

Adsorpcija poli(N-etil-4-vinilpiridinijeva) kationa na nanočestice silicijeva dioksida

Gregurec, Filip

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:985591>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Filip Gregurec

Adsorpcija poli(*N*-etil-4-vinilpiridinijeva) kationa na nanočestice silicijeva dioksida

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistra edukacije fizike i kemije

Zagreb, 2024. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc.

Tajane Begović i neposrednim voditeljstvom Karle Korade, mag. chem.

Metodički dio diplomskog rada izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Draginje Mrvoš Sermek.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom

Fizikalna kemija procesa na međupovršini mineral/otopina (poli)elektrolita,

voditeljica prof. dr. sc. Tajana Begović (IP2020-02-9571).

Zahvale

Zahvaljujem profesorici Tajani Begović na predloženoj temi diplomskog rada i uvođenje u svijet koloidne kemije s kojom se nisam susretao u redovnom visokoškolskom obrazovanju i zahvaljujem na smjernicama tijekom pisanja diplomskog rada i savjetima kako dobro oblikovati tekst znanstvenim stilom pisanja.

Zahvaljujem asistentici Karli Korade što je bila strpljiva sa mnom tijekom mog laboratorijskog rada i tijekom ispravljanja mojih višestruko složenih rečenica.

Hvala profesorici Druginji Mrvoš Sermek na predloženoj temi metodičkog dijela diplomskog rada koji sam mogao dijelom provesti i u školi. Hvala Vam profesorice Mrvoš na poticanju interesa za edukacijska istraživanja i njihovoj važnosti u hrvatskom obrazovnom sustavu. Također zahvaljujem na izvanrednom poučavanju kemije tijekom studija i otkrivanju kako proces poučavanja ne znači samo iznositi činjenice nego i biti kreativan.

Hvala mojoj obitelji, naročito majci, na potpori tijekom studiranja.

Zahvaljujem svih prijateljima i kolegama, starim i novim, s kojima sam dijelio prekrasne trenutke studiranja.

Posebnu zahvalu upućujem učenicima i djelatnicima Prirodoslovne škole Vladimira Preloga. Nastavnicima koji su mi pomogli u početnom radu u školi također zahvaljujem. Naročito zahvaljujem učenicima kojima sam imao priliku biti na zamjeni tijekom prvog polugodišta. Ne mogu opisati riječima kolika mi je čast što sam vas upoznao i što ste učvrstili moju želju za rad u školi. Također, pomogli ste mi shvatiti da uzimam u obzir i druge talente i uklopim ih u nastavu kako bi svima bilo zanimljivo. Sa sigurnošću mogu reći da ste postavili moja temeljna očekivanja kakav bi jedan poticajan razred trebao izgledati; ne s pametnom djecom, nego s djecom koja imaju volju za rad i želju shvatiti nešto uz dobru motivaciju. Hvala vam.

Sadržaj

SAŽETAK	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Kemijska svojstva i rasprostranjenost silicija i njegovih spojeva	3
2.1.1. <i>Sinteza i priprava koloidnih čestica silicijeva dioksida</i>	<i>4</i>
2.1.2. <i>Površinska svojstva koloidnih čestica silicijeva dioksida</i>	<i>7</i>
2.2. Adsorpcija	8
2.2.1. <i>Fizisorpcija i kemisorpcija</i>	<i>8</i>
2.2.2. <i>Termodinamika i kinetika adsorpcije</i>	<i>9</i>
2.2.3. <i>Površinska prekrivenost</i>	<i>10</i>
2.2.4. <i>Langmuirova izoterma</i>	<i>10</i>
2.2.5. <i>Freundlichova izoterma</i>	<i>12</i>
2.2.6. <i>Određivanje specifične površine koloidnih čestica – BET izoterma</i>	<i>15</i>
2.3. Medumolekulske interakcije i električni međupovršinski sloj koloidnih čestica	17
2.3.1. <i>Gouy-Chapman-Sternov model električnog trosloja (GCS model)</i>	<i>19</i>
2.3.2. <i>Elektrokinetička pokretljivost koloidnih čestica</i>	<i>21</i>
2.4. Polielektroliti	24
2.4.1. <i>Poli(natrijev-4-stiren sulfonat) (Na·PSS)</i>	<i>26</i>
2.4.2. <i>Poli(N-etil-4-vinilpiridinijev) bromid (P4VP·Br)</i>	<i>26</i>
2.4.3. <i>Spektrofotometrija u ultraljubičastom i vidljivom području valnih duljina spektra elektromagnetskog zračenja (UV-Vis)</i>	<i>27</i>
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	29
3.1. Materijali	29
3.2. Metode	30
3.2.1. <i>Određivanje vremena sondiranja tijekom priprave koloidne suspenzije silicijeva dioksida</i>	<i>30</i>
3.2.2. <i>Karakterizacija koloidnih čestica silicijeva dioksida</i>	<i>30</i>
3.2.3. <i>Određivanje masene koncentracije silicijeva dioksida u koloidnim suspenzijama za adsorpcijska mjerenja</i>	<i>31</i>
3.2.4. <i>Ispitivanje adsorpcije polielektrolita na koloidne čestice SiO₂</i>	<i>32</i>
3.2.5. <i>Određivanje raspona množinskih koncentracija P4VP za adsorpcijska mjerenja</i>	<i>32</i>
3.2.6. <i>Izrada baždarnog dijagrama za spektrofotometrijsko određivanje množinske koncentracije P4VP</i>	<i>32</i>

3.2.7. Priprema koloidnih suspenzija SiO_2 za adsorpciju polielektrolita P4VP	34
3.2.8. Mjerenje elektrokinetičkog potencijala i veličine čestica nakon adsorpcije	35
3.2.9. Spektrofotometrijsko određivanje količine adsorbiranog polielektrolita P4VP.....	35
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	37
4.1. Odabir prikladnog polielektrolita i uvjeta za proučavanje adsorpcije	37
4.1.1. Određivanje vremena izloženosti koloidnih suspenzija SiO_2 ultrazvučnim valovima.....	37
4.1.2. Karakterizacija koloidnih čestica SiO_2	38
4.1.3. Određivanje masene koncentracije SiO_2 u koloidnim suspenzijama za adsorpcijska mjerenja..	40
4.1.4. Ispitivanje adsorpcije polielektrolita na koloidne čestice SiO_2	41
4.1.5. Određivanje raspona množinske koncentracije P4VP polielektrolita za adsorpciju.....	44
4.2. Analiza apsorpcijskih spektara otopine P4VP polielektrolita	45
4.2.1. Izrada baždarnog dijagrama za otopinu P4VP polielektrolita.....	45
4.3. Primjena modela na adsorpciju P4VP polielektrolita na koloidne čestice silicijeva dioksida	47
4.3.1. Spektrofotometrijsko određivanje adsorpcije P4VP polielektrolita.....	47
4.3.2. Langmuirova izoterma	48
4.3.3. Freundlichova izoterma	51
4.3.4. Elektrokinetička mjerenja pripremljenih koloidnih suspenzija nakon adsorpcije.....	52
§ 5. ZAKLJUČAK	54
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA	56
§ 7. LITERATURNI IZVORI	57
§ 8. METODIČKI DIO	48
8.1. Uvod	48
8.2. Literaturni pregled	49
8.2.1. Obrada informacija i konceptualne sheme.....	49
8.2.2. Uzroci pojave učeničkih alternativnih koncepcija.....	50
8.2.3. Poučavanje elektrokemije – pogled u kurikulum nastave Kemije.....	51
8.2.4. Povezanost elektrokemijskih koncepata u Kemiji i Fizici – pregled sadržaja srednjoškolskih udžbenika.....	53
8.2.5. Konceptualne poteškoće u elektrokemiji – pregled istraživanja.....	55
8.2.6. Višeslojni test znanja.....	57
8.3. Metodologija	57
8.3.1. Sastavljanje ispitnog materijala	57
8.3.2. Odabir ispitanika i provođenje preliminarnog istraživanja.....	59
8.3.3. Obrada podataka	59
8.4. Rezultati i rasprava.....	60

8.4.1. Rezultati istraživanja – smjer Prirodoslovna gimnazija	61
8.4.2. Rezultati istraživanja – smjer Kemijski tehničar	62
8.4.3. Usporedba rezultata između smjera Prirodoslovna gimnazija i Kemijski tehničar	63
8.4.4. Usporedba rezultata s literaturno utvrđenim konceptualnim poteškoćama	64
8.5. Zaključak	69
8.6. Literaturni izvori	70
§ 9. DODATAK	XV
§ 10. ŽIVOTOPIS	XXVI



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

Adsorpcija poli(*N*-etil-4-vinilpiridinijeva kationa) na nanočestice silicijeva dioksida Višeslojni test znanja – primjena u elektrokemiji

Filip Gregurec

Diplomski rad se sastoji od eksperimentalnog i metodičkog dijela. U eksperimentalnom dijelu istražena je adsorpcija poli(*N*-etil-4-vinilpiridinijeva) (P4VP) kationa i poli(natrijeva-4-stiren sulfonatnog) polianiona (PSS) na koloidne nanočestice SiO₂. Koloidne čestice prije i nakon adsorpcije karakterizirane su metodom elektroforeze i dinamičkog raspršenja svjetlosti. Adsorpcija P4VP kationa na čestice SiO₂ je analizirana primjenom modela Langmuirove i Freundlichove adsorpcijske izoterme. Konačan rezultat pokazuje ograničenu primjenjivost ovih modela na adsorpciju P4VP kationa na koloidne čestice SiO₂.

U metodičkom dijelu provedeno je preliminarno istraživanje o postojanju i rasponu učeničkih alternativnih koncepcija u okviru teme elektrokemija. Uzorak ispitanika činili su učenici dva razreda jedne zagrebačke srednje škole u čijem su školskom kurikulumu uvrštene laboratorijske vježbe iz nastave kemije. Za potrebe istraživanja kreiran je višeslojni test. Potvrđeno je da i u preliminarnoj fazi oblikovanja predloženi test može poslužiti kao koristan alat u otkrivanju učeničkih pogrešnih konceptualnih shvaćanja elektrokemije.

(71+xxvi stranica, 35 slika, 8 tablica, 43 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: adsorpcija, elektrokemija, konceptualne poteškoće, polielektrolit, silicijev dioksid

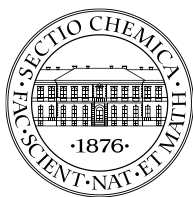
Mentor: prof. dr. sc. Tajana Begović, izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš Sermek
Neposredni voditelj: Karla Korade, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. Izv. prof. dr. sc. Maja Planinić
2. Izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš Sermek
3. Prof. dr. sc. Tajana Begović

Zamjena: prof. dr. sc. Davor Horvatić
prof. dr. sc. Davor Kovačević

Datum diplomskog ispita: 23. veljače 2024.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

Adsorption of poly(*N*-ethyl-4-vinylpyridinium) cations on silica particles
Four tier test of knowledge – application in electrochemistry

Filip Gregurec

This Master Thesis consists of the experimental and the methodological part. In the experimental part of the *Thesis*, the adsorption process of poly(*N*-ethyl-4-vinylpyridine) cations (P4VP) and poly(sodium-4-styrene sulfonate) (PSS) anions onto silica nanoparticles was investigated. Silica nanoparticles with adsorbed polyelectrolyte were characterized using electrophoretic and dynamic light scattering methods. The adsorption process of P4VP cations was analyzed using Langmuir adsorption model and Freundlich adsorption model. Analysis show limited applicability of used models for adsorption process of P4VP cations onto colloidal silica particles.

In the methodological part of the *Thesis* a preliminary research was conducted on the existence and range of students' alternative conceptions within the topic of electrochemistry. The test was conducted on a group of students from two classes of one highschool in Zagreb, whose school curriculum included laboratory exercises from chemistry classes. For the purpose of the research, four tier test was made. It was confirmed that even in the preliminary phase, the proposed test can serve as a useful tool in revealing students' conceptual misconceptions of electrochemistry.

(71+xxvi pages, 35 figures, 8 tables, 43 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: adsorption, electrochemistry, conceptual difficulties, polyelectrolytes, silica

Mentor: prof. dr. sc. Tajana Begović, izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš Sermek
Assistant mentor: Karla Korade, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Maja Planinić, Associate Professor
 2. Dr. Draginja Mrvoš Sermek, Associate Professor
 3. Dr. Tajana Begović, Professor
- Substitute: Dr. Davor Horvatić, Professor
Dr. Davor Kovačević, Professor

Date of exam: 23rd of February 2024.

§ 1. UVOD

Raznolika kemijska struktura tvari uzrokuje pojavu svojstava po kojima se tvari razlikuju; na primjer, tvrdoća, talište, topljivost. Svojstva tvari proizlaze iz međusobne interakcije konstituenata kemijske strukture tvari i mjerljiva su na makroskopskoj, mikroskopskoj i submikroskopskoj skali. Realna slika tvari jest da one nisu uvijek idealno kemijski čiste, odnosno, ne sastoje se samo od jedne kemijske vrste. Neočišćenost tvari drugim kemijskim vrstama dovodi do pojave novih svojstava. Jedan takav primjer su legure koje se često koriste u tehnološke svrhe. Otpor električnih vodiča uzrokovan je postojanjem primjesa u kristalnoj strukturi metala. Smjese tvari mogu dovesti do nastanka novog i jedinstvenog sustava čija su svojstva potpuno različita u odnosu na svojstva svake pojedine tvari koje čine navedenu smjesu. Jedan takav primjer smjesa tvari jesu koloidni sustavi. Koloidni sustavi su sustavi u kojima postoje dvije ili više različitih faza. Primjer koloidnog sustava su nanočestice (čvrsta faza) koje su okružne otopinom soli (tekuća faza). Koloidni sustavi su postojani zbog elektrostatskih i steričkih interakcija između površinskih funkcijskih skupina. Čestice koje čine koloidne sustave imaju karakteristične dimenzije, koje uglavnom variraju u rasponu od 10^{-9} m (1 nm) do 10^{-6} m (1 μ m). Sustave s dimenzijama čestica ispod donje granice raspona, manje od 1 nm, nazivamo pravim otopinama, a iznad gornje granice, veće od 1 μ m, nazivamo grubo disperznim sustavima koji su nestabilni i odmah se odjeljuju u dvije faze. Kinetička i termodinamička stabilnost koloidnih sustava postiže se kontroliranjem uvjeta koji mijenjaju fizikalno-kemijska svojstva koloidnih čestica. Navedeni raspon karakterističnih dimenzija koloidnih čestica omogućuje modeliranje tih sustava u okviru klasične statističke fizike, termodinamike i elektrostatike; kvantni učinci ne dolaze puno do izražaja, ali čestice se ne mogu modelirati kao klasične čestice s predviđenim putanjama, već se mora uzeti u obzir nasumična priroda fluktuacija u koloidnim sustavima. Kombinacijom modeliranja sustava i poznavanjem kemijskih svojstava tvari, koloidna kemija predstavlja neizbježnu interdisciplinarnu granu kemije u industrijskom i širem smislu – u automobilskoj industriji i transportnim sustavima, prehrambenoj industriji, tekstilnoj industriji te ekologiji.¹⁻² Površinska svojstva koloidnih čestica su važna jer određuju svojstva koloidnih suspenzija. Na površinska svojstva koloidnih čestica može se utjecati adsorpcijom iona ili molekula, odnosno, prekrivanjem površine

koloidnih čestica. Polielektroliti su nabijene makromolekule koje se često koriste za modifikaciju površinskih svojstava koloidnih čestica.

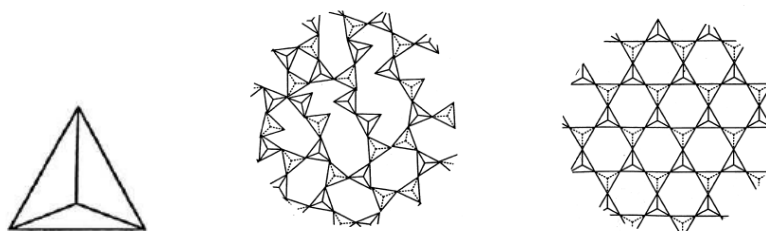
Cilj ovog diplomskog rada je bio istražiti prikladan model adsorpcije polielektrolita, poli(*N*-etil-4-vinilpiridinijska) kationa (P4VP), na koloidne čestice silicijeva dioksida. Adsorpcija je praćena neposredno spektrofotometrijski jer je navedeni polielektrolit spektrofotometrijski aktivan u UV-Vis području valnih duljina spektra elektromagnetskog zračenja. Karakterizacija koloidnih čestica silicijeva dioksida provedena je metodama elektroforetskog raspršenja svjetlosti, za praćenje elektrokinetičkog potencijala, i dinamičkog raspršenja svjetlosti, za određivanje hidrodinamičkog promjera nastalih adsorbiranih koloidnih čestica silicijeva dioksida. Rezultati eksperimenta potom su analizirani modelom adsorpcijskih izoterma, Langmuirovom i Freundlichovom adsorpcijskom izotermom. Na temelju funkcijske ovisnosti lineariziranog oblika Langmuirove adsorpcijske izoterme, određena je ravnotežna konstanta adsorpcije polielektrolita P4VP i maksimalna površinska prekrivenost koloidnih čestica silicijeva dioksida.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Kemijska svojstva i rasprostranjenost silicija i njegovih spojeva

U Zemljinoj kori silicij se pojavljuje u obliku mnogih mineralnih spojeva i drugi je najzastupljeniji element (27,7 %); prvi najzastupljeniji element je kisik (46,6 %). Koeficijent elektronegativnosti silicija po Paulingovoj skali iznosi 1,9 a radijus atoma silicija prosječno iznosi 117 pm što je veće vrijednosti u usporedbi s atomom ugljika (77 pm). Veći radijus atoma predstavlja veću efektivnu površinu elektronskog oblaka atoma i čini ga polarizabilnijim, odnosno, veća je mogućnost za nastanak kovalentnih veza s drugim atomima. Posljedično tomu, silicij se ne pojavljuje kao elementarna tvar u prirodi već u sklopu minerala različitih razina uređenosti: kristali (kvarc, kristobalit, tridimit) ili amorfne tvari (npr. opal).³⁻⁵

Među najzastupljenijim spojevima silicija su oksidi silicija koje nazivamo silikati dok pojam *silika* (silicijev dioksid) predstavlja skup oksida silicija čiji je opći simbolički zapis SiO_2 ili $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, s obzirom na to jesu li bezvodni spojevi ili ne. Ponavljajuća strukturna jedinica silike je ortosilikatni anion $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Međusobna prostorna uređenost ortosilikatnih aniona određuje svojstva silike (slika 1) – reološka svojstva, poroznost, tiksotropiska svojstva (promjena viskoznosti uslijed deformacije). Raznolika primjena silike upućuje kako je potreba silike na tržištu uvijek prisutna (građevinarstvo, medicina, farmaceutska industrija, prehrambena industrija, ekologija, elektronička industrija,...), stoga je ključno razmatrati njezine ekološki i ekonomski isplative procese proizvodnje.⁵⁻⁹



Slika 1. Shematski prikazi ortosilikatnog aniona (lijevo) i njihova prostorna uređenja u amorfnoj strukturi silicijeva dioksida (sredina) i kristalnoj strukturi silicijeva dioksida (desno).⁵

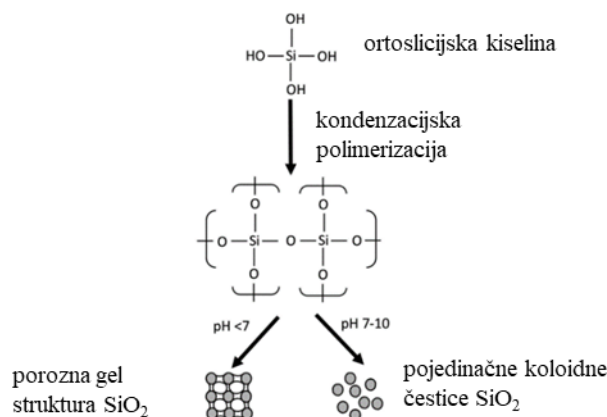
2.1.1. *Sinteza i priprava koloidnih čestica silicijeva dioksida*

Sinteza silike ili koloidnih čestica silicijeva dioksida velik je industrijski poduhvat koji se neprestano razvija radi dobivanja što kvalitetnije silike koja će poslužiti ne samo u ostalim stručnim granama nego i u istraživanjima. Silika se koristi kao modelni sustav u izradi modela za istraživanje adsorpcije i procesa na međupovršinama, ovisno o uvjetima (temperatura, ionska jakost, pH, množinska koncentracija reaktanata). Industrijsku sintezu silike moguće je okvirno podijeliti na pirogensku metodu (iz plinovite faze) i reakcijske puteve u otopinama. Oblik i raspon veličina koloidnih čestica bitni su čimbenici tijekom pripreve suspenzija u praktičnim svrhama. Idealni modelni sustavi zasnivaju se na pretpostavci da su koloidne čestice sfernog oblika. Sferni oblici su posljedica minimiziranja potencijalne energije površine koloidne čestice i faze u kojoj je čestica dispergirana. Sljedeća bitna pretpostavka jest monodisperznost sustava, odnosno, da su veličina i oblik koloidnih čestica međusobno približno jednaki. S druge strane, polidisperznost uzorka je veličina koja kvantificira koliko je raznolika raspodjela koloidnih čestica po veličini i obliku. Fizikalno-kemijski uvjeti disperznih faza u kojima se sintetiziraju ili pripravljaju koloidne čestice utječu na proces nukleacije čestica i rasta kristala. Navedeni procesi posljedično tome utječu na oblik i veličinu koloidnih čestica. Svaki reakcijski put dobivanja silike je specifičan, ali ključno je poznavati kemijska svojstva reaktanata i ne zanemarivati termalne fluktuacije u reakcijskim sustavima koje dovode do procesa difuzije i povezanih fizikalnih svojstava kao što je viskoznost medija, tj. disperzne faze.⁶

U nastavku teksta bit će detaljnije opisane glavne metode industrijske sinteze silike s obzirom na fazu početne sirovine. Pirogenska metoda se koristi za dobivanje velikih količina amorfne silike visoke čistoće ($\approx 99,8\%$). Glavni nedostatak jest nepovoljan ekološki utjecaj zbog sinteze pri visokim temperaturama ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$) što uzrokuje potrošnju velike količine energije. Tetraklorosilan (SiCl_4) je najčešći reaktant u pirogenskoj metodi koji se dobiva visokotemperaturnom reakcijom silicijeva karbida i koncentrirane klorovodične kiseline. Tetraklorosilan je ujedno i otpad elektroničke industrije te je prednost pirogenske metode što se dobiveni tetraklorosilan može dalje prerađivati i koristiti u druge svrhe. Navedena metoda ima kratko vrijeme reakcije dok je izvedba same reakcije stvaranje aerosola tetraklorosilana u struji elementarnog kisika i vodika. To omogućuje nukleaciju čestica silicijeva dioksida prilikom čega nastaje šupljikava amorfna struktura. Zbog visoke čistoće završnog produkta, bez značajnog prisustva onečišćenja drugim metalnim kationima i niske polidisperznosti, tako dobivena silika je zdravstveno prihvatljiva i često se koristi u izradi materijala za estetsku

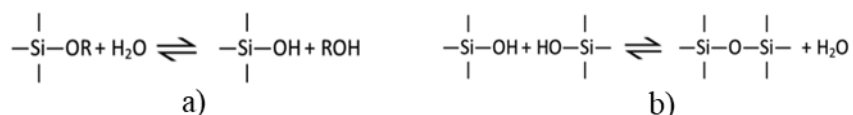
kirurgiju ili izolacijskih kablova. Problem u korištenju silike dobivene ovim industrijskim postupkom je u činjenici što sadrži mali broj silanolnih funkcijskih skupina ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) na površini koloidnih čestica te ju to čini nepovoljnim izborom za znanstvena istraživanja.⁶

Drugi način sinteze silike jest sinteza u tekućoj fazi koja je ekološki prihvatljivija te ne zahtijeva značajan utrošak energije. Stöberova metoda sinteze silike pripada metodi koja se zasniva na takozvanoj sol-gel sintezi. Polazišni reaktant je ortosilicijska kiselina (slika 2).



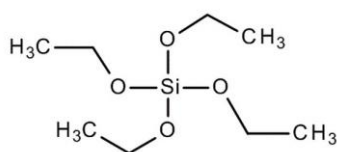
Slika 2. Shematski prikaz osnovnog reakcijskog puta sinteze silicijeva dioksida. Polazišni reaktant je ortosilicijska kiselina. Kiseli reakcijski uvjeti ($\text{pH} < 7$) usmjeruju reakciju prema nastanku gela; bazični reakcijski uvjeti ($\text{pH} > 7$) usmjeruju reakciju prema nastanku pojedinačnih koloidnih čestica silicijeva dioksida.⁶ (preuzeto i doručeno prema ref. 6.)

Ortosilicijska kiselina je u Stöberovoj metodi zapravo prekursor za dobivanje alkoxisilana koji potom izravno ulaze u kemijsku reakciju. Metoda se sastoji od dva koraka, hidrolize alkoxisilana i kondenzacijske polimerizacije alkoxisilana (slika 3). Katalizator u reakciji je najčešće otopina amonijaka. Otopina amonijaka ima ulogu kontrole pH vrijednosti reakcijske smjese. Površinska svojstva koloidnih čestica silicijeva dioksida ovisna su o pH disperzne faze. Ovisno o pH reakcijske smjese, reakcija može ići u dva smjera. Pri nižim pH vrijednostima nastaje gel SiO_2 dok u lužnatom pH području nastaju pojedinačne čestice SiO_2 (slika 2).



Slika 3. Shematski prikaz osnovnih reakcijskih koraka u Stöberovoj metodi: a) hidroliza alkoxisilana; b) kondenzacijska polimerizacija.⁶

Veličine koloidnih čestica u Stöberovoj metodi i kinetika temelje se na steričkim ometanjima. Alkoksasilani koji sadrže dugačke ugljikovodične lance imaju tendenciju usporavanja kemijske reakcije te se uočava tendencija smanjenja prosječnog radijusa koloidnih čestica. U tu svrhu dobivanja silike odgovarajuće kvalitete uobičajeni korišteni alkoksilan jest tetraetil ortosilikat (TEOS). TEOS je nepolarna molekula (slika 4) i zbog toga se reakcije zasnivane na Stöberovoj metodi izvode se u alkoholnim medijima. Izbor alkohola također utječe na veličinu dobivanja koloidnih čestica zbog steričkih razloga. Tendencija je da povećanjem ugljikovodičnog lanca alkohola dolazi do veće polidisperznosti dobivene suspenzije. Veći ugljikovodični lanci dovode i do veće viskoznosti disperzne faze što utječe na difuziju kemijskih vrsta u reakcijskom sustavu tijekom rasta koloidnih čestica.⁶



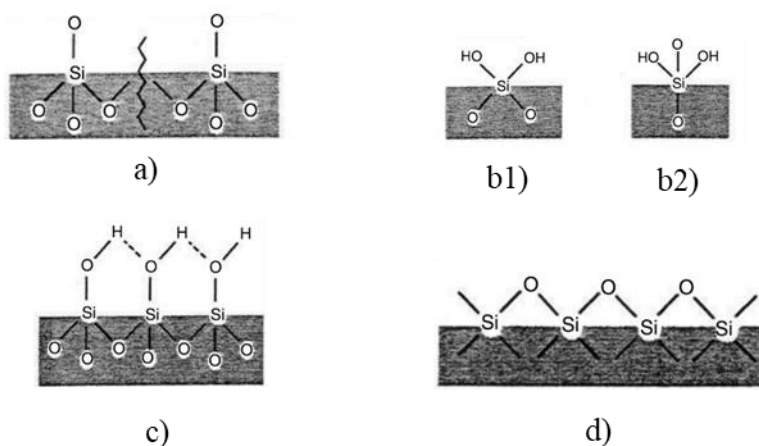
Slika 4. Shematski prikaz strukturne formule molekule tetraetil ortosilikata (TEOS).¹⁰

Laboratorijska priprava koloidne vodene suspenzije silicijeva dioksida postiže se metodom ultrazvučnog sondiranja. Prah silike sadrži čestice različitih dimenzija te je potrebno pospješiti koloidnu stabilnost silike u vodenim sustavima. Ultrazvučno sondiranje temelji se na fizikalnom principu širenja ultrazvučnih valova (raspon frekvencija, > 20 kHz). Periodičko širenje ultrazvučnih valova u vodi uzrokuje područja niskog tlaka; s vremenom se formiraju kavitacijski mjehurići koji zbog difuzije dosežu nestabilnu veličinu i mjehurić oslobađa veliku količinu energije. Oslobođena energija potom uzrokuje miješanje otopine i raspad većih čestičnih agregata. Dulje vremensko izlaganje silike ultrazvučnoj pobudi, pospješuje dodatno raspad agregata silike na koloidne dimenzije. Uvjeti vodene faze u kojoj se pripravlja suspenzija silike utječe na njezinu koloidnu stabilnost. Optimizacija pH vrijednosti vodene faze jedan je od čimbenika koji utječu i na kinetičku stabilnost koloidnog sustava. Kinetička stabilnost koloidnog sustava opisuje kinetiku ili brzinu procesa agregacije/koacervacije koloidnih čestica. Agregacija koloidnih čestica rezultira skupom čestica nazvanima agregat koji je načinjen od primarnih koloidnih čestica. Proces koacervacije podrazumijeva „pripajanje“ primarnih koloidnih čestica u novu, kontinuiranu česticu. Oba procesa mogu utjecati na ishode

eksperimentata jer se povećava raspon polidisperznosti čestica i gube se početne pretpostavke o istraživanom sustavu.^{1,12-13}

2.1.2. Površinska svojstva koloidnih čestica silicijeva dioksida

Godine 1934. kemičar Hofmann iznio je postulat o postojanju silanolnih funkcijskih skupina ($\equiv\text{Si} - \text{OH}$) na površini koloidnih čestica silicijeva dioksida. Do sličnih zaključaka došli su i ostali kemičari (Endell, Wilm, Rideal i Kiselev)¹⁴ na temelju rezultata dobivenih proučavanjem kondenzacijskih reakcija ortosilicijske kiseline. Dodatno, silanolne funkcijske skupine mogu nakon procesa dehidratacije činiti siloksanske mostove čija je termodinamička stabilnost temperaturno ovisna, ali jednom postignuta, može trajati značajno vrijeme. Kiselev je na temelju procesa kalcinacije otkrio postojanje siloksanskih mostova; površinski adsorbirane molekule vode su tijekom procesa mijenjale svojstva iako je bila riječ o fizisorpciji. Siloksanski mostovi omogućuju bolju stabilnost površine koloidnih čestica silicijeva dioksida. Ovisno o pH uvjetima tijekom pripreve suspenzije koloidnih čestica, površina čestica može biti ukupno negativno ili pozitivno nabijena, ili neutralna. Metodama infracrvene spektroskopije (IR spektroskopija) i nuklearne magnetske rezonancije (NMR) došlo se do mnogih spoznaja o površinskim svojstvima silicijeva dioksida. Uspoređivanjem apsorpcijskih vrpca dobivenih infracrvenom spektroskopijom razlikujemo nekoliko konfiguracija površinskih silanolnih funkcijskih skupina i siloksanskih mostova (slika 5).



Slika 5. Shematski prikazi površinske strukture koloidnih čestica silicijeva dioksida (SiO_2).

Tumač: a) izolirane silanolne funkcijske skupine; b1) silanodiol, b2) silanotriol;
c) vicinalne silanolne funkcijske skupine; d) površinski siloksani.⁵

Uzrok navedenim konfiguracijama jest postizanje tetraedarske strukture, odnosno, četverovalentnost silicijeva atoma. Glavne površinske interakcije koje se na shematskim prikazima (slika 5) mogu uočiti jesu kovalentne veze (pune crte) i vodikove veze (isprekidane linije). Električna nabijenost površine posljedično tome vodi i k elektrostatskim interakcijama. Specifična površina silike određena je i njezinom poroznošću. Pore u strukturi silike povećavaju površinu čestice. Te pore mogu sadržavati silanolne funkcijske skupine koje su slobodne za interakciju s ionima ili otapalom, kao i skupine na vanjskoj površini čestice. Silanolne funkcijske skupine uvjetuju svojstva hidrofilnosti i hidrofobnosti površina koloidnih čestica silicijeva dioksida. Svaka komercijalno dobivena silika koja ima malu brojnost silanolnih funkcijskih skupina uzrokuje loša adsorpcijska, adhezijska, kemijska i katalitička svojstva silike.^{5-6,14}

2.2. Adsorpcija

2.2.1. Fizisorpcija i kemisorpcija

Površinska svojstva materijala uvjetovana su fizikalno-kemijskim procesom adsorpcije. Proces suprotan adsorpciji naziva se desorpcija. Adsorpcija se odvija na granici između dviju ili više različitih faza. Osnovna podjela vrsti adsorpcije su fizisorpcija i kemisorpcija.

Fizisorpcija se odnosi na adsorpciju koja je uvjetovana fizikalnim svojstvima tvari koja se adsorbira (adsorbent) i tvari na koju se adsorbent adsorbira (adsorbens). U prvom redu, fizikalna svojstva tvari koja određuju tijek i stabilnost fizisorpcije jesu međumolekulske interakcije između adsorbenta i adsorbensa (van der Waalsove interakcije ili vodikove veze najčešće). Iznosi entalpija fizisorpcije nalaze se u rasponu prosječnih vrijednosti od 20 kJ mol⁻¹ do 40 kJ mol⁻¹. Adsorbenti mogu činiti višeslojeve.¹²

Kemisorpcija se odnosi na adsorpciju pri kojoj dolazi do promjene kemijskih svojstava adsorbenta i adsorbensa, odnosno, nastanak kovalentne veze. Proces odlikuje nastanak monoslojeva na površini adsorbensa i veći iznosi entalpija adsorpcije (40-400 kJ mol⁻¹). Kemisorpcija je u odnosu na fizisorpciju ireverzibilan proces; adsorbirana tvar se ne može odijeliti fizikalnim postupcima. Za postizanje kemisorpcije nužno je da između adsorbensa i adsorbenta prvo dođe do fizisorpcije jer se na taj način postiže smanjenje energetske barijere potrebne za kemisorpciju.^{12,15}

2.2.2. Termodinamika i kinetika adsorpcije

Opis adsorpcije može se razmatrati s termodinamičkog i kinetičkog stajališta. Glavno polazište u termodinamičkim razmatranjima jest promjena Gibbsove slobodne energije, ΔG . Gibbsova slobodna energija ovisi o promjeni entropije sustava, ΔS , i promjeni entalpije, ΔH , tijekom kemijske ili fizikalne promjene. Sve tri navedene fizikalne veličine su povezane na način:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1)$$

Procesi su spontani pri određenim uvjetima ako je predznak ΔG negativan. Većina adsorpcijskih procesa može biti smatrana egzotermnim promjenama (uz postojanje iznimki).² Negativan predznak ΔH opisuje da se energija tijekom ostvarivanja povoljnih međumolekulskih interakcija oslobađa u okolinu. U sustavima kao što su otopine i koloidi, entropijski član preuzima značajnu ulogu u određivanju spontanosti procesa. Termalne fluktuacije, uzrokovane Brownovim gibanjem na submikroskopskoj razini, određuju gibanje molekula/iona u koloidnim sustavima te svako ostvarivanje povoljnih međumolekulskih interakcija određuje promjenu entropije. Entropija raste ako se postiže veći broj konfiguracija (načina) međumolekulskih interakcija ili ako se povećava broj stupnjeva slobode (molekule imaju veću slobodu kretanja, rotiranja ili vibriranja). Općenito, u jednostavnijim adsorpcijskim procesima određenima adsorpcijom manjih molekula na površinu adsorbensa, entropija sustava pada jer se ograničava gibanje adsorbiranih molekula. U sustavima koji sadrže makromolekule (polielektroliti ili surfaktanti), sniženje entropije je uzrokovano različitim prostornim konfiguracijama interakcija između molekula vode i makromolekule.¹⁹

Kinetički modeli razmatraju brzinu kojom se neki općeniti proces odvija. Radi provjere kinetičkog modela potrebno je prvo postaviti mehanizam kao početnu pretpostavku kojom se provjerava tijek neke fizikalno-kemijske promjene. Svi reverzibilni sustavi teže doći do ravnotežnog stanja u kojemu je promjena Gibbsove slobodne energije najmanja. Kinetika procesa nalaže da su u ravnotežnom stanju brzine unapredne i unazadne promjene jednakog iznosa. U slučaju adsorpcijskog procesa, unapredna promjena je sama adsorpcija, a unazadna promjena je desorpcija.^{1-2,15}

2.2.3. Površinska prekrivenost

Svojstvena veličina kojom se opisuje prekrivenost površine adsorbensa naziva se površinska koncentracija ili prekrivenost, Γ . Prekrivenost u otopinama i koloidnim sustavima je definirana izrazom (2):

$$\Gamma = \frac{n_{\text{ads}}}{A}, \quad (2)$$

n_{ads} - množina adsorbirane tvari; A - površina adsorbensa.

Površinu adsorbensa karakterizira broj dostupnih veznih mjesta za adsorpciju. Doseg adsorpcije ovisi ponajprije o međusobnoj interakciji okolnih adsorbiranih molekula, vanjskim uvjetima adsorpcije (tlak, temperatura, pH), stoga prekrivenost poprima različite iznose u ovisnosti o tim vanjskim uvjetima. Adsorpcijske izoterme su ovisnosti prekrivenosti površine adsorbensa o nekom vanjskom uvjetu kao što je tlak (za plinsku adsorpciju) ili množinskoj koncentraciji adsorbenta u otopini pri uvjetima stalne temperature. Adsorpcijske izoterme opisuju se matematičkim jednadžbama koje mogu biti empirijske ili temeljene na nekom fizikalnom modelu. Primjena pojedinog adsorpcijskog modela ovisi o načinu ostvarivanja adsorpcije.^{12,15}

2.2.4. Langmuirova izoterma

Jedan primjer izoterme koja opisuje kemisorpciju tvari na površinu adsorbensa naziva se Langmuirova adsorpcijska izoterma. Kemijsko vezivanje adsorbenta na površinu koloidne čestice može biti kovalentno ili ionsko. Model je semiempirijski sa sljedećim pretpostavkama o načinu vezivanja tvari na površinu adsorbensa i njihovoj međusobnoj interakciji¹⁵:

- a) smatra se kako je površina adsorbensa ravna na mikroskopskoj razini u odnosu na veličinu molekula, atoma ili iona koji adsorbiraju
- b) ne razmatraju se interakcije između adsorbiranih molekula, atoma ili iona (svako vezno ili adsorpcijsko mjesto je neovisno o drugome)
- c) nastaju monoslojevi adsorbirane tvari na površini adsorbensa.

Model matematički opisuje ravnotežno stanje adsorpcije s obzirom na kinetiku adsorpcije te se može zapisati mehanizmom (3):



Proces adsorpcije (3) podrazumijeva samo adsorpciju adsorbenta M na površinu adsorbensa A bez disocijacije ili asocijacije adsorbenata.

U ravnotežnom stanju brzina adsorpcije (v_{ads}) je jednaka brzini desorpcije (v_{des}). Svaka od navedenih brzina je određena konstantom brzine reakcije, k_{ads} i k_{des} . Brzine obaju procesa su prvog reda s obzirom na množinsku koncentraciju tvari, c , koje adsorbiraju. Određena molekula/atom/ion prekriva dio površine adsorbensa čiji je iznos a . Ako ukupnu površinu dostupnu za adsorpciju na adsorbensu označimo S , izrazi za brzine adsorpcije i desorpcije poprimaju oblik, (4) i (5):

$$v_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} c S (1 - a N_A \Gamma) \quad (4)$$

$$v_{\text{des}} = k_{\text{des}} a N_A S \Gamma. \quad (5)$$

Izjednačavanjem izraza (4) i (5) zbog ravnotežnog uvjeta i uvođenja oznake za konstantu adsorpcijske ravnoteže, $K_{\text{ads}} = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}}$, dobiva se izraz (6):

$$K_{\text{ads}} = \frac{a N_A \Gamma_{\text{eq}}}{c_{\text{eq}} (1 - a N_A \Gamma_{\text{eq}})} \quad (6)$$

Γ_{eq} je prekrivenost površine adsorbensa tijekom ravnoteže, a c_{eq} ravnotežna množinska koncentracija adsorbenta u otopini. Iz definicije prekrivenosti površine (2) uvodi se maksimalna prekrivenost površine u ravnotežnom stanju, koja ovisi o uvjetima adsorpcije, Γ_{max} . Sređivanjem izraza (6) pomoću Γ_{max} dobiva se izraz (7):

$$K_{\text{ads}} = \frac{\Gamma_{\text{eq}}}{c_{\text{eq}} (\Gamma_{\text{max}} - \Gamma_{\text{eq}})} \quad (7)$$

i njegovim lineariziranjem dobiva se linearni oblik Langmuirove izoterme (8)^{12,15}:

$$\frac{1}{\Gamma_{\text{eq}}} = \frac{1}{\Gamma_{\text{max}}} + \frac{1}{K_{\text{ads}} c_{\text{eq}} \Gamma_{\text{max}}}. \quad (8)$$

2.2.5. Freundlichova izoterma

Sljedeća izoterma kojom se može modelirati proces adsorpcije jest Freundlichova izoterma. Model je empirijski i zasnovan na eksperimentalnim rezultatima Herberta Freundlicha.¹¹ Freundlichova izoterma primjenjiva je podjednako na kemisorpciju i fizesorpciju, a za razliku od Langmuirove izoterme uključuje i proces asocijacije ili disocijacije adsorbiranih molekula na površini. Ukoliko se razmatra proces adsorpcije u vodenim otopinama, opći oblik Freundlichove izoterme je dan izrazom (9).

$$\Gamma_{\text{eq}} = K c_{\text{eq}}^{\frac{1}{b}} \quad (9)$$

Konstante K i b su empirijski određeni parametri koji opisuju navedenu funkcijsku ovisnost površinske prekrivenosti Γ_{eq} o ravnotežnoj koncentraciji adsorbenta u otopini c_{eq} . Parametar K povezan je s ravnotežnom konstantom adsorpcije, a parametar b upućuje dolazi li do asocijacije ili disocijacije adsorbiranih molekula. Izraz (9) primjenjiv je za male površinske prekrivenosti. Radi lakšeg određivanja empirijskih parametara K i b , Freundlichova izoterma (9) često se zapisuje u lineariziranom obliku (10).

$$\log \Gamma_{\text{eq}} = \log K + \frac{1}{b} \log c_{\text{eq}} \quad (10)$$

Iako je Freundlichova adsorpcijska izoterma prvotno uvedena kao empirijski model, moguće je i teorijski izvesti izraz za Freundlichovu izotermu. Termodinamički izvod Freundlichove adsorpcijske izoterme uvodi doprinos heterogenosti površine tijekom procesa adsorpcije. Pod pojmom „heterogenost površine“, podrazumijeva se kako sva adsorpcijska vezna mjesta na površini nisu međusobno energetske ekvivalentna. Razmatrajući jednostavan primjer površine predstavljene ravnim plohom, heterogenost označava kako je potrebna manja interakcijska energija između adsorbenta i adsorbensa na krajevima površine, u odnosu na vezna mjesta smještena na sredini površine. Sterička ometanja adsorbiranih i neadsorbiranih adsorbenata, kao i njihove međumolekulske interakcije, uzrokuju energetske raspodjelu površinskih veznih mjesta dostupnih za adsorpciju. Dodatan utjecaj na proces adsorpcije ima i proces difuzije. Adsorbenti koji nisu adsorbirani na površinu trebaju difundirati do energetski povoljnog veznog mjesta. Funkcija koja opisuje navedenu energetske raspodjelu nije

jednostavna za odrediti jer uključuje rješavanje složenih integrala. Može se navesti da je u najjednostavnijem slučaju energetska raspodjela adsorpcijskih veznih mjesta opisana eksponencijalnom funkcijom. Nedostatak eksponencijalnog opisa energetske raspodjele je taj što pretpostavlja beskonačan broj adsorpcijskih veznih mjesta na površini adsorbensa.^{1-2,12,16}

Drugi pristup u termodinamičkom izvodu adsorpcijske izoterme je preko standardne ravnotežne konstante reakcije adsorpcije (11) opisane jednadžbom reakcije (3).

$$K_A^\circ = \frac{\gamma(\equiv AM) \cdot \{\equiv AM\}}{\gamma(\equiv A) \cdot \{\equiv A\} \cdot a_M} \quad (11)$$

Članovi $\gamma(\equiv AM)$ i $\gamma(\equiv A)$ odnose se na aktivite površinskog mjesta s adsorbiranom molekulom i slobodnog površinskog mjesta. Relativni aktivitet adsorbenta u otopini je predstavljen članom a_A . Ukupna relativna površinska koncentracija u ravnotežnom stanju dana je izrazom (12).

$$\{\Gamma_{uk.}\} = \{\equiv A\} + \{\equiv AM\} \quad (12)$$

Omjer koeficijenata aktiviteta $\gamma(\equiv A)$ i $\gamma(\equiv AM)$ može se zamijeniti zajedničkom oznakom γ . Nakon preuređivanja izraza pomoću izraza (12) uz izmjenu $\Gamma_{uk.} = \{\Gamma_{uk.}\} \cdot \Gamma^\circ$ i $\Gamma = \{\Gamma\} \cdot \Gamma^\circ$, pri čemu je $\{\Gamma\} \equiv \{\equiv AM\}$ i $\Gamma^\circ = 1 \text{ mol m}^{-2}$, dobiva se izraz standardne ravnotežne adsorpcijske konstante (13):

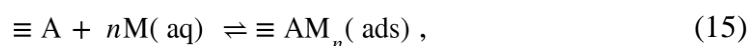
$$K_A^\circ = \frac{1}{\gamma (\Gamma_{uk.} - \Gamma)} \cdot a_M \quad (13)$$

Izraz (13) dodatno se može preurediti dijeljenjem lijeve i desne strane izraza s koeficijentom aktiviteta γ pri čemu se dobiva empirijska ravnotežna adsorpcijska konstanta K_{ads} . Uz dodatnu pretpostavku kako je aktivitet adsorbenta $\gamma_M = 1$, član a_A svodi se samo na ravnotežnu množinsku koncentraciju adsorbenta u otopini, $[M]$, jer je $a_M = \gamma_M \cdot [M]$ u općenitom slučaju. Nakon navedenih korekcija, izraz za empirijsku ravnotežnu konstantu adsorpcije poprima oblik (14),

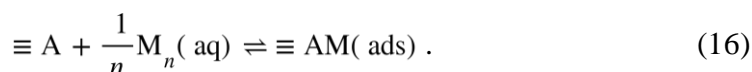
$$K_{\text{ads}} = \frac{\Gamma}{(\Gamma_{\text{uk}} - \Gamma) \cdot [\text{M}]} \quad (14)$$

Izraz (14) predstavlja Langmuirovu izotermu.

Uz pretpostavku mehanizma koji uključuje asocijaciju ili disocijaciju adsorbenata na površini adsorbensa, izraz (14) poprima drugačiji oblik i može se usporediti s Freundlichovom empirijskom izotermom. Asocijacija adsorbenata na površini može se opisati mehanizmom (15)



a disocijacija adsorbenata mehanizmom (16)



Tada izraz za empirijsku ravnotežnu konstantu adsorpcije poprima oblik (17).

$$K_{\text{ads}} = \frac{\Gamma}{(\Gamma_{\text{uk}} - \Gamma) \cdot [\text{M}]^{\frac{1}{b}}} \quad (17)$$

Pri čemu je $1/b$ stehiometrijski koeficijent adsorbenta koji iznosi n prema reakciji (15), odnosno $1/n$ prema reakciji (16).

Uspoređujući izraz (17) s općenitim oblikom Freundlichove izoterme, u aproksimaciji male površinske prekrivenosti ($\Gamma_{\text{uk}} - \Gamma \approx \Gamma_{\text{uk}}$), uočava se fizikalni značaj empirijskog parametra b . Recipročna vrijednost parametra b odgovara iznosu stehiometrijskog koeficijenta adsorbenta. Vrijednost stehiometrijskog koeficijenta je veći od 1 ukoliko se radi o asocijaciji adsorbenata na površini adsorbensa tijekom adsorpcije, a vrijednost je manja od 1 ukoliko se radi o disocijaciji adsorbenata. Prema tome, empirijski parametar b imat će vrijednost manju od 1 tijekom asocijacije dok će tijekom disocijacije empirijski parametar b imati vrijednost veću od 1. Korištenjem navedene aproksimacije, empirijski parametar K povezuje K_{ads} i Γ_{uk} izrazom $K = K_{\text{ads}} \cdot \Gamma_{\text{uk}}$. Problem je u tome što se barem jedna konstanta, K_{ads} ili Γ_{uk} treba odrediti nekom drugom metodom.¹²

Drugi način teorijskog izvoda Freundlichove izoterme, preko kinetike adsorpcije, nije moguć. Potrebno je prvo poznavati odgovarajući mehanizam prema kojemu se odvija adsorpcija, odnosno, desorpcija. Kinetičko razmatranje ne uzima u obzir moguće međumolekulske interakcije između adsorbenata i adsorbensa. Ne opisuje ni interakcije između samih adsorbenata u ravnotežnom adsorbiranom stanju na površini adsorbensa. U kinetički opis je teško uzeti u obzir svojstva površine adsorbensa. Sve navedeno predstavlja probleme klasične kinetičke teorije te su noviji rezultati postignuti uporabom fraktalnih dimenzija površine adsorbensa. Fraktalne dimenzije površine adsorbensa su matematički opis heterogenosti površine.¹⁷

2.2.6. Određivanje specifične površine koloidnih čestica – BET izoterma

Specifična površina koloidnih čestica (s) je definirana kao količnik ukupne površine svih koloidnih čestica i njihove ukupne mase. Uz pretpostavku da je koloidna suspenzija monodisperzna, čestice su sfernog oblika (radijusa r), i da je gustoća svih čestica jednaka (ρ), izraz za specifičnu površinu koloidnih čestica poprima oblik

$$s = \frac{3}{\rho r}. \quad (18)$$

Iz izraza (18) može se uočiti kako se povećanjem veličine koloidnih čestica (povećanje radijusa), specifična površina smanjuje. U polidisperznim sustavima, vrijednost r označava srednju vrijednost dimenzije koloidne čestice u sfernoj aproksimaciji. Zbog odstupanja od idealnog sfernog oblika, koriste se fraktalni opisi čestica koji u obzir uzimaju poroznost strukture jer su nižeg stupnja dimenzionalnosti (vrijednosti između 2 i 3).^{1,5}

Adsorpcija plinovitog dušika na površinu koloidnih čestica je jedna od metoda određivanja specifične površine koloidnih čestica. Metoda se zasniva na Brunauer-Emmett-Tellerovom adsorpcijskom modelu ili, skraćeno, BET modelu. Matematički opis modela naziva se BET izoterma. Pretpostavke BET modela imaju zajedničkih karakteristika s Langmuireovim modelom u smislu da se razmatra kako adsorbirane tvari međusobno nisu u interakciji na susjednim adsorpcijskim položajima. Model omogućava nastajanje višeslojeva fizisorpcijom (nema ograničavajućeg broja slojeva), ali bez uvjeta da mora nastati početni monosloj, tj. da površina koloidne čestice mora biti u potpunosti prekrivena adsorbentom za nastanak drugog

sloja. Adsorpcija se razmatra kinetički u ravnotežnom stanju. Opis jakosti adsorpcije adsorbenta na pojedini sloj razmatra se energetski. Adsorbens treba imati određenu energiju E_0 kako bi se adsorbirao na površinu koloidne čestice, a za adsorpciju na svaki sljedeći i -ti sloj (i predstavlja broj sloja), adsorbent treba imati energiju E_i . Raspodjela energetskih stanja svakog pojedinog adsorpcijskog mjesta opisana je Boltzmannovom raspodjelom u klasičnoj granici; adsorpcije razmatramo u “visokotemperaturnoj” granici. Energije predstavljaju entalpije adsorpcije. Budući da se metoda zasniva na plinskoj adsorpciji, korisnije je proučavati adsorpciju u ovisnosti o vanjskom tlaku koji se mijenja do određenog tlaka p_0 pri kojemu započinje ukapljivanje plina (tlak para plinovite faze). BET model je stoga prihvatljiv za plinsku adsorpciju jer je velika vjerojatnost za nastanak višeslojeva. Parametar V_{\max} , maksimalan volumen plina potreban za nastanak monosloja, koji se određuje iz BET izoterme (19) koristi se za izračun specifične površine koloidnih čestica. Konstanta C u izrazu (19) povezana je s konstantama brzine adsorpcije i desorpcije.

$$\frac{1}{V \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{1}{CV_{\max}} + \frac{(C-1)}{CV_{\max}} \frac{p}{p_0} \quad (19)$$

Ako pretpostavimo da je plin idealan, specifičnu površinu možemo izračunati pomoću izraza (18) uz prethodno poznat iznos površine koju zauzima jedna čestica adsorbenta (A_1) (20)

$$s = \frac{V_{\max} N_A A_1}{V_m m} \quad (20)$$

gdje N_A predstavlja Avogadrovu konstantu.

Metoda ima svojih nedostataka jer pretpostavlja kako su sva adsorpcijska mjesta međusobno ekvivalentna i da na svakome jednako može doći do adsorpcije. Izbor prikladnog adsorbensa je također nužan zbog prisutnosti poroznih struktura; manje molekule adsorbenta mogu se lakše adsorbirati na površinu poroznih struktura u odnosu na ostale adsorbente.^{1,12-15}

2.3. Međumolekulske interakcije i električni međupovršinski sloj koloidnih čestica

Koloidni sustavi su u odnosu na prave otopine više podložni gravitacijskim utjecajima. Gravitacijski utjecaji su korisni u metodama odjeljivanja smjesa (centrifugiranje, sedimentiranje) te se mogu koristiti kod odvajanja koloidnih čestica iz suspenzija. Za što bolje istraživanje koloidnih sustava i njihovih brojnih primjena, nužno je omogućiti što veću disperznost uzorka u nekom mediju. Na submikroskopskoj razini najveći utjecaj među kemijskim vrstama (ioni, molekule) imaju elektrostatske interakcije. Gravitacijski utjecaji su zanemarivi. Priređivanje koloidnih suspenzija time se oslanja na iskoristivost elektrostatskih utjecaja za što bolju disperznost uzorka. Koloidne čestice, gledajući na njihove tipične iznose karakterističnih dimenzija, pripadaju mikroskopskoj razini i same čestice čine jedan kontinuitet. Iznimka od tog kontinuiteta jest površina koloidnih čestica, odnosno, područje između različitih faza. Elektrostatske interakcije stoga imaju značajan doprinos na površinama koloidnih čestica kao što je i prikazano na primjeru tipičnih površinskih svojstava koloidnih čestica silicijeva dioksida (slika 5). Poznavanje prirode elektrostatskih interakcija pomaže u modeliranju površinskih procesa. Coulombov zakon (21) predstavlja jednostavan model interakcije između istovrsnih/raznovrsnih naboja.

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_1q_2}{r^2}, \epsilon = \epsilon_0\epsilon_r \quad (21)$$

Izraz (21) predstavlja iznos elektrostatske sile između dva naboja koja je privlačna za raznovrsne, a odbojna za istovrsne naboje. Iz ovoga modela mogu se izvući implikacije: sila između dva točkasta naboja ovisi o kvadratu udaljenosti r i sila je ovisna o veličini koju nazivamo dielektrična konstanta medija ϵ čiji je iznos u vakuumu ϵ_0 , a ϵ_r je relativna permitivnost medija. Relativna permitivnost medija prikazuje odziv medija na primijenjenu vanjsku smetnju koja je najčešće inducirano električno polje unutar medija. Molekule i ioni su višeatomski i višelektronski sustavi čije se međusobne interakcije mogu donekle aproksimirati Coulombovim zakonom (21) na većim međusobnim udaljenostima, ali ne i za opis interakcija na mikroskopskim udaljenostima. Svaka molekula i ion sadrži vlastitu ionsku atmosferu koja je pod stalnim utjecajem termalnih fluktuacija i smetnji vanjskih električnih polja. Dodatno, zbog simetrije molekula i elektronegativnosti pojedinih atoma, javljaju se dipolni momenti koji

određuju ukupan dipolni karakter molekule. Van der Waalsove interakcije opisuju takvu prirodu međumolekulskih interakcija i tipično ih možemo podijeliti na:

- a) dipol-dipol interakcije (Keesom); temperaturna ovisnost, $\sim T^{-1}$.
- b) dipol-inducirani dipol interakcije (Debye); temperaturno neovisno
- c) Londonove disperzijske interakcije; temperaturna ovisnost, $\sim T$.

Van der Waalsove interakcije ovise o međusobnoj udaljenosti molekula sa zajedničkom proporcionalnosti: $\sim r^{-6}$. Energetski opis međumolekulskih interakcija može se opisati Mievim potencijalom (22):

$$V = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_m}{r^m}; n > m, \quad (22)$$

koji za iznose $n = 12$ i $m = 6$ daje Leonard-Johnsonov potencijal. Parametri C_n i C_m su konstante, točnije parametre, koje opisuju dubinu i položaj minimuma potencijala. Prvi član u izrazu (22) proizlazi iz Paulijeva principa koji zabranjuje da dva elektrona dijele sve kvantne brojeve (energetska stanja); to je odbojni član potencijala. Drugi član u izrazu (22) proizlazi iz privlačnih interakcija uzrokovanih već navedenim van der Waalsovima interakcijama.^{1-2,15}

Interakcije između koloidnih čestica i procesi koji iz njih proizlaze opisuju se modelom električnog višesloja. Solvatacija molekula/iona određuje dimenzije električnog višesloja koloidnih čestica. Opis električnog višesloja ovisi o površini koloidne čestice i ostalih iona ili molekula prisutnih u otopini. Područje otopine u kojemu nema značajne brojnosti koloidnih čestica opisujemo kao kontinuirano područje (eng. *bulk solution*). Lokalne fluktuacije naboja u *bulk* području su zanemarive. Površine koloidnih čestica mogu biti električki nabijene mehanizmima:

- a) ionizacija – disocijacija/asocijacija
- b) adsorpcija iona
- c) disocijacija (otapanje) – adsorpcija iona čvrste faze.

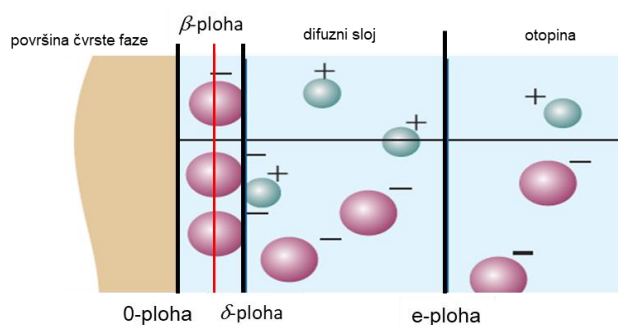
Adsorpcija i orijentacija dipolnih molekula ne mijenja početnu električnu neutralnost površina. Termalne fluktuacije doprinose pojavi difuzije pa tako treba uzeti u obzir i difuziju kationa i aniona u mediju u kojem su solvatirani pri razmatranju površinske adsorpcije iona.^{2,12}

2.3.1. Gouy-Chapman-Sternov model električnog trosloja (GCS model)

Učinci kemisorpcije iona i procesa difuzije iona u međupovršinskom sloju mogu se objasniti GCS modelom međupovršinskog električnog trosloja (slika 6). Model je razvijen temeljem proučavanja kemijskih reakcija na granici metal (elektroda)/elektrolit, ali može se proširiti i na koloidne sustave zbog specifičnosti svojstava površina koloidnih čestica. Temelj modela čine pretpostavke: ioni su konačnih dimenzija (ne točkasti naboji), centar iona ne može biti na površini te se protuioni adsorbiraju na površinska aktivna mjesta. Model je proširenje Helmholtzova modela koji se zasnivao na pretpostavci da površinski adsorbirani protuioni čine monosloj koji je određen vanjskom Helmholtzovom plohom i unutarnjom Helmholtzovom plohom. Svaka ploha je određena vlastitom površinskom gustoćom naboja σ . Helmholtzov model zanemaruje proces difuzije iona; protuioni imaju tendenciju difundirati prema površini čestica, a istovrsni ioni prema unutrašnjosti otopine. Gouy-Chapmanov model uvodi i područje difuzije iona.

GCS međupovršinski trosloj za sustave metalni oksid/elektrolit uvodi karakteristične plohe:

- a) 0-ploha – ploha na površini koloidne čestice ili čvrste faze
- b) β -ploha – ploha asociраних protuiona
- c) δ -ploha – granica koja odjeljuje okolinu površine metalnog oksida od ostatka hidratiziranog sloja; početak difuznog sloja
- d) e-ploha – elektrokinetička ploha.

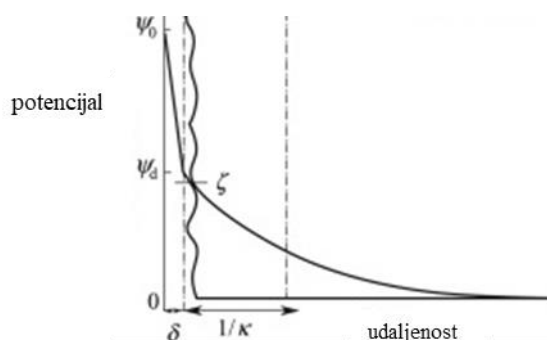


Slika 6. Shematski prikaz Gouy-Chapman-Sternova (GCS) modela s naznačenim plohami i karakterističnim makroskopskim područjima. Radi jasnoće prikaza, β -ploha je označena crvenom punom crtom. Površina metalnog oksida/koloidne čestice je pozitivno nabijena.

Plava pozadina ukazuje na molekule otapala; ioni su solvativirani.^{12,15}

(Preuzeto i prilagođeno iz ref. 15.)

Umjesto razmatranja površinskih gustoća naboja, korisno je razmatrati potencijale na određenim plohama (slika 7). Plohe se smatraju „beskonačno“ ravnima s ravnomjernom površinskom gustoćom naboja. Debljina difuznog sloja κ^{-1} (slika 7) odgovara debljini ionske atmosfere koja ovisi o ionskoj jakosti otopine, električnoj permitivnosti otapala i temperaturi. Debljina difuznog sloja je Debyeova duljina koja opisuje karakterističnu udaljenost zasjenjenja kulonskog potencijala. Zasjenjenje kulonskog potencijala je uzrokovano ionskom atmosferom oko područja koloidne čestice. Na udaljenostima većim od Debyeve duljine, koloidna čestica je neutralno nabijena za druge koloidne čestice dok na manjim udaljenostima od Debyeve duljine prevladavaju odbojne elektrostatske interakcije koje dovode do stabilnosti koloidnog sustava.^{1-2,12,18}



Slika 7. Grafički prikaz električnog potencijala Gouy-Chapman-Sternova (GCS) modela u ovisnosti o udaljenosti od nabijene površine metalnog oksida/koloidne čestice (potencijal ψ_0).

Potencijal ψ_d predstavlja iznos potencijala na početku d-sloja. Valovita linija predstavlja e-plohu na kojoj je iznos potencijala jednak ζ potencijalu. Udaljenost δ je debljina između 0 i d-plohe; κ^{-1} predstavlja karakterističnu debljinu difuznog sloja.¹

Električni potencijal međupovršinskog sloja opada prema različitim trendovima u okolini površine i otopine. Opadanje potencijala je približno linearno između 0 i β -plohe (Helmholtzov model) jer se međusloj površine koloidne čestice i adsorbiranih iona promatra kao kondenzator stalnog kapaciteta. Lokalne fluktuacije naboja u difuznom sloju uzrokuju eksponencijalno opadanje potencijala u Debye-Hückelovoj aproksimaciji koja je valjana za male ionske jakosti otopina, odnosno, za male iznose potencijala na površini koloidne čestice

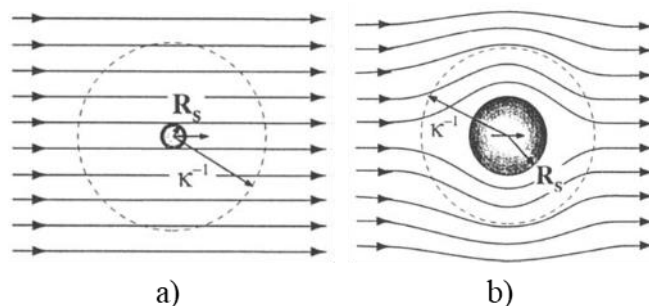
uzrokovane lokalnom ionskom atmosferom. Iznos potencijala teži u nulu na dovoljno velikoj udaljenosti od površine koloidne čestice (slika 7). Raspodjela iona u difuznom sloju može se opisati Boltzmannovom raspodjelom i električni potencijal u difuznom sloju može se opisati izrazom (23) na nekoj udaljenosti x od površine koloidne čestice.^{1-2,12,15}

$$\psi(x) = \left(\frac{4k_B T}{ze} \right) \exp(-\kappa x), \quad \kappa = \sqrt{\frac{e^2 I_c}{\epsilon k_B T}} \quad (23)$$

Pri čemu je z naboj iona, e iznos elementarnog naboja, I_c ionska jakost otopine, T termodinamička temperatura te k_B Boltzmannova konstanta. U daljnjem tekstu Rada, tijekom referiranja na površinska svojstva koloidnih čestica (iznosi zeta potencijala i hidrodinamičkog promjera), podrazumijevat će se koloidne čestice zajedno s pripadajućim električni nabijenim međupovršinskim slojem.

2.3.2. Elektrokinetička pokretljivost koloidnih čestica

Sloj asociranih iona na površini koloidne čestice zajedno s vlastitom solvatacijskom sferom čine teško pokretljivi sloj koji je dodatno u interakciji s ionskom atmosferom u blizini δ -plohe. e-ploha koja se nalazi na nekoj nedefiniranoj udaljenosti κ^{-1} u odnosu na δ -plohu, sadrži površinsku gustoću naboja koja uzrokuje pojavu potencijala koji nazivamo elektrokinetički (zeta) potencijal, ζ . Teško pokretljivi sloj u okolini koloidne čestice i lako pokretljivi ostatak difuznog sloja, koji se rasprostire prema ostatku otopine (eng. *bulk solution*), razgraničuje e-ploha. Sve navedeno predstavlja koloidnu česticu koja se može gibati usmjereno primjenom vanjskog električnog polja. Na slojeve koje odjeljuje e-ploha javlja se dodatno električno polje, kao otpor gibanju. Uzrok je nepravilna raspodjela naboja tijekom gibanja koloidne čestice u odnosu na mirujuće otapalo, pod utjecajem vanjskog električnog polja. Osnovna pretpostavka postavljanja jednostavnog elektrokinetičkog modela jest da je ionska atmosfera oko koloidne čestice nedeformirana.



Slika 8. Shematski prikazi relativnog odnosa radijusa R_s sferne koloidne čestice (ekvivalentno oznaci r u tekstu) i debljina difuznog sloja κ^{-1} : a) $\kappa r \ll 1$; b) $\kappa r \gg 1$. Usmjerene linije predstavljaju silnice vanjskog električnog polja. Električni potencijal na rubu sloja određenog udaljenosti κ^{-1} je zeta potencijal.¹

Određivanje zeta potencijala zasniva se na elektroforetskoj pokretljivosti (v) koloidne čestice. Određuje se mjerenjem raspršene svjetlosti (*Electrophoretic light scattering* ili ELS metoda). U eksperimentalni izračun zeta potencijala potrebno je uvesti mnogo parametara koji ovise o uvjetima izvođenja eksperimenta. Ovisnost zeta potencijala o ključnim fizikalnim veličinama može se teorijski izvesti u aproksimaciji razrijeđenih otopina i pod pretpostavkom da je dimenzija električnog trosloja koloidne čestice veća u odnosu na njezin radijus (pod pretpostavkom sfernog oblika). Navedene aproksimacije razmatraju koloidnu česticu s jednolikom volumnom raspodjelom naboja ρ . Primjenom vanjskog električnog polja, nabijena koloidna čestica započinje gibanje kroz otopinu pri čemu granicu čestica-otopina predstavlja efektivna površina A . Dodatne pretpostavke uključuju kontinuiranost otopine što opisuje dielektrična konstanta (ϵ) i viskoznost otopine (η) čije su vrijednosti stalnog iznosa i u okolini električnog trosloja. Jednoliko gibanje koloidne čestice stalnom brzinom kroz otopinu postiže se izjednačavanjem električne sile nastale utjecajem vanjskog električnog polja (E) i sile trenja koju uzrokuje viskoznost otopine, (24) i (25).

$$F_{visk.} = F_{el.} \quad (24)$$

$$\eta A \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} dx = E \rho A dx \quad (25)$$

Primjenom Poissonove jednadžbe (26),

$$\rho = -\epsilon \cdot \nabla^2 \psi \quad (26)$$

$$\frac{d}{dx} \left(\eta \frac{dv}{dx} \right) = -E \frac{d}{dx} \left(\varepsilon \frac{d\psi}{dx} \right) \quad (27)$$

graničnih uvjeta da je iznos potencijala na „beskonačno“ velikoj udaljenosti nula i bez prekida (28)

$$\eta \frac{dv}{dx} = -E\varepsilon \frac{d\psi}{dx} + C_1; \quad \frac{dv}{dx} \rightarrow 0, \quad \frac{d\psi}{dx} \rightarrow 0 \Rightarrow C_1 = 0 \quad (28)$$

te da iznos potencijala ide od iznosa zeta potencijala do 0 (slika 7) (29)

$$\eta \int_v^0 dv = -E\varepsilon \int_0^\zeta d\psi \quad (29)$$

dobiva se izraz (30) za izraz koji povezuje zeta potencijala i elektroforetsku pokretljivost koji se još naziva *Helmholtz-Smoluchowskijeva jednadžba*.

$$\zeta = \frac{\eta v}{\varepsilon E} \quad (30)$$

Elektroforetska pokretljivost (v) određuje se principom Dopplerova učinka zbog razlike frekvencije upadne i raspršene svjetlosti na koloidnim česticama. Odstupanja eksperimentalnih iznosa od teorijskih vrijednosti dobivenih izrazom (30) uzrokovana su utjecajem otapala i ostalih ionskih vrsta prisutnih u otopini. Presudnu ulogu u ovom graničnom zakonu ima oblik i veličina koloidne čestice. Jednadžba (30) opisuje sve oblike čestica uz dimenzije od 10^{-6} m do 10^{-7} m; pri množinskim koncentracijama od 10^{-3} mol dm $^{-3}$ do 10^{-1} mol dm $^{-3}$. *Helmholtz-Smoluchowskijeva jednadžba* je zapravo gornji granični model u koloidnoj kemiji. Za manje dimenzije čestica i pri razrjeđenijim otopinama, *Henryjeva jednadžba* je prikladniji model jer uzima u obzir i oblik čestice i utjecaj vanjskog električnog polja na ionsku atmosferu i u odnosu na (30) uvodi korekciju $f(\kappa r)$ koja ima složenu funkcijsku ovisnost (31). Korekcija se množi s izrazom (30) za uračunavanje odstupanja. Oblik čestice utječe na iznos električnog potencijala na nekoj udaljenosti od površine čestice.^{1-2,11}

$$f(\kappa r) = \left(\frac{3}{2} - \frac{9}{2} (\kappa r)^{-1} + \frac{75}{2} (\kappa r)^{-2} - 330 (\kappa r)^{-3} \right); \quad \kappa r < 1 \quad (31)$$

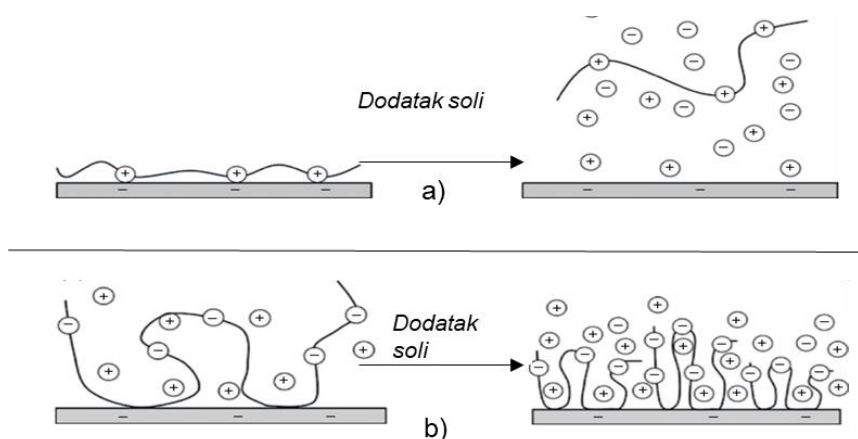
Izraz (31) stoga sugerira kako iznos zeta potencijala ovisi i o ionskoj jakosti otopine (parametar κ). Iznos $\zeta = 0$ upućuje kako je pri određenim uvjetima postignuta elektroneutralnost površine koloidne čestice. Iznos zeta potencijala pri tim uvjetima naziva se izoelektrična točka.¹²

2.4. Polielektroliti

Pojam *polielektrolit* može se odnositi na koloidne agregate koji sadrže ukupni naboj različit od nule ili polimere s visokim stupnjem ionizacijskih funkcijskih skupina.¹⁹ Drugi opis polielektrolita je češći. U ovom Radu bit će opisani i primijenjeni sintetizirani polielektroliti koji se sastoje od ponavljajućih monomernih podjedinica. Jakost polielektrolita se odnosi na pH ovisan stupanj disocijacije. Karboksilatni ($-\text{COO}^-$) polielektroliti su slabiji u odnosu na sulfonatne ($-\text{OSO}_3^-$) polielektrolite zbog različitih pK_a vrijednosti karboksilne, odnosno, sulfonske funkcijske skupine. Stupanj ionizacije polielektrolita α je karakterističan parametar za opis polielektrolita i definira se kao udio funkcijskih skupina na polielektrolitu podložnih ionizaciji. Velik broj polielektrolita je dobro topljivo u vodi. Makromolekulska svojstva polielektrolita omogućuju im zauzimanje različitih prostornih konfiguracija u otopinama: globularni polielektroliti, nasumična petlja ili valjkasti oblik. Ovisno o konfiguraciji, polielektroliti mogu imati veći ili manji radijus giracije. Radijus giracije je veličina koja se odnosi na moment tromosti svake od navedenih konfiguracija. Iznos radijusa giracije ne ukazuje posredno o kojoj je konfiguraciji riječ. Konfiguracije se mogu računalno modelirati primjenom molekularne mehanike. Karakteristične dimenzije svake od prostornih konfiguracija ovise o molekulskoj masi polielektrolita. Uvjeti ionske jakosti i pH vrijednosti utječu na izmjenu konfiguracija te je također ta izmjena temperaturno ovisna. Većina polielektrolita pokazuje trend da se tijekom povećanja temperature otopine konfiguracija polielektrolita pomiče prema valjkastoj konfiguraciji. To se može objasniti povećanim kretanjem svakog dijela polielektrolita i povećanja broja stabilnih međumolekulskih interakcija.¹⁹

Polielektroliti se mogu vezati na površine koloidnih čestica ionskim ili kovalentnim vezama. Tako adsorbirani polielektroliti mogu dovesti do značajnih promjena svojstava koloida. Adsorbirani polielektroliti mogu dovesti i do stabilnosti koloida uslijed povećanja entropije sustava.¹¹ S druge strane, jedan makromolekulski lanac polielektrolita može se

adsorbirati na više koloidnih čestica i tako uzrokovati agregaciju čestica. Veći stupanj ionizacije utječe na pomicanje konfiguracije polielektrolita prema valjkastom obliku. No, postoji granična vrijednost stupnja ionizacije pri kojemu se radijus giracije više ne povećava značajno zbog kompeticijskih učinaka povećanja entropije uslijed međumolekulskih interakcija s molekulama otapala i smanjenja entropije uslijed promjene konfiguracije polielektrolita. Pravilnije konfiguracije imaju manju entropiju u odnosu na nasumične strukture. Adsorpcija polielektrolita na površinski nabijene koloidne čestice odvija se u jednom od dva slučaja. U prvom slučaju naboji polielektrolita i površine su različiti po predznaku, a u drugom slučaju su jednaki po predznaku. Razmatranje interakcija kao Coulombovih elektrostatskih interakcija nije dovoljan opis zbog prisutnosti protuiona u otopini. Ako su naboji polielektrolita i površine različitog predznaka, utjecaj pri adsorpciji ima ionska jakost. Pri manjoj ionskoj jakosti, adsorpcija polielektrolita je veća zbog veće entropije sustava; pri većoj ionskoj jakosti, adsorpcija je manja zbog povećanja entropije u smjeru ostvarivanja većeg broja konfiguracija, tj. interakcija polielektrolit-protuion (slika 9a)). Suprotan učinak prisutan je ako su naboji polielektrolita i površine jednakog predznaka. Veća ionska jakost tada će dovesti do promjene prostorne konfiguracije polielektrolita prema nasumičnoj petlji i time omogućiti adsorpciju veće količine polielektrolita. Značajne interakcije u tom slučaju su van der Waalsove interakcije (slika 9b)). Utjecaj kationa/aniona je također presudan čimbenik. Polarizabilniji kationi (npr. Ca^{2+}) pomiču ravnotežu prema povoljnijoj adsorpciji polielektrolita.¹⁹

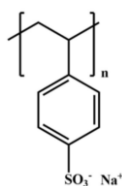


Slika 9. Shematski prikazi adsorpcije polielektrolita na površinu koloidne čestice pri povećanoj ionskoj jakosti otopine. Pri smanjenoj ionskoj jakosti, utjecaj na adsorpciju je obrnut. a) Predznaci naboja polielektrolita i površine su različiti. b) Predznaci naboja polielektrolita i površine su jednaki. (Preuzeto i prilagođeno iz ref. 19.)

Stupanj ionizacije polielektrolita još je jedan važan čimbenik koji utječe na adsorpciju. Postoji granična vrijednost stupnja ionizacije polielektrolita pri kojoj dolazi do maksimalne adsorpcije. Za daljnje povećanje stupnja ionizacije, iznad te granične vrijednosti, adsorpcija se smanjuje jer se prostorna konfiguracija polielektrolita usmjerava prema valjkastom obliku i time ograničava adsorpciju veće količine polielektrolita. Adsorpcija polielektrolita je, s obzirom na manje vremenske intervale, ireverzibilan proces zbog molekulske kompleksnosti samih polielektrolita. Kako bi se adsorpcija polielektrolita smatrala reverzibilnom, potrebno je da se svi dijelovi polielektrolita odvoje od površine u međusobno kratkim vremenskim intervalima. Desorpcija polielektrolita ne događa se na svim područjima površine koloidne čestice istovremeno. Zbog termalnih fluktuacija, polielektrolit se može ponovno adsorbirati na površinu sa koje su se polielektroliti već desorbirali. To svojstvo im omogućuje različite primjene u tehnološke svrhe (transportni mehanizmi lijekova organizmom, flokulacija otpadnih voda...¹⁹).

2.4.1. Poli(natrijev-4-stiren sulfonat) ($Na \cdot PSS$)

Poli(natrijev-4-stiren sulfonat) je izrazito jaki polielektrolit ($\alpha \rightarrow 1$) ukupnog negativnog naboja u vodenoj otopini. Veliki iznos stupnja ionizacije uzrokuje neovisnost naboja polielektrolita o pH otopine, odnosno, naboj polielektrolita se ne mijenja značajno s obzirom na promjenu lokalnih elektrostatskih interakcija u otopini.



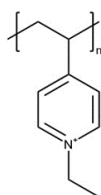
Slika 10. Shematski prikaz strukture monomerne jedinice poli(natrijeva-4-stiren sulfonata).

Slovo n predstavlja broj monomernih jedinica.²⁰

2.4.2. Poli(*N*-etil-4-vinilpiridinijev) bromid ($P4VP \cdot Br$)

Poli(*N*-etil-4-vinilpiridinijev) bromid je kvaterni derivat poli(4-vinilpiridina) koji je neionski polimer. Polielektrolit je sintetiziran reakcijom poli(4-vinilpiridina) i etil-bromida u

nitrometanu.²¹ Spoj je pripravljen prema opisu u referenci 21. te je korišten kao takav. Piridinski prsten omogućuje interakciju molekule sa zračenjem u UV-Vis području spektra EM zračenja. Maksimum apsorpcije molekule 4-vinilpiridina je u području valnih duljina od 264 nm do 266 nm. Pod utjecajem supstituenta i otapala dolazi do pomicanja područja maksimuma apsorpcije tijekom spektrofotometrijske analize. Poli(*N*-etil-4-vinilpiridinijev bromid) pripada među jake polielektrolite ($\alpha = 0,91$). U ostatku Rada bit će korištene samo kemijske vrste polielektrolita značajne za adsorpciju – poli(*N*-etil-4-vinilpiridinijevi) kationi.²²



Slika 11. Shematski prikaz strukture monomerne jedinice poli(*N*-etil-4-vinilpiridinijeva) kationa. Slovo *n* predstavlja broj monomernih jedinica.²³

2.4.3. Spektrofotometrija u ultraljubičastom i vidljivom području valnih duljina spektra elektromagnetskog zračenja (UV-Vis)

Suvremenije metode određivanja analita u uzorcima zasnivaju se na interakciji tvari s elektromagnetskim zračenjem. Atomi, molekule i ioni zbog elektronske strukture odzivaju se na pobudu elektromagnetskog zračenja. Dobiveni apsorpcijski spektri ovise o strukturi atoma, utjecaju otapala u kojima se nalaze molekule neke tvari i temperaturnim uvjetima. Kvantna priroda elektrona uzrokuje diskretna energetska stanja. Metoda koja se zasniva na interakciji tvari s elektromagnetskim zračenjem i analizira intenzitet apsorbiranog zračenja naziva se spektrofotometrija. Molekule svake tvari različito interagiraju s elektromagnetskim zračenjem što ovisi o frekvenciji samog zračenja. Mnoge molekule odzivaju se na elektromagnetsko zračenje u bliskom ultraljubičastom i vidljivom području valnih duljina spektra. Tijekom interakcije molekule s elektromagnetskim zračenjem u navedenom području valnih duljina, pobuđuju se translacijska, rotacijska i vibracijska energetska stanja što uzrokuje prijelaz elektrona iz osnovnih energetskih stanja u pobuđena viša stanja. Tim procesom elektroni apsorbiraju fotone elektromagnetskog zračenja. Elektroni ostaju vrlo kratko vrijeme u pobuđenim stanjima i pritom se relaksiraju u osnovno stanje prilikom čega dolazi do emisije

fotona koju je moguće detektirati detektorima koji emisiju fotona bilježe električnim signalima. Rotacijska i vibracijska stanja manje se uočavaju pri analizi molekula koje apsorbiraju zračenje u prisutnosti molekula otapala. Navedeno je posljedica van der Waalsovih interakcija koje proizlaze između interakcije molekula analita i otapala. Apsorpcijski spektar odgovarajućeg analita stoga se lakše analizira ako je analit prisutan u nekom otapalu. Međumolekulske interakcije između analita i otapala uzrokuju uže i jasnije apsorpcijske maksimume. U plinovitom su stanju prisutni superponirani maksimumi koji proizlaze iz rotacijskih i vibracijskih stanja.

UV-Vis područje valnih duljina (180 nm - 780 nm) spektra elektromagnetskog zračenja korisno je za analizu organskih molekula koje sadržavaju nezasićene funkcijske skupine (kromofore). Energija fotona u navedenom području valnih duljina zračenja je reda veličine osnovnih energetske stanja potrebnih za pobudu elektrona. Elektroni u zasićenim kemijskim vezama, s druge strane, nalaze se u stabilnijim energetske stanjima za koja je potrebna veća energija fotona; manje valne duljine elektromagnetskog zračenja (< 180 nm). Aromatski spojevi apsorbiraju zračenje valnih duljina u području 200 nm – 300 nm. Beer-Lambertov zakon je matematički opis apsorpcije elektromagnetskog zračenja u kvantitativne analitičke svrhe (32).

$$A = \epsilon_{\lambda} bc \quad (32)$$

Pri čemu je A apsorbancija (ovisi o logaritamskom omjeru ulazne i transmitirane snage elektromagnetskog zračenja), ϵ_{λ} molarni apsorpcijski koeficijent (ovisi o valnoj duljini, vrsti tvari i mediju), b duljina optičkog puta kivete u kojoj se provodi spektrofotometrijska analiza i c množinska koncentracija promatranog analita. Beer-Lambertov zakon je granični zakon i primjenjiv je za razrijeđene otopine ($c < 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$).²⁴

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za potrebe istraživanja korištene su čestice silicijeva dioksida, SiO₂, 200 nm (99,9%, amorfne, hidrofilne, *GetNanoMaterials*). Specifična površina čestica silicijeva dioksida određena je BET-metodom (Micrometric, Gemini) adsorpcijom tekućeg dušika na Institutu „Ruđer Bošković“ te je iznos specifične površine čestica 12 m² g⁻¹. Od ostalih materijala korišteni su:

- natrijev klorid, NaCl, ≥ 99,5% (*Fluka*)
- natrijev hidroksid, NaOH(aq), $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (*Merck*)
- klorovodična kiselina, HCl(aq), $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (*Merck*)
- poli(*N*-etil-4-vinilpiridnijev) bromid, P4VP·Br, $\alpha = 0,91$ (sintetiziran iz komercijalno dostupnog poli(vinilpiridina), $M_w \approx 60\,000 \text{ g mol}^{-1}$, *Sigma Aldrich*)
- poli(natrijev-4-stiren sulfonat), PSS, ($M_w \approx 70\,000 \text{ g mol}^{-1}$, *Sigma Aldrich*)
- standardni puferi, pH = 4,01; pH = 7,00; pH = 9,21; pH = 10,01 (*Hamilton*)
- deionizirana voda, $\kappa = 0,055 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$ ($t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Od instrumenata i pribora je korišteno:

- analitička vaga, XS 205 DU/A (*Mettler Toledo*)
- pH-metar, 827 pH lab (*Methrom*)
- miješalica za adsorpciju
- ultrazvučna kada, Sonorex RK 100 H (*Bandelin*)
- ultrazvučna sonda, Sonicator XL Ultrasonic Liquid Processor (*Misonix*)
- centrifuga, Centric 400 R (*Domel*)
- uređaj za određivanje elektrokinetičkog zeta potencijala i hidrodinamičkog promjera uz dinamičko raspršenje svjetlosti, Zetasizer Ultra (*Malvern Panalytical*)
- uređaj za automatsku titraciju, MPT-3 Multi-Purpose Titrator (*Malvern Panalytical*)
- UV-Vis spektrofotometar, Cary 60 (*Varian*)

3.2. Metode

3.2.1. Određivanje vremena sondiranja tijekom pripreve koloidne suspenzije silicijeva dioksida

Odvagano je oko 5 mg silicijeva dioksida za pripremu koloidne suspenzije volumena 50 mL masene koncentracije $\gamma(\text{SiO}_2, \text{s}) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$. Alikvoti pripremljene koloidne suspenzije silicijeva dioksida odijeljeni su u četiri zasebne epruvete za centrifugiranje (*Falcon*). Tri koloidne suspenzije silicijeva dioksida tretirane su ultrazvukom uz pomoć sonde u sljedećim vremenskim intervalima: prva epruveta u trajanju 5 min, druga epruveta u trajanju 10 min i treća epruveta u trajanju 15 min. Jedna koloidna suspenzija silicijeva dioksida nije sondirana. Nakon provedenog sondiranja, ispitan je hidrodinamički promjer koloidnih čestica silicijeva dioksida. Hidrodinamički promjer određen je metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS metoda) pomoću instrumenta *Malvern Zetasizer Ultra* (slika 12). Rezultat DLS mjerenja je raspodjela intenziteta raspršene svjetlosti s obzirom na veličinu koloidnih čestica silicijeva dioksida. Računalni program na temelju teorije dinamičkog raspršenja svjetlosti preračunava dobivene rezultate u raspodjelu veličina čestica po broju, odnosno, ovisnost broja čestica o veličini čestice. Iz navedene raspodjele preuzeta je vrijednost za veličinu čestica pri maksimalnom izračunatom broju čestica. Dobiveni podaci su analizirani grafički korištenjem računalnog programa *Excel*.



Slika 12. Prikaz instrumenta za određivanje zeta potencijala uz provođenje titracije; *Malvern Zetasizer Ultra* (lijevo) i *Malvern Multi-purpose Titrator (MPT-3)* (desno).

3.2.2. Karakterizacija koloidnih čestica silicijeva dioksida

Priredena je ishodna otopina natrijeva klorida ($c_0(\text{NaCl}) = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) otapanjem 0,0292 g krutine natrijeva klorida u 50 mL deionizirane vode. Ishodna otopina soli korištena je za podešavanje ionske jakosti svih otopina i suspenzija. Za pripremu koloidne suspenzije

volumena 50 mL masene koncentracije $\gamma(\text{SiO}_2, \text{s}) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ odvagano je oko 5 mg silicijeva dioksida. Mikropipetom je u koloidnu suspenziju potom dodano 50 μL otopine klorovodične kiseline ($c_0(\text{HCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) kako bi početna pH vrijednost suspenzije bila $\text{pH} = 3$. Ionska jakost priređene suspenzije iznosila je $I_c = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Priređena je i druga koloidna suspenzija jednake množinske koncentracije silicijeva dioksida i pH vrijednosti uz izmjenu ionske jakosti koja je iznosila $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Svaka koloidna suspenzija je tretirana ultrazvukom uz pomoć sonde u vremenskom trajanju 5 min. Određen je elektrokinetički zeta potencijal i hidrodinamički promjer pripremljenih koloidnih suspenzija u ovisnosti o pH vrijednosti otopine. Suspenzije SiO_2 koloidnih čestica titrirane su otopinom natrijeva hidroksida množinske koncentracije $c(\text{NaOH}) = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{pH} = 3$ do $\text{pH} = 10$. Površinska svojstva koloidnih čestica SiO_2 analizirane su instrumentom za određivanje zeta potencijala uz provođenje titracije *Malvern Zetasizer Ultra* uz *Malvern Multi-purpose Titrator (MPT-3)* (slika 12). Dobiveni iznosi zeta potencijala i hidrodinamičkog promjera su grafički prikazani u ovisnosti o pH vrijednosti otopine korištenjem računalnog programa *Excel*.

3.2.3. Određivanje masene koncentracije silicijeva dioksida u koloidnim suspenzijama za adsorpcijska mjerenja

Priređena je ishodna otopina P4VP polielektrolita množinske koncentracije $c_0(\text{P4VP}) = 2,47 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, otapanjem 0,1452 g krutog polielektrolita u 25 mL deionizirane vode. Navedena otopina je korištena kao ishodna otopina koja je kasnije koristila za pripravu drugih otopina i suspenzija. Pripravljene su tri koloidne suspenzije silicijeva dioksida, volumena 10 mL, sljedećih masenih koncentracija: $\gamma(\text{SiO}_2, \text{s}) = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\gamma(\text{SiO}_2, \text{s}) = 5 \text{ g dm}^{-3}$ te $\gamma(\text{SiO}_2, \text{s}) = 10 \text{ g dm}^{-3}$. Ionska jakost svih pripremljenih koloidnih suspenzija iznosila je $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Koloidne suspenzije su tretirane ultrazvukom pomoću sonde tri puta u trajanju 5 min. Izmjerena je pH vrijednost svake koloidne suspenzije pH-metrom (*Methrom*). U svaku koloidnu suspenziju dodan je P4VP polielektrolit tako da mu je početna množinska koncentracija u otopini $c(\text{P4VP}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Pripravljene koloidne suspenzije su stavljene na miješalicu radi postizanja kemijske ravnoteže u trajanju 24 sata. Određena je ovisnost zeta potencijala i hidrodinamičkog promjera o masenoj koncentraciji SiO_2 , ELS i DLS metodom. Dobiveni podaci prikazani su grafički upotrebom programa *Excel*.

3.2.4. Ispitivanje adsorpcije polielektrolita na koloidne čestice SiO_2

Pripravljene su dvije koloidne suspenzije silicijeva dioksida, volumena 10 mL, masene koncentracije $\gamma(\text{SiO}_2, s) = 5 \text{ g dm}^{-3}$. Ionska jakost obiju suspenzija iznosila je $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. U svaku koloidnu suspenziju silicijeva dioksida dodana je otopina klorovodične kiseline ($c_0(\text{HCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) kako bi pH vrijednost suspenzije iznosila $\text{pH} = 3$. Suspenzije su tretirane ultrazvukom tri puta u trajanju 5 min. U prvu koloidnu suspenziju dodan je P4VP polielektrolit tako da mu je početna množinska koncentracija u suspenziji $c(\text{P4VP}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. U drugu koloidnu suspenziju dodan je polielektrolit PSS tako da mu je početna množinska koncentracija u suspenziji $c(\text{PSS}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Epruvete s koloidnim suspenzijama i polielektrolitom su stavljene na miješalicu u trajanju 24 sata. Određena je ovisnost zeta potencijala i hidrodinamičkog promjera o pH vrijednosti otopine. Dobiveni podaci prikazani su grafički upotrebom programa *Excel*.

3.2.5. Određivanje raspona množinskih koncentracija P4VP za adsorpcijska mjerenja

Pripravljene su tri koloidne suspenzije silicijeva dioksida masene koncentracije $\gamma(\text{SiO}_2, s) = 5 \text{ g dm}^{-3}$, volumena 10 mL. Ionska jakost svih pripremljenih koloidnih suspenzija iznosila je $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Suspenzije su tretirane ultrazvukom tri puta u trajanju 5 min. Određena je pH vrijednost svake koloidne suspenzije. U svaku koloidnu suspenziju silicijeva dioksida dodan je P4VP polielektrolit tako da početne množinske koncentracije polielektrolita u suspenzijama budu redom: $c_1(\text{P4VP}) = 6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_2(\text{P4VP}) = 4 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ i $c_3(\text{P4VP}) = 1,4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Suspenzije su stavljene na miješalicu u trajanju 24 sata. Određen je zeta potencijal i hidrodinamički promjer koloidnih čestica ELS i DLS metodom. Podaci su prikazani grafički upotrebom programa *Excel*.

3.2.6. Izrada baždarnog dijagrama za spektrofotometrijsko određivanje množinske koncentracije P4VP

Priredena je druga otopina P4VP polielektrolita volumena 10 mL množinske koncentracije $c(\text{P4VP}) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ pipetiranjem 405 μL ishodne otopine polielektrolita. Dobivena

otopina poslužila je za priređivanje razrijeđenih otopina polielektrolita ukupnog volumena 10 mL (tablica 1).

Tablica 1. Priprema otopina P4VP polielektrolita različitih množinskih koncentracija razrjeđivanjem ishodne otopine P4VP polielektrolita množinske koncentracije

$$c_0(\text{P4VP}) = 2,47 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

$c(\text{P4VP}) / \text{mol dm}^{-3}$	$V(\text{P4VP}) / \mu\text{L}$	$V(\text{H}_2\text{O}) / \text{mL}$
1×10^{-5}	100	900
2×10^{-5}	200	800
4×10^{-5}	400	600
6×10^{-5}	600	400
8×10^{-5}	800	200

Spektrofotometrijska mjerenja provedena su instrumentom *Varian Cary 60 UV-Vis* spektrofotometrom (slika 13); raspon valnih duljina tijekom mjerenja iznosio je 200 nm – 800 nm (razmak između linija valnih duljina iznosio je 1,00 nm) brzinom skeniranja 300 nm/min. Korištena je kvarcna kiveta duljine optičkog puta $b = 1$ cm. Određena je bazna linija korištenjem deionizirane vode za korekciju dobivenih spektara. Potom su načinjena mjerenja korištenjem alikvota (svaki volumena oko 2,4 mL) polielektrolita P4VP množinskih koncentracija navedenih u tablici 1. Podaci o dobivenim apsorpcijskim spektrima su obrađeni i grafički prikazani korištenjem računalnog programa *Excel*. Izrađen je baždarni dijagram i određen molarni apsorpcijski koeficijent za P4VP polielektrolit.

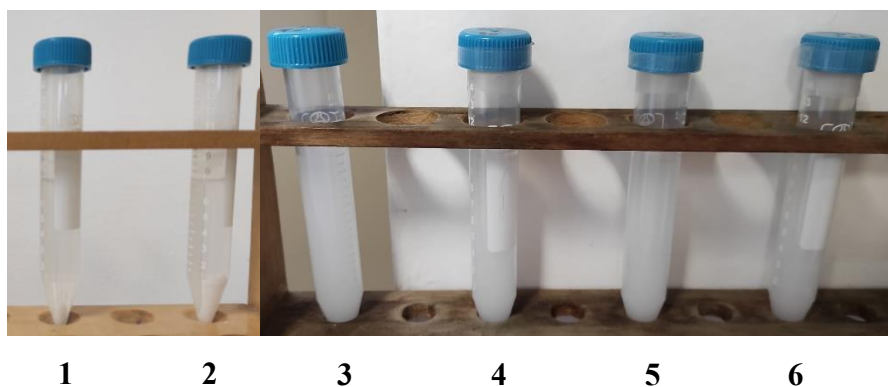


Slika 13. Prikaz instrumenta za spektrofotometrijsko određivanje spektara, *Varian Cary 50 UV-Vis*, otopine polielektrolita P4VP-a množinskih koncentracija navedenih u tablici 1.

3.2.7. Priprema koloidnih suspenzija SiO_2 za adsorpciju polielektrolita P4VP

Za postizanje odgovarajuće ionske jakosti u koloidnim suspenzijama, priređeno je 50 mL otopine natrijeva klorida množinske koncentracije $c(\text{NaCl}) = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; otapanjem krutog uzorka natrijeva klorida 3,65 mg, 50 mL otopine natrijeva klorida množinske koncentracije $c(\text{NaCl}) = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; otapanjem krutog uzorka natrijeva klorida 4,38 mg, te 50 mL otopine natrijeva klorida množinske koncentracije $c(\text{NaCl}) = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; otapanjem krutog uzorka natrijeva klorida 5,26 mg. Priređena je otopina polielektrolita P4VP množinske koncentracije $c(\text{P4VP}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ukupnog volumena 25 mL razrjeđivanjem ishodne otopine P4VP polielektrolita množinske koncentracije $c_0(\text{P4VP}) = 2,47 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

Za praćenje adsorpcije polielektrolita P4VP priređeno je 10 mL suspenzije masene koncentracije masene koncentracije $\gamma(\text{SiO}_2, \text{s}) = 5 \text{ g dm}^{-3}$ dispergiranjem 50 mg suhih čestica silicijeva dioksida u epruvetama za centrifugu (*Falcon*) (tablica 2). Ionska jakost svih koloidnih suspenzija iznosila je $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Suspenzije su ultrazvučno tretirane pomoću sonde tri puta u vremenskom trajanju 5 min prije dodavanja polielektrolita. Nakon dodavanja odgovarajućeg volumena polielektrolita u pojedinu suspenziju (tablica 2, slika 14), provjerena je pH vrijednost svake suspenzije korištenjem pH-metra (*Methrom*).



Slika 14. Pripravljene koloidne suspenzije silicijeva dioksida uz dodatak P4VP polielektrolita prema tablici 2.

Tablica 2. Priprema koloidnih suspenzija silicijeva dioksida ($\gamma(\text{SiO}_2, \text{s}) = 5 \text{ g dm}^{-3}$), volumena 10 mL različitih množinskih koncentracija polielektrolita i ionske jakosti $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Množinska koncentracija ishodne otopine P4VP polielektrolita iznosi $c(\text{P4VP}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

broj suspenzije	$c(\text{P4VP})^* / \text{mol dm}^{-3}$	$V(\text{P4VP}) / \mu\text{L}$	$V(\text{NaCl, aq}) / \text{mL}$
1	1×10^{-4}	2,0	8,0
2	$1,4 \times 10^{-4}$	2,8	7,2
3	$1,6 \times 10^{-4}$	3,2	6,8
4	$1,8 \times 10^{-4}$	3,6	6,4
5	2×10^{-4}	4,0	6,0
6	$2,2 \times 10^{-4}$	4,4	5,6

*množinska koncentracija polielektrolita u koloidnoj suspenziji

Suspenzije su potom postavljene na miješalicu radi postizanja kemijske ravnoteže u trajanju 24 sata.

3.2.8. Mjerenje elektrokinetičkog potencijala i veličine čestica nakon adsorpcije

Nakon adsorpcije, uzet je alikvot svake suspenzije radi mjerenja zeta potencijala i hidrodinamičkog promjera ELS i DLS metodom. Svaki alikvot je razrijeđen deioniziranom vodom kako bi masena koncentracija silicijeva dioksida bila $0,1 \text{ g dm}^{-3}$ radi smanjenja pogreške mjerenja uzrokovanih prejakim raspršenjem svjetlosti pri većim masenim koncentracijama adsorbensa. Alikvoti su pripremljeni u epruветama za centrifugiranje od 2 mL (*Ependorf*).

3.2.9. Spektrofotometrijsko određivanje količine adsorbiranog polielektrolita P4VP

Alikvoti suspenzija nakon adsorpcije s P4VP polielektrolitom su pipetirani u epruветe za centrifugiranje od 2 mL (*Ependorf*). Korištene su četiri epruветe za svaku suspenziju. Epruветe s alikvotima postavljene su u centrifugu; centrifugiranje je provedeno 30 min pri 10000 okretaja u minuti. Nakon centrifugiranja, supernatant je odvojen u zasebne epruветe za centrifugiranje. Snimljeni su UV-Vis spektri supernatanata radi kvantitativne analize prisutnosti P4VP polielektrolita. Prije mjerenja je snimljena bazna linija korištenjem deionizirane vode za

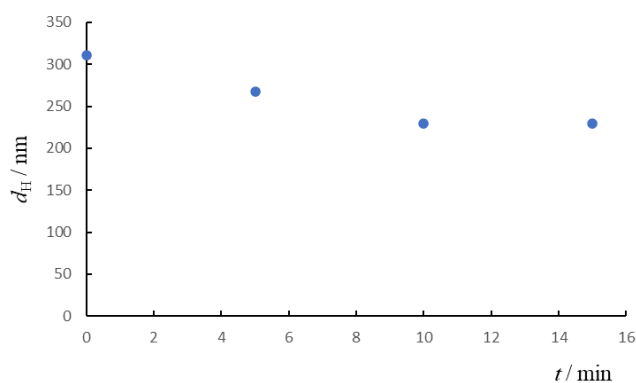
korekciju izmjerenih vrijednosti apsorbancija na utjecaj otapala. Dobiveni apsorpcijski spektri su analizirani i primjenom baždarnog dijagrama određene su ravnotežne množinske koncentracije P4VP polielektrolita nakon adsorpcije korištenjem računalnog programa *Excel*.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Odabir prikladnog polielektrolita i uvjeta za proučavanje adsorpcije

4.1.1. Određivanje vremena izloženosti koloidnih suspenzija SiO_2 ultrazvučnim valovima

U svrhu izbjegavanja nastanka agregata koloidnih čestica silicijeva dioksida tijekom pripreve suspenzija, praćena je promjena hidrodinamičkog promjera koloidnih čestica silicijeva dioksida u ovisnosti o vremenu izloženosti suspenzije ultrazvučnim valovima. Hidrodinamički promjeri, dobiveni metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS metoda), prikazani su grafički na slici 15.

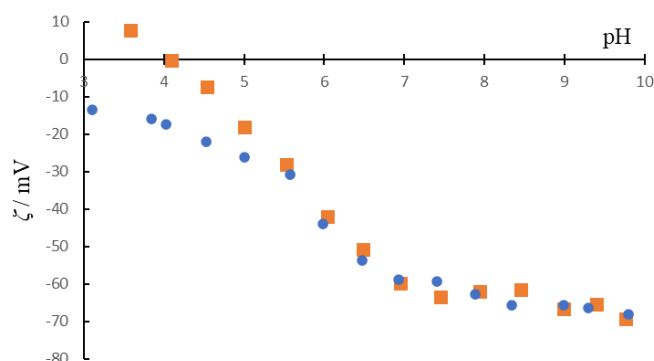


Slika 15. Hidrodinamički promjer koloidnih SiO_2 čestica ($\gamma(\text{SiO}_2, s) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ pri $\text{pH} = 6,5$ i $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ u ovisnosti o vremenu izloženosti ultrazvučnim valovima.

Na slici 15. se uočava kako se hidrodinamički promjer koloidnih čestica smanjuje tijekom duljeg izlaganja koloidnih suspenzija ultrazvuku. Tijekom 10 i 15 minuta izloženosti koloidnih suspenzija ultrazvuku, hidrodinamički promjer koloidnih čestica silicijeva dioksida se ne mijenja značajno. Navedeno sugerira kako u prvih 10 minuta izloženosti koloidnih suspenzija raspadaju agregati koloidnih čestica SiO_2 primjenom ultrazvuka. U daljnjem provođenju eksperimenta sve koloidne suspenzije su izložene ultrazvuku tri puta u trajanju 5 minuta. Koloidne suspenzije postepeno su izložene ultrazvuku kako ne bi došlo do pregrijavanja suspenzije koje je posljedica djelovanja ultrazvučnih valova.

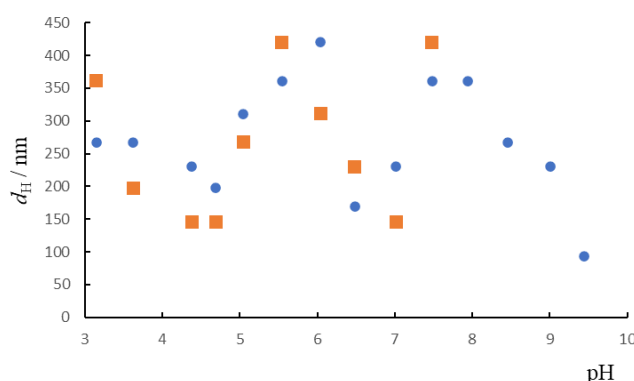
4.1.2. Karakterizacija koloidnih čestica SiO_2

Izmjereni su elektrokinetički potencijali koloidnih čestica silicijeva dioksida ($\gamma(\text{SiO}_2, s) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$), elektroforetskom metodom raspršenja svjetlosti (ELS metoda) pri ionskim jakostima $I_c = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Rezultati su prikazani na slici 16.



Slika 16. Ovisnost elektrokinetičkog potencijala koloidnih čestica silicijeva dioksida ($\gamma(\text{SiO}_2, s) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) o pH vrijednosti otopine pri 25 °C. Ionske jakosti suspenzija SiO_2 :
 (■) $I_c = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ i (●) $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Dodatna karakterizacija koloidnih čestica silicijeva dioksida u različitim pH-vrijednostima otopine, provedena je mjerenjem hidrodinamičkog promjera metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS metoda). Hidrodinamički promjer koloidnih čestica SiO_2 u ovisnosti o pH otopine prikazan je na slici 17. pri dvije ionske jakosti, $I_c = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.



Slika 17. Hidrodinamički promjer koloidnih čestica silicijeva dioksida ($\gamma(\text{SiO}_2, s) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$) o pH vrijednosti otopine pri 25 °C. Ionske jakosti suspenzija SiO_2 :
 (■) $I_c = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ i (●) $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Sa slike 16., može se uočiti da se pri uvjetima niže ionske jakosti $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, izoelektrična točka nalazi u kiselom pH području ($\text{pH}_{\text{iep}} < 3$) i ukupni naboj koloidnih čestica SiO_2 je negativan u cijelom ispitanom pH području. Pri uvjetima više ionske jakosti $I_c = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, izoelektrična točka za površinu koloidnih čestica SiO_2 izmjerena je pri pH vrijednosti otopine koja iznosi približno 4,10. Pri tim uvjetima, ukupan površinski naboj je nula. U području pH vrijednosti $\text{pH} < 4,10$, površina koloidnih čestica SiO_2 je pozitivno nabijena (pozitivni iznos zeta potencijala). Površina koloidnih čestica SiO_2 je negativno nabijena (negativni iznos zeta potencijala) za pH vrijednosti suspenzije $\text{pH} > 4,10$. Razlog pomaka izoelektrične točke prema višim pH vrijednostima pri višoj ionskoj jakosti vjerojatno je uslijed bolje difuzije natrijevih iona u međupovršinski sloj koloidnih čestica.

Za razmatranja adsorpcije polielektrolita i primjene odgovarajuće adsorpcijske izoterme, potrebno je omogućiti uvjete pri kojima nastaje monosloj polielektrolita i pri kojima je veća prekrivenost koloidnih čestica. Uvjeti manjih ionskih jakosti su upravo zbog toga povoljniji. Također je potrebno omogućiti stalnu električnu nabijenost površine koloidnih čestica SiO_2 . Pri ionskim jakostima suspenzija $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, površina čestica SiO_2 je negativno nabijena u širem pH-području.

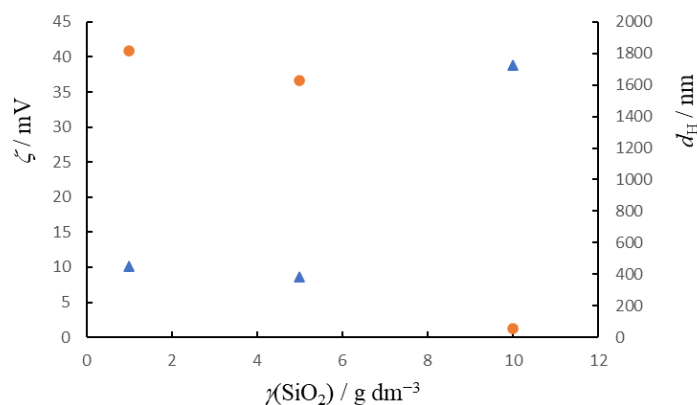
Na slici 17. prikazana je ovisnost hidrodinamičkog promjera koloidnih čestica SiO_2 pri različitim pH vrijednostima otopine. Može se primijetiti da se veličina čestica ne mijenja znatno u ispitanom pH-području.

Budući da će adsorpcija polielektrolita biti promatrana pri jednoj pH vrijednosti otopine, čiji će pH u glavnoj mjeri ovisiti o količini otopljenog ugljikova(IV) oksida iz zraka, izabrano je slabo kiselo pH područje ($\text{pH} \approx 5$). U slabo kiselom pH području, koloidne čestice silicijeva dioksida su negativno nabijene pri obje ionske jakosti (slika 16). Pri nižim ionskim jakostima očekuje se slabija agregacija čestica, što omogućuju veću specifičnu površinu koloidnih čestica.

Iz navedenih razmatranja, za daljnju analizu adsorpcije polielektrolita na koloidne čestice silicijeva dioksida, odabrani su uvjeti ionske jakosti $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

4.1.3. Određivanje masene koncentracije SiO_2 u koloidnim suspenzijama za adsorpcijska mjerenja

Ispitan je utjecaj masene koncentracije silicijeva dioksida na izmjerenu vrijednost elektrokinetičkog potencijala i hidrodinamičkog promjera. Koloidne suspenzije su analizirane ELS i DLS metodom. Rezultati navedenih mjerenih fizikalnih veličina prikazani su na slici 18.



Slika 18. Elektrokinetički potencijal (●) i hidrodinamički promjer (▲) koloidnih čestica SiO_2 u ovisnosti o masenoj koncentraciji SiO_2 pri $25\text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 6,5$. Ionska jakost koloidnih suspenzija iznosila je $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Početna množinska koncentracija P4VP polielektrolita u suspenzijama je $c(\text{P4VP}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

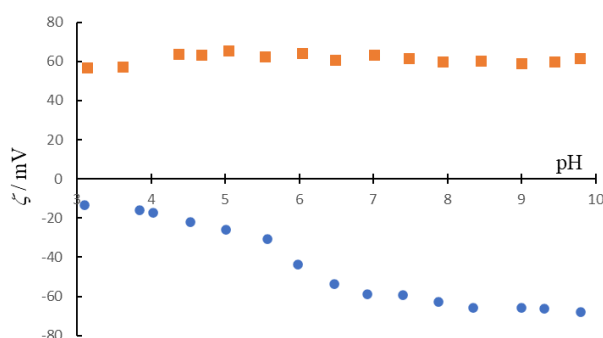
Pozitivni elektrokinetički potencijal na slici 18. ukazuje da dolazi do adsorpcije P4VP polielektrolita na koloidne čestice silicijeva dioksida. Elektrokinetički potencijal ne mijenja se značajno pri dvije niže masene koncentracije silicijeva dioksida. Značajno smanjenje elektrokinetičkog potencijala primjećuje se pri masenoj koncentraciji $\gamma(\text{SiO}_2, s) = 10 \text{ g dm}^{-3}$. Hidrodinamički promjeri koloidnih čestica SiO_2 također se ne mijenjaju značajno pri prvim dvjema masenim koncentracijama adsorbensa. Ponovno je značajno odstupanje pri $\gamma(\text{SiO}_2, s) = 10 \text{ g dm}^{-3}$; hidrodinamički promjer je najveći. Navedeno sugerira kako pri većim masenim koncentracijama nastaju agregati koloidnih čestica SiO_2 na koje se polielektrolit adsorbirao potpuno uz manju prekrivenost površine. Manja površinska prekrivenost čestica SiO_2 rezultirala je manjim elektrokinetičkim potencijalom jer je količina dodanog polielektrolita manja u odnosu na broj koloidnih čestica SiO_2 . Budući da je površinska prekrivenost koloidnih čestica SiO_2 manja pri najvećoj ispitivanoj masenoj koncentraciji SiO_2 , ne dolazi do stabilizacije koloidne suspenzije SiO_2 i nastaju agregati koloidnih čestica.

Za daljnja adsorpcijska mjerenja polielektrolita na koloidne čestice silicijeva dioksida, odabrana je masena koncentracija adsorbensa $\gamma(\text{SiO}_2, s) = 5 \text{ g dm}^{-3}$. Navedeni iznos masene

koncentracije adsorbensa dodatno će smanjiti nastajanje koloidnih agregata silicijeva dioksida u pripremljenim koloidnim suspenzijama. Hidrodinamički promjer koloidnih čestica SiO_2 je dovoljno velik da dođe do adsorpcije polielektrolita koja se može kvantitativno odrediti UV-Vis spektrofotometrijom.

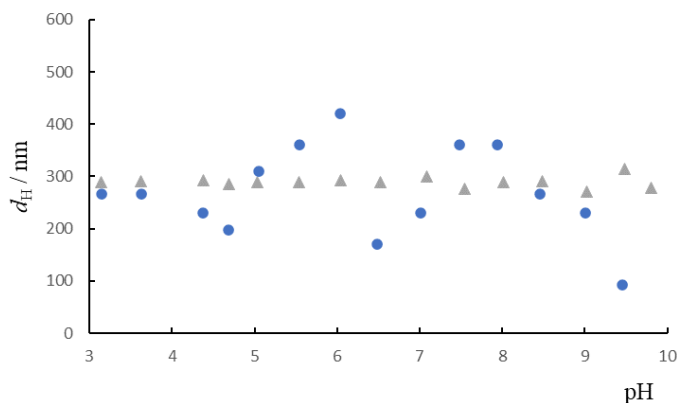
4.1.4. Ispitivanje adsorpcije polielektrolita na koloidne čestice SiO_2

Idući korak je određivanje prikladnog modelnog polielektrolita za praćenje adsorpcije na koloidne čestice silicijeva dioksida. Koloidne suspenzije SiO_2 su pripravljene uz dodatak polikationa P4VP i polianiona PSS. Koloidne čestice silicijeva dioksida, u pripravljenim suspenzijama, su okarakterizirane na temelju iznosa elektrokinetičkog potencijala i hidrodinamičkog promjera. Mjerene fizikalne veličine određivane su u ovisnosti o pH vrijednosti otopine. Mjerenja su provedena ELS i DLS metodom. Rezultati elektrokinetičkog potencijala u ovisnosti o pH vrijednosti otopine za koloidnu suspenziju SiO_2 u koju je dodan P4VP polielektrolit prikazani su na slici 19.



Slika 19. pH ovisnost elektrokinetičkog potencijala čistih koloidnih čestica SiO_2 (●) i uz dodan P4VP polielektrolit ($c(\text{P4VP}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) (■) pri 25 °C. Ionska jakost koloidne suspenzije iznosila je $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $\gamma(\text{SiO}_2, \text{s}) = 5 \text{ g dm}^{-3}$.

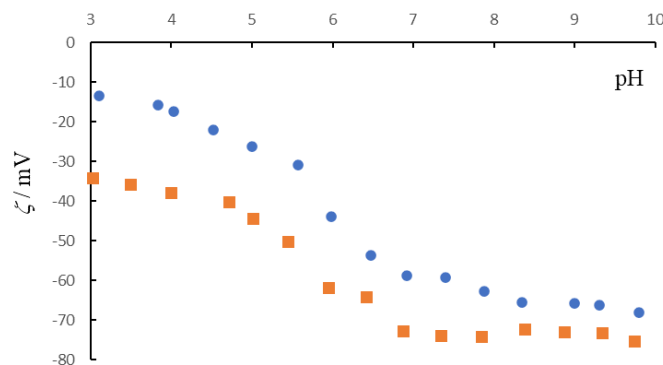
Rezultati hidrodinamičkog promjera u ovisnosti o pH vrijednosti otopine za koloidnu suspenziju SiO_2 u koju je dodan P4VP polielektrolit prikazani su na slici 20.



Slika 20. pH ovisnost hidrodinamičkog promjera koloidnih čestica SiO_2 (●) i uz dodan P4VP polielektrolit ($c(\text{P4VP}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) (▲) pri 25°C . Ionska jakost koloidne suspenzije iznosila je $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $\gamma(\text{SiO}_2, \text{s}) = 5 \text{ g dm}^{-3}$.

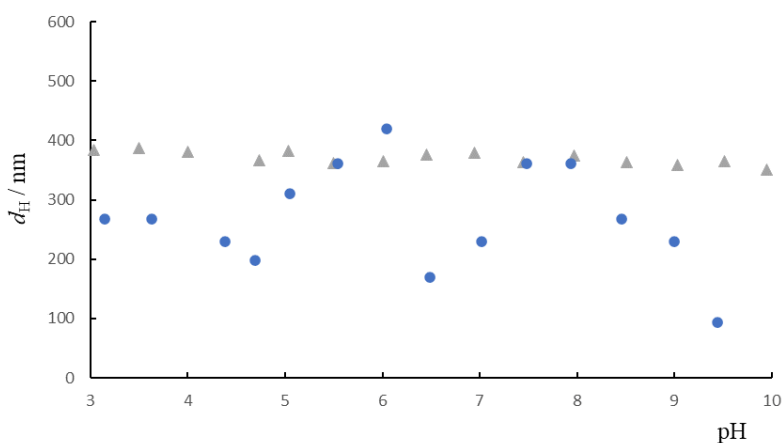
Elektrokinetički potencijal koloidnih čestica SiO_2 prekrivenih s P4VP na slici 19. je pozitivan u širem pH području otopine. Pozitivni elektrokinetički potencijal ponovno sugerira kako se P4VP polielektrolit adsorbirao na koloidne čestice silicijeva dioksida. Usporedbom elektrokinetičkog potencijala u cijelom promatranom pH području, ne uočavaju se značajna odstupanja. Može se zaključiti kako je adsorpcija P4VP polielektrolita povoljna u cijelom promatranom pH području jer su i koloidne čestice SiO_2 ukupno negativne nabijene u spomenutom pH području. Na temelju rezultata hidrodinamičkog promjera koloidnih čestica SiO_2 prekrivenih s P4VP sa slike 20., uočava se kako iznosi hidrodinamičkog promjera ne odstupaju značajno u gotovo cijelom pH-području. Koloidne čestice SiO_2 s adsorbiranim polikationom P4VP imaju podjednake hidrodinamičkog promjera.

Rezultati elektrokinetičkog potencijala koloidnih čestica SiO_2 prekrivenih s PSS u ovisnosti o pH vrijednosti otopine prikazani su na slici 21.



Slika 21. pH ovisnost elektrokinetičkog potencijala čistih koloidnih čestica SiO₂ (●) i uz dodan PSS polielektrolit ($c(\text{PSS}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) (■) pri 25 °C. Ionska jakost koloidne suspenzije iznosila je $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $\gamma(\text{SiO}_2, \text{s}) = 5 \text{ g dm}^{-3}$.

Rezultati hidrodinamičkog promjera koloidnih čestica SiO₂ prekrivenih s PSS u ovisnosti o pH vrijednosti otopine prikazani su na slici 22.



Slika 22. pH ovisnost hidrodinamičkog promjera čistih koloidnih čestica SiO₂ (●) i uz dodan PSS polielektrolit ($c(\text{PSS}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) (▲) pri 25 °C. Ionska jakost koloidne suspenzije iznosila je $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $\gamma(\text{SiO}_2, \text{s}) = 5 \text{ g dm}^{-3}$.

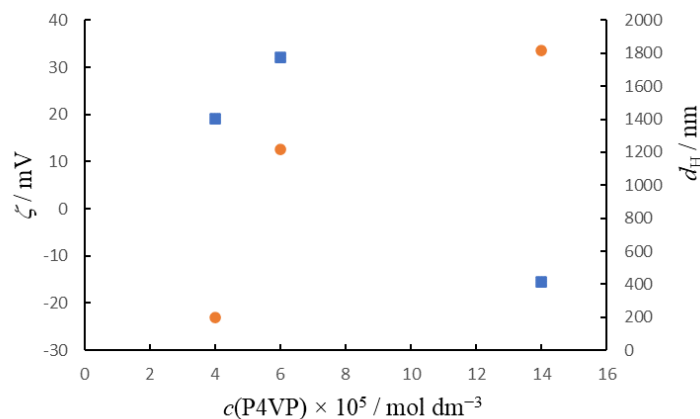
Usporedbom rezultata na slikama 21. i 22. zaključuje se kako dolazi i do adsorpcije PSS polielektrolita na koloidne čestice silicijeva dioksida. Elektrokinetički potencijal (slika 21) je većeg negativnog iznosa u odnosu na elektrokinetički potencijal koloidnih čestica SiO₂ bez prisustva PSS polielektrolita. Na slici 22. se ne uočava značajno odstupanje hidrodinamičkog promjera u odnosu na hidrodinamički promjer koloidnih čestica SiO₂ bez prisustva PSS polielektrolita. Manje odstupanje hidrodinamičkog promjera koloidnih čestica SiO₂ s

adsorbiranim PSS polielektrolitom ukazuje kako je koloidna suspenzija stabilna bez prisustva agregata koloidnih čestica SiO_2 , vjerojatno uslijed dodatnog elektrostatskog odbijanja čestica SiO_2 s adsorbiranim PSS polianionima. Koloidne čestice SiO_2 bez adsorbiranih polielektrolitnih lanaca u razmatranom pH području su negativno nabijene pri ionskoj jakosti $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (slika 16). Pretpostavka je da će doći do elektrostatskog odbijanja PSS polianiona i negativno nabijenih koloidnih čestica SiO_2 , ali dani eksperimentalni podaci na to ipak ne ukazuju (slike 21 i 22). Vjerojatno je došlo do hidrofobnih interakcija između nepolarnih dijelova PSS polielektrolita i površine koloidnih čestica SiO_2 .

PSS polielektrolit nije uzet u daljnje razmatranje adsorpcije na koloidne čestice silicijeva dioksida. Iako eksperimentalni podaci sugeriraju adsorpciju PSS polielektrolita na koloidne čestice SiO_2 , prostorna konfiguracija polielektrolita na površini koloidne čestice SiO_2 nije povoljna za nastanak monosloja. Dijelovi PSS polielektrolita koji su u hidrofobnoj interakciji s površinom čestice SiO_2 vjerojatno uzrokuju nastanak petlji ili lukova iznad površine čestice SiO_2 . Navedeno može biti posljedica elektrostatskog odbijanja negativno nabijenih monomernih jedinica PSS polianiona, adsorbiranih na površinu čestice SiO_2 , i negativno nabijene površine koloidne čestice SiO_2 . Kao modelni polielektrolit uzet je P4VP polikation između čijih iona i negativno nabijene površine SiO_2 prevladavaju u većoj mjeri elektrostatičke privlačne interakcije. PSS polianion nije uzet u daljnje razmatranje adsorpcije na koloidne čestice SiO_2 zbog kompleksnijih međučestičnih interakcija.

4.1.5. Određivanje raspona množinske koncentracije P4VP polielektrolita za adsorpciju

Ispitan je raspon množinskih koncentracija P4VP polielektrolita prikladnih za proučavanje adsorpcije na koloidne čestice silicijeva dioksida. Rezultati elektrokinetičkog potencijala i hidrodinamičkog promjera prikazani su na slici 23.



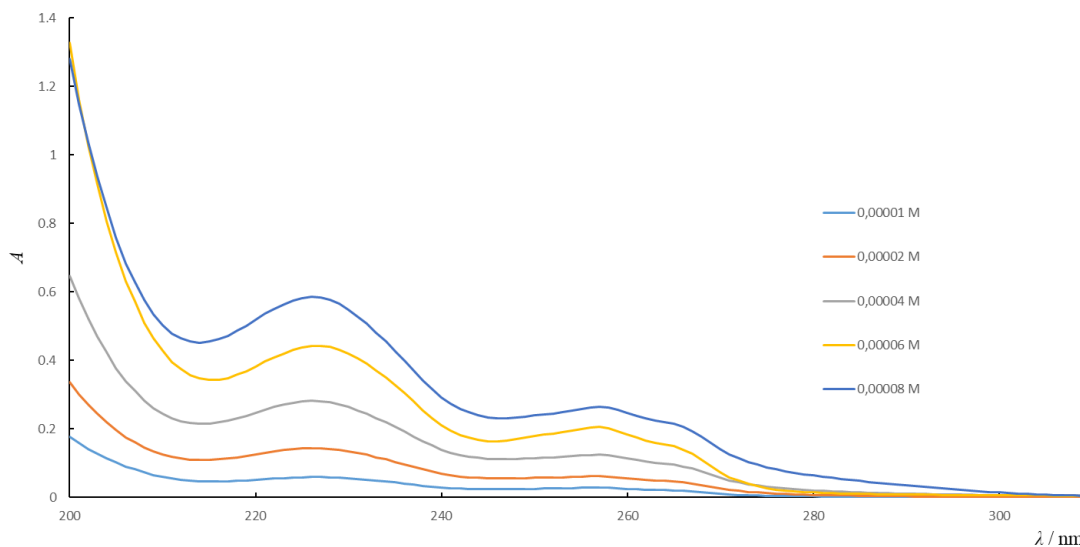
Slika 23. Elektrokinetički potencijal (●) i hidrodinamički promjer (■) koloidnih čestica SiO_2 ($\gamma(\text{SiO}_2, \text{s}) = 5 \text{ g dm}^{-3}$) u ovisnosti o množinskoj koncentraciji P4VP polielektrolita pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 6,5$. Ionska jakost koloidnih suspenzija iznosila je $I_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Sa slike 23. može se zaključiti kako pri množinskim koncentracijama $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ dolazi do slabe adsorpcije P4VP polielektrolita na koloidne čestice SiO_2 . Iznosi elektrokinetičkog potencijala su manji u navedenom koncentracijskom području dok su iznosi hidrodinamičkog promjera veći u odnosu na množinske koncentracije $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Navedeno sugerira kako je adsorpcija polielektrolita slaba jer se ne mijenja predznak površinskog naboja koloidne čestice pri najmanjoj promatranoj množinskoj koncentraciji polielektrolita. Veći hidrodinamički promjer ukazuje na agregaciju koloidnih čestica SiO_2 jer površina koloidnih čestica SiO_2 nije dovoljno prekrivena polielektrolitom. U navedenom slučaju, množinska koncentracija dodanog P4VP polielektrolita je mala u odnosu na brojnost koloidnih čestica SiO_2 pri promatranoj masenoj koncentraciji SiO_2 . Za daljnja adsorpcijska razmatranja uzete su množinske koncentracije P4VP polielektrolita iznosa $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

4.2. Analiza apsorpcijskih spektara otopine P4VP polielektrolita

4.2.1. Izrada baždarnog dijagrama za otopinu P4VP polielektrolita

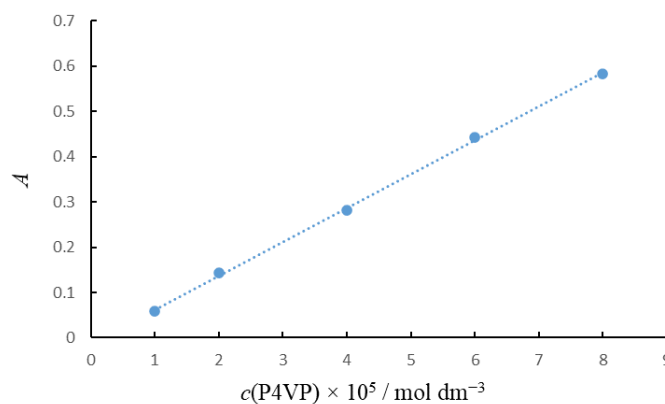
Analizom UV-Vis spektara otopina polielektrolita P4VP različitih množinskih koncentracija polielektrolita (tablica 1) zaključeno je kako je maksimum apsorpcije polielektrolita u UV-Vis području elektromagnetskog zračenja pri valnoj duljini iznosa $227,1 \text{ nm}$. Primijećen je i drugi maksimum pri $256,0 \text{ nm}$ (slika 24).



Slika 24. Apsorpcijski spektri otopine P4VP polielektrolita različitih množinskih koncentracija pri 25 °C.

Prvi maksimum je odabran iz razloga jer je na njemu bolje izražena promjena apsorbancije u ovisnosti o množinskoj koncentraciji P4VP polielektrolita u odnosu na drugi maksimum. Odziv, odnosno, najveća apsorbancija otopine P4VP polielektrolita je pri valnoj duljini zračenja 227,1 nm. Za izradu baždarnog dijagrama (slika 25) za različite množinske koncentracije otopine polielektrolita korišten je Beer-Lambertov zakon iz kojega je izračunat molarni apsorpcijski koeficijent iz nagiba linerane ovisnosti (32).

U provedenim uvjetima za otopinu P4VP polielektrolita izračunati molarni apsorpcijski koeficijent iznosi $\varepsilon_{\lambda} = 7481,7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ (pri $\lambda_{\text{max.}} = 227,1 \text{ nm}$).

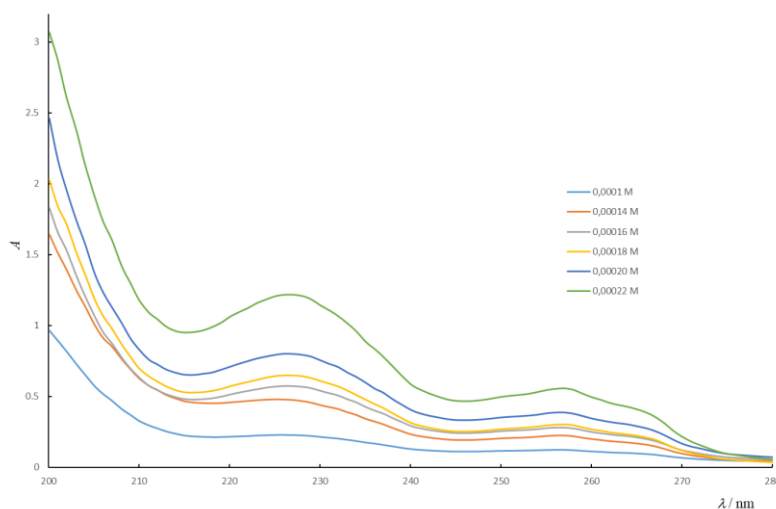


Slika 25. Baždarni dijagram apsorbancije otopine polielektrolita P4VP u UV-Vis području pri 25 °C ($\lambda_{\text{max.}} = 227,1 \text{ nm}$).

4.3. Primjena modela na adsorpciju P4VP polielektrolita na koloidne čestice silicijeva dioksida

4.3.1. Spektrofotometrijsko određivanje adsorpcije P4VP polielektrolita

Izmjerene pH vrijednosti pripremljenih koloidnih suspenzija iznosile su $\text{pH} = 6,5$ što je područje ukupne negativne nabijenosti površine koloidnih čestica silicijeva dioksida. Nakon miješanja pripremljenih koloidnih suspenzija uz dodatak polielektrolita P4VP, adsorpcija se pratila neposredno spektrofotometrijski. Spektrofotometrijskom analizom supernatanata nakon centrifugiranja koloidnih suspenzija, dobiven je apsorpcijski spektar (slika 26). Na slici 26 primjećuje se porast apsorpcije s povećanjem početne množinske koncentracije polielektrolita P4VP u koloidnoj suspenziji silicijeva dioksida.



Slika 26. UV-Vis apsorpcijski spektri otopine polielektrolita P4VP različitih početnih množinskih koncentracija polielektrolita (tablica 2) pri 25 °C. Napomena: oznaka M u tumaču predstavlja mol dm^{-3} .

Ravnotežna množinska koncentracija adsorbiranog polielektrolita P4VP u koloidnoj suspenziji određena je korištenjem Beer-Lambertova zakona (32) i eksperimentalno određenog molarog apsorpcijskog koeficijenta. Adsorbirane množinske koncentracije polielektrolita određene su iz razlike početne množinske koncentracije polielektrolita i množinske koncentracije polielektrolita zaostalog u suspenziji nakon adsorpcije (33) (tablica 3).

$$c_{\text{ads}}(\text{P4VP}) = c_0(\text{P4VP}) - c_{\text{eq}}(\text{P4VP}) \quad (33)$$

Tablica 3. Rezultati adsorpcije P4VP polielektrolita na koloidne čestice SiO_2 ($\gamma(\text{SiO}_2, s) = 5 \text{ g dm}^{-3}$) pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ i ionskoj jakosti $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ izračunate na temelju apsorpcija pri $\lambda_{\text{max}} = 227,1 \text{ nm}$ (slika 18).

A	$c(\text{P4VP})_{\text{eq}} / \text{mol dm}^{-3}$	$c_0(\text{P4VP}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{P4VP})_{\text{ads}} / \text{mol dm}^{-3}$
0,2279	$3,1 \times 10^{-5}$	1×10^{-4}	7×10^{-5}
0,4746	$6,3 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$7,7 \times 10^{-5}$
0,5729	$7,7 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$8,3 \times 10^{-5}$
0,6469	$8,7 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$9,4 \times 10^{-5}$
0,8003	$1,1 \times 10^{-4}$	2×10^{-4}	$9,3 \times 10^{-5}$
1,218	$1,6 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-5}$

*množinska koncentracija polielektrolita u supernatantu

4.3.2. Langmuirova izoterma

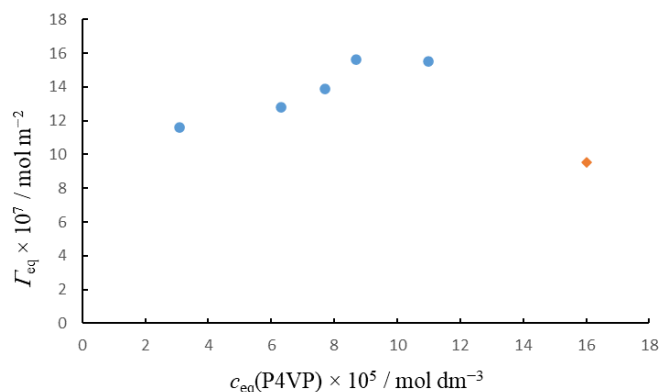
Izračunate vrijednosti ravnotežnih koncentracija P4VP polielektrolita u koloidnoj suspenziji korištene su za određivanje površinske prekrivenosti nanočestica silicijeva dioksida prema izrazu (34). Ukupna površina čestica silicijeva dioksida izračunata je pomoću iznosa specifične površine ($12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i ukupne mase silicijeva dioksida u suspenziji (50 mg).

$$\Gamma_{\text{eq}} = \frac{c_{\text{eq}}(\text{P4VP}) \cdot V_{\text{suspenzija}}}{s(\text{SiO}_2) \cdot m(\text{SiO}_2)} \quad (34)$$

Tablica 4. Vrijednosti površinskih koncentracija P4VP izračunate za Langmuirovu izotermu (na temelju podataka iz tablice 3).

$c(\text{P4VP})_{\text{eq}}^{-1} \times 10^{-3} / \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$	$\Gamma_{\text{eq}} / \text{mol m}^{-2}$	$\Gamma_{\text{eq}}^{-1} \times 10^{-5} / \text{mol}^{-1} \text{ m}^2$
32,84	$1,16 \times 10^{-6}$	8,63
15,76	$1,28 \times 10^{-6}$	7,84
13,06	$1,39 \times 10^{-6}$	7,19
11,56	$1,56 \times 10^{-6}$	6,41
9,35	$1,55 \times 10^{-6}$	6,45
6,14	$9,53 \times 10^{-7}$	10,49

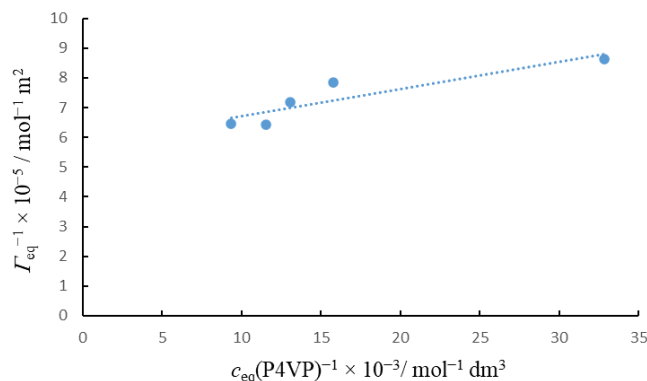
Na slici 27. grafički je prikazana ovisnost površinske prekrivenosti koloidnih čestica silicijeva dioksida o ravnotežnoj množinskoj koncentraciji P4VP polielektrolita u otopini.



Slika 27. Ovisnost površinske prekrivenosti koloidnih čestica silicijeva dioksida ($\gamma(\text{SiO}_2, \text{s}) = 5 \text{ g dm}^{-3}$) o ravnotežnoj množinskoj koncentraciji P4VP polielektrolita pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ i $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. (♦) predstavlja veliko odstupanje.

Na slici 27. uočava se kako porastom ravnotežne množinske koncentracije P4VP polielektrolita raste i iznos površinske prekrivenosti koloidnih čestica silicijeva dioksida. Zbog odstupanja izmjerene vrijednosti prikazane točkom (♦) na slici 27. ne može se sa sigurnošću zaključiti je li došlo do maksimalnog prekrivanja površine. Pri nižim vrijednostim ravnotežne množinske koncentracije polielektrolita može se pretpostaviti kako je nastao barem jedan sloj P4VP polielektrolita na površini koloidnih čestica SiO_2 .

Prema podacima iz tablice 4 na slici 28. je prikazan linearni oblik Langmuireove adsorpcijske izoterme, jednadžba (8). Linearnom regresijom je određen nagib dobivenog pravca čiji je fizikalni smisao recipročna vrijednost maksimalne površinske prekrivenosti. Vrijednost odsjeka na osi ordinata i izračunata vrijednost maksimalne površinske prekrivenosti iskorištene su za izračun konstante adsorpcijske ravnoteže za korištenu koloidnu suspenziju uz P4VP polielektrolit.



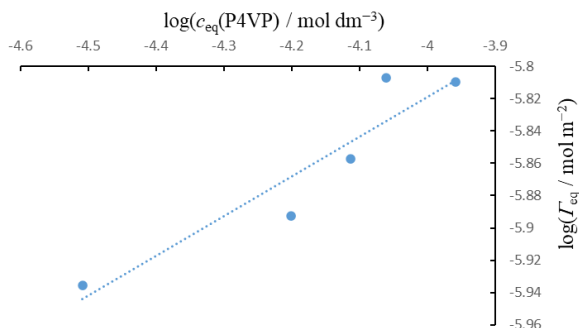
Slika 28. Langmuirova adsorpcijska izoterma pri 25 °C za adsorpciju P4VP polielektrolita na nanočestice silicijeva dioksida ($\gamma(\text{SiO}_2, \text{s}) = 5 \text{ g dm}^{-3}$) pri pH = 6,5 i $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ pripravljene koloidne suspenzije.

Iznos maksimalne površinske prekrivenosti koloidnih čestica SiO_2 s P4VP na temelju jednadžbe pravca iznosi $\Gamma_{\text{max}} = 1,7 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$; iznos konstante adsorpcijske ravnoteže iznosi $K_{\text{ads}} = 6,4 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Manja ionska jakost suspenzije vjerojatno je omogućila da prekrivanje površine čestica polielektrolitom bude ravnomjerna. Lančaste konfiguracije polielektrolita prevladavaju u otopinama manje ionske jakosti naspram nasumičnih konfiguracija. U suprotnom bi stoga, pri većim ionskim jakostima otopine, bila manja prekrivenost površine koloidnih čestica SiO_2 . Značajno odstupanje uočeno pri najvećoj dodanoj množinskoj koncentraciji polielektrolita (slika 27) uzrokovalo je najmanju ravnotežnu površinsku prekrivenost nanočestica silicijeva dioksida. Odstupanje se može protumačiti agregacijom koloidnih čestica uslijed povećane množinske koncentracije polielektrolita. Jedan molekularni lanac polielektrolita mogao se adsorbirati na barem dvije nanočestice što je potaknulo njihovu agregaciju, odnosno, došlo je do premošćivanja. Ostali podaci u skladu su s Langmuireovim modelom i može se pretpostaviti kako se P4VP polielektrolit adsorbirao ravnomjerno na površinu koloidne čestice silicijeva dioksida.

4.3.3. Freundlichova izoterma

Slika 29 prikazuje Freundlichovu adsorpcijsku izotermu za adsorpciju P4VP na koloidne čestice SiO_2 prema podacima iz tablica 3 i 4.



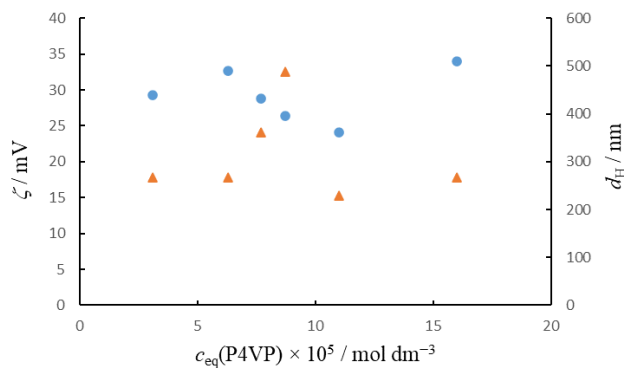
Slika 29. Freundlichova adsorpcijska izoterma pri 25 °C za adsorpciju P4VP polielektrolita na nanočestice silicijeva dioksida ($\gamma(\text{SiO}_2, \text{s}) = 5 \text{ g dm}^{-3}$) pri pH = 6,5 i $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ pripravljene koloidne suspenzije.

Prema izrazu (10), recipročna vrijednost iznosa nagiba pravca linearnog oblika Freundlichove izoterme iznosi 4,1 što predstavlja empirijsku konstantu b . Iznos empirijske konstante K dobiven je iz vrijednosti odsječka na osi ordinata te iznosi $1,5 \times 10^{-5}$. Interpretacija empirijske konstante b , s obzirom da je njezin iznos veći od 1, ukazuje na disocijaciju molekula s površine polielektrolita što nema fizikalnog smisla.

Analaza podataka ne ukazuje koliko je monomera direktno vezano na površinu čestice odnosno koliko je monomera samo privučeno uz površinu. Lanac polielektrolita može na površinu biti vezan samo preko jednog monomera (primjerice prvog u lancu) ili više monomera (nastajanje petlji ili adsorpcija lanca duž cijele duljine polimera).

4.3.4. Elektrokinetička mjerenja pripremljenih koloidnih suspenzija nakon adsorpcije

ELS i DLS podaci o elektrokinetičkom potencijalu i hidrodinamičkom promjeru koloidnih čestica SiO_2 nakon adsorpcije P4VP prikazani su na slici 30.



Slika 30. Elektrokinetički potencijal (●) i hidrodinamički promjer (▲), u ovisnosti o ravnotežnoj množinskoj koncentraciji P4VP polielektrolita, koloidnih čestica SiO_2 ($\gamma(\text{SiO}_2, \text{s}) = 5 \text{ g dm}^{-3}$) pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ i $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Razmatranjem podataka elektrokinetičkog potencijala sa slike 30. u odnosu na elektrokinetički potencijal pri $\text{pH} = 6,5$ (slika 16) bez dodanog polielektrolita i pri $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, uočava se promjena predznaka naboja površine koloidne čestice. Površine koloidnih čestica silicijeva dioksida uz adsorbirani P4VP polielektrolit su pozitivno nabijene što ukazuje kako je ostvarena adsorpcija polielektrolita, koji je polikation, na površine koloidnih čestica.

Iznosi elektrokinetičkog potencijala značajno se ne razlikuju iako se povećava množinska koncentracija dodanog P4VP polielektrolita. Mala odstupanja mogu ukazivati kako u pripremljenim suspenzijama ima značajan broj koloidnih čestica koje su prekrivene barem jednim slojem polielektrolita. Treba uzeti u obzir kako su mjerenja provedena uz prisutnost i neadsorbiranog polielektrolita u alikvotima, ali utjecaj je zanemariv budući da su alikvoti dodatno razrijeđeni. Hidrodinamički promjer koloidnih čestica SiO_2 također ne odstupa značajno u ovisnosti o množinskoj koncentraciji dodanog polielektrolita, ali po iznosu je veći u odnosu na hidrodinamički promjer koloidnih čestica SiO_2 bez dodanog polielektrolita pri $\text{pH} = 6,5$ (slika 17). Budući da hidrodinamički promjer obuhvaća, uz promjer same koloidne čestice silicijeva dioksida, i širinu međupovršinskog sloja, moguće je da se polielektrolit adsorbira na većoj udaljenosti od površine koloidne čestice silicijeva dioksida. P4VP sadrži etilni bočni ogranak na piridinskom prstenu te može doći do steričkih ometanja i polielektrolit

se ne adsorbira planarno u odnosu na površinu koloidne čestice. P4VP polielektrolit u tom slučaju je samo privučen elektrostatskim interakcijama prema koloidnoj čestici SiO_2 . Podaci hidrodinamičkog promjera (slika 30) također sugeriraju da se P4VP polielektrolit vjerojatno ne adsorbira cijelom duljinom lanca, nego samo jednim dijelom. Ostatak polielektrolitnog lanca proteže se prema molekulama otapala. Približna duljina lanca P4VP polielektrolita iznosi 140 nm. Utvrđeno je kako koloidne čestice SiO_2 imaju hidrodinamički promjer oko 200 nm pri $\text{pH} = 6,5$ (slika 17). Ako se pretpostavi da jedan lanac P4VP polielektrolita adsorbira na početnoj monomernoj jedinici, očekivani približni hidrodinamički promjer koloidne čestice iznosio bi 480 nm. Na slici 30. se uočava blagi porast hidrodinamičkog promjera za početne množinske koncentracije polielektrolita P4VP i do 500 nm. Može se pretpostaviti kako polielektrolit ne adsorbira na koloidnoj čestici SiO_2 po modelu jedna monomerna jedinica na jedno površinsko vezno mjesto, na koloidnoj čestici SiO_2 . Ukoliko bi se P4VP polielektrolit adsorbirao po svakoj monomernoj jedinici, porast hidrodinamičkog promjera bio bi neznatan bez obzira na množinsku koncentraciju dodanog polielektrolita. Odstupanje prikazano točkom (♦) na slici 27. može se objasniti i na temelju hidrodinamičkog promjera čestica SiO_2 s P4VP polikationom. Iznosi hidrodinamičkog promjera čestica SiO_2 s P4VP polikationom ne podupiru vjerojatnost nastanka koloidnih agregata SiO_2 s premošćujućim P4VP polikationima. Ukoliko se pretpostavi da ja adsorpcija P4VP polikationa na površinu čestica SiO_2 djelomična, navedeno odstupanje vjerojatno je uzrokovano međusobnim steričkim ili elektrostatskim ometanjima lanaca P4VP polikationa. Pri najvećoj početnoj množinskoj koncentraciji P4VP polikationa, dio polikationa vjerojatno se brzo djelomično adsorbirao na koloidne čestice SiO_2 . Dijelovi P4VP lanaca, koji nisu adsorbirani na površinu SiO_2 , vjerojatno su sterički ili elektrostatski sprječavali adsorpciju P4VP polikationa solvatiranih u suspenziji, ili barem njihovo privlačenje prema međupovršinskom sloju čestice SiO_2 . Ovakim izmjerenim vrijednostima hidrodinamičkog promjera može pridonijeti i primijenjeno vanjsko električno polje tijekom elektroforeze što dovodi do deformacije ionske atmosfere oko koloidne čestice SiO_2 .

§ 5. ZAKLJUČAK

Elektrokinetičkim mjerenjima je utvrđeno kako ukupna nabijenost površine koloidnih čestica silicijeva dioksida ovisi o pH i ionskoj jakosti otopine. Pri nižim ionskim jakostima, elektrokinetički potencijal koloidnih čestica silicijeva dioksida je manjeg iznosa u odnosu na veće iznose ionske jakosti. Prema tome, u širem pH području koloidne čestice silicijeva dioksida su ukupno negativno nabijene. Ionska jakost i pH otopine ne utječu značajno na veličinu koloidnih čestica silicijeva dioksida, odnosno, hidrodinamički promjer. Za praćenje adsorpcije polielektrolita odabrani su uvjeti ionske jakosti $I_c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i $\text{pH} \approx 6,5$. Utvrđeno je kako koloidne suspenzije tijekom pripreve treba postupno izlagati ultrazvučnim valovima radi sprječavanja nastanka agregata koloidnih čestica. Ispitivanjem adsorpcije P4VP polikationa i PSS polianiona na koloidne čestice silicijeva dioksida, utvrđeno je kako oba polielektrolita adsorbiraju na površinu koloidnih čestica silicijeva dioksida. P4VP polikation mijenja ukupnu nabijenost površine SiO_2 čestica iz negativne nabijenosti u pozitivnu. PSS polianion uzrokuje sniženjenje iznosa elektrokinetičkog potencijala koloidnih čestica SiO_2 , odnosno, površina je negativnije nabijena. UV-Vis spektrofotometrijom je utvrđeno kako povećanjem množinske koncentracije P4VP polikationa u otopini, povećava se i količina adsorbiranog polielektrolita na koloidne čestice silicijeva dioksida. Rezultati adsorpcijskih mjerenja dobivenih UV-Vis spektrofotometrijom jednim dijelom su u skladu s Langmuirovim i Freundlichovim adsorpcijskim modelom. Najveće odstupanje kod oba modela je uočeno pri najvećoj dodanoj množinskoj koncentraciji P4VP polielektrolita koji je rezultirao najmanjom površinskom prekrivenosti. Navedeno se može objasniti kako je vjerojatno došlo do steričkih ili elektrostatskih ometanja između lanaca adsorbiranih P4VP polikationa na površinu čestice SiO_2 i P4VP polikationa u otopini što je rezultiralo manjom površinskom prekrivenošću. Iz Langmuirove adsorpcijske izoterme (linearizirani oblik) utvrđena je konstanta adsorpcijske ravnoteže koja iznosi $K_{\text{ads}} = 6,4 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ i maksimalna površinska prekrivenost koja iznosi $\Gamma_{\text{max}} = 1,7 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$. Izmjerene vrijednosti površinske prekrivenosti pokazuju linearan trend za Langmuirovu adsorpcijsku izotermu. Iz navedenoga se može zaključiti kako na površini koloidnih čestica SiO_2 vjerojatno dolazi do nastanka monosloja P4VP polikationa. Empirijske konstante utvrđene iz Freundlichove adsorpcijske izoterme iznose $K = 1,5 \times 10^{-5}$ i $b = 4,1$, ali nemaju fizikalno tumačenje u promatranom slučaju. Izmjerene vrijednosti

hidrodinamičkog promjera koloidnih čestica SiO_2 s adsorbiranim P4VP polikationom sugeriraju kako predloženi model adsorpcije koji bi bio u skladu s Langmuirovim modelom, jedna monomerna jedinica polikationa veže se na jedno površinsko vezno mjesto, vjerojatno nije podržana. Veći iznosi hidrodinamičkog promjera SiO_2 koloidnih čestica mogu ukazivati da se P4VP polikation adsorbira samo djelomično na površinu čestice dok je ostatak polielektrolita usmjeren prema molekulama otapala. Određena količina P4VP polikationa vjerojatno se nalazi i u međupovršinskom sloju koloidnih čestica SiO_2 uslijed privlačnih elektrostatskih i neelektrostatskih interakcija polikationa i površine SiO_2 koloidne čestice. Stoga se površinska prekrivenost sastoji od dva doprinosa: površinske prekrivenosti uslijed direktne adsorpcije P4VP polikationa i površinska prekrivenost uslijed privučenog P4VP polikationa prema međupovršinskom sloju koloidne čestice SiO_2 . Navedeno upućuje kako treba upotpuniti pretpostavljeni model adsorpcije P4VP polikationa na koloidne čestice SiO_2 prema načinu da se odredi udio, odnosno, doprinos pojedine površinske prekrivenosti. Rezultati eksperimentalnog dijela mogu poslužiti u tom daljnjem radu.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

DLS – eng. *Dynamic light scattering*; dinamičko raspršenje svjetlosti

ELS – eng. *Electrophoretich light scattering*; elektroforeza uz raspršenje svjetlosti

P4VP – poli(*N*-etil-4-vinilpiridinijev bromid)

PSS – poli(natrijev-4-stiren sulfonat)

TEOS – tetraetil ortosilikat

UV-Vis – eng. *ultraviolet-visible*; pojam koji se odnosi na raspon frekvencija/valnih duljina elektromagnetskog zračenja tijekom spektrofotometrijskih mjerenja

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. Paul C. Hiemenz, Raj Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1997, str. 1–55., 337., 405–438., 462–494., 499–519., 534–549.
2. Duncan J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992, str. 1–30., 115–136., 174–209.
3. P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Shriver and Atkins` Inorganic Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2010, str. 350–354., 364–365.
4. Catherine E. Housecroft, Alan G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education, London, 2012, str. 426–427., 463–474.
5. Horacio E. Bergna, William O. Roberts, *Colloidal Silica Fundamentals and Applications*, Taylor and Francis, Boca Raton, 2006, str. 9–30.
6. Emily D. E. R. Hyde, A. Seyfaee, F. Neville, R. Moreno-Atanasio, *Ind. Eng. Chem. Res.* **55** (2016) 8891-8913.
7. A. Liberman, N. Mendez, W. C. Trogler, A. C. Kummel, *Surf Sci Rep.* **69**(2-3) (2014) 132–158.
8. L. P. Singh, S. K. Agarwal, S. K. Bhattacharyya, U. Sharma, S. Ahalawat, *Nanomater. nanotechnol.* **1** (2011) 44–51.
9. Gary L. Miessler, Paul J. Fischer, Donald A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education, London, 2014, str. 282–284.
10. https://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/Tetraethyl-orthosilicate,MDA_CHEM-800658 (datum pristupa 17. siječnja 2024.)
11. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.05%3A_Zeta_Potential_Analysis](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.05%3A_Zeta_Potential_Analysis) (datum pristupa 25. siječnja 2024.)
12. T. Begović, N. Kallay, T. Klačić, *Koloidna i međupovršinska kemija*, nedovršena i nerecenzirana skripta (2022.), str. 17–27., 35–40.
13. <https://byjus.com/physics/sonication/> (datum pristupa 30. siječnja 2024.)
14. L. T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **173** (2000) 1–38.

15. Peter Atkins, Julio de Paula, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2006, str. 158–167., 932–934., 922.
16. R. Sips, *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 490–495.
17. J. Skoop, *J. Chem. Educ.* **86** (2009) 1341–1343.
18. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Physical_Chemistry_\(LibreTexts\)/25%3A_Solutions_II_-_Nonvolatile_Solutes/25.06%3A_The_Debye-Huckel_Theory](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Physical_Chemistry_(LibreTexts)/25%3A_Solutions_II_-_Nonvolatile_Solutes/25.06%3A_The_Debye-Huckel_Theory) (datum pristupa 5. veljače 2024.)
19. Bengt Kronberg, Krister Holmberg, Björn Lindman, *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers*, John Wiley & Sons, Chichester, 2014, str. 179–182., 217–225.
20. T. Sungoradee, K. Srikulkit, *Polymers* **14** (9) (2022) 1699.
21. J. Jukić, D. Kovačević, N. Cindro, R. Fink, M. Oder, A. Milislav, J. Požar, *Soft Matter* **18** (2022) 744–754.
22. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7502#section=UV-Spectra> (datum pristupa 31. siječnja 2024.)
23. T. Juračić, *Adsorpcija poli(N-etil-4-vinilpiridina) na koloidni film i čestice titanijeva dioksida*, Sveučilište u Zagrebu, 2023, str. 7.
24. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Brooks/Cole, Belmont, 2014, str. 654–674., 722–724.

§ 8. METODIČKI DIO

VIŠESLOJNI TEST ZNANJA – PRIMJENA U ELEKTROKEMIJI

8.1. Uvod

Predmet proučavanja kemije kao prirodne znanosti su tvari i promjene koje se odvijaju između njih.¹ Uporište za znanja potrebna za opis tvari i procesa kemija pronalazi velikim dijelom u fizici. S obzirom na kompleksnost sustava koje proučava, kemija ima složen skup koncepata čije međusobne interakcije treba razmatrati u sinergiji s drugim prirodnim znanostima, ponaosob fizikom. Fizika nastoji uvesti apstraktne i jednostavne modele (modeli materijalne točke, krutog tijela...) kojima opisuje fundamentalne procese (gibanja tijela, djelovanje sila...). Sustavi koje proučava kemija sastoje se od više navedenih „jednostavnih“ modela. Kemijske vrste u otopinama mogu se promatrati kao materijalne točke pri određenim uvjetima dok pri drugim uvjetima zahtijevaju složenije opise. Budući da kemija nastoji opisati i objasniti uzrok i tijek promjena između tvari, potrebno je uzeti u obzir na kojim se razinama promjena odvija. Suvremeno poučavanje kemije počiva na tri razine: makroskopskoj, čestičnoj (atomsko-molekulskoj) i simboličkoj. Sve tri razine su međusobno povezane i tek zajedno čine kemijski opis neke tvari ili procesa. Makroskopska razina se može smatrati prvotnim kemijskim stajalištem kojega je čovjek razvio. Promjene u prirodi uvijek se prvotno opaze i tek potom se razmišlja o njihovim uzrocima na dubljim razinama. Čestična i simbolička razina su apstraktni pogledi koji zahtijevaju uvođenje modela i dogovora oko načina zapisivanja kemijskih i fizikalnih promjena. Upravo te dvije posljednje razine predstavljaju poteškoće u učeničkom razumijevanju nastavnih sadržaja Kemije.²

Cilj metodičkog dijela diplomskog rada jest pokušati utvrditi učeničke konceptualne poteškoće u okviru *Elektrokemije* kao nastavne cjeline koja se podučava u srednjim školama. U tu svrhu konstruiran je ispitni materijal koji je u literaturi poznat kao *višeslojni test znanja* (*three/four tier test*). Rezultati testa će biti uspoređeni s do sada literaturno opisanim učeničkim konceptualnim poteškoćama u kontekstu elektrokemije. Provedeno istraživanje je preliminarno i nema uporište u okviru hrvatskog tercijarnog obrazovnog sustava. Dobiveni rezultati trebali bi dati smjernice za unaprjeđenje ispitnog materijala i prvenstveno poučavanja ove složene nastavne cjeline. Pod pojmom *Elektrokemija* ne podrazumijevaju se samo izravno povezane

nastavne teme, već i one kod kojih je potrebno primijeniti elektrokemijske koncepte u drugim područjima.

8.2. Literaturni pregled

8.2.1. Obrada informacija i konceptualne sheme

Neuroznanstvena istraživanja potaknula su razvoj novih teorija učenja. Jedna od tih teorija je i teorija obrade informacija. U psihologiji su još prisutne i bihevioristička teorija učenja i teorija socijalnog učenja. Navedene dvije teorije razvijene su u skladu s promatranjem ponašanja pojedinaca i induciranja željenog ponašanja te pronalaženja uzoraka. Općenito, bihevioristička i socijalna teorija razmatraju vezu vanjska pobuda-odziv u ponašanju pojedinca. Učenje, u kontekstu školskog učenja, u biheviorističkoj i socijalnoj teoriji je više naglašeno s obzirom na učenje određenih normi i razvijanje ljudskog ponašanja kroz izloženost različitim situacijama. Teorija obrade informacija, s druge strane, nastoji objasniti način na koji pojedinac konstruira vlastito znanje i povezuje ga. Usvajanje i konstruiranje znanja u teoriji obrade informacije ima osnovne korake: osjetilni podražaj/zaprimanje informacije, percepcija informacije, analiza i pohrana informacije te prisjećanje informacije. Svaki navedeni korak povezan je u biološkom smislu kompleksnim biokemijskim procesima. Predstavljani koraci su samo gruba idealizacija procesa učenja. Treba naglasiti kako postavke biheviorističke i socijalne teorije učenja nisu zanemarene u teoriji obrade informacije. Okolina i situacije u kojoj pojedinac uči utječu na tijek prenošenja i usvajanja informacije. Ljudski um je sklon kategoriziranju informacije u osnovne jedinice koji se nazivaju blokovi. Informacijski blok može predstavljati jedan pojam ili više pojmova, ovisno o tome kako je znanje organizirano. Obrazovni sustav učenicima predstavlja znanje u „dijelovima“, odnosno, u obliku nastavnih predmeta. Učenici ponekad slabo uočavaju vezu između sadržaja na pojedinim nastavnim predmetima. Razlog je često u tome što su korelacije između nastavnih predmeta često slabo izražene iako one postoje. Znanja koje učenik usvaja i konstruira učenjem prirodnih znanosti, organizira u obliku koncepata. Koncepti predstavljaju jedinice povezanih informacija i apstraktna su mentalna reprezentacija objekata, pojava i procesa koji su neizostavan dio učenja prirodnih znanosti. Koncepti se povezuju u konceptualne sheme i na taj način gradi se sustav fizikalnog ili kemijskog znanja. Cijeli proces nastanka konceptualnih shema je nadziran metakognitivnim znanjem.³ Učenici započinju učenje prirodnih znanosti u osnovnoj školi

tijekom ulaska u fazu kognitivnog razvoja koja se naziva faza formalnih operacija. Faza formalnih operacija omogućuje upravo razvijanje učeničkog apstraktnog razmišljanja i povezivanja apstraktnih koncepata s opisom svakodnevice. Pojedine koncepte učenici usvajaju s lakoćom i takve koncepte često nazivamo *prirodnim konceptima*. Usvajanje prirodnih koncepata započinje identifikacijom i razlikovanjem određenih objekata u najranijoj dobi. Objekti se često kategoriziraju radi lakšeg pamćenja, i veze između pojedinih kategorija, odnosno, odrednice koje ih razlikuju nazivamo još *konceptima ekvivalencije*. Važnost koncepata ekvivalencije najviše dolazi do izražaja tijekom učenja prirodnih znanosti kada uočavanje razlika između pojedinih kategorija nije više razumljivo na konkretnoj razini. Unutar pojedinih kategorija tijekom učenja fizike, kemije i biologije, nalaze se takozvani *koncepti određeni pravilima* (*rule-governed concepts*). Višestruki čimbenici mogu utjecati na usporavanje usvajanja koncepata određenih pravilima i time dodatno otežati proces učenja u okviru nastave fizike, kemije i biologije.⁴

8.2.2. Uzroci pojave učeničkih alternativnih koncepcija

Pojam *alternativna koncepcija* ponekad u svakodnevnom govoru obuhvaća i pojam *miskoncepcija*. Razlika je u koherentnosti učeničkih konstruiranih konceptualnih shema. Miskoncepcije najčešće nastaju kada učenik krivo razumije sadržaj koji je nastavnik izložio i ima slabu koherentnost tijekom pisanih ili usmenih ispitivanja. Odgovori zasnovani na miskoncepcijama su često promjenjivi i rijetko se kada ponavljaju u istom obliku. S druge strane, alternativne koncepcije često predstavljaju hibridne modele koje je učenik konstruirao. Uzrok nastanku hibridnih modela također može biti uzrokovan lošom nastavnom komunikacijom. Učenik nastoji uklopiti novo znanje u već prethodno postojeće znanje procesom akomodacije. Tijekom akomodacije konceptualne sheme, učenik nove koncepte izobličuje u skladu s vlastitim intuitivnim konceptima. Alternativne koncepcije mogu nastati i odvojeno od prethodno postojećeg znanja, ali je ključno da su alternativne koncepcije kod učenika koherentne i posjeduju djelomično stabilnu strukturu koja se odražava u njihovim odgovorima tijekom pisanih ili usmenih provjera. Ključan čimbenik u pojavi alternativnih koncepcija je način na koji se novi koncept iznosi tijekom nastavnog procesa. Svaki koncept sadrži oznaku (pojam kojim je nazvan) i sadržaj (opis koncepta). Uobičajeno je u nastavnoj praksi prvo uvesti oznaku koncepta pa tek onda njegov sadržaj. Proces pri tom prijelazu oznaka-sadržaj obuhvaća skup različitih metoda od kojih je najatraktivnija metoda analogije. Metoda

analogije kao metoda poučavanja može biti neučinkovita ukoliko nisu jasno naznačene granice uspostavljanja analogije. Oznaka koncepta obično podrazumijeva pojam kojega su učenici prethodno naučili na drugim nastavnim predmetima. Za poučavanje kemije, oznake koncepata se preuzimaju u velikoj mjeri iz fizike. Korištenje jednog pojma u dva naizgled različita konteksta može uzrokovati pojavu alternativnih koncepcija jer učenici nisu naučeni povezati nastavne sadržaje dva različita nastavna predmeta. Uzrok navedenom nepovezivanju koncepata nalazi se u organizaciji nastavnog procesa. Učenike se ne uči da povezuju koncepte i slabo ih se osposobljava u okviru prirodnoznanstvene pismenosti, u čemu su korisne interaktivne nastavne metode. Uporaba jezičnog izražavanja, znanstvene terminologije, je također od presudne važnosti. Definicije i sadržaji koncepata mogu biti teško usvojeni ako ih se predstavi krivim terminološkim izrazima ili rečeničnim ustrojstvima. U nastavi Kemije prvo je potrebno predstaviti sadržaj koncepta pa tek onda njegovu oznaku.^{4,5}

8.2.3. Poučavanje elektrokemije – pogled u kurikulum nastave Kemije

Elektrokemija je grana kemije koja se bavi povezanošću električnih pojava i kemijskih promjena. Predmet proučavanja elektrokemije je izražen u samom nazivu – spoj riječi *elektro* i *kemija*. Tendencija je da se nastavni sadržaji kemije u srednjim školama preslikavaju iz visokoškolskog poučavanja kemije. Više se pozornosti posvećuje količini naučenih informacija nego korisnome znanju koje se može usvojiti. Iako učenici već tijekom obrade prve nastavne jedinice u okviru teme elektrokemija nauče kako se povezuju električne pojave i kemijske promjene, to ostaje većinom na opisnoj definiciji. Učenike se ne potiče o dubljem promišljanju navedene povezanosti. Kemija kao prirodna znanost donosi manje fundamentalnog znanja u odnosu na fiziku i predmet proučavanja kemije su kompleksniji sustavi (molekule, otopine,...) koji se opisuju primjenom fundamentalnih koncepata iz fizike. Pregledom srednjoškolskih udžbenika, uočava se kako je slaba kreativna uloga pokusa u okviru teme elektrokemija. Relevantni pokusi su najčešće povezani s nastavnom jedinicom o reaktivnosti metala i Voltinom nizu. Opis galvanskih i elektroliznih članaka ostaje većinom na njihovim definicijama. U tablici M1 prikazani su odgojno-obrazovni ishodi, uz odgovarajuće razrade, ključni za poučavanje i ostvarivanje potrebnih znanja iz područja elektrokemije. Predstavljani su odgojno-obrazovni ishodi u okviru gimnazijskog programa.¹

Tablica M1. Popis odgojno-obrazovnih ishoda, i odgovarajućih razrada, koji se odnose na usvajanje konceptata iz područja elektrokemije u trećem razredu gimnazije. Podaci su preuzeti iz kurikuluma za nastavni predmet Kemije za osnovne škole i gimnazije u Republici Hrvatskoj.⁶

Odgojno-obrazovni ishod	Razrada ishoda	Sadržaj (prijedlozi ostvarivanja ishoda)
B. Koncept Promjene i procesi		
KEM SŠ B.3.3. Analizira kemijske promjene na primjerima reakcija anorganskih i organskih tvari.	Prikazuje promjene anorganskih i organskih tvari jednadžbama kemijskih reakcija.	Elektrokemijski procesi (proces u galvanskim i elektroliznim člancima), korozija i načini zaštite od korozije.
C. Koncept Energija		
KEM SŠ C.3.1. Analizira promjene u elektrokemijskim člancima.	Uspoređuje promjene u elektrokemijskim člancima na temelju opisa članka i elektrokemijskoga (Voltina) niza. Povezuje shematski prikaz elektrokemijskoga članka s reakcijama u polučlancima.	Standardna vodikova elektroda i standardni redukcijski elektrodni potencijal, elektrokemijski (Voltin) niz. Obraditi pretvorbu kemijske energije u električnu (u galvanskim člancima) i električne energije u kemijsku (u člancima u kojima dolazi do elektrolize taljevina ili vodenih otopina soli). Galvanski članak, razlika potencijala galvanskoga članka, anoda, katoda, polučlanak, elektrolizni članak.
KEM SŠ C.3.2. Povezuje množinu izlučene tvari na elektrodama s količinom naboja.	Piše matematički izraz za Faradayev zakon elektrolize. Objašnjava povezanost Faradayeve konstante s nabojem elektrona. Povezuje množinu izlučene tvari s množinom elektrona.	Faradayev zakon; primijeniti Faradayev zakon za izračunavanje promjene množine tvari na elektrodama u jednome članku ili serijski spojenim člancima.
D. Koncept Prirodnoznanstveni pristup		
KEM SŠ D.3.3. Uočava zakonitosti uopćavanjem podataka prikazanih crtežima, grafikovima i tablicama.	Povezuje množinu elektrona s promjenama množine tvari na elektrodama. Prikazuje modelima čestičnu građu tvari. Razlikuje galvanski od elektroliznoga članka na temelju crteža i shematskoga prikaza. Povezuje shematski prikaz elektrokemijskoga članka s reakcijama u polučlancima. Prikazuje prikupljene podatke tablicama i grafovima.	Množinu elektrona s promjenama množine tvari na elektrodama moguće je povezati mjerenjem mase tijekom elektrolize vodene otopine bakrove soli, a razlike standardnih elektrodnih potencijala mjerenjem napona galvanskih članaka (nastavnik odabire tvari i elektrode najpovoljnije za ostvarivanje ishoda).

Koncepti predstavljeni u tablici M1 (B, C i D) predstavljaju domene poučavanja elektrokemijskih podkonceptata.

8.2.4. Povezanost elektrokemijskih koncepata u Kemiji i Fizici – pregled sadržaja srednjoškolskih udžbenika

Kurikulum za nastavni predmet Kemije propisuje obradu nastavnih sadržaja iz elektrokemije u trećem razredu gimnazijskog programa. Srednje škole sa strukovnim smjerovima izrađuju vlastite izvedbene programe po kojima je raspored sadržaja elektrokemije izmijenjen u odnosu na gimnazijski program. Razlike u gimnazijskom i strukovnom programu će biti dodatno naglašene u ostatku teksta. Uvod u električne pojave i opis strujnih krugova, kurikulum za nastavni predmet Fizike za gimnazijske programe propisuje u drugom razredu. Na primjeru gimnazijskog programa uočava se kako bi učenici već trebali usvojiti potrebna predznanja za obradu nastavnih sadržaja iz elektrokemije (električna struja, gibanje nabijenih čestica, jednostavni strujni krugovi...).⁷ Prije su se nastavni sadržaji iz elektrokemije obrađivali u drugom razredu gimnazijskog programa, pri kraju nastavne godine. Uspoređujući obradu sadržaja s Fizikom, učenici su i tada već mogli steći spomenuta predznanja. Nastavni program Kemije je u odnosu na prethodne godine rasterećen i spomenuti prijelaz elektrokemijskih sadržaja iz drugog u treći razred gimnazije je pozitivan jer ostavlja dovoljno vremena za kvalitetniju obradu nastavnih sadržaja. Nastavni sadržaji u okviru elektrokemije predstavljeni su u srednjoškolskim udžbenicima pod nastavnom cjelinom *Elektrokemijski procesi* ili *Osnove elektrokemije*, ovisno o udžbeniku. Redoslijed nastavnih jedinica unutar cjeline je poredan na sljedeći način (uz mogućnost postojanja iznimaka):

- a) Reakcije oksidacije i redukcije
- b) Reaktivnost metala
- c) Elektroodni potencijal i galvanski članci
- d) Elektrolizni članci
- e) Korozija i načini zaštite od korozije.

Iznimke uključuju manji broj nastavnih jedinica, ali količina informacija je uglavnom podjednaka. Prvo se obrađuju kemijske reakcije oksidacije i redukcije u općenitom smislu uz uvođenje pojma oksidacijski broj. Udžbenici su prije sadašnjeg kurikuluma obrađivali redoks-reakcije u zasebnoj nastavnoj cjelini. Povezivanje redoks-reakcija s elektrokemijom je pozitivno u metodičkom smislu jer služi kao podloga objašnjavanju elektrokemijskih procesa. Potom se opisuje reaktivnost različitih metala i usporedbom njihovim međusobnih reaktivnosti kreira se elektrokemijski ili Voltin niz. Pisanje jednadžbi kemijskih reakcija tijekom opisa reaktivnosti metala uključuje redoks-reakcije. Elektrokemijski članci (galvanski i elektrolizni)

zauzimaju najviše pažnje uz njihove iscrpne opise dok zadnji dio uključuje primjenu elektrokemijskih koncepata na primjeru baterija, akumulatora i kemijskih procesa poput korozije. Svi srednjoškolski udžbenici prate navedeni tijekom obrade elektrokemijskih nastavnih sadržaja. Jedina značajna razlika jest u količini predstavljenih informacija. Udžbenici napisani prije sadašnjeg kurikulumu Kemije sadržavali su mnoštvo teksta te su pokusi bili manje relevantni. Noviji udžbenici stavljaju pažnju na izvođenje pokusa.⁸⁻⁹ Mogući razlog zašto pokusi ponovno ne dolaze do izražaja u nastavi kemije jest nastavnički faktor. Nastavnici smatraju kako trebaju točno izvoditi pokuse prema uputama u udžbenicima. Mnoštvo pribora i kemikalija je u pojedinim školama nedostupno u nastavničkim kabinetima, ali to ne smije biti razlog odbacivanju pokusa u nastavi. Nastavnik kemije treba razumjeti procese na dubljoj razini nego učenik i mjerilo znanja ne smije mu pritom biti udžbenik. Udžbenici su u prvom planu namijenjeni učenicima. Ukoliko nastavnik razumije suštinu problema, pokus se može i kreativno izvesti uz lako dostupan pribor i kemikalije.¹ Iako je pažnja usmjerena prema smanjenju količine sadržaja, elektrokemijski koncepti su i dalje predstavljeni opisno uz stroge definicije. Ne uočavaju se poveznice s konceptima iz fizike, pogotovo tijekom obrade elektrokemijskih članaka kada se uvode pojmovi elektrodnog potencijala, elektroda (anoda/katoda) i gibanja nabijenih kemijskih vrsta u otopinama. Nastavne jedinice koje služe za uvođenje elektrodnog potencijala i napona članka, koriste neučinkovite analogije s fizikom. Razlika elektrodnih potencijala predstavljena je analogijom s gravitacijskom potencijalnom energijom što djeluje nepovoljno tijekom određivanja napona galvanskog članka jer učenik ne razumije značenje negativnog ili pozitivnog redukcijskog potencijala. Učenik uz navedenu analogiju razmišlja kako je tok elektrona u galvanskom članku od elektrode koja na višem standardnom redukcijskom potencijalu u odnosu na drugu elektrodu. Uglavnom, energetski opis galvanskih članaka je prisutan, ali nedovoljno objašnjen; ne koristi se terminologija električnih pojava.⁸⁻¹¹ Poredak nastavnih sadržaja elektrokemije, doduše, nije u skladu s razinama poučavanja u kemiji. Uvođenje pojmova oksidacijskog broja i pisanje redoks-reakcija (algoritam izjednačavanja) različitih kemijskih promjena može biti apstraktno sa stajališta učenika. Učenike se odmah uvodi u simboličku razinu elektrokemije. Navedeno je jedan od mogućih uzročnika pojave alternativnih koncepcija. Elektrokemijski nastavni sadržaji bi trebali prvo započeti s makroskopskom razinom koja uključuje opažanje kemijskih reakcija međusobno različitih metala i pripadnih otopina uz objašnjavanje na čestičnoj razini i tek potom

na simboličkoj razini. Pokusi u tom okviru su jednostavni, ali mogu dobro poslužiti za uvođenje ideje o prijenosu elektrona između kemijskih vrsta (jedinki).

8.2.5. Konceptualne poteškoće u elektrokemiji – pregled istraživanja

Načinjena su raznovrsna edukacijska istraživanja učeničkih konceptualnih poteškoća u okviru nastavnih sadržaja elektrokemije. Svako istraživanje provodi vlastitu metodologiju rada i otkriva uzroke pojava alternativnih koncepcija. Neka istraživanja imaju komparativnu ulogu, odnosno, predstavljaju nastavne metode usmjerene k suzbijanju konceptualnih poteškoća i uspoređujući ih s tradicionalnim oblikom nastave. U hrvatskom obrazovnom sustavu i dalje prevladava tradicionalni, ili frontalni, oblik nastave. Najveći nedostatak frontalnog oblika nastave je zanemarivanje uloge pokusa. Istraživački usmjerena nastava prirodnoznanstvenih predmeta u Hrvatskoj je do sada vrhunski razrađena, no konkretnih rezultata u napredovanju prirodnoznanstvene pismenosti još nema ili je neistaknuta. Time se primjećuje kako nastavnici slabo koriste metodičke prijedloge za obradu ključnih nastavnih jedinica. Potrebno je naglasiti kako su spomenuta istraživanja provedena u inozemstvu te stoga ne postoji jedinstveno usuglašenje oko točnih kategorija konceptualnih poteškoća u okviru elektrokemije. Usporedbom stavki konceptualnih poteškoća iz različitih istraživanja i analizom na koji način bi se navedene poteškoće realizirale u hrvatskom obrazovnom sustavu, načinjena je tablica 2 koja sadrži popis glavnih konceptualnih poteškoća i njihove poveznice u okviru nastave Fizike.¹²⁻¹⁵

Tablica M2. Konceptualne poteškoće u okviru nastavnih sadržaja iz elektrokemije i fundamentalni koncepti, iz kojih proizlaze konceptualne poteškoće, u okviru nastave Fizike.¹²⁻

15

Oznaka koncepta	Elektrokemijski koncept	Konceptualna poteškoća (primjer)	Povezani koncept iz Fizike
A	Analiza elektrokemijskih članaka.	Učenik ne razlikuje galvanski i elektrolizni članak na temelju: a) shematskog prikaza, b) tijeku kemijskih reakcija.	Zakon očuvanja energije – pretvorbe energije, spontanost procesa, električni potencijal.
B	Gibanje kemijskih vrsta u otopinama.	Usmjereno gibanje kationa i aniona u elektrolitskim otopinama pod utjecajem električnog polja.	Povezanost napona i električnog polja, smjer djelovanja električnog polja, difuzija.

C	Gibanje elektrona u metalnim vodičima.	Učenik ne povezuje usmjereno gibanje elektrona s pojavom napona, odnosno, električnog polja. Smatra gibanje elektrona mogućim u otopinama.	Povezanost napona i električnog polja, smjer djelovanja električnog polja.
D	Slabi i jaki elektroliti, neelektroliti.	Učenik krivo interpretira prisutnost pojedinih kemijskih vrsta u slabim i jakim elektrolitima, pogotovo na temelju čestičnog crteža.	Elektrostatske interakcije, kvalitativno razumijevanje Coulombova zakona.
E	Polureakcije oksidacije i redukcije.	Učenik ne povezuje istovremenost odvijanja polureakcija oksidacije i redukcije. Ne razmatra energijski kemijske reakcije.	Zakon očuvanja energije.
F	Elektrode – anoda i katoda.	Učenik ne povezuje pojam anoda i katode s pojmom koji se odnosi na područje pri kojem se odvija polureakcija oksidacije, odnosno, redukcije.	-
G	Pozitivni i negativni pol.	Učenici povezuju pojam anode i katode s polaritetom, ne uočavajući da je riječ o <u>ulozi</u> koju ima anoda ili katoda.	Jednostavni strujni krug, baterija.
H	Fazni sustavi.	Učenik smatra kako se kemijske reakcije mogu odvijati bilo gdje u elektrokemijskom članku, bez obzira na fazu (otopina, krutina).	Sudari čestica, potencijalna energija.
I	Simbolička interpretacija.	Učenik krivo zapisuje ili analizira shematski zapis galvanskog članka (ne raspoznaje katodni ili anodni proces).	-

Na temelju tablice M2 uočava se kako pojedini elektrokemijski koncepti nemaju srodnih koncepata u okviru nastave Fizike. Primjerice, pojmovi katode i anode odnose se na znanje kemije kao elektroda na kojima se odvijaju polureakcije redukcije, odnosno, oksidacije. Podjela prikazana u tablici M2 zasniva se na metodi kojom je sastavljen konceptualni test korišten u preliminarnom istraživanju za potrebe ovog diplomskog rada. Potrebno je uočiti kako se nisu razmatrali Faradyevi zakoni kojima se usvajaju stehiometrijske i matematičke vještine.

Pretpostavka u pisanju ovog Rada je bila da će učenici usvajanjem temeljnih koncepata navedenih u tablici M2 moći biti sposobni rješavati zadatke povezane s Faradyevim zakonima. Također, primjena koncepata u svakodnevi (baterije, akumulatori) također nije razmatrana zbog iste pretpostavke.

8.2.6. Višeslojni test znanja

Poznavanje metode utvrđivanja učeničkih konceptualnih poteškoća od važnog je značaja u osmišljavanju budućih nastavnih metoda koje će biti usmjerene prema njihovom ispravljanju. Općeniti oblici istraživanja konceptualnih poteškoća podrazumijevaju jednu od sljedećih metoda: intervjui, testovi otvorenog tipa i testovi zatvorenog tipa (višestruki izbor). U idealnim uvjetima i mogućnostima, kombinacija svih triju navedenih metoda vjerojatno bi dala vjerodostojne podatke o učeničkih konceptualnim poteškoćama. Kombinaciju navedenih metoda u većini je slučajeva teško istovremeno provesti. Intervjue karakterizira visoka razina vremenske pripreme i stoga je u većini nepoželjna metoda koja oduzima vrijeme, a broj ispitanika je relativno malen u odnosu na uzorak ispitanika koji se može provesti pisanim konceptualnim testovima. Od konceptualnih testova s višestrukim odabirom, posebnu pozornost zauzimaju višeslojni testovi (*three/four tier tests*). Prvotne višeslojne testove su činili dvoslojni testovi koji su imali sloj ponuđenih odgovora i sloj ponuđenih obrazloženja. U današnjem kontekstu, višeslojnim testovima se smatraju oni koji sadrže tri ili četiri sloja. Razlika je tome da se u posljednja dva testa uključuje sloj pouzdanosti učenikovog zaokruženog točnog odgovora. Razlike između alternativnih koncepcija i neznanja o pojedinom konceptu, najbolje se razlikuju uvođenjem i analiziranjem sloja pouzdanosti.¹⁶

8.3. Metodologija

8.3.1. Sastavljanje ispitnog materijala

Ispitna pitanja su sastavljena na temelju rezultata nekoliko edukacijskih istraživanja učeničkih konceptualnih poteškoća u okviru elektrokemije.¹²⁻¹⁶ Prvo su istražene specifične konceptualne poteškoće i potom je načinjen presjek najznačajnijih poteškoća (tablica M2). Konceptualne poteškoće koje su zahtijevale poznavanje oksidacijskog broja nisu uključene radi toga jer se smatra kako učenici imaju razvijen algoritam za rješavanje takvih problemskih zadataka. Cilj je bio osmisliti pitanja koja će povezivati makroskopsku (eksperimentalni postav

i opažanja), čestičnu i simboličku razinu na kemijske procese. Svako pitanje predstavljeno je poznavanjem jednog ili više elektrokemijskih koncepata koji su navedeni u tablici M2. Struktura pitanja je postavljena na način da se prvo prikazao eksperimentalni postav elektrokemijskog članka s naznačenim glavnim sastavnicama koji je poslužio kao uvod za bolje razumijevanje problematike. Potom je ponuđen sloj mogućih točnih odgovora iza kojega je slijedio sloj pouzdanosti. Drugi dio pitanja činio je sloj ponuđenih mogućih obrazloženja i pripadni sloj pouzdanosti. Zadaci su bili višestrukog izbora s po jednim točnim odgovorom po sloju, ne razmatrajući slojeve pouzdanosti. Detaljan pregled ispitnog materijala, s naznačenim točnim odgovorima, prikazan je u prilogu 1 uz dodatak tablice standardnih redukcijskih potencijala (v. 9. Dodatak). Ispitni materijal je prije provedbe u učeničkim skupinama pretestiran i razmotren sa studentima 9. semestra tijekom kolegija *Pogrešna shvaćanja u kemiji* (ISVU šifra 227884), te dodatno doraden. Struktura ispitnog materijala (testa) po provjeravanju određenih elektrokemijskih koncepata navedena je u tablici M3.

Tablica M3. Podjela ispitnog materijala (testa) po grupama zadataka uz opis pripadajućih elektrokemijskih koncepata prema tablici M2.

Grupa zadataka / pojedini zadaci unutar grupe	Elektrokemijski koncept koji se provjerava
I (zadaci 1 i 2)	A, D, E
II (zadatak 3)	A, B, C, D
III (zadatak 4)	A
IV (zadatak 5)	E, F, I
V (zadaci 6 i 7)	E, F, G, H, I
VI (zadaci 8 i 9)	A, B, C, E, F, G
VII (zadatak 10)	A, E, F, G, H
VIII (zadatak 11)	A, E, F, G
IX (zadatak 12)	koncept dinamičke ravnoteže

U tablici M3 može se primijetiti kako pojedini zadaci objedinjuju više različitih koncepata. Početni zadaci objedinjuju manji broj koncepata koji se potom nadograđuju. Zadatak 4 predstavlja iznimku jer sadrži poznavanje jednog ključnog koncepta A (analiza elektrokemijskih članaka). Zadatak sadrži kompleksniji prikaz eksperimentalnog postava i zbog toga je postavljen kao teži zadatak u odnosu na prva tri zadatka. Tijekom prikaza rezultata riješenosti pojedinih zadataka, naglasit će se koji su koncepti bili u prvom planu tijekom sastavljanja zadatka.

Zadatak 12 je novi zadatak s obzirom na kurikulum Kemije u hrvatskom obrazovnom sustavu. Poznavanje potrebnih koncepata za rješavanje zadatka 12 nije navedeno u tablici M2 jer nisu u potpunosti u okviru kurikuluma Kemije. Inozemna edukacijska istraživanja konceptualnih poteškoća u elektrokemiji uključuju zadatke koji su temeljeni na zadatku 12. U kurikulumima nekih zemalja je propisano učenje koncentracijskih galvanskih članaka na srednjoškolskoj razini.¹⁵ U tablici M3 naveden je najbliži koncept kojim se može riješiti zadatak 12, a uključuje promišljanje na čestičnoj razini i prepoznavanju kako je ključan proces u galvanskim člancima uspostavljanje dinamičke ravnoteže.

8.3.2. Odabir ispitanika i provođenje preliminarnog istraživanja

Preliminarno istraživanje je provedeno s učenicima jedne zagrebačke srednje škole. Posebnost škole je u tome što u vlastitom nastavnom planu i programu imaju predviđene laboratorijske vježbe iz nastave Kemije. Teorijska znanja koja učenici usvoje na predavanjima mogu osnažiti praktičnim i iskustvenim radom. Istraživan je jedan četvrti razred učenika smjera Prirodoslovne gimnazije ($N = 26$) i jedan četvrti razred smjera Kemijski tehničar ($N = 22$). Odabir razreda je bio nasumičan i ključna stavka je bila u tome da su oba razreda odslušala relevantne nastavne sadržaje iz elektrokemije u trećem razredu. Učenici smjera Kemijski tehničar su nastavne sadržaje iz elektrokemije imali u okviru nastavnog predmeta Fizikalna kemija u trećem razredu te u okviru predmeta Opća kemija s vježbama u prvom razredu s iznimkom da su obrađivani samo elektrolizni članci. Uvjeti istraživanja su bili jednaki za oba razreda. Istraživanje nije bilo prethodno najavljeno i nije bilo predviđeno da učenici imaju ponavljanje ispitivanih nastavnih sadržaja. Odlučilo se provjeriti koliko su učenici u mogućnosti prisjetiti se i povezati usvojene koncepte. Test je bio pisan 45 minuta i testovi su bili anonimni, jedino je bilo potrebno navesti kojem smjeru učenici pripadaju. Uz ispitni materijal je bio ponuđen i Dodatak – Tablica standardnih redukcijskih potencijala.

8.3.3. Obrada podataka

Podaci su obrađeni i analizirani, što je uključivalo izradu grafova, u programu *Excel* koji je dio *Microsoft Office* paketa. Za svaki pojedini smjer, Prirodoslovna gimnazija i Kemijski tehničar, određene su srednje riješenosti po zadacima. Riješenost zadataka je razmatrana za svaki sloj zasebno, sloj ponuđenih odgovora i sloj ponuđenih obrazloženja. Dobiveni podaci

poslužili su za usporedbu riješenosti između dva smjera. Potom su razmatrani zadaci koji objedinjuju više različitih elektrokemijskih koncepata i pripadne koncepte iz fizike na temelju tablice M2. Određene su srednje vrijednosti pouzdanosti učeničkih odgovora. Posebno su određene srednje vrijednosti za sloj pouzdanosti koji se odnosio na ponuđene odgovore, a posebno za sloj pouzdanosti koji se odnosio na ponuđena obrazloženja. Na temelju dobivenih rezultata moglo se uvidjeti posjeduju li učenici alternativne koncepcije ili je uzrok u neznanju o pojedinom konceptu. Svi su rezultati prikazani grafički u obliku stupčastih dijagrama.

8.4. Rezultati i rasprava

Zadaci su bodovani s obzirom na sloj ponuđenih odgovora i sloj ponuđenih obrazloženja na način da se dodijelio **1 bod** za ispravno zaokružen točan odgovor dok se za neispravno zaokružen točan odgovor dodijelilo **0 bodova**.

Zadaci su bodovani s obzirom na sloj pouzdanosti za ponuđene odgovore i sloj pouzdanosti za ponuđena obrazloženja na način da se dodijelilo **1 bod** ako je učenik/ca **pogađao/la**, **2 boda** ako učenik/ca **nije bio/la siguran/na** u točnost odgovora/obrazloženja i **3 boda** ako je učenik/ca **bio/la siguran/na** u točnost odgovora/obrazloženja.

Rezultati po pojedinim zadacima za svaki pojedini smjer dani su u tablici M4.

Tablica M4. Rezultati u postocima višeslojnog testa znanja. Tumač: OD – sloj odgovora; OB – sloj obrazloženja; (-) odgovor nije bio ponuđen. Podcrtana su netočna obrazloženja koja sugeriraju prisutnost pojedinih alternativnih koncepcija raspravljenih u tekstu (v. 8.4.4.). Točni odgovori i obrazloženja su podebljani.

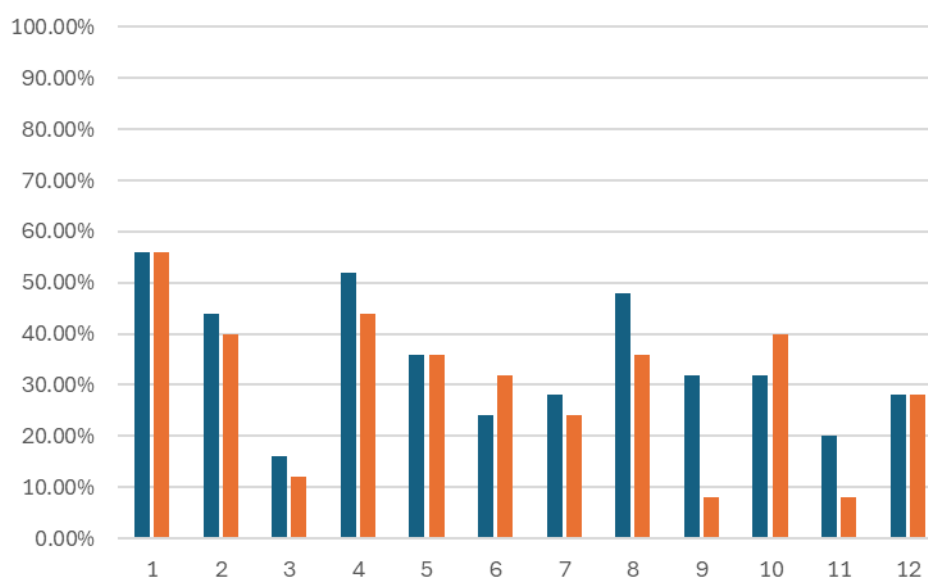
Zadatak		Prirodoslovna gimnazija / % (N = 25)					Kemijski tehničar / % (N = 22)				
		A	B	C	D	nema odgovora	A	B	C	D	nema odgovora
1	OD	24,0	56,0	20,0	-	0,0	13,6	77,3	9,1	-	0,0
	OB	20,0	<u>24,0</u>	56,0	-	0,0	<u>13,6</u>	9,1	77,3	-	0,0
2	OD	32,0	44,0	24,0	-	0,0	13,6	50,0	31,8	-	4,6
	OB	28,0	<u>28,0</u>	40,0	-	4,0	18,2	<u>27,3</u>	50,0	-	4,6
3	OD	72,0	12,0	16,0	-	0,0	59,1	36,4	4,6	-	0,0
	OB	76,0	0,0	12,0	12,0	0,0	40,9	9,1	45,5	4,6	0,0
4	OD	20,0	52,0	20,0	4,0	4,0	22,7	68,2	4,6	4,6	0,0
	OB	20,0	44,0	12,0	20,0	4,0	4,6	68,2	4,5	22,7	0,0

5	OD	36,0	16,0	44,0	-	4,0	45,5	9,1	45,5	-	0,0
	OB	40,0	20,0	36,0	-	4,0	18,2	27,3	54,6	-	0,0
6	OD	16,0	52,0	24,0	4,0	4,0	36,4	36,4	13,6	9,1	4,6
	OB	32,0	<u>56,0</u>	4,0	4,0	4,0	45,5	<u>36,4</u>	9,1	9,1	0,0
7	OD	28,0	44,0	20,0	4,0	4,0	40,9	22,7	31,8	4,6	0,0
	OB	12,0	<u>36,0</u>	24,0	24,0	4,0	22,7	22,7	<u>45,5</u>	9,1	0,0
8	OD	20,0	48,0	24,0	4,0	4,0	36,4	9,1	27,3	27,3	0,0
	OB	<u>28,0</u>	16,0	36,0	12,0	8,0	<u>36,4</u>	31,8	13,6	18,2	0,0
9	OD	28,0	32,0	24,0	12,0	4,0	27,3	36,4	13,6	22,7	0,0
	OB	12,0	<u>68,0</u>	8,0	8,0	4,0	36,4	<u>45,5</u>	4,6	13,6	0,0
10	OD	32,0	32,0	12,0	20,0	4,0	31,8	13,6	27,3	27,3	0,0
	OB	12,0	20,0	40,0	24,0	4,0	31,8	40,9	22,7	4,6	0,0
11	OD	4,0	40,0	20,0	32,0	4,0	22,7	31,8	36,4	9,1	0,0
	OB	24,0	32,0	32,0	8,0	4,0	18,2	27,3	22,7	31,8	0,0
12	OD	32,0	36,0	28,0	-	4,0	40,9	22,7	36,4	-	0,0
	OB	28,0	28,0	40,0	-	4,0	27,3	50,0	22,7	-	0,0

8.4.1. Rezultati istraživanja – smjer Prirodoslovna gimnazija

Na slici M1 prikazani su rezultati riješenosti svakog pojedinog zadatka (1-12) za učenike smjera Prirodoslovna gimnazija. Zadaci 1, 5 i 12 imaju jednak postotak riješenosti s obzirom na sloj ponuđenih odgovora i sloj ponuđenih obrazloženja. Navedeno ukazuje kako su učenici većinom za te zadatke bili dosljedni u odabiru ispravnog obrazloženja koji podupire zaokružen točan odgovor. Najveće odstupanje riješenosti sloja ponuđenih odgovora i sloja obrazloženja jest u zadatku 9. Zadatak 9 značajnije je ispitivao poznavanje povezanosti koncepata B, F i H. Učenici su bili sposobniji utvrditi točan odgovor koji se odnosio na gibanje kationa i aniona u otopini prema pojedinoj elektrodi, ali slabije su mogli obrazložiti razlog. Po riješenosti zadatka uočilo se da slabo povezuju pojmove anoda i katoda te pojmove pozitivan i negativan pol, ne koristeći ih u pravilnom kontekstu. Pravilan kontekst korištenja navedenih pojmova je ključan za rješavanje zadatka 9. Uočeni su i slučajevi u kojima je bolja riješenost sloja ponuđenih objašnjenja na dani problem dok je slabije riješen sloj ponuđenih odgovora (zadaci 6 i 10 na slici M1). U zadatku 6 učenici su uglavnom točno prepoznali objašnjenje na problem koje kemijske vrste su oksidirane, a koje reducirane na temelju ponuđenog shematskog prikaza. Manja je uspješnost bila prepoznati ispravno napisanu jednadžbu kemijske reakcije za ponuđeni

shematski prikaz. Zadatak 10 je s druge strane ispitivao poznavanje procesa elektrolize i koji će produkti biti razvijeni na pojedinoj elektrodi. Učenici raspoznaju u većoj mjeri kako je nužno poznavati standardne redukcijske potencijale i njihove odnose za određivanje mogućnosti razvijanja pojedinog produkta. Navedeno se raspoznalo po tome što su većinom odabirali odgovor koji se odnosio na energetski povoljan proces i ispravno su ga utvrdili na temelju tablice standardnih redukcijskih potencijala. Slaba riješenost sloja ponuđenih odgovora u zadatku 10 ukazuje kako učenici ne povezuju obrazloženje s ponuđenim odgovorom, već ostaju pri prvotnom mišljenju. Bolja riješenost sloja ponuđenih obrazloženja ukazuje i na činjenicu kako su učenici naučili definicije i algoritme za rješavanje pojedinog elektrokemijskog zadatka. Problem je u tome što nisu u mogućnosti obrazloženje povezati s točnim odgovorom.

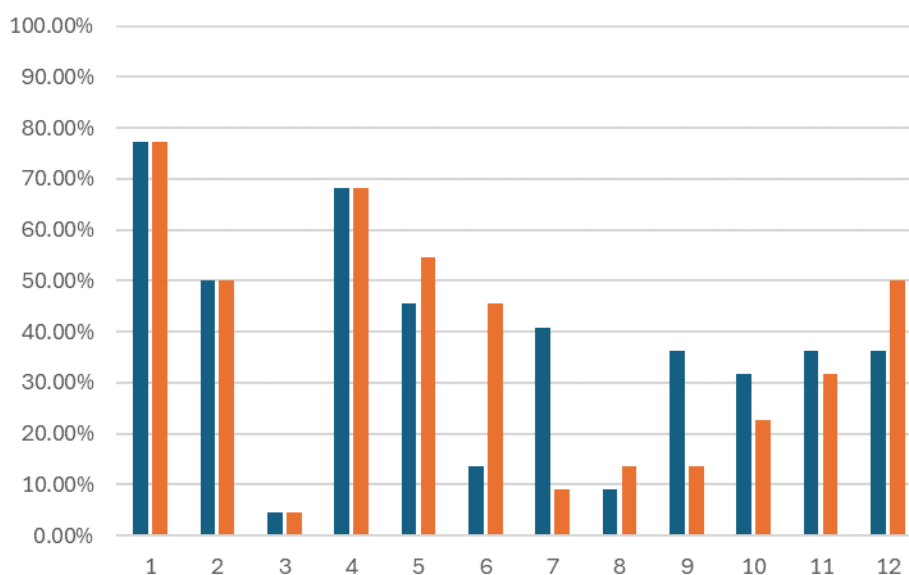


Slika M1. Grafički prikaz srednje riješenosti po pojedinom zadatku za učenike smjera Prirodoslovna gimnazija ($N = 26$). Rezultati su iskazani u postocima. Plavi stupci odnose se na riješenost sloja ponuđenih odgovora, a narančasti stupci na riješenost sloja ponuđenih obrazloženja.

8.4.2. Rezultati istraživanja – smjer Kemijski tehničar

Na slici M2 prikazani su rezultati riješenosti svakog pojedinog zadatka (1-12) za učenike smjera Kemijski tehničar. Zadaci 1, 2, 3 i 4 imaju jednak postotak riješenosti s obzirom na sloj ponuđenih odgovora i sloj ponuđenih obrazloženja. Jednak postotak riješenosti upućuje kako su učenici u većoj mjeri prepoznali kojem ispravnom odgovoru pridružiti odgovarajuće obrazloženje. Navedeni zadaci su se u glavnoj mjeri oslanjali na prepoznavanje

eksperimentalnog postava u okviru galvanskih i elektroliznih članaka što upućuje na činjenicu kako su učenici upoznati s oblikom eksperimentalnog postava i očekivanim opažanjima. Zadaci 5, 6, 8 i 12 imaju veći postotak riješenosti u sloju ponuđenih obrazloženja u odnosu na sloj ponuđenih odgovora. Svaki od navedenih zadataka ispituje različiti koncept ili njihovu kombinaciju. Obrazloženje riješenosti zadataka 5 i 6 je također usmjeren na činjenicu kako su učenici naučili određenu definiciju i prepoznali ju u odgovarajućem trenutku, ali ponovno nisu bili u mogućnosti obrazloženje povezati s točnim odgovorom. Zadatak 8 imaju najmanje odstupanje u riješenosti promatranih slojeva. Nizak postotak riješenosti u odnosu na ostale zadatke dodatno upućuje kako su učenici koji su točno riješili zadatak u pojedinom sloju bili više sigurniji u njegovu točnost. Pripadni odgovor su mogli povezati s odgovarajućim obrazloženjem.



Slika M2. Grafički prikaz srednje riješenosti po pojedinom zadatku za učenike smjera Kemijski tehničar ($N = 22$). Rezultati su iskazani u postocima. Plavi stupci odnose se na riješenost sloja ponuđenih odgovora, a narančasti stupci na riješenost sloja ponuđenih obrazloženja.

8.4.3. Usporedba rezultata između smjera Prirodoslovna gimnazija i Kemijski tehničar

Uspoređujući grafičke prikaze slike M1 i slike M2 uočava se kako je riješenost pojedinih zadataka bila uspješnija za određeni smjer. Uočljivo odstupanje jest u zadacima 1 i 2 čija

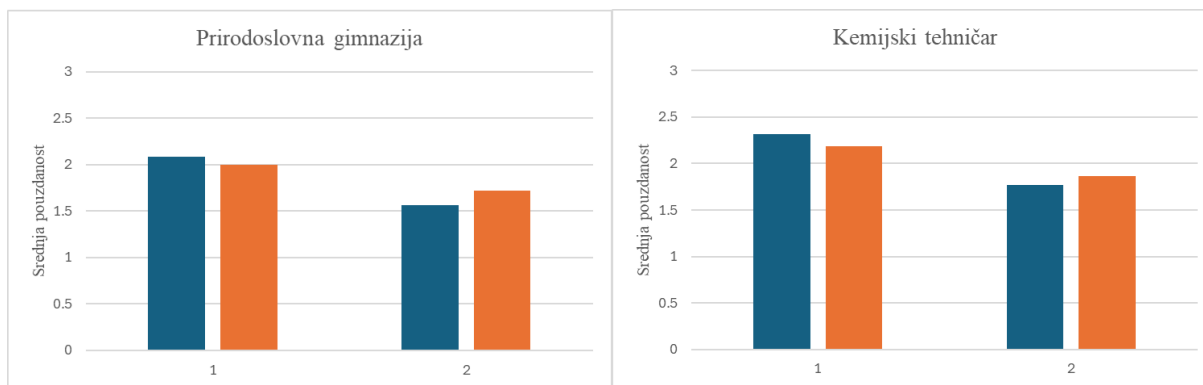
riješenost ide u korist kemijskih tehničara. Zadaci 1 i 2, kao što je rečeno u prethodnom tekstu, se oslanjaju na poznavanje eksperimentalnog postava. Iz navedenog se može zaključiti kako kemijski tehničari imaju više iskustva u laboratorijskom radu, barem što se tiče elektrokemijskih članaka, u odnosu na gimnazijalce. Uočava se pozitivna korelacija između eksperimentalnog rada i točnosti riješenosti zadatka. Učenici smjera kemijski tehničar su bili također bolji u rješavanju zadataka 4 i 5. Zadatak 4 isto se u većoj mjeri oslanjao na prepoznavanje eksperimentalnog postava i njegovih glavnih sastavnica dok je zadatak 5 bio usmjeren na povezivanje eksperimentalnog postava galvanskog članka i shematskog prikaza. Rezultati ponovno idu u korist pozitivnoj korelaciji između eksperimentalnog rada i riješenosti zadatka.

Učenici oba smjera imali su značajnih poteškoća s rješavanjem zadatka 3, ali korist riješenosti ide učenicima smjera Prirodoslovna gimnazija. Zadatak 3 se u glavnoj mjeri oslanjao na poznavanje koncepta H (tablica 2). Koncept H više je povezan s konceptom vodljivosti u određenim faznim sustavima (otopine ili čvrste tvari) te je to predstavljalo poteškoće kemijskim tehničarima koji nisu uočili poznavanje fizikalnog koncepta. Riješenost zadatka 3 upućuje kako su učenici smjera Kemijski tehničar više skloniji razmišljati prema kemijskim konceptima i ne povezivati ih s fizikalnim konceptima. Isti primjer je primijećen u zadatku 8 koji je uključivao poznavanje usmjerenog gibanja elektrona u galvanskom članku. Gimnazijalci su bili uspješniji zadatak 8 povezati s fizikalnim konceptima što se primjećuje i po većem postotku riješenosti u odnosu na kemijske tehničare.

8.4.4. Usporedba rezultata s literaturno utvrđenim konceptualnim poteškoćama

Radi bolje sigurnosti u utvrđivanju posjeduju li učenici više alternativne koncepcije ili neznanje o pojedinim konceptima, razmotreni su rezultati sloja pouzdanosti grupe zadataka koje objedinjuju više različitih koncepata na primjeru jednog eksperimentalnog postava ili shematskog prikaza (slike M3, M4 i M5).

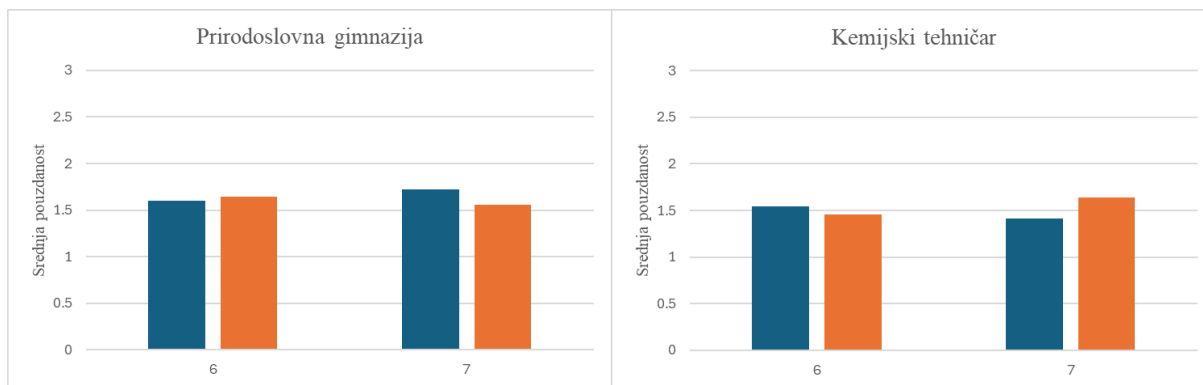
Rezultati za pouzdanost rješavanja zadataka 1 i 2 prikazani su na slici M3. Zadaci 1 i 2 objedinili su poznavanje koncepata A i D prema tablici M2. Učenici oba smjera više su bili pouzdaniji u riješenost zadatka 1 u odnosu na zadatak 2. Ne uočavaju se značajne razlike između pouzdanosti u sloj ponuđenih odgovora i sloj ponuđenih obrazloženja što sugerira kako su učenici bili dosljedni u ispravnost svojih odgovora.



Slika M3. Grafički prikaz srednje pouzdanosti za zadatke 1 i 2. Rezultati su prikazani kao aritmetička sredina iznosa bodova. Plavi stupci odnose se na sloj pouzdanosti za ponuđene odgovore, a narančasti stupci na sloj pouzdanosti za ponuđena objašnjenja.

Razlog boljoj pouzdanosti za rješavanje zadatka 1 vjerojatno se nalazi u činjenici što su uspješni prepoznali galvanski članak koji sadrže elektrode uronjene u otopinu elektrolita koji sadrži barem jednu vrstu iona koji su istog kemijskog elementa kao i elektroda (bakrena elektroda u otopini bakrovih iona). Manja sigurnost u riješenost zadatka 2 uzrokovana je vjerojatno uvođenjem elektrolita koji ne sadrži ione istog kemijskog elementa kao i barem jedna od elektroda. Često navedena literaturna alternativna koncepcija je da učenici smatraju kako elektrode moraju biti uronjene u otopinu odgovarajućih iona i da moraju biti odijeljene elektrolitskim mostom. Kod gimnazijalaca je uočena navedena alternativna koncepcija u većoj mjeri nego kod kemijskih tehničara (tablica M4). Većina učenika oba smjera posjeduje alternativnu koncepciju da elektrode moraju biti uronjene u otopinu elektrolita koji sadrži ione istog kemijskog elementa barem kao i jedna od elektroda što je uočljivo rješavanjem zadatka 2 (tablica M4). Uzrok alternativnoj koncepciji može biti prisjećanje ilustracija u udžbenicima koji podupiru i literaturno navedene alternativne koncepcije u okviru zadataka 1 i 2.

Manja pouzdanost u odabiru ispravnih odgovora i obrazloženja uočava se u zadacima 6 i 7 za oba smjera (slika M4). Zadaci 6 i 7 objedinjuju poznavanje glavnih koncepata E, F, H i I.

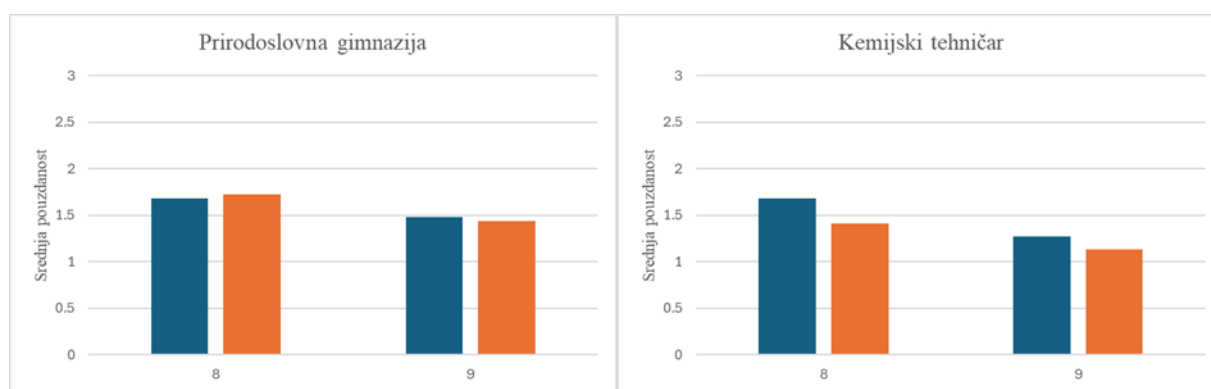


Slika M4. Grafički prikaz srednje pouzdanosti za zadatke 6 i 7. Rezultati su prikazani kao aritmetička sredina iznosa bodova. Plavi stupci odnose se na sloj pouzdanosti za ponuđene odgovore, a narančasti stupci na sloj pouzdanosti za ponuđena objašnjenja.

Za zadatak 6, kemijski tehničari su bili bolji u prepoznavanju točnog obrazloženja dok su gimnazijalci bili bolji u prepoznavanju točnog odgovora. Na slici M4 se uočava kako nema značajnih razlika u razini pouzdanosti za sloj odgovora i za sloj obrazloženja za zadatak 6. Učenici uglavnom nisu bili sigurni u točnost rješenja zadatka 6. Kemijski tehničari su bili bolji u davanju ispravnog obrazloženja, uz nesigurnost, jer su prepoznali u tekstu koje se kemijske vrste prema danom shematskom prikazu oksidiraju, a koje reduciraju. Obrazloženje pak nisu mogli povezati s ispravnom jednadžbom kemijske reakcije. Nastojali su uključiti sve kemijske vrste zapisane u shematskom prikazu. Navedeno upućuje kako kod kemijskih tehničara prevladava alternativna koncepcija kako sve kemijske vrste sudjeluju u kemijskoj reakciji, ali razlikuju na kojim područjima se odvija koja kemijska reakcija. Smatraju da se jedan dio kemijske reakcije odvija u katodnom/anodnom prostoru, a drugi dio u nekom drugom području (npr. elektrolitski most). Alternativna koncepcija je podržana riješenosti zadatka 7. Ponovno je za kemijske tehničare prevladavala nesigurnost rješenja zadatka 7 u oba sloja. Učenici su znali prepoznati točan odgovor da se kemijska reakcija odvija na površini elektroda, no kada su uočili u obrazloženjima da su elektrode inertne (koje su bile od platine), zaključili su suprotno (tablica M4). U zadatku 7 stoga više prevladava neznanje o konceptima. Druga je mogućnost da smatraju kako se kemijske reakcije mogu odvijati samo u blizini inertnih elektroda, ali ne i na samoj površini. U ovom slučaju vjerojatno prevladava neznanje o ulozi inertnih, ali i općenito drugih, elektroda u kemijskim reakcijama u elektrokemijskim člancima. Prema tome, kod kemijskih tehničara prevladava i alternativna koncepcija da se kemijske reakcije odvijaju u otopinama, no ne i na površinama čvrstih faza.

Gimnazijalci nisu imali prevelika odstupanja u riješenosti pojedinih slojeva u zadacima 6 i 7, čija je riješenost niža u prosjeku u odnosu na kemijske tehničare. S obzirom kako je i kod gimnazijalca više prevladavala nesigurnost u riješenost zadatka, može se zaključiti kako je i kod njih vjerojatno prisutno neznanje o ključnim konceptima u zadacima 6 i 7.

Zadaci 8 i 9 objedinjavali su značajno koncepte A-C, E-G. Prema slici M5, uočava se kako su učenici bili pouzdaniji u rješavanju zadatka 8 u odnosu na zadatak 9. Zadaci 8 i 9 povezuju najviše elektrokemijskih koncepata i naglašena je povezanost s pripadnim fizikalnim konceptima.



Slika M5. Grafički prikaz srednje pouzdanosti za zadatke 8 i 9. Rezultati su prikazani kao aritmetička sredina iznosa bodova. Plavi stupci odnose se na sloj pouzdanosti za ponuđene odgovore, a narančasti stupci na sloj pouzdanosti za ponuđena objašnjenja.

Gimnazijalci su u prosjeku bolje riješili zadatak 8 u oba sloja (odgovori i obrazloženja) u odnosu na kemijske tehničare. S druge strane, gimnazijalci su bili lošiji u prepoznavanju točnog obrazloženja unutar svoje skupine, ali opet bolji nego kemijski tehničari. Što se tiče pouzdanosti u riješenost zadatka 8, bolju pouzdanost su imali gimnazijalci u oba sloja (slika 5). Pouzdanost za gimnazijalce je uglavnom bila ponovno nesigurnost u odabrani odgovor/obrazloženje. Prepoznaje se kako gimnazijalci razumiju da je vodljivost elektrona moguća u metalima, ali ne i u otopinama dok kemijski tehničari više posjeduju suprotno razmišljanje. Kemijski tehničari su više nesigurni u svoje odgovore koji su bili usmjereni prema odgovorima koji su se odnosili da je gibanje elektrona prisutno u otopinama. S obzirom na odabir ispravnog obrazloženja, kemijski tehničari su pogađali odgovor i odabirali više obrazloženje koje navodi da je gibanje elektrona isključivo žicom koja povezuje elektrode. Uočava se dakle kako je kod kemijskih

tehničara prisutno neznanje u većoj mjeri o gibanju elektrona u različitim faznim sustavima. Gimnazijalci prepoznaju da je gibanje elektrona žicom, ali krivo određuju polaritet elektroda i time smjer gibanja elektrona. Nepoznavanje polariteta elektroda može ukazivati kako ne određuju ispravno napon članka; slučaj u kojemu bi razlika standardnih redukcijskih potencijala bila pozitivna ili smatraju kako su anode uvijek određenog pola, a katoda drugog pola. Gimnazijalci i dalje u obrazloženjima odabiru mogućnost gibanja elektrona otopinom (tablica M4). Kemijski tehničari su dosljedni u svojim odgovorima i točno određuju anodu/katodu galvanskog članka i pripadni polaritet, ali posjeduju u većoj mjeri neznanje o fizikalnom principu gibanja elektrona.

Zadatak 9 su u prosjeku bolje riješili kemijski tehničari u odnosu na gimnazijalce s obzirom na oba sloja te se kod oba smjera uočava trend bolje riješenosti u sloju ponuđenih odgovora u odnosu na sloj obrazloženja (slike M1 i M2). S obzirom na pouzdanost tijekom rješavanja zadatka 9, oba smjera su išla u smjeru pogađanja odgovora (slika M5). Izraženost u pogađanju odgovora je jasnija kod kemijskih tehničara. Zadatak 9 odnosio se na gibanje kationa i aniona u galvanskom članku. Učenici oba smjera su nastojali objasniti gibanje kationa i aniona s obzirom na anodu/katodu ili polaritet elektroda (tablica M4). Time se uočilo kako ne povezuju koncept difuzije kemijskih vrsta u otopinama s galvanskim člankom. Pregledom kurikulumu nastave Kemije (tablica M1) ne uočava se ni u jednoj razradi odgojno-obrazovnih ishoda o gibanju nabijenih kemijskih vrsta u otopinama. Nije eksplicitno navedeno ni gibanje elektrona, ali je razrađeno u udžbenicima. Ne ističe se posebna pozornost na gibanje nabijenih kemijskih vrsta u otopinama ni u udžbenicima. Jedino se navode gibanja kationa u otopinama elektrolita kod baterija i akumulatora, ali ne obrazlažući uzroke gibanja. Stoga ni ne čudi slaba riješenost zadatka 9 i može se zaključiti kako učenici nemaju dovoljno znanja o mehanizmu gibanja kationa i aniona u otopinama elektrokemijskih članaka koji je zapravo potaknut mehanizmom difuzije. Difuzija je koncept koji se ne ističe ni u nastavi Fizike i više je obrađen u nastavi Biologije, ali isključivo na pojedinim primjerima (apsorpcija hranjivih tvari kroz stanice). Posebno je zanimljivo da su neki učenici odabrali da se molekule vode usmjereno gibaju kroz otopinu (tablica M4). Dodatno, jednom dijelu učenika je bio privlačan odgovor da se jedan dio kationa i aniona giba prema obje elektrode. Navedeno nije zabilježeno u analiziranim ranije provedenim istraživanjima i takvi distraktori mogu upućivati na pojavu novih učeničkih alternativnih koncepcija.

Posebnu pozornost može se obratiti i na riješenost zadatka 12. Zadatak 12 predstavlja poznavanje koncentracijskih galvanskih članaka i na temelju njegove riješenosti (slike M1 i M2) uočava se kako su učenici sposobni prepoznati ulogu množinskih koncentracija iona u elektrolitima tijekom određivanja napona članka. Zadatak su bolje riješili učenici smjera Kemijski tehničar pa je moguće da su povezali makroskopski opis (množinska koncentracija) s pojavama uzrokovanim na čestičnoj razini u galvanskom članku.

8.5. Zaključak

Primjena višeslojnog testa može poslužiti kao koristan nastavni instrument u prepoznavanju učeničkih konceptualnih poteškoća. Višeslojnim testom može se ispitati veći broj učenika uz valjane distraktore. Rezultati provedenih istraživanja u određenim područjima Kemije, u okviru konceptualnog znanja, mogu poslužiti kao izvor valjanih distraktora. Korisno je uz višeslojne testove u nastavnoj praksi obratiti pažnju na učenikov način rješavanja jer su poneki učenici skloni algoritamskom načinu rješavanja zadataka. Na taj se način dobiva uvid u učenikov način razmišljanja što posljedično vodi k otkrivanju novih mogućih alternativnih koncepcija. Istraživanje provedeno u ovom dijelu diplomskog rada je bilo preliminarno i može poslužiti kao podloga istraživanjima s većim brojem ispitanika i doradenom metodologijom. Iako uzorak ispitanika nije bio reprezentativan za širu populaciju hrvatskih srednjoškolskih učenika, višeslojnim testom se i u ovoj fazi prisutnost pojedinih alternativnih elektrokemijskih koncepata. Neki od njih već su opisani, ali pojedini nisu još spomenuti u edukacijskim istraživanjima provedenim u obrazovnim sustavima drugih zemalja. Dodatak slojeva pouzdanosti pomaže u razlučivanju učeničkog neznanja i posjedovanja alternativne koncepcije. Ovim istraživanjem je također podržano da će učenici kemijskog usmjereni biti bolji u rješavanju pojedinih zadataka u odnosu na gimnazijske programe. U prilog tome vjerojatno ide veći broj sati provedenih na laboratorijskim vježbama. Dodatno, kemijski tehničari krive odgovore povezuju s prikladnim krivim obrazloženjima koji podupiru odgovor. Zaključuje se kako kemijski tehničari nastoje biti dosljedni u odabiru odgovora i obrazloženja. Gimnazijalci u većoj mjeri ne razmatraju navedeno i skloniji su sekvencijalnom rješavanju zadataka bez povezivanja sloja odgovora i sloja obrazloženja. Pouzdanost učenika u vlastite odgovore i obrazloženja je osrednja i često nisu sigurni u točnost rješenja. Na pouzdanost mogu utjecati i unutarnji čimbenici kao sigurnost u vlastito znanje te trenutno raspoloženje tijekom pisanja

testa. Razlog zbog kojeg kemijski tehničari nisu bolje riješili pojedine zadatke može biti i u tome na koji način se održavaju laboratorijske vježbe. Izvedeni pokusi nemaju dobru podlogu u učenju ukoliko nisu popratno objašnjeni i analizirani na sve tri razine, makroskopskoj, čestičnoj i simboličkoj. Također treba uzeti u obzir kako učenici nisu bili pripremljeni na pisanje višeslojnog testa te stoga su svi rezultati odraz njihova trenutnog znanja i načina na koji povezuju koncepte. Također, učenici se vjerojatno prvi put susreću s priređenim tipovima zadataka u okviru ispitnog materijala. Zaključuje se kako je općenito slaba povezanost elektrokemijskih koncepata s pripadnim fizikalnim konceptima, odnosno, učenici ne uočavaju temeljne uzročnike elektrokemijskih koncepata. Razlog tome je i način na koji su pojedini elektrokemijski sadržaji prikazani u udžbenicima gdje se sve svodi na definicije i praćenje dugačkog teksta koji opisuje promjene za specifične slučajeve. Višeslojni testovi mogu se izvesti i u manjem opsegu u nastavnoj praksi kao alat vrednovanja za učenje i kao učenje. Višeslojni testovi trebaju poslužiti nastavniku kao odraz njegova rada i jesu li nastavne metode koje primjenjuje prikladne u svim područjima kemije. Učestalija primjena višeslojnih testova u hrvatskim edukacijskim istraživanjima mogla bi donijeti relevantnije podatke o konceptualnom znanju učenika, ne samo na području kemije, nego i na području ostalih prirodnoznanstvenih predmeta. Načinjeni ispitni materijal otvoren je za daljnju analizu i kritičko promišljanje valjanosti korištenih distraktora.

8.6. Literaturni izvori

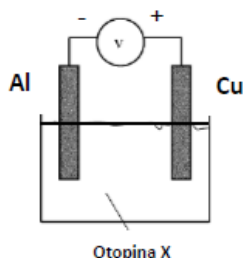
1. M. Sikirica, *Metodika nastave kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2003, str. 3–44.
2. R. Krsnik, *Suvremene ideje u metodici nastave fizike*, Školska knjiga, Zagreb, 2008, str. 25–30.
3. <https://www.talentcards.com/blog/information-processing-theory/>
(datum pristupa 6. veljače 2024.)
4. K. Taber, *Chemical misconceptions – prevention, diagnosis and cure; Volume I: theoretical background*, Royal Society of Chemistry, London, 2002, str. 1–51.
5. H. Schmidt, A. Marohn, A. G. Harrison, *J. Res. Sci. Teach.* **44** (2007) 258–283.
6. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_01_10_208.html
(datum pristupa 6. veljače 2024.)

7. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_01_10_210.html
(datum pristupa 6. veljače 2024)
8. T. Begović, M. Luetić, F. Novosel, V. P. Peroković, S. R. Petelinc, *Kemija 3, udžbenik kemije u trećem razredu gimnazije*, Školska knjiga, Zagreb, 2022, str. 101–147.
9. Z. Popović, Lj. Kovačević, N. Ribarić, *Kemija 3, udžbenik za treći razred gimnazije*, Alfa, Zagreb, 2022, str. 110–150.
10. Z. Popović, Lj. Kovačević, *Kemija 3, udžbenik iz kemije za 3. razred gimnazije*, Alfa, Zagreb, 2009, str. 8–45.
11. A. Habuš, D. Stričević, S. Liber, *Opća kemija 2, udžbenik kemije za drugi razred gimnazije*, Profil, Zagreb, 2015, str. 143–174.
12. S. Rahayu, D. F. Treagust, A. L. Chandrasegaran, M. Kita, S. Ibnu, *Res. Sci. Technol. Educ.* **29** (2011) 169–188.
13. M. Akram, J. B. Surif, M. Ali, *Asian Soc. Sci.* **10** (2014) 276–281.
14. H. Lin, T. C. Yang, H. Chiu, C. Chou, *Proc. Natl. Sci. Counc.* **12** (2002) 100–105.
15. A. R. Özkaya, M. Üce, Musa Şahin, *U. Chem. Ed.* **7** (2003) 1–12.
16. D. D. Milenković, T. N. Hrin, M. D. Segedinac, S. Horvat, *J. Chem. Educ.* **93** (2016) 1514–1520.
17. A. Habuš, M. B. Tominac, S. Liber, D. Bajić, *Kemija 3, zbirka zadataka iz kemije za treći razred gimnazije*, Profil, Zagreb, 2020, str. 50.
18. G. Pavlović, *Kemija 3, zbirka zadataka iz kemije za treći razred gimnazije*, Alfa, Zagreb, 2014, str. 10. i 18.
19. A. Petreski, F. Novosel, *Repetitorij kemije za srednje škole s riješenim primjerima i zbirkom zadataka*, Školska knjiga, Zagreb, 2010, str. 135. i 139.

§ 9. DODATAK

PRILOG 1 – VIŠESLOJNI TEST (uz naznačene točne odgovore)

- I. Promotrite pažljivo shematski crtež galvanskog članka prikazanog na slici 1. Riješite zadatke 1 i 2 vezane uz navedeni shematski crtež.



Slika 1. Shematski crtež galvanskog članka uz naznačene glavne sastavnice.

(preuzeto i doručeno prema ref. 12.)

1. Otopina X u koju su uronjene aluminijska i bakrena elektroda je otopina bakrova(II) sulfata ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Pretpostavite idealnost otopina i stalnu temperaturu. Zaokružite slovo ispred očekivanog opažanja.

- a) Iznos napona na voltmetru će biti negativna vrijednost.
- b) Iznos napona na voltmetru će biti pozitivna vrijednost.**
- c) Iznos napona na voltmetru će biti vrijednost 0 V.

Ocijenite sigurnost u vlastiti odgovor.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

Zaokružite slovo ispred ispravnog obrazloženja.

- a) Iznos napona će biti negativna vrijednost jer ne dolazi do spontane kemijske reakcije u galvanskom članku. Otopina X ima ulogu i elektrolitskog mosta.
- b) Iznos napona će biti 0 V jer u eksperimentalnom postavu nema elektrolitskog mosta ili polupropusne membrane. Aluminijska elektroda nije uronjena u otopinu soli aluminijske.
- c) Iznos napona će biti pozitivna vrijednost jer dolazi do spontane kemijske reakcije u galvanskom članku. Otopina X ima ulogu i elektrolitskog mosta.**

Ocijenite sigurnost odabira ispravnog obrazloženja.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

2. Otopina X u koju su uronjene aluminijska i bakrena elektroda je otopina natrijeva klorida ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). U otopinu ste postavili polupropusnu membranu. Pretpostavite idealnost otopina i stalnu temperaturu. Zaokružite slovo ispred očekivanog opažanja.

- a) Iznos napona na voltmetru će biti negativna vrijednost.
- b) Iznos napona na voltmetru će biti pozitivna vrijednost.**
- c) Iznos napona na voltmetru će pokazivati vrijednost 0 V.

Ocijenite sigurnost u vlastiti odgovor.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

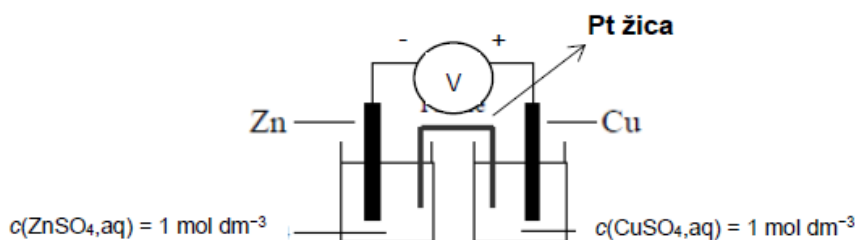
Zaokružite slovo ispred ispravnog obrazloženja.

- a) Iznos napona će biti negativna vrijednost jer ne dolazi do spontane kemijske reakcije u galvanskom članku. Otopina X ima ulogu i elektrolitskog mosta.
- b) Iznos napona će biti 0 V jer u eksperimentalnom postavu aluminijska elektroda nije uronjena u otopinu soli aluminijske a bakrena elektroda nije uronjena u otopinu bakrove soli.
- c) Iznos napona će biti pozitivna vrijednost jer dolazi do spontane kemijske reakcije u galvanskom članku. Otopina X ima ulogu i elektrolitskog mosta.

Ocijenite sigurnost odabira ispravnog obrazloženja.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

II. Promotrite pažljivo shematski crtež elektrokemijskog članka prikazanog na slici 2. Riješite zadatak 3 vezan uz navedeni shematski crtež.



Slika 2. Shematski crtež elektrokemijskog članka s navedenim glavnim sastavnicama.

(preuzeto i doručeno prema ref. 15.)

3. Načinjen je eksperimentalni postav prema shemi na slici 2. Pretpostavite idealnost otopina i stalnu temperaturu. Zaokružite slovo ispred očekivanog opažanja.

- a) Voltmetar će pokazivati pozitivnu vrijednost napona elektrokemijskog članka.
- b) Voltmetar će pokazivati negativnu vrijednost napona elektrokemijskog članka.
- c) Voltmetar će pokazivati vrijednost napona elektrokemijskog članka 0 V.

Ocijenite sigurnost u vlastiti odgovor.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

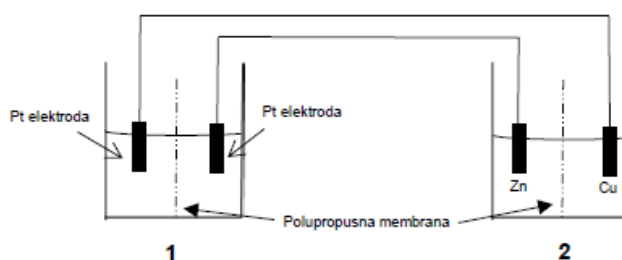
Zaokružite slovo ispred ispravnog obrazloženja.

- Električna struja će prolaziti elektrokemijskim člankom jer je žica od platine vodič. Voltmetar će pokazivati pozitivnu vrijednost napona jer je kemijska reakcija između polučlanaka spontana.
- Električna struja neće prolaziti elektrokemijskim člankom jer žica od platine ne provodi ione koji su prisutni u otopinama. Voltmetar će pokazivati pozitivnu vrijednost napona jer je kemijska reakcija između polučlanaka spontana.
- Električna struja će prolaziti elektrokemijskim člankom jer je žica od platine vodič. Voltmetar će pokazivati negativnu vrijednost napona jer je za kemijsku reakciju između polučlanaka potreban vanjski izvor energije.
- Električna struja neće prolaziti elektrokemijskim člankom jer žica od platine ne provodi ione koji su prisutni u otopinama. Voltmetar će pokazivati vrijednost napona 0 V.

Ocijenite sigurnost odabira ispravnog obrazloženja.

- Pogađao/la sam odgovor.
- Nisam siguran/na u odgovor.
- Siguran/na sam u odgovor.

III. Promotrite pažljivo shematski crtež dva elektrokemijska članka (serijski spojena) prikazanih na slici 3. Riješite zadatak 4 vezan uz navedeni shematski crtež.



Slika 3. Shematski crtež elektrokemijskih članaka 1 i 2 uz naznačene glavne sastavnice. Elektrode su uronjene u otopine elektrolita natrijeva klorida. Iscrtkane linije predstavljaju polupropusnu membranu.

(zadatak načinjen po uzoru na zadatak 3.37. na str. 50. u zbirci zadataka prema ref. 17)

4. Načinjen je eksperimentalni postav prikazan na slici 3. Zabilježili ste glavna opažanja: masa cinkove elektrode se s vremenom smanjuje, intenzitete boje plave otopine u okolini bakrove elektrode se s vremenom smanjuje, u okolini grafitne i platinske elektrode se razvijaju mjehurići.

Odredite koji je od elektrokemijskih članaka (1 i 2) galvanski i/ili elektrolizni članak. Zaokružite slovo ispred ispravnog odgovora.

- Elektrokemijski članak 1 je galvanski članak, a 2 je elektrolizni članak.
- Elektrokemijski članak 2 je galvanski članak, a 1 je elektrolizni članak.
- Oba elektrokemijska članka su galvanski članci.
- Oba elektrokemijska članka su elektrolizni članci.

Ocijenite sigurnost u vlastiti odgovor.

- Pogađao/la sam odgovor.
- Nisam siguran/na u odgovor.
- Siguran/na sam u odgovor.

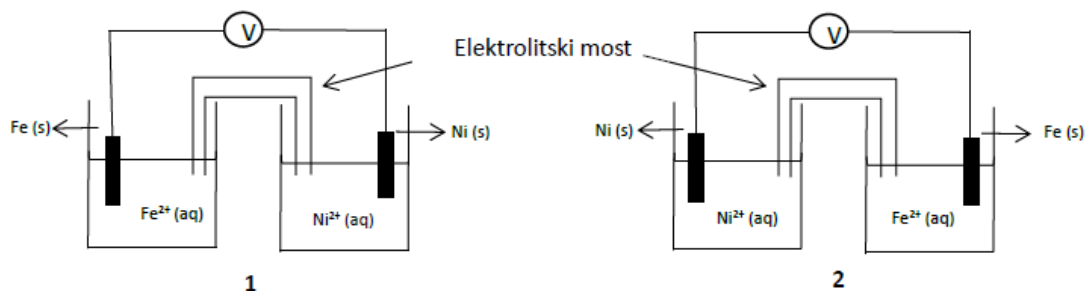
Zaokružite slovo ispred ispravnog obrazloženja.

- Oba elektrokemijska članka su galvanski članci jer članak **1** sadrži polupropusnu membranu kao i članak **2**.
- Elektrokemijski članak **2** je galvanski članak jer služi kao izvor električne energije; kemijska reakcija u članku je spontana. Elektrokemijski članak **1** je elektrolizni članak jer mu je potreban vanjski izvor energije za odvijanje kemijskih promjena; kemijska reakcija u članku je nespontana.
- Oba elektrokemijska članka su elektrolizni članci jer se odvijaju kemijske promjene u okolini elektroda u članku **2** kao i kemijske promjene u okolini elektroda u članku **1**. Za kemijske promjene potrebna je električna struja.
- Elektrokemijski članak **1** je galvanski članak jer služi kao izvor električne energije; kemijska reakcija u članku je spontana. Elektrokemijski članak **2** je elektrolizni članak jer mu je potreban vanjski izvor energije za odvijanje kemijskih promjena; kemijska reakcija u članku je nespontana.

Ocijenite sigurnost odabira ispravnog obrazloženja.

- Pogađao/la sam odgovor.
- Nisam siguran/na u odgovor.
- Siguran/na sam u odgovor.

IV. Prikazani su shematski crteži dva galvanska članka **1** i **2**. Pažljivo promotrite shematske crteže (slika 4) i riješite zadatak 5.



Slika 4. Shematski crteži galvanskih članaka uz naznačene glavne sastavnice. Otopine soli su jednakih množinskih koncentracija, $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

(zadatak načinjen po uzoru na zadatak 63. na str. 18. zbirke zadataka prema ref. 18)

5. Zaokružite slovo ispred ispravnog shematskog zapisa za galvanski članak **1** i **2**.

- $\text{Fe(s)} \mid \text{Fe}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol dm}^{-3}) \parallel \text{Ni}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol dm}^{-3}) \mid \text{Ni(s)}$ za članke **1** i **2**.
- $\text{Ni(s)} \mid \text{Ni}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol dm}^{-3}) \parallel \text{Fe}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol dm}^{-3}) \mid \text{Fe(s)}$; za članke **1** i **2**.
- $\text{Fe(s)} \mid \text{Fe}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol dm}^{-3}) \parallel \text{Ni}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol dm}^{-3}) \mid \text{Ni(s)}$; za članak **1** i $\text{Ni(s)} \mid \text{Ni}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol dm}^{-3}) \parallel \text{Fe}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ mol dm}^{-3}) \mid \text{Fe(s)}$; za članak **2**.

Ocijenite sigurnost u vlastiti odgovor.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

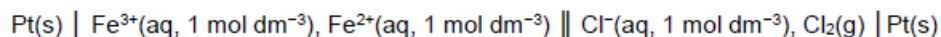
Zaokružite ispravno obrazloženje.

- a) Anodni proces (oksidacija) se uvijek piše na desnoj strani shematskog zapisa, a katodni proces (redukcija) na lijevoj strani shematskog zapisa.
- b) Relativni položaji elektroda određuju njihov položaj u shematskom zapisu. Elektrode s lijeva se pišu na lijevoj strani shematskog zapisa, a elektrode s desna na desnoj strani shematskog zapisa.
- c) Anodni proces (oksidacija) se uvijek piše na lijevoj strani shematskog zapisa, a katodni proces (redukcija) na desnoj strani shematskog zapisa.**

Ocijenite sigurnost odabira ispravnog obrazloženja.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

V. Zadatke 6 i 7 riješite služeći se ponuđenim shematskim zapisom galvanskog članka. Galvanski članak prikazan je sljedećim shematskim zapisom.



(zadatak na načinjen po uzoru na zadatke 24. i 25. na str. 10. u zbirci zadataka prema ref. 18.)

6. Zaokružite slovo ispred ispravno napisane jednadžbe kemijske reakcije koja je predstavljena gornjim shematskim zapisom koja se odvija u galvanskom članku.

- a) $\text{Pt(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^{-}(\text{aq}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$
- b) $2\text{Cl}^{-}(\text{aq}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
- c) $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cl}^{-}(\text{aq}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$**
- d) $\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^{-}(\text{aq}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Pt(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

Ocijenite sigurnost u vlastiti odgovor.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

Zaokružite slovo ispred ispravnog obrazloženja.

- a) U anodnom prostoru Fe(II) se oksidira u Fe(III). U katodnom prostoru elementarni klor se reducira do kloridnih iona.**
- b) U katodnom prostoru kloridni ioni se oksidiraju u elementarni klor. U anodnom prostoru Fe(III) ioni reduciraju se u Fe(II) ione.
- c) U anodnom prostoru se elementarna platina oksidira u Pt(II) ione, a Fe(II) u Fe(III) ione. U anodnom prostoru se kloridni ioni oksidiraju u elementarni klor.

- d) U katodnom prostoru se Pt(II) ioni reduciraju u elementarni platinu, a Fe(III) ioni u Fe(II) ione.
U anodnom prostoru se kloridni ioni oksidiraju u elementarni klor.

Ocijenite sigurnost odabira ispravnog obrazloženja.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

7. Koristeći se ponuđenim shematskim zapisom galvanskog članka, zaokružite slovo ispred ispravne tvrdnje koja se odnosi na područje u kojemu se odvija kemijska reakcija ponuđenog galvanskog članka.

- a) Kemijska reakcija se odvija na površini elektroda od platina. Na anodi se Fe(II) ioni oksidiraju u Fe(III) ione; na katodi se elementarni klor reducira do kloridnih iona.
- b) Kemijska reakcija se odvija na površini elektroda od platina. Na katodi se Fe(III) ioni reduciraju u Fe(II) ione; na anodi se kloridni ioni oksidiraju u elementarni klor.
- c) Kemijska reakcija se odvija u svakom polučlanku zasebno, posebno u anodnom, a posebno u katodnom prostoru. Kemijske reakcije se odvijaju samo u otopinama. Reakcije oksidacije i redukcije ne odvijaju se istovremeno.
- d) Kemijska reakcija se odvija na granici anodnog i katodnog prostora, točnije, u elektrolitskom mostu.

Ocijenite sigurnost u vlastiti odgovor.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

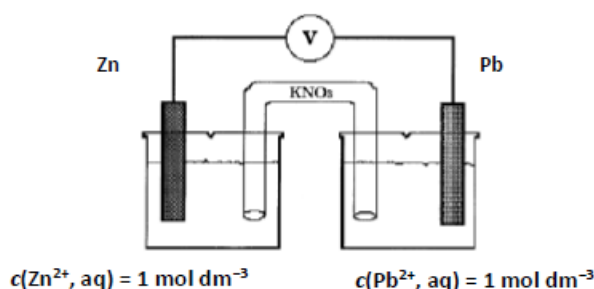
Zaokružite slovo ispred ispravnog obrazloženja.

- a) Kemijska reakcija se ne može odvijati na elektrodama od platine jer su inertne elektrode.
- b) Kemijska reakcija se sastoji od polureakcija oksidacije i redukcije koje se odvijaju u otopinama svakog polučlanka, svaka zasebnom brzinom.
- c) Kemijska reakcija se sastoji od polureakcija oksidacije i redukcije koje se istovremeno odvijaju u elektrolitskom mostu u kojemu ioni mogu predavati, odnosno, primati elektrone potrebne za tijek svake od polureakcija.
- d) Kemijska reakcija se sastoji od polureakcija oksidacije i redukcije koje se istovremeno odvijaju na granici elektroda/otopina polučlanka jer se izmjena elektrona može odvijati jedino na površini vodljivih elektroda od platine.

Ocijenite sigurnost odabira ispravnog obrazloženja.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

VI. Pažljivo promotrite sliku 5 i riješite zadatke 8 i 9 služeći se ponuđenim shematskim crtežom elektrokemijskog članka.



Slika 5. Shematski crtež elektrokemijskog članka uz naznačene glavne sastavnice. Elektrolitski most sadrži otopinu kalijeva nitrata (KNO_3, aq).

(preuzeto i dorađeno prema ref. 14. i 19.)

8. Pretpostavite idealnost otopina i stalnu temperaturu. Zaokružite slovo ispred ispravne tvrdnje koja se odnosi na usmjereno gibanje elektrona u sustavu prikazanom na slici 5.

- a) Gibanje elektrona je usmjereno žicom od olovljeve elektrode do cinkove elektrode.
- b) Gibanje elektrona je usmjereno žicom od cinkove do olovljeve elektrode.**
- c) Gibanje elektrona je usmjereno u otopinama od olovljeve elektrode do cinkove elektrode.
- d) Gibanje elektrona je usmjereno u otopinama od cinkove elektrode do olovljeve elektrode.

Ocijenite sigurnost u vlastiti odgovor.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

Zaokružite slovo ispred ispravnog obrazloženja.

- a) Gibanje elektrona je u otopinama jer im u tome asistira samo elektrolitski most od olovljeve elektrode (negativni pol) do cinkove elektrode (pozitivni pol).
- b) Gibanje elektrona je u otopinama jer im u tome asistira elektrolitski most i ostali ioni koji prenose elektrone u otopini od olovljeve elektrode (pozitivni pol) do cinkove elektrode (negativni pol).
- c) Gibanje elektrona je žicom od cinkove elektrode (negativni pol) prema olovljevoj elektrodi (pozitivni pol).**
- d) Gibanje elektrona je žicom od olovljeve elektrode (pozitivni pol) prema cinkovoj elektrodi (negativni pol).

Ocijenite sigurnost odabira ispravnog obrazloženja.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

9. Pretpostavite idealnost otopina i stalnu temperaturu. Zaokružite slovo ispred ispravne tvrdnje koja se odnosi na gibanje kemijskih vrsta u elektrokemijskom članku prikazanom na slici 5.

- a) Gibanje kationa odvija se od olovljeve elektrode do cinkove elektrode u otopini preko elektrolitskog mosta. Za anione vrijedi obrnuto.
- b)** Gibanje aniona odvija se od olovljeve elektrode do cinkove elektrode u otopini preko elektrolitskog mosta. Za katione vrijedi obrnuto.
- c) Gibanje aniona i kationa odvija se prema obje elektrode.
- d) Gibanje kationa i molekula vode (zbog svoje polarnosti) odvija se prema olovljevoj elektrodi, a aniona prema cinkovoj elektrodi.

Ocijenite sigurnost u vlastiti odgovor.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

Zaokružite slovo ispred ispravnog obrazloženja.

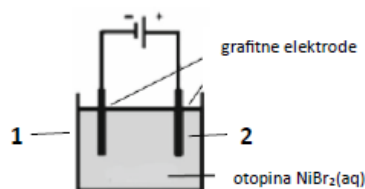
- a) Gibanje aniona je prema olovljevoj elektrodi koja je anoda; gibanje kationa je prema cinkovoj elektrodi koja je katoda.
- b) Gibanje aniona je prema olovljevoj elektrodi koja je katoda; gibanje kationa je prema cinkovoj elektrodi koja je anoda.
- c) Gibanje kationa i aniona je kratko vrijeme prema obje elektrode nakon kojega ne mogu proći elektrolitski most. Molekule vode će nastaviti gibanje jer su polarne molekule.
- d)** Gibanje kationa je prema olovljevoj elektrodi jer se njihova koncentracija u katodnom prostoru smanjuje, u odnosu na anodni prostor. Za anione vrijedi obrnuto.

Ocijenite sigurnost odabira ispravnog obrazloženja.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

VII. Na slici 6 je prikazan shematski crtež elektroliznog članka.

Pažljivo promotrite sliku 6 i riješite zadatak 10.



Slika 6. Shematski prikaz elektroliznog članka s otopinom niklova(II) bromida.

(preuzeto i dorađeno prema ref. 12. i 19.)

10. Odredite koji produkti će se razviti na pojedinoj grafitnoj elektrodi. Zaokružite slovo ispred ispravne tvrdnje.

- a) Na elektrodi **1** će biti istaložen elementarni nikel. Na elektrodi **2** će biti razvijen elementarni brom.
- b) Na elektrodi **1** će biti razvijen elementarni brom. Na elektrodi **2** će biti istaložen elementarni nikel.
- c) Ni na jednoj elektrodi neće do razvijanja produkata.
- d) Na elektrodi **1** molekule vode će biti reducirane do elementarnog vodika. Na elektrodi **2** molekule vode će biti oksidirane do elementarnog kisika.

Ocijenite sigurnost u vlastiti odgovor.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

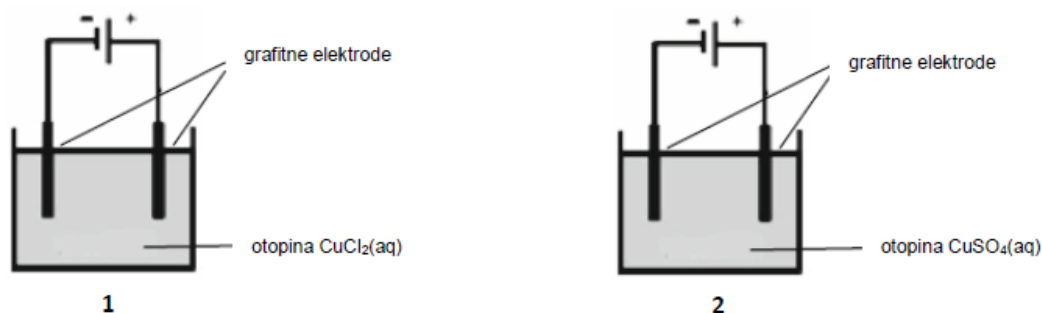
Zaokružite slovo ispred ispravnog obrazloženja.

- a) Grafitne elektrode provode električnu struju, ali su inertne i ne može doći do kemijskih reakcija na njima tijekom elektrolize.
- b) Energetski je povoljnije da se molekule vode reduciraju do elementarnog vodika, odnosno, oksidiraju do elementarnog kisika.
- c) Elektroda **1** je katoda na kojoj se odvija redukcija i Ni(II) ioni mogu biti reducirani do elementarnog nikla. Elektroda **2** je anoda na kojoj se odvija oksidacija i bromidni ioni mogu se oksidirati do elementarnog broma jer je to energetski povoljnije.
- d) Elektroda **2** je katoda na kojoj se odvija redukcija i Ni(II) ioni mogu se reducirati do elementarnog nikla. Elektroda **1** je anoda na kojoj se odvija oksidacija i bromidni ioni mogu se oksidirati do elementarnog broma jer je to energetski povoljnije.

Ocijenite sigurnost odabira ispravnog obrazloženja.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

VIII. Na slici 7 prikazani su elektrolizni članci **1** i **2**. Pažljivo promotrite sliku 7 i riješite zadatak 11.



Slika 7. Shematski crteži elektroliznog članka s otopinom bakrova(II) klorida (**1**) i elektroliznog članka s otopinom bakrova(II) sulfata (**2**) uz naznačene glavne sastavnice.

(preuzeto i dorađeno prema ref. 12. i 19.)

11. Odredite koji produkti će biti razvijeni na **anodi** oba elektrolizna članka.

Zaokružite slovo ispred ispravne tvrdnje.

- a) Na anodi oba elektrolizna članka razvija se isti produkt – elementarni kisik.
- b) Na anodi elektroliznog članka **1** će biti razvijen elementarni kisik, a na anodi elektroliznog članka **2** peroksodisulfatni ioni ($S_2O_8^{2-}$).
- c) Na anodi elektroliznog članka **1** razvija će biti razvijen elementarni klor, a na anodi elektroliznog članka **2** elementarni kisik.
- d) Na anodi oba elektrolizna članka će biti razvijen isti produkt – elementarni bakar.

Ocijenite sigurnost u vlastiti odgovor.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

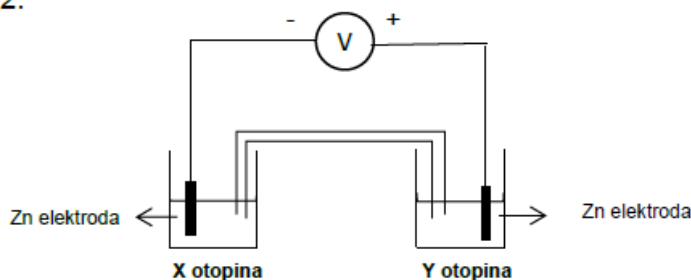
Zaokružite slovo ispred ispravnog obrazloženja.

- a) Anoda elektroliznog članka je spojena na (-) pol baterije i na njoj se odvija polureakcija redukcije; na anodi u člancima **1** i **2** Cu(II) ioni reducirani su u elementarni bakar.
- b) Anoda elektroliznog članka je spojena na (-) pol baterije i na njoj se odvija polureakcija redukcije; na anodi u člancima **1** i **2** molekule vode oksidirane su do elementarnog kisika.
- c) Anoda elektroliznog članka je spojena na (+) pol baterije i na njoj se odvija polureakcija oksidacije; na anodi u članku **1** odvija se oksidacija molekula vode u elementarni kisik. Na anodi u članku **2** odvija se oksidacija sulfatnih iona u peroksodisulfatne ione ($S_2O_8^{2-}$) jer je to energetske povoljnije.
- d) Anoda elektroliznog članka je spojena na (+) pol baterije i na njoj se odvija polureakcija oksidacije; na anodi u članku **1** odvija se oksidacija kloridnih iona u elementarni klor. Na anodi u članku **2** odvija se oksidacija molekula vode u elementarni kisik jer je to energetske povoljnije.

Ocijenite sigurnost odabira ispravnog obrazloženja.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

IX. Pažljivo promotrite sliku 8 na kojoj je prikazana shema galvanskog članka i riješite zadatak 12.



Slika 8. Shematski crtež galvanskog članka uz naznačene glavne sastavnice.

12. Eksperimentalan postav na slici 8 sadrži otopinu X – ZnSO_4 (aq), $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i otopinu Y – ZnSO_4 (aq), $c = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$. Pretpostavite idealnost otopina i stalnu temperaturu. Zaokružite slovo ispred očekivanog opažanja.

- a) Iznos napona na voltmetru će biti 0 V.
- b) Iznos napona na voltmetru će biti negativna vrijednost.
- c) Iznos napona na voltmetru će biti pozitivna vrijednost.

Ocijenite sigurnost u vlastiti odgovor.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

Zaokružite slovo ispred ispravnog obrazloženja.

- a) Iznos napona će biti negativna vrijednost jer kemijska reakcija nije spontana u galvanskom članku.
- b) Iznos napona će biti pozitivna vrijednost jer dolazi do kemijske reakcije u galvanskom članku zbog različitih množinskih koncentracija cinkovih iona u otopinama.
- c) Napon će iznositi 0 V jer su obje cinkove elektrode uronjene u otopinu cinkove soli.

Ocijenite sigurnost odabira ispravnog obrazloženja.

- a) Pogađao/la sam odgovor.
- b) Nisam siguran/na u odgovor.
- c) Siguran/na sam u odgovor.

PRILOG 2 – TABLICA STANDARDNIH REDUKCIJSKIH POTENCIJALA

DODATAK

Tablica 1. Standardni redukcijski potencijali odabranih kemijskih vrsta pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ u vodenim otopinama.

Polureakcija redukcije	E° / V
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2,01
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1,36
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,23
$\text{Br}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	+1,07
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,77
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,34
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,20
$2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0,00
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,13
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,25
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,44
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,76
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0,83
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1,66

§ 10. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Filip Gregurec

Datum rođenja: 13. studenoga 1999.

Mjesto rođenja: Koprivnica

Obrazovanje

2006.–2015. Osnovna škola „Vladimir Nazor“ Virovitica

2015.–2018. Katolička klasična gimnazija s pravom javnosti u Virovitici

Radno iskustvo

travanj 2023. Osnovna škola „Gračani“ Zagreb

rujan 2023. – siječanj 2024. Prirodoslovna škola „Vladimir Prelog“ Zagreb