$

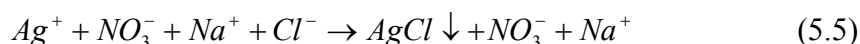
5.1. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE Ag^+ JONA POTENCIOMETRIJSKOM TITRACIJOM

Teorijske osnove

Potenciometrijska titracija je elektrohemijska metoda za određivanje koncentracije rastvora, kod koje se promena potencijala elektrode koristi za praćenje promene koncentracije u toku titracije i za određivanje završne tačke.

Potencijal pojedinačne elektrode je nemoguće meriti. Zbog toga se promena potencijala (a time i promena koncentracije) praktično prati preko promene elektromotorne sile sprega dve elektrode, kod koga je jedna od elektroda konstantnog potencijala. Ovakva elektroda naziva se **referentna**. Druga elektroda izabere se tako da njen potencijal zavisi od koncentracije jona prisutnih u rastvoru (po Nernstovoj jednačini). Ova elektroda naziva se **indikatorska**.

Za određivanje koncentracije Ag^+ jona koristi se spreg sastavljen od srebrne elektrode i referentne elektrode poznatog potencijala. Kao titraciono sredstvo koristi se NaCl. U toku titracije dolazi do taloženja nerastvornog AgCl po jednačini:



Paralelno sa odvijanjem navedene taložne reakcije, na srebrnoj elektrodi odvija se oksidoredukcija:



Potencijal srebrne elektrode određen je jednačinom:

$$\varphi_{Ag/Ag^+} = \varphi_{Ag/Ag^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln c_{Ag^+} \quad (5.7)$$

Jasno je da se sa smanjenjem koncentracije srebrnih jona u rastvoru (usled taloženja AgCl) smanjuje i potencijal srebrne elektrode, a samim tim i EMS.

Kada se potencijal indikatorske elektrode prikaže u funkciji zapremine titracionog sredstva, dobija se karakteristična potenciometrijska kriva sa *prevojnou tačkom* u kojoj minimalna količina dodatog reagensa izaziva maksimalnu promenu potencijala - to je završna tačka. Praktično, završna tačka određuje kao maksimum prvog izvoda (definicija prevojne tačke), sa grafika $-\frac{\Delta\varphi}{\Delta V} = f(V_i)$, gde je $V_i = V + \frac{\Delta V}{2}$ sredina inkrementa zapremine. Npr., za prve dve dodate zapremine:

$$V_{1,2} = V_1 + \frac{V_2 - V_1}{2} \quad \frac{\Delta\varphi}{\Delta V} = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{V_2 - V_1} \quad (5.8)$$

Postupak

1. Zadatu zapreminu $AgNO_3$ razblažiti do 100 ml i titrovati 0,1 M NaCl, dodajući po 0,5 ml NaCl. Pri svakom dodavanju NaCl, meriti EMS sprega. Titraciju vršiti do dobijanja konstantne vrednosti za EMS, posle naglog pada potencijala.

Obrada podataka

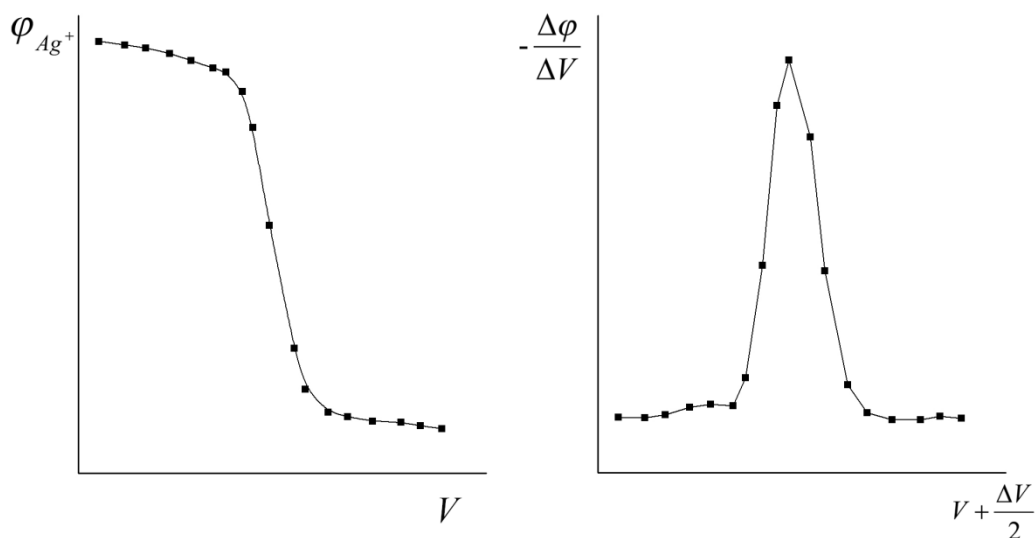
2. Svakoj od izmerenih vrednosti EMS dodati 207 mV (korekcija zbog potencijala referentne elektrode, na 25 °C):

$$\varphi_{Ag^+} = EMS + 207mV \quad (5.9)$$

3. Izračunati vrednosti prvog izvoda, $\frac{\Delta\varphi}{\Delta V}$, i sredinu inkrementa zapremine, $V + \frac{\Delta V}{2}$.

Rezultate predstaviti tabelarno (tabela 5.1).

4. Nacrtati grafike $\varphi_{Ag^+} = f(V)$ i $-\frac{\Delta\varphi}{\Delta V} = f(V + \frac{\Delta V}{2})$.



Slika 5.1. Potenciometrijska titracija; intergalna kriva (levo) i kriva prvog izvoda (desno).

5. Odrediti završnu tačku titracije i nepoznatu koncentraciju.

Strana za grafik $\varphi_{Ag^+} = f(V)$.

Strana za grafik - $\frac{\Delta\varphi}{\Delta V} = f(V + \frac{\Delta V}{2})$.

5.2. Pitanja

1. Definisati oksidaciju i redukciju.
2. Kako nastaje elektrodni potencijal?
3. Objasniti Nernstovu jednačinu.
4. Šta je elektromotorna sila?
5. Objasniti princip potenciometrijske titracije.
6. Šta je indikatorska a šta referentna elektroda?
7. Navesti šta je oksidovana a šta redukovana hemijska vrsta u konkretnom slučaju određivanja koncentracije srebrnih jona.
8. Objasniti princip određivanja završne tačke titracije.

6. KONDUKTOMETRIJA

Cilj poglavlja je razumevanje porekla specifične i molarne provodljivosti rastvora elektrolita, njihove zavisnosti od koncentracije rastvora, kao i sagledavanje mogućnosti primene konduktometrijskih merenja.

U rastvoru elektrolita struju prenose **joni**, koji su nastali procesom **disocijacije**. Shodno tome, provodljivost rastvora elektrolita dominantno zavisi od koncentracije jona (na provodljivost utiču i temperatura i polarnost rastvarača, ali se ti uticaji ovde neće razmatrati). Koncentraciju jona određuje koncentracija elektrolita i njegov **stepen disocijacije**. Po definiciji, stepen disocijacije α jednak je odnosu broja disosovanih molekula i broja ukupno prisutnih molekula u rastvoru. Kada su svi postojeći molekuli disosovani, stepen disocijacije ima maksimalnu vrednost $\alpha = 1$. Elektroliti kod kojih je $\alpha = 1$ nazivaju se **jakim**, a oni kod kojih je $\alpha \ll 1$ **slabim** elektrolitima.

Sposobnost rastvora elektrolita da provodi električnu struju karakteriše **specifična provodljivost, κ (kapa)**:

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (6.1)$$

gde je R otpor rastvora, l rastojanje među elektrodama, a A površina elektroda. Pri merenju provodljivosti, odnos l/A je stalan za dati merni uređaj (konduktometar) i naziva se konstanta konduktometrijske ćelije.

Specifična provodljivost se izražava u jedinicama S/m ($S = 1/\Omega$), mada je, iz praktičnih razloga, najčešće u upotrebi S/cm.

Specifična provodljivost rastvora **jakih elektrolita** linearno raste sa porastom koncentracije elektrolita, i ova relacija važi u širokom opsegu koncentracija. Samo pri veoma velikim koncentracijama (okvirno > 2 M) dolazi do usporavanja rasta provodljivosti i čak i do njenog smanjenja, zbog izraženih međujonskih privlačenja i usporavanja kretanja jona. Kod **slabih** elektrolita postoji jaka zavisnost stepena disocijacije od koncentracije, što dovodi do složenije zavisnosti provodljivosti od koncentracije elektrolita.

Da bi se mogle uporediti provodljivosti različitih elektrolita, uvedena je veličina **molarna provodljivost (Λ)** koja predstavlja odnos specifične provodljivosti i koncentracije elektrolita:

$$\Lambda = 1000 \frac{\kappa}{c} \quad (6.2)$$

gde je c koncentracija. Faktor 1000 uvodi se zbog jedinica: koncentracija se izražava u mol/dm³, a specifična provodljivost u S/cm.

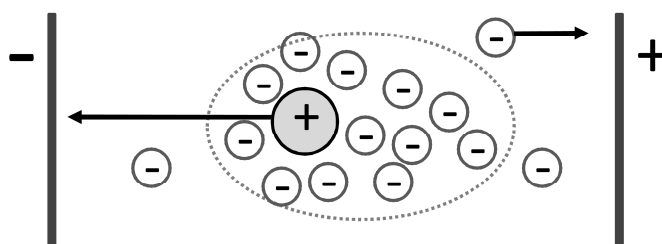
Jedinica za molarnu provodljivost je S cm² / mol.

6.1. ZAVISNOST MOLARNE PROVODLJIVOSTI OD KONCENTRACIJE KCl

Teorijske osnove

Molarna provodljivost rastvora elektrolita zavisi od koncentracije. U rastvoru elektrolita, oko svakog jona se, kao rezultat elektrostatičkog međudejstva između jona, formira sferno simetrična oblast u kojoj se najvećim delom nalaze joni suprotnog naelektrisanja. Ova oblast naziva se *jonska sfera* (slika 6.1). Tako se u rastvorima elektrolita svaki jon može posmatrati kao centralni jon sa svojom jonskom sferom ali istovremeno i kao sastavni deo jonske sfere drugog centralnog jona. Pod uticajem električnog polja, joni se pokreću ka suprotno naelektrisanjoj elektrodi. Međutim, zbog različitog naelektrisanja, smer kretanja centralnog jona i jona iz njegove sfere je suprotan, što usporava kretanje jona, usled njihovog međusobnog privlačenja. Ovaj efekat je izraženiji na većim koncentracijama, kada su međujonska rastojanja manja a međujonske interakcije jače. Posledica je *smanjenje molarne provodljivosti sa porastvom koncentracije*.

(Napomena: smanjenje molarne provodljivosti ne znači i smanjenje specifične provodljivosti – obratiti pažnju na ponašanje specifične provodljivosti sa promenom koncentracije u toku vežbe).



Slika 6.1. Šematski prikaz kretanja jona i jonske sfere u električnom polju.

Empirijsku zavisnost molarne provodljivosti od koncentracije rastvora **jakih** elektrolita dao je Kolrauš:

$$\Lambda = \Lambda^{\infty} - A\sqrt{c} \quad (6.3)$$

gde je Λ^{∞} molarna provodljivost pri beskonačnom razblaženju koja se naziva i granična molarna provodljivost, c koncentracija, a A konstanta karakteristična za dati elektrolit.

Kolrauševa jednačina ima matematički oblik jednačine prave (prilog B). To znači da se veličine Λ^{∞} i A , koje su karakteristične za svaki elektrolit, mogu dobiti kao odsečak na y osi, odnosno koeficijent pravca prave $\Lambda = f(\sqrt{c})$.

U ovoj vežbi određuje se zavisnost molarne provodljivosti od koncentracije KCl.

Postupak

1. Napraviti šest rastvora KCl različitih koncentracija opsega 0,005 – 0,1 M (po usmenom uputstvu asistenta).
2. Izmeriti konduktometrom specifičnu provodljivost svakog od rastvora.

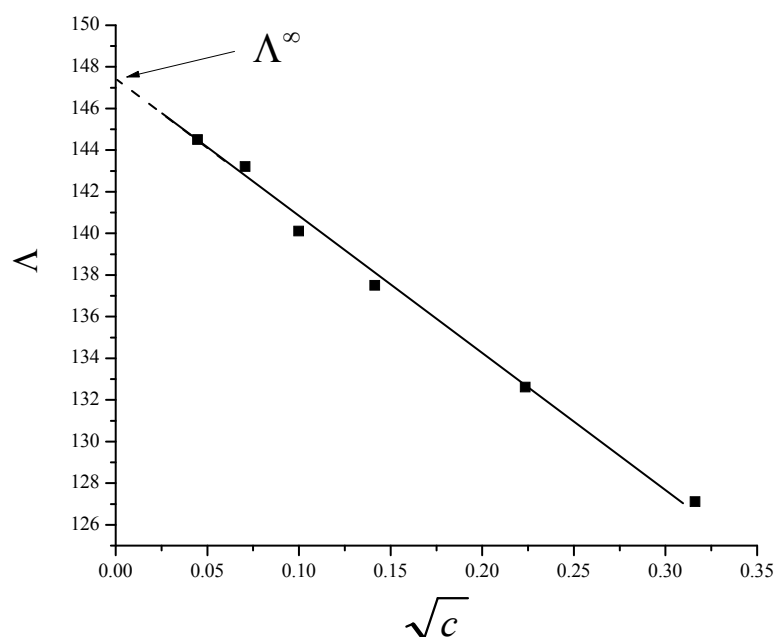
3. Izračunati potrebne rezultate i predstaviti ih tabelarno:

Tabela 6.1. Prikazivanje rezultata.

	V (ml)	c (mol/dm ³)	\sqrt{c} (mol/dm ³) ^{1/2}	κ (mS/cm)	Λ (S cm ² / mol)
1					
2					
3					
4					
5					
6					

Obrada podataka

4. Nacrtati grafike $\kappa = f(c)$ i $\Lambda = f(\sqrt{c})$



Slika 6.2. Zavisnost molarne provodljivosti od korena koncentracije KCl.

Kako je potrebno odrediti odsečak na y osi, moramo *x* osu početi od NULE. *y* osu ne moramo početi od nule.

5. Sa grafika $\Lambda = f(\sqrt{c})$ odrediti Λ^∞ .

Λ^∞ se može dobiti se iz vrednosti odsečka prave $\Lambda = f(\sqrt{c})$, što se može videti na osnovu poređenja jednačine (6.3) i opšteg oblika jednačine prave (tabela 6.2). Određivanje vrednosti koeficijenta pravca prave i odsečka na *y* osi objašnjeno je u prilogu B.

Tabela 6.2. Poređenje opšteg oblika jednačine prave i jednačine (6.3).

$y = a x + b$	y	x	a	b
$\Lambda = \Lambda^\infty - A\sqrt{c}$	Λ	\sqrt{c}	A	Λ^∞

Proračun

Strana za grafik $\kappa = f(c)$

Strana za grafik $\Lambda = f(\sqrt{c})$

6.2. KONDUKTOMETRIJSKA TITRACIJA

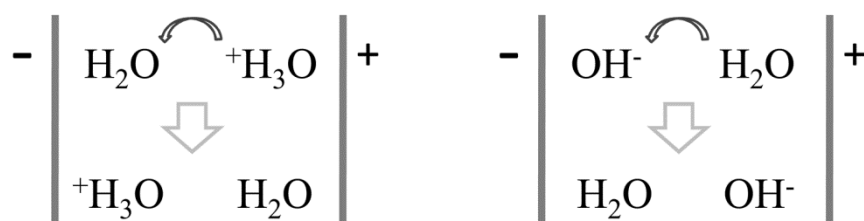
Teorijske osnove

Konduktometrijska titracija je metoda određivanja nepoznate koncentracije merenjem promene specifične provodljivosti koja nastaje u toku neke hemijske reakcije (neutralizacija, taloženje, kompleksiranje). Promena provodljivosti posledica je izmene jona različite *pokretljivosti*. Pokretljivost jona definiše se kao brzina kretanja jona pri jediničnom gradijentu električnog potencijala („naponu”). Na datoj temperaturi i u istom rastvaraču, pokretljivost jona zavisi od naelektrisanja jona i radijusa solvatisanog jona. Različiti joni, dakle, imaju, pri istoj koncentraciji i istom primenjenom naponu, različitu pokretljivost, tj. različitu brzinu kretanja u rastvoru pa su i njihove specifične provodljivosti različite (Tabela 6.3).

Tabela 6.3. Jonske pokretljivosti ($10^{-8} \text{ m}^2/\text{sV}$)

Katjoni		Anjoni	
H_3O^+	36,23	OH^-	20,64
Na^+	5,19	Cl^-	7,92
K^+	7,62	Br^-	8,09
Ca^{2+}	6,17	CO_3^{2-}	7,18
Mg^{2+}	5,50	SO_4^{2-}	8,29

Joni H^+ (H_3O^+) i OH^- imaju značajno veće jonske pokretljivosti od ostalih jona istog naelektrisanja i sličnih radijusa. Ovo ponašanje poznato je pod imenom *anomalna pokretljivost* i objašnjava se štafetnim mehanizmom prenosa protona (slika 6.3). Po datom mehanizmu, H_3O^+ i OH^- se ne kreću na klasičan način (kao npr. Na^+ ili Cl^-), a njihova velika pokretljivost i provodljivost potiču od brzog prenosa protona sa jona na molekule vode i obrnuto.

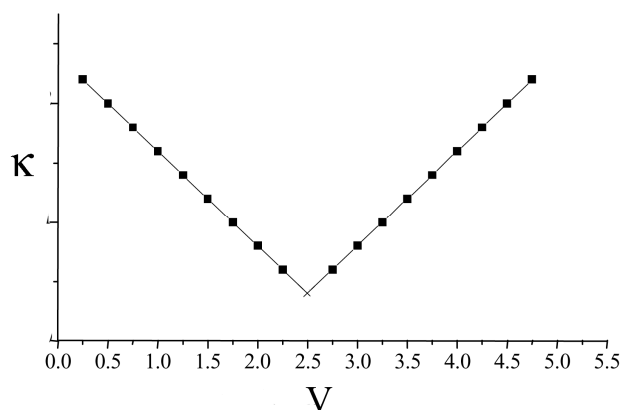


Slika 6.3. Anomalna pokretljivost H_3O^+ i OH^- .

Titracija jake kiseline jakom bazom



Kada se određena količina H_2SO_4 (jaka kiselina, potpuno disosovana) titruje jakom bazom (NaOH , potpuno disosovana) nastaje disosovana so i voda (čiji je stepen disocijacije zanemarljivo mali, zbog čega je voda u jednačini predstavljena kao molekul). Ako se titraciono sredstvo u ovoj titraciji dodaje u jednakim porcijama, i meri provodljivost, u početku titracije primećuje se kontinualan pad provodljivosti.



Slika 6.4. Dijagram konduktometrijske titracije jake kiseline jakim bazom.

Razlog je taj što se u toku titracije brzi H^+ joni, koji imaju veliku provodljivost, “zarobljavaju” u molekulu vode, a umesto njih dolaze Na^+ joni koji imaju manju provodljivost. Zbog toga ukupna provodljivost opada, sve do onog momenta kada je u sistem dodato tačno onoliko NaOH koliko je potrebno da izreaguje sva prisutna količina kiseline. Kada se i posle toga nastavi dodavanje NaOH, provodljivost počinje da raste, jer sada u sistemu raste koncentracija slobodnih OH^- jona koji imaju veliku provodljivost (dodaju se i Na^+ joni, ali je njihov doprinos ukupnoj provodljivosti manji).

Iz prethodno izloženog sledi da se ekvivalentna tačka jedne ovakve titracije može odrediti iz minimuma dijagrama $\kappa = f(V)$.

Važno je napomenuti da se tokom titracije ukupna zapremina rastvora povećava, te da se zbog toga merene vrednosti provodljivosti moraju korigovati. Naime, ako se prihvati aproksimacija da provodljivost linearno zavisi od koncentracije, korekcioni faktor biće:

$$f = \frac{V + V_1}{V} \quad (6.5)$$

gde je V početna zapremina analiziranog rastvora, a V_1 ukupna zapremina dodatog titracionog sredstva.

Korigovana vrednost specifične provodljivosti (κ_k) je :

$$\kappa_k = f \kappa_i \quad (6.6)$$

gde je κ_i izmerena vredost.

Kako bi se umanjio efekat razblaženja, smatra se da koncentracija titranta mora biti bar deset puta veća od koncentracije analiziranog rastvora.

Postupak

1. Zadatu zapreminu H_2SO_4 razblažiti vodom do 100 ml u normalnom sudu. Sipati u čašu, uroniti elektrodu i izvršiti titraciju dodajući po 0,25 ml rastvora NaOH. Po dodavanju svake od porcija NaOH promešati rastvor štapićem, i potom odrediti vrednost κ_i . Za svako merenje izračunati vrednosti f i κ_k .

2. Rezultate predstaviti tabelarno:

Tabela 6.4. Prikazivanje rezultata.

V(ml)	κ_i (mS/cm)	f	κ_k (mS/cm)
0.25			
0.5			
0.75			

3. Nacrtati grafik $\kappa_k = f(V)$. Odrediti tačku ekvivalencije.

4. Na osnovu dobijenih rezultata izračunati nepoznatu koncentraciju H₂SO₄.

Proračun

Strana za grafik $\kappa_k = f(V)$.

6.3. ODREĐIVANJE STEPENA I KONSTANTE DISOCIJACIJE SIRĆETNE KISELINE

Teorijske osnove

U poređenju sa jakim elektrolitima, slabi elektroliti pokazuju izraženiju i složeniju zavisnost molarne provodljivosti od koncentracije, naročito pri niskim koncentracijama. Ovo je posledica naglog porasta stepena disocijacije u oblasti velikih razblaženja. Razmotrimo disocijaciju slabog elektrolita, sirćetne kiseline:



Konstanta disocijacije data je kao:

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (6.8)$$

Koncentracije u jednačini (6.8) mogu se izraziti preko stepena disocijacije ($\alpha = N_{dis}/N_u$)

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha c; \quad [\text{H}^+] = \alpha c; \quad [\text{CH}_3\text{COH}] = (1-\alpha) c \quad (6.9)$$

gde je c početna koncentracija kiseline. Jednačina (6.8) postaje:

$$K_d = \frac{\alpha c \alpha c}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)} \quad (6.10)$$

Kako je K_d konstanta vrednost, jasno je da se α mora menjati (rasti) sa smanjenjem koncentracije.

Stepen disocijacije pri nekoj koncentraciji se, u slučaju slabih elektrolita, može odrediti iz odnosa molarne provodljivosti (pri datoj koncentraciji) i granične molarne provodljivosti:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \quad (6.11)$$

Određivanje granične molarne provodljivosti **slabih** elektrolita vrši se na osnovu *Ostvaldovog zakona razblaženja*, koji povezuje molarnu i specifičnu provodljivost, konstantu disocijacije i graničnu molarnu provodljivost:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_\infty} + \frac{1}{K_d \Lambda_\infty^2} \kappa \quad (6.12)$$

Zavisnost $1/\Lambda=f(\kappa)$ je linearna, što omogućuje određivanje K_d i Λ_∞ iz nagiba i odsečka (prilog B), a potom i α , za različite koncentracije, korišćenjem jednačine (6.11).

Postupak

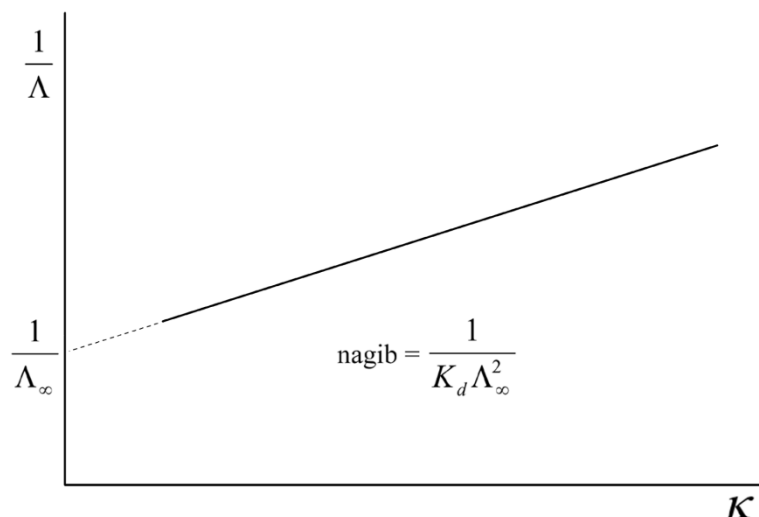
1. Napraviti šest rastvora CH_3COOH opsega koncentracija $2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ M, po usmenom uputstvu asistenta.
2. Izmeriti konduktometrom specifične provodljivosti rastvora.
3. Izračunati molarne provodljivosti rastvora. Rezultate predstaviti tabelarno.

Tabela 6.5. Prikazivanje rezultata.

	V (ml)	c (mol/dm ³)	κ (mS/cm)	Λ (S cm ² / mol)	1/Λ (mol / S cm ²)	α
1						
2						
3						
4						
5						
6						

Obrada podataka

4. Nacrtati grafik $1/\Lambda=f(\kappa)$.



Slika 6.5. Osvaldov zakon razblaženja.

5. Odrediti konstantu disocijacije i graničnu molarnu provodljivost. Λ^∞ i K_d se mogu dobiti se iz vrednosti nagiba i odsečka prave $1/\Lambda=f(\kappa)$, što se može videti na osnovu poređenja jednačine (6.12) i opšteg oblika jednačine prave (tabela 6.6). Određivanje vrednosti koeficijenta pravca prave i odsečka na y osi objašnjeno je u prilogu B

Tabela 6.6. Poređenje opšteg oblika jednačine prave i jednačine (6.12).

$y = a x + b$	y	x	a	b
$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_\infty} + \frac{1}{K_d \Lambda_\infty^2} \kappa$	$\frac{1}{\Lambda}$	κ	$\frac{1}{K_d \Lambda_\infty^2}$	$\frac{1}{\Lambda_\infty}$

6. Izračunati vrednosti stepena disocijacije i uneti u tabelu 6.5.

Proračun

Strana za grafik $1/\Lambda=f(\kappa)$.

6.4. Pitanja

1. Šta su nosioci električne struje u rastvoru elektrolita?
2. Šta je stepen disocijacije?
3. Definisati specifičnu provodljivost.
4. Šta je konstanta konduktometrijske ćelije?
5. Objasniti zavisnost specifične provodljivosti jakih elektrolita od koncentracije rastvora.
6. Definisati molarnu provodljivost.
7. Kako molarna provodljivost jakih elektrolita zavisi od koncentracije rastvora.
8. Šta je jonska sfera?
9. Šta je granična molarna provodljivost i kako se određuje u slučaju jakih elektrolita?
10. Objasniti princip konduktometrijske titracije i način određivanja završne tačke u slučaju titracije jake kiseline jakim bazom.
11. Šta je jonska pokretljivost?
12. Objasniti pojavu anomalne provodljivosti H^+ i OH^- jona.
13. Definisati konstantu disocijacije.
14. Objasniti Osvaldov zakon razblaženja.
15. Objasniti kako se određuju konstanta disocijacije, granična molarna provodljivost i stepen disocijacije slabog elektrolita.

7. KOLOIDNI SISTEMI

Cilj poglavlja je upoznavanje sa koloidnim sistemima, sa naglaskom na koloidnim osobinama proteina.

Disperzni sistemi su smeše u kojima je jedna supstanca (disperzna faza) ravnomerno raspoređena u drugoj (disperzno sredstvo). Ukoliko je supstanca dispergovana u vidu jona ili molekula, govorimo o **pravim rastvorima**. Ukoliko je veličina čestica dispergovane supstance veća od 1000 nm, radi se o **grubo disperznim** sistemima. Ukoliko su čestice dispergovane supstance veličine 1 – 1000 nm⁶, radi se o koloidnim sistemima (koloidima). Pravi rastvori su homogeni, dok su grubo disperzni i koloidni sistemi heterogeni sistemi.

Koloidni sistemi ne predstavljaju određenu hemijsku klasu supstanci - koloide mogu formirati neorganske supstance (koloidno srebro), ali i kompleksne organske strukture kao što su proteini. Takođe, ista supstanca može formirati pravi rastvor u jednom rastvaraču (NaCl u vodi), a koloidni rastvor u drugom rastvaraču (NaCl u benzenu). Koloide je, dakle, mnogo bolje smatrati za *specifično stanje materije*.

Osnovna klasifikacija koloidnih sistema može se vršiti prema:

1. Agregatnom stanju disperzne faze i disperznog sredstva, na primer
tečno u tečnom – *emulzija*,
gas u tečnom – *pena*,
čvrsto u tečnom – *suspenzija*.
2. Sklonosti disperzne faze ka interagovanju sa molekulima disperznog sredstva
liofilni – „privlače“ rastvarač,
liofobni – „odbijaju“ rastvarač;
(ako je rastvarač voda, govorimo o *hidrofilnim* i *hidrofobnim* koloidima).
3. Građi koloidne čestice
micelarni koloidi – koloidna čestica (micela) je sastavljena od velikog broja molekula/jona;
makromolekularni koloidi – koloidne čestice su veliki molekuli prirodnih i sintetičkih polimera, proteina, itd.

⁶ Priroda ne poznaje grube podele. Ovaj raspon veličina čestica je okviran, u literaturi se mogu naći i drugi, npr. 10 – 2000 nm ili 1 – 100 nm.

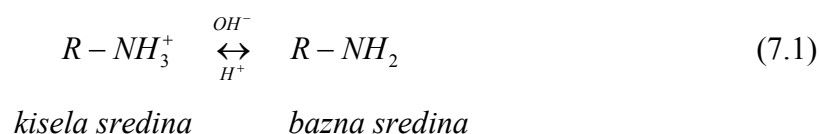
7.1. ODREĐIVANJE IZOELEKTRIČNE TAČKE KAZEINA

Teorijske osnove

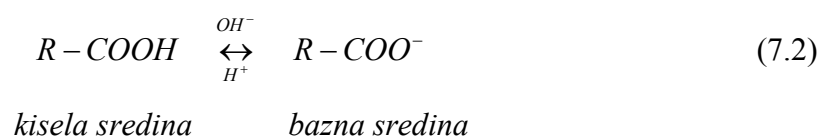
Proteini su veliki organski makromolekuli sastavljeni od aminokiselina⁷, i često se ponašaju kao hidrofilni koloidni sistemi. Proteini sadrže mnoge funkcionalne grupe, polarne (naelektrisane i nenaelektrisane) i nepolarne. Prisustvo ovih funkcionalnih grupa je direktno vezano za rastvorljivost proteina. Na površini molekula proteina nalazi se većina polarnih grupa, od kojih pojedine mogu biti pozitivno ili negativno naelektrisane. Većina nepolarnih ostataka aminokiselina nalazi se u unutrašnjosti proteina.

Da li će neka polarna grupa biti naelektrisana ili ne - zavisi od pH rastvora.

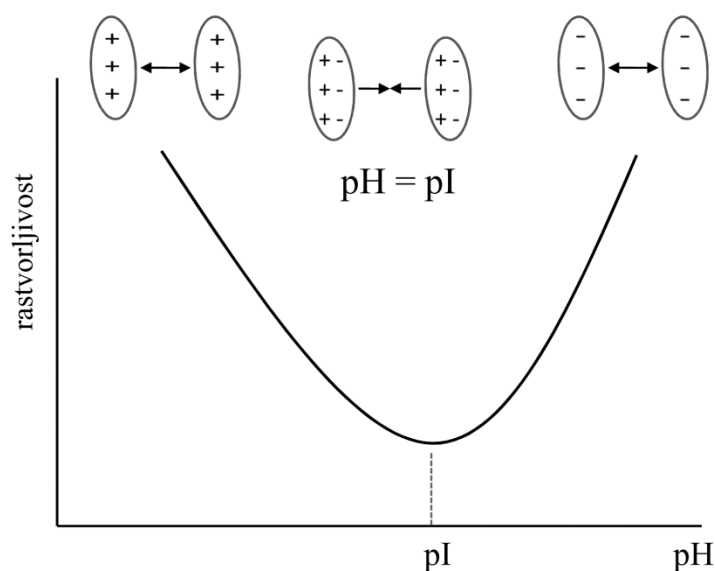
Npr., za R-NH₂ grupu:



Npr., za R-COOH grupu:



Ukoliko je pH rastvora takav da je dovoljan broj funkcionalnih grupa istoimeno naelektrisan, protein je rastvorljiv jer se njegovi molekuli, usled postojanja istoimenog površinskog naelektrisanja međusobno odbijaju⁸.



Slika 7.1. Rastvorljivost proteina u funkciji pH.

⁷ Ovo je veoma pojednostavljena definicija – struktura proteina nije predmet izučavanja na ovom kursu.

⁸ Takođe, polarni ostaci grade vodonične veze sa molekulima vode i elektrostatičke interakcije sa jonima soli iz rastvora (ukoliko soli ima), i time omogućavaju rastvorljivost.

Međitim, ako je pH rastvora takva da je ukupno naelektrisanje molekula proteina blisko nuli, odbijanje među molekulima proteina je nedovoljno i dolazi do interakcija (privlačenja) među molekulima i nastajanja agregata koji se talože (slika 7.1). Naelektrisane grupe na površini molekula mogu i dalje postojati, ali je broj pozitivnih \approx broju negativnih. Ova vrednost pH naziva se **izoelektrična tačka** (pI).

U ovoj vežbi određuje se izoelektrična tačka proteina kazeina. Metoda se sastoji u ispitivanju rastvorljivosti kazeina pri različitim vrednostima pH. Osnovni rastvor kazeina sadrži natrijum acetat, CH_3COONa , a variranje pH se postiže dodavanjem sirćetne kiseline, CH_3COOH . Na taj način se u svakom od rastvora stvara acetatni puffer određene pH vrednosti. Izoelektrična tačka određuje se kao ona pH vrednost kojoj odgovara najmanja rastvorljivost, tj. najveći turbiditet.

Postupak

1. Napraviti šest rastvora prema tabeli:

Tabela 7.1. Podaci za pravljenje rastvora

Kazein (ml) (u 0.1 M CH_3COONa)	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml
Voda (ml)	3 ml	13 ml	19 ml	11 ml	16 ml	20 ml
0.2M CH_3COOH (ml)	18 ml	8 ml	2 ml	/	/	/
0.01M CH_3COOH (ml)	/	/	/	10 ml	5 ml	1 ml

2. Snažno mešati rastvore tokom 1 minuta. Ostaviti rastvore da stoje 20 minuta.
3. Ponovo promešati rastvore, preneti ih u kivete i izmeriti turbiditet (S).
4. Preneti rastvore u čašice i izmeriti pH.
5. Rezultate prikazati tabelarno.

Tabela 7.2. Prikazivanje rezultata.

	1	2	3	4	5	6
pH						
S						

Obrada rezultata

6. Nacrtati grafik $S = f(\text{pH})$. Sa grafika odrediti izoelektričnu tačku.

Strana za grafik $S = f(pH)$.

7.2. Pitanja

1. Definisati koloidne sisteme.
2. Navesti i objasniti osnovne načine klasifikacije koloida.
3. Kojoj grupi pripadaju proteini koji grade koloidne rastvove?
4. Od čega potiče površinsko naelektrisanje proteina?
5. Objasniti uticaj pH na naelektrisanje polarnih funkcionalnih grupa proteina.
6. Definisati izoelektričnu tačku.
7. Objasniti uticaj površinskog naelektrisanja na rastvorljivost proteina.
8. Objasniti princip određivanja izoelektrične tačke kazeina.

8. HEMIJSKA TERMODINAMIKA

Cilj poglavlja je definisanje nekih od osnovnih termodinamičkih pojmova fizičko-hemijskih procesa (toplota procesa, njeno poreklo, toplotni kapacitet), kao i upoznavanje sa termodinamičkim tretmanom smeša.

Prvi zakon termodinamike definisan je sledećim izrazom:

$$\Delta U = q - w \quad (8.1)$$

gde je ΔU promena **unutrašnje energije** sistema, q primljena **toplota**, a w izvršeni rad.

Pri konstantom pritisku, jednačina postaje:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V \quad (8.2)$$

gde je ΔH **entalpija** (toplotni sadržaj sistema), i jednaka je q_p , toploti razmenjenoj pri $P=const$.

Pri konstantnoj zapremini, jednačina (8.1) postaje:

$$\Delta U = q_v \quad (8.3)$$

jer je $w = 0$ pri $V = const$.

Kao i za svaku drugu promenu, prvi zakon termodinamike važi i za sve fizičko-hemijske procese. Dakle, toplota koja se oslobađa ili apsorbuje pri odvijanju nekog fizičko-hemijskog procesa biće jednaka ΔU ili ΔH . Pri tome, veliki broj hemijskih reakcija odvija se u uslovima konstantnog pritiska i zapremine (što svakako važi za reakcije u rastvorima, bez učešća gasova), tako da važi $\Delta U = \Delta H$.

Toplota fizičko-hemijskog procesa potiče od promene unutrašnje energije sistema.

Promena unutrašnje energije koja se događa u toku *hemijske reakcije* izazvana je prvenstveno raskidanjem veza u reaktantima i stvaranju novih veza u produktima. Svako raskidanje hemijske veze zahteva uoštak energije, a svako stvaranje veze oslobađa energiju. Ukoliko je za raskidanje veza utrošeno manje energije nego što je dobijeno pri stvaranju novih, reakcija je *egzotermna* ($\Delta H < 0$). U suprotnom, reakcija je *endotermna* ($\Delta H > 0$).

Proces, naravno, ne mora biti hemijska reakcija. Npr., u slučaju *promene agregatnog stanja* takođe dolazi do oslobađanja/apsorbovanja toplote, pa govorimo o entalpiji (toploti) isparavanja, topljenja, itd. U jednostavnom slučaju rastvaranja (disocijacije) neke neorganske soli u vodi, takođe će se doći do promene unutrašnje energije i entalpije sistema, što će biti praćeno oslobađanjem/apsorbovanjem toplote.

Treba naglasiti da će se termodinamičke funkcije nekog sistema (entalpija, entropija, slobodna energija...) menjati čak i u odsustvu bilo kakve hemijske reakcije ili promene agregatnog stanja, ukoliko dolazi do *promene sastava* sistema: npr. ako posmatramo smešu dve tečnosti (koje hemijski ne reaguju), pri promeni sastava smeše menjaće se i termodinamičke funkcije koje taj sistem opisuju, zbog promene *međumolekulskih interakcija*. Generalno, za takav sistem, ako sa X označimo termodinamičku funkciju, važi opšti izraz:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_i} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, \dots, n_i} dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1, \dots, n_i} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, n_2, \dots} dn_i \quad (8.4)$$

gde je sistem sastavljen od i komponenti sa odgovarajućim brojevima molova (n_i).

Ukoliko su temperatura i pritisak konstantni, veličina X postaje zavisna samo od promene sastava:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, \dots, n_i} dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1, \dots, n_i} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, n_2, \dots} dn_i \quad (8.5)$$

Toplotni kapacitet (c) je ona količina energije koju je potrebno dovesti nekom sistemu ili koja se oslobađa iz sistema pri promeni temperature tog sistema za 1 K:

$$c = \frac{q}{\Delta T} \quad (\text{J/K}) \quad (8.6)$$

Sistem može biti određena hemijska supstanca i tada se toplotni kapacitet može izraziti po molu supstance (molarni toplotni kapacitet):

$$c = \frac{q}{n\Delta T} \quad (\text{J/mol K}) \quad (8.7)$$

ili po masi supstance (specifični toplotni kapacitet):

$$c = \frac{q}{m\Delta T} \quad (\text{J/g K}) \quad (8.8)$$

gde je q toplota, ΔT promena temperature, n broj molova, a m masa.

Na primer, specifični toplotni kapacitet vode je ona količina toplote koju je potrebno dovesti jednom gramu vode da bi se temperatura povećala za jedan stepen.

Kalorimetar je uređaj koji služi za određivanje toplotnih promena koje se dešavaju u toku nekog fizičko-hemijskog procesa.

8.1. ODREĐIVANJE TOPLOTE RASTVARANJA NH_4NO_3

Teorijske osnove

Za rastvor koji čine rastvarač A i rastvorak B , integralna toplota rastvaranja $\Delta H_{\text{int},B}$ se definiše kao toplota koju sistem apsorbuje ili oslobađa kada se 1 mol supstance B rastvori u rastvaraču A . Ova toplota izražava se po molu rastvorka B i ima dimenzije J / mol.

Jednostavno rečeno, toplota rastvaranja je ona količina toplote koja se oslobađa ili apsorbuje pri rastvaranju 1 mola neke supstance.

Toplota rastvaranja može se odrediti merenjem promene temperature, ΔT , koja prati rastvaranje određene količine supstance mase m_s u vodi mase m_v . Eksperiment se izvodi u kalorimetru kome je prethodno određen toplotni kapacitet. U ovakvom sistemu, u razmeni toplote učestvovali su i rastvor i kalorimetar, tako da će razmenjena toplota imati dva člana:

$$\text{i) } q_1 = (m_s + m_v)c\Delta T \quad \text{- toplota koju je primio/predao vodeni rastvor} \quad (8.9)$$

$$\text{ii) } q_2 = C_k\Delta T \quad \text{- toplota koju je primio/predao kalorimetar} \quad (8.10)$$

gde je m_s masa čvrste supstance, m_v masa vode, c toplotni kapacitet vode, C_k toplotni kapacitet kalorimetra, a ΔT promena temperature koja prati rastvaranje.

Ukupna promena toplote računa se iz relacije:

$$q = [(m_s + m_v)c + C_k]\Delta T \quad (8.11)$$

Molarna integralna **toplota rastvaranja** dobija se iz izraza:

$$\Delta H_{\text{int}} = \frac{qM_r}{m_s} \quad (8.12)$$

gde je M_r relativna molekulska masa.

Iz jednačine (8.11) vidi se da je potrebno, u zasebnom eksperimentu, odrediti **toplotni kapacitet kalorimetra**. Toplotni kapacitet kalorimetra može se odrediti merenjem promene temperature koja prati mešanje određene količine hladne vode, mase m_h i temperature T_h i određene količine tople vode, mase m_t i temperature T_t . Pri mešanju dolazi do razmene toplote i do uspostavljanja temperature T celokupne količine vode i kalorimetra. Količina predate toplote jednaka je ukupnoj količini primljene toplote.

Toplota koju je predala topla voda iznosi:

$$q_t = m_t c (T_t - T) \quad (8.13)$$

Toplota koju je primila hladna voda iznosi:

$$q_h = m_h c (T - T_h) \quad (8.14)$$

Toplota koju je primio kalorimetar iznosi:

$$q_k = C_k (T - T_h) \quad (8.15)$$

gde je c toplotni kapacitet vode i iznosi 4,186 J / g K, a C_k toplotni kapacitet kalorimetra.

Iz jednakosti razmenjenih toplota, $q_t = q_h + q_k$, dobija se:

$$C_k = \frac{m_t c(T_t - T) - m_h c(T - T_h)}{T - T_h} \quad (8.16)$$

Zadatak 1: Određivanje toplotnog kapaciteta kalorimetra

Postupak

1. Na tehničkoj vagi izmeriti čašu sa magnetom za mešanje i zabeležiti masu m .
2. Zatim u čašu iz menzure dodati 130 ml destilovane vode, izmeriti i zabeležiti masu m_1 .
3. Preneti čašu sa vodom u kalorimetar, uključiti magnetnu mešalicu i uroniti termometar. Uključiti štopericu i očitavati temperaturu na svakih 30 sekundi.
4. Posle tri minuta (bez gašenja štoperice) dodati 170 ml tople vode (temperature oko 40 °C, **ZABELEŽITI TAČNU VREDNOST, T_t**) i očitavati temperaturu svakih 15 s tokom tri minuta.

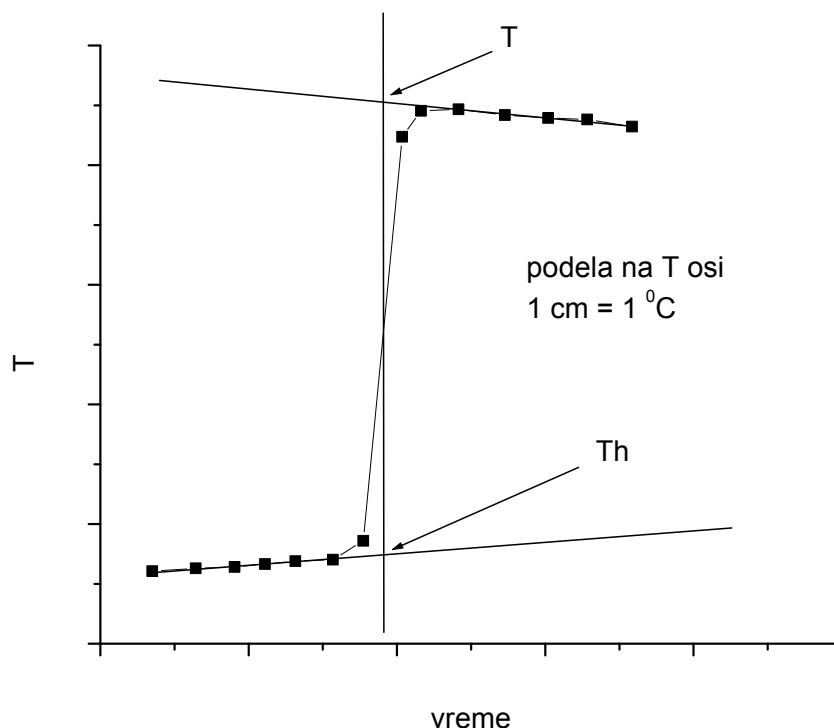
Tabela 8.1. Prikazivanje rezultata.

t (min:s)	T(°C)	t (min:s)	T(°C)
0:00		3:45	
0:30		4:00	
1:00		4:15	
1:30		4:30	
2:00		4:45	
2:30		5:00	
3:00		5:15	
dodavanje tople vode	/	5:30	
3:15		5:45	
3:30		6:00	

5. Izvaditi čašu iz kalorimetra, izmeriti je i zapisati masu m_2 .

Obrada podataka

6. Nacrtati grafik zavisnosti izmerene temperature u funkciji vremena, $T = f(t)$, i sa njega odrediti temperaturu hladne vode u kalorimetru, T_h i krajnju temperaturu posle mešanja tople i hladne vode, T .



Slika 8.1. Grafičko određivanje T i T_h .

Kroz donji i gornji niz tačaka povući po pravu. Potom povući treću pravu, **vertikalnu, tačno na polovini rastojanja između poslednje donje i prve gornje tačke** (tačnije u vremenu 3,125 min). Očitati vrednosti T i T_h kao što je označeno na slici 8.1.

7. Korišćenjem jednačine (8.16) izračunati toplotni kapacitet kalorimetra. Masa hladne vode je $m_h = m_1 - m$. Masa tople vode je $m_t = m_2 - m_1$.

Zadatak 2: Određivanje integralne toplote rastvaranja NH_4NO_3

Postupak

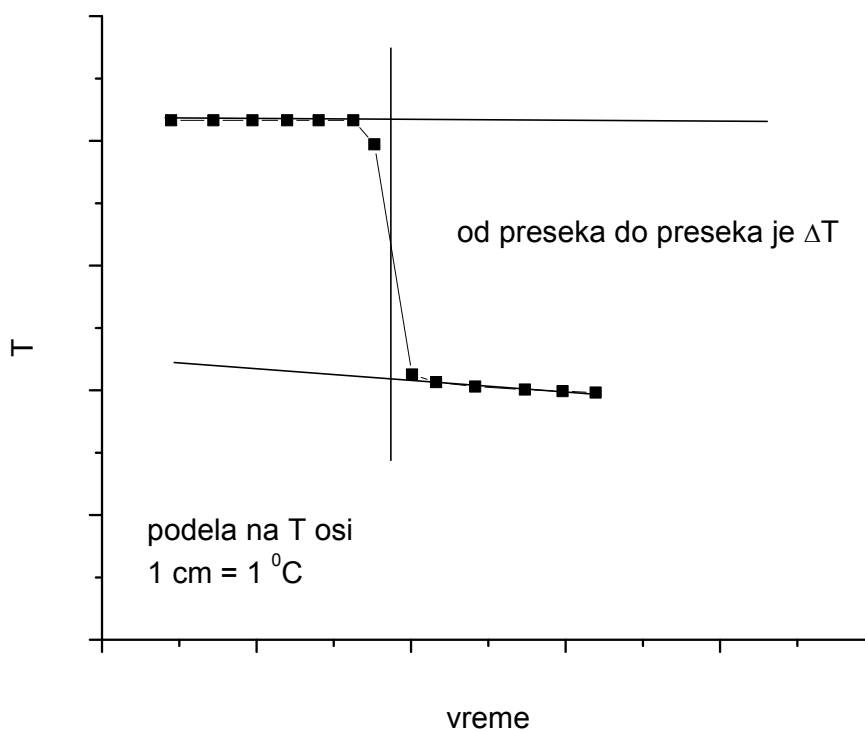
1. Na tehničkoj vagi izmeriti čašu sa magnetom za mešanje i zapisati masu m .
2. Zatim u nju sipati menzurom 300 ml destilovane vode, ponovo čašu izmeriti i zapisati masu m_3 .
3. Preneti čašu sa vodom u kalorimetar, uključiti magnetnu mešalicu i uroniti termometar. Uključiti štopericu i očitavati temperaturu na svakih 30 sekundi.
4. Posle pet minuta (bez gašenja štoperice) kvantitativno dodati poznatu masu čvrstog NH_4NO_3 (m_s) u čašu sa vodom i očitavati temperaturu tokom pet minuta svakih 30 s.

Tabela 8.2. Prikazivanje rezultata.

t (min:s)	T(°C)	t (min:s)	T(°C)
0:00		dodavanje NH ₄ NO ₃	/
0:30		5:30	
1:00		6:00	
1:30		6:30	
2:00		7:00	
2:30		7:30	
3:00		8:00	
3:30		8:30	
4:00		9:00	
4:30		9:30	
5:00		10:00	

Obrada podataka

5. Nacrtati grafik zavisnosti izmerene temperature u funkciji vremena, $T = f(t)$, i sa njega odrediti ΔT , promenu temperature nastalu zbog rastvaranja.



Slika 8.2. Grafičko određivanje ΔT .

Kroz donji i gornji niz tačaka povući po pravu. Potom povući treću pravu, **vertikalnu, tačno na polovini rastojanja između poslednje gornje i prve donje tačke** (tačnije u vremenu 5,25 min). Očitati vrednost ΔT kao što je označeno na slici 8.2.

6. Izračunati promenu toplote koja prati rastvaranje korišćenjem jednačine 8.11. Masa vode je $m_v = m_3 - m$. Za C_k se koristi vrednost dobijena u prvom delu vežbe.
7. Izračunati molarnu integralnu toplotu rastvaranja korišćenjem jednačine 8.12.

Proračun

Strana za grafik $T = f(t)$ (zadatak 1).

Strana za grafik $T = f(t)$ (zadatak 2).

8.2. ODREĐIVANJE PARCIJALNIH MOLARNIH ZAPREMINA SMEŠE ETANOL - VODA.

Teorijske osnove

Za čistu tečnu supstancu, zapremina (V) je proporcionalna broju molova. Možemo definisati molarnu zapreminu (V_m , zapreminu koju zauzima jedan mol tečnosti):

$$V = nV_m \quad (8.17)$$

Međutim, kada je tečnost smeša dve ili više različitih tečnosti, ukupna zapremina najčešće nije prost zbir pojedinačnih zapremina komponenti koje čine smešu.

$$V_u \neq n_1V_{m1} + n_2V_{m2} + \dots \quad (8.18)$$

Da bi ukupna zapremina *bila jednaka* sumi pojedinačnih zapremina čistih komponenti, te komponente moraju biti „veoma slične“, u smislu tipa i jačine međumolekulskih interakcija koje među njihovim molekulima postoje, što je veoma redak slučaj – ovakvi rastvori se zovu *idealni*. Generalno, za smešu tečnosti A i B, međumolekulske interakcije A-A, B-B i A-B su različite, što utiče na prostorno „pakovanje“ molekula u smeši i na srednja međumolekulska rastojanja, pa samim tim i na zapreminu smeše.

Ako se smeša tečnosti sastoji od dve komponente, ukupna zapremina (V) je funkcija više parametara:

$$V = f(T, P, n_1, n_2) \quad (8.19)$$

Na osnovu jednačine (8.5), promena *ukupne* zapremine zbog promene *sastava* smeše, pri $T=const$ i $P=const$ je:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} dn_2 \quad (8.20)$$

Definišemo **parcijalnu molarnu zapreminu** i -te komponente kao:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (8.21)$$

*Parcijalnu molarnu zapreminu jedne komponente možemo opisati kao promenu ukupne zapremine smeše koja se dešava zbog promene količine te komponente u smeši*⁹.

Važno je napomenuti da:

- 1) Jednake promene različitih komponenti ($dn_1=dn_2$) izazivaju različitu promenu ukupne zapremine.
- 2) Istovetna promena jedne komponente (dn_1) izaziva različitu promenu ukupne zapremine, pri različitim početnim sastavima smeše.

⁹ Ovaj iskaz nije stroga definicija, ali je dovoljan za potrebe vežbi.

U ovoj vežbi određuju se parcijalne molarne zapremine za smešu etanol – voda (\bar{V}_v i \bar{V}_e). Potrebno je definisati **srednju molarnu zapreminu** smeše:

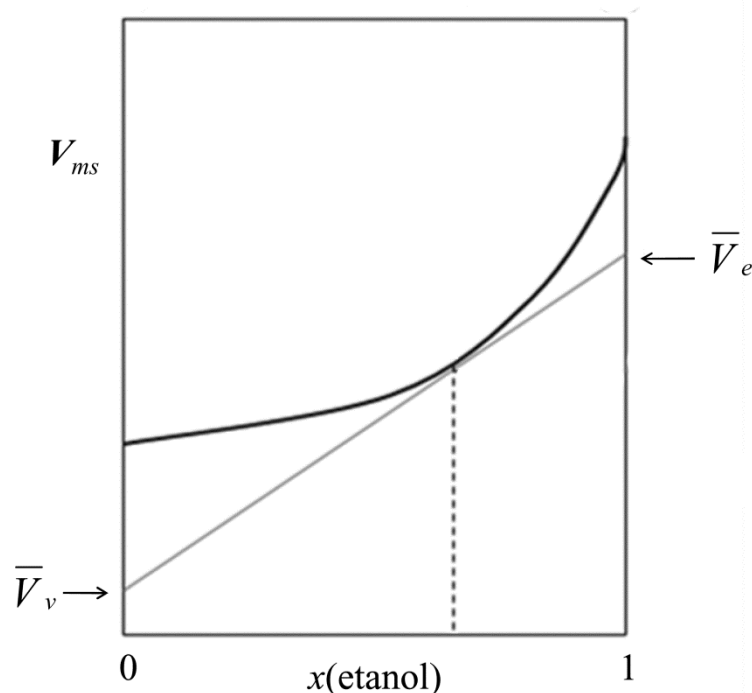
$$V_{ms} = \frac{V}{n_v + n_e} \quad (8.22)$$

Srednja molarna zapremina takođe će imati različite vrednosti, u zavisnosti od sastava smeše. Može se pokazati¹⁰ da su srednja molarna zapremina i parcijalna molarna zapremina vode povezane izrazom:

$$\bar{V}_v = V_{ms} - x_e \frac{dV_{ms}}{dx_e} \quad (8.23)$$

gde je x_e molski udeo etanola, $x_e = \frac{n_e}{n_v + n_e}$.

Na osnovu jednačine (8.23) moguće je odrediti parcijalne molarne zapremine komponenti smeše, za bilo koji sastav. Potrebno je eksperimentalno odrediti vrednosti V_{ms} u opsegu $0 < x_e < 1$ i formirati grafik $V_{ms}=f(x_e)$, kao što je ilustrovano na slici 8.3. Parcijalne molarne zapremine određuju se sa grafika kao odsečci tangente na krivu, pri željenoj vrednosti x_e .



Slika 8.3. Određivanje parcijalnih molarnih zapremina.

¹⁰ Za izvođenje vidi Vračar Lj., Despić, A., Dražić, V., Đorđević, K., Jovanović, D., Jovanović, S., Maksimović, M., Nikolić, B., Ovcin, D., Šepa, D. (1981): Eksperimentalna fizička hemija, Univerzitet u Beogradu Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.

Postupak

1. Napraviti šest rastvora vode i etanola (vidi tabelu 8.3).
2. Odrediti gustinu svakog od rastvora piknometrom, kao što je opisano u poglavlju 1.1.

Obrada podataka

3. Izračunati V_{ms} i x_e za svaki od rastvora koristeći jednačine:

$$V_{ms} = \frac{1}{\rho} \frac{V_v \rho_v + V_e \rho_e}{\frac{V_v \rho_v}{M_v} + \frac{V_e \rho_e}{M_e}} \quad (8.24)$$

$$x_e = \frac{\frac{V_e \rho_e}{M_e}}{\frac{V_v \rho_v}{M_v} + \frac{V_e \rho_e}{M_e}} \quad (8.25)$$

gde su V_v i V_e korišćene zapremine vode i etanola, ρ gustina date smeše, ρ_v i ρ_e gustine čistih komponenti vode i etanola, a M_v i M_e molekulske mase vode i etanola.

Rezultate predstaviti tabelarno.

Tabela 8.3. Prikazivanje rezultata.

V_v (ml)	V_e (ml)	$\rho = \frac{m_1 - m_0}{m - m_0} \rho_v^*$ (g/ml)	V_{ms} (ml/mol)	x_e
0	50			
10	40			
20	30			
30	20			
40	10			
50	0			

* m_1 – masa piknometra i datog rastvora; m_0 – masa praznog piknometra; m – masa piknometra i vode.

4. Nacrtati grafik $V_{ms} = f(x_e)$.
5. Za zadati sastav grafički odrediti parcijalne molarne zapremine vode i etanola.

Strana za grafik $V_{ms}=f(x_e)$.

8.3. Pitanja

1. Definisati prvi zakon termodinamike u uslovima $P = \text{const}$ i $V = \text{const}$.
2. Objasniti odakle potiče toplota hemijske reakcije.
3. Objasniti zašto je za veliki broj hemijskih reakcija $\Delta U = \Delta H$.
4. Definisati toplotni kapacitet.
5. Definisati toplotu rastvaranja.
6. Objasniti princip određivanja toplotnog kapaciteta kalorimetra.
7. Objasniti princip određivanja toplote rastvaranja.
8. Šta su idealni rastvori?
9. Definisati pojam parcijane molarne zapremine.
10. Objasniti princip određivanja parcijalnih molarnih zapremina dvokomponente smeše.

9. EKSTRAKCIJA

Cilj poglavlja je definisanje zakona raspodele i razmatranje efikasnosti procesa ekstrakcije.

Ukoliko se sistemu od dve *nemešljive* tečnosti doda treća supstanca, koja je *rastvorljiva u obe tečnosti*, ta supstanca će se raspodeliti između dva rastvarača, i to u određenom odnosu koncentracija. To se naziva **zakon raspodele**, koji opisuje relacija:

$$K = \frac{c_1}{c_2} \quad (9.1)$$

gde je c_1 - koncentracija supstance u jednom rastvaraču, a c_2 - koncentracija u drugom rastvaraču. Konstanta K naziva se **koeficijent raspodele**.

Raspodela jedne supstance između dva nemešljiva rastvarača, tj. činjenica da supstanca prema jednom od rastvarača pokazuje veći afinitet, omogućuje njenu **ekstrakciju** - moguća je ekstrakcija iz rastvarača u kome se ta supstanca manje rastvara, pomoću rastvarača u kome se bolje rastvara. Količina ekstrahovane supstance se može izračunati ako se zna koliki je koeficijent raspodele supstance između dva data rastvarača. Pretpostavimo da imamo rastvor koji sadrži m grama supstance u V_1 ml rastvora 1; i pretpostavimo da je taj rastvor pomešan sa V_2 ml nemešljivog rastvarača 2. Neka je masa preostala u rastvaraču 1 posle ekstrakcije m_1 , a masa u rastvaraču 2 $m - m_1$. Na osnovu zakona raspodele sledi:

$$\frac{\frac{m_1}{V_1}}{\frac{m - m_1}{V_2}} = K \quad (9.2)$$

$$m_1 = m \frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \quad (9.3)$$

Ako postupak ponovimo korišćenjem iste zapremine V_2 , posle druge ekstrakcije važiće:

$$m_2 = m_1 \frac{KV_1}{KV_1 + V_2} = m \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^2 \quad (9.4)$$

Posle n ekstrakcija, preostala masa supstance u rastvaraču 1 biće:

$$m_n = m \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n \quad (9.5)$$

Konačno, masa ekstrahovane rastvorene materije će biti:

$$m - m_n = m \left[1 - \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n \right] \quad (9.6)$$

Na osnovu jednačine 9.6 jasno je da će se veća količina supstance ekstrahovati ukoliko koristimo veliko n a manje V_2 , tj. da će se najbolji rezultat postići *velikom brojem ekstrakcija, uz manje zapremine* rastvarača 2. Iako zakon raspodele strogo važi za nemešljive rastvarače i niske koncentracije, poslednji zaključak primenljiv je i na slučajevne ekstrakcije kada ovi uslovi nisu u potpunosti zadovoljeni, npr. pri *ekstrakciji iz biljnog materijala*.

9.1. ODREĐIVANJE KOEFICIJENTA RASPODELE

Teorijske osnove

Zakon raspodele (jednačina 9.1) definisan je za raspodelu neke supstance u datim nemešljivim rastvaračim, na datoj temperaturi. Pored navedenog, neophodno je da rastvorena supstanca u oba rastvarača postoji u istom hemijskom obliku. Ukoliko supstanca u jednom rastvaraču asosuje ili disosuje, a u drugom ne, zakon raspodele može se primeniti samo na molekulske oblike zajedničke za oba rastvarača. Na primer, benzoeva kiselina je u vodi delimično disosovana i nalazi se u obliku C_6H_5COOH molekula i $C_6H_5COO^-$ i H^+ jona. U benzenu, međutim, ova kiselina je asosovana i nalazi se u obliku molekula C_6H_5COOH i (dominantno) dimera $(C_6H_5COOH)_2$. Kako zakon raspodele važi samo za onu hemijsku vrstu koja se nalazi u oba rastvarača, on neće biti definisan za jonske vrste u vodi, kao ni za dimere u benzenu, već samo za molekulski oblik C_6H_5COOH .

Generalno, ukoliko supstanca podleže disocijaciji ili asocijaciji, gde α predstavlja deo od ukupne koncentracije koji je asosovan/disosovan, tada je:

$$K = \frac{c_1(1 - \alpha_1)}{c_2(1 - \alpha_2)} \quad (9.7)$$

gde je $1 - \alpha$ neizmenjeni deo molekula u svakom od rastvarača, a c_1 i c_2 su ukupne koncentracije.

U ovoj vežbi određuje se koeficijent raspodele joda između vode i ugljentetrahlorida (CCl_4).

Postupak

1. Pomešati zadate zapremine vode i CCl_4 (koji sadrži jod) u levku za odvajanje.
2. Mućkati smešu intenzivno 30 minuta. Po završenoj ekstrakciji, sačekati da se slojevi tečnosti odvoje. Odliti slojeve.
3. Titrovati natrijum tiosulfatom ($Na_2S_2O_3$), uz skrob kao indikator. U slučaju CCl_4 titrovati 3 probe po 5 ml. U slučaju vodenog sloja, titrovati 3 probe po 50 ml. Rezultate prikazati tabelarno.

Tabela 9.1. Prikazivanje rezultata.

	V_1	V_2	V_3	V_{sr}
H_2O				
CCl_4				

Obrada rezultata

4. Izračunati koeficijent raspodele:

$$K = \frac{V_{sr}(CCl_4)}{V_{sr}(H_2O)} 10 \quad (9.8)$$

gde je faktor 10 uveden zbog toga što je zapremina uzorka joda u CCl_4 10 puta manja od uzorka uzetog iz vodenog sloja.

9.2. Pitanja

1. Definisati zakon raspodele.
2. Objasniti zašto je veća efikasnost ekstrakcije kada se ona vrši velikim brojem ekstrakcija, uz manje zapremine rastvarača.
3. Pri kojim uslovima je koeficijent raspodele konstanta vrednost.
4. Kako je potrebno modifikovati zakon raspodele u slučaju da rastvorena supstanca podleže asocijaciji ili disocijaciji?
5. Objasniti princip određivanja koeficijenta raspodele u slučaju raspodele joda između vode i ugljen tetrahlorida.

10. POJAVE NA GRANICAMA FAZA – ADSORPCIJA

Cilj poglavlja je upoznavanje sa procesom adsorpcije, koja je jedna od osnovnih pojava na granici faza i ključna je za razmatranje velikog broja površinskih fenomena, od formiranja i stabilnosti koloidnih rastvora, do mehanizma funkcionisanja heterogenih katalizatora.

Adsorpcija je pojava koja se dešava na granici dve faze¹¹, u toku koje dolazi do vezivanja jedne supstance na **površini** druge supstance. **Adsorbent** je supstanca na čijoj površini se adsorpcija dešava, dok je supstanca koja se adsorbuje **adsorbat**. U svakodnevnom životu, adsorpciju možemo opaziti pri zamagljenju prozora ili pri vezivanju neželjenih supstanci na aktivni ugalj, pri filtraciji vode. Adsorbent može biti u čvrstom ili tečnom stanju, dok je adsorbat tečan ili gasovit. Adsorpcija je spontan proces i praćena je oslobađanjem energije. Suprotan proces, raskidanje veza adsorbent - adsorbat, naziva se desorpcija.

Hemijske vrste na adsorbentu na kojima se odvija adsorpcija nazivaju se aktivni centri ili aktivna mesta. Aktivni centri imaju mogućnost stvaranja fizičkih ili hemijskih veza sa adsorbujućim molekulima i, po hemijskoj prirodi, mogu biti joni, atomske grupe, defekti kristalne rešetke, itd. U zavisnosti od toga kakve se vrste veza između adsorbenta i adsorbata formiraju, razlikujemo **fizičku i hemijsku** adsorpciju (fizisorpciju i hemisorpciju).

Tabela 10.1. Poređenje fizičke i hemijske i adsorpcije

Fizisorpcija	Hemisorpcija
ΔH_a do nekoliko desetina KJ/mol	ΔH_a desetine do stotina KJ/mol
Neaktiviran proces	Aktiviran proces (može zahtevati energiju aktivacije)
Nespecifično vezivanje (međumolekulske interakcije)	Specifično vezivanje (hemijske veze)
Višeslojna pokrivenost površine	Monoslojna pokrivenost površine
Reverzibilan proces (desorpcija smanjenjem koncentracije/pritiska)	Ireverzibilan proces (za desorpciju potrebno uložiti energiju)
Desorbovane vrste identične adsorbovanim	Desorbovane vrste mogu biti različite od adsorbovanih

Hemijska adsorpcija nastaje formiranjem jakih veza (kovalentnog, jonskog ili koordinativnog tipa). Najčešće je monoslojna, što znači da nakon pokrivanja površine adsorbenta slojem molekula adsorbata, ova vrsta interakcije prestaje. Po formiranju ovakvog monosloja, moguće je dalje adsorbovanje sledećih slojeva, koji se stvaraju međusobnim

¹¹ Pod **fazom** se podrazumeva homogeni deo sistema koji je razvojen od ostalih delova sistema fizičkom granicom. Važno je razlikovati fazu od agregatnog stanja. Nekada se one podudaraju, a nekada ne i to unosi zabunu. Npr., sistem koji se sastoji od vode i leda ima dve faze – vodu i led. Ovde je jedna faza - jedno agregatno stanje, a obe faze čini ista supstanca. Ali, kod sistema voda – ulje opet imamo dve faze (ulje i voda se ne mešaju i jasno je definisana granična površina), i obe su u istom agregatnom stanju – tečnom.

vezivanjem molekula adsorbata (fizičkim vezama). Fizička adsorpcija nastaje kada se adsorbat vezuje za površinu adsorbenta fizičkim vezama (međumolekulskim interakcijama). Osnovne razlike između fizisorpcije i hemisorpcije date su u tabeli 10.1.

Kvantitativno merilo adsorpcije je količina adsorbovanog adsorbata (x) po jedinici mase adsorbenta (m), $a = x/m$. Ova veličina može se smatrati *površinskom koncentracijom* adsorbata, i za dati sistem zavisi od temperature (T), prirode adsorbenta (broja i jačine aktivnih mesta) i koncentracije adsorbata c (ako je adsorbat tečan) ili pritiska p (ako je adsorbat gasovit). Ova zavisnost se izražava jednačinama tipa: $a = f(p)$ ili $a = f(c)$ i, na datoj temperaturi, naziva se adsorpciona **izoterma**.

10.1. ODREĐIVANJE PARAMETARA LENGMIROVE ADSORPCIONE IZOTERME (aluminijum oksid - metil violet)

Teorijske osnove

Lengmirova adsorpciona izoterma koristi se za opisivanje adsorpcije u sistemima čvrsto/gas i čvrsto/tečno. Izvedena je na osnovu sledećih pretpostavki:

1. Na površini adsorbenta postoji određen broj adsorpcionih centara.
2. Svi adsorpcioni centri su identični, tj. svi vezuju molekule adsorbenta istom energijom.
3. Jedan adsorpcioni centar interaguje sa jednim molekulom adsorbata.
4. Adsorpcija je monoslojna.
5. Molekuli adsorbata međusobno ne interaguju (kada su vezani na površini).

Jednačina Lengmirove adsorpcione izoterme glasi:

$$a = a_m \frac{Kc}{1 - Kc} \quad (10.1)$$

gde je a količina adsorbovane supstance (mol/g), a_m maksimalna količina adsorbovane supstance (mol/g), K konstanta ravnoteže procesa adsorpcija/desorpcija i c ravnotežna koncentracija adsorbata (mol/dm³).

Pri velikim ravnotežnim koncentracijama adsorbata član $Kc \gg 1$, tako da $1 - Kc \approx -Kc$, i jednačina se svodi na:

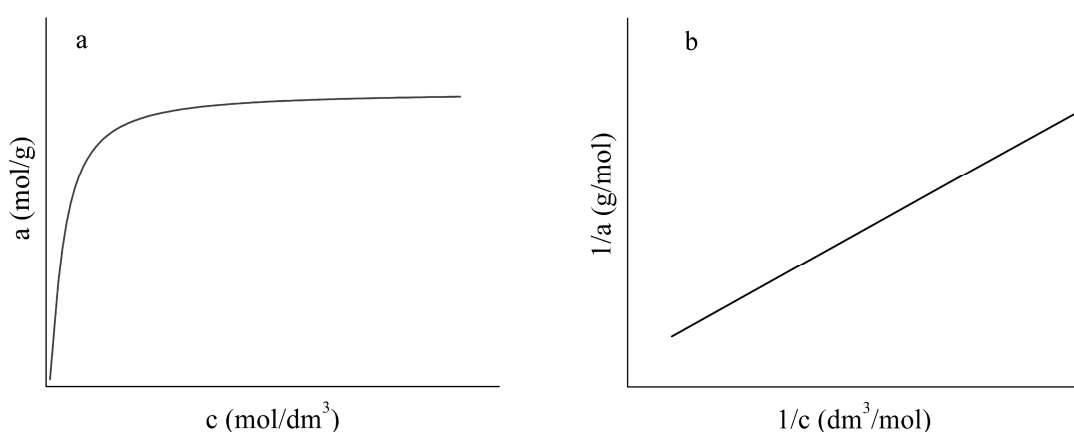
$$a = a_m \quad (10.2)$$

tj. adsorbovana količina teži graničnoj, maksimalnoj vrednosti (slika 10.1a).

Pri veoma niskim koncentracijama $Kc \ll 1$, pa jednačina postaje:

$$a = a_m Kc \quad (10.3)$$

tj. tada adsorbovana količina linearno zavisi od koncentracije adsorbata.



Slika 10.1. Lengmirova izoterma

Adsorpciju u svakom sistemu adsorbent/adsorbat karakterišu dva parametra, a_m i K . Određivanje ovih parametara izvodi se merenjem adsorbovane količine pri različitim ravnotežnim koncentracijama adsorbata tj. eksperimentalnim formiranjem zavisnosti $a=f(c)$.

Lengmirova izoterma prikazuje se u linearnom obliku (slika 10.1b), koji se dobija matematičkom transformacijom jednačine 11.1:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{K a_m} \frac{1}{c} \quad (10.4)$$

U ovoj vežbi određuju se karakteristični parametri Lengmirove izoterme za adsorpciju metil-violeta na aluminijum oksidu. Ravnotežne koncentracije metil-violeta mere se kolorimetrijski, kao što je opisano u poglavlju 2.

Postupak

1. Kolorimetrijski izmeriti apsorbancije pet standardnih rastvora metil-violeta (opseg koncentracije $0,1 - 1 \cdot 10^{-5}$ M). Konstruisati kalibracionu krivu.
2. Polazeći od rastvora metil-violeta (MV) koncentracije 10^{-3} M, napraviti šest rastvora po podacima iz tabele 10.2 i izračunati njihove koncentracije (c_0).

Tabela 10.2. Zapremine za pravljenje rastvora metil-violeta

V_{MV} (ml)	2	5	10	15	20	25
V_{H_2O} (ml)	48	45	40	35	30	25

3. U svaki rastvor dodati 0,5 g Al_2O_3 (m). Mešati pola sata.
4. Profiltrirati rastvore. Filtrate razblažiti, prva dva 10 puta, ostala četiri 100 puta.
5. Izmeriti apsorbancije razblaženih filtrata i, korišćenjem kalibracione krive, odrediti koncentracije razblaženih filtrata (c_r). Izračunati koncentracije pre razblaženja (c).
6. Izračunati adsorbovanu količinu a za svaki rastvor.
7. Rezultate prikazati tabelarno:

Tabela 10.3. Prikazivanje rezultata

	c_0 (mol/dm ³)	c_r (mol/dm ³)	c (mol/dm ³)	$a = \frac{(c_0 - c)V}{m}$ (mol/g)	$1/c$ (dm ³ /mol)	$1/a$ (g/mol)
1						
2						
3						
4						
5						
6						

Obrada podataka

1. Nacrtati grafike $a=f(c)$ i $1/a=f(1/c)$.
2. Iz grafika $1/a=f(1/c)$ odrediti konstante K i a_m .

Traženi parametri određuju se iz vrednosti nagiba i odsečka dobijene prave $l/a=f(1/c)$, što se može videti na osnovu poređenja jednačine 10.4 i opšeg oblika jednačine prave (tabela 10.4). Određivanje vrednosti koeficijenta pravca prave i odsečka na y osi objašnjeno je u prilogu B.

Tabela 10.4. Poređenje jednačine prave i lineranog oblika Lengmirove izoterme.

$y = kx + n$	y	x	k	n
$\frac{1}{a} = \frac{1}{Ka_m} \frac{1}{c} + \frac{1}{a_m}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{Ka_m}$	$\frac{1}{a_m}$

Proračun

Strana za grafik $a=f(c)$.

Strana za grafik $1/a=f(1/c)$.

10.2. ODREĐIVANJE PARAMETARA FROJNDLIHOVE ADSORPCIONE IZOTERME (aktivni ugalj - sirćetna kiselina)

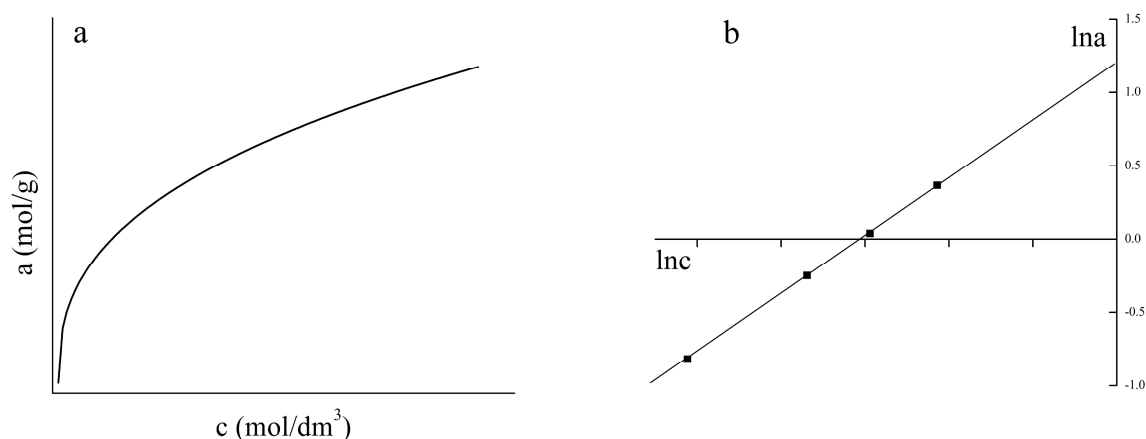
Teorijske osnove

U slučaju kada teorijske pretpostavke za izvođenje Lengmirove izoterme ne važe, tj. kada ona ne opisuje dobro dati sistem adsorbent – adsorbat, koriste se druge adsorpcione izoterme. U ovoj vežbi predstavimo Frojndlihovu izotermu:

$$a = kc^{1/n} \quad 10.5$$

gde je a količina adsorbovane supstance (mol/g), c ravnotežna koncentracija adsorbata (mol/dm³), a k i n su konstante karakteristične za svaki adsorpcioni sistem.

Frojndlihova izoterma je empirijska i najčešće se koristi za adsorbente u kojima postoje adsorpcioni centri različite jačine (vezuju molekule adsorbenta različitom energijom). Njen matematički oblik ne predviđa dostizanje maksimalne, granične količine adsorbovane supstance (slika 10.2a). Ovakvo ponašanje ne odgovara sasvim realnosti, jer je pokazano da svaka eksperimentalno dobijena izoterma teži nekoj graničnoj vrednosti. Ipak, za one sisteme u kojima se zasićenje površine adsorbenta ne postiže sve do veoma velikih koncentracija adsorbata, Frojndlihova izoterma je veoma korisna zbog svoje jednostavnosti.



Slika 10.2. Frojndlihova izoterma

Opisivanje sistema adsorbent – adsorbat za koji važi Frojndlihova jednačina podrazumeva određivanje parametara k i n . Oni se mogu dobiti na osnovu merenja adsorbovane količine pri različitim ravnotežnim koncentracijama adsorbata tj. eksperimentalnim formiranjem zavisnosti $a=f(c)$. Konkretno, računaju se iz linearnog oblika jednačine (10.5):

$$\ln a = \ln k + \frac{1}{n} \ln c \quad 10.6$$

U ovoj vežbi se kao adsorbent primenjuje aktivni ugalj, a kao adsorbat - sirćetna kiselina.

Postupak

1. Polazeći od sirćetne kiseline koncentracije 2 M, napraviti pet rastvora ukupne zapremine 100 ml (V_0), po tabeli 10.5. Izračunati koncentracije (c_0).

Tabela 10.5. Zapremine za pravljenje rastvora sirćetne kiseline

V_{CH_3COOH} (ml)	1	2	4	7,5	12,5
V_{H_2O} (ml)	99	98	96	92,5	87,5

2. U svaki rastvor dodati 1 g aktivnog uglja (m). Mešati 15 minuta.
3. Rastvore profiltrirati. Iz dobijenih filtrata odmeriti određenu zapremina (V) u erlenmajer: iz rastvora 1 i 2 po 50 ml; iz rastvora 3 - 30 ml; iz rastvora 4 - 20 ml; iz rastvora 5 - 10 ml.
4. Odmerene zapremine filtrata titrovati KOH poznate koncentracije uz fenolftalein. Izračunati ravnotežne koncentracije sirćetne kiseline (c):

$$c = \frac{c_{KOH} \times V_{KOH}}{V} \quad 10.7$$

5. Izračunati adsorbovanu količinu $a = \frac{(c_0 - c)V_0}{m}$ za svaki rastvor.

6. Rezultate prikazati tabelarno:

Tabela 10.6. Prikazivanje rezultata.

	c_0 (mol/dm ³)	V_{KOH} (ml)	c (mol/dm ³)	$a = \frac{(c_0 - c)V_0}{m}$ (mol/g)	$\ln c$	$\ln a$
1						
2						
...						

Obrada podataka

1. Nacrtati grafike $a = f(c)$ i $\ln a = f(\ln c)$.
2. Iz grafika $\ln a = f(\ln c)$ odrediti konstante k i n .

Konstante k i n dobijaju se iz vrednosti nagiba i odsečka prave $\ln a = f(\ln c)$, što se može videti na osnovu poređenja jednačine 10.6 i opšeg oblika jednačine prave (tabela 10.7). Određivanje vrednosti koeficijenta pravca prave i odsečka na y osi objašnjeno je u prilogu B.

Tabela 10.7. Poređenje jednačine prave i lineranog oblika Frojnljohove izoterme

$y = a x + b$	y	x	a	b
$\ln a = \frac{1}{n} \ln c + \ln k$	$\ln a$	$\ln c$	$\frac{1}{n}$	$\ln k$

Strana za grafik $a = f(c)$.

Strana za grafik $\ln a = f(\ln c)$.

Proračun

10.3. Pitanja

1. Objasniti pojavu adsorpcije.
2. Šta je fizisorpcija, a šta hemisorpcija?
3. Zašto je hemisorpcija monoslojna?
4. Šta je adsorpciona izoterma?
5. Navedite postulate za izvođenje Lengmirove izoterme.
6. Objasnite određivanje konstanti Lengmirove izoterme korišćenjem jednačine prave.
7. Kakve adsorbente najčešće opisuje Frojndlihova izoterma?
8. Koji je nedostatak Frojndlihove izoterme?
9. Objasnite određivanje konstanti Frojndlihove izoterme korišćenjem jednačine prave.

11. METODA NAJMANJIH KVADRATA

Cilj poglavlja je savladavanje matematičke metode za određivanje koeficijenta pravca i odsečka eksperimentalno dobijene pravolinijske zavisnosti, što je neizbežni deo skoro svih kvantitativnih analitičkih metoda.

Pretpostavimo da između nezavisno promenljive x i zavisno promenljive y postoji pravolinijska zavisnost (pogledati **prilog B**):

$$y = ax + b \quad (11.1)$$

gde je a koeficijent pravca prave, a b odsečak na y osi.

Ukoliko postoji niz eksperimentalno dobijenih vrednosti x i y , koeficijenti a i b mogu se odrediti grafičkom metodom (prilog B) ili primenom **metode najmanjih kvadrata**.

11.1. ODREĐIVANJE PARAMETARA PRAVOLINIJSKE ZAVISNOSTI (teorijska vežba)

Teorijske osnove

Po metodi najmanjih kvadrata, koeficijent pravca (a) i odsčak (b) mogu se izračunati kao:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \bar{x}^2} \quad (11.2)$$

$$b = \bar{y} - a \bar{x} \quad (11.3)$$

gde su:

x_i i y_i pojedninačna merenja,

$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ srednja vrednost x ,

$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$ srednja vrednost y ,

a n ukupan broj merenja.

Izvođenje prikazanih izraza, kao i računanje intervala nesigurnosti (grešaka) koeficijenata a i b prevazilazi okvire ovog kursa. Danas je koeficijente u formi $a \pm \Delta a$ i $b \pm \Delta b$ moguće dobiti korišćenjem softvera kao što su Origin ili Excel. Smisao ove vežbe je razumevanje matematičke metode koju izvodi računar.

U ovoj vežbi određuju se koeficijent pravca i odsečak pravolinijske zavisnosti apsorpcije od koncentracije, na osnovu eksperimentalnih podataka dobijenih u poglavlju 2.1.

Postupak / Obrada podataka

1. Korišćenjem podataka za A i c (uz $y=A$ i $x=c$) iz tabele 2.3, izračunati podatke potrebne za formiranje tabele 11.1.

Tabela 11.1. Prikazivanje rezultata.

\bar{x}	
\bar{y}	
$\sum_{i=1}^n x_i^2$	
$\sum_{i=1}^n x_i y_i$	

2. Izračunati nagib prave (a)¹² i odsečak (b) korišćenjem jednačina (11.2) i (11.3).
3. Korišćenjem jednačine (11.1), uz $y=A$ i $x=c$, izračunati nepoznatu koncentraciju za izmerenu vrednost A_x (poglavlje 2.1). Uporediti dobijenu koncentraciju sa vrednošću određenom sa grafika.

Proračun

¹² Pažnja: koeficijent pravca prave i apsorpcioni koeficijent ($A=abc$) se oba obeležavaju sa a .

11.2. Pitanja

1. Šta se određuje metodom najmanjih kvadrata?
2. Navesti jednačinu prave.
3. Definisati koeficijent pravca prave linije.
4. Definisati odsečak prave linije.

PRILOG A

Tabela A.1. Gustina, koeficijent površinskog napona i koeficijent viskoznosti vode na različitim temperaturama.

T (°C)	ρ (kg/m ³)	σ (N/m)	η (Pa s)
15	999,10	0,07348	0,001140
16	998,94	0,07334	0,001111
17	998,77	0,07320	0,001083
18	998,60	0,07305	0,001056
19	998,41	0,07289	0,001030
20	998,20	0,07275	0,001005
21	997,90	0,07260	0,000981
22	997,77	0,07244	0,000958
23	997,54	0,07228	0,000936
24	997,30	0,07212	0,000914
25	997,04	0,07196	0,000894
26	996,78	0,07180	0,000874
27	996,51	0,07164	0,000854
28	996,23	0,07147	0,000836
29	995,94	0,07131	0,000818
30	995,65	0,07115	0,000801

PRILOG B.

LINEARNA FUNKCIJA (funkcija prave)

Prava je predstavljena jednačinom:

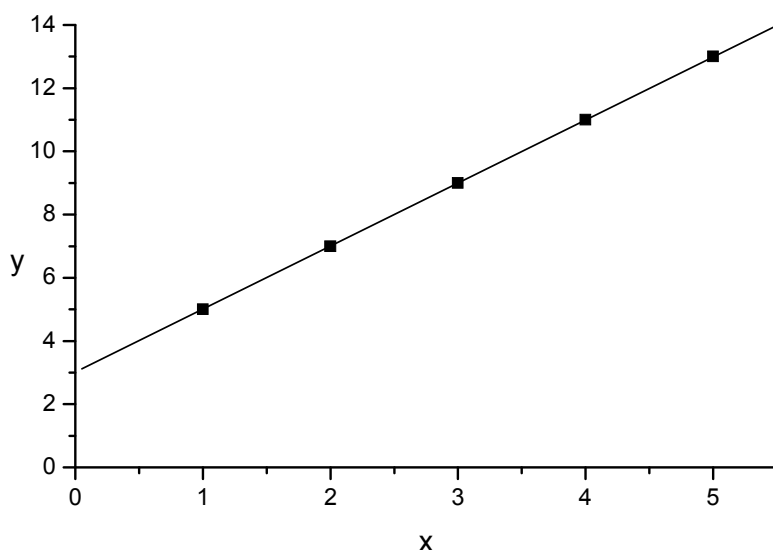
$$y = ax + b \quad (\text{B.1})$$

Svaki par vrednosti (x,y) predstavlja jednu tačku prave. a i b su koeficijenti o kojima će reći biti dalje u tekstu.

Razmotrimo pravu $y = 2x + 3$. Vrednosti y za $x = 1,2,3,4,5$ date su u tabeli B.1. Na slici B.1. ucrtane su tačke (x,y) iz tabele B.1.

Tabela B.1.

x	1	2	3	4	5
y	5	7	9	11	13

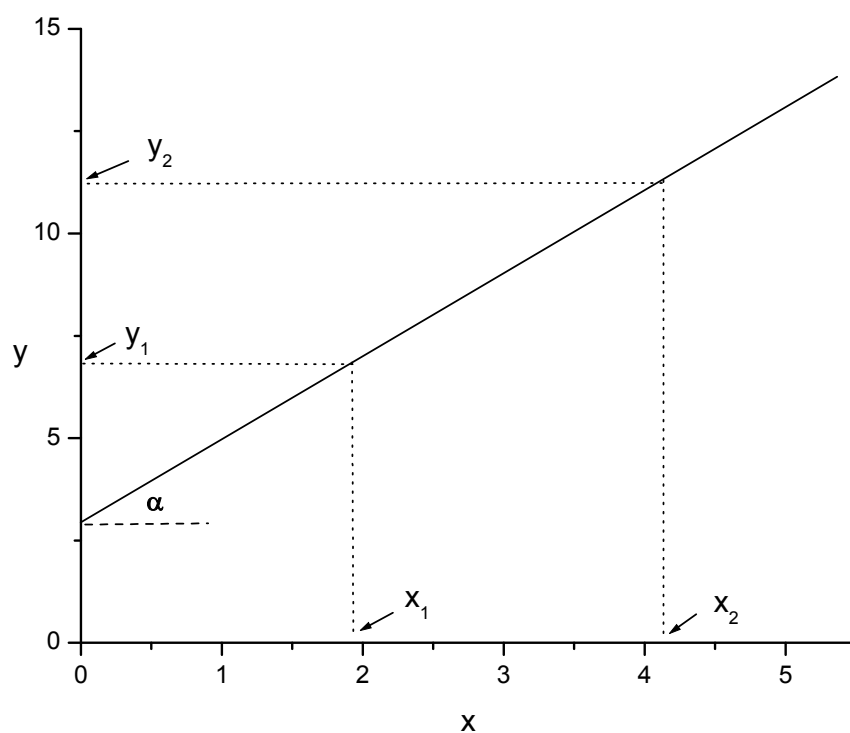


Slika B.1. Prava $y = 2x + 3$.

Svaka tačka prave zadovoljava jednačinu $y = 2x + 3$. Svakoј vrednosti x odgovara vrednost y takva da važi $y = 2x + 3$.

Koeficijent b predstavlja vrednost odsečka prave na y -osi. To se može lako videti ako se primeti da prava seče y -osu u tački u kojoj je $x = 0$. Dakle: $y = ax + b$; za odsečak, $x = 0$, $y = b$. U gornjem primeru $b = 3$, što se može uočiti i sa slike B.1.

Koeficijent a zove se koeficijent pravca (nagib). On je jednak tangensu ugla između x -ose i prave.

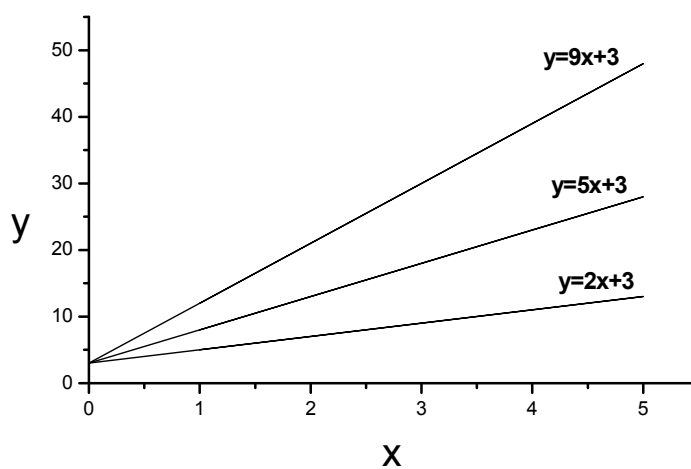


Slika B.2. Određivanje koeficijenta pravca.

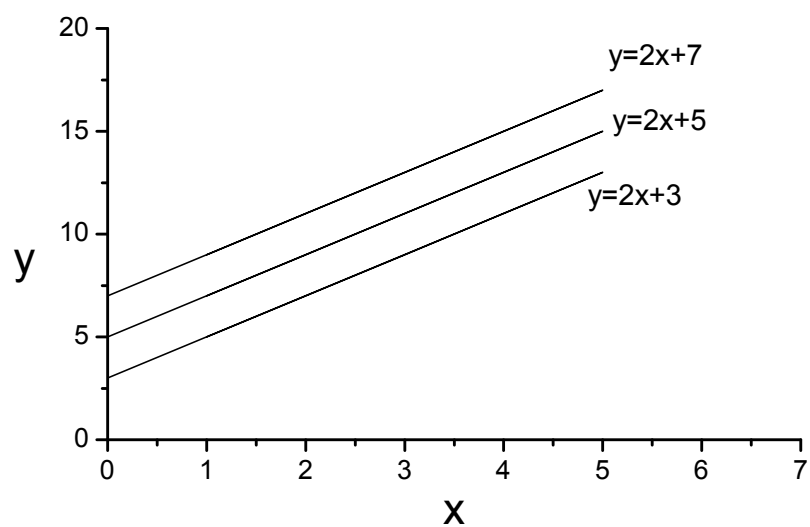
Koeficijent pravca prave može se odrediti grafički na sledeći način: za **bilo koje dve tačke koje pripadaju pravi** odrede se koordinate (x,y) kao na slici B.2. Koeficijent pravca tada je:

$$a = \operatorname{tg} \alpha = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (\text{B.2})$$

Na sledećim slikama prikazane su prave sa različitim vrednostima a i b .

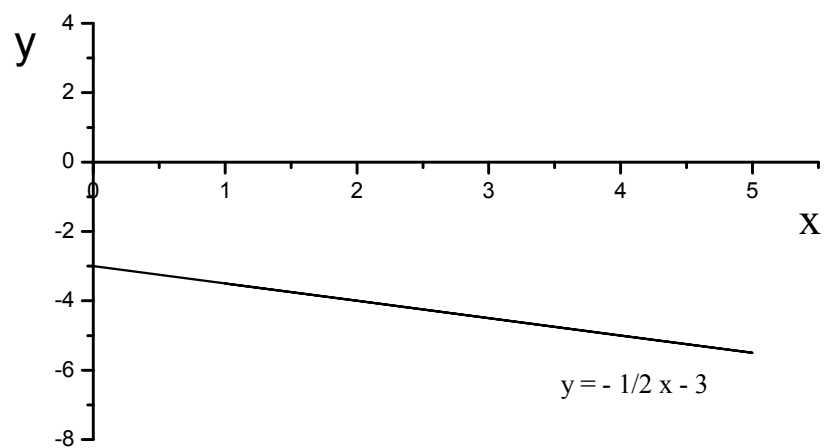


Slika B.3. Sve tri prave imaju isti odsečak, $b=3$, a različite koeficijente pravca (nagibe).



Slika B.4. Sve tri prave imaju isti nagib, $a=2$, a različite odsečke b .

Naravno, koeficijenti mogu biti i negativni:



Slika B.5. Primer prave sa negativnim koeficijentima a i b .

Literatura

1. Rakić, V. (2010): Fizička hemija za studente prehrambene tehnologije I deo, Poljoprivredni fakultet, Beograd.
2. Moore, W.J. (1975): Fizička hemija, Naučna knjiga, Beograd.
3. Vračar Lj., Despić, A., Dražić, V., Đorđević, K., Jovanović, D., Jovanović, S., Maksimović, M., Nikolić, B., Ovcin, D., Šepa, D. (1987): Eksperimentalna fizička hemija, Univerzitet u Beogradu Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
4. Findl, A., Kičiner Dž. A. (1969): Eksperimentalna fizička hemija, Naučna knjiga, Beograd.
5. Vujučić, V., Ovcin, D., Jakovljević-Halai, N., Jovanović, D., Dražić, V., Jovanović, S., Šepa, D., Vojinović, M. (1976): Praktikum iz fizičke hemije, Univerzitet u Beogradu Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
6. Medenica, M., Malešev, D. (1998): Eksperimentalna fizička hemija, M. Medenica, Beograd.

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд

544(075.8)(076)(0.034.2)

РАЦ, Владислав, 1974-

Praktikum iz predmeta Fizička hemija [Elektronski izvor] / Vladislav Rac, Vesna Rakić. - 1. izd. -
Beograd : Univerzitet, Poljoprivredni fakultet, 2019 (Beograd : CopyHouse). - 1 elektronski optički
disk (CD-ROM) ; 12 cm

Sistemska zahtevi: Nisu navedeni. - Nasl. sa naslovne strane dokumenta. - Tiraž 50. - Napomene i
bibliografske reference uz tekst. - Sadrži bibliografiju.

ISBN 978-86-7834-354-4

1. Ракић, Весна, 1957- [аутор]
а) Физичка хемија -- Вежбе

COBISS.SR-ID 282553612

