



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Mojca Slemnik

POSKUSI V FIZIKALNI KEMIJI

zbrano gradivo, zbirka vaj

Maribor, februar 2014

Mojca Slemnik, Poskusi v fizikalni kemiji

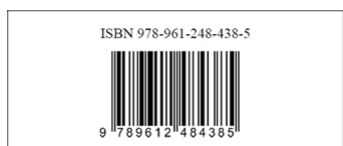
Avtor: Doc. dr. Mojca Slemnik

Vrsta publikacije: zbrano gradivo, zbirka vaj

Založnik: UM, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Naklada: On -line

Dostopno: <http://www.fkkt.uni-mb.si/edu/egradiva/vfk.pdf>



VSEBINA

NAVODILA ZA VARNO DELO	02
PARCIALNE MOLSKE PROSTORNINE	03
KALORIMetriJA	08
PARNI TLAK IN ENTALPIJA UPARJANJA	13
BINARNI FAZNI DIAGRAM	16
KRIOSKOPSKA METODA	20
HETEROGENO RAVNOTEŽJE	24
NAPETOST GALVANSKEGA ČLENA IN pH	27
TRANSPORTNO ŠTEVILO	31
PREVODNOST MOČNIH ELEKTROLITOV	35
VIKOZNOST TEKOČIN	38
POVRŠINSKA NAPETOST	42
ADSORPCIJA	47
KEMIJSKA KINETIKA	51
A) INVERZIJA SAHAROZE	52
B) KINETIKA RAZTAPLJANJA SOLI	55
TABELE	58
LITERATURA	59

NAVODILA ZA VARNO DELO

V LABORATORIJU FIZIKALNO KEMIJO IN KEMIJSKO TERMODINAMIKO

Nevarnosti

V Laboratoriju za fizikalno kemijo in kemijsko termodinamiko so naslednji izvori nevarnosti:

- delo z električnimi napravami;
- delo z jedkimi tekočinami (0,1 M NaOH in 0,1 M HCl);
- delo s hlapnimi tekočinami (etanol, metanol, aceton, butanol, CCl₄, etilacetat);
- stik z vročo vodo;
- stik z vročimi površinami;
- stik z ledom.

Navodila za varno delo

- V laboratoriju je obvezna oprema zaščitni plašč!
 - Pri delu s hlapnimi snovmi: butanol – vaja heterogeno ravnotežje, vaja parni tlaki in vaja binarni fazni diagrami (hlapni vzorci) je obvezna uporaba zaščitnih očal!
 - Pred pričetkom vaj asistent ali tehnični sodelavec pregledata in preizkusita vse naprave!
 - Naprav, ki niso brezhibne, ni dovoljeno uporabljati!
 - Študentje smejo v laboratoriju izvajati samo predpisane postopke v skladu s pisnimi navodili!
 - Pred pričetkom izvajanja posamezne vaje, študentje počakajo na asistenta in pričnejo z izvajanjem, šele, ko jim asistent po predhodnem pogovoru to dovoli!
 - Z električnimi napravami je potrebno ravnati zelo previdno!
 - Električni priključki in kabli ne smejo priti v stik z vodo!
 - Ne dotikamo se vročih delov naprav (destilirna bučka, izoteniskop), dokler se ne ohladijo!
 - Steklovino, ki jo pobiramo iz sušilnikov, vedno prijemamo z zaščitnimi klešč!
 - Po končanem delu je potrebno naprave izključiti in zapreti vodo, ki hladi termostate.
 - Popravila naprav sme izvajati le za to usposobljena oseba;
- Pred pričetkom popravila je potrebno napravo izključiti iz omrežja!

Vaja 1.

PARCIALNE MOLSKE PROSTORNINE

V idealnih raztopinah ima vsaka komponenta enake termodinamske lastnosti, kot bi jih imela, če bi bila edina prisota. Vendar, če pogledamo Raultov in Henryjev zakon, lahko pride do odstopanj, zato smo razvili takšne termodinamske sisteme, kjer se termodinamske količine, ne samo spreminjajo s sestavo sistema, ampak upoštevamo tudi neidealnost.

Raultov zakon:

$$P_1 = x_1 P_1^* \quad (1.1)$$

P je parni tlak, x je molski ulomek v tekoči fazi, 1 je oznaka komponente, * predstavlja čisto komponento.

Henry-jev zakon: masa plina m_2 , raztopljenega v dani prostornini topila pri konstantni temperaturi je sorazmerna tlaku plina v ravnotežju z raztopino.

$$m_2 = k_2 P_2 \quad (1.2)$$

Če razmislimo, katero lastnost raztopine bi upoštevali, da bi bilo najlažje proučevati njihove spremembe, ugotovimo, da je to prostornina raztopine.

PROBLEM: Metanol (M)+ voda(V): 50 ml M + 50 ml V = 95 ml raztopine. Kolikšen delež te prostornine pripada M in koliko V? Tega ne moremo enostavno izmeriti!

Podobni problemi nastanejo z drugimi termodinamskimi lastnostmi. Zato so bile uvedene parcialne molske količine, ki jih lahko apliciramo še na entalpijo, notranjo energijo ali Gibbsovo energijo.

Pričnemo z veliko prostornino raztopine in ji dodamo neskončno majhen delež komponente 1 in ga označimo n_1 , ne da bi spremenili količino ostalih komponent. Pri konstantni temperaturi in tlaku je ustrezna sprememba prostornine V enaka dV . $V = V(n_1, n_2, n_3, \dots)$. Pri konstantni temperaturi in tlaku je povečanje prostornine V v splošnem podano:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, n_3, \dots} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1, n_3, \dots} dn_2 + \dots \quad (1.3)$$

kjer sta drugi in vsak naslednji člen enaka nič, če spremenimo samo dn_1 . Povečanje prostornine na mol komponente 1 imenujemo parcialna molska prostornina komponente 1: \bar{V}_1 in jo izpišemo:

$$\bar{V}_1 \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, n_3, \dots} \quad (1.4)$$

Parcialna molska prostornina je porast prostornine V , določene s sestavo, temperaturo in tlakom, kadar 1 mol komponente 1 dodamo tako veliki količini raztopine, da ta dodatek bistveno ne vpliva na koncentracijo.

Uredimo enačbo in dobimo:

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 + \dots \quad (1.5)$$

Po integraciji dobimo:

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 + \dots \quad (1.6)$$

1. NAMEN

Izmerili bomo gostote raztopin NaCl in izračunali parcialno molsko prostornino topila in topljenca kot funkcijo koncentracije.

POMEMBNE KOLIČINE

$$\Phi_v / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\bar{V} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

2. OSNOVE

Prostornina raztopine V , ki vsebuje n_1 molov vode in n_2 molov elektrolita je podana:

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad \text{in} \quad \bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{n_j, T, P} \quad (1.7)$$

Molska prostornina soli v raztopini je običajno nižja kot molska prostornina trdne soli, zato uvedemo pojem **navidezne molske prostornine** Φ_v . Npr: trdni NaCl ima prostornino 27 ml/mol, navidezna molska prostornina soli pri nizkih koncentracijah znaša samo 16,6 ml/mol. Pomeni, da ima raztopina takšne soli pri dani količini vode nižjo prostornino, kot enaka količina čiste vode. Fizikalni razlog za to pa je, da vodne molekule močno privlačijo ione, ki zato potrebujejo manj prostora.

Navidezni molski volumen topljenca Φ_v je definiran:

$$V = n_1 V_1^\circ + n_2 \Phi_v, \quad V = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho_r}, \quad n_1 V_1^\circ = \frac{n_1 M_1}{\rho_1} \quad (1.8)$$

$$\Phi_v = \frac{V - n_1 V_1^\circ}{n_2} \quad (1.9)$$

$$\text{uvedemo molalnost:} \quad b = \frac{n_2}{m_1} \Rightarrow n_2 = b m_1 = b n_1 M_1 \quad (1.10)$$

$$V_1^\circ \text{ molski volumen čistega topila} \quad V_1^\circ = \frac{M_1}{\rho_1} \quad (1.11)$$

Φ_v izrazimo kot funkcijo gostote raztopine ρ_r , gostote topila ρ_1 in molske mase topljenca M_2

$$\Phi_V = \frac{1}{\rho_r} \left(M_2 - \frac{1}{b} \cdot \frac{\rho_r - \rho_1}{\rho_1} \right) \quad (1.12)$$

Parcialna molska volumna \bar{V}_1 in \bar{V}_2 izrazimo s Φ_V :

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, P} = \Phi_V + n_2 \left(\frac{\partial \Phi_V}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, P} = \Phi_V + b \frac{d\Phi_V}{db} \quad (1.13)$$

$$\bar{V}_1 = \frac{V - n_1 \bar{V}_2}{n_1} = V_1^\circ - \frac{n_2^2}{n_1} \left(\frac{\partial \Phi_V}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, P} = V_1^\circ - b^2 M_1 \cdot \frac{d\Phi_V}{db} \quad (1.14)$$

neznanko $\frac{d\Phi_V}{db}$ je težko grafično določiti, ker ni linearna funkcija koncentracije. Eksperimenti pa so pokazali, da je za razredčene raztopine elektrolitov Φ_V linearna funkcija \sqrt{b} , kar se ujema z Debye-Hückel-ovo teorijo.

$$\Phi_V = \Phi_V^\circ + K\sqrt{b} = \Phi_V^\circ + \sqrt{b} \frac{d\Phi_V}{d\sqrt{b}} \quad (1.15)$$

Φ_V° je navidezni molski volumen topljenca ekstrapoliran na koncentracijo 0;

K je konstanta, odvisna od elektrolita.

$$\bar{V}_2 = \Phi_V^\circ + \frac{3}{2} \sqrt{b} \frac{d\Phi_V}{d\sqrt{b}} \quad (1.16)$$

$$\bar{V}_1 = V_1^\circ - \frac{1}{2} M_1 b^{\frac{3}{2}} \frac{d\Phi_V}{d\sqrt{b}}, \quad (1.17)$$

izraz $\frac{d\Phi_V}{d\sqrt{b}}$ bo imel pri nižjih koncentracijah konstantno vrednost.

Φ_V narišemo kot funkcijo \sqrt{b} in tako je $\frac{d\Phi_V}{d\sqrt{b}}$ določen z naklonom premice, Φ_V° pa je odsek na ordinatni osi.

3. EKSPERIMENTALNI DEL

- **APARATURA, INVENTAR IN KEMIKAJIJE**

- gostotomer DMA
- meritve izvajamo pri sobni temperaturi
- raztopine NaCl: 0,2; 0,4; 0,8; 1,6; 3,2 molalne
- destilirana voda
- čaše

- IZVEDBA

Z gostotomerom izmerimo gostoto destilirane vode, tako, da najprej iz celice iztisnemo zrak in jo nato napolnimo z vzorcem. Za dobro izpiranje celice, ponovimo postopek približno 9 x in šele deseto meritev zapišemo. Enak postopek ponovimo z vsemi vzorci: 0,2, 0,4, 0,8, 1,6, in 3,2 molalnimi raztopinami NaCl. Na koncu celico speremo 10 x z destilirano vodo in 2x z etanolom.

4. ANALIZA PODATKOV

Tabeliramo meritve:

molalnost	gostota	temperatura
destilirana voda		
0,20		
0,40		
0,80		
1,60		
3,20		

$$\Phi_V = \frac{1}{\rho_r} \left(M_2 - \frac{1}{b} \cdot \frac{\rho_r - \rho_1}{\rho_1} \right) \quad (1.12)$$

$M_2 = 58,45 \text{ g/mol}$

b	\sqrt{b}	Φ_V
0,20		
0,40		
0,80		
1,60		
3,20		

Narišemo diagram Φ_V v odvisnosti od \sqrt{b} in odčitamo Φ_V° in $\frac{d\Phi_V}{d\sqrt{b}}$.

S tema vrednostima izračunamo še parcialna molska volumna pri molalnostih 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 in 2,5 mol/kg, ter narišemo diagrama \bar{V}_2 in \bar{V}_1 v odvisnosti od molalnosti.

Tabeliramo rezultate:

b	\sqrt{b}	\bar{V}_2	\bar{V}_1
0,5			
1,0			
1,5			

5. OCENA NAPAKE

Napako določimo grafično.

6. REZULTAT

$$\Phi_V^\circ =$$

$$\frac{d\Phi_V}{d\sqrt{b}} =$$

Diagrami:

- ϕ_v kot funkcija \sqrt{b}
- \bar{V}_2 in \bar{V}_1 kot funkcija molalnosti

Vaja 2.

KALORIMETRIJA

Pri kemijskih in fizikalnih procesih prihaja do spremembe energije. Toploto, ki te spremembe spremlja, določamo z merjenji v kalorimetru: določamo spremembo notranje energije ΔU , spremembo entalpije ΔH , toplotni kapaciteti C_v in C_p .

Kadar sistemu dodamo samo toploto Q_v , se bo notranja energija sistema povečala točno za toliko, kolikor toplote smo v sistem dodali:

$$\Delta U = Q \quad (\text{če ni opravljenega nobenega dela}) \quad (2.1)$$

Kadar v sistem ne dovajamo toplote, vendar na njem opravimo samo delo (bat v cilindru napolnjenem s plinom), je:

$$\Delta U = w \quad (\text{če ni dodane toplote}) \quad (2.2)$$

Kadar pa je v sistem dodana toplota in delo:

$$\Delta U = Q + w \quad \text{1. zakon termodinamike}$$

Po IUPAC konvenciji, je delo dovedeno v sistem $w = -P\Delta V$, (opravimo volumsko delo pri stalnem tlaku), zato je:

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V \quad (2.3)$$

$$Q_p = (\Delta U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (2.4)$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2.5)$$

Izmerjena reakcijska toplota je enaka spremembi entalpije sistema. Sprememba notranje energije za proces pri stalnem volumnu:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV), \quad \Delta(PV) = \Delta n RT \quad (2.6)$$

Pri kondenzacijskih sistemih je $\Delta(PV)$ zanemarljiv, pri sežigu ga upoštevamo, vendar je majhen, P izračunamo iz plinske enačbe.

Reakcijsko toploto merimo posredno z merjenjem spremembe temperature $\Delta T = T_2 - T_1$ (adiabatni procesi)

$$\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_i m_i c_i + C_k \right) dT \quad (2.7)$$

Za majhno spremembo temperature je vsota $\sum_i m_i c_i + C_k$ neodvisna od temperature in integral v enačbi je enak $(\sum_i m_i c_i + C_k)(T_2 - T_1)$. Sprememba entalpije pri adiabatnem procesu je enaka nič $\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} = 0$

$$\Delta H_{T_1} = Q_p = - \left(\sum_i m_i c_i + C_k \right) \Delta T \quad (2.8)$$

Toplotno kapaciteto kalorimetra določimo, tako, da v njem pogrejemo znano količino vode z dovajanjem električne energije: izmerimo $U \cdot I \cdot t$ in spremembo T :

$$Q_E = UIt = \left(\sum_i m_i c_i + C_k \right) \Delta T_E \quad (2.9)$$

Reakcijsko toploto izračunamo neposredno iz razmerja:

$$\frac{Q}{UIt} = - \frac{\Delta T}{\Delta T_E} \quad (2.10)$$

Q je pozitivna za endotermni proces.

1. NAMEN

Določimo integralno talilno toploto soli v vodi.

2. OSNOVE

POMEMBNE KOLIČINE

$\Delta H_t / \text{J g}^{-1}$
 U / V
 I / A

Integralna talilna toplota pri koncentraciji b , je reakcijska toplota, ki jo izmerimo, če en mol soli raztopimo v toliko topila, da dobimo raztopino koncentracije b .

$$\Delta H = H - (n_1 H_1 + n_2 H_2) \quad \text{sprememba } H \text{ ob raztopitvi} \quad (2.11)$$

H entalpija raztopine

H_1 entalpija čistega topila

H_2 entalpija čiste soli

$$\Delta H_t = \frac{\Delta H}{n_2} \quad \text{integralna talilna toplota} \quad (2.12)$$

$\Delta \bar{H}_2$ **diferencialna talilna toplota** je tista, ki jo sistem sprejme pri izotermni raztopitvi enega mola topljenca v tako veliki količini raztopine s koncentracijo b , da se pri tem koncentracija praktično ne spremeni.

Določimo jo iz koncentracijske odvisnosti integralne toplote:

$$\Delta \bar{H}_2 = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, P} \quad (2.13)$$

Odvod reakcijske entalpije po množini topila je:

$$\Delta \bar{H}_1 = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, P} \quad \text{diferencialna razredčilna toplota} \quad (2.14)$$

Integralna razredčilna toplota ΔH_r je reakcijska entalpija, preračunana na mol topljenca, ki jo izmerimo, če raztopino razredčimo iz ene koncentracije na drugo.

Integralna razredčilna toplota med molalnostima b_1 in b_2 je enaka razliki integralnih talilnih toplot pri teh dveh koncentracijah.

$\Delta H_{r(b_1 \rightarrow b_2)} = \Delta H_{r(b_2)} - \Delta H_{r(b_1)}$, diferencialni toploti sta parcialni molski količin, odvod nam da

$$\Delta \bar{H}_1 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, P} - H_1 = \bar{H}_1 - H_1 \quad (2.15)$$

za n_2 pa velja:

$$\Delta \bar{H}_2 = \bar{H}_2 - H_2 \quad (2.16)$$

Diferencialna razredčilna toplota $\Delta \bar{H}_1$ je enaka razliki parcialne molske entalpije topila v raztopini in v čistem topilu, diferencialna talilna toplota $\Delta \bar{H}_2$ pa je enaka parcialni molski entalpiji topljenca v raztopini, zmanjšani za entalpijo čiste soli.

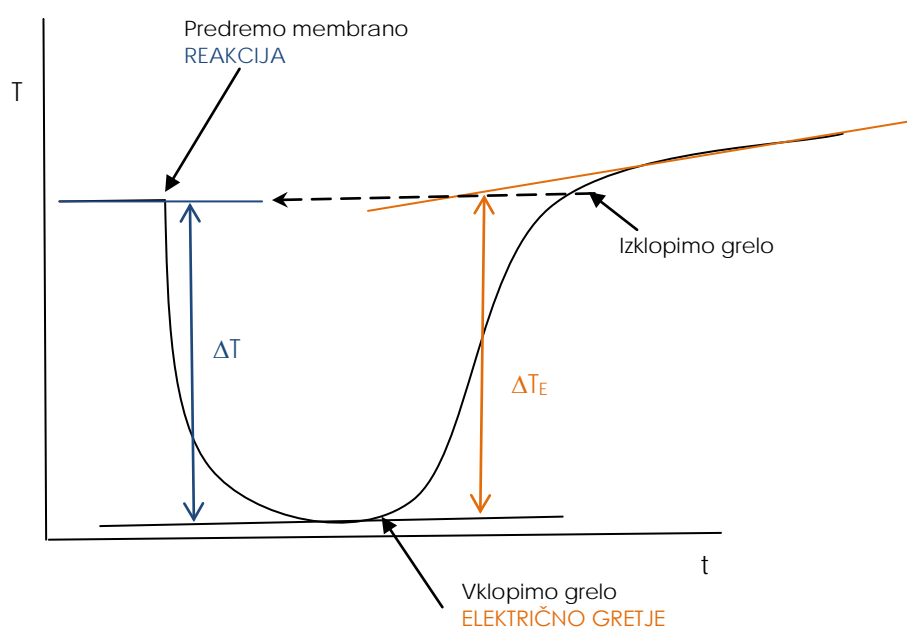
3. EKSPERIMENTALNI DEL

- **APARATURA, INVENTAR IN KEMIČALIJE**

- kalorimeter
- mešalo
- voltmeter
- ampermeter
- grelo
- izvor napetosti
- membrana
- sol (vzorec)
- Beckmannov termometer

- IZVEDBA

Pipeto na ožjem koncu zapremo z membrano in vanjo zatehtamo približno 5 g soli, (zabeležimo natančno meritev), v kalorimetersko posodo nalijemo 600 ml vode, namestimo mešalo in Beckmannov termometer. Grelo zvežemo preko voltmetra in ampermetra na izvor napetosti. Med poskusom zapisujemo čas in vsakih 15 sekund odčitamo temperaturo na termometru. Ko temperatura nekaj časa konstantno narašča, predremo membrano in sol se v vodi raztopi. Temperatura pade zaradi endotermne reakcije; ko se ustali, vklopimo gretje, (zabeležimo čas) in grejemo, dokler ne dosežemo enako temperaturo kot na začetku poskusa. Prekinemo z gretjem (znova zabeležimo čas) in odčitujemo temperaturo še vsaj 15 minut.



4. ANALIZA PODATKOV

Tabeliramo podatke in narišemo diagram $T(^{\circ})$ v odvisnosti od $t(s)$.

t/s	T/°	t/s	T/°	t/s	T/°

Na voltmetru in ampermetru odčitamo napetost na grelu in tok skozenj.

Iz diagrama odčitamo ΔT in ΔT_E ter izračunamo:

$$\Delta H_t = \frac{U \cdot I \cdot t}{m} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta T_E} \quad (2.17)$$

5. NAPAKA (podrobnosti glej v skripti k Ref. 4)

Kadar ima funkcija (v našem primeru ΔH_t) obliko kot v zgornji enačbi (2.17), določimo relativno napako. Enačbo logaritmiramo in diferenciramo, diferenciale pa zamenjamo z napakami odčitkov, vse člene seštejemo:

$$\ln \Delta H_t = \ln U + \ln l + \ln t + \ln \Delta T - \ln m - \ln \Delta T_E \quad (2.18)$$

$$\frac{\Delta(\Delta H_t)}{(\Delta H_t)} = \frac{\Delta U}{U} + \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta(\Delta T)}{(\Delta T)} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta(\Delta T_E)}{(\Delta T_E)} \quad (2.19)$$

ΔU , Δl , Δt , $\Delta(\Delta T)$, Δm in $\Delta(\Delta T_E)$ predstavljajo natančnost, s katero lahko količine odčitamo iz aparatur.

6. REZULTAT

$$\Delta H_t =$$

Diagrami:

- T kot funkcija t

Vaja 3.

PARNI TLAK IN ENTALPIJA UPARJANJA

Kadar čisto tekočino zapremo v evakuirano posodo, bodo molekule prehajale iz tekoče v plinasto fazo, dokler tlak pare v posodi ne doseže končne vrednosti, ki je določena z naravo tekočine in njeno temperaturo. Ta tlak imenujemo **parni tlak tekočine** pri dani temperaturi. Ravnotežni parni tlak je neodvisen od količine tekočine in pare, dokler sta v ravnotežju obe fazi. Kadar povečujemo temperaturo v sistemu, narašča tudi parni tlak, vse do kritične točke, v kateri dvofazni sistem postane homogen – nastane enofazni fluid. Kadar tekočino zagrevamo do temperature, pri kateri se parni tlak izenači z zunanjim tlakom, pride do uparjanja. V notranjosti in na površini tekočine nastanejo mehurčki – dosežemo točko vrelišča.

1. NAMEN

Merimo odvisnost parnega tlaka od temperature in izračunamo izparilno toploto.

POMEMBNE KOLIČINE

$$\Delta H_{izp}/\text{J mol}^{-1}$$

$$P/\text{bar, Pa}$$

$$T/\text{K}$$

2. OSNOVE

Kadar je tekočina v ravnotežju s svojo paro, je prosta entalpija (Gibbsova prosta energija) enega mola tekočine enaka prosti entalpiji enega mola pare:

$$G_p = G_t \quad (3.1)$$

Sprememba temperature dT povzroči spremembo parnega tlaka dp . Ko se vzpostavi ravnotežje pri novi temperaturi, je prosta entalpija enega mola tekočine enaka prosti entalpiji enega mola pare:

$$G_p' = G_t' \quad (3.2)$$

$$\text{Velja torej: } dG_p' = dG_t' \quad (3.3)$$

Za obe fazi velja zveza: $dG_p = -SdT + Vdp$, zato lahko zapišemo:

$$-S_p dT + V_p dp = -S_t dT + V_t dp \quad (3.4)$$

Od tod sledi naslednja zveza med parnim tlakom in temperaturo:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_p - S_t}{V_p - V_t} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (3.5)$$

Ker sta fazi v ravnotežju, velja: $\Delta S = \Delta H/T$, ΔH je izparilna toplota in enačbo nadalje zapišemo:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (3.6)$$

Molski volumen pare je mnogo večji od molskega volumna tekočine, in ga zato lahko zanemarimo. Za majhne tlake pa velja: $V_p = RT/P$. Če predpostavimo, da molska izparilna entalpija ΔH ni odvisna od temperature, dobimo:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (3.7)$$

ali v integralni obliki:

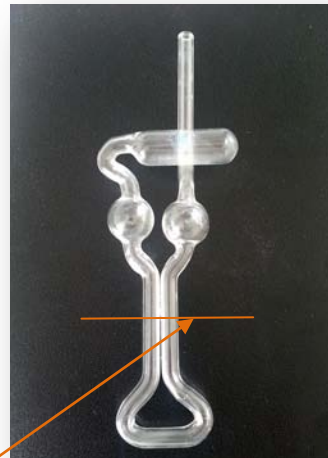
$$\ln P_2 - \ln P_1 = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{Clausius - Clapeyronova enačba} \quad (3.8)$$

V diagramu $\ln P$ v odvisnosti od $1/T$, je naklon premice enak $-\Delta H/R$.

3. EKSPERIMENTALNI DEL

• APARATURA IN INVENTAR

- izoteniskop
- termostat
- balastna posoda
- manometer
- vakuumška črpalka
- izoteniskop
- kontaktni termometer



izoteniskop

• IZVEDBA

Izoteniskop napolnimo s tekočino tako, da je zgornja, podolgovata bučka napolnjena do polovice in je v vsakem kraku u-cevke višina tekočine približno 3 cm. Izoteniskop povežemo preko povratnega hladilnika z balastno steklenico in ga potopimo v vodo, ki je termostatorana na 20°C. Tlak znižujemo z vakuumško črpalko tako dolgo, dokler tekočina ne zavre. Zapremo cev, ki vodi k vodni črpalki in spustimo v aparaturo toliko zraka, da bo v obeh krakih u-cevke isti nivo tekočine. Odčitamo točno temperaturo v termostatu in vsoto nivojev na živosrebrnem manometru (mbar). Kontaktni termometer naravnamo na 5°C nad

predhodno temperaturo in počakamo, da bo temperatura konstantna, medtem bo tekočina znova zavrela.

Znova izenačimo nivoja v u-cevki, odčitamo tlak in temperaturo. Ponavljamo meritve, dokler se nivoja tlakov na živosrebrnem manometru ne izenačita pri vrednosti 0. Pomeni, da smo dosegli vrednost zunanjega tlaka in s tem vrelišče tekočine.

4. ANALIZA PODATKOV

Odčitamo zunanji tlak P_z .

Tabeliramo podatke in narišemo diagram $\ln P$ v odvisnosti od $1/T(K^{-1})$.

T/°C	P_{izm}/mbar	$P = P_z - P_{izm}$	T/K	$1/T \cdot 10^{-3}$	$\ln P$

Iz diagrama določimo naklon premice in po enačbi (3.8) izračunamo ΔH_{izp}

5. NAPAKA

Napako določimo grafično:

$$\frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H} = \frac{\Delta H_{izp} - \Delta H'_{izp}}{\Delta H_{izp}} \cdot 100 = \%$$

6. REZULTAT

$$\Delta H_{izp} =$$

Diagrami:

- $\ln P$ kot funkcija $1/T$
- P kot funkcija $T(^{\circ}\text{C})$

Vaja 4.**BINARNI FAZNI DIAGRAM****1. NAMEN**

Za dvokomponentni sistem pri različnih sestavah izmerimo vrelišča ter analiziramo tekočo in parno fazo. Skonstruiramo vrelni diagram.

2. OSNOVE

Idealno binarno raztopino (komponenti A in B) smatramo za idealno, če so v njej odbojne in privlačne sile enake za vse možne pare molekul, volumni so aditivni in velja Raoultov zakon. Sestava pare, ki je v ravnotežju s tekočino ni enaka sestavi raztopine. Molski ulomek bolj hlapne komponente v pari je večji kot v tekočini. Pri neidealnih raztopinah pa pride do odstopanja od Raoultovega zakona. Kjer je parni tlak večji, kot ustreza R. zakonu, dobimo pozitiven odmik, kjer je parni tlak manjši pa negativni odmik. Eksperimentalno določimo vrednosti tako, da pri konstantnem tlaku določimo vrelišča za različne sestave raztopine.

Po Raoultovem zakonu je parni tlak komponente A podan:

$$P_A = x_A P_A^* \quad \text{in} \quad P_B = x_B P_B^* \quad (4.1)$$

Kjer je x_A (x_B) množinski delež A (B) v raztopini P_A^* (P_B^*) je parni tlak čiste komponente A (B).

$$x_A + x_B = 1 \quad \text{in celokupni tlak je enak} \quad P = P_A + P_B,$$

$$P = P_B^* + x_A (P_A^* - P_B^*) = P_A^* + x_B (P_B^* - P_A^*) \quad (4.2)$$

Sestava pare, ki je v ravnotežju z raztopino ni enaka sestavi v raztopini:

$$x_A' / x_B' = x_A P_A^* / x_B P_B^* \quad (4.3)$$

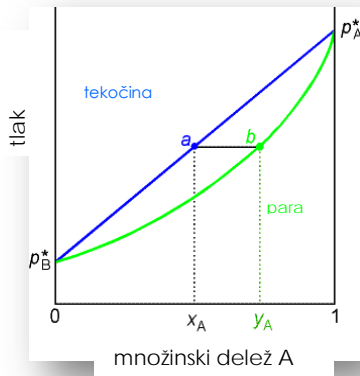
kjer je x_A' (x_B') množinski delež A (B) v pari. Iz en. (4.3) dobimo:

$$x_A = x_A' P_B^* / (x_A' P_B^* + x_B' P_A^*) \quad (4.4)$$

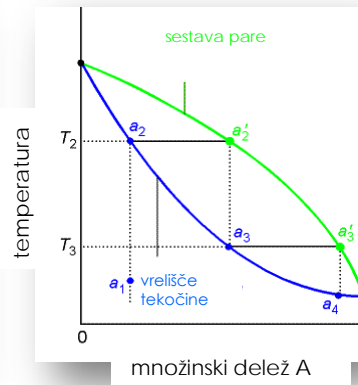
iz enačb (4.4) in (4.2) dobimo:

$$P = P_B^* P_A^* / [P_A^* + x_A' (P_B^* - P_A^*)] \quad (4.5)$$

Enačbe uporabimo za konstruiranje vrelnih diagramov, *slika 1*. Z destilacijo pri konstantnem tlaku določimo vrednosti vrelišč pri različnih sestavah raztopine in oblikujemo diagrame sestave v odvisnosti od temperature, *slika 2*.

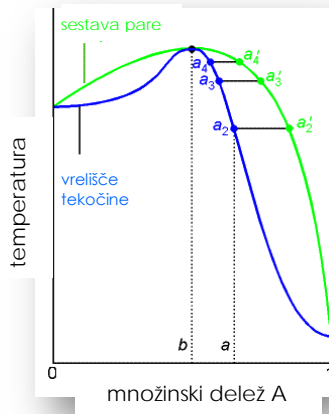


Slika 1

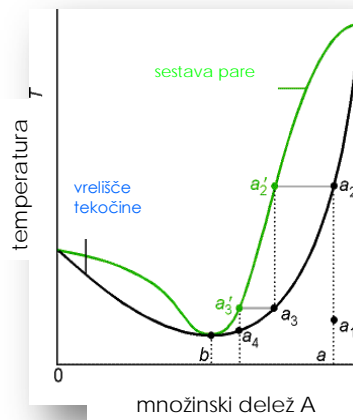


Slika 2

Dejanski parni tlaki so lahko višji ali nižji od tistih, ki jih predpostavlja Raoultov zakon, zato prihaja do negativnih ali pozitivnih odstopanj od idealnosti. V nekaterih primerih so odstopanja dovolj velika, da nastane maksimum oz. minimum točke vrelišča in krivulje parnih tlakov. V točki maksimuma, [slika 3](#), ali minimuma, [slika 4](#), sta sestavi parne in tekoče faze enaki, čeprav v sistemu ni čiste substance – še vedno je mešanica. Dobimo t.i. **azeotrop**, to je mešanica, ki vre pri konstantni sestavi.



Slika 3



Slika 4

Enostavno destilacijo lahko uporabimo za konstruiranje vrelnih diagramov tako dolgo, dokler obstaja metoda, s katero analiziramo sestavo v destilatu in destilacijskem ostanku. V praksi destiliramo tekoče mešanice različnih sestav, kjer odvezemamo vzorce parne in tekoče faze. Beležimo temperaturo vrelišča destilata in določimo sestavo tekoče in parne faze. Analitiška metoda mora biti takšna, da omogoča določanje sestave v celotnem območju koncentracije od prve čiste komponente do druge čiste komponente. V ta namen lahko uporabljamo refraktometer ([Ref. 4](#)) za določanje lomnega količnika ob uporabi umeritvene krivulje.

3. EKSPERIMENTALNI DEL

- **APARATURA IN INVENTAR**

- destilacijski aparat
- epruvete z zamaški
- pipete
- refraktometer

- **IZVEDBA**

Določimo vrelišča raztopin različnih koncentracij. Destilacijski aparat vpnemo v stojalo, hladilnik priključimo na vodo za ohlajanje. Bučko napolnimo z eno od komponent, vanjo potopimo grelo, (grelna žička mora biti popolnoma potopljena) in jo segrejemo do vrelišča; odčitamo temperaturo. Iz žepka, kamor se steka destilat odvajamo vzorec destilata, ga shranimo v epruveto in jo zapremo z zamaškom. Na enak način shranimo tudi vzorec destilacijskega ostanka. V destilacijsko bučko nato dodamo 5 ml druge komponente. Mešanico segrejemo do vrelišča, odčitamo temperaturo in vzorec destilata in destilacijskega ostanka shranimo. Ves postopek dodajanja ponovimo še 4 krat. Destilacijski aparat nato speremo in napolnimo z drugo čisto komponento, jo najprej predestiliramo in ji nato dodajamo enake količine prve komponente. Na koncu odčitamo lomni količnik posameznim vzorcem z refraktometrom po Abbeju. Iz umeritvene krivulje, ki jo narišemo na osnovi danih podatkov, (glej **Tabelo 1 ali 2.**), odčitamo sestave mešanice. **Narišemo vrelni diagram, kjer rišemo odvisnost temperature od sestave.**

4. ANALIZA PODATKOV

Tabeliramo meritve:

voda + vzorec			
vrelišče /°C	vzorec	lomni količnik	ut% vzorca
	voda		

vzorec + voda			
vrelišče /°C	vzorec	lomni količnik	ut% vzorca
	vzorec		

Tabela 1 in 2. Umeritveni krivulji: odvisnost lomnega količnika od sestave pri 20°C

ETANOL - VODA		METANOL - VODA	
ut%	n_D^{20}	ut%	n_D^{20}
0	1,3330	0	1,3330
5	1,3364	5	1,3341
10	1,3398	10	1,3354
15	1,3432	15	1,3368
20	1,3469	20	1,3382
25	1,3500	30	1,3408
30	1,3530	40	1,3426
35	1,3556	48	1,3430
40	1,3579	60	1,3426
45	1,3597	68	1,3414
50	1,3613	80	1,3384
55	1,3625	84	1,3372
60	1,3636	88	1,3357
65	1,3644	90	1,3348
70	1,3650	93	1,3331
75	1,3654	97	1,3312
80	1,3656	100	1,3291
85	1,3655		
90	1,3650		
95	1,3639		
96	1,3636		
99,8	1,3614		

5. REZULTAT

Diagrami:

- Umeritvena krivulja, n_D^{20} kot funkcija x ,
- Vrelni diagram, T kot funkcija x .

Vaja 5.

KRIOSKOPSKA METODA

Kadar neko substanco raztopimo v danem tekočem topilu, se njegova točka zmrzišča skoraj vedno zniža. Ta fenomen, ki ga prištevamo h koligativnim lastnostim snovi, je primarno odvisen od množine prisotne substance v molih, ki jih dodamo določeni količini topila.

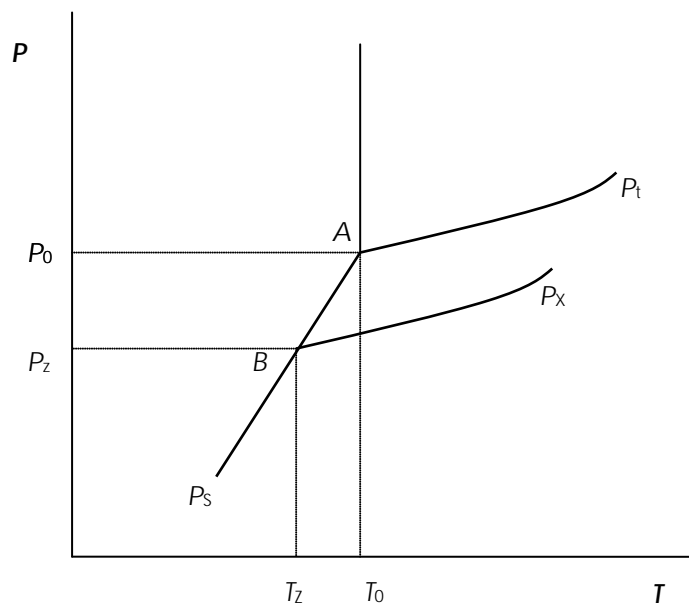
1. NAMEN

Določimo molsko maso s krioskopsko metodo.

POMEMBNE KOLIČINE

$$K_k (\text{voda}) = 1,860 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}$$

2. OSNOVE



Slika predstavlja fazni diagram za čisto topilo in raztopino: t , T_0 in P_0 predstavljajo temperaturo in parni tlak, pri katerem zmrzne čisto topilo. Krivulja P_t podaja odvisnost ravnotežnega parnega tlaka čistega topila v tekočem stanju od temperature, P_s pa je sublimacijski tlak čistega trdnega topila. P_x je parni tlak raztopine z množinskim deležem topljenca x . T_0 in P_0 sta temperatura in tlak pri katerem zmrzne čisto topilo. T_0 je v bistvu temperatura trojne točke (triple point) s celokupnim tlakom P_0 - običajna točka zmrzišča pri 1 atm. Predpostavljamo, da je trdno topilo, ki je v ravnotežju z raztopino pri njenem zmrzišču, res čisto topilo, saj bi zamenjava molekule topila z molekulo topljenca povzročila povečanje proste entalpije sistema. Po drugem zakonu termodinamike, kadar je raztopina v ravnotežju s trdnim topilom, morata biti njuna parna tlaka enaka. Zato je za raztopino, ki vsebuje množinski delež topljenca x , točka zmrzišča T_z in ustrezeni ravnotežni parni tlak P_z določen s presekom sublimacijske krivulje P_s s krivuljo P_x (točka B). Za določitev presečišča teh dveh krivulj, napišemo enačbi in jih rešimo za p in T . Enačba za sublimacijsko krivuljo izhaja iz Clausius - Clapeyronove enačbe:

$$\ln \frac{P_s}{P_0} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right), \quad (5.1)$$

Upoštevati moramo predpostavke, da se para obnaša kot idealni plin, molški volumen kondenzirane faze je zanemarljiv v primerjavi z ekvivalentnim deležem pare in da je entalpija fazne pretvorbe neodvisna od temperature. Krivulja, parnega tlaka P_x za raztopino je lahko v povezavi s čistim topilom P_t , in enačba, ki jo napišemo v skladu z zgornjimi predpostavkami bo:

$$\ln \frac{P_t}{P_0} = \frac{\Delta H_{\text{izp}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right), \quad (5.3)$$

kjer sta ΔH_{sub} molska entalpija sublimacije in ΔH_{izp} molska izparilna toplota tekočega topila.

Za določitev enačbe za krivuljo P_x vpeljemo predpostavko veljavnosti Raultovega zakona in dobimo:

$$\frac{P_x}{P_t} = x_0 = 1 - x \quad (5.2)$$

x_0 je molški delež topila in x molški delež topljenca v raztopini. S kombinacijo enačb (5.3) in (5.2), dobimo:

$$\ln \frac{P_x}{P_0} = \ln \frac{P_x}{P_t} + \ln \frac{P_t}{P_0} = \ln(1-x) + \frac{\Delta H_{\text{izp}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (5.4)$$

Rešitev za točko B s koordinatami P_z in T_z dobimo tako, da nastavimo pogoje, kjer je P_x enako P_s in iz enačb (5.3) in (5.4) dobimo:

$$\ln(1-x) = \frac{\Delta H_{\text{sub}} - \Delta H_{\text{izp}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_z} \right) \quad (5.5)$$

Ob upoštevanju: $\Delta H_{\text{tal}} = \Delta H_{\text{sub}} - \Delta H_{\text{izp}}$, $\Delta T_z = T_0 - T_z$, $T_0 \cdot T_z \cong T_0^2$, $\ln(1-x) \cong -x$, dobimo:

$$\ln(1-x) \cong -x = -\frac{\Delta H_{\text{tal}}}{R T_0^2} \Delta T_z \quad (5.6)$$

To je odvisnost znižanja zmrzišča od množinskega deleža topljenca.

Pri krioskopskih merjenjih upoštevamo molalnost raztopine, ki je podana:

$$b = \frac{x \cdot M_b}{M_b \cdot (1-x)} \quad \text{oz.} \quad x = \frac{b M_b}{b M_b + 1} \quad (5.7)$$

M_0 je molska masa topila. Pri nizkih koncentracijah je produkt $b \cdot M_0$ mnogo manjši od 1, zato ga v imenovalcu izpustimo in tako dobimo izraz:

$$b = \frac{\Delta H_{\text{tal}}}{RT_0^2 M_0} \Delta T \quad (5.8)$$

Ali:

$$\Delta T = K_k \cdot b, \quad K_k = \frac{RT_0^2 M_0}{\Delta H_{\text{tal}}}, \quad (5.9)$$

K_k je krioskopska konstanta, njena vrednost je odvisna od lastnosti topila. Pri vaji uporabimo drugačno obliko enačbe: raztopino z maso topila m_0 in maso topljenca m_1 ter ustreznima molskima masama, zato je molalnost enaka:

$$b = \frac{m_1}{M_1 \cdot m_0}, \quad M_1 = \frac{m_1 \cdot K_k}{m_0 \cdot \Delta T} \quad (5.10)$$

Uporabimo metodo z ohlajevalnimi krivuljami.

3. EKSPERIMENTALNI DEL

- **APARATURA, INVENTAR IN KEMIKA LIJE**

- dvostenska epruveta
- temperaturni senzor
- mešalo
- Dewarjeva posoda
- pipeta
- kuhinjska sol

- **IZVEDBA**

Pripravimo si hladilno zmes, tako, da en del kuhinjske soli dodamo k trem delom dobro zdrobljenega ledu, vse skupaj premešamo in vsujemo v Dewarjevo posodo. V pipeto odpipetiramo 10 ml topila (destilirane vode), jo namestimo v Dewarjevo posodo, dodamo magnetno mešalo in temperaturni senzor, ki je pritrjen skozi zamašek epruvete. Pričnemo z enakomernim mešanjem. Na multimetru, ki je povezan s temperaturnim senzorjem odčitavamo temperaturo v epruveti. Ko se topilo ohladi na 1°C , pričnemo z zapisovanjem temperature v časovnih presledkih 30 sekund, dokler ne dosežemo konstantne vrednosti. Meritev prekinemo, topilo segrejemo na 1°C in mu dodamo stehtano množino vzorca, (približno 1g, stehtan na 4 decimalke natančno). Eksperiment ponovimo.

4. ANALIZA PODATKOV

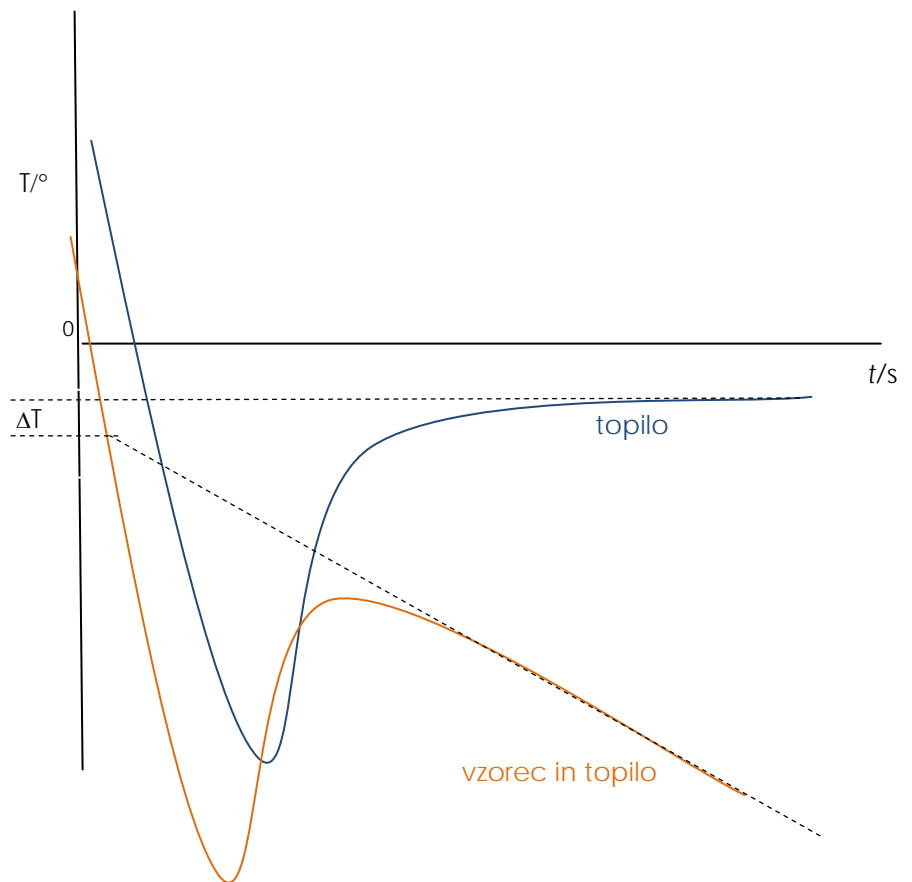
m_0 = masa topila

m_1 = masa vzorca

Tabeliramo meritve in narišemo diagram T v odvisnosti od t .

Odčitamo spremembo temperature ΔT .

t/s	$T/^\circ\text{C}$



Izračunamo molsko maso topljenca:

$$M_1 = \frac{m_1 \cdot K_k}{m_0 \cdot \Delta T}, \quad K_k = 1,860 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}, \quad \Delta T =$$

5. NAPAKA

$$\frac{\Delta M_1}{M_1} = \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{\Delta m_0}{m_0} \cdot 100 = \%$$

6. REZULTAT

$M_1 =$

Diagrami:

- T kot funkcija t .

Vaja 6.

HETEROGENO RAVNOTEŽJE

1. NAMEN

Določimo porazdelitev očetne kisline med vodo in butanolom.

POMEMBNE KOLIČINE

$c / \text{mol L}^{-1}$
 V / L

2. OSNOVE

Pri stalnem tlaku in temperaturi dosežemo ravnotežno porazdelitev neke snovi v večfaznem sistemu takrat, kadar je njen kemijski potencial v vseh fazah enak. Za porazdelitev dveh faz velja:

$$\mu_i' = \mu_i'' \quad (6.1)$$

μ_i' in μ_i'' sta kemijska potenciala snovi v ustreznih fazah.

Odvisnost med koncentracijo c , kemijskim potencialom in aktivnostnim koeficientom y , je:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{c_i}{c_i^0} y. \quad (6.2)$$

μ_i^0 je konstanta, odvisna od temperature in tlaka. Iz enačb (6.1) in (6.2) sledi:

$$\frac{c_i'}{c_i''} = \left(\frac{y_i''}{y_i'} \right) \exp \left(\frac{\mu_i^0'' - \mu_i^0'}{RT} \right). \quad (6.3)$$

Za razredčene raztopine je razmerje aktivnostnih koeficientov neodvisno od koncentracije, zato lahko zapišemo:

$$\frac{c_i'}{c_i''} = K_i, \quad (6.4)$$

Kjer je K_i porazdelitveni koeficient s konstantno vrednostjo pri koncentracijah do 0,1 M in konstantni temperaturi.

3. EKSPERIMENTALNI DEL

- APARATURA, INVENTAR IN KEMIKAJIJE

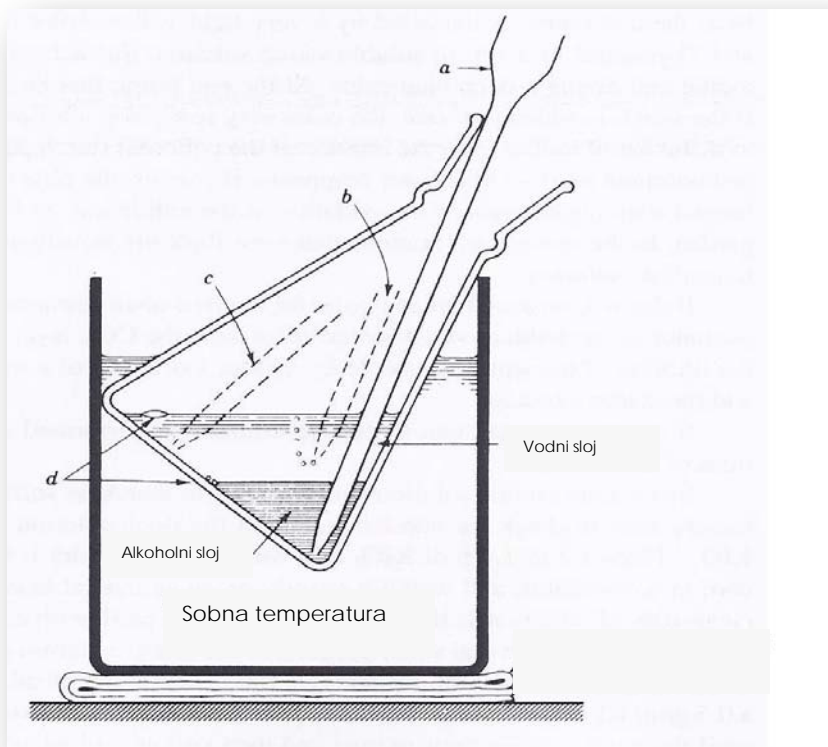
- 2 erlenmajerici z obrusom kot osnovno celico in alkoholno fazo
- 6 erlenmajeric za titracijo
- 25 ml pipete

- bireta
- butanol
- očetna kislina
- raztopina NaOH

- **IZVEDBA**

Z merilnim valjem nalijemo 60 ml 2M CH_3COOH in 40 ml butanola v erlenmajerico (osnovno celico) in jo na stresalniku stresamo 10 minut. Pustimo, da se sloja ločita.

V veliko čašo napolnimo vodo, ki mora biti temperirana na sobno temperaturo in vanjo poveznemo erlenmajerico za lažje pipetiranje:



Iz alkoholnega sloja odpipetiramo 25 ml tekočine v čisto erlenmajerico, dodamo 25 ml vode in fenolftalein. Z drugo pipeto odpipetiramo 25 ml vodne faze v drugo erlenmajerico in ji dodamo fenolftalein. Obe tekočini titriramo z 1M NaOH. Porazdelitveni koeficient je razmerje med koncentracijo očetne kisline v vodnem in v alkoholnem sloju.

K preostanku v celici dodamo 25 ml butanola in 25 ml vode ter znova stresamo 10 minut. Postopek titracije je enak prejšnjemu. Za določitev vrednosti tretje paralelke k preostanku osnovne celice zdaj dodamo 20 ml butanola in 30 ml vode ter mešanico znova stresamo 10 minut. Postopek titracije je enak prejšnjemu.

4. ANALIZA PODATKOV

Tabeliramo rezultate: porabljen volumen pri titraciji alkoholne in vodne faze.

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$K_1 = \frac{c_1}{c_2}$$

$$K = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3}$$

5. NAPAKA

Upoštevamo največji odmik od povprečne vrednosti.

6. REZULTAT

$$\bar{K} =$$

Vaja 7.

NAPETOST GALVANSKEGA ČLENA IN pH

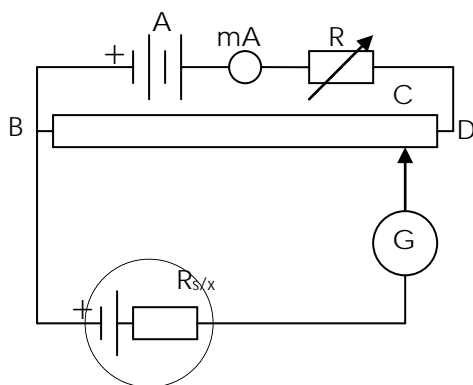
1. NAMEN

Pripravimo galvanski člen in s kompenzacijsko metodo določimo njegovo napetost.

POMEMBNE KOLIČINE
 E / V

2. OSNOVE

Napetost galvanskega člena merimo s kompenzacijsko metodo.



A – izvor napetosti (baterija)

mA – miliampermeter

R – spremenljivi upor

C – drsni kontakt na kalibrirni žici

G – galvanometer

$R_{s/x}$ – upor standardnega člena R_s ali vzorca R_x

Bistvo kompenzacijske metode je v tem, da vsilimo merjeni napetosti znano in enako veliko, vendar po predznaku nasprotno napetost. Tako med merjenjem skozi člen ne teče tok. S tem je izmerjena napetost enaka reverzibilni napetosti člena. Na vir stalne napetosti (A) je priključen potenciometer, ki je kalibrirna uporovna žica (C), po kateri drsi kontakt. Tok, ki teče skozi potenciometer je določen z napetostjo vira in upornostjo tokokroga. Če spremenimo lego kontakta in s tem upor, lahko odzvamemo iz potenciometra poljubne padce napetosti, katerih vrednost bo vedno enaka produktu $I \cdot R$. Pol merjenega člena priključimo na začetek potenciometra, drugega pa preko ničelnega galvanometra na drsni kontakt. Lego kontakta naravnamo tako, da skozi galvanometer ne teče tok. Takrat je padec napetosti na upor enak reverzibilni napetosti člena, ki ga merimo:

$$E_x^o = I \cdot R_x^o \quad (7.1)$$

Ker toka ne poznamo, skalo potenciometra umerimo. Na mesto merjenega člena priključimo na potenciometer standardni galvanski člen, katerega napetost E_s^o je poznana: $E_s^o = I \cdot R_s^o$.

$$E_x^o = E_s^o \cdot \frac{R_x^o}{R_s^o} \quad (7.2)$$

Upor kalibrirane žice med točkama B in C je sorazmeren dolžini žice:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} = \text{konstanta} \cdot l \quad (7.3)$$

Tako lahko izrazimo razmerje kar z izmerjenimi dolžinami kalibrirne žice:

$$E_x^{\circ} = E_S^{\circ} \cdot \frac{l_x^{\circ}}{l_S^{\circ}} \quad (7.4)$$

3. EKSPERIMENTALNI DEL

- **APARATURA, INVENTAR IN KEMIKAJIJE**

- baterija
- ampermeter
- spremenljivi upor
- drsni kontakt
- galvanometer
- standardni galvanski člen
- elektrode
- elektrolitski ključ

- **IZVEDBA**

Na osnovi skice vezave povežemo inštrumente v vezje: baterija kot izvor napetosti, mA meter, spremenljivi upor, drsni kontakt, galvanometer in standardni člen. Pri vsaki vrednosti toka 100, 120, 150, 170, 200, 220 in 250 mA, ki ga nastavimo na ampermetru, na drsniku določimo razdaljo l_s tako, da skozi galvanometer ne teče tok. Po končanih meritvah razklenemo vezje. Pripravimo svoj galvanski člen: v čaši izlijemo dane vzorce in jim poiščemo ustrezne elektrode (elektroda mora biti iz materiala katerega ion je v raztopini). Raztopini v čašah med seboj povežemo z elektrolitskim ključem ustreznega pola. Namesto standardnega člena povežemo v tokokrog svoj galvanski člen. Za priklop pozitivnega ali negativnega pola upoštevamo vrednosti standardnih elektrodnih potencialov. Ponovimo postopek merjenja in izmerimo dolžine l_x pri enakih vrednostih toka, kot pri standardnem členu.

Tabela 3: Standardni elektrodni potenciali

Elektrodna reakcija	E^{\ominus}/V
$Ca^{++} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ca$	-2,870
$Zn^{++} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn$	-0,763
$Cd^{++} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd$	-0,403
$Sn^{++} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn$	-0,136
$Pb^{++} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb$	-0,126
$H^{+} + e^{-} \rightleftharpoons 1/2 H$	0,000
$Cu^{++} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu$	0,337
$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag$	0,799

4. ANALIZA PODATKOV

Tabeliramo meritve:

I/mA	100	120	150	170	200	220	250
I_s°/cm							
I_x°/cm							

E_s° odčitamo iz člena

$$E_x^{\circ} = E_s^{\circ} \cdot \frac{I_x^{\circ}}{I_s^{\circ}}$$

$$\bar{E}_x^{\circ} =$$

5. NAPAKA

$$\frac{\Delta E_x^0}{E_x^0} = \underbrace{\frac{\Delta E_s^0}{E_s^0}}_{k_{st}=0} + \frac{\Delta I_x^0}{I_x^0} + \frac{\Delta I_s^0}{I_s^0}$$

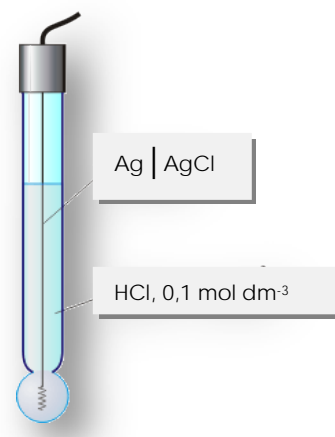
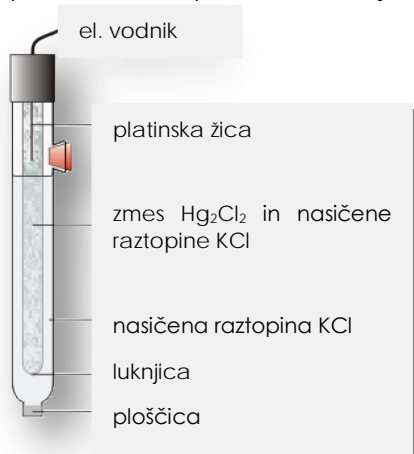
7. REZULTAT

$$\bar{E}_x^0 =$$

MERJENJE pH

$$pH = -\log a_{\text{H}^+} \quad (7.5)$$

pH izmerimo s pH metrom, ki je sestavljen iz nasičene kalomelske in steklene elektrode:

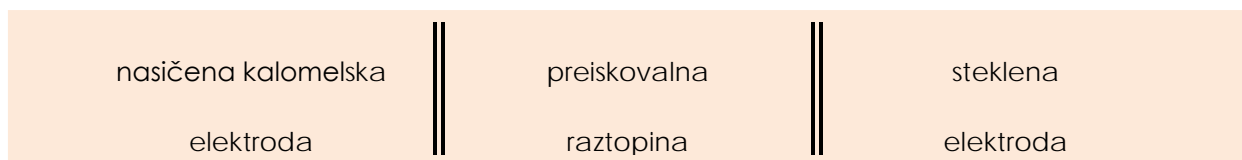


Napetost **nasičene kalomelske elektrode** je konstantna 0,2444 V

Napetost **steklene elektrode** je enaka:

$$E_{\text{St}} = E_{\text{St}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{H}^+}$$

Preiskovalna celica je sestavljena:



Napetost preiskovalne celice je enaka:

$$E = E_{\text{St}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{H}^+} - E_{\text{NKE}} + E_{\text{dif}} \quad (7.6)$$

E_{dif} je difuzijski potencial, ki se pojavi na meji obeh tekočih faz med elektrolitskim ključem in preiskovalno raztopino. pH izmerimo s pH metrom, tako da ga najprej umerimo z eno od pufrskih raztopin. Vrednost je tem bolj zanesljiva, čim manjša je razlika med vrednostmi pH vzorca in pufrne raztopine, s katero smo umerili pH meter.

7a. REZULTAT

pH =

Vaja 8.

TRANSPORTNO ŠTEVILO

1. NAMEN

Določimo transportno število in gibljivost vodikovega iona v raztopini HCl (metoda s premično mejo) s koncentracijo 0,1 M.

POMEMBNE KOLIČINE

$$\kappa / \text{m}^{-1} \Omega^{-1}$$

$$u / \text{m}^2 \text{V s}$$

$$F = 96485 \text{ A s mol}^{-1}$$

2. OSNOVE

Transportno število t_{\pm} je definirano kot delež celotnega toka, ki ga prenaša določena ionska vrsta:

$$t_{\pm} = \frac{I_{\pm}}{I} \quad (8.1)$$

kjer je I_{\pm} tok, ki ga prenese kation ali anion in I je skupni tok skozi raztopino elektrolita. Skupni tok je vsota tokov, ki jih preneseta anion in kation, zato velja:

$$t_{+} + t_{-} = 1 \quad (8.2)$$

Limitno transportno število t_{\pm}° velja pri limitni koncentraciji raztopine = 0, tako, da ni potrebno upoštevati medionskih interakcij.

$$t_{\pm}^{\circ} = \frac{z_{\pm} v_{\pm} u_{\pm}}{z_{+} v_{+} u_{+} + z_{-} v_{-} u_{-}} \quad (8.3)$$

z je naboj, u je gibljivost in v število anionov oz. kationov v formuli elektrolita.

Glede na to, da je

$$z_{+} v_{+} = z_{-} v_{-} \quad (8.4)$$

za vse ionske vrste, se enačba poenostavi v:

$$t_{\pm}^{\circ} = \frac{u_{\pm}}{u_{+} + u_{-}} \quad (8.5)$$

Ob upoštevanju ionskih prevodnosti dobimo:

$$t_{\pm}^{\circ} = \frac{v_{\pm} \lambda_{\pm}}{v_{+} \lambda_{+} + v_{-} \lambda_{-}} = \frac{v_{\pm} \lambda_{\pm}}{\Lambda_m^{\circ}} \quad (8.6)$$

in za isti tip iona velja:

$$v_{\pm} \lambda_{\pm} = t_{\pm}^{\circ} \Lambda_m^{\circ} \quad (8.7)$$

Glede na to, da obstaja kar nekaj neodvisnih metod za merjenje transportnih števil, lahko določimo individualne ionske prevodnosti in ionske gibljivosti.

Metode za merjenje so:

- metoda s premično mejo
- Hittorfova metoda

Ionska gibljivost

Ionska gibljivost u je definirana kot hitrost s katero se ioni gibljejo pod vplivom razlike potencialov in je sorazmerna jakosti električnega polja.

Uporabnost ionskih gibljivosti je v tem, da predstavljajo povezavo med izmerjenimi in teoretičnimi količinami:

$$\lambda = z u F \quad (8.8)$$

enačba je uporabna za katione in anione.

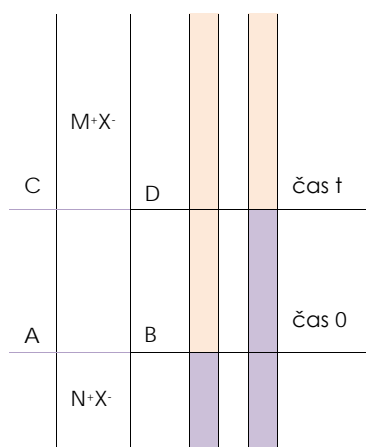
Za raztopino pri neskončnem razredčenju (kadar ni ionskih interakcij) velja:

$$\Lambda_m^{\circ} = (z_+ u_+ v_+ + z_- u_- v_-) F \quad (8.9)$$

oz. za simetrične elektrolite (primer: CuSO_4 , $z_+ = z_- = 2$), dobimo:

$$\Lambda_m^{\circ} = z(u_+ + u_-) F \quad (8.10)$$

METODA S PREMIČNO MEJO



V celici elektroliziramo raztopino M^+X^- . Ko celico priključimo na enosmerno napetost, se prične anoda raztapljati in nastaja N^+X^- . Opazujemo volumen cevke med točkama A B C D: meja je na začetku merjenja na A B. Po prehodu naboja $I \cdot t$ meja potuje proti C D. Pri tem se v volumnu ABCD raztopina M^+X^- nadomesti z N^+X^- .

Transportno število definiramo:

$$t_+ = \frac{z_+ c F V}{I t} \quad (8.11)$$

$$u_+ = \frac{\kappa V}{I t} \quad (8.12)$$

κ je specifična prevodnost, u je gibljivost.

Klorovodikovo kislino elektroliziramo v posebni celici, v kateri je anoda iz kadmija in katoda $\text{Ag} | \text{AgCl}$. Ob anodi nastaja raztopina CdCl_2 , ki sčasoma nadomešča raztopino HCl . Med raztopinama je meja vidna zaradi barve indikatorjev.

Hitrost meje je enaka hitrosti iona v raztopini, proti kateri meja potuje. Iz meritev hitrosti meje izračunamo transportno število vodikovega iona v raztopini solne kisline iz enačbe (8.11).

Iz specifične prevodnosti κ izračunamo gibljivost H^+ ionov po enačbi (8.12).

3. EKSPERIMENTALNI DEL

- **APARATURA, INVENTAR IN KEMIKALIJE**

- celica za določanje transportnih števil
- stabiliziran usmernik
- premični upor
- miliampermeter
- termostat
- štoparica
- raztopina HCl

- **IZVEDBA**

Celica je iz merilne cevi, na spodnjem delu je kadmijeva elektroda. Na vrhu je $\text{Ag} | \text{AgCl}$ elektroda. Pripravimo približno 50 ml 0,1 M raztopine HCl z indikatorjem metil-vijoličasto, ki jo zlijemo v merilno cev in pokrijemo z $\text{Ag} | \text{AgCl}$ elektrodo. Elektrodi zvežemo z virom enosmerne napetosti, stikalom in miliampermetrom (tok mora biti ves čas meritve konstanten: 10 mA). Merimo čas prehajanja meje skozi označen volumen. Vajo izvajamo pri 25°C.

4. ANALIZA PODATKOV

Tabeliramo podatke in narišemo diagram V v odvisnosti od t . Odčitamo naklon premice V/t .

V/cm^3	0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50
t/s							

$$\kappa_{(25^\circ\text{C za HCl})} = 3,913 \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega\text{m}^{-1} \text{ }^{-1}$$

$$t_+ = \frac{c \cdot F \cdot V}{l \cdot t} =$$

$$u_+ = \frac{\kappa \cdot V}{l \cdot t} =$$

5. NAPAKA

$$\frac{\Delta t_+}{t_+} = \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta \left(\frac{V}{t} \right)}{\frac{V}{t}} + \frac{\Delta l}{l} =$$

$$\frac{\Delta u_+}{u_+} = \frac{\Delta \kappa}{\kappa} + \frac{\Delta \left(\frac{V}{t} \right)}{\frac{V}{t}} + \frac{\Delta l}{l} =$$

6. REZULTAT

$$t_+ =$$

$$u_+ =$$

Diagrami:

- V kot funkcija t.

Vaja 9.

PREVODNOST MOČNIH ELEKTROLITOV

1. NAMEN

Določimo molsko prevodnost raztopin močnega elektrolita.

2. OSNOVE

Raztopine elektrolitov sledijo Ohmovemu zakonu, enako kot kovinski prevodniki.

POMEMBNE KOLIČINE

 R / Ω
 $S \text{ (siemens)} = \Omega^{-1}$
 $\rho / \text{m} \Omega$
 $\kappa / \text{m}^{-1} \text{ S}$
 $\lambda / \text{m}^2 \text{ S mol}^{-1}$

Upornost homogene snovi je sorazmerna dolžini l in obratno sorazmerna prerezu S .

Izračunamo jo:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (9.1)$$

ρ je specifična upornost.

Prevodnost je po definiciji recipročna upornosti:

$$\frac{1}{R} = \frac{S}{\rho \cdot l} = \kappa \frac{S}{l} \quad (9.2)$$

κ je specifična prevodnost.

Pri elektrolitih je κ odvisna od koncentracije in narašča v razredčenih raztopinah skoraj linearno s koncentracijo. Molsko prevodnost λ_m definiramo:

$$\lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (9.3)$$

c je koncentracija, izražena v molih na liter. Molska prevodnost se spreminja zaradi spremembe gibljivosti delcev s koncentracijo tako, da doseže vrednost λ° pri neskončnem razredčenju. Privlačne sile med ioni znižujejo njihovo gibljivost in tako je Onsager teoretično dokazal, da molska prevodnost v določenem koncentracijskem območju pada sorazmerno s korenem koncentracije:

$$\lambda = \lambda^\circ - A\sqrt{c} \quad (9.4)$$

λ° je molska prevodnost pri neskončnem razredčenju, A je konstanta, odvisna od elektrolita (vrste in valence ionov, dielektrične konstante, viskoznosti topila, temperature).

λ° določimo tako, da narišemo odvisnost λ od korena koncentracije in ekstrapoliramo premico na vrednost $c = 0$, kjer odčitamo λ° . A je naklon premice.

3. EKSPERIMENTALNI DEL

- **APARATURE IN INVENTAR**

- izvor izmenične napetosti
- Wheatsonov mostič
- ojačevalec napetosti
- elektronski indikator
- standardni člen

- **IZVEDBA**

Celli in elektrodo dobro speremo z destilirano vodo in z vzorcem, ki ga želimo meriti. V celico potopimo elektrodo, ki je priključena na potenciometer in raztopino termostatiramo vsaj 15 minut, preden očitamo vrednost upornosti, saj se le ta spreminja s temperaturo. Najprej izmerimo upornost 0,02 M kalijevega klorida, ki mu poznamo vrednost specifične prevodnosti: $\kappa_{25^\circ\text{C}} = 2,768 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Iz te meritve določimo konstanto celice, ki predstavlja razmerje razdalje med elektrodama in preseka elektrode: l/S . Pripravimo si vzorce, tako, da iz 0,08 M raztopine odpipetiramo 100 ml raztopine in jo razredčimo na 200 ml. Tako dobimo koncentracijo 0,04 M. S postopkom razredčevanja pripravimo še raztopine 0,02 M, 0,01 M, 0,005 M. Vse raztopine termostatiramo in jim odčitamo vrednosti upornosti.

4. ANALIZA PODATKOV

Tabeliramo podatke in narišemo diagram λ v odvisnosti od korena koncentracije. Odčitamo naklon premice A in molsko prevodnost pri neskončnem razredčenju.

$c / \text{mol L}^{-1}$	$c^{1/2} / (\text{mol L}^{-1})^{1/2}$	R / Ω	$\kappa / \text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$	$\lambda / \text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$
0,08				
0,04				
0,02				
0,01				

0,005

$$\kappa_{0,02M_{KCl}} = 2,768 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$$

Najprej izračunamo konstanto celice:

$$\frac{1}{R} = \kappa \cdot \frac{S}{l}, \quad \frac{l}{S} = \kappa_{KCl} \cdot R_{KCl} = k_{cel}$$

Izračunamo specifične prevodnosti in molske prevodnosti raztopin. Praviloma bi morali od izračunanih vrednosti specifičnih prevodnosti odšteti še specifično prevodnost vode:

$$\kappa_{elektrolita} = \kappa_{raztopine} - \kappa_{vode}$$

vendar je ta vrednost bistveno manjša od vrednosti za močne elektrolite, zato jo v tem primeru lahko zanemarimo. Enostavno lahko izrazimo:

0,08 M

$$k_{cel} = \kappa_{0,08M} R_{0,08M}$$

$$\lambda_{0,08M} = \frac{k_{cel}}{c R_{0,08}}$$

5. NAPAKA

Napako dolčimo grafično.

6. REZULTAT

$$\lambda^{\circ} =$$

$$A =$$

Diagrami:

- λ kot funkcija \sqrt{c} .

Vaja 10.

VISKOZNOST TEKOČIN

1. NAMEN

Določimo viskoznost raztopine z znano gostoto s Cannon – Fenske - jevim viskozimetrom.

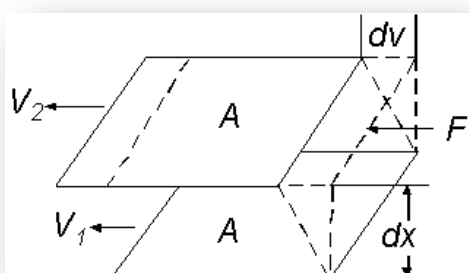
POMEMBNE KOLIČINE

η / Pa s
 v / m s⁻¹
 ρ / g cm³

2. OSNOVE

Viskoznost tekočin je merilo, kako se le ta upira trenju, ki nastane zaradi delujoče sile.

Tekočina se giblje s hitrostjo dv med dvema ploščama, ki sta na razdalji dx . Po Newtonovem zakonu je sila trenja F , ki se upira relativnemu gibanju dveh sosednjih plasti sorazmerna površini S in gradientu hitrosti dv/dx :



$$F = \eta S \frac{dv}{dx} \quad (10.1)$$

Sorazmernostni koeficient η je viskoznost tekočine.

Viskozna sila narašča z naraščajočo hitrostjo in površino ter se znižuje z razdaljo med ploščami.

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{dv}{dx} \quad (10.2)$$

Kvocijent F/S imenujemo **strižna napetost**.

Viskoznost tekočin je odvisna od temperature:

$$\log \eta = \frac{A}{T} + B \quad (10.3)$$

T je absolutna temperatura, A in B pa konstanti, odvisni od narave tekočine.

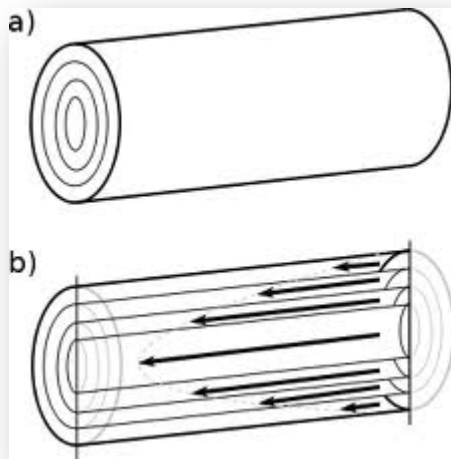
Za uspešno merjenje viskoznosti tekočin je potrebno, da je gibanje le - te laminarno (da ne nastajajo vrtinci, plasti tekočin se ne mešajo).

Med najuporabnejšimi metodami so:

- Pretok skozi kapilaro

- Padanje kroglice v tekočini
- Uporaba rotacijskih viskozimetrov

PRETOK SKOZI KAPILARO



Skozi cev s polmerom R (in majhnim polmerom r v sredini) ter dolžino l , potiskamo tekočino s stalnim tlakom. Gibanje naj bo laminarno, pretok pa stalen. Na obod cevi na površini deluje strižna sila F_η , ki je po enačbi (10.1) enaka:

$$F_\eta = 2\pi r l \eta \frac{dv}{dx} \quad (10.4)$$

Gibanje tekočine je stacionarno, prezek cevi je stalen, zato je rezultanta sil na valj enaka nič:

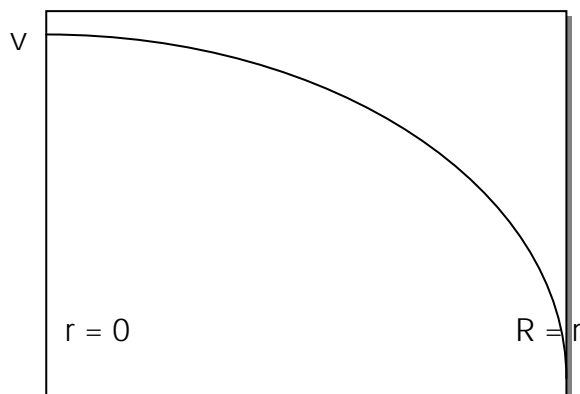
$$\Delta P \pi r^2 + 2\pi r l \eta \frac{dv}{dx} = 0 \quad (10.5)$$

ΔP je razlika tlakov, ki potiska tekočinski valj dolžine l .

$$dv = -\frac{\Delta P}{2l\eta} r dr \quad (10.6)$$

Enačbo integriramo v mejah od r do R , s predpostavko, da tekočina ob steni miruje ($v_R = 0$) in dobimo:

$$v_r = \frac{\Delta P}{4l\eta} (R^2 - r^2) \quad (10.7)$$



Potek hitrosti je parabolichen: hitrost je največja v sredini cevi, kjer je $r = 0$. Tam dobimo maksimalno hitrost:

$$v_m = \frac{\Delta P}{4l\eta} R^2 \quad (10.8)$$

Izračunamo še **volumski pretok** f . Prezek razdelimo na tanke kolobarje, skozi kolobar z obsegom $2\pi r$ in debelino dr v časovni enoti steče $2\pi r dr v_r$ tekočine, skozi ves prezek pa:

$$\frac{dV}{dt} = f = \int_0^R 2\pi v_r r dr = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8l\eta}$$

Hagen – Poiseuilleov zakon (10.9)

Povprečno hitrost definiramo:

$$\bar{v} = \frac{f}{S} = \frac{\Delta P R^2}{8l\eta} = \frac{1}{2} v_m$$

(10.10)

Kadar gibanje tekočin ni laminarno, preide v turbulentno in zato je treba upoštevati Reynoldsovo število:

$$R_e = 2r\bar{v}\frac{\rho}{\eta}$$

(10.11)

Vrednost R_e pod 2100 predstavlja laminarno gibanje, nad to vrednostjo pa turbulentno. Kvocient η/ρ predstavlja kinematično viskoznost in jo označimo z ν .

Za določitev viskoznosti uporabimo Cannon - Fenskejev viskozimeter. Enačba za izračun viskoznosti:

$$\eta = \frac{\pi r^4 g \bar{h}}{8lV} \rho t$$

(10.12)

t je čas, r je radij kapilare, h je časovno povprečje višinske razlike med površino tekočine v spodnji in zgornji bučki, g je gravitacijski pospešek, ρ je gostota tekočine in V njen volumen. Da se izognemo vsem natančnim določevanjem različnih radijev, uporabimo relativno merjenje viskoznosti: najprej umerimo viskozimeter s tekočino z znano viskoznostjo. Za iskano viskoznost η tedaj velja enačba:

$$\eta = \eta_0 \frac{\rho \cdot t}{\rho_0 \cdot t_0}$$

(10.13)

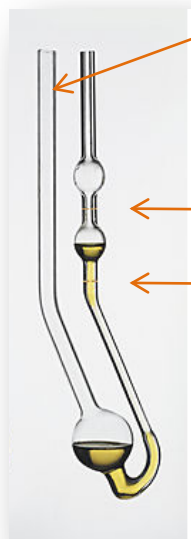
3. EKSPERIMENTALNI DEL

- APARATURA IN INVENTAR

- termostat
- Cannon - Fenske - jev viskozimeter
- pipete

- IZVEDBA

Viskozimeter dobro speremo z destilirano vodo s pomočjo vakuumske črpalke. Iz cevke posrkamo vso vodo. V široko kapilaro odpipetiramo 10 ml destilirane vodo.



Z vakuumsko črpalke dvignemo nivo vode do polovice zgornje bučke. Odmaknemo cevko črpalke in merimo čas padca tekočine t_0 med oznakama na viskozimetru. Meritev ponovimo vsaj 5 krat. Ponovimo postopek še za vzorec.

← začetek meritve

← konec meritve

Canon – Fenskejev viskozimeter uprabljamo zaradi značilne oblike, saj je zaradi njegove konstrukcije napaka pri merjenju manjša kot pri večini ostalih viskozimetrov.

4. ANALIZA PODATKOV

Tabeliramo podatke in izračunamo povprečne vrednosti t_0 in t .

voda
vzorec

$$\eta_{20^{\circ}\text{C}} = 1,002 \cdot 10^{-3} \text{ Pas}$$

$$\eta = \eta_0 \frac{\rho \cdot t}{\rho_0 \cdot t_0} =$$

Tabela 4. Viskoznost vode v odvisnosti od temperature, (Pa s; N s m⁻²) · 10⁻³

°C	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
η	1,787	1,519	1,307	1,002	0,798	0,653	0,547	0,467	0,404	0,355	0,315	0,282

5. NAPAKA

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = \frac{\Delta t_0}{t_0} + \frac{\Delta t}{t} =$$

6. REZULTAT

$$\eta =$$

Vaja 11.

POVRŠINSKA NAPETOST

1. NAMEN

Izračunamo površinsko napetost neznane tekočine.

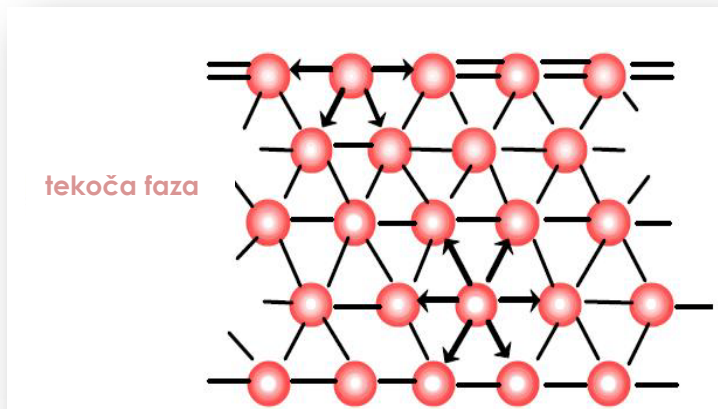
2. OSNOVE

POMEMBNE KOLIČINE

$$\gamma / \text{N m}^{-1}$$

Vsako molekulo v tekočini privlačijo sosednje molekule. Sile med molekulami so močne, a s kratkim dosegom. Rezultante sil se uničijo, če je molekula globoko v notranjosti homogene tekočine. Na molekule na površini delujejo močne sile notranjih molekul, ki jih zelo razredčene

molekule v plinski fazi ne morejo kompenzirati. Rezultanta vseh sil, ki delujejo na poljubno molekulo na površini kaže zato v notranjost tekočine. Molekule na površini sledijo tej rezultanti in stalno prehajajo iz površine tekočine v njeno notranjost. Končni rezultat tega je, da prevzame tekočina najmanjšo površino, ki je pri danih pogojih mogoča.



Sila na površini med plinsko in tekočo fazo, ki deluje pravokotno na dolžinsko enoto površinskega roba, se imenuje **površinska napetost**:

$$\gamma = \frac{F}{l}$$

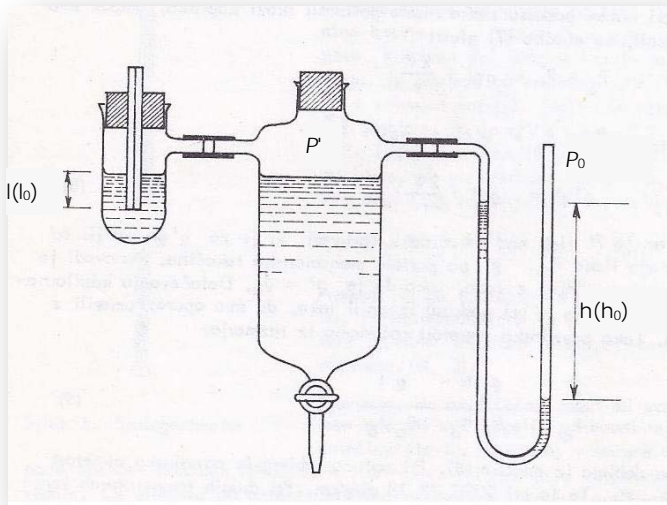
(11.1)

Površinska napetost pada z rastočo temperaturo in pri kritični temperaturi, ko površina izgine, doseže vrednost nič.

Najpogosteje uporabljene metode za določanje površinske napetosti so:

- **Dvig v kapilari:** izmerimo višino, do katere se dvigne tekočina v kapilari,
- **Manometrični način,**
- **Stalagometrični način,**
- **Tenziometrični način:** izmerimo silo, ki je potrebna, da se kovinski obroček odtrga od površine tekočine.

MANOMETRIČNI NAČIN



Skozi stekleno kapilaro s spodnjim koncem potopljeno v tekočino, vlečemo v tekočino plin (zrak) in merimo podtlak, ki je potreben za nastanek mehurčka. Krivinski polmer nastajajočega mehurčka je najprej velik, nato pa se zmanjšuje in, ko postane najmanjši, je tlak v mehurčku največji, ravnotežje se poruši in mehurček se odtrga.

Zamislimo si mehurček s polmerom r . Zaradi površinske napetosti je tlak na notranji strani

mehurčka za ΔP večji kot na zunanji. Sedaj polmer mehurčka povečamo za dr , s tem se poveča tudi zelo majhna površina mehurčka. Preko majhne spremembe za presek in prostornino dobimo izraza:

$$S = 4\pi r^2 \quad (11.2) \quad \rightarrow \quad dS = 8\pi r dr \quad (11.3)$$

$$V = \frac{4\pi r^3}{3} \quad (11.4) \quad \rightarrow \quad dV = 4\pi r^2 dr \quad (11.5)$$

Volumsko delo, ki ga pri tem opravimo za povečanje površinske energije je γdS :

$$(P + \Delta P - P) dV = \Delta P dV \quad (11.6)$$

$$4\pi r^2 dr \Delta P = 8\pi r \gamma dr \quad (11.7)$$

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (11.8)$$

Za poljubno površino z glavnima krivinskima polmeroma r_1 in r_2 velja, da je tlak na notranji strani površine za

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (11.9)$$

večji kot na zunanji.

Če vlečemo skozi kapilaro v tekočino zrak, tlak v mehurčku, ki nastaja, narašča, njegov polmer pada, produkt $r\Delta P$ ostane enak. Tik preden se mehurček utrga, je P v njem največji in je enak tlaku na zunanji strani mehurčka, $(P_0 + \rho g l)$ povečanem za ΔP :

$$P = P_0 + \rho g l + \frac{2\gamma}{r} \quad (11.10)$$

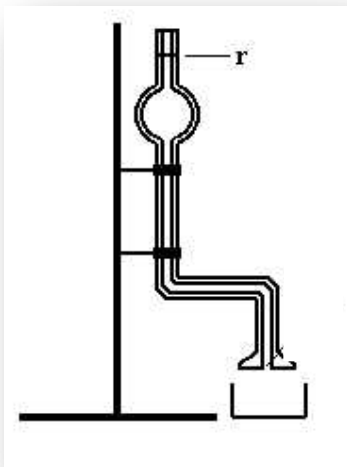
P_0 je nad nivojem tekočine (običajno zračni tlak), ρ je gostota tekočine, l globina, do katere je potopljena kapilara in r notranji polmer kapilare.

Določevanju kapilarnega polmera se lahko ognemo tako, da aparaturo najprej umerimo z vodo, ki ji poznamo vrednost površinske napetosti in površinsko vrednost vzorca določimo iz enačbe:

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{\rho_0 \cdot h - \rho \cdot l}{\rho_0 \cdot h_0 - \rho_0 \cdot l_0} \quad (11.11)$$

STALAGMOMERIČNI NAČIN

Pri tej metodi izmerimo maso in volumen kapljice. Imamo kapilaro z zunanjim premerom $2r$. Kapljice počasi iztekajo iz stalagmometra in teža kaplje v trenutku, ko se le ta utrga je $m_i g$ in je enaka sili površinske napetosti:



$$m_i g = 2\pi r \gamma \quad (11.12)$$

Utrga se le del kapljice, zato vpeljemo faktor

$$\Phi = m/m_i, \quad (11.13)$$

ki pove, kolikšen del idealne kaplje se utrga in je odvisen od volumna kaplje $r/V^{1/3}$. Kadar je vrednost $r/V^{1/3}$ med 0,7 in 0,9, dobimo najboljše rezultate; m_i zamenjamo, dobimo:

$$\gamma = \frac{m g}{2\pi r \Phi} \quad (11.14)$$

Kot pri manometrični metodi, se tudi tukaj lahko izognemo določanju mase oz. volumna kapljice, tako, da preštejemo število kapljic, ki se nahajajo v določeni prostornini. Stalagmometer zato najprej umerimo z vodo z znano vrednostjo površinske napetosti in preštejemo le število kapljic v stalni prostornini stalagmometra.

Dobimo izraz:

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{m \Phi_0}{m_0 \Phi} \quad (11.15)$$

Ob predpostavki, da sta volumna kapljic vode in vzorca približno enaka, lahko zapišemo:

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{m}{m_0} = \frac{\rho V}{\rho_0 V_0} \quad (11.16)$$

$$V = n v = n_0 v_0 \quad (11.17)$$

v je prostornina kapljice in n število kapljic, končno lahko zapišemo:

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{n_0 \rho}{n \rho_0} \quad (11.18)$$

3. EKSPERIMENTALNI DEL

- **APARATURA IN INVENTAR**

- U - manometer
- Stalagmometer

- **IZVEDBA**

Manometrični način: v manjšo epruveto nalijemo vodo, vanjo potopimo stekleno kapilaro, ki je preko valjaste posode povezana z manometrom. Odčitamo globino potopljenosti kapilare v tekočino (l_0, l). V valjasto posodo nalijemo destilirano vodo in jo prično spuščati v čašo tako hitro, da se v kapilari pričnejo enakomerno trgati mehurčki, približno vsake 3 sekunde. Na manometru odčitamo podtlak h_0 , ko se oba kraka obarvane tekočine najbolj odklonita. Enak postopek ponovimo še za vzorec.

Stalagometrični način: v stalagmometer najprej posesamo vodo. S stiščkom, ki je pritrjen na gumjasti del na vrhu stalagmometra uravnemo hitrost izhajanja kapljic tako, da se vsaka kapljica odtrga le pod vplivom lastne teže. Preštejemo število kapljic, ki se utrgajo v označeni prostornini bučke na stalagmometru.

Enak postopek ponovimo še za vzorec.

4. ANALIZA PODATKOV

Tabeliramo podatke.

$$\gamma_0 \text{ (pri } 20^\circ\text{C)} = 72,78 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$$

Kadar je temperatura različna od 20°C , izračunamo površinsko napetost vode po enačbi:

$$\gamma_0 = \gamma'_0 + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$$

$$\gamma'_0 = 75,680 \quad \text{din cm}^{-1}$$

$$b = -0,138 \quad \text{din cm}^{-1} \text{ C}^{-1}$$

$$c = -0,365 \cdot 10^{-3} \quad \text{din cm}^{-1} \text{ C}^{-2}$$

$$d = 0,47 \cdot 10^{-6} \quad \text{din cm}^{-1} \text{ C}^{-3}$$

Pri čemer je $\text{din cm}^{-1} = 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ in temperatura v $^{\circ}\text{C}$.

- manometrični način

$$\gamma = \gamma_0 \frac{\rho_0 \cdot h - \rho \cdot l}{\rho_0 \cdot h_0 - \rho_0 \cdot l_0} =$$

- stalagmometrični način

$$\gamma = \gamma_0 \frac{n_0 \cdot \rho}{n \cdot \rho_0} =$$

5. NAPAKA

- manometrični način

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \frac{\Delta l_0}{l_0} + \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta h_0}{h_0} + \frac{\Delta h}{h} =$$

- stalagmometrični način

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \frac{\Delta n_0}{n_0} + \frac{\Delta n}{n} =$$

6. REZULTAT

- manometrični način:

$$\gamma =$$

- stalagmometrični način:

$$\gamma =$$

Vaja 12.

ADSORPCIJA

1. NAMEN

Za sistem očetna kislina - aktivno oglje določimo adsorpcijsko izotermo ter konstanti a in b iz Freundlichove adsorpcijske izoterme.

2. OSNOVE

Adsorpcija je proces, kjer se atomi ali molekule adsorbata vežejo na površino. V principu lahko adsorbpcija poteče na vseh površinah, vendar je pojav še posebej izrazit, kadar gre za kontakt plinov ali tekočin s trdnimi poroznimi materiali, kot je npr. oglje, ki ima veliko površino. Če pride plin v stik s trdno snovjo je v ravnotežju koncentracija plinskih molekul tik ob površini vedno večja kot v samem plinu. Ta pojav imenujemo adsorpcija. Adsorpcija bo čim večja, čim večja je aktivna površina adsorbenta in čim močnejše bodo privlačne sile. Sile, ki vežejo delce na površino so lahko fizikalne ali kemične narave in adsorpcijski proces glede na to imenujemo fizisorpcija (šibke Van der Waalsove sile) in kemisorpcija (močne valenčne sile). Adsorpcija narašča s površino adsorbenta in s privlačnimi silami.

Adsorpcija plina je spontan proces: $\Delta G < 0$ in $\Delta S < 0$.

Iz enačbe:

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \tag{12.1}$$

lahko ugotovimo, da je tudi $\Delta H < 0$.

Množina adsorbirane snovi pada z rastočo temperaturo. Odvisnost adsorpcije in tlaka pri konstantni temperaturi podaja:

$$\frac{x}{m} = a \cdot P^b, \quad \text{Freundlichova empirična enačba,} \tag{12.2}$$

ki velja v območju zmernih tlakov.

Za adsorpcijo obstaja več teorij (odvisne od modelov). Longmuirjeva teorija vsebuje Longmuirovo adsorpcijsko izotermo in predpostavlja, da se na adsorbentovi površini adsorbira le monomolekulska plast adsorbata:

$$\frac{x}{m} = q \cdot \Theta = \frac{qk_1 \cdot P}{1 + k_1 P} \tag{12.3}$$

x/m je množina adsorbiranega plina na enoto mase adsorbenta.

θ je površina adsorbenta, ki je pokrit z molekulami plina $\theta = \frac{X}{X_s}$,

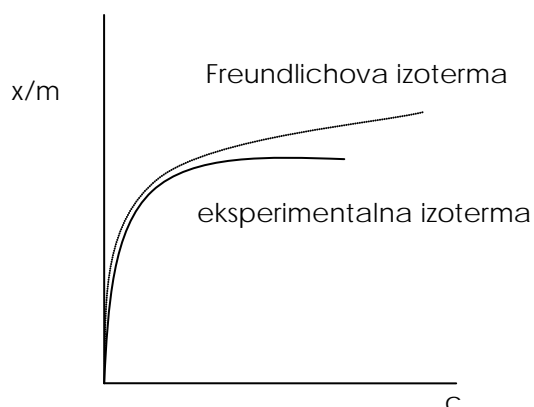
x je množina adsorbirane snovi in x_s množina adsorbirane snovi pri nasičenju. q je sorazmernostni faktor, $k_1 = k_a/k_d$ so konstante, odvisne od temperature.

Adsorpcija raztopin na površine trdnih adsorbentov še ni povsem matematično pojasnjena, vendar zanjo veljajo splošne zakonitosti kot za adsorpcijo plinov.

Adsorpcija se znižuje s temperaturo in raste z rastočo koncentracijo raztopine. V mnogih primerih se eksperimenti ujemajo s Freundlichovo empirično adsorpcijsko izotermo, ki pa velja le v območju srednjih koncentracij:

$$\frac{x}{m} = a \cdot c^b, \quad \log \frac{x}{m} = \log a + b \log c \quad (12.4)$$

Pri visokih koncentracijah prihaja do nasičenja adsorbenta, v območju nizkih koncentracij pa eksperimentalna izoterma poteka praktično linearno.



3. EKSPERIMENTALNI DEL

- **APARATURA, INVENTAR IN KEMIKALIJE**

- bireti
- erlenmajerice
- pipete
- lijaki
- filtrirni papir
- raztopine očetne kisline
- raztopine KOH

- fenolftalein

• **IZVEDBA**

Zatehtamo 3 g aktivnega oglja v vsako od šestih suhih erlenmajeric z obrusom. V vsako dodamo po 100 ml pripravljenih očetnih kislin različnih koncentracij:

0,4 M 0,2 M 0,1 M 0,05 M 0,025 M 0,0125 M

Raztopine stresamo na stresalniku približno eno uro in pol. Med tem določimo natančne koncentracije raztopin očetne kisline (c_0) s titracijo z 0,1 M in 0,0125 M KOH. Kot indikator uporabimo nekaj kapljic fenolftaleina. Dodane količine:

5 ml 0,4 M	10 ml 0,2 M	20 ml 0,1 M CH ₃ COOH	/titriramo z 0,1 M KOH
5 ml 0,05 M	10 ml 0,025 M	20 ml 0,0125 M CH ₃ COOH	/titriramo z 0,0125 M KOH

Po stresanju filtriramo raztopine skozi filter papir v suhe erlenmajerice, prvih 10 ml zavržemo. V erlenmajerice odpipetiramo enake količine raztopine, kot prej in s titracijo določimo koncentracije ravnotežnih raztopin po adsorpciji (c).

4. ANALIZA PODATKOV

Tabeliramo meritve:

pred adsorpcijo			
prostornina /ml	M CH ₃ COOH	M KOH	poraba KOH /ml

po adsorpciji			
prostornina /ml	M CH ₃ COOH	M KOH	poraba KOH /ml

$m = 3 \text{ g}$

$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}}$

$x = c_0 - c$

Tabeliramo izračunane vrednosti in narišemo diagram $\log x/m$ v odvisnosti od $\log c$ po enačbi (12.4) ter diagram x/m v odvisnosti od c .

c_0 / (m mol/100 ml)	c / (m mol/100 ml)	$\log c$	x	x/m	$\log x/m$

Iz diagrama odčitamo $\log a$, ki je odsek na ordinatni osi pri $\log c = 0$ in naklon premice b :

$\log a \Rightarrow a =$

$b =$

5. NAPAKA

Napako določimo grafično.

6. REZULTAT

$a =$

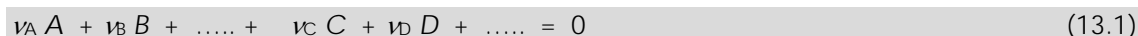
$b =$

Diagrami:

- $\log x/m$ kot funkcija $\log c$
- x/m kot funkcija c

Vaja 13.**KEMIJSKA KINETIKA**

Reakcije potekajo z različnimi hitrostmi, odvisno od njihove narave in pogojev: temperature, tlaka, koncentracije, prisotnost katalizatorja itd.

Reakcijska hitrost

A, B... so stehiometrijski faktorji reaktantov, $\nu_A, \nu_B...$ so negativni, stehiometrijski faktorji produktov C, D... , $\nu_C, \nu_D...$ so pozitivni. Hitrost reakcije, ki je vedno pozitivna, definiramo:

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}, \quad (13.2)$$

v kolikor je prostornina med reakcijo konstantna.

Red reakcije

Reakcijska hitrost je odvisna od koncentracije reaktantov in produktov. Za enosmerne reakcije zapišemo:

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta \dots \quad (13.3)$$

k je konstanta reakcijske hitrosti. α je red reakcije glede na snov A, β glede na snov B itn. Celokupni red reakcije n je enak vsoti delnih redov:

$$n = \alpha + \beta + \dots \quad (13.4)$$

Kadar reagira ena sama snov, zapišemo:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n \quad (13.5)$$

Red reakcije je lahko celo število ali ulomek. Če je red reakcije 1, pravimo, da je reakcija 1. reda in zapišemo:

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (13.6)$$

Začetno koncentracijo označimo s c_0 in izraz integriramo, dobimo:

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt \quad (13.7)$$

$$k \cdot t = \ln \frac{\alpha_z - \alpha_k}{\alpha_t - \alpha_k} \quad (13.9)$$

3. EKSPERIMENTALNI DEL

- APARATURA, INVENTAR IN KEMIKALIJE

- bučki
- pipeta
- polarimeter
- kivet
- raztopini saharoze
- raztopini HCl

- IZVEDBA

Pripravimo raztopini saharoze in klorovodikove kisline. V 50 ml bučko odpipetiramo 25 ml raztopine saharoze in ji dodamo 25 ml 0,5 M HCl. **V trenutku, ko na saharozo izlijemo kislino, zapišemo čas** ali poženemo štoparico. To je začetni čas reakcije. Enako ponovimo z 1 M HCl. Kiveti napolnimo z vzorčnima tekočinama tako, da v njih ni mehurčkov. S polarimetrom odčitavamo kote zasuka za obe raztopini v presledkih po 15 minut.

4. ANALIZA PODATKOV

Tabeliramo odčitke kota zasuka in izračunane vrednosti:

t_1/min	α_1	$(\alpha_t - \alpha_k)_1$	$\ln(\alpha_t - \alpha_k)_1$
------------------	------------	---------------------------	------------------------------

$t_{0,5}/\text{min}$	$\alpha_{0,5}$	$(\alpha_t - \alpha_k)_{0,5}$	$\ln(\alpha_t - \alpha_k)_{0,5}$
----------------------	----------------	-------------------------------	----------------------------------

Končni kot zasuka izračunamo. Narišemo diagram $\ln(\alpha_t - \alpha_k)$ v odvisnosti od časa za obe koncentraciji HCl. Iz naklona premice določimo konstanti reakcijske hitrosti. Narišemo še diagrama $(\alpha_t - \alpha_k)$ v odvisnosti od časa, prav tako za obe koncentraciji HCl.

$$k \cdot t = \ln \frac{\alpha_z - \alpha_k}{\alpha_t - \alpha_k} = \ln(\alpha_z - \alpha_k) - \ln(\alpha_t - \alpha_k)$$

Končni kot zasuka dobimo iz enačbe:

$$\alpha = \sum_i (\alpha)_\lambda^T l c_m \quad (13.10)$$

$(\alpha)_\lambda^T$ je specifični zasuk pri valovni dolžini in temperaturi T , l je dolžina kivete v dm in c_m molska koncentracija glukoze oz. fruktoze.

Končno koncentracijo c_m izračunamo.

5. NAPAKA

Napako določimo grafično.

6. REZULTAT

k 0,5 M =

k 1,0 M =

Diagrami:

- $\ln(\alpha_t - \alpha_k)$ kot funkcija časa za obe koncentraciji HCl
- $(\alpha_t - \alpha_k)$ kot funkcija časa za obe koncentraciji HCl

Vaja 13 B.

KINETIKA RAZTAPLJANJA SOLI

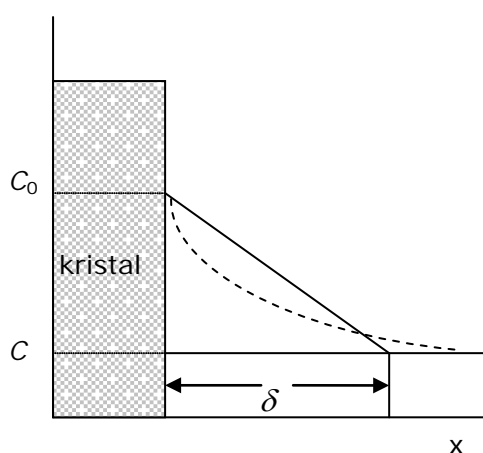
1. NAMEN

Proučevali bomo fizikalni proces – difuzijo. Sadra, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, je relativno slabo topna sol, zato ji lahko enostavno merimo prevodnost medtem ko se raztaplja, na osnovi tega pa proučujemo spremembo koncentracije v raztopini.

POMEMBNE KOLIČINE

 k / min^{-1}

2. OSNOVE



Medtem, ko se kristal sadre topi, se plast nasičene raztopine nalaga na njegovi površini. Iz te plasti sol difundira v raztopino, ki še ni nasičena. Pri normalnih pogojih in stalnem mešanju poteka difuzijski proces v tanki difuzijski plasti z debelino δ (0.1 – 0.01 mm) na površini kristala. V času dt , se lahko raztopi samo toliko soli, kot je lahko difundira v raztopino. Po Fickovem prvem zakonu o difuziji, zapišemo:

$$dn = DS \frac{dc}{dx} dt, \quad (13.11)$$

kjer je D difuzijska konstanta, dc/dx je gradient koncentracije, S je površina kristala, t je čas in n je množina snovi, ki difundira v raztopino. Na zgornji sliki premica predstavlja približek in črtkana črta dejansko spremembo koncentracije.

Gradient koncentracije zapišemo:

$$-\frac{dc}{dx} = \frac{c_0 - c}{\delta}. \quad (13.12)$$

Ob upoštevanju, da je $dc = dn/V$, dobi difuzijska enačba obliko:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{DS}{\delta V} (c_0 - c) = k (c_0 - c), \quad k = \frac{DS}{\delta V}, \quad (13.13)$$

Z integracijo dobimo:

$$\ln \frac{c_0}{c_0 - c} = kt \quad (13.14)$$

Spremembo koncentracije lahko spremljamo tako, da sledimo spremembi prevodnosti raztopine. Prevodnost je sorazmerna koncentraciji, zato lahko zapišemo:

$$\ln \frac{\kappa_k}{\kappa_k - \kappa} = k t, \quad (13.15)$$

Kjer je κ specifična prevodnost, čas je t in κ_k v času $t = \infty$ dobimo specifično prevodnost nasičene raztopine. Specifično prevodnost merimo neposredno z upornostjo ($R \propto \frac{1}{\kappa}$):

$$\ln \frac{R}{R - R_k} = k t \quad (13.16)$$

Kjer je R upornost raztopine v času t in R_k v času $t = \infty$.

3. EKSPERIMENTALNI DEL

- **APARATURA, INVENTAR IN KEMIKAJIJE**

- konduktometer
- konduktometrična celica (čša z elektrodo)
- mešalo
- kristali sadre

- **IZVEDBA**

Da postane raztopina nasičena je potrebno več ur, zato **najprej izmerimo vrednost R_k že pripravljene nasičene raztopine**. Nato speremo čašo, elektrodo in kristale z destilirano vodo. V čašo položimo kristale, mešalo in elektrodo in jo napolnimo s svežo destilirano vodo. **V trenutku, ko na sadro vlijemo vodo** (cca. 600 ml), **zabeležimo začetni čas procesa** ($t = 0$). Merimo upornost raztopine v intervalih po trideset sekund, nato pa jih povečujemo od 1,5 do 10 minut.

4. ANALIZA PODATKOV

Izračunamo $\ln R/R - R_k$ in tabeliramo R , t , $R/R - R_k$ in $\ln R/R - R_k$

t/min	R/Ω	R/R-R _k	ln R/R-R _k
-------	-----	--------------------	-----------------------

Narišemo diagram $\ln R/R - R_k$ v odvisnosti od časa. Določimo naklon premice, ki predstavlja konstanto reakcijske hitrosti k .

5. NAPAKA

Napako določimo grafično.

6. REZULTAT

$k =$

Diagrami:

- $\ln R/R_k$ kot funkcija časa

TABELE

Tabela 5. Gostota vode pri različnih temperaturah

°C	g cm ⁻³
18	0,998597
19	0,998407
20	0,998206
21	0,997994
22	0,997772
23	0,997540
24	0,997299
25	0,997047
26	0,996786
27	0,996516

Tabela 6. Pomembne fizikalne konstante

Konstanta	oznaka	vrednost	enota
Plinska konstanta		8,3143	J mol ⁻¹ K ⁻¹
	R	1,9872	Cal mol ⁻¹ K ⁻¹
		62363	cm ³ torr mol ⁻¹ K ⁻¹
Boltzmanova konstanta	k	$1,3805 \cdot 10^{-23}$	J K ⁻¹
Faradayeva konstanta	F	96485,34	A s mol ⁻¹
Planckova konstanta	h	$6,6256 \cdot 10^{-34}$	J s
Avogadrova konstanta	N _A	$6,0226 \cdot 10^{23}$	mol ⁻¹

Tabela 7. Pomembne količine

Količina	oznaka	vrednost	enota
Hitrost svetlobe v vakuumu	c	$2,9979 \cdot 10^8$	m s ⁻¹
Temperatura trojne točke vode		273,16	K
		0,01	°C
Temperatura ledišča vode		273,15	K
		0,00	°C

Tabela 8. Uporabni pretvorniki enot

Ime enote	oznaka	vrednost	enota
Atmosfera	atm	$1,01325 \cdot 10^5$	Pa
		766	torr
Torr	torr	$1,3332 \cdot 10^2$	Pa
Termokemična kalorija	cal	4,184	J

LITERATURA

1. G. Peter Matthews, Experimental Physical Chemistry, Clarendon Press –Oxford, 1985.
2. Horst – Dieter Försterling/Hans Kuhn, Praxis der Physikalischen Chemie, VCH, 1985.
3. Rudolf Hilze, Experimental Electrochemistry, Willey – VCH, 2009.
4. D. Bratko, D. Dolar, V. Doleček, D. Kozak, S. Lapajne, D. Leskovšek, S. Oman, C. Pohar, J. Škerjanc, J. Špan, G. Vesnaver, V. Vlachy, Laboratorijske vaje iz fizikalne kemije, UL, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Ljubljana, 2006.
5. Carl W. Garland, Joseph W. Nibler, David P. Shoemaker, Experiments in Physical Chemistry, McGraw – Hill, Eight edition, International Edition, 2009.
6. P. W. Atkins, Physical Chemistry. Sixth Edition, Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokio, 1998.
7. [http://www.google.si/imgres?imgurl=http://www.uiowa.edu/~c004131a/f8_14.gif&imgrefurl=http://www.uiowa.edu/~c004131a/LVSolution%2520Phase_Diagrams.html&usg=__B0dQt-qlq965Qav32qSewHyzv2E=&h=363&w=330&http://www.google.si/imgres?imgurl=http://www.uiowa.edu/~c004131a/f8_14.gif&imgrefurl=http://www.uiowa.edu/~c004131a/LVSolution%2520Phase_Diagrams.html&usg=__B0dQt-qlq965Qav32qSewHyzv2E=&h=363&w=330&sz=8&hl=sl&start=3&sig2=VZ8Yz0ftwCTY3peflKuThQ&zoom=1&tbnid=epVvNP6UVC- -M:&tbnh=121&tbnw=110&ei=Yvx9TdbDL47Hswa9von4Bg&prev=/images%3Fq%3Dtemperature%2Bcomposition%2Bdiagrame%26hl%3Dsl%26sa%3DX%26rlz%3D1W1GGLD_sl%26tbs%3Disch:1&itbs=1z=8&hl=sl&start=3&sig2=VZ8Yz0ftwCTY3peflKuThQ&zoom=1&tbnid=epVvNP6UVC- -M:&tbnh=121&tbnw=110&ei=Yvx9TdbDL47Hswa9von4Bg&prev=/images%3Fq%3Dtemperature%2Bcomposition%2Bdiagrame%26hl%3Dsl%26sa%3DX%26rlz%3D1W1GGLD_sl%26tbs%3Disch:1&itbs=1](http://www.google.si/imgres?imgurl=http://www.uiowa.edu/~c004131a/f8_14.gif&imgrefurl=http://www.uiowa.edu/~c004131a/LVSolution%2520Phase_Diagrams.html&usq=__B0dQt-qlq965Qav32qSewHyzv2E=&h=363&w=330&http://www.google.si/imgres?imgurl=http://www.uiowa.edu/~c004131a/f8_14.gif&imgrefurl=http://www.uiowa.edu/~c004131a/LVSolution%2520Phase_Diagrams.html&usg=__B0dQt-qlq965Qav32qSewHyzv2E=&h=363&w=330&sz=8&hl=sl&start=3&sig2=VZ8Yz0ftwCTY3peflKuThQ&zoom=1&tbnid=epVvNP6UVC- -M:&tbnh=121&tbnw=110&ei=Yvx9TdbDL47Hswa9von4Bg&prev=/images%3Fq%3Dtemperature%2Bcomposition%2Bdiagrame%26hl%3Dsl%26sa%3DX%26rlz%3D1W1GGLD_sl%26tbs%3Disch:1&itbs=1z=8&hl=sl&start=3&sig2=VZ8Yz0ftwCTY3peflKuThQ&zoom=1&tbnid=epVvNP6UVC- -M:&tbnh=121&tbnw=110&ei=Yvx9TdbDL47Hswa9von4Bg&prev=/images%3Fq%3Dtemperature%2Bcomposition%2Bdiagrame%26hl%3Dsl%26sa%3DX%26rlz%3D1W1GGLD_sl%26tbs%3Disch:1&itbs=1) (14. 03. 2011).
8. <http://sest.vsu.edu/~vilchiz/404phase.pdf> (14. 03. 2011).