

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**

ZAVOD ZA OPĆU I ANORGANSKU KEMIJU

VJEŽBE IZ OPĆE I ANORGANSKE KEMIJE

INTERNA SKRIPTA

Zagreb, 2009.

GRADIVO I POKUSI	radno mjesto	stranica
UVODNA VJEŽBA	1 - 32	
	Sedimentiranje, centrifugiranje i dekantiranje	6
	Filtriranje	6
	Vaganje, isparavanje, određivanje mase suhe tvari	7
VJEŽBA 1	1, 9, 17, 25	
	<i>RASTAVLJANJE TVARI NA ČISTE TVARI</i>	11
	Frakcijska destilacija	13
	Kromatografija	15
	Sublimacija	prilog na kraju skripte, 91
VJEŽBA 2	2, 10, 18, 26	
	<i>ZAKONI KEMIJSKOG SPAJANJA</i>	18
	Zakon stalnih omjera masa (započeti odmah)	21
	Zakon spojnih masa	22
VJEŽBA 3	3, 11, 19, 27	
	<i>PLINSKI ZAKONI</i>	25
	Provjera Boyle-Mariotteova zakona	29
	Provjera Gay-Lussacova zakona	30
	Određivanje molarnog volumena kisika	28
VJEŽBA 4	4, 12, 20, 28	
	<i>OTOPINE I NJIHOVA SVOJSTVA</i>	34
	Otopine plinova u tekućinama	41
	Otopine tekućina u tekućinama	42
	Otopine krutina u tekućinama	42
	Otopine elektrolita	43
VJEŽBA 5	5, 13, 21, 29	
	<i>VRSTE KEMIJSKIH REAKCIJA I</i>	44
	Redoks reakcije	50
	ELEKTRODNE REAKCIJE	65
	Elektroliza	68
VJEŽBA 6	6, 14, 22, 30	
	<i>VRSTE KEMIJSKIH REAKCIJA II</i>	44
	KOMPLEKSNE REAKCIJE	46
	Reakcije izmjene liganada	51
	Ciano kompleksi željeza	69
	Kompleksi kobalta	70
	Taloženje i svojstva kobaltova(III) hidroksida	71
VJEŽBA 7	7, 15, 23, 31	
	<i>BRZINA KEMIJSKE REAKCIJE</i>	53
	Utjecaj koncentracije i temperature na brzinu kemijske reakcije	55
	Utjecaj katalizatora na brzinu kemijske reakcije	56

VJEŽBA 8	8, 16, 24, 32	
	<i>KEMIJSKA RAVNOTEŽA</i>	56
	Određivanje konstante pH-metrijskog indikatora	61
	Određivanje koncentracije otopine NaOH	62
	Određivanje koncentracije otopine joda	63
	Ravnoteža u otopinama kompleksa	63
<hr/>		
VJEŽBA 9	neparna radna mjesta	
	<i>PRAKTIČNI PRIMJERI KEMIJSKIH REAKCIJA I</i>	71
	Dobivanje vodika	71
	Redukcija vodikom	72
	Dobivanje klora, broma i joda	73
	Dobivanje i svojstva kisika	75
<hr/>		
VJEŽBA 10	parna radna mjesta	
	<i>PRAKTIČNI PRIMJERI KEMIJSKIH REAKCIJA II</i>	76
	Dobivanje sumporova(IV) oksida	76
	Dobivanje amonijaka	78
	Dobivanje borne kiseline	78
	PREDATI PREPARAT	
	Dobivanje kalijeva manganata i kalijeva permanganata	79
<hr/>		

LABORATORIJSKI RED

1. Pri radu u laboratoriju obavezno je nošenje zakopčane kute.
Od pribora student je dužan donijeti:
dnevnik, pribor za pisanje i računanje, skripta, odgovarajući radni list, krpu za brisanje, detergent, pincetu i zaštitne naočale
2. Vježbe su obavezne i započinju u točno određeno vrijeme.
Ulazak u laboratorij nakon početka vježbi i odlazak iz laboratorija prije završetka vježbi nije dopušten.
3. **Nadoknaditi se smiju najviše dvije vježbe.** Ukoliko student ne izradi više vježbi, gubi pravo na drugi potpis, a vježbe mora ponoviti sljedeće godine.
4. Svaki student je dužan na početku vježbi, u roku od 15 minuta, pregledati inventar ormarića i odmah prijaviti dežurnom tehničaru sve nedostatke. Isto tako student je dužan prijaviti svaki predmet koji razbije tijekom rada, kako bi se isti zamijenio.
5. Posuđe se pere vodovodnom vodom uz dodatak detergenta, ispire vodovodnom vodom i na kraju ispire s malo destilirane vode. Posuđe se pere odmah nakon završenog pokusa, briše s vanjske strane krpom i suho sprema u ormarić.
6. Radna ploha mora biti uredna i čista, a razlivene kemikalije treba odmah očistiti.
7. Zajedničke kemikalije i inventar nalaze se na polici radnog stola, složene određenim redom koji nije dopušteno mijenjati, a na svakoj boci s kemikalijama napisan je naziv kemikalije i njezin sastav. Krute kemikalije treba uzimati istom, suhom žlicom. U boci s otopinom nikada ne uranjati pipetu, nego odgovarajući volumen otopine preliti u čistu, suhu čašu (epruvetu) i pipetirati iz čaše (epruvete).
8. U laboratoriju se ne jede i ne pije. U prostorijama Zavoda pušenje nije dopušteno-
9. Rad s otrovnim i zagušljivim plinovima i pokusi u kojima takvi plinovi nastaju, **obavezno** izvoditi u digestoru.
10. Dežurni studenti pri dolasku i odlasku iz laboratorija pregledavaju da li su plinski i vodovodni pipci dobro zatvoreni, otvaraju tj. zatvaraju glavni ventil za plin na stolu, slažu zajednički inventar i posljednji napuštaju laboratorij.

PRVA POMOĆ KOD NESREĆA U KEMIJSKIM LABORATORIJIMA

1. **Otrovanje zagušljivcima (asfiksansi)**, otrovnim plinovima koji uzrokuju gušenje bez nadraživanja. Udaljiti unesrećenog iz zatrovane atmosfere i provesti umjetno disanje. Ako diše, dati kisik. Kod otrovanja cijanovodikom ne provoditi umjetno disanje "usta na usta", nego Holger-Nielsenovu ručnu metodu. Pri trovanju ugljikovim monoksidom što prije dati kisik. Bolesnika utopli. Bočni položaj u slučajevima kada je bolesnik bez svijesti.

2. **Otrovanje nadražljivcima (iritansi)**, otrovnim plinovima s jakim nadražajnim djelovanjem. Udaljiti unesrećenoga iz zatrovane atmosfere. Osigurati potpuni mir! Svako i najmanje fizičko naprezanje (i govor!!!) može pogoršati stanje-opasnost od edema pluća! Utopli bolesnika pokrivačima. Kisik. Pozvati liječnika. Bočni položaj u slučajevima kada je bolesnik bez svijesti.

3. **Otrovanje gutanjem (ingestija)**. Odmah izazvati povraćanje nadraživanjem mekog nepca prstima ili špatulom, bez davanja tekućine. **Nikada ne davati mlijeko, većina otrova se otapa u mastima mlijeka i ubrzava djelovanje otrova!** Ne izazivati povraćanje kod unesrećenog bez svijesti. Ne izazivati povraćanje kod otrovanja kiselinama, lužinama, derivatima nafte (benzin, lož ulje itd.) i otapalima, kao niti kod osoba koje pružaju otpor. Povraćanje se može izazvati i grgljanjem tople sapunice (ne detergents!). Nakon prvog povraćanja dati ispiti u više navrata 3-4 dL mlake vode i izazvati povraćanje do čistog sadržaja. Ne dodavati sol u vodu-mogućnost otrovanja solju!!! Nikada djeci!

Životinjski ili biljni ugljen (karbo animalis): 1-2 velike žlice ili tablete otopljene u vodi dati kod skoro svih anorganskih i organskih otrova. Kod trovanja **metanolom** i **etilenglikolom** popiti do 1 dL žestokog pića (etilnog alkohola) svaka četiri sata do bolnice. Otrovanje **jodom**: 20 g škroba u dL vode popiti (ili brašna). Otrovanje **kalijevim pemanganatom**: limunov sok ili otopina C vitamina, kasnije mlijeko.

4. **Otrovanje kiselinama: Oči** isprati s mnogo vode-laganim mlazom da se ne ošteti rožnica. **Koža i sluznica**: oprati s mnogo vode, također otopinom natrijeva hidrogenkarbonata (soda bikarbona). Opekline pokriti sterilnom gazom, a kod duljeg transporta vazelinskom gazom. **Gutanje kiseline**: Ne izazivati povraćanje, ne davati sodu bikarbonu, može se dati mlijeko ili piti tučena bjelanjca. Odmah u bolnicu! Pazi na kolaps i šok! Zovi liječnika. Ne davati karbo animalis.

5. **Otrovanje lužinama: Pazi**: Opasnost brzog razvoja perforacije i šoka! Kod većih količina progutane lužine ništa u usta! Inače čaša octa, malo tučena bjelanjca od 2-3 jaja, mlijeko- čaša ili dvije, što prije u bolnicu! **Oči**: isprati s mnogo vode - čuvati rožnicu od jakog mlaza, opasnost teških ozljeda. **Koža**: Isprati s mnogo vode, pokriti sterilnom gazom - kod duljeg transporta vazelinskom gazom. **Zapamti**: Nikada ne izazivati povraćanje ili ispirati želudac. Pozvati odmah liječnika. Ne davati nikakve lijekove na usta, niti karbo animalis.

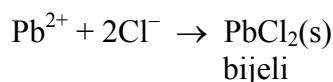
POKUS: Sedimentiranje, centrifugiranje i dekantiranje

Postupak: U epruvetu ulijemo oko 5 mL destilirane vode i dodamo malo praha aluminijske oksida. Dobro promućkamo i stavimo u stalak za epruvete, pa pričekamo dok talog (prah) ne sedimentira. Zabilježimo vrijeme koje je potrebno da se razbistri tekućina iznad taloga. Bistru tekućinu dekantiramo, talogu dodamo oko 5 mL destilirane vode i ponovo dobro izmućkamo. Sedimentiranje ubrzamo korištenjem ručne centrifuge. Dekantiramo bistru tekućinu iznad taloga. Talog (prah) vratimo u čašu s otpadnim aluminijskim oksidom.

POKUS: Filtriranje

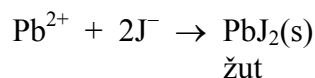
Postupak: Priredimo u epruvetama taloge PbCl_2 , PbI_2 , Al(OH)_3 i BaCO_3 miješanjem jednakih volumena (2 mL) pripremljenih razrijeđenih otopina.

1.) Talog olovovog(II)-klorida pripreмимо miješanjem otopina $\text{Pb(NO}_3)_2$ i HCl



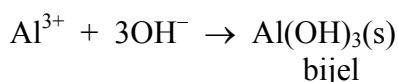
Dobiven kristaliničan talog PbCl_2 odijelimo od tekućine filtriranjem kroz obični filtrirni papir.

2.) Talog olovovoga(II) jodida pripreмимо miješanjem otopina $\text{Pb(NO}_3)_2$ i KJ :



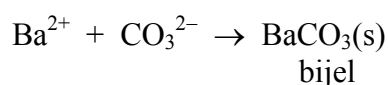
Kristaliničan žuti talog PbJ_2 u epruveti otopimo (djelomice) zagrijavanjem epruvete na plamenu. Zagrijavamo dio epruvete neposredno ispod površine tekućine uz stalno blago potresanje, a otvor epruvete ne okrećimo prema sebi ili susjedu. Kada sadržaj epruvete provrije, ohladimo epruvetu pod vodovodnom vodom. Pratimo što se događa. Ponovo zagrijemo tekućinu u epruveti do vrenja i ostavimo da se polagano ohladi. Zabilježimo i objasnimo zapažanja. Odijelimo talog od tekućine filtriranjem kroz naborani filtrirni papir. Talog isperimo nekoliko puta malim količinama destilirane vode. Suhe kristale s filtrirnim papirom ostavimo po završetku vježbi na stolu.

3.) Talog aluminijske hidroksida pripreмимо miješanjem otopina AlCl_3 i NH_3 :



Bijeli želatinozan talog Al(OH)_3 odijelimo od tekućine filtriranjem kroz filtrirni papir na Büchnerovom lijevku korištenjem boce za odsisavanje i vodene sisaljke.

4.) Talog barijeva karbonata pripreмимо miješanjem otopina BaCl_2 i Na_2CO_3 :



Bijeli pahuljasti talog BaCO_3 odijelimo od tekućine filtriranjem kroz lijevak s poroznim dnom (sinter-staklo).

Zabilježimo u dnevnik sve jednadžbe i zapažanja.

POKUS: Vaganje, isparavanje i određivanje mase suhe tvari

Postupak: Izvažemo na automatskoj digitalnoj vagi čistu suhu porculansku zdjelicu. Automatska digitalna vaga koja se rabi na vježbama mjeri masu predmeta preciznošću od 0,01 g. Vaga ima dva područja mjerenja, točnosti 0,1 g i 0,01g. Izbor osjetljivog područja izvodi se pritiskom na **tipku "R"** pri čemu se vaga automatski i **tarira**. Prije postavljanja predmeta na vagu provjerimo da li vaga pokazuje 0,00 g. Ukoliko vaga ne pokazuje tu vrijednost, **tariranje se postiže pritiskom na tipku "T"**.

Otpipetiramo u zdjelicu 3,0 mL priređene otopine NaCl. Stavimo zdjelicu na tronog s azbestnom mrežicom i vrlo pažljivo zagrijavamo malim plamenom dok ne ispari sva voda i talog se ne osuši. Ohladimo zdjelicu s talogom i izvažemo na digitalnoj vagi.

*Izračunajte masu suhe tvari, $m(\text{NaCl})$, u 100 mL otopine.

Za precizno mjerenje mase u laboratoriju rabe se automatske digitalne vage različite preciznosti, a ponegdje se koriste i klasične analitičke vage. Preciznost od 0,0001 g (0,1 mg) zadovoljava većinu potreba u kemijskom laboratoriju. Tu preciznost imaju klasične analitičke vage, a postiže se i automatskim digitalnim vagama.

Osnovna pravila korištenja dvokrake analitičke vage:

1. Prije početka vaganja uvjerimo se da je vaga u horizontalnom položaju. U tu svrhu je u svaku preciznu vagu ugrađena mala libela.
2. Ispravnost vage provjerava se okretanjem kotačića na poluzi za oslobađanje vage u lijevu stranu, pri čemu se krak vage spušta na svoj ležaj, a istovremeno na svoje ležajeve sjedaju i nosači zdjelica. Ako je vaga ispravna krak se lagano zanjše nekoliko puta, ovisno o prigušenju, a kazaljka se zaustavlja u blizini nule.
3. **Ako je vaga neispravna pozovite nastavnika!**
4. Prije početka vaganja na analitičkoj vagi određujemo tzv. nul-točku. To je položaj kazaljke na skali montiranoj pri dnu stupa, koji pokazuje otkočena i neopterećena vaga. Kazaljka vage morala bi se zaustaviti u blizini nule na toj skali (središnji položaj), ali nije potrebno da bude točno nula: Predmet je izvagan(tj. u ravnoteži je s utezima), kada kazaljka ponovo dođe u istu prethodno određenu nul-točku. Položaj kazaljke motrimo kroz lupu.
5. Predmete stavljamo na lijevu zdjelicu vage, a utege na desnu i to samo onda kada je vaga potpuno zakočena! Za ljevake je praktičnije da predmete stavljaju na desnu zdjelicu, a utege na lijevu.
6. Na vagu se ne smiju stavljati vrući, ili nečisti predmeti. Supstance se važu u posudicama za vaganje ili na satnom staklu.
7. Utege hvatamo samo pincetom. Na vagu utege stavljamo uvijek od težeg prema lakšem. Utege mase od 1 g hvatamo pincetom tako, da se savinuti krajevi pincete okrenu prema dolje.
8. Za određivanje treće i četvrte decimale mase u gramima (miligrami i desetinke miligrama) rabi se tzv. jahač. To je uteg mase 10 mg načinjen od žice u obliku petlje, koji postavljamo na krak vage pomoću posebne mehaničke naprave na

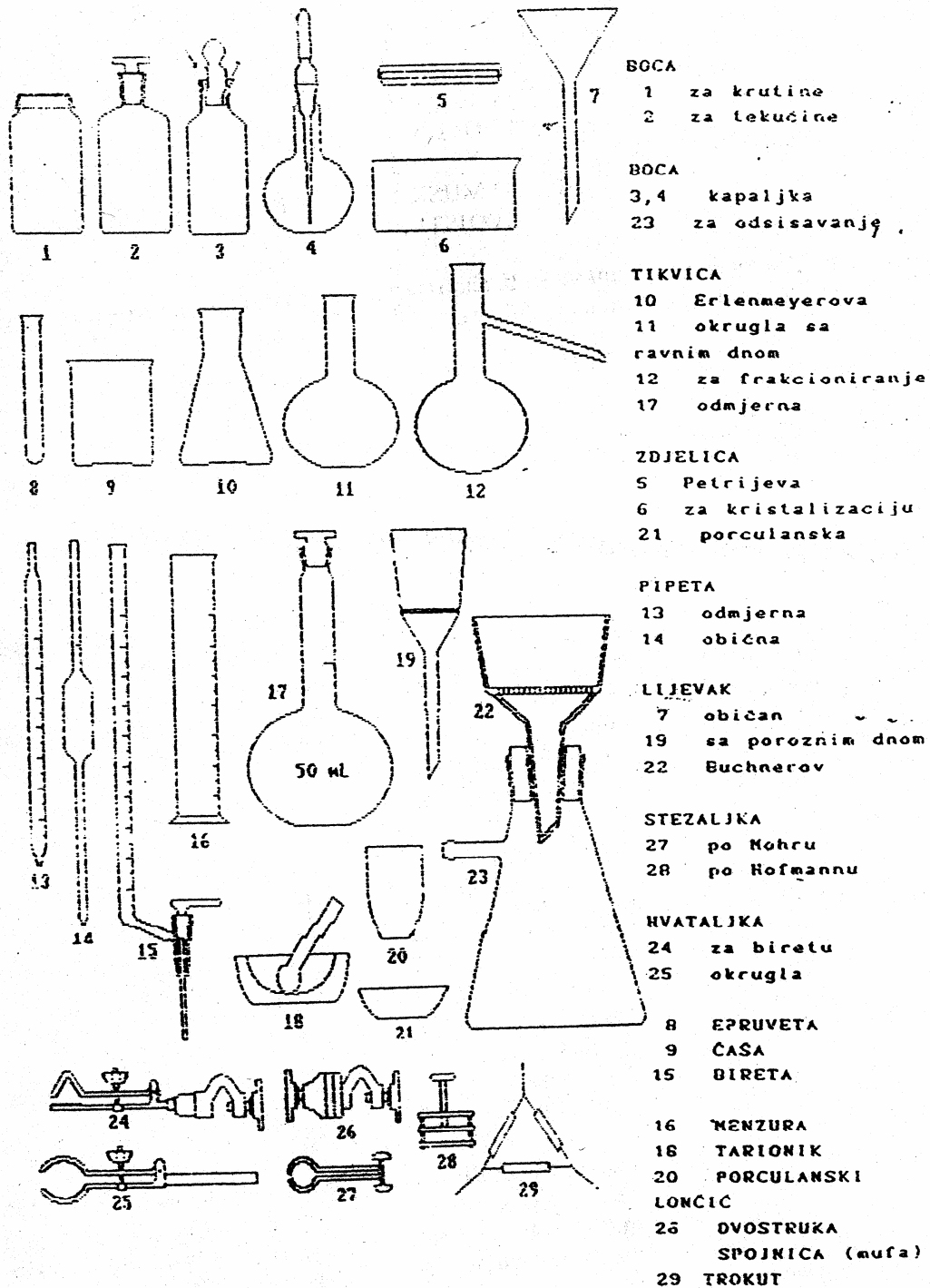
gornjoj desnoj strani kućišta. Ako ga postavimo na desni krak vage, tj. iznad utega, njegova se masa pribrojava masi utega, ako ga postavimo na lijevi krak, iznad predmeta koji se važe, tada se masa jahača oduzima od mase utega. Masa kojom jahač opterećuje vagu ovisi o njegovom položaju na kraku vage. Nju određujemo iz očitavanja na skali montiranoj na oba kraka vage, na kojoj počiva jahač u trenutku kada opterećena vaga u stanju mirovanja ponovo dođe u položaj nul-točke. Brojevi na skalama predstavljaju miligrame (treća decimala), a podioci između cijelih brojeva desetinke miligrama (četvrta decimala).

9. Vagu smijemo opteretiti samo do dozvoljene granice (tolika je i suma mase svih utega u priboru vage).
10. Otklon vage očitavamo samo uz zatvorena vratašca. Odvagu zabilježimo u dnevnik, a ne na komadić papira.
11. Nakon svakog vaganja vagu zakočimo i očistimo. Pazimo da po završenom vaganju jahač bude skinut s kraka vage.

Osnovna pravila korištenja automatske digitalne vage

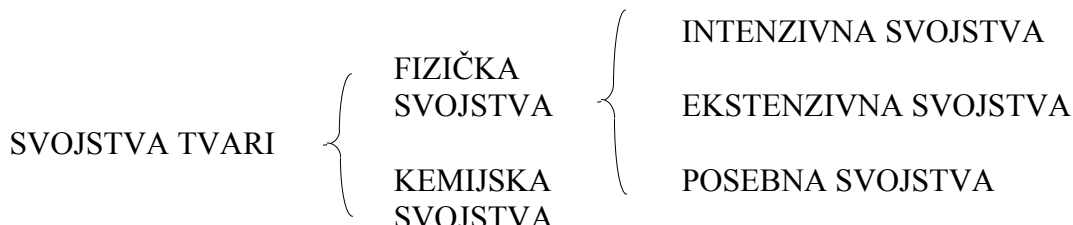
1. Prije početka vaganja provjerimo na libeli položaj vage.
2. Ako je potrebno pritiskom na tipku "T" tariramo vagu. Na digitalnom pokazivaču pojavljuje se 0,00 g. Ako se na digitalnom pokazivaču pojavi 0,0 g, promijenimo osjetljivost vage pritiskom na tipku "R".
3. Hladan, čist i suh predmet koji se važe polagano spustimo na zdjelicu i pričekamo da se na digitalnom pokazivaču pojavi njegova odvaga.
4. Odvagu zabilježimo u dnevnik, a predmet pažljivo skinemo s vage.
5. Nije dozvoljeno vaganje mokrih predmeta kao ni prosipanje kemikalija po vagi.

Kod rada u laboratoriju rabi se standardni laboratorijski pribor od stakla, porculana ili metala. Radi lakšeg snalaženja na vježbama, u nastavku se nalaze skice i nazivi većeg dijela pribora koji je potreban za izvođenje pokusa.



ČISTE TVARI

Tvari koje sačinjavaju svemir razlikuju se po kemijskom sastavu, te fizičkim i kemijskim svojstvima.



Fizička svojstva očituju se pri fizičkim promjenama tvari (primjerice gustoća, tvrdoća, talište, vrelište, električna vodljivost).

Intenzivna fizička svojstva ne ovise o količini tvari (primjerice gustoća, talište, vrelište).

Ekstenzivna fizička svojstva ovise o količini tvari (primjerice volumen, masa, ukupna energija).

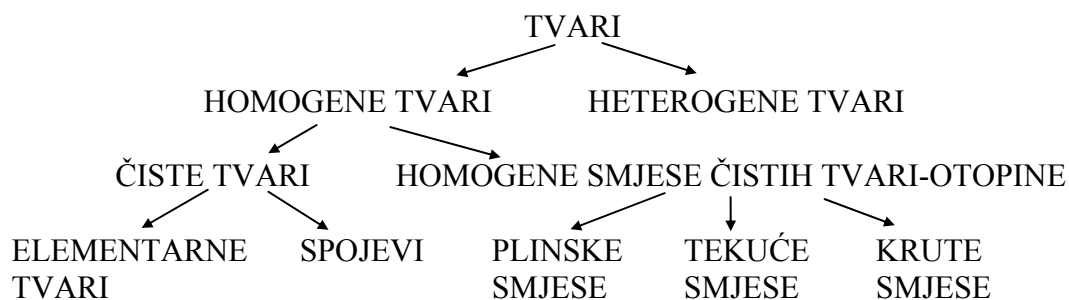
Posebna fizička svojstva ovise o stupnju razdjeljenja ili o nekim drugim činiocima (primjerice boja).

Kvalitativna razlika pojedinih fizičkih svojstava određuje se eksperimentalnim opažanjima, dok se pojedino fizičko svojstvo kvantitativno određuje mjerenjem. Mjerljivo fizičko svojstvo naziva se još i **fizička veličina**. Svaka fizička veličina ima i svoju jedinicu. **Jedinica** je dogovorom odabrana fizička veličina, prema kojoj se mjeri (uspoređuje, određuje omjer) određena istovrsna fizička veličina. Međunarodni sustav (SI) jedinica (SI = Systeme International d'Unités) temelji se na sedam osnovnih fizičkih veličina i njihovih jedinica (Tablica 1).

Tablica 1. Osnovne fizičke veličine i jedinice SI-sustava

Fizička veličina	Simbol	Jedinica	Simbol
Duljina	l	metar	m
Masa	m	kilogram	kg
Vrijeme	t	sekunda	s
Električna struja	I	amper	A
Termodinamička temperatura	T	kelvin	K
Intenzitet svjetlosti	I_v	kandela	cd
Količina tvari	n	mol	mol

Ostale fizičke veličine izvode se pomoću sedam osnovnih, a analogno tome izvode se i odgovarajuće jedinice. Kemijska svojstva očituju se pri kemijskim promjenama, tj. pri kemijskim reakcijama. Prema stalnosti kemijskog sastava odnosno fizičkih i kemijskih svojstava u uzorku promatranog sustava, sve tvari dijele se na homogene i heterogene tvari.



Homogene tvari su one tvari kod kojih svaki dio promatranog sustava ima isti kemijski sastav, te ista fizička i kemijska svojstva (primjerice sumpor, kristal NaCl, etanol, otopina šećera i dr.).

Najjednostavniji način da se utvrdi, radi li se kod nekog sustava o čistoj tvari ili o homogenoj smjesi, sastoji se u podvrgavanju te tvari faznim prijelazima. Ukoliko se svi fazni prijelazi (čvrsto/tekuće i tekuće/čvrsto) odvijaju uz konstantnu temperaturu, radi se o čistoj tvari. Ukoliko se barem jedan prijelaz odvija uz promjenu temperature, radi se o homogenoj smjesi čistih tvari.

Heterogene tvari su one tvari kod kojih svaki dio promatranog sustava nema isti kemijski sastav odnosno ista fizička i kemijska svojstva, tj. to su **heterogene smjese homogenih tvari** (primjerice granit je heterogena smjesa kvarca, tinjca i glinenca). Smjesa tvari (homogena ili heterogena) može se rastaviti na čiste tvari postupcima koji se temelje na različitosti fizičkih odnosno kemijskih svojstava pojedinih tvari u smjesi. Postupci koji se najčešće koriste pri rastavljanju tvari na čiste tvari navedeni su u daljem tekstu.

POSTUPCI KOJI SE KORISTE PRI RASTAVLJANJU TVARI NA ČISTE TVARI

1. *Taloženje*

Kemijsko svojstvo određene čiste tvari u otopini, da u reakciji s nekim reagensom stvara talog, omogućuje odjeljivanje te tvari od ostalih tvari u smjesi taloženjem.

2. *Sedimentiranje i plivanje*

Čestice čvrstih tvari, koje u heterogenim smjesama (tzv. disperzijama krutina u tekućinama) imaju veću gustoću od tekućine, pod utjecajem Zemljine gravitacije sedimentiraju na dno, dok čestice čvrstih tvari, kojih je gustoća manja od gustoće tekućine, plivaju.

3. *Centrifugiranje*

Postoje heterogene smjese (disperzije) vrlo sitnih čestica krutina (suspencije) ili vrlo sitnih kapljica tekućina (emulzije) u tekućinama koje ih ne otapaju. U njima se tvari veće gustoće odjeljuju od tvari manje gustoće primjenom centrifugalne sile, tzv. centrifugiranjem. U pojedinim slučajevima došlo bi do razdvajanja (sedimentiranja ili isplivavanja) ovih čestica i pod utjecajem gravitacijskog polja Zemlje, no nakon neusporedivo duljeg vremena, pa primijenjena centrifugalna sila mora biti

mногоstruko veća od sile teže kako bi se odjeljivanje ubrzalo. U drugim, pak, slučajevima spontano je sedimentiranje (ili isplivavanje) nemoguće uslijed snažnih interakcija, na molekulskom nivou, između disperzijske tekućine i izvanredno malih dispergiranih čestica - makromolekula (primjerice molekula sintetičkih polimera, molekula proteina, virusa i sl.). Tada se, primjenom vrlo velikih centrifugalnih sila, moraju nadvladati te međumolekulske sile koje održavaju čestice u disperziji unatoč razlikama u gustoći. Uređaji kojima se odjeljuju tvari centrifugiranjem, nazivaju se centrifuge. Postoje ručne centrifuge i elektromotorne centrifuge. Kod ručnih centrifuga centrifugalna sila je do 100 puta veća od sile teže, kod običnih elektromotornih centrifuga ona je do 10 000 puta veća od sile teže, dok je kod ultracentrifuga i do 1 000 000 puta veća od sile teže.

4. Dekantiranje

Dekantiranje je postupak odjeljivanja tekućine iznad taloga od taloga odlijevanjem.

5. Filtriranje

Propuštanjem smjese tvari različitih veličina čestica kroz porozni materijal približno iste veličine pora doći će do odvajanja čestica čiste tvari koje su veće od pora poroznog materijala od čestica čiste tvari koje su manje. Postupak odvajanja tvari različitih veličina na poroznom ili filter materijalu naziva se filtriranje. Filter materijal može biti papir, porculan, sinter-staklo i dr. Pore običnih filtera su reda veličine nekoliko mikrometara, dok su pore ultrafiltera reda veličine nekoliko nanometara. Nakon filtriranja na filteru zaostane ostatak ili talog, a kroz filter prođe filtrat.

6. Otapanje i kristalizacija

Različita topljivost čistih tvari u nekom otapalu kod određene temperature omogućuje odjeljivanje topljivih od netopljivih tvari. Ukoliko je kod određene temperature u nekom otapalu otopljeno više čistih tvari, postepenim hlađenjem doći će do različitog smanjenja topljivosti, a daljnjim hlađenjem i do kristalizacije (izlučivanja kristala) one čiste tvari koje ima više nego što to topljivost kod postignute temperature dozvoljava.

7. Uparavanje i destilacija

Uparavanjem tj. laganim postepenim zagrijavanjem otopine, tvar nižeg vrelišta hlapi znatnije od tvari višeg vrelišta, tako da je smjesa para bogatija lakše hlapivim sastojkom smjese. Pritom komponenta (ili komponente) višeg vrelišta zaostaju. Destilacija je postupak rastavljanja homogene ili heterogene tekuće smjese tvari na čiste tvari, koje se razlikuju po vrelištu, uparavanjem i ponovnim ukapljivanjem para.

8. Sublimacija

Sublimacija je proces direktnog prijelaza krute faze u paru zagrijavanjem, bez kapljevitoг međustanja, a desublimacija para je obrnuti proces prijelaza pare u krutinu hlađenjem. Ukoliko u smjesi jedna čista tvar sublimira, može se grijanjem krute smjese ta tvar odijeliti od ostalih tvari koje ne sublimiraju.

9. Ekstrakcija

Ekstrakcijom se odvaja čista tvar koja je otopljena u jednom otapalu pomoću drugog otapala u kojem je ta tvar mnogo topljivija, uz uvjet da se ta dva otapala međusobno ne miješaju.

10. Kromatografija

Kromatografija je zajednički naziv za skup postupaka odjeljivanja tvari koji se temelji na različitoj pokretljivosti pojedinih tvari u dvofaznom sustavu u kojem je jedna faza pokretna i teži da sa sobom ponese tvari prisutne u smjesi, dok druga, nepokretna faza, preko koje struji pokretna, teži da ih zadrži. Kromatografske tehnike i metode dijele se prema prirodi pokretne i nepokretne faze. Ako je nepokretna faza krutina govori se o adsorpcijskoj kromatografiji, a ako je nepokretna faza tekućina govori se o razdjelnoj (particijskoj) kromatografiji. U prvom i drugom slučaju pokretna faza može biti tekuća ili plinovita. Primjerice tankoslojna kromatografija i ionska izmjena spadaju u adsorpcijsku kromatografiju s tekućom pokretnom fazom, papirna kromatografija spada u razdjelnu kromatografiju s tekućom pokretnom fazom dok plinska kromatografija spada u razdjelnu kromatografiju s plinovitom pokretnom fazom. U cilju potpunijeg odjeljivanja tvari na čiste tvari pojedini gore navedeni postupci mogu se ponavljati tako da se uzme jedan dio (frakcija) prethodno više ili manje odijeljenje čiste tvari. Frakcijska destilacija i frakcijska kristalizacija su primjeri fracioniranja.

POKUS: Frakcijska destilacija

Svrha pokusa:

1. Naučiti sastavljanje aparature korištenjem standardnog laboratorijskog pribora.
2. Naučiti jednostavnu obradu stakla u plamenu i izvlačenje staklene kapilare.
3. Naučiti mjerenje temperature.
4. Naučiti mjerenje volumena graduiranom pipetom i menzutom.
5. Rastaviti homogenu smjesu voda-octena kiselina frakcijskom destilacijom.
6. Upoznati se s postupkom titracije kiselina lužinom uz kiselo-bazni indikator.
7. Odrediti sastav frakcija destilata prikupljenih kod različitih temperatura.

Postupak:

Sastaviti aparaturu prema slici 1. korištenjem standardnog laboratorijskog pribora. Hladilo i tikvicu za destilaciju prije montiranja oprati vodovodnom vodom i isprati s malo destilirane vode.

Uzeti staklenu cijev duljine oko 20 cm i izvući kapilaru. Ova se dobiva brzim rastezanjem prethodno u plamenu dobro zagrijane staklene cijevi. Prilikom zagrijavanja staklene cijevi u plamenu treba cijev lagano, bez rastezanja, okretati, a temperaturu plamena povisiti na maksimum otvaranjem prstena za dovod zraka. Cijev brzo izvaditi iz plamena i rastegnuti. Dobivenu kapilaru ohladiti, slomiti na nekoliko mjesta, a dobivene kratke komadiće zataliti na jednom njihovom kraju kratkotrajnim unošenjem tog kraja u najtopliji dio plamena. Zatim ih staviti u tikvicu za destilaciju, gdje će služiti sprečavanju preburnog vrenja tekućine (tzv. kapilare po Windausu).

Uliti u tikvicu za destilaciju 40 mL već pripremljene smjese voda-octena kiselina. Otvoriti vodu i pustiti da polagano struji kroz hladilo. Zagrijati otopinu do vrenja grijanjem preko azbestne mrežice i podesiti plamen tako da destilat lagano kaplje u epruvetu.

Odbaciti prvih 10 kapi, a zatim u čistu epruvetu uhvatiti točno 10 kapi prve frakcije, zabilježiti temperaturu i spremi epruvetu s prvom frakcijom na stalak.

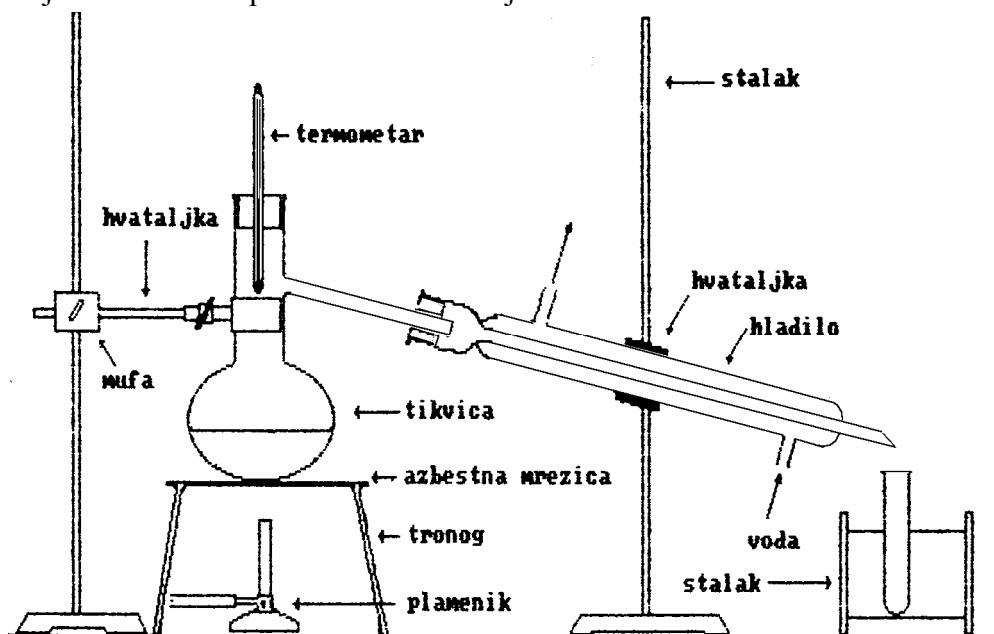
Sljedećih 15 mL destilata prikupiti u epruveti na kojoj je prethodno označen taj volumen, a oznaka dobivena na temelju istog volumena destilirane vode odmjerenog menzурom.

Nakon što predestilira 15 mL destilata, u čistu epruvetu uhvatiti 10 kapi druge frakcije i zabilježiti temperaturu. Spremi epruvetu s drugom frakcijom na stalak.

Sljedećih 15 mL destilata odbaciti i uhvatiti 10 kapi treće frakcije u treću epruvetu, te ponovo zabilježiti temperaturu. Spremi epruvetu s trećom frakcijom na stalak.

Prekinuti destilaciju. Ostaviti aparaturu da se ohladi, rastaviti je i oprati.

U dobivenim frakcijama odrediti udio octene kiseline titracijom pomoću otopine natrijeva hidroksida poznate koncentracije.



Slika 1. Aparatura za destilaciju

Postupak titracije:

Sadržaj prve epruvete **kvantitativno** prenijeti u Erlenmeyerovu tikvicu, tj. izliti u nju sadržaj epruvete, a unutrašnjost epruvete nekoliko puta isprati malim obrocima destilirane vode koje sve treba dodati tekućini u tikvici. Kapnuti u tikvicu dvije kapi otopine kiselobaznog indikatora fenolftaleina. Indikator fenolftalein je u kiselom mediju bezbojan, a u lužnatom ljubičast. U tikvicu dodavati iz birete kap po kap razrijeđene otopine NaOH uz snažno miješanje do promjene boje indikatora. Prekinuti dokapavanje otopine NaOH i očitati njen volumen. Iz potroška NaOH i podatka o tome, kojem masenom udjelu octene kiseline u uzorku odovara jedan mL utrošene lužine, izračunati maseni udio octene kiseline u uzorku. Isti postupak ponoviti sa 2. i 3. frakcijom.

Rezultate pokusa upisati u dnevnik i radni list.

Odgovoriti:

1. Da li sve tri frakcije sadrže octenu kiselinu?

2. Koja frakcija sadrži najviše octene kiseline i zašto?
3. Koja komponenta smjese je hlapljivija? Zapisati u dnevnik i radni list temperaturu vrenja čiste vode i čiste octene kiseline.
4. Koje je boje fenolftalein u kiselom, a koje boje u lužnatom mediju?

POKUS: Ekstrakcija

Svrha pokusa:

1. Ekstrahirati jod iz vodene otopine pomoću kloroforma.
2. Upoznati svojstva heterogenog sustava voda-kloroform.

Postupak:

Uliti u lijevak za odjeljivanje oko 10 mL vodene otopine joda i dodati oko 5 mL kloroforma. Dobro izmuckati i odložiti lijevak za odjeljivanje na željezni stalak kao na slici 2. Prilikom izmuckavanja povremeno otvoriti pipac na lijevku da se izjednači pritisak. Kad se slojevi odijele otvoriti čep na lijevku i pomoću pipca oprezno ispustiti iz lijevka donji sloj. Ponovo dodati oko 5 mL kloroforma i ponoviti postupak.

Objašnjenje:

Voda i kloroform su dva otapala koja se međusobno ne miješaju. Gustoća kloroforma je veća od gustoće vode, a topljivost joda u kloroformu je mnogo veća od topljivosti joda u vodi. Prema Nernstovom zakonu razdjeljenja (1891.) (njem. kemičar Walther Hermann Nernst, 1864-1941), omjer koncentracije joda u kloroformu i koncentracije joda u vodi kod konstantne je temperature stalan i iznosi (pri 25 °C)

$$K = \frac{c(\text{kloroform})}{c(\text{voda})} = 350$$

Odgovoriti:

1. Kakve je boje vodena otopina joda?
2. Kakve je boje otopina joda u kloroformu?
3. Što se nalazi u gornjem sloju, a što u donjem, nakon što se slojevi odijele po završetku izmuckavanja?

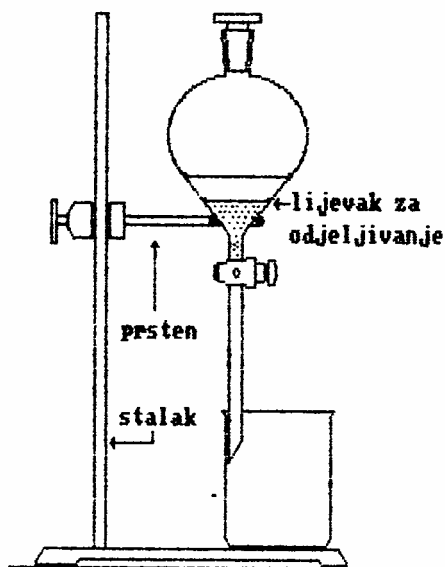
POKUS: Kromatografija na papiru

Svrha pokusa:

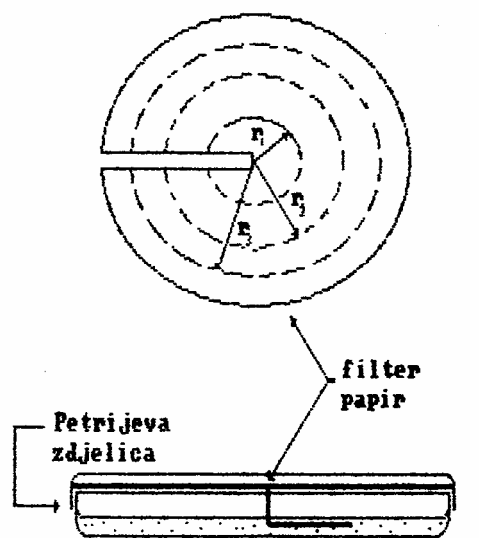
1. Papirnom kromatografijom razdvojiti iz smjese iona Pb^{2+} , As^{3+} i Cd^{2+} .
2. Odrediti R -vrijednosti spomenutih iona.
3. Upoznati karakteristične reakcije spomenutih iona sa sulfidnim ionom, S^{2-} .

Postupak:

Uzeti donji dio Petrijeve zdjelice, te otvorom okrenutim prema papiru za kromatografiju na ovome obilježiti običnom olovkom krug veličine zdjelice. Škarama izrezati opisani krug. Kapaljkom točno u centar kruga kapnuti jednu kap otopine koja sadrži Pb^{2+} , As^{3+} i Cd^{2+} ione. Promjer razlivene kapi neka bude što manji, nikako veći od 1 cm. Pričekati da se kap potpuno osuši. Zatim škarama od ruba papira prema središtu urezati jezičac širine oko 5 mm, savinuti ga kako je prikazano na slici 3 i po potrebi ga skratiti. U manji dio Petrijeve zdjelice staviti



Slika 2.

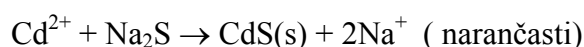


Slika 3.

otopinu koja se sastoji od 54 mL etanola $\varphi = 96\%$ i 6 mL vodene otopine HCl [$\psi(\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}) = 1$]. Ovu već pripremljenu otopinu izdaje tehničar. Filtrirni papir oprezno položiti na zdjelicu, tako da jezičac uranja u otopinu. Paziti da, osim jezičca, ostatak papira ne dođe u dodir s otopinom. Pokriti zdjelicu poklopcem i ostaviti sustav da se razvija, sve dok otapalo ne dopre oko 1 cm do ruba papira. U tom trenutku prekinuti razvijanje i ostaviti papir da se osuši. Suhi papir prelitati svježom otopinom natrijevog sulfida, Na_2S , u vodi.

Objašnjenje:

Otopina koja sadrži ione Pb^{2+} , As^{3+} i Cd^{2+} kapne se u centar papira i osuši. Nakon toga započinje razvijanje kromatograma u odgovarajućem sustavu otapala. U ovom slučaju voda se, kao polarno otapalo, adsorbira (veže) na polarne molekule celuloze iz papira i predstavlja nepokretnu fazu, dok je organsko otapalo (etanol), kao manje polarno otapalo, pokretna faza koja putuje duž papira od središta prema obodu. Prema zakonu razdjeljenja, omjeri koncentracija tvari (iona Pb^{2+} , As^{3+} i Cd^{2+}), razdijeljenih u dvije faze, pri određenoj su temperaturi konstantni i nazivaju se **koeficijentima razdjeljenja**. Budući da su ti omjeri za svaku tvar različiti, svaki će ion putovati nošen pokretnom fazom duž papira različitom brzinom, čime je omogućeno razdvajanje tvari. Razvijanje kromatograma se vrši u zatvorenoj posudi, tako da je otapalo uvijek u ravnoteži s parama svojih komponenata. Nakon faze razvijanja slijedi faza identifikacije. U ovom slučaju identifikacija iona vrši se specifičnim reagensom za te ione, sulfidnim ionom (odn. sumporovodikom), prema jednadžbama:



Karakteristično ponašanje pojedine tvari u točno definiranom kromatografskom sustavu izražava se R_f -vrijednošću:

$$R_f = l(\text{tvar})/l(\text{fronta otapala})$$

gdje je $l(\text{tvar})$ = put koji je prešla tvar; $l(\text{fronta otapala})$ = put koji je prešlo otapalo. R_f - vrijednost ovisi o otapalu, temperaturi, veličini posude.

Odgovoriti:

1. Kolike su R_f -vrijednosti za ione olova, arsena i kadmija papira?
2. Kako glasi zakon razdjeljenja?
3. Što obuhvaća faza razvijanja kromatograma?
4. Što obuhvaća faza identifikacije?

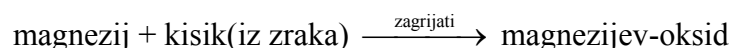
ELEMENTARNE TVARI I SPOJEVI

Svaka čista tvar razlikuje se od druge čiste tvari po kemijskom sastavu i fizičkim i kemijskim svojstvima. Fizička svojstva očituju se kod fizičkih promjena, dok se kemijska svojstva očituju kod kemijskih promjena.

Fizička promjena je takva promjena, pri kojoj se mijenja neko svojstvo tvari (primjerice ukupna energija, volumen), a da se pritom ne promijeni kemijski sastav tvari.

Kemijska promjena je takva promjena, pri kojoj se mijenja kemijski sastav tvari, a time i njezina fizička i kemijska svojstva. Svaka kemijska reakcija predstavlja kemijsku promjenu.

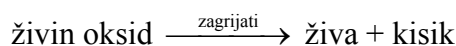
Fizičke i kemijske promjene u prirodi su često međusobno vezane i prate jedna drugu. Primjerice zagrijavanjem magnezijeve žice najprije dolazi do fizičke promjene, tj. promjene energijskog stanja, koja zatim uvjetuje i kemijsku promjenu, tj. promjenu kemijskog sastava prema reakciji:



Čiste tvari koje se kemijskom promjenom (reakcijom) ne mogu rastaviti na jednostavnije čiste tvari nazivaju se **elementarnim tvarima** (primjerice kisik, živa, sumpor, ugljik).

Pojam "element" često se poistovjećuje s pojmom "elementarna tvar". **Element** je pojam koji se odnosi na skup svih atoma u svemiru, kojih jezgra ima jednak broj protona.

Spojevi su takve čiste tvari koje se kemijskom reakcijom (analizom) mogu rastaviti na jednostavnije čiste tvari, odnosno koje mogu nastati kemijskom reakcijom (sintezom) između više različitih elementarnih tvari ili drugih spojeva.



Jedna je od osnovnih zadaća kemijske znanosti da ispituje elementarne tvari i spojeve, kemijske promjene, kao i fizička i kemijska svojstva čistih tvari. Sva znanstvena istraživanja pa tako i kemijska istraživanja, temelje se na **eksperimentalnim opažanjima i mjerenjima**. Eksperimentalnim opažanjima

određuju se kvalitativna svojstva, dok se mjerenjem ispitivana svojstva određuju kvantitativno. Znanstveni pristup u istraživanju nadalje uključuje **opis i klasifikaciju**, pri čemu se slična svojstva klasificiraju, sistematiziraju, analiziraju i **stvaralački** (kreativno) povezuju. Iz sličnosti većeg broja činjenica izvodi se općenitija činjenica, koja ih obuhvaća i koja se naziva **prirodni zakon**. Za tumačenje prirodnih zakona postavljaju se **hipoteze, modeli** odn. **teorije**. To su slikovite fizičke predodžbe odn. matematičke formulacije (jednadžbe) kojima se nastoji objasniti i razumjeti prirodni zakon. Ako je teorija u skladu sa svim dotad poznatim činjenicama, tada teorija vrijedi, te se takva usklađenost naziva razumijevanje prirodnog zakona. Valja naglasiti da svaka teorija, kao i svaki zakon, vrijedi samo za određenu razinu preciznosti opažanja, te da svako novo eksperimentalno opažanje koje se ne uklapa u teoriju zahtijeva modificiranje teorije ili njeno potpuno napuštanje i postavljanje nove teorije.

U toku povijesti kemijskih istraživanja krajem 18. i početkom 19. stoljeća nakupilo se dovoljno eksperimentalnih činjenica na temelju kojih su izvedeni zakoni kemijskog spajanja.

ZAKONI KEMIJSKOG SPAJANJA

Zakoni kemijskog spajanja po masi

1. **Zakon o održanju mase** (1785.) (franc. kemičar Antoine Laurent Lavoisier, 1743-1794): "Nikakve promjene ne mogu se opaziti u ukupnoj masi svih tvari koje sudjeluju u nekoj kemijskoj reakciji."
2. **Zakon stalnih omjera masa** (1799.) (franc. kemičar Joseph Louis Proust, 1754-1826): "Određeni kemijski spoj sadrži uvijek iste elemente u istom stalnom omjeru njihovih masa."
3. **Zakon umnoženih omjera masa** (1801.) (engl. kemičar i fizičar John Dalton, 1766-1844): "Ako dva elementa tvore više različitih kemijskih spojeva, tada se mase jednog elementa odnose prema masama drugog kao jednostavni umnoženi (višekratni) omjeri."

Primjerice 100 g dušika + 57 g kisika → didušikov oksid
100 g dušika + 114 g kisika → dušikov oksid
100 g dušika + 171 g kisika → didušik trioksid
100 g dušika + 228 g kisika → dušikov dioksid
100 g dušika + 285 g kisika → didušikov pentoksid

Mase kisika koje se spajaju s uvijek istom masom dušika (primjerice 100 g) odnose se kao

1 : 2 : 3 : 4

4. **Zakon spojnih masa** (1789.) (njem. kemičar Jeremias Benjamin Richter, 1762-1807) "Elementarne tvari spajaju se u kemijske spojeve u omjeru određenih spojnih masa ili njihovih višekratnika."

1 g vodika + 3 g ugljika → metan
1 g vodika + 8 g kisika → voda
3 g ugljika + 8 g kisika → ugljikov dioksid

Svi ovi zakoni vrijede za onu razinu preciznosti mjerenja mase koja je u kemijskom laboratoriju uobičajena. Analitičkom vagom može se u najboljem slučaju izmjeriti promjena mase od 0,01 mg na uzorku od 100 g, znači preciznost mjerenja je $1:10^7$.

Pri svakoj kemijskoj reakciji dolazi i do energijskih promjena. Kako je prema zakonu o ekvivalentnosti mase i energije (1905.) (njem. fizičar Albert Einstein, 1879-1955) odnos mase i energije dan jednadžbom:

$$E = m \cdot c^2$$

poznavajući promjenu energije pri nekoj kemijskoj reakciji može se izračunati odgovarajuća promjena mase.

Primjerice pri izgaranju 10 g fosfora razvija se toplinska energija $E = 240$ kJ. Prema gornjem izrazu, toj energiji odgovara gubitak mase:

$$m = \frac{2,4 \cdot 10^5 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}}{(3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})^2} = 2,7 \cdot 10^{-12} \text{ kg} = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ g}$$

Ta pretvorba mase ukazuje da zakon o očuvanju mase ne vrijedi za razinu preciznosti mjerenja mase $1 : 10^{10}$), te pri preciznijim mjerenjima govorimo o zakonu o održanju mase i energije.

Zakoni kemijskog spajanja po volumenu

1. **Zakon spojnih volumena** (1808.) (franc. kemičar Joseph Louis Gay-Lussac, 1778-1850) "Volumeni plinova koji međusobno reagiraju ili nastaju kemijskom reakcijom, stoje u omjeru malih cijelih brojeva, ako su mjerenja izvršena kod konstantnog tlaka i temperature."

Primjerice: 1 L kisika + 2 L vodika → 2 L vodene pare
1 L kisika + 2 L ugljikova monoksida → 2 L ugljikova dioksida
1 L dušika + 3 L vodika → 2 L amonijaka

Za razumijevanje sva četiri zakona kemijskog spajanja po masi John Dalton je 1808. god. postavio atomsku teoriju, koja se može sažeti u sljedeća četiri postulata:

1. Atomi su realne, vrlo sitne čestice materije koje se ne mogu dalje dijeliti pri kemijskoj reakciji.
2. Atomi iste elementarne tvari slični su i jednaki po masi.
3. Atomi različitih elementarnih tvari imaju različita svojstva i razlikuju se po masi.
4. Kemijski spojevi nastaju spajanjem atoma različitih elementarnih tvari.

Daltonova teorija o atomima tumači sva četiri zakona kemijskog spajanja po masi. Pri kemijskoj reakciji dolazi samo do premiještanja atoma uz stvaranje novih spojeva, pri čemu je ukupna masa tvari nepromijenjena (zakon o održanju mase).

Atomi se pri kemijskoj reakciji spajaju u jednostavnim brojčanim omjerima. Prema tome, i njihove mase moraju biti u stalnim omjerima u kemijskom spoju, odnosno moraju se odnositi kao mali cijeli brojevi ili njihovi višekratnici (zakon stalnih omjera masa, zakon umnoženih omjera masa i zakon spojnih masa). Međutim, primijeni li se Daltonova atomska teorija za tumačenje zakona spojnih volumena, uz pretpostavku da su najmanje čestice plina atomi, tada se ne može objasniti činjenica da pri spajanju 1 L vodika sa 1 L klora nastaju 2 L klorovodika:



Uzme li se, naime, u obzir da se u jednakom volumenu plina nalazi jednak broj atoma tog plina, tada proizlazi:



kao i (dijeljenjem s N):



što nije moguće, ako je atom nedjeljiv.

Da rastumači zakon spojnih volumena, tal. fizičar Amadeo Avogadro Conte di Quaregna (1776-1856) pretpostavio je (1811.) da najmanje čestice plina nisu atomi, već skupine od dva ili više atoma koje je nazvao **molekulama**. Na temelju te pretpostavke Avogadro postavlja najprije **hipotezu** prema kojoj jednaki volumeni svih plinova pod jednakim uvjetima tlaka i temperature sadrže jednak broj molekula. Ta hipoteza je kasnije potvrđena, te se danas naziva Avogadrovim zakonom. Zakon spojnih volumena može se primjenom Avogadrove hipoteze protumačiti na sljedeći način. Ako je najmanja čestica plina molekula, tada pri kemijskoj reakciji molekule međusobno reagiraju u odnosima malih cijelih brojeva. Kako jednaki volumeni svih plinova sadrže jednak broj molekula, to i volumeni plinova moraju reagirati u odnosima malih cijelih brojeva kod konstantnih uvjeta tlaka i temperature.

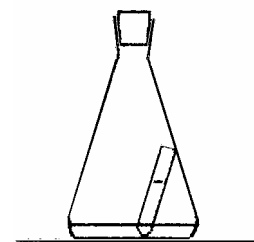
POKUS: Zakon o očuvanju mase

Svrha pokusa:

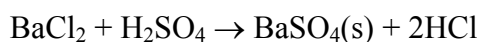
Provjeriti zakon o očuvanju mase na razini preciznosti mjerenja mase analitičkom vagom.

Postupak:

U malu Erlenmeyerovu tikvicu staviti oko 10 mL otopine BaCl_2 ($w = 2\%$). U malu epruvetu uliti do polovine razrijeđenu otopinu sumporne kiseline i oprezno pincetom staviti epruvetu u tikvicu pazeći da se otopine ne pomiješaju. Tikvicu dobro začepiti gumenim čepom kao na slici 4. Na analitičkoj vagi odrediti masu tako začepljene tikvice. Zakočiti vagu, skinuti tikvicu s vage, ali **ne skidati utege**, te pomiješati tekućine okretanjem tikvice bez otvaranja čepa. Stvaranje bijelog taloga ukazuje da je došlo do kemijske reakcije:



Slika 4.



Odrediti masu tikvice nakon reakcije ponovnim stavljanjem na zdjelicu vage. Vagu otkočiti (utezi su ostali).

Odgovoriti:

1. Kolika je masa tikvice s gore navedenim sadržajem prije reakcije?
2. Kolika je masa tikvice i njenog sadržaja nakon reakcije?
3. Kako glasi zakon o očuvanju mase?
4. Kolika je preciznost mjerenja mase analitičkom vagom?

POKUS: Zakon stalnih omjera masa

Svrha pokusa:

1. Odrediti omjer masa bakra i klora pri kemijskoj reakciji nastajanja bakrova klorida.
2. Odrediti empirijsku formulu bakrova klorida.

Postupak:

Odvagati na analitičkoj vagi čistu i suhu čašu od 100 mL. Zatražiti od tehničara uzorak čistog bakra točno određene mase. Staviti uzorak u čašu i dodati 5 mL razrijeđene dušične kiseline volumnog omjera, $\psi(\text{konc. HNO}_3, \text{voda}) = 1$. Pokriti čašu satnim staklom i u digestoru lagano zagrijavati na željeznoj ploči. Ako se sav bakar ne otopi, dodati još par kapi dušične kiseline.

Nakon što se sav bakar otopio, dodati 5 mL razrijeđene klorovodične kiseline volumnog omjera, $\psi(\text{konc. HCl, voda}) = 1$. Ukloniti satno staklo i uparavati do suha. Dodati još malo klorovodične kiseline i ponovno upariti do suha uz slabije zagrijavanje. Po potrebi ponovo dodati malo klorovodične kiseline i upariti do suha, sve dok boja taloga ne postane žutosmeđa. Čašu s talogom ohladiti i izvagati na analitičkoj vagi. Izračunati omjer masa bakra i klora koje su reagirale i odrediti empirijsku formulu spoja.

Objašnjenje:

Bakar se otapa u dušičnoj kiselini dajući bakrove ione. Bakrovi ioni reagiraju s klorovodičnom kiselinom dajući bakrov klorid. Masa bakra je poznata (određena je prije pokusa). Masa bakrova klorida odredi se kao razlika mase čaše s bakrovim kloridom i prazne čaše. Masa klora koji se vezao u reakciji odredi se iz razlike mase bakrova klorida i bakra.

U svakom kemijskom spoju postoji mali cjelobrojni odnos atoma elemenata koji sačinjavaju taj spoj. Primjerice, bakrov klorid može postojati kao CuCl, bakrov(I) klorid, ili kao CuCl₂, bakrov(II) klorid. U prvom slučaju jedna molekula spoja sastoji se od jednog atoma bakra i jednog atoma klora, dok se u drugom slučaju jedna molekula spoja sastoji od jednog atoma bakra i dva atoma klora. Odnos broja atoma u spoju je stalan, pa prema tome, mora i odnos njihovih masa biti stalan (zakon stalnih omjera masa). Količina tvari izražena brojem jedinki dana je s:

$$n = \frac{N}{L}$$

gdje su: n - količina tvari

N - broj jedinki

L - Avogadrova konstanta ($L = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Prema tome, omjer broja jedinki je isti kao i omjer količine jedinki:

$$\frac{N(A)}{N(B)} = \frac{n(A)}{n(B)} \cdot \frac{L}{L} = \frac{n(A)}{n(B)}$$

Odredi li se, dakle, najmanji cjelobrojni omjer količine bakra i klora u bakrovu kloridu, odredit će se i empirijska formula.

$$n(\text{Cu}) = m(\text{Cu})/M(\text{Cu})$$

$$n(\text{Cl}) = m(\text{Cl})/M(\text{Cl})$$

Podijele li se $n(\text{Cu})$ i $n(\text{Cl})$ manjim od ta dva broja, dobit će se najmanji cjelobrojni odnos i empirijska formula bakrova klorida.

$$n(\text{Cu}) : n(\text{Cl}) = N(\text{Cu}) : N(\text{Cl})$$

Empirijska formula jednaka je: $\text{Cu}_x \text{Cl}_y$

Odgovoriti:

1. Kolika je masa bakrova klorida nastalog reakcijom?
2. Kolika je masa bakra i klora u spoju?
3. Koja je empirijska formula spoja?

POKUS: Zakon spojnih masa

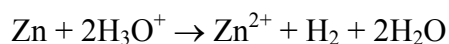
Svrha pokusa:

1. Odrediti spojnu masu cinka u reakciji sa sumpornom kiselinom.
2. Izmjeriti i preračunati volumen plina kod eksperimentalnih uvjeta tlaka i temperature na standardne uvjete.
3. Naučiti preračunavanje volumena plina u masu.

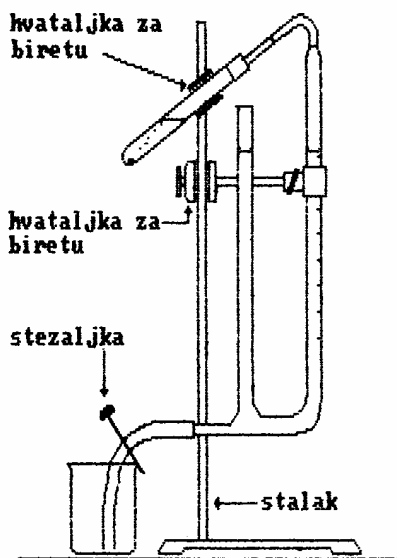
Postupak:

Sastaviti aparaturu prema slici 5. Čep ne stavljati na epruvetu, a u epruvetu uliti do polovine razrijeđenu otopinu sumporne kiseline volumnog omjera ψ (konc. H_2SO_4 , H_2O) = 1 : 4. Pritegnuti ispusnu stezaljku, te u širu staklenu cijev uliti toliko vodovodne vode ugrijane na sobnu temperaturu, da se njena razina popne do gornje oznake na odmjernoj cijevi. Prethodno otvoriti ispusnu stezaljku kako bi se i ispusna cijev napunila vodom.

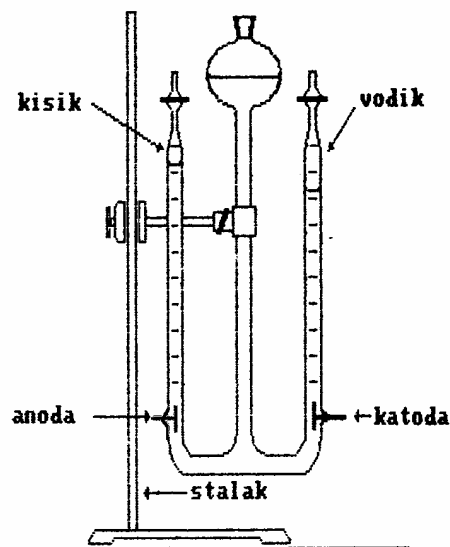
Zatražiti od tehničara komadić cinka točno određene mase. U epruvetu dodati par kapi otopine CuSO_4 i epruvetu učvrstiti u kosom položaju na stalak. Staviti cink pažljivo u epruvetu, tako da ne dođe u dodir s kiselinom. Gumenu cijev čepa epruvete spojiti sa staklenom cijevi posude za mjerenje volumena plina, a čep učvrstiti na epruvetu. Komadić cinka u epruveti pritom ne smije pasti u kiselinu. Stavljanjem čepa na epruvetu razina vode u odmjernoj cijevi se spustila i nije više jednaka razini vode u drugoj cijevi. Kako bi tlak plina u aparaturi bio jednak atmosferskom tlaku potrebno je izjednačiti razine vode u cijevima polaganim ispuštanjem vode. Očitati početni volumen na odmjernoj cijevi i zapisati ga. Potresanjem ubaciti cink u kiselinu. Kemijskom reakcijom razvijati će se vodik prema jednadžbi:



Razvijeni vodik potiskivat će vodu pri čemu će volumen potisnute vode odgovarati volumenu razvijenog vodika. Pričekati da se reakcija završi. Izjednačiti razine u oba kraka cijevi i očitati volumen, temperaturu i tlak u laboratoriju i tlak vodene pare pri toj temperaturi (p_w). Volumen razvijenog vodika jednak je razlici konačnog i početnog očitavanja, a tlak razlici ukupnog tlaka i tlaka vodene pare ($p - p_w$). Spojna masa cinka je ona masa koja se u kemijskoj reakciji veže sa 1,008 g vodika. Da bi se odredila spojna masa cinka, potrebno je najprije odrediti masu razvijenog vodika, tj. potrebno je izračunati masu vodika koja odgovara izmjerenom volumenu.



Slika 5.



Slika 6.

Proračun: Molarna masa dana je izrazom:

$$M = m/n \quad (1)$$

gdje su m = masa tvari a n = količina tvari

Molarni volumen dan je izrazom:

$$V_m^0 = V^0 / n \quad (2)$$

gdje je V^0 = volumen kod standardnih uvjeta, tj. pri temperaturi $T^0 = 273 \text{ K}$ i tlaku $p^0 = 101\,325 \text{ Pa}$.

Odnos između volumena plina kod nekog izmjerenog tlaka i temperature i njegovog volumena pri standardnim uvjetima dan je izrazom:

$$\frac{p^0 \cdot V^0}{T^0} = \frac{p \cdot V}{T} \quad (3)$$

Na temelju ovog izraza odredi se V^0 vodika, tj. volumen koji bi zauzeo vodik pri standardnim uvjetima:

$$V^0 = \frac{p \cdot T^0}{T \cdot p^0} V \quad (4)$$

Uvrsti li se izraz (1) u izraz (2),
$$\frac{m}{M} = \frac{V^0}{V_m^0} \quad (5)$$

može se odrediti masa vodika:

$$m(\text{H}_2) = \frac{V^0(\text{H}_2) \cdot M(\text{H}_2)}{V_m^0} \quad (6)$$

pri čemu je $V_m^0 = 22,414 \text{ dm}^3/\text{mol}$. Omjer mase cinka i vodika u ovoj kemijskoj reakciji dan je dakle odnosom $m(\text{Zn})/m(\text{H}_2)$. Masa cinka koja reagira sa 1,008 g vodika naziva se spojna masa i određuje se prema:

$$m(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{m(\text{H}_2)} \cdot 1,008 \text{ g} \quad (7)$$

Dobivene rezultate upisati u dnevnik i radni list.

Odgovoriti zašto je kod očitavanja volumena na aparaturi potrebno izjednačiti razine u oba kraka cijevi.

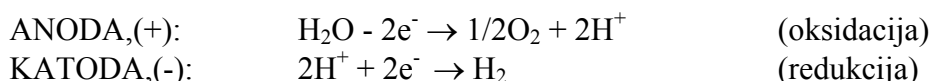
POKUS: Zakon spojnih volumena

Svrha pokusa:

1. Odrediti omjer volumena kisika i vodika, razvijenih elektrolizom vode.
2. Provjeriti zakon spojnih volumena.

Postupak:

Aparatura na slici 6. predstavlja Hofmannov aparat za elektrolizu vode (njem. kemičar August Wilhelm von Hofmann, 1818-1892). Jedna elektroda spoji se na pozitivni pol ispravljača struje (anoda), a druga elektroda spoji se na negativni pol ispravljača struje (katoda). Voda koja se nalazi u aparaturi razlaže se pod utjecajem električne struje prema sljedećim jednažbama:



Radi bolje vodljivosti voda se malo zakiseli, primjerice sumpornom kiselinom. Na vašoj aparaturi to je već unaprijed učinjeno. Postaviti razinu vode u jednom i drugom kraku aparature na nulu. Uključiti ispravljač i elektrolizirati točno deset minuta. Isključiti ispravljač i očitati volumen razvijenog kisika i vodika. Ponovo uključiti ispravljač i elektrolizirati još deset minuta. Isključiti ispravljač i ponovo očitati volumen.

Odgovoriti:

1. Koliki su volumeni kisika i vodika razvijeni nakon deset minuta?
2. Koliki su volumeni kisika i vodika razvijeni nakon dvadeset minuta?
3. Koliki je omjer volumena nastalih plinova?

AGREGATNA STANJA MATERIJE

Plinovi

Fizikalni zakoni koji vrijede za plinovito stanje tvari općenito su jednostavniji od zakona za ostala agregatna stanja, jer je volumen prostora u kojem se molekule plina kreću mnogo veći od volumena svih prisutnih molekula, pa su i privlačne, van der Waalsove sile među molekulama slabe (nizozem. fizičar Johannes Diderek van der Waals, 1837-1923).

Plin poprima oblik i volumen posude u kojoj se nalazi. Njegove se čestice nalaze u stalnom gibanju. Tlak plina je posljedica udaranja molekula plina o stijenke posude. Prema tome, tlak plina ovisi o broju i brzini molekula plina. Dovođenjem toplinske energije povećava se prosječna kinetička energija molekula plina (njezina je mjera temperatura plina). Time raste i prosječna brzina kretanja molekula, pa tlak u posudi raste. Smanji li se volumen plina, u jedinici volumena plina nalazi se više molekula. Dakle, smanjenjem volumena također se povećava tlak plina.

Ovisnost volumena plina o tlaku uz konstantnu temperaturu i količinu plina dana je Boyle-Mariotteovim zakonom (1660[B.]/1676[M.]) (engl. prirodoslovac Robert Boyle 1627-1691, franc. fizičar i svećenik Edme Mariotte, oko 1620-1684):

$$pV = K_1 \quad (8)$$

Ovisnost volumena plina o temperaturi uz konstantan tlak i količinu plina kao i ovisnost tlaka plina o temperaturi uz konstantan volumen i količinu plina dani su Gay-Lussacovim zakonima (1802.) (franc. kemičar Joseph Louis Gay-Lussac, 1778-1850):

$$V = V^0 + V^0 \frac{t}{273^{\circ}\text{C}} \quad (9)$$

$$p = p^0 + p^0 \frac{t}{273^{\circ}\text{C}} \quad (10)$$

gdje su V^0 i p^0 volumen odnosno tlak plina pri standardnoj temperaturi $t = 0^{\circ}\text{C}$.

Uzme li se u obzir da je $\Delta t/^{\circ}\text{C} = \Delta T/\text{K}$ (tj. da je temperaturni raspon od 1°C jednak temperaturnom rasponu od 1 K), te da je $T/\text{K} = 273 + t/^{\circ}\text{C}$, mogu se jednadžbe (9) i (10) napisati u obliku:

$$V = \frac{V^0}{273 \text{ K}} \cdot T = K_2 \cdot T \quad (11)$$

$$p = \frac{p^0}{273 \text{ K}} \cdot T = K_3 \cdot T \quad (12)$$

Prema Avogadrovom zakonu, jednaki volumeni različitih plinova pri istom tlaku i temperaturi sadrže jednaku količinu (množinu) tvari:

$$V = K_4 \cdot n \quad (13)$$

Konstante K_1 do K_4 , navedene u gornjim jednadžbama, su konstante proporcionalnosti. Na temelju jednadžbi (8), (11) i (13) proizlazi:

$$V \propto \frac{1}{p} \quad \text{uz konstantne } T \text{ i } n; \quad (14)$$

$$V \propto T \quad \text{uz konstantne } p \text{ i } n; \quad (15)$$

$$V \propto n \quad \text{uz konstantne } p \text{ i } T. \quad (16)$$

Prema tome mora vrijediti da je: $V \propto \frac{1}{p} \cdot T \cdot n$, (17)

odnosno, napisano matematički, uz konstantu proporcionalnosti R :

$$V = R \frac{n \cdot T}{p} \quad (18)$$

Jednadžba (18), koja se najčešće piše u obliku:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T, \quad (19)$$

naziva se **jednadžba stanja idealnog plina**. Konstanta proporcionalnosti R naziva se **opća plinska konstanta**, a njena brojčana vrijednost, odnosno jedinica, ovise o jedinicama tlaka, temperature, volumena i količine plina. Izrazi li se R iz jednadžbe (19):

$$R = \frac{p \cdot V}{n \cdot T}, \quad (20)$$

može se odrediti konstanta R , ako je poznat volumen kojeg zauzima jedan mol plina (molarni volumen) pri dogovorom odabranim standardnim uvjetima (s.u.) tlaka i temperature ($p^0 = 101\,325 \text{ Pa}$ i $T^0 = 273,15 \text{ K}$).

Molarni volumen je veličina koja proizlazi iz Avogadrovog zakona, a eksperimentalno je određena pri s.u. za različite plinove i iznosi:

$$V^0 = \frac{V^0}{n} \approx 22,414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (21)$$

Oznaka V^0 odnosi se na s.u. Uvrste li se s.u. i (21) u (20) dobiva se:

$$R = \frac{101\,325 \text{ Pa}}{273,15 \text{ K}} \cdot 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1},$$

a znajući da je $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 = \text{J}$:

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Iz jednadžbe stanja idealnog plina slijede niže navedene konstante u plinskim zakonima:

Boyle-Mariotteov zakon: $K_1 = n \cdot R \cdot T$ (22)

Gay-Lussacovi zakoni: $K_2 = \frac{n \cdot R}{p}$ (23)

$$K_3 = \frac{n \cdot R}{V} \quad (23a)$$

Avogadrov zakon: $K_4 = \frac{R \cdot T}{p}$ (24).

Tekućine

Tekućina, za razliku od plina, zauzima određeni volumen, ali kao ni plin nema određeni oblik, već poprima oblik posude u kojoj se nalazi. Promjena volumena tekućine utjecajem tlaka i temperature karakteristična je za svaku pojedinu tekućinu. Tipično svojstvo tekućina je njezino isparavanje. Na svakoj temperaturi određeni dio molekula tekućine prelazi pod utjecajem toplinske energije u plinovito stanje. Ta težnja za isparavanjem utoliko je jača što je viša temperatura. Temperatura pri kojoj tlak pare tekućine dostigne vrijednost 101 325 Pa nazivamo **standardnim vrelištem** tekućine. Ovisnost tlaka pare o temperaturi za sve tekućine ima sličan tok. Najniži tlak imaju tekućine pri ledištu. Od te točke tlak raste eksponencijalno s temperaturom do tzv. kritične temperature, u kojoj dostiže maksimalnu vrijednost. Empirijska jednadžba za krivulju tlaka pare glasi:

$$\log p = B - A/T \quad (25)$$

u kojoj su A i B konstante za određenu tekućinu. U tablici 2. naveden je tlak vodene pare pri raznim temperaturama.

Tablica 2. Tlak vodene pare kod raznih temperatura

$t/^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	70	8'
p/Pa	607	1228	2338	442	7375	12333	19920	31157	47335

Koristeći podatke iz tablice 1. nacrtati dijagram s logaritmom tlaka pare kao ordinatom i recipročnom vrijednošću apsolutne temperature kao apscisom. Odrediti konstante A i B iz jednadžbe (25).

Karakteristično svojstvo tekućina je njihova **napetost površine**, koja je u vezi s privlačnim silama među molekulama. Napetost površine je veličina karakteristična za pojedine tekućine i iznosi $\sigma = 0,01 - 0,5 \text{ N m}^{-1}$.

Krutine

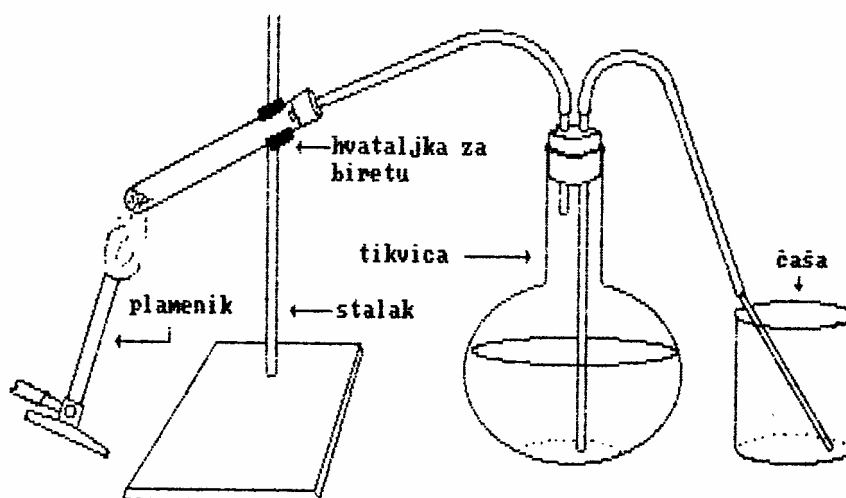
Većina čistih tvari u krutom stanju kristalične je prirode. **Kristal** ima određen geometrijski oblik koji je u vezi s pravilnim rasporedom **elementarnih čestica** u prostoru. Za svaku prostornu rešetku može se odrediti najmanja jedinica koja predstavlja karakterističnu tvorevinu prostornog rasporeda elementarnih čestica. To je tzv. **jedinična ćelija**. Ona se ponavlja u rešetki u smjeru svih triju osi. Prostorne rešetke možemo svrstati u **sedam kristalnih sustava**: kubični, tetragonski, rompski, trigonski, monoklinski, triklinski i heksagonski. Elementarna čestica (strukturna jedinica) u rešetki može biti atom, ion ili molekula pa razlikujemo **atomske, ionske i**

molekulske rešetke (kristale), a veza između elementarnih čestica je kovalentna, ionska ili van der Waalsova. Čiste kristalične tvari prelaze u tekuće stanje zagrijavanjem na točno definiranu temperaturu (talište).

Talište je karakteristično za svaku tvar i ovisi o vanjskom tlaku. Neke kristalične tvari imaju znatan tlak para koji dostiže atmosferski tlak na temperaturi nižoj od tališta. Stoga se zagrijavanjem ne mogu rastaliti već prelaze neposredno u plinovito stanje. Takva promjena stanja naziva se **sublimacija**.

POKUS: Određivanje molarnog volumena kisika

Zadatak: Odrediti konstantu u Avogadrovom zakonu pri s.u.



Slika 7. Aparatura za određivanje molarnog volumena kisika

Postupak:

U čistu, suhu epruvetu staviti dvije žlice smjese $\text{KClO}_3 + \text{MnO}_2$ i sve zajedno izvagati na analitičkoj vagi. Epruvetu učvrstiti u kosom položaju na stalak. Napuniti tikvicu vodovodnom vodom (zagrijanom na sobnu temperaturu) do vrha. Istom vodom napuniti i čašu od 400 mL skoro do vrha. Postaviti navlaženi čep sa cijevima na tikvicu i povući ustima vodu u odvodnu cijev. Kada se odvodna cijev napuni vodom, stisnuti cijev prstima i njezin otvoreni kraj uroniti u čašu s pripremljenom vodom. Prema zakonu spojenih posuda voda iz tikvice će prelaziti u čašu i zato treba brzo staviti cijev sa čepom u otvor epruvete, te ga dobro učvrstiti. Provjeriti da li je otvor odvodne cijevi ispod površine vode u čaši i podignuti čašu koliko je potrebno da se izjednače razine vode u čaši i tikvici (tlak plina u tikvici mora biti jednak atmosferskom tlaku u prostoriji). U tom položaju zatvoriti cijev štipaljkom i izliti vodu iz čaše. U praznu čašu vratiti odvodnu cijev, a zatim obavezno skinuti štipaljku. Uzeti plinski plamenik u ruku i početi lagano zagrijavati epruvetu. Pritom dolazi do raspada kalijeva klorata na kisik i kalijev klorid. Kisik potiskuje vodu iz tikvice koja se sakuplja u čaši. Nakon što isteče oko 300 mL vode, prekinuti zagrijavanje i pričekati da se epruveta ohladi. Hlađenjem se dio vode vraća u tikvicu. Nakon što se epruveta ohladila na sobnu temperaturu, izjednačiti razine vode u tikvici i čaši. To se postiže podizanjem tikvice, ako je razina vode u tikvici niža od razine vode u čaši. U tom položaju zatvoriti štipaljku. Volumen vode u čaši izmjeriti menzurom. Odvagati

eprovetu s izreagiranom smjesom, te očitati na barometru tlak u prostori i izmjeriti temperaturu preostale vode u tikvici. Temperatura kisika jednaka je temperaturi vode u tikvici, a njegov je tlak jednak atmosferskom. Volumen kisika jednak je volumenu istisnute vode, dok se masa kisika dobije iz razlike odvaga.

Preračunati volumen kisika na s.u., izračunati količinu kisika ($n = m/M$), te konačno $V^0 = V^0/n$.

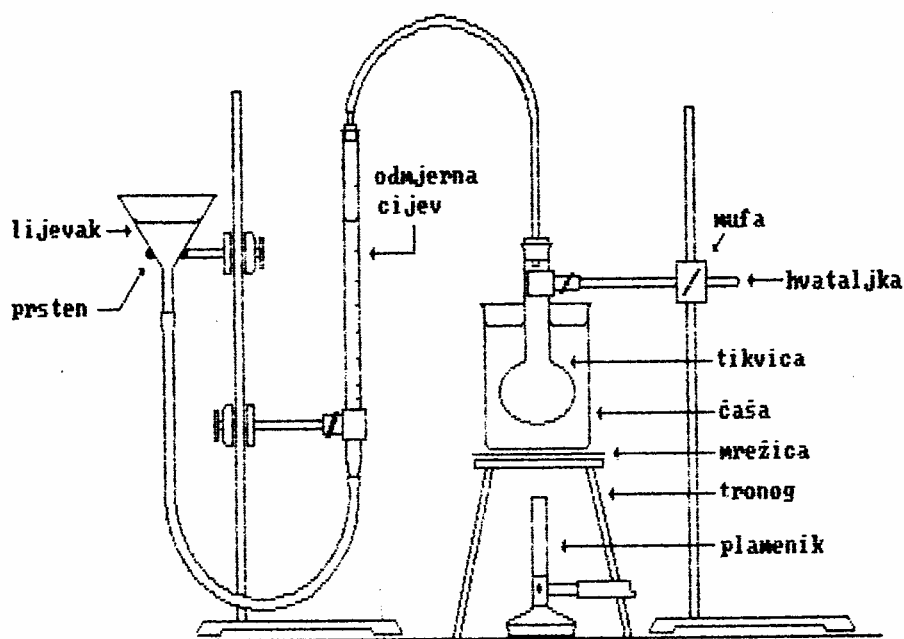
Odgovoriti:

1. Napisati jednadžbu reakcije raspada $KClO_3$.
2. Koliko iznosi molarni volumen kisika izračunat iz podataka dobivenih pokusom?

POKUS: Provjera Boyle-Mariotteova zakona

Zadatak:

Orediti konstantu u Boyle-Mariotteovom zakonu.



Slika 8. Skica aparature za provjeru Boyle-Mariotteovog zakona

Postupak:

Pripremiti aparaturu za provjeru Boyle-Mariotteova i Gay-Lussacova zakona. Osušiti tikvicu i postaviti je u čašu s vodovodnom vodom. Tikvicu učvrstite okruglom hvataljkom i dvostrukom spojnicom (mufom) na stalak. Na drugome stalku učvrstite odmjernu cijev hvataljkom za biretu, a do nje postavite metalni prsten sa stezaljkom na kojem počiva lijevak. U litri vodu u lijevak sve dok se razina vode u odmornoj cijevi ne podigne nekoliko cm iznad najniže oznake volumena na cijevi (vidjeti sliku 8). Stiskanjem istjerati zrak iz gumene cijevi koja spaja lijevak i odmjernu cijev. Paziti da pri izvođenju pokusa ta gumena cijev ne bude negdje presavijena. Dobro začepiti tikvicu probušenim čepom koji je već tankom plastičnom cjevčicom spojen na odmjernu cijev, pazeći da čep svojim donjim rubom dopre do oznake na grlu tikvice. Pričekati da se izjednači temperatura zraka u tikvici i temperatura vode. Za to vrijeme provjeriti nepropusnost aparature dizanjem lijevka. Ako se time razina vode u odmornoj cijevi lagano podiže, znači da aparatura propušta zrak. Pozvati nastavnika! Izmjeriti temperaturu vode u čaši i spustiti lijevak toliko da se razine

vode u lijevku i odmjernoj cijevi izjednače. Očitati i zapisati tu razinu vode u odmjernoj cijevi. Dignuti i učvrstiti lijevak na vrhu stalka, te očitati razinu vode u odmjernoj cijevi. Izmjeriti visinu vodenog stupca tj. udaljenost od razine vode u odmjernoj cijevi do razine vode u lijevku, te očitati na barometru tlak u prostoriji. Iz visine vodenog stupca izračunati pretlak (hidrostatski tlak) i tlak u tikvici. Volumen zraka u aparaturi sastoji se od volumena zraka u tikvici (označen je na čepu ili na grlu tikvice) i volumena zraka u odmjernoj cijevi (volumen zraka u tankoj plastičnoj cjevčici je zanemarivo malen). Izračunati vrijednost pV za oba slučaja i izvesti zaključak.

Objašnjenje:

Može se pokazati da vrijedi sljedeća jednadžba:

$$p = \rho \cdot g \cdot h \quad (26)$$

gdje su: p = tlak, ρ = gustoća tekućine, h = visina stupca tekućine, g = akceleracija slobodnog pada (u jedinicama SI-sustava $g = 9,81 \text{ m/s}^2$).

Prema tome, tlak vodenog stupca visine 1 m je:

$$p = 1,00 \text{ g/cm}^3 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3 \cdot 10^{-3} \text{ kg/g} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot 1,00 \text{ m}$$

$$p = 9,81 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} = 9,81 \cdot 10^3 \text{ Pa} .$$

U slučaju da je razlika visine vodenog stupca 1 m, u gornjem bi pokusu predtlak u tikvici iznosio $9,81 \cdot 10^3 \text{ Pa}$. Tlak u tikvici dobije se zbrajanjem pretlaka i tlaka u prostoriji.

POKUS: *Provjera Gay-Lussacova zakona*

Zadatak:

Odrediti konstantu u Gay-Lussacovom zakonu.

Postupak:

Pokus se izvodi na aparaturi iz prethodnog eksperimenta (slika 8). Skinuti čep s tikvice i podignuti lijevak koliko je potrebno, da bi se razina vode u odmjernoj cijevi podigla centimetar niže od čepa. Ako je potrebno, uliti još vode u lijevak. Malo ovlažiti čep i začeptiti tikvicu. Izjednačiti razine vode u odmjernoj cijevi i lijevku promjenom visine lijevka. Izmjeriti temperaturu vode u čaši i očitati razinu vode u odmjernoj cijevi. Zagrijati vodu u čaši. Zagrijavanje prekinuti nakon što se temperatura povisi za oko $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Pričekati neko vrijeme da se temperatura plina u posudi izjednači s temperaturom vode. Očitati i zapisati temperaturu, te izjednačiti razine vode u odmjernoj cijevi i lijevku. Očitati razinu vode u odmjernoj cijevi i izračunati promjenu volumena zraka. Izračunati vrijednosti V/T za obje temperature. Volumen zraka u aparaturi, V , kojim treba računati, jednak je volumenu tikvice, dok u drugom slučaju treba volumenu tikvice pribrojiti i prirast volumena u odmjernoj cijevi.

ODREĐIVANJE RELATIVNIH MOLEKULSKIH MASA

Primjena jednadžbe stanja plina

Za određivanje relativnih molekulskih masa postoji više metoda. Jedna od njih je određivanje (relativne) molekulske mase mjerenjem gustoće plinova ili para lako hlapljivih tekućina i primjenom jednadžbe stanja plina. (Relativna molekulska masa plinova određuje se iz tzv. granične gustoće, koju dobijemo tako da gustoću plina određujemo pri sve nižim tlakovima i konačno ekstrapoliramo na beskonačno mali tlak). Druga mogućnost je da se odredi molekulska masa tvari otapanjem u pogodnom otapalu. Pritom se snizuje tlak para otapala (Raoultov zakon, str. 33), a kao posljedica toga dolazi do povišenja vrelišta otopine, odnosno sniženja njenog ledišta. Jednadžba stanja idealnog plina $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ predstavlja relaciju između volumena, tlaka i količine idealnog plina. Kako se količina tvari izračunava tako, da se masa tvari podijeli njezinom molarnom masom, tj. $n = m/M$, možemo jednadžbu stanja idealnog plina pisati u obliku: ⁰

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{n}{M} R \cdot T \quad (27)$$

Uzme li se u obzir da je gustoća omjer mase i volumena, $\rho = m/V$, iz ove jednadžbe dobivamo da je molarna masa plina:

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{V \cdot p} = \rho \frac{R \cdot T}{p} \quad (28)$$

gdje je ρ gustoća plina. Budući da je brojčana vrijednost molarne mase, $M/(\text{g mol}^{-1})$, jednaka relativnoj molekulskoj masi, M , može se pomoću jednadžbe (28) doći do vrijednosti za relativnu molekulsku masu plinova i para lako hlapljivih tekućina. Zbog odstupanja para od idealnog stanja, primjenom ove metode dolazi do pogreške od 2 - 3 %, te je dobivena vrijednost samo približna. Točna vrijednost molarne mase dobiva se kao cjelobrojni umnožak molarne mase izračunate po najjednostavnijoj formuli (najjednostavnija formula dobiva se kvantitativnom elementarnom analizom).

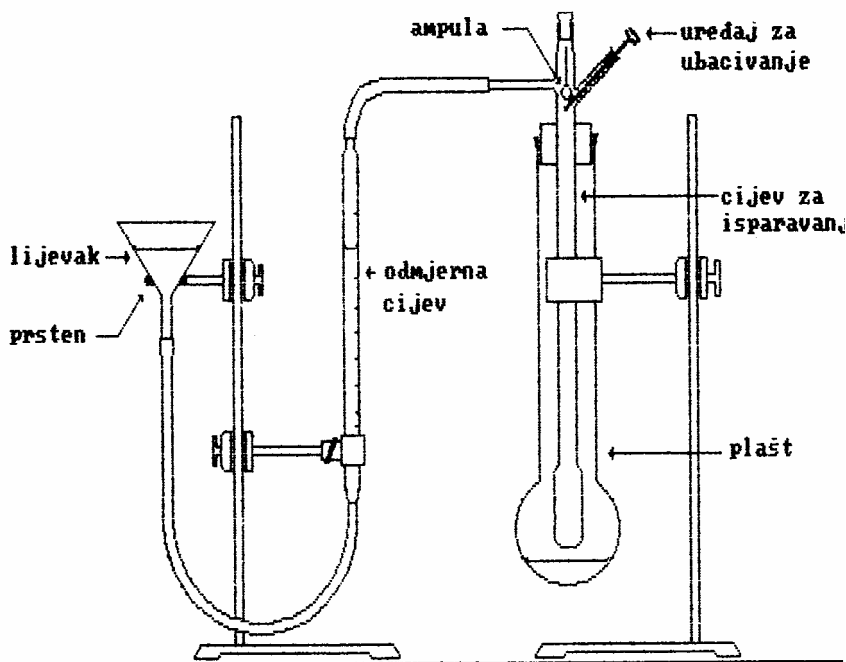
Za određivanje gustoće para najviše se upotrebljava metoda Viktora Meyera (1878.) (njem. kemičar Viktor Meyer, 1848-1897). Određena masa tvari ispari se u aparaturi pri povišenoj temperaturi. Volumen istisnutog zraka očitamo u odmjernoj cijevi na sobnoj temperaturi, te tako očitani volumen zraka odgovara volumenu pare koji bi ona zauzela na sobnoj temperaturi.

POKUS: Određivanje molarne mase uzorka - metoda po V. Meyeru

Zadatak: Odrediti molarnu masu spoja.

Postupak:

Sastaviti aparaturu po V. Meyeru prema slici 9. Prethodno potpuno osušiti cijev za isparavanje. Očistiti i podmazati laboratorijskom mašću brušene staklene čepove i odgovarajuća ubrušena grla na aparaturi. Uliti vode u lijevak, sve dok se razina vode u odmjernoj cijevi ne podigne do najviše oznake volumena na cijevi. Stiskanjem istjerati



Slika 9. Aparatura po Viktoru Mayeru

zrak iz gumene cijevi. Od tehničara zatražiti zataljenu ampulu s odvaganim uzorkom. Otežati ampulu sa dva do tri staklena prstena i oprezno je odložiti na uređaj za ubacivanje uzorka, u unutrašnjosti gornjeg dijela cijevi. Uvjeriti se da cijev za isparavanje stoji posve vertikalno. Zagrijati do vrenja vodu u plaštu aparature. Pričekati dok se vodena para ne počne kondenzirati u gornjem dijelu cijevi i tada smanjiti plamen. Unutrašnjost cijevi za isparavanje nakon nekog vremena poprima konstantnu temperaturu, jer se uspostavlja termička ravnoteža. Dobro začepiti cijev za isparavanje staklenim čepom i izjednačiti razine vode u odmjernoj cijevi i lijevku promjenom visine lijevka. Zapisati razinu vode. Pomoću uređaja za ubacivanje ispustiti ampulu (zvati nastavnika!), pa ako se ona razbije o dno cijevi, lijevkom odmah pratiti spuštanje razine vode u odmjernoj cijevi sve dok se ona ne ustali. Izjednačiti razine vode u lijevku i odmjernoj cijevi. Očitati razinu vode u odmjernoj cijevi. Proračunati volumen istisnutog zraka. Očitati atmosferski tlak i temperaturu u prostoriji. Izračunati molarnu masu uzorka pomoću jednadžbe (28). Iz sastava uzorka, napisanog na papiriću, i relativne molekulske mase dobivene eksperimentom, odrediti molekulsku formulu spoja. Izračunati stvarnu molekulsku masu spoja i eksperimentalnu pogrešku.

POKUS: *Određivanje molarne mase uzorka - metoda po Dumasu*

Zadatak: Odrediti molarnu masu spoja.

Princip Dumasove metode (Jean-Baptiste-Andrw Dumas), temelji se na određivanju mase pare (lako hlapljivih tvari) koja se nalazi u nekom poznatom volumenu pri danom tlaku i temperaturi. U tu svrhu upotrebljava se staklena Erlenmeyerova tikvica volumena oko 150 do 200 cm³

Postupak:

Na analitičkoj vagi odvagati suhu Erlenmeyerovu tikvicu sa aluminijskom folijom i gumicom za zatvaranje. U tikvicu uliti oko 5 mL tekućine kojoj se želi odrediti molarna masa i zatvoriti tikvicu aluminijskom folijom. Foliju učvrstiti gumicom i probušiti iglom sredinu folije kako bi se omogućio izlazak zraka i viška pare. Na grlo tikvice pričvrstiti okruglu hvataljku, te pomoću dvostruke spojnice (mufe) sve zajedno učvrstiti na stalak. Uroniti tikvicu što dublje u čašu sa kipućom vodom. Potreban volumen vode u čaši odrediti ranije, kako se kipuća voda ne bi izlivala. Plamenik mora biti ugašen, ako je lako isparljiva tekućina koja se nalazi u tikvici zapaljiva. Pričekati dok sva tekućina u tikvici ne ispari. Ne provjeravati to vađenjem tikvice iz čaše, već pratiti nastajanje kapljica kondenzacijom na grlu tikvice. Prestanak kondenzacije na grlu znak je da se sva tekućina u tikvici isparila. Pričekati još pola minute i tada izmjeriti temperaturu vode u čaši. Izvaditi tikvicu iz vode i ohladiti u hladnoj vodi koja je pripremljena u kristalizirki. Pare koje ispunjavaju tikvicu pri tome se kondenziraju a u tikvicu ulazi zrak. Izvaditi tikvicu iz vode i obrisati, te zajedno s gumicom i folijom izvagati. Iz razlike odvaga dobiva se masa ispitivane tekućine koja je na atmosferskom tlaku i poznatoj temperaturi vruće vode zauzimala volumen Erlenmeyerove tikvice. Volumen tikvice dobiva se tako da se tikvica napuni vodom do vrha, te se prelije u menzuru.

Izračunati molarnu masu uzorka primjenom jednadžbe (28).

Iz sastava uzorka koji je napisan na papiriću i relativne molekulske mase dobivene eksperimentom odrediti molekulsku formulu spoja.

Izračunati stvarnu molekulsku formulu spoja i pogrešku određivanja.

POKUS: *Određivanje molarne mase plinova***Zadatak:**

Odrediti molarnu masu nepoznatog plina.

Određivanje molarne mase plinova temelji se na primjeni jednadžbe stanja idealnog plina (28). Gustoća plina uz određene uvjete temperature i tlaka jest omjer mase i volumena plina uz te iste uvjete ($\rho = m/V$). Masa se dobiva mjerenjem na vagi jednakih krakova (analitička vaga). Na utege i na posudu poznatog volumena u kojoj se nalazi plin djeluje sila uzgona. Zbog velike gustoće materijala od kojeg su načinjeni utezi, a isto tako i zbog velike gustoće stakla, može se zanemariti utjecaj uzgona na utege i staklo posude. Utjecaj uzgona na plin, zbog malene gustoće plina, ne može se zanemariti. Dobivena vrijednost gustoće plina bila bi manja za vrijednost gustoće zraka pri istoj temperaturi i tlaku. Za plinove koji imaju gustoću manju od gustoće zraka dobivena vrijednost gustoće bila bi negativna, što nema fizičkog smisla.

Postupak:

Odvagati na analitičkoj vagi suhu Erlenmeyerovu tikvicu volumena oko 150-200 mL sa aluminijskom folijom i gumicom. Foliju i gumicu postaviti na zdjelicu vage. U tikvicu polagano uvoditi plin čija se molarna masa određuje. Cijev za uvođenje plina uroniti do dna tikvice. Za plinove čija je gustoća manja od gustoće zraka tikvicu treba okrenuti grlom prema dolje. Uvoditi plin oko 5 min. Pažljivo zatvoriti tikvicu folijom, učvrstiti poklopac gumicom i vagnuti tikvicu. Uvoditi plin još 5 minuta i

ponovo vagnuti. Postupak ponavljati do konstantne odvage. Napuniti tikvicu vodom, vodu preliti u menzuru i zapisati volumen. Zapisati temperaturu i tlak u prostoriji. Gustoća plina izračunava se prema jednadžbi:

$$\rho_{\text{plin}}^0 = \frac{m_2 - m_1}{V^0} + \rho_{\text{zrak}}^0 \quad (29)$$

gdje je m_1 masa prazne tikvice, mjerena na zraku,
 m_2 masa tikvice napunjene ispitivanim plinom,
 ρ^0 gustoća zraka kod s.u. = 0,00129 g/mL,
 V^0 volumen plina, sveden na s.u.

Molarna masa plina izračunava se prema sljedećoj jednadžbi:

$$M_{\text{plin}} = \rho_{\text{plin}}^0 V_m^0 \quad (30)$$

gdje je V_m molarni volumen idealnog plina pri s.u.

OTOPINE I NJIHOVA SVOJSTVA

Homogene smjese čistih tvari pomiješanih u stanju molekulske disperzije nazivaju se otopinama. Sve čiste tvari koje čine neku otopinu su komponente ili sastojci te otopine. Otapalo je sastojak otopine koji je u suvišku, dok se ostali sastojci nazivaju otopljenim tvarima.

Homogene smjese ili otopine mogu biti:

- a) **Plinovite otopine** - homogene smjese plinova.
- b) **Kapljevite ili tekuće otopine** - homogene smjese s tekućinom kao otapalom, dok otopljene tvari mogu biti plinovi, druge kapljevine ili tekućine, ili krutine.
- c) **Krute otopine** - homogene smjese krutina u krutinama.

Sastav svake smjese može se kvantitativno izraziti fizičkim veličinama koje se mogu podijeliti u četiri skupine:

- 1) Omjeri
- 2) Udjeli
- 3) Koncentracije
- 4) Molalnost ili molalitet

U tablici 3. navedeni su primjeri fizičkih veličina kojima se najčešće izražava sastav otopina. Oznake A i B označavaju tvari.

U praksi se najčešće susreće računanje s koncentracijama, pa ovdje postoji čitav niz jedinica koje su često prikladnije za upotrebu nego što je to jedinica mol m⁻³ za količinsku koncentraciju, odn. kg m⁻³ za masenu koncentraciju. Stoga se mnogo koriste decimalne jedinice, primjerice

$$\begin{aligned} \text{mol dm}^{-3} &= \text{mol/L} &= \text{M} &= 10^3 \text{ mol m}^{-3} \\ \text{mmol dm}^{-3} &= \text{mmol/L} &= \text{mM} &= 1 \text{ mol m}^{-3} \\ \mu\text{mol dm}^{-3} &= \mu\text{mol/L} &= \mu\text{M} &= 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}, \text{ itd.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g dm}^{-3} &= \text{g/L} &= 1 \text{ kg m}^{-3} \\ \mu\text{g cm}^{-3} &= \text{mg/L} &= 10^{-3} \text{ kg m}^{-3} \\ \text{mg m}^{-3} &= \mu\text{g/L} &= 10^{-6} \text{ kg m}^{-3}, \text{ itd.} \end{aligned}$$

Tablica 3. Fizičke veličine kojima se izražava sastav otopina

Fizička veličina	Simbol	Definicija	Osnovna SI-jedinica
Omjeri			
maseni omjer	$\xi(A,B)$	$\xi(A,B) = \frac{m(A)}{m(B)}$	1
volumni omjer	$\psi(A,B)$	$\psi(A,B) = \frac{V(A)}{V(B)}$	1
množinski omjer	$r(A,B)$	$r(A,B) = \frac{n(A)}{n(B)}$	1
Udjeli			
maseni udio	$w(B)$	$w(B) = \frac{m(B)}{\Sigma m_i}$	1
volumni udio	$\varphi(B)$	$\varphi(B) = \frac{V(B)}{\Sigma V_i}$	1
množinski udio	$x(B)$	$x(B) = \frac{n(B)}{\Sigma n_i}$	1
Koncentracije			
masena koncentracija	$\gamma(B)$	$\gamma(B) = \frac{m(B)}{V_{\text{smjesa}}}$	kg m^{-3}
volumna koncentracija	$\tau(B)$	$\tau(B) = \frac{V(B)}{V_{\text{smjesa}}}$	1
množinska koncentracija	$c(B)$	$c(B) = \frac{n(B)}{V_{\text{smjese}}}$	mol m^{-3}
Molalnost			
molalitet	$b(B)$	$b(B) = \frac{n(B)}{m_{\text{otapalo}}}$	mol kg^{-1}

Udjeli vrlo razrijeđenih smjesa često se izražavaju jedinicama ppm (engl. **parts per million**) ili ppb (engl. **parts per billion**), pri čemu je:

$$1 \text{ ppm} = 1:10^6 = 10^{-6} \text{ (jedan dio tvari u } 10^6 \text{ dijelova smjese)}$$

$$1 \text{ ppb} = 1:10^9 = 10^{-9} \text{ (jedan dio tvari u } 10^9 \text{ dijelova smjese).}$$

Za plinske smjese ili otopine vrijede zakoni koji su razmatrani kod proučavanja plinovitog stanja tvari. Primjer plinovite otopine je zrak, koji je uglavnom smjesa dušika i kisika, uz prisustvo malih udjela argona, ugljikova dioksida, vodene pare i dr.

Krute otopine su npr slitine ili legure, te kristali mješanci kao kalijev permanganat (KMnO_4)/kalijev perklorat (KClO_4). U daljnjem tekstu najveća pažnja bit će posvećena kapljevitim ili tekućim otopinama, jer se one i najčešće susreću u kemijskoj praksi.

1. Otopine plinova u tekućinama

Topljivost plina u tekućini ovisi o prirodi plina i tekućine, njegovom tlaku, te o temperaturi tekućine s kojom je plin u dodiru.

Utjecaj prirode plina. - Plinovi koji kemijski ne reagiraju s tekućinom slabo su u njoj topljivi (primjerice kisik, dušik, vodik i sl. u vodi), dok su, naprotiv, plinovi koji s tekućinom kemijski reagiraju u njoj vrlo dobro topljivi (primjerice ugljikov dioksid, amonijak, sumporovodik i sl. u vodi).

Utjecaj temperature. - Što je temperatura tekućine viša, to je plin u njoj slabije topljiv, što znači da se zagrijavanjem tekućine otopljeni plin može iz nje istjerati.

Utjecaj tlaka plina. - Utjecaj tlaka plina izražen je Henryjevim zakonom (1803.) (engl. liječnik i industrijalac William Henry, 1774-1836), koji kaže da je količina plina otopljena u tekućini upravo razmjerna parcijalnom tlaku tog plina iznad tekućine, tj:

$$x(\text{plin}) = K p(\text{plin}), \quad (31)$$

gdje je $x(\text{plin})$ = količinski udio plina u otopini,
 $p(\text{plin})$ = parcijalni tlak plina nad otopinom,
 K = konstanta proporcionalnosti.

Henryjev zakon vrijedi samo za slabo topljive plinove pri niskim parcijalnim tlakovima. Za slabo topljive plinove pri visokim tlakovima, kao i za jako topljive plinove kod bilo kakvih tlakova, taj zakon ne vrijedi.

Iz Henryjevog zakona proizlazi da će se količina otopljenog plina smanjiti, kada se smanji parcijalni tlak plina iznad otopine. Zbog toga će se, provođenjem nekog drugog plina kroz tekućinu ili iznad nje, smanjiti parcijalni tlak otopljenog plina, tj. smanjiti njegova toplivost, te će plin izlaziti iz tekućine.

2. Otopine tekućina u tekućinama

Kod otapanja tekućina u tekućinama postoje sljedeće tri mogućnosti:

- a) Tekućina se potpuno miješa s drugom tekućinom (primjerice etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, i voda)
- b) Tekućina se djelomično miješa s drugom tekućinom (primjerice etileter, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, i voda)
- c) Tekućine se ne miješaju (primjerice kloroform, CHCl_3 , i voda).

a) Tekućina se potpuno miješa s drugom tekućinom

Sastav para iznad smjese tekućina ovisi o hlapljivosti sastojaka smjese. Hlapljivija tekućina lakše prelazi u paru, te parna faza, koja je u ravnoteži sa smjesom, sadrži više hlapljivije komponente nego tekuća faza. Vrelišta smjesa tekućina ovise o sastavu smjese. Vrelišta smjesa različitog sastava mogu biti:

- 1) između vrelišta čistih tekućina,
- 2) iznad vrelišta čistih tekućina,
- 3) ispod vrelišta čistih tekućina.

b) Tekućine se djelomično miješaju

U ovom slučaju tekućine unutar određenog sastava daju homogenu smjesu (otopinu), dok izvan tog sastava daju dva odijeljena sloja (dvije faze).

c) Tekućine se ne miješaju

U ovom slučaju tekućine čine dva sloja, donji veće gustoće i gornji manje gustoće. Zagrijava li se takav sistem u otvorenoj posudi, tlak para raste sve dok se ne postigne vrijednost atmosferskog tlaka. Tada tekućina vrije. Kako je ukupni tlak para jednak zbroju parcijalnih tlakova para pojedinih komponenata, to je parcijalni tlak para svake komponente manji od atmosferskog tlaka. Zbog toga je vrelište sistema niže od vrelišta najhlapljivije komponente. To se koristi kod destilacije tekućina visokog vrelišta u smjesi sa tekućinom nižeg vrelišta, uz uvjet da se te tekućine međusobno ne miješaju.

3. Otopine krutina u tekućinama

Topljivost krutina u tekućinama ovisi o svojstvima krute tvari, svojstvima otapala i temperaturi. I ovdje vrijedi približno pravilo kao i za ostale otopine, da se neka tvar dobro otapa u otapalu ako su tvar i otapalo sličnih kemijskih svojstava. Primjerice ionski spojevi i polarne tvari dobro će se otapati u polarnim otapalima, dok će se nepolarne tvari dobro otapati u nepolarnim otapalima.

U većini slučajeva porastom temperature povećat će se topljivost, ali ima slučajeva gdje topljivost ostaje ista bez obzira na porast temperature ili gdje porastom temperature ona čak opada. I za ovaj slučaj vrijedi Le Chatelierov princip (1888.) koji glasi: Promjene li se vanjski uvjeti sistema koji se nalazi u ravnoteži, ravnoteža će se pomaknuti u smislu ponovnog uspostavljanja prijašnjih uvjeta (franc. kemičar i rudarski inženjer Henri-Louis Le Chatelier, 1850 - 1936).

Ako se, dakle, kod otapanja troši toplinska energija (endotermno otapanje), porastom temperature povećat će se topljivost, jer otapanjem sistem snižava povišenu temperaturu, tj. uspostavlja stanje kakvo je bilo prije povišenja temperature. Ako se, međutim, kod otapanja toplina oslobađa (egzotermno otapanje), tada će se povišenjem temperature smanjiti topljivost, jer sistem sniženjem topljivosti troši dovedenu toplinu i time uspostavlja prijašnje uvjete.

Da bi se čvrsta tvar otopila u nekom otapalu, potrebno je razoriti njezinu kristalnu rešetku. Vezanje molekula otapala na ione ili molekule kristala krutine naziva se **solvatacijom** (odnosno **hidratacijom** ako je otapalo voda). Do solvatacije, odn. hidratacije, dolazi zbog elektrostatskog privlačenja čestica otapala i otopljene tvari. Kada energija solvatacije (hidratacije) preraste energiju kristalne rešetke dolazi do otcjepljivanja iona ili molekula iz kristala krutine, tj. dolazi do otapanja, odnosno do izdvajanja solvatiziranih (hidratiziranih) iona ili molekula iz kristalne rešetke i njihovog gibanja u otopini. Sam proces otapanja je, dakako, mnogo složeniji od ovdje prikazanog.

Toplina koja se oslobađa ili veže otapanjem jednog mola tvari naziva se **molarna toplina otapanja**.

Ovisnost topljivosti o temperaturi može se odrediti na dva načina:

- a) analizom zasićene otopine kod raznih temperatura, tj. određivanjem koncentracije otopljene tvari u zasićenoj otopini;
- b) pripremom otopina poznatih koncentracija i određivanjem temperature, kod koje svaka otopina postaje zasićena.

Svaka hlapljiva tvar ima kod određene temperature određeni **ravnotežni tlak para**. Prema tome, ako se sistem nalazi u zatvorenom prostoru, hlapljiva tvar će isparavati tako dugo, dok se ne uspostavi ravnotežni tlak para, tj. dok ne prestane isparavanje zbog uspostavljanja dinamičke ravnoteže. Ako se pak sistem nalazi na otvorenom prostoru, tvar će isparavati ako je tlak njenih para u atmosferi manji od ravnotežnog tlaka para, odnosno para tvari će kondenzirati ako je tlak njenih para u atmosferi veći od ravnotežnog tlaka para.

Ravnotežni tlak para iznad otopine jednak je, nadalje, zbroju parcijalnih tlakova svih hlapljivih komponenata u smjesi (Daltonov zakon parcijalnih tlakova, 1801.)

$$p = \sum_{i=1}^n p_i \quad i = 1,2,3\dots n. \quad (32)$$

Parcijalni tlak pojedine komponente jednak je umnošku ravnotežnog tlaka čiste komponente pri toj temperaturi i njenog količinskog udjela:

$$p_i = p_i^c \cdot x_i \quad i = 1,2,3\dots n. \quad (33)$$

Prema tome, ukupni ravnotežni tlak para iznad otopine jednak je:

$$p = \sum_{i=1}^n p_i^c \cdot x_i \quad i = 1,2,3\dots n. \quad (34)$$

Kod otopina krutina u tekućinama samo je jedna komponenta hlapljiva, a to je otapalo. U tom slučaju se dobije da je

$$p = p^0 x(\text{otapalo}) \quad (35)$$

To je **Raoultov zakon** (1894.) (franc. kemičar Francois-Marie Raoult, 1830-1901). Kako je količinski udio brojčano manji ili jednak jedinici ($x < 1$), to iz Raoultovog zakona slijedi da je tlak para iznad otopine uvijek manji od tlaka para iznad čistog otapala ($p < p^0$). Posljedica je Raoultovog zakona da otopina ima više vrelište od vrelišta čistog otapala, odnosno da ima niže ledište od ledišta čistog otapala.

Otopine elektrolita

Elektroliti su sve tvari, osim metala, koje u rastaljenom ili otopljenom stanju provode električnu struju, tj. kod kojih su nosioci naboja pokretljivi ioni (ionska vodljivost). Ostale tvari, koje uz iste uvjete ne provode električnu struju, zovu se **neelektroliti**. Pokretljivi nosioci naboja su solvatizirani odn. hidratizirani anioni i kationi.

Prema broju disociranih molekula, tj. prema stupnju disocijacije, razlikuju se jaki, srednje jaki i slabi elektroliti. **Stupanj disocijacije**, α , je omjer broja, količine ili koncentracije disociranih čestica neke tvari B prema ukupnom broju, količini ili koncentraciji otopljenih čestica te tvari B:

$$\alpha = \frac{N(\text{B, disoc})}{N(\text{A, ukupno})} = \frac{n(\text{B, disoc})}{n(\text{A, ukupno})} = \frac{c(\text{B, disoc})}{c(\text{A, ukupno})} \quad (36)$$

Jaki elektroliti su oni, kod kojih je brojčana vrijednost α blizu jedinice, srednje jaki elektroliti imaju $\alpha > 0,01$, dok slabi elektroliti imaju $\alpha < 0,01$. Sve ovo vrijedi za otopine kojih je koncentracija reda veličine $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Razređivanjem otopina stupanj disocijacije se povećava.

U elektrolite pripadaju:

- a) otopine kiselina
- b) otopine baza
- c) otopine soli
- d) otopine smjesa navedenih tvari.

Broj disociranih čestica indirektno se određuje mjerenjem električnog otpora elektrolita, R , tako da se u otopinu urone dvije elektrode, svaka površine A , međusobno udaljene za duljinu l .

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (37)$$

SI-jedinica za električni otpor je ohm, Ω , dok se l i A izražavaju u m odnosno m^2 . Konstanta proporcionalnosti ρ u izrazu (37) zove se **električna otpornost** ili **rezistivnost** (stariji naziv bio je specifični otpor) i intenzivno je svojstvo svakog električki vodljivog materijala. Njena je osnovna SI-jedinica $\Omega \cdot \text{m}$, no u praksi se najčešće koristi 100 puta manja jedinica $\Omega \cdot \text{cm}$ ($1 \Omega \cdot \text{m} = 100 \Omega \cdot \text{cm}$).

Recipročna vrijednost električnog otpora, $1/R$, naziva se **električnom vodljivošću**, G :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{A}{l} = \kappa \frac{A}{l} \quad (38)$$

Njezina je SI-jedinica Ω^{-1} ili siemens (simbolima: $\Omega^{-1} = \text{S}$). Recipročna vrijednost otpornosti, $1/\rho$, u izrazu (38) zove se **električna provodnost** ili **konduktivnost** (stariji naziv bio je specifična vodljivost). Njezin je simbol κ , a osnovna SI-jedinica $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, odnosno S m^{-1} . U praksi se koristi 100 puta veća jedinica S cm^{-1} ($1 \text{ S m}^{-1} = 0,01 \text{ S cm}^{-1}$).

Provodnost se može definirati kao:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot A} = \frac{K}{R} \quad (39)$$

U izrazu (39) K je konstanta konduktometrijske ćelije koja se određuje eksperimentalno.

Kako bi se mogle uspoređivati vodljivosti otopina različite koncentracije, često se izražava **koncentracijska ("molarna") provodnost** elektrolita, Λ :

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (40)$$

Ako se provodnost izražava jedinicom $S\ m^{-1}$, a koncentracija njenom osnovnom SI-jedinicom $mol\ m^{-3}$, tada Λ ima jedinicu $S\ m^2\ mol^{-1}$. No, budući da se c obično izražava u $mol\ dm^{-3}$, a κ u $S\ cm^{-1}$, izlazi:

$$\frac{\Lambda}{S\ cm^2\ mol^{-1}} = 1000 \frac{\frac{\kappa}{S\ cm^{-1}}}{\frac{c}{mol\ dm^{-3}}} \quad (41)$$

Njem. fizičar Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch (1840-1910) našao je da u vođenju struje kroz elektrolite svaki ion sudjeluje približno nezavisno, pa je na temelju toga postavio **zakon o nezavisnom gibanju iona** (1876.) koji se može prikazati sa:

$$\Lambda = \nu_K \lambda_K + \nu_A \lambda_A, \quad (42)$$

tj. molarna provodnost elektrolita jednaka je zbroju molarnih provodnosti kationa i aniona, pomnoženih odgovarajućim stehiometrijskim koeficijentima, ν_K i ν_A .

Prema tome, mjerenjem molarne provodnosti otopine elektrolita može se odrediti broj iona koji su nastali disocijacijom molekule otopljene tvari. Instrument za mjerenje vodljivosti zove se **konduktometar**.

Za otopine jakih elektrolita u području niskih koncentracija Kohlrausch je utvrdio da vrijedi približna empirijska relacija (Kohlrauschov zakon kvadratnog korjena):

$$\Lambda = \Lambda_0 - A \sqrt{\frac{c}{mol\ dm^3}} \quad (43)$$

gdje je Λ = koncentracijska provodnost pri koncentraciji c ,

Λ_0 = koncentracijska provodnost, ekstrapolirana na vrijednost $c = 0\ mol/L$ ("beskonačno razrjeđenje"),

A = empirijska konstanta (jedinica joj je jednaka kao i jedinica koncentracijske provodnosti).

Aktivitet iona

Raoultov zakon vrijedi samo za razrijeđene otopine, tj. otopine kojih je $c < 0,1\ M$. Otopine za koje vrijedi Raoultov zakon nazivaju se **idealnim otopinama**. Otopine elektrolita pokazuju naročito velika odstupanja od Raoultovog zakona. Do tih odstupanja dolazi zbog međusobnog djelovanja Coulombovih elektrostatskih sila između kationa i aniona, koje u koncentriranijim otopinama smanjuju slobodu gibanja iona (neidealne otopine). Ovo smanjenje slobode gibanja to je veće, što je naboj iona veći i što su otopine veće koncentracije (više iona u istom volumenu). Takve neidealne otopine pokazuju zbog toga manju "aktivnost" odnosno manju efektivnu koncentraciju iona od stvarne koncentracije.

Zbog toga je amer. kemičar Gilbert Newton Lewis (1875-1946) uveo pojam **aktiviteta** (1907.):

$$a_c = y \frac{c}{\text{mol dm}^{-3}} \quad (44)$$

gdje je a_c = aktivitet,
 y = koeficijent aktiviteta,
 c = količinska koncentracija.

Jedinice navedenih veličina y i a su 1, tj. a i y su čisti brojevi. Brojčana vrijednost koeficijenta aktiviteta je 1 kod jako razrijeđenih otopina i u tom slučaju je aktivitet jednak brojčanoj vrijednosti koncentracije. U ostalim slučajevima je $y < 1$.

Kako u otopini elektrolita postoje njegovi ioni, to je aktivitet svakog iona jednak:

$$a_i = y_i \frac{c_i}{\text{mol dm}^{-3}} \quad (45)$$

Koeficijenti aktiviteta mogu se eksperimentalno izmjeriti. Tako su primjerice kod 25 °C, koeficijenti aktiviteta monovalentnih iona u otopinama KCl, KNO₃, HCl itd. približno 0,8 ako je $c = 0,1$ M, a 0,966 ako je $c = 0,001$ M. U otopinama divalentnih iona, primjerice otopini ZnSO₄, oni su niži, pa za gornje koncentracije iznose 0,148 odn. 0,734. Za $c < 0,01$ M nizozemski fizičar i kemičar Peter Joseph Wilhelm Debye (1884-1966) i njemački fizičar Erich Hückel (1896-) su izveli tzv Debye-Hückelov zakon ograničenja (1923.):

$$\log y = -0,5 \cdot z^+ \cdot z^- \sqrt{\frac{I_c}{\text{mol dm}^{-3}}} \quad (46)$$

gdje je z^+ naboj kationa, a z^- naboj aniona elektrolita, dok je I tzv ionska jakost otopine, definirana kao:

$$I = 0,5 \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2 \quad i=1,2,3,\dots,n \quad (47)$$

Indeks $i = 1,2,\dots,n$ označava da se moraju uvrštavati vrijednosti c i z za svaki ion posebno. Kod otopina koncentracija $c > 0,01$ mol dm⁻³ te zakonitosti su mnogo složenije.

POKUS: Otopine plinova u tekućinama

Svrha pokusa:

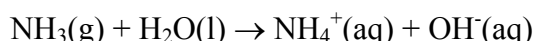
1. Otapanje amonijaka u vodi
2. Primjena Henryjevog zakona

Postupak (ad 1.):

Uliti u epruvetu oko 5 mL koncentrirane otopine amonijaka i dobro zatvoriti epruvetu čepom kroz koji prolazi kratka staklena cjevčica. Pripremiti čašu od 250 mL i napuniti je vodom do 3/4 volumena. Lagano zagrijati otopinu amonijaka dok se na vrhu cjevčice crvenim lakmus-papirom ne dokaže amonijak. Preokrenuti epruvetu i odmah je uroniti u čašu s vodom. Hlađenjem se amonijak otapa u vodi, pa uslijed nastalog potlaka voda ulazi u epruvetu.

Objašnjenje (ad 1.):

Amonijak je vrlo topljiv u vodi zbog toga što, pored dipolnog karaktera jedne i druge molekule, amonijak reagira s vodom prema:



U volumenu od 1 dm³ vode pri 288 K (15 °C), uz parcijalni tlak amonijaka od 101 325 Pa, otapa se 802 dm³ amonijaka. volumen mjeren pri s.u. (p = 101 325 Pa i T = 273 K). Zagrijavanjem otopine amonijaka smanjuje se njegova topljivost i amonijak izlazi iz otopine. Crveni lakmus poplavi, što je dokaz da se amonijak oslobađa iz otopine. Uronjavanjem epruvete u vodu dolazi do hlađenja i otapanja amonijaka u vodi zbog čega nastaje potlak i voda ulazi u epruvetu.

Postupak (ad 2.):

Uliti u epruvetu oko 10 mL vode. Dodati jednu kap razrijeđene otopine amonijaka i jednu kap otopine fenolftaleina. Kroz čistu pipetu puhati zrak kroz otopinu. Primjećuje se da ljubičasta boja fenolftaleina nestaje.

Objašnjenje (ad 2.):

Fenolftalein je kiselo-bazični indikator koji u lužnatom mediju pokazuje ljubičasto obojenje a u kiselom i neutralnom je bezbojan. Propuhivanjem zraka smanjuje se parcijalni tlak amonijaka iznad otopine (struja zraka stalno ga uklanja), a time opada i njegova topljivost u vodi, zbog čega amonijak izlazi iz otopine. Izlaskom amonijaka iz otopine ova prestaje biti lužnata, što se dokazuje promjenom boje indikatora koji je u neutralnom i kiselom mediju bezbojan.

POKUS: Otopine tekućina u tekućinama**Svrha pokusa:**

Miješanjem različitih tekućina s vodom ustanoviti koja se tekućina potpuno miješa s vodom, koja djelomično, a koja se s njom ne miješa. **Postupak:** U tri čiste i suhe epruvete otpipetirati po 5 mL vode i označiti razinu vode pisaljkom za staklo. U prvu epruvetu dodati 3 mL etanola, C₂H₅OH, u drugu jednak volumen etiletera, (C₂H₅)₂O, u treću jednak volumen toluena, C₆H₅CH₃. Dobro promiješati i ustanoviti koje se tekućine miješaju potpuno, koje djelomično, a koje se ne miješaju.

OPREZ! Etileter veoma je zapaljivo organsko otapalo, posebno njegove pare, koje sa zrakom čine eksplozivnu smjesu. Toluen je otrovan i lako zapaljiv, a ako dospije na kožu vrlo lako prodira kroz nju i dospijeva u krvotok. Stoga pokus treba pažljivo izvoditi u digestoru, u kojem nema upaljenog plamenika, a po završenom pokusu sadržaje epruveta ne bacati u izljeve, već u pripremljenu bocu za otpadna otapala!

- Odgovoriti:**
1. Kako se miješaju voda i etanol
 2. Kako se miješaju voda i etileter
 3. Da li se voda i toluen miješaju

POKUS: Otopine krutina u tekućinama**Svrha pokusa:**

Ustanoviti ovisnost topljivosti o:

- 1.) temperaturi;
- 2.) kemijskoj prirodi tvari.

Postupak(ad 1.):

Otpipetirati 5 mL vode u veliku epruvetu. Na tehničkoj vagi odvagati četiri puta po 2 g kalijeva nitrata. Dodati prvu odvagu od 2 g KNO_3 u epruvetu i lagano zagrijati na plameniku dok se sva krutina ne otopi, pazeći pri tome da tekućina ne provrije. Uroniti termometar u otopinu i hladiti uz lagano miješanje. Očitati i zapisati temperaturu kada se pojave prvi kristali. Postupak ponoviti s preostale tri odvage KNO_3 dodajući ih uvijek prethodnoj otopini. Po završetku pokusa otopinu kalijeva nitrata uliti u zajedničku čašu, a ne baciti u izljev!

Odgovoriti:

1. Da li topljivost kalijeva nitrata raste ili opada s porastom temperature
2. Nacrtati na milimetarskom papiru ovisnost topljivosti KNO_3 , izražene masenim omjerom, $\zeta(\text{KNO}_3, \text{H}_2\text{O})$, (nanijeti na ordinatu) o temperaturi, $t/^\circ\text{C}$, (nanijeti na apscisu).
3. Da li je otapanje kalijeva nitrata u vodi endoterman ili egzoterman proces

Postupak (ad 2.):

U tri epruvete staviti malo natrijeva klorida. U prvu epruvetu dodati oko 5 cm^3 destilirane vode, u drugu isti volumen etanola, a u treću isti volumen tetraklorugljika, CCl_4 . Pomiješati i unijeti u tablicu zapažanja o topljivosti. Isti postupak ponoviti s naftalenom, C_{10}H_8 .

OPREZ! Mućkati sadržaje epruveta, držeći ih u blizini otvora i udarajući blago donjim dijelom njihovog plašta o dlan. Ne držati ih začepljene prstom! Tetraklorugljik je vrlo otrovan spoj i lagano prodire kroz kožu. Naftalen, iako kućno sredstvo protiv moljaca, spada u kancerogene tvari.

Sadržaje epruveta sa naftalenom i tetraklormetanom baciti u bocu za otpadna otapala!

Objašnjenje:

Voda je polarno otapalo, etanol slabo polarno, a tetraklormetan nepolarno otapalo. Natrijev klorid je ionski spoj, a naftalen nepolaran spoj.

Ekperimentalna zapažanja o topljivosti (dobra-srednja-slaba) prikazati tabelarno.

POKUS: Otopine elektrolita**Svrha pokusa:**

1. Priprava otopine zadane koncentracije.
2. Određivanje električne provodnosti elektrolita.

Postupak:

Pripraviti 250 mL otopine elektrolita koncentracije $c = 0,05 \text{ M}$ i to kako slijedi:

Otopina:	HCl	CH_3COOH	H_3PO_4	NH_3
----------	-----	--------------------------	-------------------------	---------------

Izmjeriti konduktometrom električnu provodnost gore navedenih elektrolita i izraziti u $S\text{ cm}^{-1}$. Konstanta konduktometrijske ćelije, tj. omjer razmaka elektroda i njihove površine napisana je na posudici u kojoj se čuva elektroda.

Pored gore navedenih otopina treba izmjeriti i vodljivost destilirane vode. Mjerenja izvršiti zajednički pri kraju radnog vremena.

Odgovoriti: 1. Tabelarno prikazati električnu provodnost za pojedine tvari (osim vlastitih, koristiti i podatke kolega).

VRSTE KEMIJSKIH REAKCIJA

Kemijske reakcije anorganske kemije mogu se podijeliti u sljedeće skupine:

1. Redoks reakcije

2. Kompleksne reakcije

- a) Reakcije izmjene liganda
- b) Reakcije izmjene protona (protolitičke reakcije)
- c) Reakcije taloženja i otapanja

3. Reakcije asocijacije i disocijacije

Određena kemijska reakcija ne mora pripadati samo jednoj od navedenih skupina, već može biti i složena reakcija. Kemijska reakcija koja se simbolički prikazuje jednadžbom kemijske reakcije najčešće je brutto-reakcija, tj. reakcija sastavljena od niza međureakcija u kojima nastaju međuprodukti, koji daljnjim reagiranjem daju konačne produkte reakcije. U jednadžbi kemijske reakcije treba nastojati napisati samo one vrste (molekule, atome, ione) koji stvarno reagiraju odn. nastaju reakcijom.

Ako se kemijske reakcije promatraju sa stajališta preraspodjele slobodnih elektronskih parova, tada se one mogu podijeliti na:

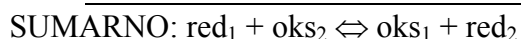
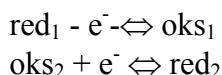
- a) **Elektrofilne reakcije** u kojima reagens pokazuje afinitet prema "elektronima", tj. slobodnom elektronskom paru (reagens nastoji povećati gustoću svog elektronskog oblaka).
- b) **Nukleofilne reakcije** u kojima reagens pokazuje afinitet prema "jezgri", tj. protonu ili sličnoj čestici (reagens nastoji smanjiti gustoću svog elektronskog oblaka, dijeleći vlastiti slobodni elektronski par s reaktantom).

1. Redoks-reakcije

Redoks-reakcije su takve reakcije, kod kojih dolazi do preraspodjele ili potpunog prijelaza elektrona iz sfere pod utjecajem jezgre jednog reaktanta prema sferi ili u sferu pod utjecajem jezgre drugog reaktanta. Otpuštanje elektrona, odnosno smanjenje elektronske gustoće oko jezgre nekog atoma, naziva se **oksidacijom**, dok se primanje elektrona, odnosno povećanje elektronske gustoće oko jezgre nekog drugog atoma naziva **redukcijom**. Svaki proces oksidacije praćen je procesom redukcije pa se takve reakcije nazivaju redoks-reakcijama. Formalna evidencija preraspodjele elektrona odnosno elektronske gustoće vrši se pomoću **oksidacijskog broja** ili **stehiometrijske valencije**. Oksidacijskim brojem (stehiometrijskom valencijom) označava se razlika između broja elektrona nekog atoma u njegovom

elementarnom stanju i broja elektrona koje je taj atom angažirao (ili primio), vežući se s atomima nekog drugog elementa u molekulu ili ion. Oksidacijski broj atoma u elementarnom stanju je nula, dok se oksidacijski brojevi atoma u molekulama i ionima određuju prema njihovoj **elektronegativnosti** u skladu s određenim dogovorenim pravilima. Oksidacijski broj može biti pozitivan, nula i negativan. Sa stajališta promjene oksidacijskog broja oksidacija se izražava porastom oksidacijskog broja, a redukcija sniženjem oksidacijskog broja. Pozitivan oksidacijski broj prikazuje manjak ili manju gustoću elektrona. Maksimalno pozitivan oksidacijski stupanj jednak je broju elektrona dotičnog atoma u vanjskoj ljusci, tj. jednak je broju grupe periodnog sustava kojoj taj atom pripada. Analogno tome dobije se maksimalno negativan oksidacijski broj tako, da se od broja elektrona u vanjskoj ljusci odbije broj osam (osam je maksimalno mogući broj elektrona u vanjskoj ljusci).

Tvar koja prima elektrone se reducira, ali time oksidira drugu tvar, pa se naziva **oksidacijsko sredstvo** ili **oksidans**. Isto tako tvar koja otpušta elektrone se oksidira, no time reducira drugu tvar, pa se naziva **redukcijsko sredstvo** ili **reducens**. Svaka redoks reakcija može se prikazati jednadžbama parcijalno i sumarno, primjerice



Što je afinitet za elektrone oksidiranog oblika (oksidansa) redoks-sistema veći, to je on jače oksidacijsko sredstvo. Isto tako, što je afinitet za elektrone reduciranog oblika (reducensa) redoks-sistema manji, to je on jače redukcijsko sredstvo. Afinitet za elektrone može se odrediti elektrokemijskim mjerenjima (vidi kasnije). U niže navedenoj tablici prikazani su neki važniji redoks-parovi i relativne jakosti oksidansa odnosno reducensa u njima.

	Red	Oks		Red	Oks		Red	Oks
1	Na	Na ⁺	10	H ₂	H ₃ O ⁺	19	Ag	Ag ⁺
2	Mg	Mg ²⁺	11	Ti	Ti+4+	20	Br ⁻	Br ₂
3	Al	Al ³⁺	12	H ₂ S	S	21	I ⁻	I ₂
4	Zn	Zn ²⁺	13	SO ₂	SO ₄ ²⁻	22	Mn ²⁺	MnO ₂
5	H ₃ PO ₂	H ₃ PO ₃	14	Cu	Cu ²⁺	23	Cl ⁻	Cl ₂
6	Fe	Fe ²⁺	15	I ⁻	I ₂	24	Cr ³⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻
7	Cr ²⁺	Cr ³⁺	16	H ₃ AsO ₃	H ₃ AsO ₄	25	Mn ²⁺	Mn ²⁺
8	Sn	Sn ²⁺	17	Fe ²⁺	Fe ³⁺	26	H ₂ O	H ₂ O ₂
9	Pb	Pb ²⁺	18	Hg	Hg ²⁺	27	F ⁻	F ₂

Što je niži redni broj redoks-para, to je reducens jači, a oksidans slabiji. S druge strane, što je viši redni broj redoks-para, to je oksidans jači, a reducens slabiji. Poznavajući relativne odnose jakosti oksidansa i reducensa može se unaprijed predvidjeti da li je neka redoks-reakcija moguća. Jači oksidans jednog redoks-para može oksidirati svaki reducens drugog redoks-para kojeg je oksidans slabiji. Obratno, jači reducens nekog redoks-para može reducirati svaki oksidans drugog redoks-para kojeg je reducens slabiji. Tako, primjerice H₃O⁺ može oksidirati Na,

Mg, Sn, ali ne može oksidirati Cu, Hg, Ag, Cl⁻ itd. Isto tako Cu može reducirati Fe³⁺, Ag⁺, Br₂ ali ne može reducirati Pb²⁺, Cr³⁺, Na⁺ itd. (vidi tablicu).

Relativne redukcijske i oksidacijske moći ovise o koncentraciji, mediju (kiseli, neutralni ili lužnati) kao i o nekim drugim činiocima, pa može doći do odstupanja od navedenog redosljeda. Također do odstupanja od gornjeg redosljeda može doći, kad produkt redoks-reakcije stvori novi redoks-par i onemogućiti dodir s početnim reaktantom.

Reakcija metala s kiselinama također je redoks-reakcija. Kiseline koje nemaju oksidirajuće djelovanje (kod kojih centralni atom ne mijenja oksidacijski broj, a to su, primjerice razrijeđena H₂SO₄, HCl i dr.), reagiraju s nekim metalima, jer H₃O⁺ ion može oksidirati tzv. neplemenite metale, primjerice Pb, Sn, Zn, Mg, Na itd., dok plemenite metale kao Cu, Hg, Ag itd. ove kiseline ne mogu oksidirati. S kiselinama koje imaju oksidirajuće djelovanje (primjerice koncentrirana H₂SO₄, HNO₃ i dr.) reagiraju i plemeniti metali, ovisno o oksidacijskoj moći kiselina. Neki metali, kao Al i Fe, u oksidirajućim se kiselinama prevuku tankim, kompaktnim slojem oksida, koji sprečava daljnje otapanje, jer stvara novi redoks-par.

2. Kompleksne reakcije

a) Reakcije izmjene liganda

Kompleksni spojevi takvi su spojevi, u kojima se nalaze skupine atoma povezane u više ili manje stabilne jedinice. Postoje u krutom, tekućem ili otopljenom stanju. Kompleksni spoj se sastoji od **centralnog atoma** (atoma, iona ili molekule) koji ima nepopunjene orbitale na koje su vezani **ligandi** (atomi, ioni ili molekule). Ligandi imaju tzv. slobodne elektrone, koje doniraju u nepopunjene orbitale centralnog atoma. Prema tome, centralni atom je **elektronakceptor**, a ligand je **elektrondonor**. Broj liganada vezanih na centralni atom zove se **koordinacijski broj**. Kompleksni spojevi mogu se podijeliti u tri skupine:

1. **Kompleksne soli** su tipični ionski spojevi koji se sastoje od kompleksnih iona suprotnog predznaka kao strukturnih jedinica.
2. **Molekulski kompleksi** koji se sastoje od molekula koje su povezane na centralnu molekulu međumolekulskim odnosno van der Waalsovima vezama.
3. **Atomski kompleksi**, kod kojih je oksidacijski broj centralnog (centralnih) atoma jednak nuli.

b) Reakcije izmjene protona (protolitičke reakcije)

Do reakcija izmjene protona dolazi između tvari koje imaju različiti afinitet prema protonu. Tvari koje se odlikuju afinitetom prema protonu zovu se baze. Otopine baza nazivaju se još i **lužine**. Tvari koje daju proton nazivaju se **kiseline**.



Postoji više definicija kiselina i baza. Starije među njima temelje se isključivo na iskustvu i eksperimentu, razumljive su laicima, te su se kao takve održale do danas. Tako *Encyclopaedia Britannica* daje sljedeću definiciju:

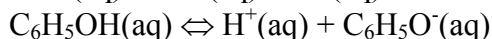
Kiselina: Tvar koja, otopljena u vodi, ima kiseli okus, mijenja boju indikatora, u reakciji s nekim metalima (primjerice Fe) oslobađa vodik, te koja reagira s bazama ("neutralizacija") dajući soli.

Baza: Tvar koja je, otopljena u vodi, skliska na opip, ima svojstven gorak ("lužnat") okus, mijenja boju indikatora suprotno od kiselina, te koja "neutralizira" kiseline dajući soli.

Prvu znanstveno utemeljenu i za tadašnji stupanj razvijenosti kemije prihvatljivu definiciju dali su 1887. god. šved. kemičar Svante Arrhenius (1859-1927) i njem. kemičar i filozof Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932):

Kiseline: Tvari koje u vodenoj otopini ioniziraju dajući vodikove ione, H^+ .

Primjerice $HCl(aq) \Leftrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$



Baze: Tvari koje u vodenoj otopini ioniziraju dajući hidroksidne ione, OH^- .

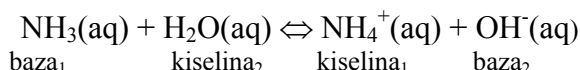
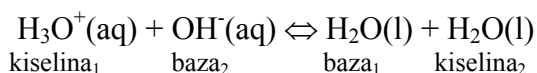
Primjerice $NaOH(aq) \Leftrightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$

Godine 1923., neovisno jedan o drugom, danski kemičar Johannes Nikolaus Brønsted (1879-1947) i engl. kemičar Thomas M. Lowry (1874-1936) predložili su sljedeću definiciju:

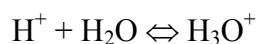
Kiselina: Spoj koji može bilo kojem drugom spoju predati proton.

Baza: Spoj koji može od ma kojeg drugog spoja primiti proton.

Primjerice $HNO_3(aq) + H_2O(aq) \Leftrightarrow NO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$
kiselina₁ baza₂ baza₁ kiselina₂



Prema tome, po Brønstedu i Lowryju kiselina je **protodonor**, a baza **protonakceptor**. Kako je najčešće otapalo kod ovih reakcija voda, proton H^+ i molekula vode daju stabilan hidronijev ion, H_3O^+ , tj. voda se prema protonu ponaša kao baza:



Termodinamički proračuni pokazuju da je u vodenim otopinama hidronijev ion znatno stabilniji od slobodnog protona. On je toliko postojaniji, da bi na jedan slobodni H^+ ion došlo 10^{190} iona H_3O^+ , a u cijelom poznatom Svemiru nema toliko atoma svih elemenata zajedno! Dakle, možemo reći da u vodenim otopinama jednostavno ne postoji H^+ ion. Doduše, u jednadžbama kemijskih reakcija u vodenim otopinama H_3O^+ ion se najčešće skraćeno piše H^+ , ali se pritom uvijek treba imati na umu da se radi o H_3O^+ ionu.

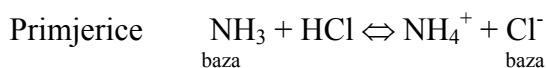
Ion OH^- (hidroksidni ion) je vrlo jaka baza, jer ima izuzetno veliki afinitet za proton, pri čemu se stvara molekula vode prema:



Između 1923. i 1938. amer. kemičar Gilbert Newton Lewis (1875-1946) znatno je proširio definiciju pojma kiselina i baza opisujući širi razred kemijskih reakcija. Po njemu je:

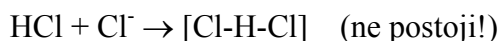
Kiselina: Spoj koji može primiti (vezati se na) slobodan elektronski par.

Baza: Spoj koji sadržava slobodan ("osamljen") elektronski par.



Prema Lewisovoj definiciji, HCl i NH_4^+ u gornjoj reakciji nisu kiseline (ne mogu se, kao takve, vezati na slobodan elektronski par)! Ako usporedimo Brønsted/Lowryjevu i Lewisovu definiciju možemo uočiti sljedeće:

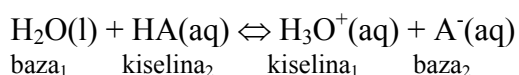
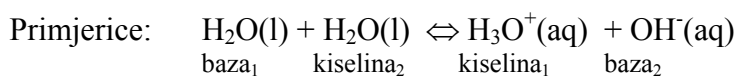
- 1) Sve Lewisove baze ujedno su i Brønstedove baze (sve imaju slobodni elektronski par).
- 2) Broj Lewisovih kiselina daleko je veći nego broj Brønstedovih kiselina (ovamo, primjerice pripadaju svi kationi).
- 3) Niz vrlo običnih kiselina nisu Lewisove kiseline:



- 4) Svaka Brønstedova kiselina ima svoju odgovarajuću (konjugiranu) bazu iz koje može nastati primanjem protona, odn. u koju može prijeći njegovim otpuštanjem.

U nastavku ćemo se koristiti Brønsted/Lowryjevom definicijom, budući da je u ovom odjeljku riječ upravo o protolitičkim reakcijama. Inače, ako se govori o kiselinama i bazama podrazumijeva se da se radi o Brønstedovim kiselinama i bazama, dok se obavezno mora naglasiti, ako se govori o Lewisovim k. i b. Pod pojmom hidroksid podrazumijeva se spoj koji sadrži ili pri otapanju ionizira dajući OH^- ione. Lužinom se smatra hidroksid ma kojeg alkalijskog metala (Li, Na, K, Rb, Cs), bez obzira na njegovo agregatno stanje.

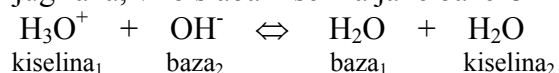
Pri reakcijama izmjene protona uvijek su prisutna dva para tzv. konjugiranih kiselina i baza, jer i reaktanti i produkti najčešće imaju različiti afinitet prema protonu.



Što je kiselina jača, tj. što lakše otpušta proton, to je njena konjugirana baza slabija (ima manji afinitet za proton) i obratno, što je veći afinitet baze za elektrone, to je njena konjugirana kiselina slabija. Primjerice, OH^- ion je vrlo jaka baza pa je H_2O , kao njegova konjugirana kiselina, slaba kiselina. Isto tako, H_3O^+ je vrlo jaka kiselina, pa je H_2O , kao njegova konjugirana baza, slaba baza.

Tvari koje se prema jačim bazama ponašaju kao kiseline, a prema jačim kiselinama kao baze nazivaju se **amfiprotične** (ili **amfoterne**) tvari, a to njihovo specifično svojstvo naziva se **amfiprotičnost** (**amfoternost**). Amfiprotične tvari su, primjerice H_2O , $\text{Al}(\text{OH})_3$, te neki ioni, npr HCO_3^- , H_2PO_4 , HPO_4^{2-} i dr.

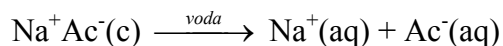
Dodajemo li otopini neke jake kiseline otopinu neke jake baze, kiselost otopine opada. Znači da dodana baza iz otopine kiseline uklanja hidronijeve ione. Naime, hidronijev ion, kao kiselina, predaje proton hidroksidnom ionu, kao bazi, pri čemu nastaju dvije molekule vode - jedna kao konjugirana, vrlo slaba baza jake kiseline H_3O^+ , a druga kao konjugirana, vrlo slaba kiselina jake baze OH^- :



Kada na taj način koncentracija H_3O^+ iona u otopini kiseline padne na 10^{-7} M (pri 25 °C), tj. na onu koncentraciju koju ima sama voda, otopina postane neutralna. Zato reakciju spajanja kiseline i baze nazivamo **neutralizacijom**. Nakon što završi neutralizacija, nalaze se u otopini (ako izuzmemo vrlo malu koncentraciju iona vode) kation baze i anion kiseline, tj. neutralizacijom nastaje otopina soli. Na primjer, neutralizacijom otopine klorovodične kiseline ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) s otopinom natrijeve lužine ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) nastaje otopina natrijeva klorida ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$):



Otopimo li, dakle, u vodi sol neke jake kiseline i jake baze, njena je otopina neutralna. Međutim, otopimo li u vodi sol neke slabe kiseline i jake baze, npr natrijev acetat, nastao neutralizacijom otopine NaOH i octene kiseline, ovakva će otopina reagirati lužnato. Natrijev acetat, CH_3COONa (skraćeno NaAc), kristalizirani (c) ionski spoj, u vodi disocira ovako:

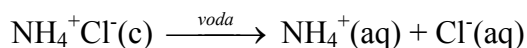


Acetatni ion, CH_3COO^- (skraćeno Ac^-), konjugirana je baza slabe octene kiseline, CH_3COOH (skraćeno HAc). On je, dakle, jača baza od vode, te reagira prema:

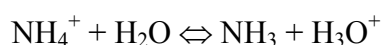


Ovo je reakcija **hidrolize**. Zbog nje vodena otopina **solii jake baze i slabe kiseline reagira bazično**. Po završenoj neutralizaciji otopine HAc otopinom NaOH imamo upravo takvu otopinu koja, zbog gore rečenog, ne reagira neutralno već lužnato, iako je dodana ekvivalentna količina NaOH.

Analogno tome, amonijev klorid, NH_4Cl , sol slabe baze ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) i jake kiseline (HCl), u vodi disocira ovako:



Budući da je NH_4^+ konjugirana kiselina slabe baze ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$), to je amonijev ion jača kiselina od vode, pa hidrolizira prema:



Zbog reakcije hidrolize vodene otopine **solii slabe baze i jake kiseline reagiraju kiselo**. I konačno, vodene otopine soli slabih kiselina i slabih baza mogu reagirati bilo kiselo, bilo bazično, ovisno o tome da li je kiselina, čiji anion sadrže, jača

kiselina, nego što je jaka baza čiji kation sadrže (kiselna reakcija), ili obratno (lužnata reakcija).

c) Reakcije taloženja i otapanja

Do taloženja dolazi, kada su u otopini prisutni ioni slabo topljive tvari u većoj koncentraciji, nego što to njezina topljivost kod određene temperature dozvoljava. Topljivost tvari kod određene temperature određena je koncentracijom iona u zasićenoj otopini iznad neotopljene tvari (taloga). Obratno, ako se koncentracija nekog iona u otopini iznad taloga smanji (primjerice vezanjem sa nekim kompleksirajućim reagensom), doći će do otapanja taloga. O kvantitativnim odnosima kod reakcija taloženja i otapanja vidi u poglavlju o kemijskoj ravnoteži.

2. Reakcije asocijacije i disocijacije

Neke tvari se zbog svoje specifične elektronske konfiguracije odlikuju svojstvom da im se molekule asociiraju stvarajući veće nakupine. Takve tvari obično imaju više vrelište no što bi se očekivalo s obzirom na njihovu molarnu masu (primjerice H₂O, HF, CH₃COOH i dr.). Takve tvari zagrijavanjem disociraju u manje molekule.

POKUS: Redoks-reakcije

Svrha pokusa:

Upoznati neke redoks-reakcije.

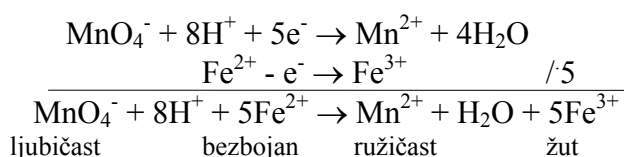
Postupak:

U tri epruvete uliti oko 1 mL otopine 0,01 M kalijeva permanganata (KMnO₄).

A) U prvu epruvetu dodati oko 2 mL razrijeđene otopine H₂SO₄ i dodavati otopinu FeSO₄ dok ne nestane ljubičasta boja manganatnog(VII) iona (permanganatnog iona).

Objašnjenje:

Odvijaju se sljedeće reakcije:

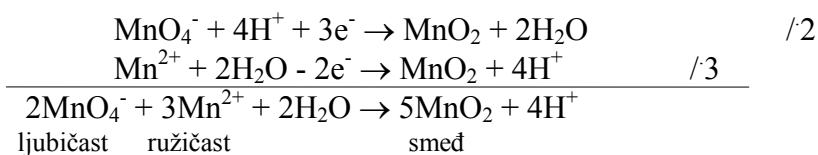


Odgovoriti: Koji je ion u ovoj reakciji oksidans, a koji reducens.

B) U drugu epruvetu dodavati otopinu MnSO₄ (kap po kap uz snažno miješanje), dok se ne izluči smeđi talog.

Objašnjenje:

Odvijaju se sljedeće reakcije:

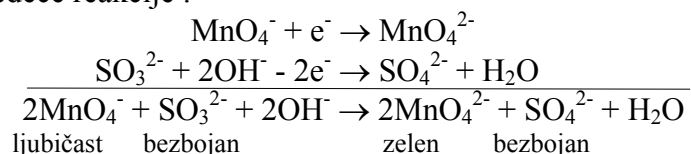


Odgovoriti: Koji ion je oksidans, a koji reducens.

C) U treću epruvetu dodati razrijeđene otopine NaOH i dodavati kap po kap otopine Na₂SO₃, dok otopina ne poprimi zelenu boju.

Objašnjenje:

Odvijaju se sljedeće reakcije :



Odgovoriti:

1. Koji ion je oksidans, a koji reducens.
2. Koji od tri reducensa je najjači i zašto.

POKUS: Kompleksne reakcije - reakcije izmjene liganada

Svrha pokusa::

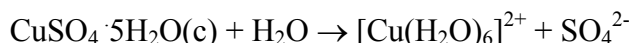
Upoznati reakciju između liganada i centralnog atoma. Postupak: Oko 5 g CuSO₄ · 5H₂O smrviti u tarioniku. Odvagati na tehničkoj vagi masu smrvljenog bakrova(II) sulfata pentahidrata i otopiti u približno 5 mL vode. Otopini dodati, kap po kap, 10 mL otopine amonijaka (w(NH₃) = 0,25) pri čemu nastaje tamnoplava boja aminokompleksa bakrova(II) iona. Otopini dodati, kap po kap, 10 mL etanola i ostaviti da talog sedimentira. Nastale kristale filtrirati preko Büchnerovog lijevka, osušiti, vagati, izračunati iskorištenje i predati nastavniku.

Iskorištenje kemijske reakcije, η , definira se kao:

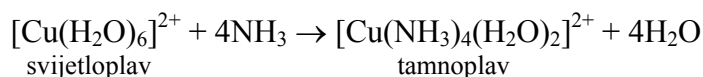
$$\eta = \frac{m(\text{produkt})_{\text{dobiveno}}}{m(\text{produkt})_{\text{teoretski}}}$$

Objašnjenje:

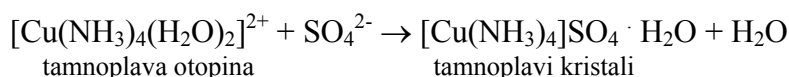
Otapanjem CuSO₄ · 5H₂O u vodi stvaraju se akvakompleksi Cu(II) iona prema:



Dodatkom amonijaka dolazi do reakcije izmjene liganada:



Dodatkom etanola smanjuje se topljivost nastalog kompleksa te se on brže i potpunije istaloži kao [Cu(NH₃)₄]SO₄ · H₂O.



Odgovoriti:

1. Koji je reaktant u suvišku.
2. Koliko je iskorištenje reakcije.
3. Koliki je koordinacijski broj bakrova(II) iona.

4. Koji se ligandi izmjenjuju.

POKUS: Kompleksne reakcije - protolitičke reakcije

A) Protolitičke reakcije u plinskoj fazi

Svrha pokusa:

Upoznati reakciju izmjene protona u plinskoj fazi i brzinu difuzije plinova (Grahamov zakon).

Postupak:

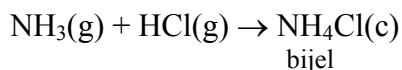
U udubljenje plastičnog čepa staviti pamuk i kapnuti par kapi otopine amonijaka, a na drugi takav čep kapnuti par kapi otopine klorovodične kiseline. Istovremeno staviti čepove na krajeve suhe staklene cijevi, pri čemu cijev treba držati u horizontalnom položaju. Pokus izvoditi u digestoru. Nakon nekog vremena pojavi se bijeli prsten na određenom dijelu cijevi. Nakon završenog eksperimenta pamuk baciti a čepove i staklenu cijev oprati.

Objašnjenje:

Plinoviti amonijak i klorovodik difundiraju jedan prema drugom brzinom, koja je obrnuto proporcionalna drugom korjenu njihovih molarnih masa:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}} \quad (48)$$

Ovo je matematička formulacija Grahamovog zakona (1829.) (engl. kemičar Thomas Graham, 1805-1869). Kada molekule NH_3 i HCl dođu u dodir nastaje bijeli talog amonijeva klorida prema:

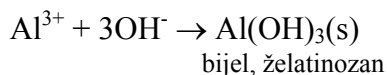


B) Amfoternost

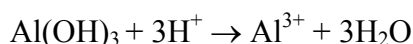
Postupak: Uliti nekoliko mL otopine AlCl_3 u tri epruvete i dodati u svaku epruvetu, kap po kap, otopine NaOH , dok se ne stvori bijeli želatinozan talog $\text{Al}(\text{OH})_3$. U prvoj epruveti ostaviti talog. Drugoj dodati otopinu NaOH dok se talog ne otopi, a u treću epruvetu dodati razrijeđenu otopinu HCl , također dok se talog ne otopi.

Objašnjenje:

Reakcijom



nastaje aluminijev hidroksid, koji je amfoteran:



C) Hidroliza

Postupak:

Univerzalnim indikatorom odrediti pH-vrijednost otopina koje se dobiju otapanjem nekoliko kristala NH_4Cl odnosno CH_3COONa u vodi.

Objašnjenje:

NH_4Cl i CH_3COONa su soli kiseline i baza nejednake jakosti. Ioni tih soli reagiraju s vodom tj. hidroliziraju dajući kiselu ili lužnatu reakciju. (vidi u teorijskom dijelu objašnjenje hidrolize).

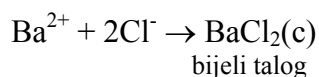
Odgovoriti:

1. Koliki je pH otopine CH_3COONa , a koliki otopine NH_4Cl .
2. Napisati jednadžbe hidrolize.

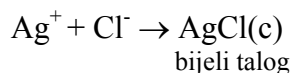
POKUS: Reakcije taloženja i otapanja

Postupak:

Staviti u epruvetu oko 5 mL zasićene otopine BaCl_2 . Dodati koncentriranu otopinu HCl , kap po kap. Dolazi do taloženja. U drugu epruvetu staviti oko 2 mL razrijeđene otopine HCl i dodati par kapi otopine AgNO_3 . Stvara se bijeli talog. U istu otopinu dodati, kap po kap, koncentrirane otopine NH_3 . Talog se otapa. Objašnjenje: Dodatkom otopine klorovodične kiseline u zasićenu otopinu BaCl_2 povećava se koncentracija Cl^- iona više nego što to topljivost (produkt topljivosti) BaCl_2 dozvoljava, te dolazi do taloženja BaCl_2 .



U drugoj epruveti dodatkom otopine AgNO_3 otopini HCl dolazi do stvaranja taloga



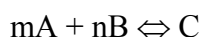
Dodatkom amonijaka dolazi do vezanja iona Ag^+ u zasićenoj otopini iznad taloga stvaranjem kompleksa koji smanjuje koncentraciju Ag^+ iona u otopini, te dolazi do otapanja taloga.

BRZINA KEMIJSKE REAKCIJE

Brzina kemijske reakcije ovisi o broju sudara reagirajućih čestica u jedinici vremena. Prema tome, svaka promjena uvjeta koja povisuje broj sudara molekula u sekundi, kao i uspješnost tih sudara, povećava i brzinu kemijske reakcije. Glavni faktori koji utječu na brzinu kemijske reakcije jesu: priroda reaktanata, koncentracija reaktanata, temperatura, dodirna površina reaktanata (kod reakcija u heterogenom sistemu), zračenje, prisutnost stranih tvari (katalizatora, inhibitora).

1. **Utjecaj prirode reaktanta.** Do sada nije otkriven opći zakon koji bi izražavao ovisnost brzine reakcije o prirodi reaktanta, ali može se općenito konstatirati da su jednostavne reakcije, koje se odvijaju u homogenim sustavima, brže, dok su složene reakcije i takve, koje se odvijaju u heterogenim sustavima, spore.
2. **Utjecaj koncentracije reaktanta.** Ovisnost brzine kemijske reakcije o koncentraciji reaktanta izražena je Guldberg-Waageovim zakonom o djelovanju masa: brzina kemijske reakcije proporcionalna je aktivnim masama reagirajućih tvari (otkrili su ga 1867. norv. kemičari Cato Maximilian Guldberg, 1836-1902, i

Peter Waage, 1835-1900). Pod aktivnim masama podrazumijevaju se koncentracije (aktiviteti) tvari dignute na potenciju broja međusobno reagirajućih čestica. Na primjer za reakciju



brzina polazne reakcije $v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$. Konstanta k je konstanta brzine polazne reakcije i ima vrijednost koja je karakteristična za dotičnu reakciju pri danoj temperaturi. Očito je da je brzina polazne reakcije najveća u trenutku njenog otpočinjanja, a u istom trenutku je brzina povratne reakcije jednaka nuli, ako u sistemu nije prisutan produkt. U SI-sustavu jedinica brzine reakcije je $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$.

3. **Utjecaj temperature:** S porastom temperature raste brzina kemijske reakcije, jer porastom temperature raste i srednja brzina molekula, tj. broj sudara između molekula. Eksperimentalno je nađeno da se porastom temperature za 10°C brzina reakcije poveća približno dva do tri puta. Drugim riječima, konstanta brzine reakcije, odnosno brzina reakcije, eksponencijalno raste s porastom temperature. Izraz za konstantu brzine reakcije u ovisnosti o temperaturi kod konstantne koncentracije glasi:

$$\log k = A - B/T \quad (49)$$

Gornja jednačba naziva se Arrheniusova jednačba, gdje su A i B konstante (otkrio ju je 1889. godine šved. kemičar Svante Arrhenius, 1859-1927)

4. **Utjecaj zračenja.** Neke reakcije mogu se potaći dovođenjem energije u obliku zračenja. Takve reakcije nazivamo fotokemijskim reakcijama.
5. **Utjecaj površine.** Što je veća dodirna ploha reaktanta, to je brzina kemijske reakcije veća. Otapanjem reaktanata u pogodnom otapalu maksimalno povećavamo njihovu površinu. Zbog toga su reakcije u otopinama reaktanata mnogo brže, nego ako su reaktanti pomiješani u čvrstom stanju.
6. **Utjecaj katalizatora.** Opaženo je da se brzina nekih kemijskih reakcija znatno poveća u prisutnosti čak i vrlo malih količina stranih tvari. Švedski kemičar Jons Jacob Berzelius (1779-1848) te je tvari nazvao katalizatorima (1835). Zbog toga samu pojavu ubrzavanja kemijske reakcije nazivamo kataliza. Kod katličkih reakcija razlikujemo dvije osnovne vrste: homogenu i heterogenu katalizu. Kod homogene katalize nalazi se katalizator molekularski dispergirani u reakcijskom sistemu, dok kod heterogene katalize čini zasebnu fazu. Glavne karakteristike katalizatora i kataličkih reakcija su: a) Tvar koja katalizira neku kemijsku reakciju ne mora katalizirati i neku drugu kemijsku reakciju. b) Katalizator može ubrzati samo onu reakciju koja je i bez njega moguća. c) Katalizator po završetku kemijske reakcije ostaje kemijski nepromijenjen. d) Katalizator ne utječe na položaj kemijske ravnoteže. Reakcije kod kojih produkt kemijske reakcije djeluje kao katalizator, tj. kada reakcija sama sebe katalizira, nazivamo autokataličkim reakcijama, a samu pojavu autokataliza. Za takve reakcije karakteristično je da u periodu stvaranja katalizatora raste brzina reakcije, a zatim se opet smanjuje kao i kod svake druge reakcije. Postoje i inhibitori, tvari koje usporavaju kemijsku reakciju.

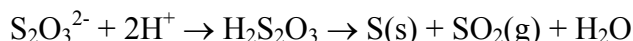
POKUS: Utjecaj koncentracije i temperature na brzinu reakcije

Zadatak:

Ispitati ovisnosti brzine reakcije o koncentraciji i temperaturi za reakciju raspada tiosulfatne kiseline.

Obrazloženje:

Dodatkom kiseline otopini tiosulfata stvara se nestabilna tiosulfatna kiselina koja se odmah počinje disproportionirati na elementarni sumpor i sumporov dioksid:



Otopina se zamuti od izlučenog sumpora. Izraz za brzinu reakcije u ovisnosti o koncentraciji reaktanta glasi:

$$v = k \cdot [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3] = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2$$

Postupak:

Uliti u čašu 8 mL destilirane vode i 2 mL otopine H_2SO_4 [koncentracije $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ M}$]. Dobivenu otopinu H_2SO_4 koristi kod pripreme otopine. Staviti u tri epruvete po 2 mL pripravljene otopine H_2SO_4 . U druge tri epruvete staviti redom 1, 2, odn. 4 mL otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [koncentracija $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ M}$] i 5, 4, odn. 2 mL destilirane vode prema tablici 4.

Tablica 4.

Epruveta br.	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/\text{mL}$	$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$
1	1	5
2	2	4
3	4	2

Pripremiti sat koji pokazuje sekunde. Kiselinu iz prve tri epruvete ulijevati redom u epruvete s otopinama $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ i odmah početi mjeriti vrijeme. Nakon nekoliko sekundi otopina se zamuti od izlučenog sumpora. Da bi se lakše odredilo vrijeme zamućenja, iza epruvete staviti iscrtani bijeli papir. Zabilježiti vrijeme kada se više ne vide crte na papiru. Izračunati koncentraciju $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ i H_2SO_4 u otopinama dobivenim miješanjem pripremljene kiseline i različitih razrjeđenja $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, a rezultate prikazati tabelarno i grafički. (Kod izračunavanja koncentracije uzeti u obzir da konačni ukupni volumen otopine u epruvetama iznosi 8 mL.). U nastavku eksperimenta ispitati utjecaj temperature na istu reakciju. Tražiti od voditelja vježbi da zada koncentracije $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ i H_2SO_4 (ili volumene odgovarajućih otopina $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2SO_4 i vode koje treba staviti u epruvete). Napraviti tri grupe (para) otopina H_2SO_4 i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ istih zadanih koncentracija H_2SO_4 i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Otopine iz prve grupe pomiješati kod sobne temperature i izmjeriti vrijeme zamućenja. Drugi par otopina zagrijati na vodenoj kupelji (u čaši s vodom) za 10°C (držati termometar uronjen u kupelj), pomiješati ih i vratiti natrag u kupelj. Izmjeriti vrijeme zamućenja. Zagrijati da se temperatura povisi još za 10°C i ponoviti postupak sa trećim parom epruveta. Rezultate prikazati grafički i tabelarno. Kod grafičkog prikaza na ordinatu nanijeti $\log(1/t)$, a na apscisu $1/T$ (t je vrijeme zamućenja, a T temperatura).

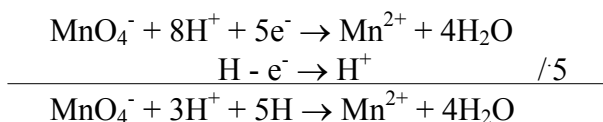
POKUS: Utjecaj katalizatora na brzinu kemijske reakcije

Zadatak:

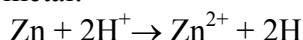
Ispitati utjecaj katalizatora na brzinu redukcije manganatnog(VII) iona, MnO_4^- , atomnim vodikom u kiseljoj sredini.

Obrazloženje:

Atomni vodik u stanju nastajanja ("in statu nascendi") djeluje reduktivno na MnO_4^- u kiseljoj sredini prema sljedećoj reakciji:



Ovu reakciju katalizira prisutnost nitratnog iona (NO_3^-). Atomni vodik se može dobiti djelovanjem kiseline na metal:



Postupak:

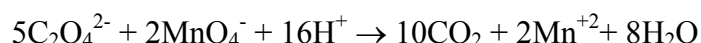
Uliti u epruvetu 10 mL destilirane vode. Dodati u nju dvije kapi otopine KMnO_4 , $c(\text{KMnO}_4) = 0,2 \text{ M}$, i 3 mL otopine H_2SO_4 , $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ M}$, otopinu dobro promiješati i podijeliti u tri epruvete. U prvu dodati malo cinka i kap zasićene otopine kalijeva nitrata, u drugu samo malo cinka, a treća neka služi za usporedbu. Promatrati postepeni nestanak boje u prve dvije epruvete i zabilježiti vrijeme obezbojenja otopina uz prisutnost i bez prisutnosti katalizatora. Izvesti zaključak.

Zadatak:

Ispitati utjecaj katalizatora u autokatalitičkoj reakciji oksidacije oksalatnog iona manganatnim(VII) ionom (permanganatni ion) u kiseljoj sredini.

Obrazloženje:

Reakciju katalizira Mn^{+2} ion koji nastaje reakcijom prema jednadžbi:

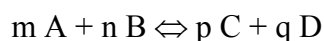


Postupak:

Staviti u epruvetu 1 mL otopine KMnO_4 , $c(\text{KMnO}_4) = 0,2 \text{ M}$, 1 mL otopine MnSO_4 , $c(\text{MnSO}_4) = 0,1 \text{ M}$ (katalizator), te 2 mL otopine H_2SO_4 , $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ M}$. U drugu epruvetu staviti 1 mL iste otopine KMnO_4 , 1 mL vode (umjesto katalizatora) i 2 mL iste otopine H_2SO_4 . U treću i četvrtu epruvetu staviti po 2 mL otopine $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,5 \text{ M}$. Uliti sadržaj prve epruvete u treću epruvetu, a druge u četvrtu i dobro promiješati otopine. Zabilježiti vrijeme potrebno da se otopine obezboje. Zapisati opažanja i izvesti zaključak.

KEMIJSKA RAVNOTEŽA

Neki reagirajući sistem dostigao je ravnotežno stanje kada je isto takvo stanje postignuto i polaznom i povratnom reakcijom. Reverzibilni kemijski proces se općenito može prikazati jednadžbom:



Brzina polazne reakcije (u razrijeđenim otopinama) jednaka je:

$$v_1 = k_1 [A] [B] \quad (50)$$

a brzina povratne reakcije:

$$v_2 = k_2 [C] [D] \quad (51)$$

Ukupna brzina kemijske reakcije jednaka je: $v = v_1 - v_2$. Kada su te dvije brzine jednake, reakcija se prema vani više ne zbiva, tj. nastupila je dinamička ravnoteža - reaktanti i produkti nalaze se u kemijskoj ravnoteži: $v_1 = v_2$ i $v = 0$

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D] \quad (52)$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \quad (53)$$

Taj je izraz također poznat pod imenom zakona o djelovanju masa. Može se formulirati ovako: u kemijskoj ravnoteži umnožak aktivnih masa produkata kemijske reakcije podijeljen s umnoškom aktivnih masa reaktanata (pri konstantnim p , V , T) je stalna vrijednost karakteristična za tu reakciju, koja se naziva konstanta kemijske ravnoteže. Pod aktivnim masama podrazumijeva se koncentracija (aktivitet) tvari dignuta na potenciju broja reagirajućih čestica. Što je veća konstanta ravnoteže neke kemijske reakcije, to je ravnoteža više pomaknuta na stranu stvaranja produkata reakcije. Red veličine konstante ravnoteže se kreće od 10^{-50} do 10^{50} . To znači da u ravnoteži koncentracije produkata, odnosno reaktanata, mogu biti izvanredno male. Položaj ravnoteže može se mijenjati promjenom vanjskih uslova. Mijenjaju li se uvjeti pri kojima je sistem u stanju ravnoteže, ravnoteža se pomiče u onom smjeru, koji pogoduje uspostavljanju prijašnjih uvjeta. (Henri-Louis Le Chatelier, 1888.). Poveća li se, primjerice koncentracija reaktanata sistema koji se nalazi u ravnoteži dodatkom reaktanata u sistem, poveća se i koncentracija produkata, jer se time smanjuje koncentracija reaktanata.

Konstanta kemijske ravnoteže ovisi o temperaturi. Kod egzotermnih reakcija, tj. reakcija kod kojih se oslobađa toplina, konstanta ravnoteže opada s porastom temperature. Obratno je kod endotermnih reakcija, tj. reakcija kod kojih se toplina apsorbira.

Razlikujemo ravnoteže u homogenim sistemima i ravnoteže u heterogenim sistemima. Među ravnoteže u homogenim sistemima spadaju ravnoteže u plinovitim sistemima i u otopinama. Heterogene ravnoteže nalazimo u heterogenim sistemima od kojih razlikujemo sisteme: kruto-plinovito, kruto-tekuće, tekuće-plinovito i tekuće-kruto.

Od posebne važnosti za anorgansku kemiju su ravnoteže u otopinama elektrolita. Od njih se u daljnjem tekstu ovog poglavlja razmatraju ravnoteže u otopinama kiselina i baza, te ravnoteže u otopinama kompleksa, dok se o redoks-ravnotežama govori u posljednjem poglavlju ("Elektrodne reakcije").

Ravnoteže u otopinama elektrolita

U otopinama elektrolita, kao što su kiseline, baze i soli, nalaze se ioni tvari. Sam proces disocijacije tvari na ione je ravnotežni proces na koji se može primijeniti zakon o djelovanju masa. Zbog jakih Coulombovih privlačnih sila između suprotno

nabijenih iona djelotvorna efektivna koncentracija, tj. aktivitet iona (a), je $a = \gamma \cdot c / (1 \text{ M})$, gdje je γ koeficijent aktiviteta a c koncentracija iona. Koeficijent aktiviteta je manji od 1 i tek u vrlo razrijeđenim otopinama se približuje vrijednosti 1. Kod slabih elektrolita mogu se zanemariti međuionske privlačne sile kod koncentracija manjih od 0,1 M, a kod jakih elektrolita ta je granica kod koncentracija manjih od 0,001 M.

a) *Ravnoteže u otopinama kiselina i baza*

Vrlo mnogo kemijskih reakcija, a time i tehnički važnih procesa, događa se u vodenim otopinama. Voda vrlo slabo ionizira na hidronijeve ione (H_3O^+) i hidroksidne ione (OH^-), pa u čistoj vodi i u vodenim otopinama postoji ova ravnoteža ionizacije (autoprotolize):



Konstanta ravnoteže dana je izrazom

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,265 \cdot 10^{-18} \quad (54)$$

Budući da je ravnotežna koncentracija vode, $[\text{H}_2\text{O}]$, u razrijeđenim otopinama gotovo konstantna i pri 25 °C iznosi

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{997,0479 \text{ g}}{18,0153 \text{ g/mol}} = 55,3445 \text{ M},$$

može se nazivnik u (54) pomnožiti s konstantom K , te se dobiva uobičajeni izraz za konstantu ravnoteže disocijacije (autoprotolize) vode:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2 \quad (55)$$

Ova se konstanta naziva **ionski produkt vode**. Prema tome, povećava li se koncentracija hidronijeva iona, smanjuje se koncentracija hidroksidnog iona, i obratno. Međutim, umnožak njihovih koncentracija mora uvijek biti jednak ionskom produktu vode za određenu temperaturu.

U čistoj vodi koncentracija hidronijeva iona upravo je jednaka koncentraciji hidroksidnog iona (stoga što u čistoj vodi oba ova iona nastaju istovremeno, disocijacijom molekula vode) i pri 25 °C iznosi:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14} \text{ M}^2} = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

U praktičnom radu kreće se koncentracija hidronijeva iona u vodenim otopinama od 10^{-14} M do 1 M. Ne bi li se pojednostavnilo izražavanje njihove koncentracije, odnosno kiselosti i bazičnosti otopina, danski kemičar Sore Peer Laurids Sørensen (1868-1939) predložio je 1909. da se koncentracija hidronijeva iona izražava tzv. vodikovim eksponentom (pH) koji je, prema njemu, definiran izrazom:

$$10^{-\text{pH}} = [\text{H}_3\text{O}^+]/(1 \text{ M}) \quad (56)$$

Logaritmiranjem gornjeg izraza dobivamo:

$$\text{pH} = -\log - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1\text{M}} \quad (57)$$

Prema tome, pH-vrijednost je bezdimenzijska fizička veličina. Analogno se može izraziti koncentracija hidroksidnog iona veličinom pOH, konstanta ravnoteže veličinom pK, koncentracija iona, primjerice Ag^+ veličinom pAg. Ako logaritmiramo izraz za ionski produkt vode dobivamo:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK} (= 14 \text{ pri } 25^\circ\text{C}) \quad (58)$$

Dakle, pH vodenih otopina, što se mjerenja tiče, obično ima vrijednost između 0 ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ M}$) i 14 ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \text{ M}$), već prema koncentraciji vodikovih iona otopine:

$$\begin{array}{ll} \text{neutralna otopina:} & \text{pH} = 7 \quad [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M} \\ \text{kisela otopina:} & \text{pH} < 7 \quad [\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ M} \\ \text{lužnata otopina:} & \text{pH} > 7 \quad [\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ M} \end{array}$$

U vodenim otopinama kiselina postoji ova ravnoteža ionizacije:

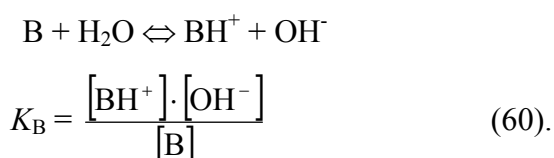


Konstanta ravnoteže dana je odnosom:

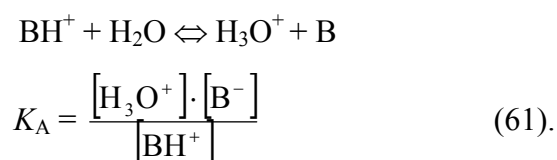
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (59)$$

Konstantu K nazivamo konstantom ionizacije kiseline (konstanta kiseline). U njoj se već nalazi $[\text{H}_2\text{O}]$.

Analogno, u vodenim otopinama baza postoji ova ravnoteža ionizacije:



Konstantu K , koja također sadrži $[\text{H}_2\text{O}]$, nazivamo konstantom baze. Kako je BH^+ konjugirana kiselina baze B, koja može disocirati kao kiselina prema jednadžbi:



Iz (60) i (61) može se izvesti da vrijedi:

$$K_{\text{A}} \cdot K_{\text{B}} = K_{\text{w}} \quad (62).$$

Iz poznate konstante kiseline može se izračunati konstanta konjugirane baze, i obratno. Što je kiselina jača (K je velika), to je konjugirana baza slabija (K je mala), i obratno. Prema vrijednosti konstante ionizacije kiseline obično razlikujemo:

vrlo slabe kiseline sa	$K < 10^{-7} \text{ M}$
slabe kiseline sa	$10^{-7} \text{ M} < K < 10^{-2} \text{ M}$
jake kiseline sa	$10^{-2} \text{ M} < K < 10^3 \text{ M}$
vrlo jake kiseline sa	$K > 10^3 \text{ M}$

Definicija pH prema Sørensenju zastarjela je, jer suvremeno elektrokemijsko mjerenje ove veličine pomoću elektromotorne sile između tzv. staklene elektrode, uronjene u ispitivanu otopinu, i tzv. referentne elektrode (vidi poglavlje "Elektrodne reakcije" i detaljnije u udžbenicima opće ili fizikalne kemije) ne daje linearnu ovisnost izmjerene elektromotorne sile o pH.

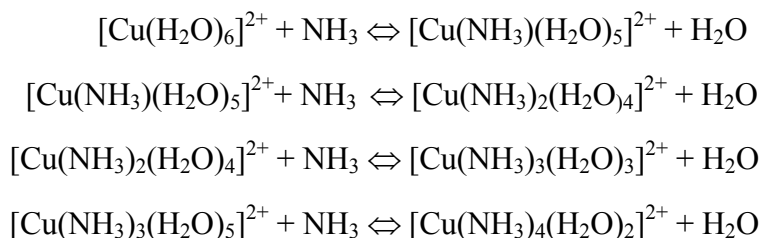
Danas je pH definiran isključivo postupkom mjerenja. Postoje dogovorno odabrane standardne otopine čija je pH vrijednost poznata i također dogovorno fiksirana. Ako su za dva takva standarda, S_1 i S_2 , poznate njihove pH-vrijednosti kod određene temperature, $\text{pH}(S_1)$ i $\text{pH}(S_2)$, a izmjerene su im elektromotorne sile $E(S_1)$ i $E(S_2)$, tada se nepoznata vrijednost $\text{pH}(X)$ otopine kojoj je izmjerena elektromotorna sila $E(X)$ dobiva iz izraza:

$$\frac{\text{pH}(X) - \text{pH}(S_1)}{\text{pH}(S_2) - \text{pH}(S_1)} = \frac{E(X) - E(S_1)}{E(S_2) - E(S_1)} \quad (63)$$

Iz poznate konstante kiseline (odnosno baze) možemo izračunati koncentraciju hidronijeva iona (odnosno hidroksidnog iona) neke otopine kiseline (odnosno baze) poznate koncentracije. Računi su jednostavni ako se zadovoljimo manjom točnošću i ne uzimamo u obzir koeficijente aktiviteta. Koristeći navedene jednadžbe također možemo izračunati koncentracije hidronijeva iona (odnosno hidroksidnog iona) u reakcijama hidrolize. Hidroliza je reakcija soli slabih baza i jakih kiselina s vodom, kao i soli jakih baza i slabih kiselina s vodom, pri čemu u prvom slučaju djelomično nastaju kiseline a u drugom baze (v. poglavlje "Vrste kemijskih reakcija" - 2a/ Protolitičke reakcije).

b) *Ravnoteže u otopinama kompleksa*

Ispitivanjem otopina kompleksa nađeno je da porastom koncentracije stvaralaca kompleksa - molekula i/ili iona koji će, kao ligandi, ući u sastav kompleksa - broj liganada vezanih za centralni atom (ili ion) raste postepeno. Drugim riječima, u otopinama kompleksa postoje ravnoteže između svih niže i više supstituiranih kompleksnih molekulskih vrsta. Tako je nađeno da u vodenim otopinama Cu^{2+} soli, kojima je dodan amonijak, postoje ove ravnoteže:



Ako zanemarimo pisanje vode kao liganda u gore navedenim kompleksnim ionima, a ravnotežnu koncentraciju vode, $[\text{H}_2\text{O}]$, uključimo u vrijednost konstante ravnoteže, tada su odgovarajuće konstante ravnoteže:

$$K_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]} = 2,0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \quad (64a)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]} = 4,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \quad (64b)$$

$$K_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \quad (64c)$$

$$K_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]} = 2,0 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \quad (64d)$$

Gore navedene konstante kompleksnih ravnoteža nazivamo konstantama nastajanja ili stabilnosti kompleksa. Njihove brojčane vrijednosti daju nam jakost dotičnog kompleksa, tj. što je konstanta stabilnosti kompleksa veća, kompleks je stabilniji i obratno. Recipročne vrijednosti konstanta stabilnosti zovu se konstantama raspada (disocijacije) ili nestabilnosti kompleksa. Kod kompleksnih vrsta, kod kojih je na centralni atom (ion) vezano više liganada (kao gore), razlikujemo konsektivne konstante stabilnosti kompleksa ($K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$), te njihov umnožak, kumulativnu konstantu stabilnosti kompleksa, koju označujemo:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n \quad (65)$$

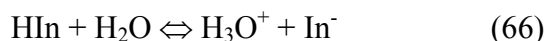
gdje je n ukupni broj liganada vezanih na centralni atom, odnosno ion. U našem bi primjeru kumulativna konstanta stabilnosti kompleksnog iona $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ bila:

$$\beta_4 = 2,0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot 4,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot 1,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot 2,0 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} = \mathbf{1,6 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-4}}$$

POKUS: Određivanje konstante disocijacije pH-metrijskog indikatora

Zadatak:

Odrediti konstantu disocijacije pH-metrijskog indikatora. Obrazloženje: Indikatori su tvari koje stupaju u vidljivu kemijsku reakciju s otopinom kojoj se želi odrediti pH. Najčešće su to slabe organske kiseline koje disociraju u vodenim otopinama, a stupanj disocijacije ovisi o pH-vrijednosti sistema. Da bi neka tvar mogla poslužiti kao pH-metrijski indikator nužno je da se boja njenog iona u otopini razlikuje od boje nedisocirane molekule. Ako slabu organsku kiselinu označimo sa HIn koja disocira na ione prema jednadžbi:



Konstanta ravnoteže dana je odnosom:

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (66a)$$

Prikladnije je konstantu indikatora izražavati pK-vrijednošću, gdje je:

$$pK_{\text{HIn}} = -\log \frac{K_{\text{HIn}}}{\text{jedinice } K_{\text{HIn}}} \quad (67)$$

Može se pokazati da vrijedi relacija:

$$\text{pH} = pK_{\text{HIn}} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (68)$$

iz koje proizlazi, da omjer koncentracija disociranog i nedisociranog oblika indikatora ovisi o pH-vrijednosti sistema. Kada je $[\text{In}^-] = [\text{HIn}]$ dobivamo da je $pK_{\text{HIn}} = \text{pH}$.

Postupak:

Prema tablici 5. prirediti tamponske otopine (pufer-otopine) različitog pH, koristeći izvorne otopine NaAc i HAc jednakih koncentracija, $c(\text{NaAc}) = c(\text{HAc}) = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$.

Tablica 5.

Epruveta	V(NaAc)/mL	V(HAc)/mL	pH (pri 18 °C)
1.	5,0	5,0	4,63
2.	6,0	4,0	4,81
3.	7,0	3,0	4,99
4.	8,0	2,0	5,23
5.	8,5	1,5	5,37
6.	9,0	1,0	5,57

Dodati u svaku epruvetu po četiri kapi otopine indikatora i promiješati. U novu epruvetu staviti 10 mL otopine HCl, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ M}$, i dvije kapi indikatora. Dobivena boja je boja indikatora u **jako kiseljoj sredini (boja₁)**, jer je ravnoteža prikazana jednadžbom (66) potpuno pomaknuta na stranu HIn. U drugu epruvetu staviti 10 mL destilirane vode i granulu NaOH. Dodati također dvije kapi indikatora. Promiješati otopinu. Dobivena boja je boja indikatora u **jako bazičnoj sredini (boja₂)**, jer je ravnoteža prikazana jednadžbom (66) potpuno pomaknuta u smjeru In^- . Kako su koncentracije indikatora u obje epruvete jednake (dodane su po dvije kapi indikatora), boja koja se dobiva promatranjem kroz obje epruvete istovremeno, odgovara boji koja se dobiva kada je $[\text{In}^-] = [\text{HIn}]$, tj kada je polovica prisutnog indikatora disocirana.

Usporediti boje tamponskih otopina u epruvetama na stalku sa bojom otopina u epruvetama u ruci (**boja₁ + boja₂**), gledajući kroz obje epruvete. Pronaći najbližnju boju tamponske otopine. U tom slučaju je brojčana vrijednost pK_{HIn} jednaka brojčanoj vrijednosti pH odgovarajuće tamponske otopine. Dobivenu vrijednost zapisati i izračunati K_{HIn} .

POKUS: Određivanje koncentracije otopine NaOH

Zadatak:

Odrediti koncentraciju otopine NaOH titracijom pomoću otopine HCl poznate koncentracije. Postupak: Tražiti od tehničara 5 mL otopine NaOH nepoznate koncentracije. Razrijediti dobivenu otopinu u Erlenmeyerovoj tikvici sa oko 30 mL

destilirane vode. Dodati otopini 2 do 3 kapi indikatora metil-oranža (ili metil-crvenog) i titrirati otopinom HCl poznate koncentracije do promjene boje iz žute u narančastožutu.

Otopina reagensa kojim se titrira (u ovom slučaju HCl) dokapava se iz birete. Prije titracije otopina mora biti napunjena do gornje oznake birete (0 mL) ili skoro do nje, a mora se zabilježiti i točan početni volumen, očitao na skali birete. Ispod birete potrebno je staviti list čistog, bijelog papira, kako bi se promjena boje indikatora lakše uočila.

Titrira se postepenim dokapavanjem reagensa u tikvicu, uz stalnu rotaciju tikvice radi miješanja njenog sadržaja. U blizini završne točke titracije oko mjesta na koje je pala kap reagensa nešto se duže zadrži promijenjena boja otopine. Tada se dokapavanje maksimalno uspori, kako ne bi došlo do prekomjernog dodatka reagensa (pretitracije). Završna točka titracije opaža se po promjeni boje otopine iz žute u narančastožutu. Prijelaz je vrlo oštar. Već sljedeća kap reagensa obojit će otopinu ružičasto (pretitracija!). U račun se uzima volumen reagensa, potrošen do postizanja prijelazne boje otopine.

Izračunati koncentraciju otopine NaOH.

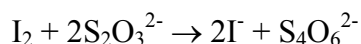
POKUS: *Određivanje koncentracije otopine joda*

Zadatak:

Odrediti koncentraciju otopine joda titracijom pomoću otopine Na₂S₂O₃ poznate koncentracije. Na₂S₂O₃.

Obrazloženje:

Dodatkom S₂O₃²⁻ iona otopini joda dolazi do reakcije:



Konstanta ravnoteže za tu reakciju je velika i ravnoteža je praktički pomaknuta na desnu stranu.

Postupak:

Tražiti od tehničara 5 mL otopine joda nepoznate koncentracije. Jod titrirati otopinom Na₂S₂O₃ poznate koncentracije dok boja otopine ne postane svijetlo žuta. Tek tada otopini dodati 2-3 kapi indikatora (vodena otopina škroba) i titrirati dok se ne izgubi modra boja. Modra boja potječe od adsorpcijskog spoja joda i škroba. Izračunati koncentraciju joda. (Općenito o postupku s biretom vidjeti u prethodnom zadatku.)

POKUS: *Ravnoteže u otopinama kompleksa*

Zadatak:

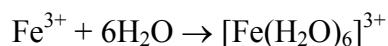
Ispitati utjecaj promjene koncentracije centralnog iona i liganda na reakciju nastajanja kompleksa. Postupak: Izmiješati u maloj čaši 25 mL otopine KSCN, $c(\text{KSCN}) = 10^{-3}$ M sa 4 kapi otopine FeCl₃, $c(\text{FeCl}_3) = 0,2$ M. Razdijeliti otopinu u 4 epruvete. Odnijeti stalak sa epruvetama do tehničara i tražiti kemikalije.

U prvu epruvetu dodati nekoliko kristala KSCN.

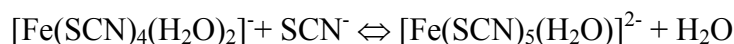
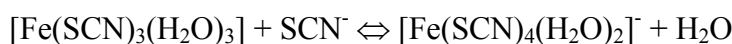
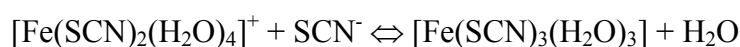
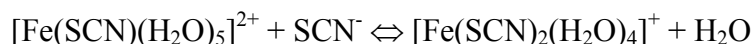
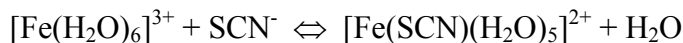
U drugu epruvetu dodati nekoliko kristala FeCl₃.

U treću epruvetu dodati nekoliko kristala Na₂HPO₄.

Promatrati što se desilo u epruvetama i zaključiti koji kompleksni spoj željeza je stabilniji (fosfato ili rodanido kompleks). Obrazloženje: U blago kiselim do kiselim vodenim otopinama stabilan je heksaakvaželjezov(III) ion:



Miješanjem s otopinom KSCN nastaju rodanido kompleksi željeza, koji su to intenzivnije crveno obojeni, što više rodanidnog iona, SCN⁻, a manje molekula vode kao liganada sadrže:

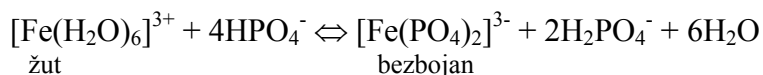


U prikazanih šest reakcija kemijske ravnoteže pojavljuje se sedam različitih kompleksa željeza koji svi postoje u otopinama željezova(III) iona i rodanidnog iona. Među njima su tri kationska kompleksa, jedna neutralna molekula i tri anionska kompleksa. Položaj ovih ravnoteža ovisi o koncentracijama jednog odn. drugog iona. Ako se poveća koncentracija željeza u otopini (primjerice dodatkom kristala FeCl₃·6H₂O), pomaknut će se sve ravnoteže ulijevo (u smjeru nastanka kompleksa sa manjim brojem SCN⁻ liganada).

Ako se pak poveća koncentracija SCN⁻ iona (primjerice dodatkom kristala KSCN, kao u pokusu), ravnoteže će se pomaknuti udesno (u smjeru nastanka kompleksa sa većim brojem SCN⁻ liganada).

Budući da su boje ovih kompleksnih iona različite, promjena položaja ravnoteža primjećuje se po promjeni boje otopine. Što u kompleksu ima više molekula H₂O, a manje SCN⁻ iona kao liganada to je boja otopine žuća, dok sa rastućim brojem SCN⁻ iona, a opadajućim brojem molekula H₂O u kompleksu otopina postaje crvenija.

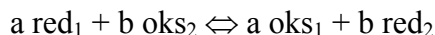
Dodatkom suviška Na₂HPO₄ otopini koja sadrži Fe³⁺ ion nastaje vrlo stabilan, bezbojan difosfatoferat(III) ion i ravnoteža niže navedene reakcije pomiče se udesno:



ELEKTRODNE REAKCIJE

Redoks-ravnoteže

Općenito se neka redoks-reakcija može prikazati jednadžbom:

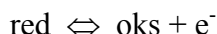


Kod svake redoks reakcije se uspostavlja ravnoteža i **konstanta redoks-ravnoteže** dana je odnosom:

$$K_{r.o.} = \frac{[\text{oks}_1]^a \cdot [\text{red}_2]^b}{[\text{red}_1]^a \cdot [\text{oks}_2]^b} \quad (69)$$

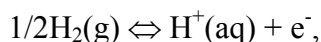
Što je konstanta redoks-ravnoteže veća, to je redoks-ravnoteža više pomaknuta na stranu produkata redoks-reakcije.

Analogno ima i svaki redoks-sistem svoju konstantu ravnoteže, koju nazivamo **konstantom redoks-sistema**. Da bi se konstante raznih redoks-sistema mogle međusobno uspoređivati definirane su obzirom na jedan elektron:



$$K_{R/O} = \frac{a(\text{oks}) \cdot a(e^-)}{a(\text{red})} \quad (70)$$

Što je ta konstanta veća (veći aktivitet elektrona, tj. elektroni se lakše otpuštaju), to je reducirani oblik jače redukcijsko sredstvo. Absolutne iznose konstante redoks-sistema nije moguće odrediti već se konstante daju u odnosu na reakciju:

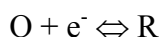


za koju je uz standardne uvjete prema definiciji (dogovoru) $K_{R/O}^0 = 1$. Standardni uvjeti za neki redoks-sistem znače da su aktiviteti oksidiranog i reduciranog oblika jednaki jedinici (što u razrijeđenim otopinama približno znači da su $[\text{oks}] = [\text{red}]$), a ako je reagirajuća tvar plin, da se nalazi pod tlakom 101 325 Pa. Kao standardna temperatura, u elektrokemiji se uzima $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Do vrijednosti konstante redoks sistema dolazi se mjerenjem **standardne elektromotorne sile** galvanskog članka, E_{MS}^0 , u kojem se zbivaju dvije redoks-reakcije: ova upravo opisana sa H_2/H^+ i ona, kojoj se određuje konstanta redoks sistema.

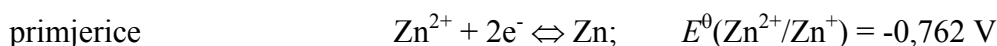
E_{MS}^0 je algebarski jednaka razlici standardnog elektrodnog potencijala redoks-sistema, kod kojeg dolazi do redukcije (katoda, K) i redoks-sistema, kod kojeg dolazi do oksidacije (anoda, A):

$$E_{MS}^0 = E_K^0 - E_A^0 \quad (71)$$

Standardni elektrodni potencijal, E^0 , nekog redoks-sistema definira se kao standardna elektromotorna sila reakcije, u kojoj se molekularni vodik, H_2 , oksidira odgovarajućom vrstom (atomom, ionom ili molekulom) u hidronijev ion, H_3O^+ , uz standardne uvjete (svi aktiviteti $a^0 = 1$, svi tlakovi $p^0 = 101 \text{ } 325 \text{ Pa}$, $T^0 = 298,15 \text{ K}$). Dakle, standardni elektrodni potencijal definiran je (dogovorno) da se odnosi na reakciju:



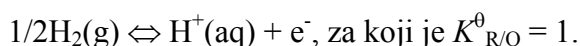
tj. oksidirani oblik \rightleftharpoons reducirani oblik



Pritom je anoda (negativna elektroda) standardna vodikova elektroda na kojoj dolazi do oksidacije H_2 u H_3O^+ , a katoda je pozitivna elektroda na kojoj dolazi do procesa redukcije kada u vanjskom krugu teče struja.

Elektrodni potencijal, E , (dakle takav koji nije standardni) definira se kao elektromotorna sila članka u kojem je anoda standardna vodikova elektroda, a katoda onaj redoks- sistem čiji se E definira. Elektromotorna sila (bilo standardna ili ne) može biti pozitivna ($E_K > E_A$) ili negativna veličina ($E_K < E_A$). Za redoks-reakcije koje teku **spontano** ona je **uvijek pozitivna**. Za reakcije koje bi tekle u smjeru obrnutom od spontanog (procesu elektrolize) ona je uvijek negativna.

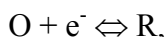
Apsolutne iznose elektrodni potencijala nije moguće odrediti, već se elektrodni potencijali daju u odnosu na **standardnu vodikovu elektrodu**: Pt žica uronjena u otopinu standardnog redoks-sistema:



U tom slučaju je standardna elektromotorna sila članka koji se sastoji od ispitivanog standardnog redoks-sistema i standardne vodikove elektrode:

$$E_{MS}^0 = \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{K_1^0}{K_2^0} \quad (72)$$

gdje je K_1^0 konstanta redoks-sistema koji daje elektrone, K_2^0 je konstanta redoks-sistema koji prima elektrone. Vodikova elektroda može biti ili anoda ili katoda, pa je K_1^0 ili $K_2^0 = 1$. Kako je po definiciji standardni elektrodni potencijal dan za reakciju:



može se pokazati da vrijedi:

$$E_{R/O}^0 = -E_{O/R}^0 = \frac{R \cdot T}{F} \ln K \quad (73)$$

odnosno, pri 25 °C:

$$-E_{O/R}^0 = 0,059159 \text{ V} \cdot \log K^0 \quad (74)$$

Potencijal redoks-sistema koji se ne nalazi pod standardnim uvjetima dan je **Nernstovom jednadžbom** za elektrodni potencijal (njem. fizičar Walther Hermann Nernst, 1864-1941), u kojoj su aktiviteti zamijenjeni koncentracijama (što je dopušteno učiniti kod razrijeđenih otopina):

$$E_{MS}^0 = -E_{O/R}^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{[O]}{[R]} \quad (75)$$

gdje je z broj elektrona. Jednadžba vrijedi pri 25 °C, jer je izraz $2,302585 \cdot R \cdot T/F$ izračunat uz $T = 298,15 \text{ K}$ ($t \approx 25 \text{ °C}$). Broj 2,302585 = ln 10 je faktor pretvorbe prirodnog u dekadski logaritam.

Želimo li da se u galvanskom članku zbiva obrnuti, nespontani proces (tada je elektromotorna sila negativna), moramo sistemu dovesti energiju u obliku električne energije. Odvija se reakcija elektrolize. Odnos između količine elektriciteta i količine nastale ili izlučene tvari kod elektrolize otkrio je 1832. i 1833. god. engl. kemičar Michael Faraday (1791-1867). Naboj Q koji kroz elektrolitičku ćeliju proteče prilikom elektrolize proporcionalan je količini elektrona koji sudjeluju u kemijskoj reakciji.

$$Q = F \cdot n(e^-) \quad (76)$$

gdje je F konstanta proporcionalnosti (Faradayeva konstanta), $F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$.

Pri elektrodnim se reakcijama, naime, i elektroni mogu smatrati produktima odn. reaktantima. Količine elektrona proporcionalne su količinama tvari pretvorenih (oksidiranih odn. reduciranih) na elektrodama. Tako za reakciju:



slijedi

$$n(e^-) = n(B) \cdot z \quad (77)$$

gdje je z stehiometrijski koeficijent (broj) elektrona u gornjoj reakciji.

Proizlazi da je naboj protekao kroz elektrolitičku ćeliju proporcionalan količini **ekvivalentnih jedinki** pretvorenih tvari:

$$Q = F \cdot n(B) \cdot z \quad (78)$$

gdje je $n(B)/z$ količina ekvivalentnih jedinki.

Kako je $n(B) = m(B)/M(B)$, to je masa tvari B koja nastaje (ili se troši) na elektrodi:

$$m(B) = \frac{Q \cdot M(B)}{z \cdot F} \quad (79)$$

POKUS: Daniellov članak

Zadatak:

Ispitati ovisnost elektrodnog potencijala o koncentraciji oksidiranog oblika za redoks sustav Cu^{2+}/Cu , koristeći kao referentnu elektrodu redoks sustav Zn^{2+}/Zn , kojem je $E^0 = -0,7628 \text{ V}$. U eksperimentu pretpostaviti da je koeficijent aktiviteta jednak 1.

Postupak:

U čašu od 150 mL uliti do polovine otopinu ZnSO_4 , $c(\text{ZnSO}_4) = 1 \text{ M}$, i uroniti elektrodu od amalgamiranog Zn. Ta elektroda poslužit će kao referentna elektroda. U drugu čašu uliti do polovine otopinu CuSO_4 , $c(\text{CuSO}_4) = 0,1 \text{ M}$ koja sadrži Na_2SO_4 , $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ M}$. Natrijev sulfat je dodan kako bi ionske jakosti, a time i koeficijenti aktiviteta iona bakra, u obje otopine bili jednaki. Uzeti elektrolitski most (savinuta cijev koja je ispunjena otopinom elektrolita, zasićena otopina KCl, u agar-agaru) i isprati krajeve destiliranom vodom. Postaviti čaše jednu uz drugu i spojiti ih elektrolitskim mostom (vidjeti sliku 10.). Dobili smo Daniellov članak (*John Frederic Daniell, 1790-1845*).

Izmjeriti napon nastalog članka. Ako digitalni voltmetar pokaže negativan napon (negativnu elektromotornu silu), tada je potrebno zamijeniti priključnice na elektrodama. Pozitivna je elektroda označena crveno obojenom izolacijom na priključnici. Zapisati izmjerenu vrijednost kao i polaritet elektroda. Dignuti čašu u kojoj je elektroda od Zn, tako da elektrolitski most ostane uronjen u otopinu ZnSO_4 i ostaviti za kasniju upotrebu.

Vratiti otopinu CuSO_4 natrag u bocu. Oprati čašu i uliti u nju otopinu CuSO_4 , $c(\text{CuSO}_4) = 0,01 \text{ M}$ koja sadrži natrijev sulfat, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,32 \text{ M}$. Postaviti elektrodu od bakra. Uzeti referentnu elektrodu s elektrolitskim mostom i most uroniti u otopinu CuSO_4 . Izmjeriti napon nastalog članka. Zapisati izmjerenu vrijednost kao i polaritet elektroda. Vratiti otopinu CuSO_4 u bocu a otopinu ZnSO_4 iz referentne elektrode vratiti natrag u bocu s otopinom ZnSO_4 .

Izračunati teorijsku promjenu potencijala koristeći Nernstovu jednadžbu. ($E^0 = 0,3408 \text{ V}$, $z = 2$).

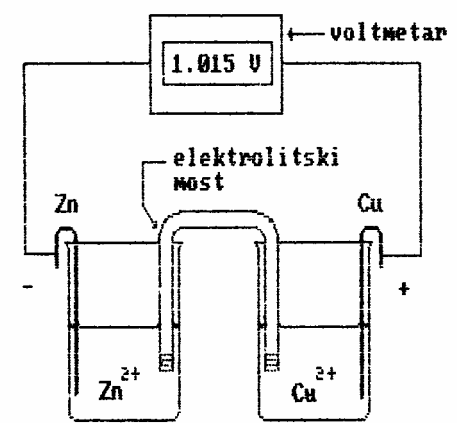
POKUS: Elektroliza

Zadatak:

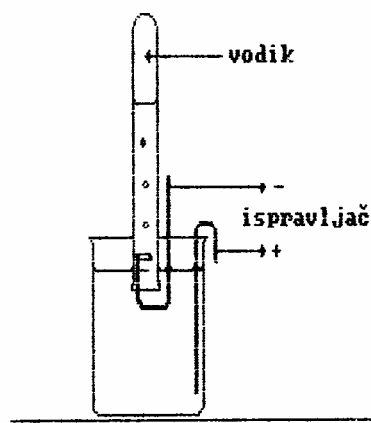
Odrediti naboj iona nastalog anodnim otapanjem bakra u otopini sumporne kiseline. Obrazloženje: Anodna reakcija otapanja bakra može se napisati u obliku:



Naboj Q utrošen za reakciju dobiva se iz poznatog naboja potrebnog za izlučivanje $1,00794 \text{ g}$, odnosno $11,2069 \text{ dm}^3$ (pri s.u.) vodika, a koji iznosi $96\,486,70 \text{ C}$.



Slika 10.



Slika 11.

Postupak:

Izvagati na analitičkoj vagi bakrenu anodu (lim) na tri decimale točnosti. Uzeti čašu od 400 mL i uliti u nju 300 mL destilirane vode, zatim lagano preko staklenog štapića uliti u vodu 25 mL otopine sumporne kiseline $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 \text{ M}$. Otopinu dobro promiješati staklenim štapićem. Uzeti epruvetu u kojoj će se sakupljati vodik razvijen na katodi i 1 cm niže od otvora pisaljkom za staklo staviti oznaku. Napuniti epruvetu razrijeđenom otopinom kiseline iz čaše, začepiti epruvetu prstom i u preokrenutom je položaju uroniti u čašu s tom istom H_2SO_4 . U epruvetu pritom ne smije ući zrak, a ako se to dogodi postupak treba ponoviti. Epruvetu uroniti u tekućinu u čaši do oznake i pričvrstiti ju hvataljom na stalak. U čašu uroniti odvagano anodu, a u epruvetu uvući katodu od spiralno namotane bakrene žice (slika 11.).

Pozvati nastavnika da pregleda aparaturu i priključiti na izvor istosmjernog napona. U epruveti se sakuplja vodik koji se razvija na katodi. Struju isključiti kada se razina tekućine u epruveti poravna sa oznakom, tj. sa razinom otopine u čaši. Oprati anodu destiliranom vodom i ostaviti da se osuši. Za to vrijeme izmjeriti volumen epruvete (do oznake) i očitati barometarski tlak i temperaturu u prostoriji. Izvagati anodu na analitičkoj vagi. Iz razlike odvaga anode izračunati masu otopljenog bakra.

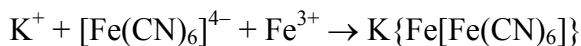
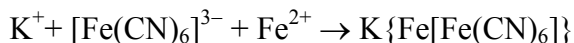
Preračunati volumen razvijenog vodika na standardne uvjete (uzeti u obzir parcijalni tlak vodene pare pri izmjerenoj temperaturi). Iz volumena razvijenog vodika proračunati električni naboj Q koji je prošao kroz sustav. Za nastajanje 22,414 L vodika pri s.u. potrebno je 96 500 C.

Iz poznate molarne mase bakra, $M(\text{Cu}) = 63,546 \text{ g/mol}$, Faradayeve konstante i dobivenih vrijednosti izračunati naboj iona z , nastalog anodnim otapanjem (oksidacijom) bakra.

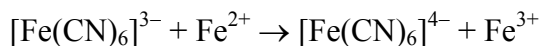
Kompleksne reakcije

1. Ciano kompleksi željeza

Od niskospinskih stabilnih kompleksa željeza(II) najznačajniji su ciano kompleksi i njihovi derivati. **Kalijeva sol** $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ poznat je pod nazivom *žuta krvna sol*. Vodene otopine heksacianoferata(II) i heksacianoferata(III) služe kao vrlo osjetljivi reagensi za dokazivanje Fe^{2+} i Fe^{3+} kationa. Zanimljivo je da u oba slučaja nastaje tamnomodra koloidna otopina ili talog potpuno istog sastava i strukture:

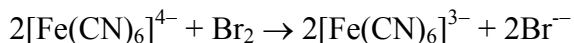


Nastajanje spojeva istog sastava objašnjava se time da u drugoj reakciji kompleksni anion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, koji zbog manje stabilne strukture djeluje kao slabo oksidacijsko sredstvo, oksidira $\text{Fe}(\text{II})$ u $\text{Fe}(\text{III})$, pa su uvjeti u obje reakcije jednaki.

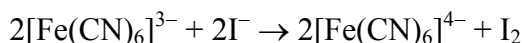


POKUS: Oksidoredukcijska svojstva ciano kompleksa željeza

Postupak: ♦(1) U epruvetu uliti otopinu kalijeva heksacianoferata(II), $K_4[Fe(CN)_6]$, i dodati bromne vode. Dolazi do oksidacije heksacianoferata(II) u heksacianoferat(III), što se vidi po promjeni boje otopine od žute do zelenkaste:



♦(2) U sljedeću epruvetu uliti otopinu kalijeva heksacianoferata(III), zakiseliti sa razrijeđenom sumpornom kiselinom i dodati otopine kalijeva jodida. Dolazi do oksidacije jodidnog iona u jod:

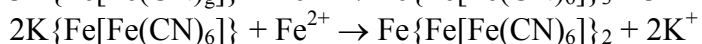
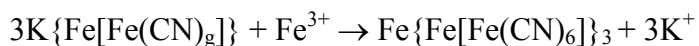


♦(3) Otopini dodati kloroforma u kojem se nastali jod otapa (otopina joda u kloroformu je ljubičaste boje).

POKUS: Dobivanje kalijeva željezova(III) heksacianoferata(II)

Postupak: ♦(1) U jednu od dvije epruvete uliti otopinu kalijeva heksacianoferata(II), a u drugu kalijeva heksacianoferata(III). Prvoj dodati otopinu željezovog(III) klorida, a drugoj otopinu željezovog(II) sulfata u omjeru volumena nešto manjem od 1, tako da otopina kompleksnih iona bude u suvišku. U oba slučaja nastaje tamnomodra koloidna otopina kompleksa istog sastava $K\{Fe[Fe(CN)_6]\}$.

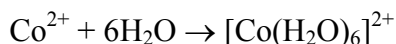
♦(2) Dio tih otopina prebaciti u druge dvije epruvete i dodati dvovalentnih, odnosno trovalentnih željeznih iona u suvišku; nastaju modri talozi.



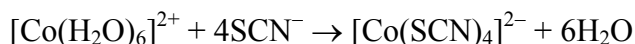
Nastale komplekse nazivao je Davidson superkompleksima. Smatra se da postoji mezomerija, te da se dvovalentni i trovalentni željezni ioni međusobno izmjenjuju prijelazom elektrona.

2. Kompleksi kobalta

Komplekse kobalta(II) možemo uglavnom podijeliti u tri skupine: komplekse s **1)** kvadratnom, **2)** tetraedarskom i **3)** oktaedarskom strukturom. **Tetraedarski kompleksi** poznati su s halogenidnim ionom i tiocijanatnim ionom. Modre su boje i svi pripadaju visokospinskim kompleksima. Vodene otopine soli kobalta(II) obojene su ružičasto jer sadrže ružičasti kompleksni ion, heksaakvakobaltov(II) kation:



To je vrlo slabi kompleks koji dodatkom kalijeva tiocijanata prelazi u kompleks tamno-modre boje, tetratiocijanatokobaltov(II) anion:

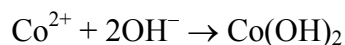


Razrjeđivanjem s velikom količinom vode gornja se ravnoteža pomiče na lijevu stranu, te ponovno dobivamo akvakompleks, ružičaste boje.

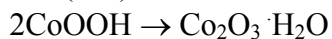
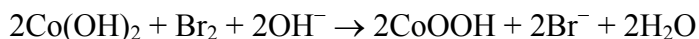
Postupak: ♦(1) U epruvetu uliti otopinu kobaltova(II) klorida i dodati kristale kalijeva tiocijanata. Boja postaje sve intenzivnija kako se kristali otapaju. ♦(2) Dobivenu otopinu uliti u čašu od 150 mL u kojoj se nalazi destilirana voda. Modra boja trenutno prelazi u ružičastu zbog stvaranja akva kompleksa.

Taloženje i svojstva kobaltova(III) hidroksida

Najveći broj kobaltonih spojeva pripada oksidacijskim brojevima II i III. Dodavanjem alkalijevih hidroksida otopini koja sadrži Co^{2+} kation taloži se kobaltov(II) hidroksid:



Istaloženi hidroksid je modre ili ružičaste boje, što ovisi o veličini čestica. Čestice modre boje su manje pa prelaze stajanjem u veće čestice ružičaste boje. Duljim stajanjem na zraku kobaltov(II) hidroksid polako se oksidira u hidratizirani smeđi ili crni CoOOH (odnosno $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Mnogo brže možemo tu oksidaciju provesti bromom u lužnatom mediju, ili otopinom hipoklorita:



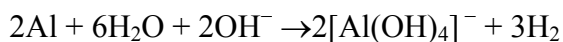
Postupak: ♦(1) U epruvetu uliti otopine kobaltova(II) klorida. Dodatkom natrijeva hidroksida(razr.) taloži se kobaltov(II) hidroksid. ♦(2) Dio taloga prenijeti u drugu epruvetu i dodati bromne vode. Oksidacija je gotovo trenutna i nastaje hidratizirani CoOOH , smeđe ili crne boje.

PRAKTIČNI PRIMJERI KEMIJSKIH REAKCIJA I

1. Dobivanje vodika

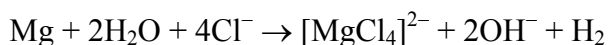
a) Dobivanje vodika reakcijom aluminijske otopine i otopine natrijeva hidroksida

Postupak: U epruvetu staviti zrnice aluminijske krupice i dodati oko 5 mL 10%-tne otopine natrijeva hidroksida. Reakcija je u početku veoma spora jer se najprije otapa zaštitni sloj aluminijske oksida koji prekriva aluminijske zrnice. Nakon nekog vremena reakcija teče sve burnije uz razvijanje vodika, što se vidi po stvaranju mjehurića.



b) Reakcija magnezija i otopine natrijeva hidroksida

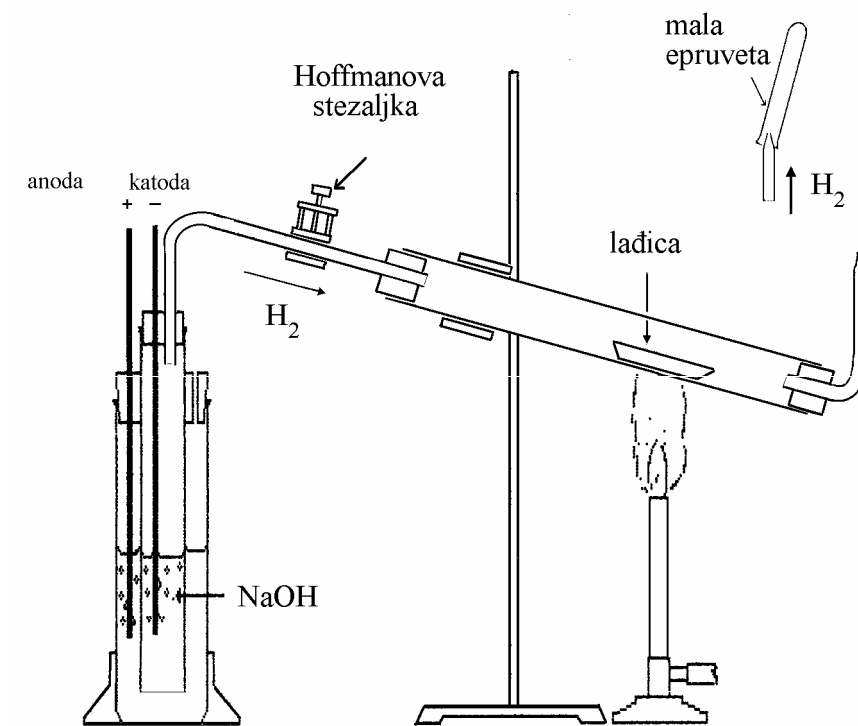
Postupak: ♦(1.) U epruvetu staviti komadić magnezija i dodati oko 5 mL 10%-tne otopine natrijeva hidroksida. Uslijed reakcije magnezija s natrijevim hidroksidom, magnezij se ubrzo prekrije magnezijevim hidroksidom. Tako nastaje zaštitni sloj, jer je magnezijev hidroksid netopljiv u lužini. ♦(2.) U otopinu dodati malo 5%-tne otopine natrijeva klorida. Dodatkom otopine natrijeva klorida reakcija magnezija s natrijevim hidroksidom se nastavlja, jer nastaje u vodi topljivi kloro kompleks magnezija. Razvija se vodik, što se vidi po stvaranju mjehurića.



2. Redukcija vodikom



Postupak: ♦(1.) Na željezni stalak učvrstiti cijev od teško taljivog stakla tako da bude malo nagnuta, kako bi se brže ispunila vodikom. ♦(2.) Na analitičkoj vagi izvagati najprije praznu lađicu, a zatim lađicu s uzorkom. ♦(3.) Staviti lađicu s uzorkom u cijev na stalku, kao što je prikazano na *Slici 2*. Cijev s desne strane zatvoriti gumenim čepom kroz koji prolazi uska savinuta cijev. ♦(4.) Za razvijanje vodika koristi se elektrolitska ćelija prikazana na *Slici 2*. U ćeliji se nalazi 20 %-tna vodena otopina NaOH (dodaje se radi povećanja električne provodnosti), a elektrode su od nikla. ♦(5.) U lađici stola nalazi se priključni kabel. **Crveni priključak spaja se na anodu (+), dok se crni priključak spaja na katodu (-) elektrolitske ćelije.** Kabel se priključuje na ispravljač koji se nalazi na stolu tako da se anoda spoji s pozitivnim polom, a katoda s negativnim polom ispravljača. **PAZITI DA SE KONTAKTI PRIKLJUČAKA MEĐUSOBNO NE DODIRNU**



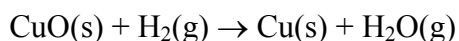
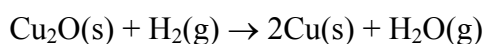
Slika 12. Aparatura za redukciju s vodikom
JER ĆE DOĆI DO KRATKOG SPOJA NA ISPRAVLJAČU!!!

♦(6.) Izvor vodika povezati sa cijevi od teško taljivog stakla. Kontrolni preklopnik ispravljača treba postaviti u položaj “*STALAN NAPON*” i ispravljač uključiti. Ako nešto nije u redu s aparaturom, zasvijetli jedna od signalnih dioda; dioda označena s $I \ll$ zasvijetli ako je struja premala, a dioda označena s $I \gg$ ako je struja prevelika.

♦(7.) Provjeriti aparaturu i ispraviti pogrešku pa pritisnuti tipku **RESET**. Ako dioda i dalje svijetli pozvati nastavnika. Podesiti jačinu struje tako da kazaljka instrumenata označenog sa “*I*” pokazuje na **oznaku 5 na skali**, što odgovara jačini struje od **2 A**. **Ako se tijekom rada elektrolitska ćelija previše zagrije** i razvijanje vodika postane prebruno (otpor elektrolita se zagrijavanjem smanjuje), smanjiti struju i ćeliju ohladiti vodom kako je prikazano na Slici 12.

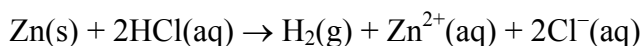
♦(8.) Nakon deset minuta vodik hvatati u malu epruvetu i **izvesti probu na praskavac**. Proba na praskavac izvodi se na sljedeći način: Uхватiti epruvetu između kažiprsta i srednjeg prsta tako da bude otvorom okrenuta prema dolje. Otvor epruvete staviti na vrh savinute cijevi da se puni vodikom (Slika 12.). Nakon nekog vremena začepiti otvor palcem, epruvetu prinijeti plameniku, okrenuti je otvorom prema gore i maknuti palac. Ako se čuje prasak ili fijuk, znači da u epruveti još ima praskavca (smjesa vodika i zraka).

♦(9.) **Tek kad je proba na praskavac negativna, može se cijev početi zagrijavati plamenikom.** Redukcija smjese oksida CuO i Cu_2O zbiva se prema jednadžbama:



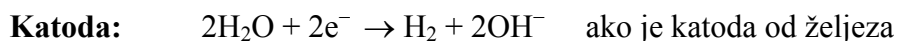
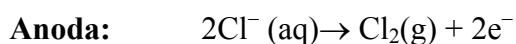
Završetak redukcije vidi se po promjeni boje uzorka u ladici, koja iz crne boje oksida prelazi u crvenu boju bakra. ♦(10.) Nakon toga prekinuti zagrijavanje. **Aparatura se ne smije rastaviti prije nego što se potpuno ohladi u struji vodika.** ♦(11.) Tek tada izvaditi ladicu i izvagati. ♦(12.) Ispravljač isključiti, a cijev za dovod vodika zatvoriti Hofmanovom stezaljkom. Iz dobivenih rezultata izračunati empirijsku formulu oksida.

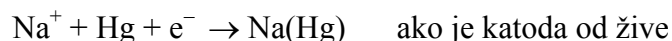
Vodik potreban za redukciju može se dobiti i reakcijom cinka i klorovodične kiseline prema sljedećem postupku: U generator za razvijanje plinova (u obliku U cijevi) staviti granule cinka i zatim generator učvrstiti pomoću hvataljke na željezni stalak. U drugi krak generatora uliti razrijeđenu klorovodičnu kiselinu (1 : 1). Otvor generatora začepiti gumenim čepom. Vodik nastaje prema jednadžbi:



3. Dobivanje klora, broma i joda

Dobivanje klora elektrolizom otopine NaCl je vrlo važan industrijski postupak kojim se osim klora može dobiti NaOH , odnosno NaClO_3 , što ovisi o uvjetima tijekom elektrolize. Prilikom elektrolize vodene otopine natrijeva klorida na elektrodama se zbivaju sljedeće reakcije:

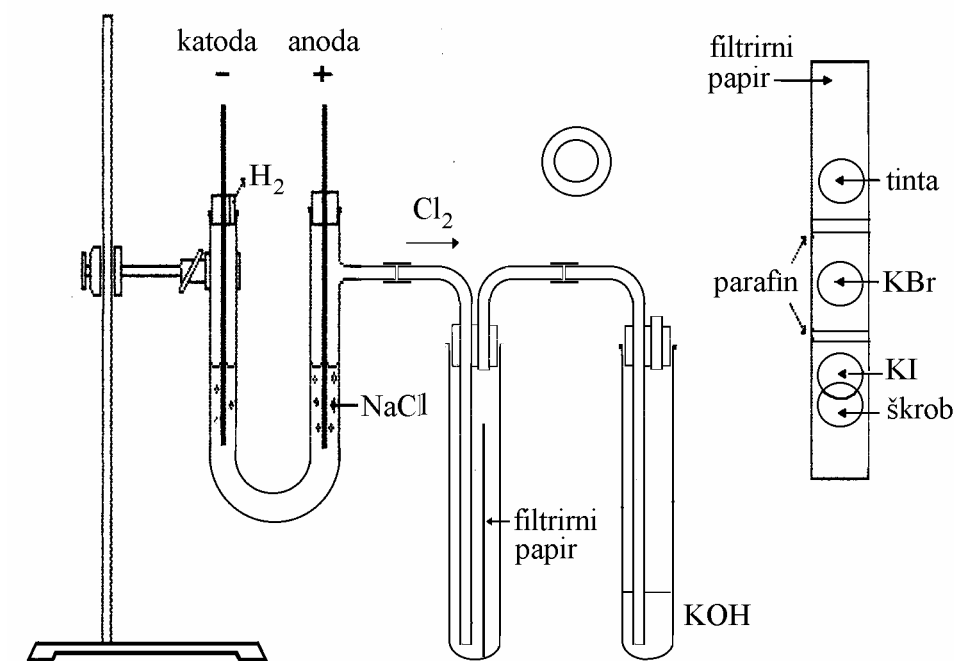




Ako je katoda od žive, radi velike prenapetosti za redukciju vodikova iona na živi, na katodi se reducira natrijev kation. Nastali natrij sa živom tvori amalgam.



Postupak: ♦(1.) U staklenu U–cijev uliti do 1/2 njene visine otopinu natrijeva klorida i cijev pričvrstiti na stalak pomoću hvataljke (*Slika 13*). U oba kraka U-cijevi uroniti grafitne elektrode koje su provučene kroz čepove. ♦(2.) Od tehničara tražiti traku filter papira na koju je kistom nanešena otopina parafina u benzinu, tako da je traka podijeljena na tri djela. Na donji dio papira kapnuti po kap otopine škroba i kalijeva jodida, na srednji dio kap otopine kalijeva bromida a na gornji dio trake kap razrijeđene tinte, kao što prikazuje *Slika13*. ♦(3.) Izlaznu cijev iz epruvete spojiti s epruvetom koja sadrži otopinu NaOH. Priključiti elektrode na izvor istosmjernog napona i provesti elektrolizu. Pažljivo promatrati zbivanja. ♦(4.) Po završenom akesperimentu isključiti izvor istosmjerne struje i pažljivo izvaditi elektrode iz otopine. Pritom treba **paziti da se otopina što manje miješa**. Elektrode isprati običnom i destiliranom vodom, osušiti filter papirom i spremiti. ♦(5.) U anodni prostor i u epruvetu s NaOH dodati 2-3 kapi otopine anilinhidroklorida (C₆H₅NH₃Cl). Pojavljuje se tamno plavo obojenje, jer anilin reagira s hipokloritnim anionom koji nastaje prethodnim disproporcijom klorina u lužnatom mediju. ♦(7.) U katodni prostor kapnuti kap otopine indikatora



Slika 13. Aparatura za dobivanje klorina, broma i joda

fenolftaleina. Otopina pocrveni zbog prisustva OH⁻ iona. Zapisati sva zapažanja u dnevnik i objasniti odgovarajućim jednadžbama reakcija.

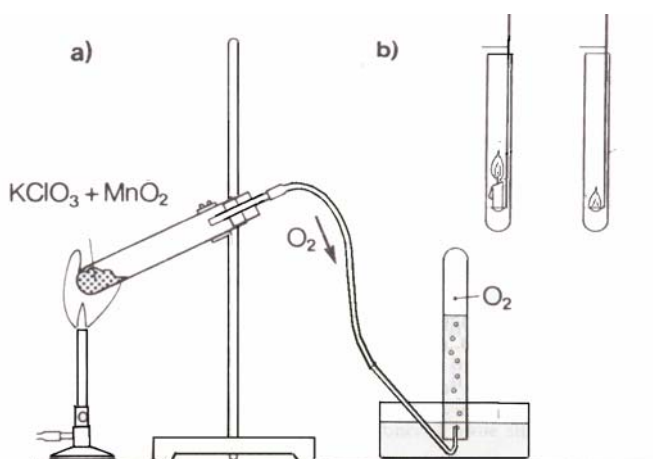
4. Dobivanje i svojstva kisika

Kisik je plin bez boje, mirisa i okusa. Industrijski se dobiva frakcijskom destilacijom tekućeg zraka. Transportira se u čeličnim bocama pod tlakom od 150 bar ili ukapljen. Velike količine kisika troše se pri suvremenoj proizvodnji čelika.

Kisik se u laboratoriju može dobiti termičkim raspadom kalijeva permanganata ili kalijeva klorata kojemu je kao katalizator dodan MnO_2 :

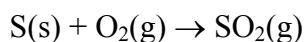


Postupak: ♦(1.) U epruvetu od teško taljivog stakla staviti nekoliko grama kalijeva permanganata ili smjese kalijeva klorata i maganova dioksida. Epruvetu u kosom položaju učvrstiti na stalak i začepiti gumenim čepom kroz koji je provučena kratka staklena cijev s gumenim nastavkom (Slika 14.). ♦(2.) Dvije velike epruvete za sakupljanje kisika napuniti do vrha vodom. Jednu pokriti staklenom pločicom i preokrenutu staviti u pripremljenu kristalizirku s vodom, a drugu odložiti. ♦(3.)

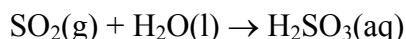


Slika 14. Dobivanje i svojstva kisika

Epruvetu s kalijevim permanganatom pažljivo zagrijavati plamenikom. Razvija se kisik koji potiskuje vodu iz epruvete u kristalizirku. ♦(4.) Kada se epruveta ispunila kisikom, izvaditi ju iz vode i prekriti staklenom pločicom ili satnim stakalcem. Na njeno mjesto uroniti drugu veliku epruvetu i nastaviti sa zagrijavanjem reakcijske smjese. ♦(5.) Maknuti satno stakalce s prve epruvete napunjene kisikom i u tu epruvetu uroniti tinjajuće drvce ili zapaljenu svijeću. U čistom kisiku tinjajuće drvce se zapali, a svijeća intenzivno gori. ♦(6.) Kada se druga epruveta napuni kisikom, prekinuti zagrijavanje i cijev izvaditi iz vode, kako hlađenjem epruvete u nju ne bi ušla voda. ♦(7.) Izvaditi drugu epruvetu iz vode, pokriti ju satnim stakalcem i prenijeti u digestor. ♦(8.) Na trenutak s epruvete maknuti pokrovno stakalce, uliti u epruvetu oko 2 mL destilirane vode i brzo unijeti željeznu žlicu s gorućim sumporom. Epruvetu ponovno poklopiti (Slika 14b). Sumpor u kisiku gori intenzivnim plavim plamenom:

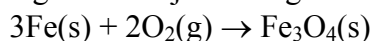


Nastali sumporov dioksid otapa se u vodi stvarajući sumporastu kiselinu:



Sumporastu kiselinu možemo dokazati lakmus papirom. Nakon završenog eksperimenta epruvetu u digestoru napuniti do vrha vodom i oprati.

♦(9.) Umjesto sumpora, u epruvetu s kisikom može se staviti i užarena željezna vuna. Na željeznu žicu lagano namotati malo željezne vune, zažariti na plamenu i brzo unijeti u epruvetu napunjenu kisikom. Željezna vuna vrlo intenzivno izgara stvarajući mnogo iskrica:



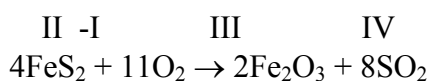
♦(10.) Ako je kisik dobiven zagrijavanjem kalijeva permanganata, presuti mali dio krutine u drugu epruvetu i zagrijavati tako dugo dok sav kalijev permanganat ne izreagira. ♦(11.) Kada se sadržaj epruvete ohladi, sipati sadržaj epruvete u čašu s vodom kojoj je dodan natrijev hidroksid. Nakon miješanja, na dno čaše sedimentira crni manganov dioksid. ♦(12.) Dio otopine iz čaše prelići u drugu čašu i zakiseliti sa sumpornom kiselinom. Zelena boja manganata mijenja se u ljubičastu boju permanganata zbog reakcije disproporcioniranja:



PRAKTIČNI PRIMJERI KEMIJSKIH REAKCIJA II

1. Dobivanje sumporova dioksida

Sumporov dioksid, SO₂, je otrovan plin neugodna, bockava mirisa. U vodi se lako otapa ($c(\text{SO}_2) \cong 2 \text{ mol/L}$ pri 15⁰C), a vodena otopina pokazuje kiselu reakciju. Industrijski se dobiva izgaranjem sumpora ili prženjem sulfidnih ruda, primjerice pirita:



U gradovima i industrijskim područjima sumporov dioksid nastaje izgaranjem fosilnih goriva, ugljena i nafte, koja sadrže sumpor. Uz dim i maglu, SO₂ je glavni uzrok nastajanja “smoga”, za bilje i ljude štetne atmosfere koja djeluje i korozivno na konstrukcijske materijale, kamen, beton, željezo ...

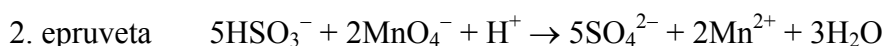
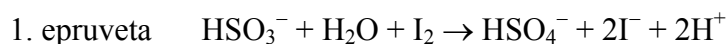
Zadatak: Izračunajte masenu koncentraciju (mg/L) otopljenog sumporova dioksida u kišnici, ako je njegova masena koncentracija u zraku prije kiše iznosila 60 μg/m³, što je najveća dopuštena količina SO₂ u zraku. Kiša je uklonila sav sumporov dioksid koji se nalazio u sloju zraka visine 500 m, a ukupna količina kiše iznosila je 3 L/m²

U laboratoriju se sumporov dioksid najčešće dobiva djelovanjem kiseline na sulfite.

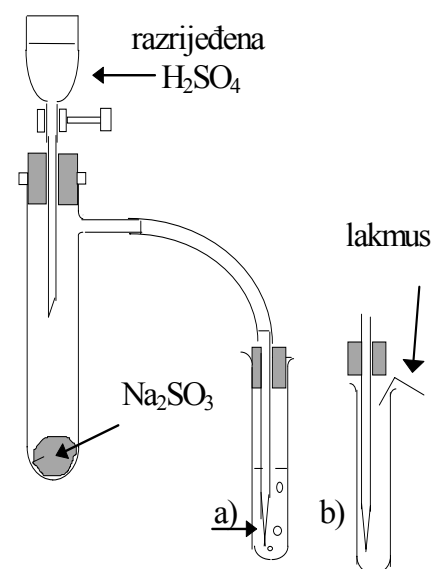
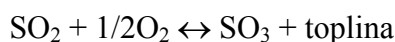
Postupak: ♦(1.) U generator za razvijanje plinova (velika epruveta za odsisavanje sa lijevkom za dokapavanje tekućine, slika 15a.) staviti oko 2 g natrijeva sulfita, epruvetu generatora začepiti čepom s lijevkom i učvrstiti epruvetu na stalak. Stegnuti Hofmanovu stezaljku na cijevi koja spaja lijevak s epruvetom generatora i u lijevak uliti razrijeđenu sumpornu kiselinu (1 : 4). ♦(2.) Pripremiti četiri epruvete, od kojih jedna mora biti suha. U prvu epruvetu staviti 1 mL vodene otopine joda, u drugu 1 mL vrlo razrijeđene zakiseljene otopine kalijeva permanganata, (navedene otopine su već pripremljene za taj pokus), a u treću epruvetu staviti malo destilirane vode (oko 1 mL) i dodati kap kiselobaznog indikatora metiloranža. ♦(3.) Na odvodnu gumenu cijev generatora učvrstiti gumenu cijev sa staklenim nastavkom i čepom. Staviti cijev **u epruvetu s otopinom joda**, tako da se epruveta začepi. (Topljivost sumporova dioksida u vodi je velika; 1 mL vode otopi 40 mL sumporova dioksida pri sobnoj temperaturi, pa epruveta s vodom ili vodenom otopinom neke tvari u koju uvodimo SO₂ može biti začepljena.) ♦(4.) Oprezno otpustiti Hofmanovu stezaljku, tako da sumporna kiselina vrlo polako dokapava na kristale natrijeva sulfita. Pritom se u epruveti razvija sumporov dioksid:

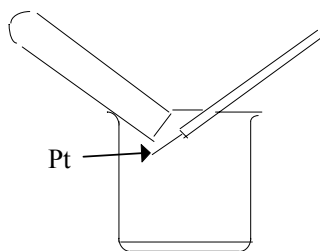


Razvijanje sumporova dioksida može se ubrzati tako da se epruveta generatora malo zagrije plamenikom. ♦(5.) Izvaditi cijev iz epruvete s otopinom joda i uvesti sumporov dioksid u epruvetu s otopinom kalijeva permanganata, a zatim u epruvetu s destiliranom vodom. U epruvetama se zbivaju se sljedeće reakcije:



♦(6.) U četvrtu, suhu epruvetu također uvesti sumporov dioksid, pri čemu se čep ne stavlja u otvor epruvete (slika 15 b). Sumporov dioksid uvesti sve dok navlaženi lakmus papir prislonjen na otvor epruvete ne promijeni boju. Sumporov dioksid koji se sakupio u epruveti može se oksidirati u sumporov trioksid s kisikom iz zraka:



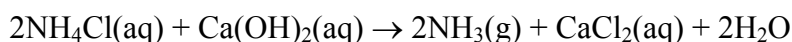
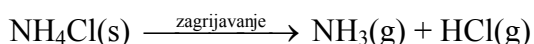


Zbog egzotermnosti reakcije povoljno je reakciju provesti na što nižoj temperaturi, jer se na višoj temperaturi ravnoteža pomiče na stranu reaktanata, tj. sumporov trioksid se raspada. Pri nižim temperaturama je brzina reakcije premala, pa se koriste katalizatori. Tako na pr. u prisutnosti platine reakcija teče dovoljno brzo već na $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, a u prisutnosti željezova oksida na $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. ♦(7) Sumporov dioksid je oko dva puta teži od zraka pa se može “izliti” iz jedne posude u drugu. “Izliti” sumporov dioksid iz epruvete preko, do crvenog žara ugrijane oksidirane željezne žice (ili zagrijane platinske žice ili zagrijanog platiniranog azbesta namotanog na željeznu žicu) u čašu od 150 mL. Uz slobodan pristup kisika nastaje sumporov trioksid koji s prisutnom vlagom u zraku daje bijelu maglu sumporne kiseline. Dodati u čašu malo vode i pričekati da se nastali SO_3 otopi u

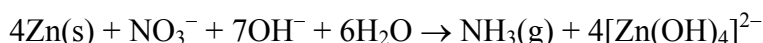
vodi. Nastanak sumporne kiseline u otopini dokaže se tako da se u čašu doda otopine barijeva klorida. Ako je prisutan sulfatni anion, nastaje netopljivi talog barijeva sulfata.

2. Dobivanje amonijaka

Amonijak se u laboratoriju može dobiti zagrijavanjem amonijevih soli neoksidirajućih kiselina ili zaluživanjem njihovih vodenih otopina:



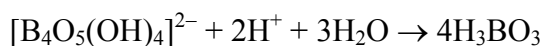
Jedna od reakcija koja se u laboratoriju rabi za dobivanja amonijaka (azana) je reakcija natrijeva nitrata sa cinkom iz Dewardove legure u lužnatom mediju.



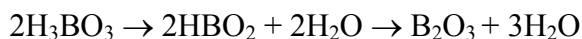
Postupak: U epruvetu staviti oko 0,1 g Dewardove legure i oko 3 mL otopine natrijeva nitrata ($w(\text{NaNO}_3) = 10\%$). Zatim u epruvetu oprezno dodati oko 3 mL otopine natrijeva hidroksida ($w(\text{NaOH}) = 15\%$). Reakcija je u početku spora, ali se s vremenom odvija sve burnije, uz razvijanje topline. Reakcijom nastali amonijak osjeća se po karakterističnom bockavom mirisu, a dokazuje se navlaženim crvenim lakmus-papirom.

3. Dobivanje borne kiseline

Borna kiselina, H_3BO_3 , je kod sobne temperature kruta tvar ljuskastih sjajno bijelih kristala masnog opipa. Ovakav oblik kristala nastaje kao posljedica sp^2 -hibridizacije atoma bora pri čemu nastaje slojevita struktura u kojoj su molekule H_3BO_3 povezane vodikovom vezom. Borna kiselina dobiva se zakiseljavanjem sa klorovodičnom ili sumpornom kiselinom vruće koncentrirane otopine boraksa prema:



Hlađenjem iz otopine kristalizira slabo topljiva borna kiselina. Zagrijavanjem borna kiselina gubi vodu postupno prelazeći najprije u metabornu kiselinu, HBO_2 , a tek jačim ili duljim zagrijavanjem u borov(III) oksid:

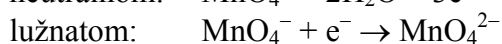
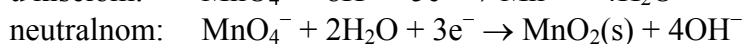


Dehidracija je praćena kondenzacijom kao i kod ortosilicijske kiseline, H_4SiO_4 . Prema tome metabornatna kiselina nije monomolekularni već visoko polimerizirani spoj, $(\text{HBO}_2)_n$.

Postupak: ♦(1) Zagrijati u čaši 25 mL vode do vrenja a zatim uz miješanje otopiti 10 g boraksa, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i dodati oko 15 mL otopine klorovodične kiseline ($w(\text{HCl}) = 25\%$) koja je u suvišku. **Otopina mora biti kisela**, provjeriti lakmus papirom. Čašu poklopiti satnim stakalcem i ostaviti da se polagano hladi. ♦(2) Izlučene kristale borne kiseline odijeliti od otopine filtriranjem kroz Büchnerov lijevak. Kristale isprati destiliranom vodom, osušiti između listića filter papira, vagati i izračunati stupanj iskorištenja. **PREPARAT PREDATI**.

4. Dobivanje kalijeva manganata i kalijeva permanganata

Kalijev manganat se može dobiti taljenjem spojeva mangana(IV) s kalijevim hidroksidom u prisutnosti oksidacijskog sredstva. Manganati su stabilni samo u alkalnom mediju, zelene su boje. U kiselom mediju disproporcioniraju se na spojeve oksidacijskog broja VII (permanganate) i IV (hidratizirani manganov(IV) oksid). Osim disproporcioniranjem manganata, **permanganat** se može dobiti i njihovom oksidacijom na anodi. Permanganatni ion je jedno od najjačih uobičajenih oksidacijskih sredstava. Redukcija permanganatnog iona ovisi o pH:

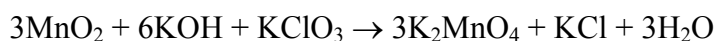


Permanganatni ion je stabilan u širokom području pH, polagano se raspada, posebno pod utjecajem svjetlosti, prema jednadžbi:



Gornja se reakcija usporava u neutralnom i slabo lužnatom mediju, pa se otopine permanganata čuvaju u tamnim bocama, a pH otopine mora biti nešto iznad 7. Permanganatni ion oksidira gumu i papir pa se čuva u boci sa staklenim čepom a vodena otopina permanganata se filtrira kroz sinter lijevak.

Postupak: ♦(1) Staviti na željezni lim malo smjese MnO_2 , KClO_3 i KOH (U omjeru 10 g MnO_2 , 13 g KOH i 5 g KClO_3). Lim postaviti na tronog i zagrijavati plamenikom. Nastaje talina, koja se prestankom zagrijavanja skruti. Zagrijavanjem dolazi do reakcije:



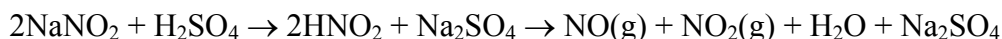
♦(2) Reakcijsku smjesu nakon zagrijavanja (zagrijava se do prestanka izlazenja vodene pare) smrviti i otopiti u 10 mL destilirane vode. Bistru tamnozelenu otopinu odekantirati i zakiseliti razrijeđenom sumpornom kiselinom. Dolazi do disperzorcioniranja manganata i nastaje permanganatni anion, ljubičaste boje:



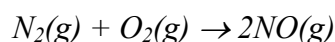
KEMIJSKI SPOJEVI I OKOLIŠ

POKUS: Dobivanje smjese dušikova(II) i dušikova(IV) oksida

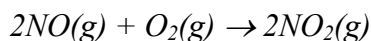
Djelovanjem jake kiseline (npr. sumporne kiseline) na nitrite nastaje nepostojana dušikasta kiselina koja se odmah raspada na dušikov(II) i dušikov(IV) oksid (tzv. *nitrozne plinove*) prema jednadžbi:



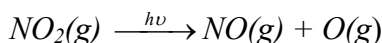
♣ *Dušikovi oksidi zagađuju zrak u gradovima, gdje nastaju u automobilskim motorima spajanjem kisika i dušika (oko 2 g po kilometru pređenog puta):*



Polaganom oksidacijom s kisikom iz zraka nastaje NO₂:

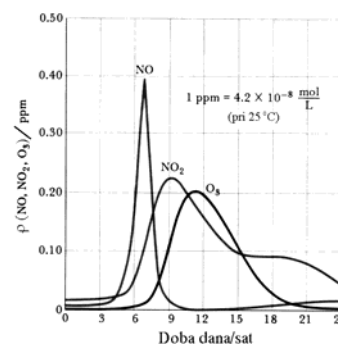


Djelovanjem sunčevog svjetla dušikov dioksid se raspada na dušikov oksid i atomni kisik koji s molekulskim kisikom daje ozon:

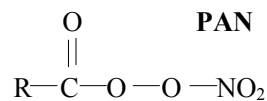


Ovisnost udjela gore navedenih tvari u zraku o dobu dana prikazuje slika 16.

Reakcijom ozona, dušikovitih oksida i nesagorenih ugljikovodika koje također ispuštaju automobili nastaju i mnogi drugi štetni spojevi čija je koncentracija najveća oko podneva. Najpoznatiji je PAN, peroksiacilnitrat, tvar koja jako nadražuje oči i otežava disanje. ♣



Slika 16.



R je dio molekule ugljikovodika npr: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$

Postupak: Pokus se izvodi u digestoru. U čašu od 150 mL uliti oko 1 mL svježe pripremljene otopine natrijeva nitrita, dodati približno isti volumen razrijeđene otopine sumporne kiseline i odmah poklopiti satnim stakalcem. Reakcijom nastaju otrovni nitrozni plinovi. Nakon završenog pokusa čašu u digestoru napuniti s vodom da se iz čaše istjeraju nitrozni plinovi.



Dušikov(II) oksid je bezbojan i vrlo otrovan plin koji se s kisikom iz zraka vrlo lako oksidira u dušikov(IV) oksid. Dušikov(IV) oksid je plin smeđe boje, vrlo je otrovan.

Utjecaj freona i ozona na okoliš obradit će se putem seminarskih radova i kratkih izlaganja studenata, a na temelju preporučene literature.

VJEŽBA 1. ČISTE TVARI

Prezime i ime _____

Grupa _____

Datum _____

Pokus: *Frakcijska destilacija*

Eksperimentalni podaci:

Broj frakcije	t_w /°C	$V(\text{NaOH})/\text{mL}$	$w(\text{CH}_3\text{COOH})$
1.			
2.			
3.			

Jednadžba reakcije neutralizacije: _____

Upotrebljeni kiselo-bazni indikator: _____

Zaključak: _____

Pokus: *Papirna kromatografija*

Eksperimentalni podaci: $l(\text{otapala}) = \text{_____ cm}$

Zona	l/cm	R_f	jednadžba reakcije identifikacije
1.			
2.			
3.			

Zaključak: _____

Pokus: *Sublimacija*

m (smjese) = _____ g

$m(\text{NH}_4\text{Cl})$ subl. = _____ g

$w(\text{NH}_4\text{Cl})$ smjesa = _____ %

Zaključak: _____
: _____

Crteži aparatura: (nacrtati na poledini radnog lista)

VJEŽBA 2. ZAKONI KEMIJSKOG SPAJANJA

Prezime i ime _____

Grupa _____

Datum _____

Pokus: *Zakon stalnih omjera masa*

Eksperimentalni podaci:

$m(\text{Cu}) =$ _____ g
$m(\text{čaša}) =$ _____ g
$m(\text{čaša} + \text{Cu}_x\text{Cl}_y) =$ _____ g

Račun:

$$m(\text{Cu}_x\text{Cl}_y) = \text{_____}$$

$$m(\text{Cl}) = m(\text{Cu}_x\text{Cl}_y) - m(\text{Cu}) = \text{_____}$$

$$n(\text{Cu}) = m(\text{Cu})/M(\text{Cu}) = \text{_____}$$

$$n(\text{Cl}) = m(\text{Cl})/M(\text{Cl}) = \text{_____}$$

Empirijska formula spoja: _____

Jednadžba otapanja bakra u razrijeđenoj dušičnoj kislini:

Pokus: *Zakon spojnih masa*

Eksperimentalni podaci:

$m(\text{Zn}) =$ _____ g	$p =$ _____ Pa
$V(\text{H}_2) =$ _____ m ³	$T =$ _____ K
	$p(\text{H}_2\text{O}) =$ _____ Pa

Račun:

$$n(\text{H}_2) = \text{_____}$$

$$m(\text{H}_2) = \text{_____}$$

$$m_s(\text{Zn}) = \text{_____}$$

Crtež:

VJEŽBA 3a.**AGREGATNA STANJA MATERIJE**_____
Prezime i ime_____
Grupa_____
Datum**Pokus:** *Određivanje molarnog volumena kisika*

Eksperimentalni podaci:

 $m_1 =$ _____ g $p =$ _____ Pa $m_2 =$ _____ g $T =$ _____ K $V(\text{O}_2) =$ _____ L**Račun:** $m(\text{O}_2) =$ $n(\text{O}_2) =$ $V^\theta(\text{O}_2) =$ $V_m^\theta(\text{O}_2) =$

Crtež aparature:

VJEŽBA 3b.**AGREGATNA STANJA MATERIJE**_____
Prezime i ime_____
Grupa_____
Datum**Pokus:** *Provjera Boyle-Mariotteova zakona***Eksperimentalni podaci:**

$p_1 =$ _____ Pa	$T =$ _____ K
$V_1 =$ _____ m ³	$\rho(\text{H}_2\text{O}) = 10^3 \text{ kg/m}^3$
$V_2 =$ _____ m ³	$g = 9,81 \text{ m/s}^2$
$h =$ _____ m	

Račun:

$$\Delta p = \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot g \cdot h =$$

.....

$$p_2 = p_1 + \Delta p =$$

.....

$$p_1 \cdot V_1 =$$

.....

$$p \cdot V =$$

.....

Pokus: *Provjera Gay-Lussacova zakona***Eksperimentalni podaci:**

$p =$ _____ Pa
$V_1 =$ _____ m ³
$T_1 =$ _____ K
$T_2 =$ _____ K
$\Delta V =$ _____ m ³

Račun:

$$V_2 = V_1 + \Delta V =$$
 _____ m³

$$V_1 / T_1 =$$
 _____ m³/K

$$V_2 / T_2 =$$
 _____ m³/K

Crtež aparature

VJEŽBA 4. OTOPINE I NJIHOVA SVOJSTVA

Prezime i ime

Grupa

Datum

Pokus: Otopine tekućina u tekućinama

voda -etanol	
voda-etileter	
voda-toluen	

Zaključak:

.....

Pokus: Otopine krutina u tekućinama

ad. 1.)

$m(\text{KNO}_3)/\text{g}$				
$t/^\circ\text{C}$				

Dobivenu ovisnost prikazati grafički na milimetarskom papiru i priložiti radnom listu.

ad. 2.)

	voda	etanol	tetraklormetan
NaCl			
Parafin			

Pokus: Otopine elektrolita

Priprava otopine _____ koncentracije _____ mol/L

$V =$ _____ mL

Račun:

.....

.....

	H_2O	H_3PO_4	HCl	CH_3COOH	NH_3
R/Ω					
$\kappa/\text{S m}^{-1}$					

Zaključak:

VJEŽBA 5.**VRSTE KEMIJSKIH REAKCIJA I**_____
Prezime i ime_____
Grupa_____
Datum**Pokus:** *Redoks reakcije*

a) oksidacija: _____

redukcija: _____

b) oksidacija: _____

redukcija: _____

c) oksidacija: _____

redukcija: _____

ELEKTRODNE REAKCIJE**Elektroliza**

Eksperimentalni podaci

 m_1 (anoda) = _____ g $T =$ _____ K m_2 (anoda) = _____ g $p =$ _____ Pa $V(\text{H}_2) =$ _____ mL $p(\text{H}_2\text{O}) =$ _____ Pa**Račun:** $m(\text{Cu}) = m_1 - m_2$ $n(\text{Cu}) =$ $V^0(\text{H}_2) =$ $Q =$ $z = \frac{Q}{n(\text{Cu}) \cdot F} =$

VJEŽBA 6.**VRSTE KEMIJSKIH REAKCIJA II**

Prezime i ime

Grupa

Datum

Pokus: *Kompleksne reakcije - reakcije izmjene liganada*

Jednadžba reakcije: _____

$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) =$ _____ g

$m(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) =$ _____ g

Prema jednadžbi reakcije: $m(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) =$ _____ g

Vlastito iskorištenje: $\eta =$ _____ %

Pokus: *Ciano kompleksi željeza*

Jednadžba reakcije: _____

Zaključak: _____

Pokus: *Kompleksi kobalta*

Jednadžba reakcije: _____

Zaključak: _____

Pokus: *Taloženje i svojstva kobaltova (III) hidroksida*

Jednadžba reakcije: _____

Zaključak: _____

VJEŽBA 7. BRZINA KEMIJSKE REAKCIJE_____
Prezime i ime_____
Grupa_____
Datum**Pokus:** *Utjecaj koncentracije i temperature na brzinu reakcije***a) Utjecaj koncentracije na brzinu raspada $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$**

Jednadžba reakcije: _____

Eksperimentalni podaci: $t =$ _____ $^{\circ}\text{C}$

Epr. br.	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$	$V(\text{H}_2\text{O})$	$V(\text{H}_2\text{SO}_4)$	$c(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3)$	t
1.					
2.					
3.					

Ovisnost t o $c(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ prikazati grafički na milimetarskom papiru i priložiti uz radni list**b) Utjecaj temperature na brzinu raspada $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$** Eksperimentalni podaci: $c(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$ _____ M

Epr. br.	T	t	$1/T$	$1/t$	$\log(1/t \cdot \text{s})$
1.					
2.					
3.					

Ovisnost $\log(1/t \cdot \text{s})$, (na y osi sa skalom od 0 do -3), o $1/T$ (na x-osi sa skalom od $3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ do $4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) prikazati grafički na milimetarskom papiru i priložiti uz radni list.**Pokus:** *Utjecaj katalizatora na brzinu kemijske reakcije*

Jednadžba reakcije: _____

Zaključak: _____

Jednadžba reakcije: _____

Zaključak: _____

VJEŽBA 8. KEMIJSKA RAVNOTEŽA

Prezime i ime

Grupa

Datum

Pokus: *Određivanje konstante disocijacije pH-metrijskog indikatora*

Eksperimentalni podaci:

pH (pufera) = _____ kada je $[In^-] = [HIn]$ $K = 10^{-4}$ M

Pokus: *Određivanje koncentracije otopine NaOH*

Jednadžba reakcije: _____

Eksperimentalni podaci

$V(\text{NaOH}) = 5 \text{ mL}$

$V(\text{HCl}) = \text{_____ mL}$

$c(\text{HCl}) = \text{_____ mol/L}$

Prema jednadžbi reakcije: $n(\text{HCl}) : n(\text{NaOH}) = \text{_____} : \text{_____}$

$n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = \text{_____} = \text{_____ mol}$

$n(\text{NaOH}) = \text{_____} \cdot n(\text{HCl}) = \text{_____} = \text{_____ mol}$

$c(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH})/V(\text{NaOH}) = \text{_____} = \text{_____ mol/L}$

Pokus: *Određivanje koncentracije otopine joda*

Jednadžba reakcije: _____

Eksperimentalni podaci i račun:

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \text{_____ mL}$

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \text{_____ mol/L}$

$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \text{_____} = \text{_____ mol}$

Pokus: *Ravnoteže u otopinama kompleksa*

Zaključak:

PRILOG

POKUS: *Razdvajanje smjese sublimacijom*

Svrha pokusa:

Rastavljanje smjese natrijevog klorida i amonijevog klorida sublimacijom

Postupak:

Na analitičkoj vagi izvažemo 2 g smjese natrijeva i amonijeva klorida. Smjesu žličicom pažljivo prenesemo u epruvetu od teško taljivog stakla. Epruvetu s uzorkom učvrstimo na stalak u kosom položaju. Na otvor epruvete stavimo čep od malo vate. Dio epruvete s uzorkom lagano zagrijavamo plamenikom. Jakost plamena postupno pojačavamo sve dok ne primijetimo da uzorak sublimira. Na hladnijem dijelu epruvete stvara se naslaga amonijeva klorida, a natrijev klorid ostaje na dnu epruvete. Nakon 10 minuta prekinemo zagrijavanje i pustimo da se epruveta ohladi. Pripremimo lađicu od papira i izvažemo ju. Sastružemo spatulom odsublimirani amonijev klorid sa stijenki epruvete u lađicu. Izvažemo lađicu s amonijevim kloridom. Uz pretpostavku da je sav amonijev klorid sublimirao izračunamo maseni udio amonijeva klorida u uzorku.

Rezultate pokusa zabilježimo u dnevnik i radni list.