

POSKUSI V FIZIKALNI KEMIJI / KINETIKA V KEMIJI

Uvodna navodila

Laboratorijski dnevnik:

Eksploimentalne meritve v laboratoriju, pa najsi bodo razvojno, analizno ali industrijsko naravnane, so kljub napredku računalniških metod in simulacij še vedno hrbtenica raziskovalnega procesa. V kolikor želimo meritve shraniti, pa jih moramo zapisati v obliki, ki bo ustrezno berljiva in razumljiva. Laboratorijski dnevnik je zaradi tega temelj vsakega raziskovalnega dela, saj v njega vnašamo načrte, opazovanja in rezultate eksperimentov. Sam namen laboratorijskega dnevnika je, da ohrani meritve in ugotovitve izvedenih eksperimentov, ter prepreči njihovo izgubo ali pozabo.

Laboratorijski dnevnik bo v tem primeru sestavljen iz poročil posameznih laboratorijskih vaj. Posamezno poročilo naj vsebuje kratek in jedrnat zapis namena, metode in rezultate in komentarje eksperimenta.

Po principu »pametni pišejo...« naj bosta namen in osnove posamezne vaje zapisana v dnevniku. S tem se doseže, da so vsi potrebni zapisi shranjeni na enem mestu.

Vse enačbe in simboli, ki so uporabljeni pri pisanju poročila naj bodo razloženi v namenu in osnovah. Dovolj je, da se razlago zapiše enkrat in se s tem izogne ponavljanju. Rezultati naj bodo podani s pripadajočimi fizikalnimi količinami. Prav tako naj bo podana ocena napake se čemer se lahko ovrednoti tako točnost kot natančnost metode.

Včasih lahko med izvajanjem eksperimentov pride do nepredvidenih dogodkov, kar lahko ima vpliv na meritve. V rubriki komentar se zato vpisujejo razne napake opreme ali izvedbe, včasih pa tudi dejanja višje sile (npr. »zaradi pobeglih morskih prašičkov v laboratoriju, smo uspeli meritev odčitavati le 30 namesto 60 minut.«).

Ponarejanje rezultatov in ostale oblike goljufanja se ne skladajo z etičnimi in moralnimi načeli dobrega raziskovalca. Za meritve za katere vodja vaj upravičeno sumi da niso pristne, bodo meritve vaje razveljavljene in jih bo moral študent ponoviti.

Točke laboratorijskega dnevnika so (poleg naslova vaje, datuma in številke vaje) sledeče:

1. Naloga (na kratko opiši bistven cilj vaje).
2. Namen in osnove (kratek povzetek teorije s ključnimi enačbami – ne opisuj poteka dela).
3. Skica aparature, ki si jo uporabljal na vajah.
4. Meritve (pogoji v laboratoriju [tlak, temperatura, relativna vlažnost] ter zbrane meritve).
5. Račun (izračun zahtevanih količin; grafe riši z računalnikom ali ročno na milimetrski papir; označi naslov grafa ter osi).
6. Ocena napake – v kolikor je to potrebno (glej poglavje Napake).
7. Rezultat (podan z oceno napake).
8. Zaključek in komentar

Pred začetkom vaj se je potrebno pripraviti na vajo, prav tako pa se pripravi prvi dve točki laboratorijskega dnevnika!

Pogoji v laboratorju

Pogoji v laboratoriju spadajo v osnovni del poročila. Le ta nam pove v kakšnih okoliščinah je bil izveden eksperiment, pri nekaterih vajah pa so količine laboratorijskih pogojev vključene v račune. Prav tako so za določene eksperimente pogoji ključnega pomena pri odkrivanju kaj je po izvedenem eksperimentu v laboratoriju šlo narobe (ali prav).

Zračni tlak:

- Barometer, napolnjen z živim srebrom, katerega en konec cevi je zataljen in evakuiran, drugi pa je odprt proti atmosferi. Alternativno se uporablja barometer na prožno brezračno kovinsko škatlo (aneroidni člen). Če se zračni tlak poveča, se prostornina škatle zmanjša, pri znižanem tlaku pa se škatla razteza.

Temperatura:

- Temperaturo merimo s termometrom na živo srebro ali alkohol. V zadnjem času so precej popularni digitalni termometri, ki delujejo na upornost termočlena. S spreminjanjem temperature se termočleni spreminja upornost, kar lahko s potenciometrom zaznamo kot spremembo napetosti.

Relativna vlažnost:

- Novejši merilniki relativne vlažnosti običajno delujejo na principu merjenja kapacitivnosti. med dvema prevodnima elektrodama kondenzatorja je na substrat (steklo, keramika, silicij) nanesen polimerni film ali kovinski oksid, ki se mu glede na vlažnost zraka spreminja dielektrična konstanta.

Napake

V tem učbeniku so na kratko opisani računski prijemi, kako postopati z napakami tekom meritev, vendar je priporočljivo da bralec sam po potrebi preštudira dodatno literaturo iz tega področja.

Ostopanje neke meritve (x_i) ali povprečja meritev (x_{pov}) od prave vrednosti (x_p) izražamo z absolutno ali relativno napako.

Absolutna napaka ima enako enoto kot merjena količina, njen prispevek pa je odvisen od velikostnega razreda meritve. Tako je lahko npr. napaka pri merjenju volumna napaka z vrednostjo ± 1 mL v za meritev velikosti volumna bazena velikost 10 m^3 spadala med izjemno natančne meritve, medtem ko bo taista vrednost napake za meritev napolnjenosti 5 mL medicinske siringe sprejeta kot izjemno nenatančna.

Relativna napaka, nam sicer ne da eksaktne vrednosti merskega odstopanja, nam pa zato pove kakšen je odklon glede na delež celokupno izmerjene vrednosti. Takšen delež je še posebej pomemben pri meritvah kjer je določena maksimalna relativna napaka ali najvišja dovoljena toleranca. Kjer s primerjavo obeh števil hitro določimo ali so meritve ki smo jih izvedli tudi ustrezne. Prav tako lahko iz kombinacije meritve in relativne napake lahko nazaj izračunamo tudi absolutno napako.

Zgled:

Za meritev razdalje steze smo dobili sledeče vrednosti:

109 m	113 m	109 m	111 m	113 m
-------	-------	-------	-------	-------

Meritev bo znašala tako v povprečju 111 m, odklon pa znaša 2 m oz. 1.8 % meritve.

Tako zapišemo:

Absolutno: $111 \text{ m} \pm 2 \text{ m}$

Relativno: $111 (1 \pm 0.02) \text{ m}$ ali $111 \text{ m} \pm 2 \%$

Posebno previdnost je potrebno nameniti pravilni razvrstitvi enot.

Zaokrožanje in podajanje rezultatov:

Pri zapisu napake je potrebno upoštevati signifikantna mesta oz. števke. S signifikantnimi števki označujemo vse števke, ter tudi ničlo, v kolikor se le-ta nahaja na sredini ali na desni strani števke. Možno je, da se število pridobljeno pri neki meritvi sestoji iz neskončnega števila mest. Če to številko prekinemo na nekem izbranem mestu, potem dobimo število sestavljeno iz signifikantnih mest.

Natančnost neke meritve bomo razbrali iz zapisa – koliko zanesljivih števil bomo podali. Rezultat bomo zaokrožili na mestu, kjer se prične napaka oz. negotovost. Zadnja števka, ki jo bomo pri zapisu obdržali pa bo prva signifikantna števka ki podaja absolutno napako.

Zgled:

- 1) V kolikor je naš izračunan rezultat 1234.56789123, absolutna napaka pa se zapiše kot 0.00123456789, bomo naš rezultat zapisali kot: $x = 1234.567 \pm 0.001$

- 2) V kolikor je naš izračunan rezultat 1234.56789123, relativna napaka pa znaša 0.00987, bo absolutno prerečunana vrednost znaša 12.1851 oz. zaokroženo 12.2, saj je podana na 3 signifikantna mesta. Tako bo absolutna vrednost znašala 1234.6 ± 12.2 medtem ko bo relativna vrednost znašala $1234.6 (1 \pm 0.00987)$

Ločljivost opreme:

Čeprav z večanjem števila meritev lahko zmanjšamo slučajno napako, pa tega ne moremo doseči za napake, ki so posledica ločljivosti instrumenta s katerim izvajamo meritev. Prav zaradi tega so vsi izmerki le približek prave vrednosti. Dober primer predstavlja merjenje z navadnim metrom, kjer bomo težko izmerili razdalje bolj natančno kot na ± 0.5 mm, saj bomo tudi ob izjemno ostremu vidu in skrbnemu merjenju zaradi same debeline zarez zelo težko odčitali bolj natančno vrednost.

Velika večina aparatur ima zato (ponavadi na nalepki ali v samih navodilih za uporabo) vpisane vrednosti ločljivosti pri različnih pogojih merjenja.

Napake kot funkcije več neodvisnih fizikalnih količin:

Če poznamo negotovosti v merjenih količinah (oz. absolutne napake) nas seveda zanima največja napaka bomo za izračun oz. oceno, saj le-ta največ prispeva k napaki sami. Za oceno napake se zato uporablja totalni diferencial (du) funkcije več spremenljivk $u = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ V prvem približku lahko absolutno napako nadomestimo z absolutno vrednostjo totalnega diferenciala:

$$\Delta u \approx \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} |\Delta x_i|$$

Pri čemer je Δx_i absolutna napaka v x_i ki jo bomo ocenili, bomo izračunali tako, da bomo za x_i vstavili kar povprečje $\bar{x}_i$, za Δx_i pa vzamemo kar največjo vrednost (oz. odmik povprečne vrednosti) po enačbi: $\Delta x_i = \max|x_i - \bar{x}|$. Rezultat bo tako podan kar kot: $u \pm \Delta u_{max}$, kjer je u naš rezultat, Δu_{max} pa absolutna vrednost.

Potrebno je poudariti da so napake lahko pozitivne ali negativne, zato je nujno, da za vzamemo absolutno vrednost! V nasprotnem primeru bi se lahko napake izničile, kar pa se seveda ne dogaja.

Priloženih je še nekaj primerov:

Funkcija	Standardni odmik	Absolutna maksimalna napaka
$x_1 - x_2 + x_3 - x_4$	$\sqrt{\tilde{\sigma}_{x_1}^2 + \tilde{\sigma}_{x_2}^2 + \tilde{\sigma}_{x_3}^2 + \tilde{\sigma}_{x_4}^2}$	$\Delta x_1 + \Delta x_2 + \Delta x_3 + \Delta x_4$
$\frac{x_1 \cdot x_2}{x_3 \cdot x_4}$	$u \cdot \sqrt{\left(\frac{\tilde{\sigma}_{x_1}}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\tilde{\sigma}_{x_2}}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{\tilde{\sigma}_{x_3}}{x_3}\right)^2 + \left(\frac{\tilde{\sigma}_{x_4}}{x_4}\right)^2}$	$u \cdot \left[\frac{\Delta x_1}{x_1} + \frac{\Delta x_2}{x_2} + \frac{\Delta x_3}{x_3} + \frac{\Delta x_4}{x_4} \right]$

Ocenitev napake količin, ki jih merimo

Kadar podatka o ločljivosti nimamo, si moramo pomagati z drugimi pristopi.

Pri napravah z merilno skalo, čez palec velja je najmanjša razdalja ki jo izmerimo velika za polovico zareze na skali. Tako na primer na klasičnem tekočinskem termometru, ki ima skalo razdeljeno na $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ne bomo mogli bolj natančno določiti kot na $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri elektronskih napravah, je ponavadi podan razred instrumenta, ki nam pove kolikšna je relativna napaka instrumenta. Npr. Razred instrumenta 5 nam pove, da je merilna napaka instrumenta 5 %.

Pri časovnih meritvah, kjer si pomagamo s štoparico, bomo težko pritisnili v točno določenem trenutku, zato lahko napaka znaša med četrt pa tudi do pol sekunde.

Pri povprečju več meritev najlažje ocenimo napako tako, da vzamemo največje odstopanje izmerkov od povprečja.

Tekom izvajanja vaj se študent sreča z več primeri, kjer se nauči samostojno oceniti napako.

Risanje grafov

Za bolj pregleden prikaz meritev si lahko pomagamo tudi z vizualnimi pripomočki, kot je na primer graf. Grafe lahko rišemo na roke ali pa z računalniškim programom, pomembno je da se držimo določenih pravil:

- Vsak graf zahteva naslov, da ga lahko v dnevniku enostavno identificiramo, ko pregledujemo rezultate.
- Obvezno označujemo kaj rišemo na abscisno in oordinatno os, prav tako je pomembno da na obe osi označimo tudi enote.
- Graf mora biti čitljiv, ter v poročilu prikazan tako, da ga bralec enostavno vidi, prav tako pa mora biti vstavljen v zvezek tako, da vzdrži zob časa.

Pri risanju grafov na roko velja še:

- Grafe rišemo s svinčnikom na milimetrski papir. V kolikor graf obsega veliko število meritev, si lahko pomagamo z barvnimi svinčniki.
- Grafov, za katere smo ugotovili da vsebujejo večjo količino napačnih podatkov ne popravljamo, temveč jih zavržemo ter pripravimo na novo. S tem vzdržujemo čitljivost grafa in celotnega dnevnika.

Pri risanju grafov na računalnik velja sledeče:

- Grafi izdelani na računalnik naj ne vsebujejo komentarjev dopisanih s svinčnikom. Pri računalniških podatkih je enako pomembno da vsebujejo vse podatke (točke, naslov, enote, pravilno postavitev abscisne in oordinatne osi) saj je lahko pri naknadnem popravljanju ali pregledu poročila iskanje pravega grafa precej lažje.
- Čeprav je faktor R^2 precej dober napovedovalec točnosti lege točk v ravni vrsti (linearnost), ga vseeno jemljemo z rezervo. Bolj pomembno od R^2 je izračun napake in v kolikor je potrebno, je bolje da je zraven priložena tudi napaka oz. njen izračun.

5. Vaja: KRIOSKOPIJA

Kadar v topilu raztopimo nek nehlapien topljenec, se zmrzišče raztopine z dodanim topljencem v primerjavi s čistim topilom zniža. Dober primer tega pojava predstavlja morska voda, ki ima par stopinj nižje zmrzišče kot ga ima navadna voda. Dober primer tega pojava predstavlja soljenje cest pozimi, kjer z dodatkom soli na površino ceste, voda oz. sneg, ki pride v stik s soljo tvori raztopino ki ima precej nižje zmrzišče kot navadna voda, kar prepreči poledico, v kolikor temperature niso prehude.

Osnove:

Če topilu, dodamo topljenec, se pri dani temperaturi (T) in tlaku (p) zniža kemijski potencial topila (μ_1). Za zelo razredčene raztopine lahko uporabimo Raoultov zakon ($p_1 = p_1^* x_1$) kjer je x_1 (množinski) delež topilav raztopini, p_1^* pa parni tlak čistega topila. V kolikor sta T in p konstantna, lahko enačbo potem zapišemo kot:

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1 \quad 5.1$$

Če je topljenec nehlapien, potem k celotnemu parnemu tlaku raztopina prispeva le topilo:

$$p = x_1 p_1^* \quad 5.2$$

Kadar je trdno topilo v ravnotežju s tekočo raztopino pri temperaturi T mora biti kemijski potencial v obeh fazah enak, kar zapišemo kot:

$$\mu_1^s = \mu_1^{*,s} = \mu_1^{*,l} + RT \ln x_1 \quad 5.3$$

Kjer sta $\mu_1^{*,s}$ in $\mu_1^{*,l}$ kemijska potenciala čistega topila v trdni in v tekoči fazi. Kemijski potencial čiste snovi (μ_1^*) je enak prosti molni entalpiji (G_1^*), posledično lahko enačbo predrugačimo v:

$$\frac{G_1^{*,s} - G_1^{*,l}}{RT} = \ln x_1 \quad 5.4$$

Če enačbo odvajamo po T pri konstantnem p (Preko Gibbs-Helmholtzove enačbe), ločimo spremenljivki in integriramo po temperaturi dobimo enačbo:

$$-\frac{\Delta_{tal}H}{R} \left(\frac{1}{T_z} - \frac{1}{T_*} \right) = \ln x_1 \quad 5.5$$

Kjer je T_z zmrzišče raztopine, T_* pa zmrzišči čistega topila. Ob preuredbi zapisa lahko potem dobimo:

$$-\frac{\Delta_{tal}H}{R} \left(\frac{T_* - T_z}{T_z T_*} \right) = \ln x_1 \quad 5.6$$

Kjer je $\Delta T = T_* - T_z$ kar poimenujemo kot znižanje zmrzišča. V kolikor se T_* in T_z ne razlikujeta bistveno, lahko predpostavimo kar $T_* T_z \approx T^2$. Naknadno, lahko desno stran enačbe razvijemo v

Taylorjevo vrsto: $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) = -\left(x_2 + \frac{1}{2}x_2^2 + \frac{1}{3}x_2^3 \dots\right)$. Kadar je $x_2 \ll 1$ potem lahko rečemo kar, da je $\ln x_1 \approx -x_2$. Končno se enačba preoblikuje v sledečo obliko:

$$\frac{\Delta_{tal}H\Delta T}{R T_*^2} = x_2 \quad 5.7$$

Ker pri krioskopiji koncentracijo topljenca ponavadi izražamo z molalnostjo je zaradi uporabe enačbe enostavneje, da delež (x_2) nadomestimo z molalnostjo. Le-to povezuje zveza:

$$\frac{mM_1}{mM_1 + 1} = x_2 \quad 5.8$$

Pri nizkih koncentracijah, kjer je $mM_1 \ll 1$, lahko mM_1 v imenovalcu zanemarimo. Če prejšnji dve enačbi združimo, dobimo izraz:

$$\frac{mM_1}{mM_1 + 1} = \frac{\Delta_{tal}H\Delta T}{R T_*^2} \quad 5.9$$

Kjer lahko izpostavimo spremembo temperature:

$$\Delta T = \frac{R T_*^2 M_1}{\Delta_{tal}H} m = K_k m \quad 5.10$$

Krioskopska konstanta ($K_k = R T_*^2 M_1 / \Delta_{tal}H$) je odvisna le od lastnosti topila. Ker nas bo pri vaji zanimala molska masa topljenca (M_2), bomo našo enačbo zapisali nekoliko drugače:

$$m = \frac{m_2}{M_2 m_1} \quad 5.11$$

kjer je m molalnost, m_1 masa topila, m_2 masa topljenca, in M_1 in M_2 pripadajoče molske mase.

Končna enačba, ki jo bomo uporabili na vaji se tako zapiše:

$$M_2 = \frac{m_2 K_k}{m_1 \Delta T} \quad 5.12$$

Metoda:

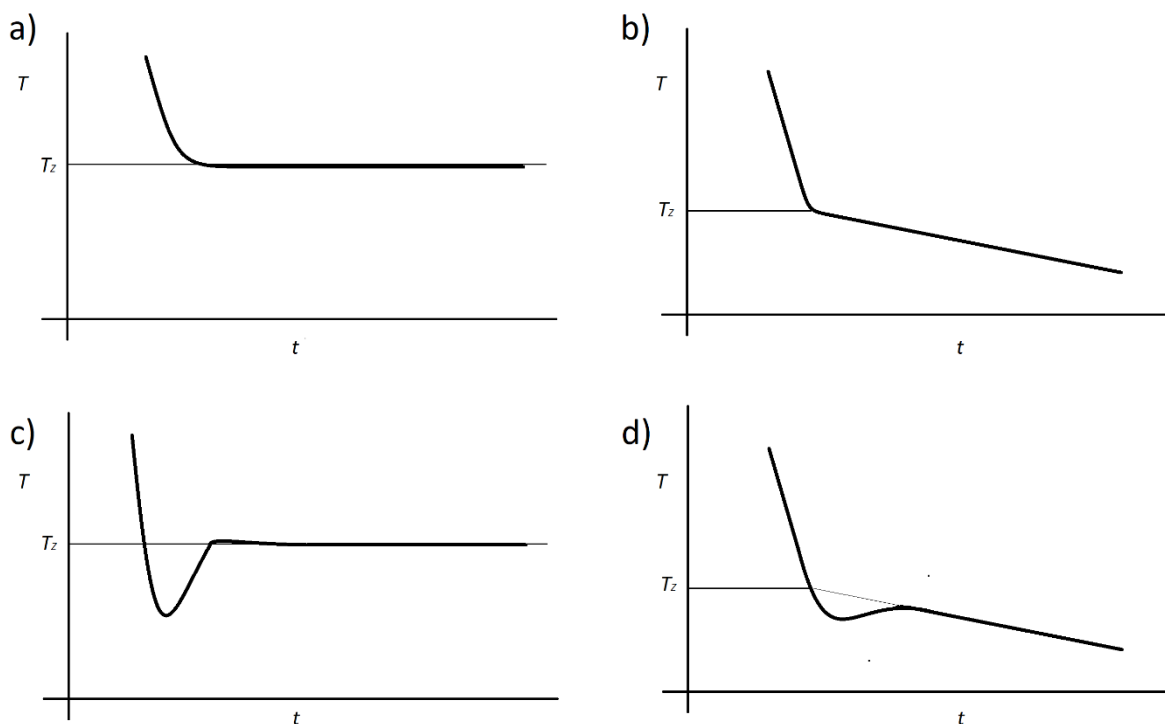
Metoda, ki jo bomo izvajali na vaji se imenuje Beckmannova metoda. Pri tej metodi, določamo zmrzišči čistega topila in raztopine iz ohlajevalnih krivulj. Aparaturo sestavljajo: epruveta, v kateri se nahaja vzorec, zamašek, Dewarjeva posoda v katero nasujemo mrazotvorno zmes, termometer in magnetno mešalo.

Topilo ali raztopino damo v epruveto, epruveto pa vstavimo v Dewarjevo posodo. Ko se epruveta ohlaja, teče toplotni tok iz epruvete v Dewarjevo posodo, kar izmerimo s termometrom – se ohlaja.

Meritve, ki jih sproti zajemamo, se kažejo kot ohlajevalna krivulja. Hitra sprememba naklona ohlajevalne krivulje. Hitra sprememba naklona pomeni izločanje trdne faze, točka v pregibu pa predstavlja temperaturo zmrzišča. Običajno vidimo na ohlajevalni krivulji tudi podhladitev: to pomeni da se topilo ohladi pod temperaturo zmrzišča, ne da bi se pojavila trdna faza.

Točno temperaturo zmrzišča določimo z ekstrapolacijo (glej graf 5a-d).

Za vodo znaša vrednost K_k : $1.860 \text{ kg K mol}^{-1}$.

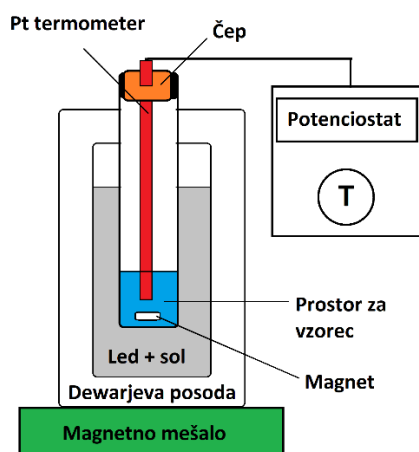


Grafi 5a-5d: Grafa 5a in 5b prikazuje ohlajevalno krivuljo za čisto topilo (a) in raztopino (b) brez efekta podhladitve topila, grafa 5c in 5d pa prikazujeta efekt podhladitve topila za čisto topilo (c) in raztopino (d).

Potek dela:

Najprej pripravimo mrazotvorno zmes iz mešanice ledu in soli. Ledeni blok, ki ga vzamemo iz zamrzovalnika razbijemo na manjše kose in dodobra posolimo. Tako pripravljeno zmes vstavimo v Dewarjevo posodo. V epruveto z bireto dodamo 10 mL čistega topila, vstavimo termometer, ter epruveto postavimo v Dewarjevo posodo. Pod posodo vklopimo mešanje, ter počakamo, da temperatura pade pod 1° C. Meritve odčitavamo vsakih 30 s približno 15 min (oz. do ustalitve temperature).

Po končani meritvi, vzamemo epruveto iz posode, počakamo da se odtali. V vmesnem času si zatehtamo topljenec. Zatehta naj znaša med 0.9 – 1.1 g, ter naj bo zatehtana točno na 4 decimalke. Topljenec nato dodamo v topilo, dobro premešamo da se vse raztopi, ter nato ponovimo meritev. Ponovno počakamo, da temperatura pade pod 1° C, začnemo z odčitavanjem vsakih 30 s, ter to ponavljamo do ustalitve naklona spremembe temperature (približno 0.01° C/ min oz. okrog 30 min). Po končani drugi meritvi dobro očisti epruveto in termometersko sondo z destilirano vodo, ter pobriši okolico pulta. Prav tako z navadno vodo spera Dewarjevo posodo. Prav tako pobriši tehniko. Iz zbranih točk nariši ohlajevalni krivulji, ekstrapoliraj temperaturi zmrzišč, ter izračunaj spremembo temperature (ΔT), ter na koncu še molsko maso topljenca (M_2).



Slika 5e: Shema aparature za določanje krioskopije po Beckmannovi metodi.

Pomembno!

- Med dodajanjem topljenca pazi, da se le ta ne bo zalepil na stene!
- Epruvete v Dewarjevo posodo ne vstavljaš s silo, temveč počasi, da je ne polomiš!

Rezultat in izračun napake:

Iz zbranih točk nariši ohlajevalni krivulji, ekstrapoliraj temperaturi zmrzišč, ter izračunaj spremembo temperature (ΔT), ter na koncu še molsko maso topljenca (M_2) po naslednji enačbi:

$$M_2 = \frac{m_2 K_k}{m_1 \Delta T} \quad \left[\frac{g}{mol} \right]$$

Za izračun napake v odčitku temperature, napako pipete, ter napako zatehte oceni napako izračunane molske mase po enačbi:

$$\frac{\Delta M_2}{M_2} = \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta m_2}{m_2} + \frac{\Delta V_1}{V_1}$$

6. Vaja: (a) HETEROGENO RAVNOTEŽJE

V sintetski kemiji in analitiki, se nemalokrat srečamo, ko je potrebno določeno komponento v topilo z drugačnimi lastnostmi od originalnega. Določanje porazdelitve posamezne specije je tako izjemno uporabno za izvajanje separacij in ekstrakcij in ima izjemno pomembno rabo v industriji.

Osnove:

Ravnotežno porazdelitev v večfaznem sistemu, pri stalnem tlaku in temperaturi dosežemo, ko je kemijski potencial v vseh fazah enak. Zvezo med aktivnostjo (a_i^x), koncentracijo (c_i^x), koeficientom aktivnosti (γ_i^x) in kemijskim potencialom (μ_i^x) za porazdelitev snovi med fazama α in β velja sledeče:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, \quad x = \alpha, \beta; \quad \mu_i^x = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i^x = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{c_i^x}{c_i^\ominus} \gamma_i^x \quad 6.1$$

kjer je $c_i^\ominus = 1 \text{ mol/L}$ koncentracija snovi i v standardnem stanju in $\mu_i^\ominus$ standardni kemijski potencial. Iz zgornje zveze sledi:

$$\frac{c_i^\alpha}{c_i^\beta} = \frac{\gamma_i^\beta}{\gamma_i^\alpha} \exp \left[\frac{\mu_i^{\ominus\beta} - \mu_i^{\ominus\alpha}}{RT} \right] \quad 6.2$$

Ob predpostavki, da so za razredčene raztopine razmerja koeficientov neodvisna od koncentracije, lahko enačbo zapišemo poenostavljeno:

$$\frac{c_i^\alpha}{c_i^\beta} = K_i \quad 6.3$$

Kjere je K_i koeficient porazdelitve. Čeprav enačba absolutno velja le za neskončno razredčene raztopine, pa je v praksi za porazdelitev nepolarnih organskih snovi uporabna do koncentracij, ki ne presegajo 0.1 mol/L . Za anorganske snovi enačba odpove že pri nižjih vrednostih. Če topljenec v prvem ali drugem topilu reagira, disociira ali asociira, potem je potrebno upoštevati še vse nastale molekulske zvrsti in zveze med njimi.

Potek dela:

V erlenmajerico nalij s pomočjo merilnega valja 60 mL 2 M očetne kisline in 40 mL butanola, nato na erlenmajerico namestimo zamašek, ter postavimo na stresalnik za 10 minut. Po končanem stresanju počakamo še vsaj 15 minut da se sloja ločita. V večjo čašo nato nalijemo vodo, ki je bila predhodno termostatisirana na sobno temperaturo, in vanjo postavimo erlenmajerico pod kotom $40\text{--}50^\circ$, s čemer dosežemo lažje pipetiranje (Glej sliko 6)

Iz alkoholnega (vrhnjega) sloja nato odpipetiramo 25 mL tekočine v drugo čisto erlenmajerico, dodamo 25 mL demineralizirane vode in dodamo fenolftalein. Med titracijo vzorca iz alkoholne faze

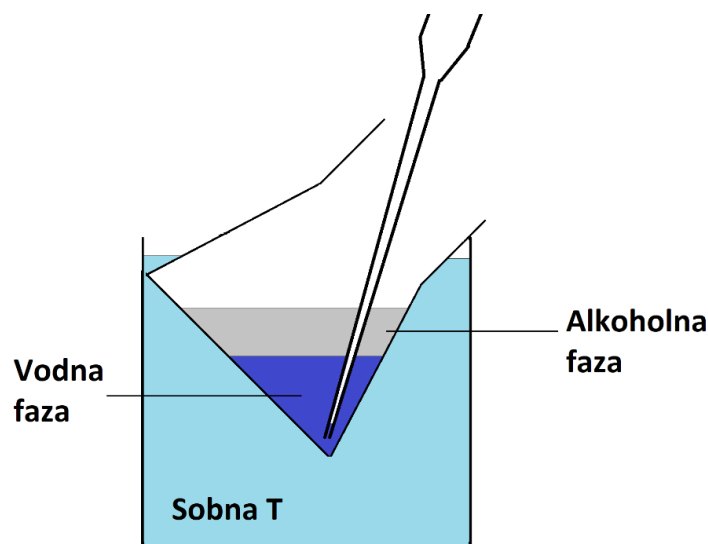
erlenmajerico z dodanim fenolftaleinom vsake toliko časa zapremo z zamaškom in močno pretresemo. Z drugo pipeto odpipetiramo 25 mL vodne faze v tretjo čisto erlenmajerico in dodamo fenolftalein. Obe erlenmajerici titriramo z 0.1 M NaOH.

K preostanku v prvi (reakcijski) erlenmajerici dodamo 25 mL butan-1-ola in 25 mL demineralizirane vode, ter ponovno stresamo 10 minut. Po končanem stresanju ponovimo postopek odvzemov in izvedemo drugo paralelko titracij.

Po končani drugi paralelki ponovno dodamo 25 mL butanola in 25 mL demineralizirane vode, ter ponovno strsamo 10 minut. Postopek titracije je identičen postopku pri drugi paralelki.

Pomembno!

- Odpadne raztopine, ki vsebujejo butan-1-ol zlij v posebej zato namenjeno steklenico!
- Posebno pozornost pri pospravljanju odpada, da slučajno ne pride do zamenjave steklenic!!!



Skica 6a: Prikaz odvzema vzorca vodne faze s pipeto.

Rezultat in Izračun napake:

Konstanto ravnotežja preračunamo iz sledečih enačb:

$$\frac{c_{\alpha}}{c_{\beta}} = K, \quad c_{\alpha}V_{\alpha} = c_{\beta}V_{\beta}, \quad K = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3}$$

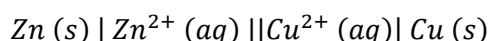
Za napako upoštevamo napako pipete. Alternativno lahko za za napako vzamemo kar največji odmik od povprečja K .

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta V}{V}$$

7. VAJA: (a) Napetost galvanskega člena

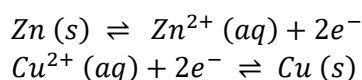
Galvanski člen, je elektrokemijski sistem dveh polčlenov, kjer v enem členu poteka reakcija oksidacije, v drugem pa redukcije (t. i. Redoks reakcija). Oba polčlena sta povezana na dveh mestih, na prvem preko kemijske povezave, na drugem pa preko električne povezave. Posamezen polčlen je sestavljen iz elektrode, ki skrbi za prenos elektronov po tokokrogu in elektrolita, ki skrbi za prenos ionov po sistemu. V kolikor sta tako prenos elektronov, kot prenos ionov sklenjena, začne potekati redoks reakcija in elektroni se začnejo gibati od bolj pozitivne elektrode k manj pozitivni elektrodi po žici. Po dogovoru teče električni tok v nasprotno smer elektronov.

Najbolj prepoznan galvanski člen je t. i. Danielov člen (Skica 7a), ki je sestavljen iz cinkove elektrode, raztopine cinkovih ionov, bakrove elektrode, raztopine bakrovih ionov, ter elektrolitskega ključa. Elektrolitski ključ ponavadi vsebuje kovinske ione, ki dobro prevajajo, hkrati pa so različni od ionov obeh elektrod. Shematsko galvanski člen zapišemo kot:



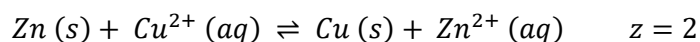
7a.1

Kjer potekata naslednji reakciji na polčlenih:



7a.2

Celokupno reakcijo tako zapišemo kot:



7a.3

Ena navpična črta označuje mejo med elektrodo in elektrolitom, dve navpični črti pa predstavljata elektrolitski ključ, oz. kontakt, ki skrbi za prenos ionov. Z elektrolitskim ključem preprečimo mešanje raztopin elektrolitov in dosežemo sklenitev električnega tokokroga. Za elektrolitski ključ se pogosto uporablja vodno raztopino ali pa gel ki vsebuje KCl ali NH_4NO_3 . Ko je galvanskem členu tokokrog sklenjen se energija shranjena v obliki kemijske reakcije pretvarja v električno energijo. Vsak izmed polčlenov v galvanskem ima določeno tendenco po redukciji ali oksidaciji, kar predstavlja potencial galvanskega člena. Celokupni potencial tako zapišemo kot:

$$E = E_D - E_L$$

7a.4

Pri čemer velja, da je celokupni potencial galvanskega člena vedno pozitiven ali enak nič. Za preračun potenciala galvanskega člena tako vedno odštejemo manj bolj negativen polčlen od bolj pozitivnega. Pri pretvarjanju kemijske reakcije v električno, se razlika med potencialoma polčlenov postopoma zmanjšuje, dokler napetost ne pade na nič (takrat reakcija doseže ravnotežje). Iz termodinamike poznamo zvezo med prosto entalpijo reakcije in aktivnostjo produktov in reaktantov:

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{a_{\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}}}{a_{\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}}}$$

7a.5

Naboj z molov elektronov je enak $-ze_0N_A = -zF$, kjer so e_0 osnovni naboj, N_A avogadrovo število, R plinska konstanta, T temperatura, F pa Faradayeva konstanta. Električno delo lahko zapišemo kot $W_{el., rev.} = -zFE$ pri čemer velja, da je električno (reverzibilno) delo enako kar prosti entalpiji nekega procesa, pri stalnem tlaku in temperaturi:

$$\Delta G_{p,T} = -zFE$$

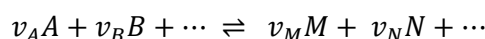
7a.6

Ob upoštevanju prejšnjih dveh enačb dobimo sledečo enačbo:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

7a.7

ki jo imenujemo tudi Nernstova enačba. Nernstova enačba v splošnem podaja odvisnost napetosti galvanskega člena od aktivnosti ionov v raztopini elektrolita. Če vzamemo neko splošno reakcijo, kjer se izmenja z elektronov:



7a.8

Zapišemo v Nernstovi obliki kot:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M^{v_M} a_N^{v_N} \dots}{a_A^{v_A} a_B^{v_B} \dots}$$

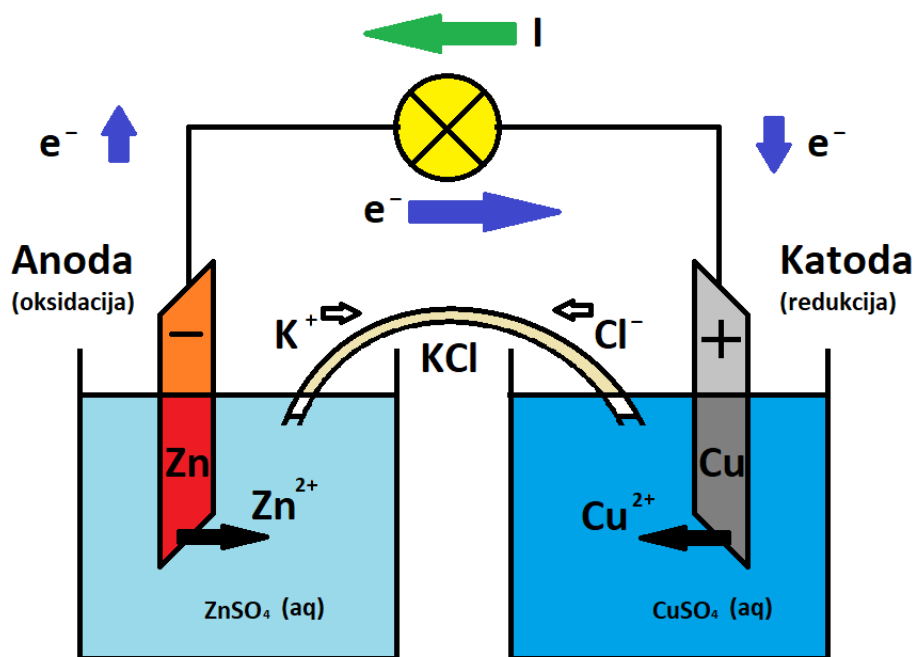
7a.9

Kjer so A, B,... produkti, M, N,... pa reaktanti. Galvanski člen lahko kot že omenjeno razdelimo na dva polčlena, zato lahko napetost E izrazimo z enačbo $E = E_D - E_L$. Ker je to splošna zveza, enako velja:

$$E^\ominus = E_D^\ominus - E_L^\ominus$$

7a.10

Iz česar sledi da lahko za vsak sestavljen galvanski člen pri nekih standardnih pogojih izračunamo predvideno napetost.



Skica 7a: Shematska predstavitev Danielovega člena s sklenjenim tokokrogom. Rumen krog predstavlja porabnik (npr. žarnico). Opomba: tok (I) po dogovoru teče v smer od pozitivnega pola proti negativnemu, torej v nasprotni smeri kot se pomikajo elektroni.

Potek dela:

Pred začetkom se prepričaj, da je površina uporabljenih elektrod čista, v kolikor ni, jo pobrusi z brusnim papirjem. S pomočjo skice sestavi galvanski člen tako, da vsako od elektrod pomočiš v raztopino z ioni iste kovine. Čaši z elektrolitom nato povežeš z elektrolitskim ključem, elektrodi pa s kablo priključi na multimeter. Pri vezavi galvanskega člena na multimeter se prepričaj da je elektroda z bolj pozitivnim potencialom priključena na pozitiven (merilni [mV]) priključek za merjenje napetosti, na multimetru označen z rdečo barvo, bolj negativna elektroda pa priključena na skupni (t.i. »common« oz. [COM]) negativni priključek. Voltmeter nato prižgi, ter ga nastavi na merjenje napetosti v [mV] območju. Nato počakaj, da se vrednost na multimetru ustali, ter jo odčitaj. Po končani meritvi odstrani elektrolitski ključ, ter ga speri z destilirano vodo, ter zamenjaj raztopino elektrolita z drugo koncentracijo. Postopek ponovi za dve različni koncentraciji na prvi elektrodi, nato pa še na drugi elektrodi z obema raztopinama, ki pripadata drugi elektrodi.

Rezultati in izračun napake:

Izmerjene potenciale vpiši v tabelo:

Skupni potencial izračunan/izmerjen [mV]	1 M E1	0.1 M E1
1 M E2	/	/
0.1 M E2	/	/

Tabela 7-1: tabela za vpis izmerjenih potencialov.

Izračunaj razlike med izračunanimi in izmerjenimi vrednostmi.

$$E = E_1 - E_2 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad [mV]$$

Kot napako upoštevaj največji odklon izračunane vrednosti od povprečja meritev. Prav tako upoštevaj napako multimetra.

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{E_{max}}{E_{povp}} + \frac{\Delta U}{U}$$

Reakcija	Potencial E [V]
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.763
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.403
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.250
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0.126
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.337
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.799

Tabela 7-2: Standardni elektrodni potenciali

7. VAJA: (b) Izgradnja in vezava galvanskega člena

Kot je opisano že v prejšnji vaji, v galvanskem členu poteka redoks kemijska reakcija, kjer se energija shranjena v kemijski obliki pretvarja v električno. Galvanski člen v malce bolj dovršeni obliki tako vsakodnevno uporabljamo v obliki baterij, kjer si težko zamislimo delovanje prenosnih pripomočkov (telefoni, tablice...) brez njih. Bolj problematični so lahko naravno tvorjeni galvanski členi, kjer ta pojav najpogosteje opazimo kot korozijo, še posebej na stiku dveh različnih kovin, kjer bo ob izpostavljenosti vlagi in vremenskim vplivom ena izmed kovin zelo hitro korodirala, medtem ko bo druga po izgledu nespremenjena ali pa bo imela le spremenjeno barvo površine. Selektivno vezavo galvanskega člena lahko s pridom izkoristimo v aplikacijah kjer želimo uporabiti

	Tok [mA]	Napetost [mV]
Vzporedna vezava		
Zaporedna vezava		

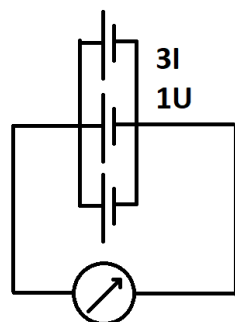
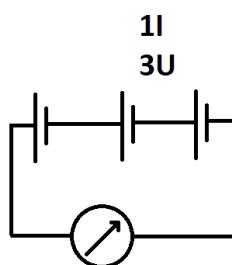
Tabela 7-3: tabela za vpis izmerjenih potencialov in tokov

Potek dela:

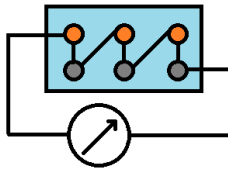
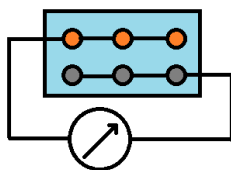
Ponovno se prepričaj, da so površine elektrod čiste, ter v kolikor niso jih pobrusi z brusnim papirjem. Sestavi galvanski člen brez prenosa tako, da vstaviš dve različni elektrodi v eno čašo, v katero dodaš elektrolit. Sestavi elektrokemijski člen brez prenosa .

V čašo vstavi tri bakrene elektrode, ter na nasprotno stran postavi tri cinkove elektrode, ter dodaj 60 mL 1 M KCl. Elektrode poveži v cik-cak liniji, tako da bosta posamično iz bolj pozitivne kovine priklopi na merilni [mV] priključek, bolj negativno elektrodo pa priklopi na skupni [COM] prikllop. Po priklopu počakaj eno minuto in odčitaj napetost. Nato konektor iz merilnega napetostnega [mV] priključka preklopi na merilni tokovni [mA] priključek, ter prestavi na odčitavanje toka [mA]. Odčitaj tako napetost kot tok in si ju zapiši v dnevnik.

Po končani meritvi toka odklopi vse elektrode med seboj in jih ponovno priklopi tako, da bodo iz skupnega priključka tri enake elektrode povezane na isti priključek. Na enak način priklopi še drugo elektrodo, ter ponovi meritev napetosti in toka kot v prejšnjem primeru in odčitaj obe vrednosti. Po končanih meritvah izprazni čašo, ter elektrode spera z destilirano vodo.

Vporedna vezava**Zaporedna vezava**

$$P = U \times I$$



Skica 7b: Shematska postavitev vzporedne in zaporedne vezave.

Rezultati in izračun napake:

Po končanih meritvah izpiši za obe vezavi zmerjen napetost in tok. Za napako upoštevaj napako instrumenta.

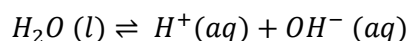
$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta U}{U}$$

7. VAJA: (c) Merjenje pH

Aktivnost oksonijevih (H^+) ionov je izjemnega pomena za kemičnih in biokemičnih reakcij v raztopinah. Zaradi tega je bila vpeljana posebna količina: aktivnost H^+ (aq) ionov, ki je splošno bolj poznana v svoji logaritemski obliki: pH, kjer je po definiciji:

$$pH = -\log a_{H^+}$$

V vodnih raztopinah je vzpostavljeno ravnotežje med H^+ in OH^- ioni, ki je posledici disociacije vode:



7c.2

Konstanto ravnotežja zgoraj omenjene reakcije podajamo v obliki ionskega produkta vode:

$$K_w = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

7c.3

Konstanta ravnotežja je odvisna od temperature in ima pri $T = 25^\circ C$ vrednost $1.008 \cdot 10^{-14}$. V čisti vodi je aktivnost a_{H_2O} enaka 1, koncentracija H^+ pa je enaka OH^- . Posledično, je pri sobnih pogojih pH nevtralne vode enaka 7. V realnosti je le-ta nekoliko nižji, zaradi raztapljanja CO_2 iz zraka.

V raztopinah vrednosti pH ponavadi določamo z merjenjem napetosti galvanskega člena:

Referenčna elektroda || preiskovana raztopina $H^+(aq)$ | steklena elektroda

7c.4

Dvojna navpična črta predstavlja elektrolitski ključ, ki je v kombinirani stekelni elektrodi v obliki porozne frite, ki povezuje nasičeno raztopino KCl referenčne elektrode s preiskovano raztopino.

Potencial steklene elektrode v kombinaciji z referenčno elektrodo opisuje sledeča enačba:

$$E = E_{st.}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - E_{ref} + E_{diff}$$

7c.5

Kjer so $E_{st.}^\ominus$ standardni potencial steklene elektrode, E_{ref} potencial referenčne elektrode, E_{diff} pa difuzijski potencial (na fazni meji dveh tekočin), ki predstavlja motnjo. Ravno zaradi E_{diff} je potrebno elektrodo vsake toliko časa kalibrirati, saj ioni zelo počasi vendar vztrajno difundirajo med raztopinama referenčne in steklene elektrode, kar povzroči potencialni odklon. Pravilo na oko velja, da se pri standardnih pogojih za vsako enoto pH napetost spremeni za 59 mV.

Ker se določeni parametri ne spreminjajo tekom meritve lahko enačbo priredimo:

$$E = E' - \ln(10) \frac{RT}{F} pH$$

7c.6

Kjer je:

$$E' = E_{st.}^{\ominus} - E_{ref} + E_{diff}$$

7c.7

Če uporabimo standarizirano raztopino, za katero vemo kolikšen pH bi moral biti, lahko potencial E' preračunamo. To tudi v praksi uporabljamo za kalibracijo pH metra.

Končni izraz za merjenje pH se tako glasi:

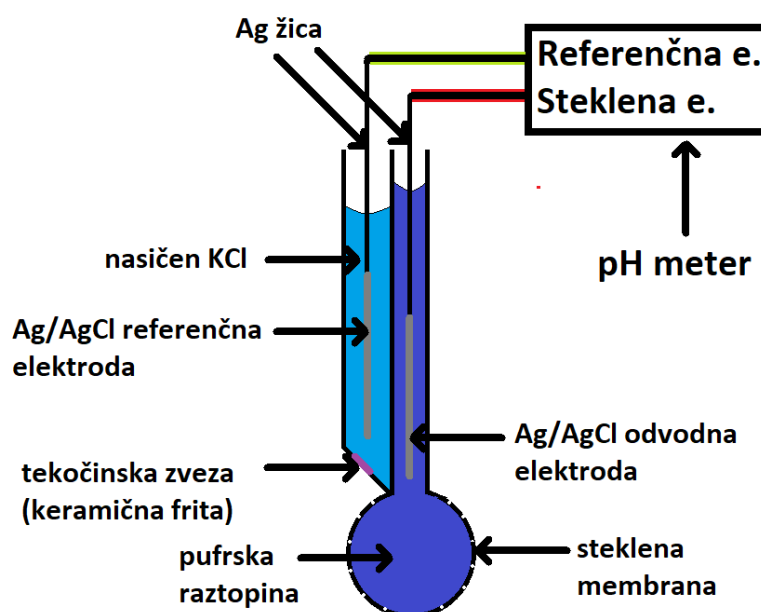
$$pH = \frac{F(E - E')}{RT \ln(10)}$$

7c.8

Meritve pH so pravilnejše, če pH meter umerimo v dveh točkah, s čimer korigiramo izmerjeno napetost. Korigacija je uspešna takrat, ko odčitek pH ustreza dejanskemu pH prvega pufrja pri T merjenja. Z drugim pufrom, korigiramo strmino odziva potenciala steklene elektrode in jo prilagodimo k pravilni vrednosti.

Za izvedbo samih meritev se uporablja stekleno elektrodo, ki ima za protielektrodo (referenco) Ag/AgCl v nasičeni raztopini KCl, ali pa nasičeno kalomelsko elektrodo (ang. Saturated Calomel Electrode), ki uporablja Hg/Hg₂Cl₂. Dandanes skoraj vsi pH-metri uporabljajo kombinirano stekleno elektrodo, ki sestoji iz steklene elektrode ob kateri je pritrjena referenčna elektroda z referenčno raztopino (Shema 7c).

Sodobni pH metri potrebne preračune izvajajo sami, prav tako pa sami izvajajo tudi prilagoditev strmine elektrode.



Shema 7c: Skica kombinirane steklene elektrode. Ko elektrodo potopimo v vzorec raztopine, se preko tekočinske zveze in steklene membrane tvori ionska povezava.

Potek dela:

Pred pričetkom, se prepričaj, da je pH meter prižgan. V čašo nalij 20 mL pufru, ter odčitaj napetost. Po meritvi, sper pH elektrodo z destilirano vodo, zamenjaj pufer v čaši s preiskovano raztopino, ter ponovno odčitaj napetost. Po končani meritvi čašo dobro operi, pH elektrodo pa sper z destilirano vodo ter pospravi nazaj v raztopino za hranjenje elektrode.

Rezultati in izračun napake:

Iz dobljenih podatkov nato preračunaj kalibracijski potencial E' :

$$E' = E_{pufra} + \ln(10) \frac{RT}{F} pH_{pufra}$$

In pH raztopine:

$$pH_{izm} = \frac{F(E_{izm} - E')}{RT \ln(10)}$$

Za napako upoštevaj zadnjo decimalko pri odčitku:

$$\frac{\Delta pH}{pH} = \frac{\Delta U}{U}$$

8. VAJA: Transportno število

Čeprav so spektroskopske metode precej nadomestile proučevanje struktur nabitih zvrsti v raztopinah, se določevanje transportnega števila še danes uporablja za študije solvatacije, difuzije in polielektrolitov .

Ena izmed bolj pogostih metod merjenja transportnega števila se imenuje metoda premične meje, ki jo bomo spoznali na vaji.

S stališča razumevanja je predhodno dobro poznati izraz za gostoto toka ionov vrste x, ter celokupno gostoto toka kjer velja:

$$I_x = \frac{U}{d} F |z_x| c_x u_x$$

$$I = \sum_x I_x = \frac{U}{d} F \sum_x |z_x| c_x u_x$$

8.1

Kjer je U potencial, d razdalja med elektrodama, F Faradayeva konstanta, z naboj, c koncentracija in u ionska gibljivost zvrsti iona. Po drugi strani pa lahko zaradi specifične upornosti raztopine in Ohmovega zakona velja:

$$I = \kappa \frac{U}{d}$$

8.2

Za električno poljsko jakost pa velja:

$$v_x = u_x \cdot \left(\frac{U}{d} \right)$$

8.3

Kar v kombinaciji s celokupno gostoto toka da zvezo:

$$\kappa = F \sum_x |z_x| c_x u_x$$

8.4

Po definiciji transportno število definiramo kot delež celotnega naboja, ki ga v določenem času v raztopini elektrolita prenese nek ion čez nek presek površine (S) v določenem času (t):

$$t_x = \frac{I_x S t}{\sum_x I_x S t} = \frac{I_x}{\sum_x I_x}$$

8.5

Ker nimamo naprave, ki bi lahko znala meriti tokovne deleže je praktično neizvedljivo meriti za vsako zvrst iona v mešanih sistemih. V primeru le dveh ionskih zvrsti je transportno število definirano kot delež celotnega toka, ki ga prenaša določena ionska zvrst:

$$t_{\pm} = \frac{I_{\pm}}{I}$$

8.6

Kjer je $I_{\pm}$ delež toka izbrane ionske specije. Ker je vsota vseh tokov ionskih zvrsti enaka celotnemu toku ($I = I_+ + I_-$) velja:

$$\sum_x t_x = 1 \quad \text{oz.} \quad t = t_+ + t_-$$

8.7

Iz prejšnjih enačb tako sledi:

$$t_x = \frac{|z_x|c_x u_x}{\sum_x |z_x|c_x u_x} = \frac{\lambda_x c_x}{\sum_x \lambda_x c_x} = \frac{\lambda_x c_x}{\kappa}$$

8.8

Kjer je $\lambda_x = |z_x|Fu_x$ molska prevodnost ionov vrste x. Če torej izmerimo t_x in κ (prevodnost raztopine) potem lahko izračunamo λ_x in u_x :

$$\lambda_x = \frac{\kappa t_x}{c_x}$$

$$u_x = \frac{\kappa t_x}{|z_x|Fc_x}$$

8.9

V primeru raztopine elektrolita z valenco 1:1 (npr.: HCl) je $c_+ = c_- = c$, $v_+ = v_-$ in $z_+ = |z_-|$, zato lahko enačbo poenostavimo na:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\Lambda}$$

oz.

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\Lambda}$$

8.10

Metoda:

Tekom izvajanja eksperimenta vzdržujemo konstanten električni tok, kjer le-ta pomika mejo med preiskovano raztopino in raztopino indikatorskega elektrolita. Za preiskovalno raztopino bomo vzeli raztopino HCl, raztopino ind. Elektrolita pa bo predstavljal CdCl_2 , ki se bo tvoril iz reakcije med HCl in kovinskim kadmijem. Ob dodatku ustreznega indikatorja lahko opazujemo drugačno obarvnost med obema vrstama, z zelo ostro mejo med raztopinama. Če določimo količino časa, ki je pretekla glede na spremembo volumna raztopine ind. Elektrolita lahko izračunamo transportno število vodikovega iona. Za ohranjanje ostre meje skrbi t. i. samoregulativni efekt, ki je posledica boljše gibljivosti vodikovih ionov napram kadmijevim.

Za metodo pomične velja da je tekom elektrolize količina vodikovih ionov v danem volumnu enaka:

$$dn_{H^+} = c \cdot dV$$

8.11

naboj, ki ga pri tem potovanju prenesejo vodikovi ioni pa je enak:

$$F \cdot dn_{H_+} = Fc \cdot dV$$

8.12

Po definiciji transportnega števila je delež celotnega prenesenega naboja tako enak:

$$t_{H_+} = \frac{cF}{I} \cdot \frac{dV}{dt}$$

8.13

Pogoj metode je seveda samoregulacijski efekt: gibljivost vodikovih ionov mora biti večja, kot gibljivost kadmijevih ionov. Če zgornjo enačbo združimo s spodnjo enačbo:

$$u_{H_+} = \frac{\kappa t_{H_+}}{Fc_{H_+}}$$

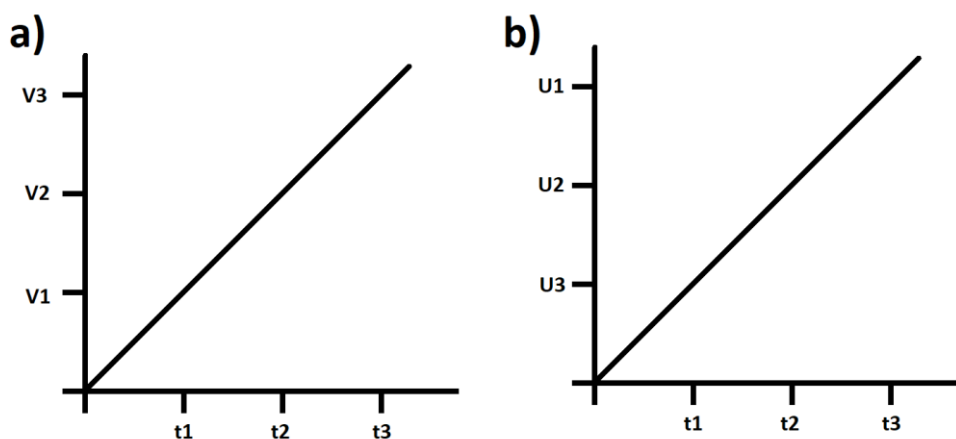
8.14

Dobimo izraz s katerim lahko izračunamo gibljivost vodikovega iona:

$$u_{H_+} = \frac{\kappa}{I} \cdot \frac{dV}{dt}$$

8.15

Enačbi za izračun transportnega števila in gibljivost vodikovega iona se za tipične meritve uporablja v integrirani obliki ($C_{int} = 0$) (Shema 8a in 8b).

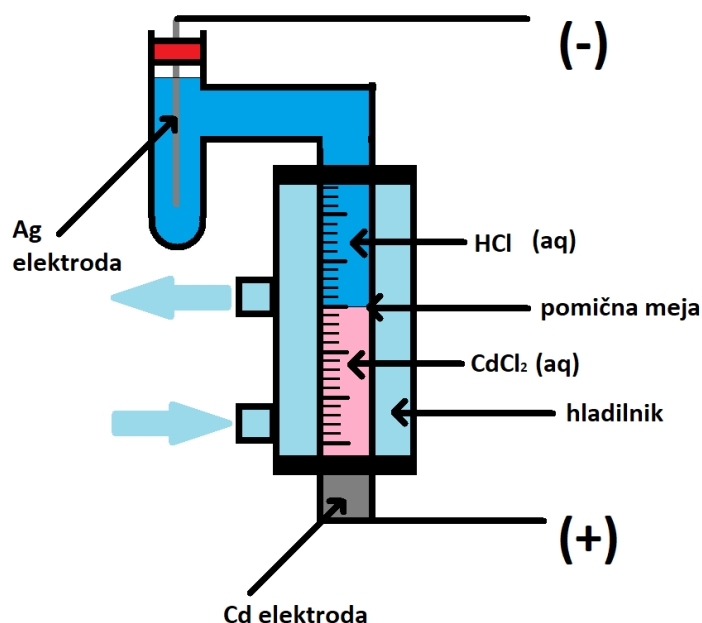


Grafa 8a, 8b: Prikaz odvisnosti spremembe volumna in spremembe potenciala po času pri konstantnem toku med izvajanjem metode s premično mejo.

Potek dela:

Najprej iz celice (Shema 8c) izlij destilirano vodo, ter jo nato trikrat sperj z 0.1 M HCl. Nato si v čašo nalij 50 mL 0.1 M HCl, ter dodaj okrog 5 mL indikatorja metilvijolično. Raztopina naj bo temnomodre barve, ko končaš z dodajanjem indikatorja. Raztopino nato počasi nalij v celico, da se izogneš mehurčkom. Vrhnji del celice nato začepe s pokrovčkom s srebrno elektrodo. Vključi galvanostat, ter nastavi tok na 10 mA. Ko pripotuje meja do prvega gradienta, začni štopati čas, ter za vsak

posamezen gradient (vsakih 5 mm višine oz. 0.25 mL volumna) zapiši pretečen čas. Prav tako odčituj napetost, ki narašča med elektrolizo zaradi manjše prevodnosti CdCl_2 . Zapiši si tok in čas, za vsaj 5 pretečenih gradientov.



Shema 8c: Skica in prikaz priklopa celice za določanje transportnega števila.

Rezultati in izračun napake:

Za izračun uporabi enačbi za izračun transportnega števila in gibljivost vodikovega iona:

$$t_{H^+} = \frac{cF}{I} \cdot \frac{V}{t}$$

$$u_{H^+} = \frac{\kappa}{I} \cdot \frac{V}{t}$$

Dobljene podatke tabeliraj in nariši diagram V v odvisnosti od T . Prav tako nariši diagram U v odvisnosti od t .

V [cm ³]	0.25	0.5	0.75	1	1.25
U [V]					
T [s]					

Konstanta prevodnosti raztopine za HCl pri 25° C:

$$\kappa = 3.913 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$$

Pri izračunu napake transportnega števila upoštevaj povprečje meritev in največji odmik, napako odčitka volumna, napako instrumenta in napako odčitka časa:

$$\frac{\Delta t_{H_+}}{t_{H_+}} = \frac{t_{max}}{\sum_{i=1}^n t} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta I}{I}$$

Napako koncentracije lahko zanemariš.

Enako naredi za izračun napake gibljivost vodikovega iona:

$$\frac{\Delta u_{H_+}}{u_{H_+}} = \frac{t_{max}}{\sum_{i=1}^n t} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta I}{I}$$