

**UNIVERZITA KARLOVA  
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**

# **PRAKTIKUM Z FYZIKÁLNÍ CHEMIE**

**Iva Zusková a Kateřina Ušelová**

**Praha 2000  
(upraveno 2021)**

## **OBSAH**

|                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Viskozita</b>                                                         | <b>2</b>  |
| <b>Kryoskopie</b>                                                        | <b>5</b>  |
| <b>Rozdělovací rovnováha</b>                                             | <b>9</b>  |
| <b>Disociační konstanta</b>                                              | <b>11</b> |
| <b>Pufrační kapacita</b>                                                 | <b>14</b> |
| <b>Vodivost</b>                                                          | <b>16</b> |
| <b>Elektrolýza</b>                                                       | <b>18</b> |
| <b>Polarografie</b>                                                      | <b>20</b> |
| <b>Reakční řád</b>                                                       | <b>25</b> |
| <b>Aktivační energie</b>                                                 | <b>27</b> |
| <b>Platné číslice u hodnot měřených veličin, mezivýsledků a výsledků</b> | <b>29</b> |

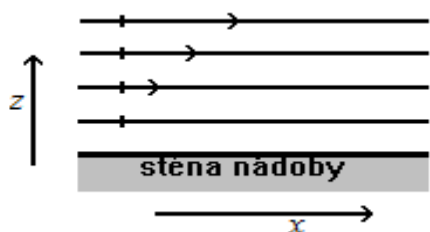
# VISKOZITA

## Zadání:

Ubbelohdeovým viskozimetrem změřte viskozitní koeficient tří směsí dvou neomezeně mísitelných kapalin při teplotě 20 °C.

## Teoretický základ:

Viskozita kapalin je projevem mezimolekulových interakcí při jejich toku.



Laminární tok, pro který platí následující vztahy, si lze představit tak, že se po sobě posouvají rovnoběžné vrstvičky kapaliny, mezi kterými se uplatňuje “vnitřní tření”. Vrstva kapaliny přiléhající ke stěně nádoby se nepohybuje, rychlost následujících vrstviček se zvyšuje se vzrůstající vzdáleností od stěny. Třecí (viskozitní) síla,  $F$ , působící mezi vrstvičkami, je úměrná velikosti styčné plochy,  $S$  a gradientu

Obr.1 Tok kapaliny podél nepohyblivé stěny

rychlosti,  $dv_x/dz$ , což vyjadřuje známý Newtonův zákon laminárního toku

$$F = \eta S \frac{dv_x}{dz}, \quad (1)$$

ve kterém je konstantou úměrnosti viskozitní koeficient,  $\eta$ . Pro ustálený tok musí platit rovnost velikosti viskozitní síly,  $F$  a hnací (hybné) síly.

Jednou z možností experimentálního stanovení viskozitního koeficientu je měření doby,  $t$ , za kterou proteče kapalina o určitém objemu,  $V$ , kapilárou o dané délce,  $l$  a daném poloměru,  $r$ , při tlakovém rozdílu,  $\Delta p$ , mezi ústím kapiláry a hladinou kapaliny. Pro viskozitní koeficient pak platí Poiseuillova rovnice

$$\eta = \frac{\pi^4 \Delta p}{8Vl} t. \quad (2)$$

Nejčastěji se používá relativního měření, při němž není třeba znát rozměry kapiláry ani protečený objem. Pro Ubbelohdeův viskozimetr (viz Obr. 2), ve kterém kapalina protéká kapilárou působením vlastní tíže (hnací síla), lze rovnici (2) nahradit zjednodušeným vztahem

$$\eta = C \rho t, \quad (3)$$

ve kterém  $C$  je konstanta viskozimetru a  $\rho$  hustota měřené kapaliny. Viskozitní koeficient vzorku,  $\eta_x$ , se vypočte z výrazu

$$\eta_x = \frac{\eta_v \rho_x t_x}{\rho_v t_v}, \quad (4)$$

kde  $\eta_v$ ,  $\rho_v$  a  $t_v$  jsou hodnoty odpovídající srovnávací (kalibrační) kapalině, kterou je obvykle voda, a  $\rho_x$ ,  $t_x$  jsou hodnoty odpovídající vzorku.

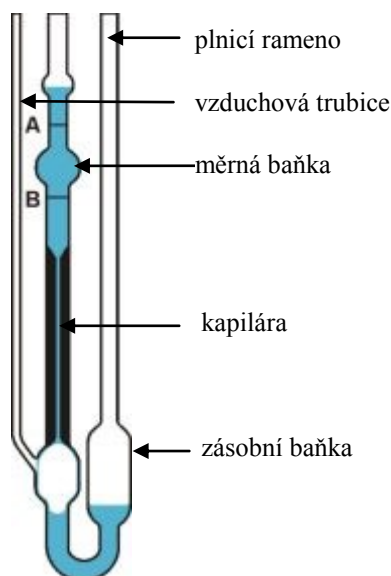
Viskozita směsi dvou neomezeně mísitelných kapalin závisí na druhu částic, na jejich vzájemném podílu ve směsi a na jejich vzájemných interakcích. Interakci mezi molekulami ve směsi charakterizuje výměnná energie,  $\Delta u^o$ . Výměnná energie představuje změnu energie molekuly kapaliny při výměně všech sousedních molekul stejného druhu za molekuly druhého druhu.

Pro závislost viskozitního koeficientu směsi dvou neomezeně mísitelných kapalin na složení byl odvozen vztah

$$\eta = (\eta_1^* x_1 + \eta_2^* x_2) \left[ 1 - \frac{(2x_1 x_2 \Delta u^o)}{kT} \right], \quad (5)$$

kde  $x_1$  a  $x_2$  jsou molární zlomky kapalin 1 a 2,  $\eta_1^*$  a  $\eta_2^*$  viskozitní koeficienty čistých kapalin 1 a 2,

$k$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  teplota.



Viskozimetr má tři ramena. Měřená kapalina se nalije širokým plnicím ramenem do viskozimetru v takovém množství, aby její hladina byla mezi ryskami vyznačenými na spodní zásobní baňce. Horní měrná baňka na rameni s kapilárou se naplní nasátím kapaliny pomocí balónku nasazeného na ústí tohoto ramene. Přitom se z něj odbočující vzduchová trubice uzavře prstem. Po nasátí kapaliny nad horní rysku měrné baňky se balónek sundá a uvolní se ústí vzduchové trubice. Tím pod dolní ústí kapiláry vnikne vzduch a kapalina vytéká vždy proti barometrickému tlaku. Měří se doba, která uplyne od průchodu menisku kapaliny přes horní rysku (A) měrné baňky do průchodu menisku přes spodní rysku (B).

Obr.2 Ubbelohdeův viskozimetr

### **Pracovní postup:**

Do označených 50ml odměrných baněk připravte směsi acetonu a vody o zadaném složení. Pro výpočet molárního zlomku směsi je třeba znát vstupní objemy obou čistých složek, pro určení hustoty směsi také celkový objem směsi. Při tom je nutné vzít v úvahu, že při míšení složek tvořících neideální roztok (neideální kapalnou směs) dochází ke změně objemu. Při přípravě roztoku tedy postupujte následovně: do odměrné baňky odpipetujte nejprve objem acetonu a z byrety pak za stálého promíchávání doplňte odměrnou baňku po rysku vodou. Na byretě odečtěte objem přidané vody.

Viskozimetr umístěte ve vodní lázni temperované na teplotu 20° C. Nejprve změřte desetkrát dobu průtoku vody,  $t_v$ , (kalibrační měření), pak viskozimetr propláchněte prvním vzorkem a změřte pětkrát průtokovou dobu prvního vzorku. Stejně postupujte u ostatních vzorků.

Po měření vypláchněte viskozimetr acetonem nebo ethanolem a zavěste jej otvory dolů, aby vyschl.

### **Vyhodnocení výsledků a chyb měření:**

#### **I. Stanovení konstanty viskozimetru, $C$ .**

Spočítejte průměrnou průtokovou dobu vody,  $\overline{t_v}$ , směrodatnou odchylku měření,  $(\sigma_{n-1})_{t_v}$  a směrodatnou odchylku průměru,  $(\sigma_{n-1})_{\overline{t_v}}$ , pro kterou platí

$$(\sigma_{n-1})_{\overline{t_v}} = \frac{(\sigma_{n-1})_{t_v}}{\sqrt{n}}, \quad (6)$$

kde  $n$  je počet měření.

Konstantu,  $C$ , pak vypočítejte ze vztahu

$$C = \frac{\eta_v}{\rho_v t_v} \quad (7)$$

a směrodatnou odchylku konstanty,  $(\sigma_{n-1})_C$ , z výrazu

$$(\sigma_{n-1})_C = \frac{\eta_v (\sigma_{n-1})_{t_v}}{\rho_v t_v^2} \quad (8)$$

II. Výpočet viskozitního koeficientu vzorku,  $\eta_x$ .

Spočítejte průměrnou průtokovou dobu vzorku,  $\overline{t_x}$  a směrodatnou odchylku průměru,  $\overline{t_x}$ , podle rovnice (6). Výsledný viskozitní koeficient vzorku vypočítejte z výrazu

$$\eta_x = C \rho_x \overline{t_x} \quad (9)$$

Směrodatnou odchylku viskozitního koeficientu vzorku,  $(\sigma_{n-1})_{\eta_x}$ , určete ze vztahu

$$(\sigma_{n-1})_{\eta_x} = \eta_x \sqrt{\left[ \frac{(\sigma_{n-1})_C}{C} \right]^2 + \left[ \frac{(\sigma_{n-1})_{t_x}}{\overline{t_x}} \right]^2} \quad (10)$$

Nakonec vypočítejte 95% interval spolehlivosti výsledku,  $I_{0,95}$ , (hladina významnosti  $\alpha = 0,05$ )

$$I_{0,95} = 2,1 (\sigma_{n-1})_{\eta_x} \quad (11)$$

Zjištěné experimentální hodnoty viskozitních koeficientů vynesete do společného grafu (vydá vedoucí praktika) v závislosti na molárním zlomku acetonu ve směsi.

#### **Kontrolní otázky a úkoly:**

- 1) Jaký rozměr má viskozitní koeficient?
- 2) Jak závisí viskozitní koeficient kapalin a plynů na teplotě?
- 3) Porovnáním vztahů (2) a (3) odvoďte, jaké veličiny zahrnuje konstanta viskozimetru,  $C$ , v rovnici (3).
- 4) Jakou podmínku musí splňovat dvě kapaliny, aby se jejich směs chovala ideálně, tedy tvořila ideální roztok?
- 5) Jak závisí viskozitní koeficient ideálního roztoku (kapalně směsi) na jeho složení? Odpověď hledejte v rovnici (5).

# KRYOSKOPIE

## Zadání:

Kryoskopicky stanovte **relativní** molekulovou hmotnost zadané látky.

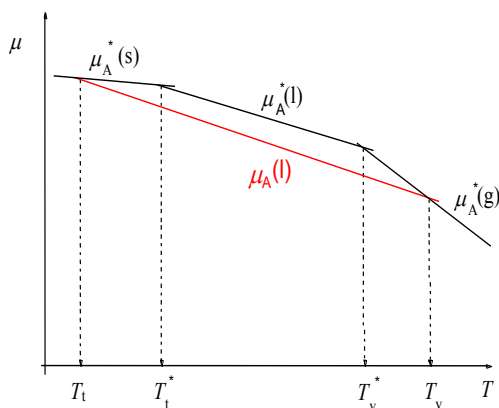
## Teoretický základ:

Kryoskopický efekt (snížení teploty tání roztoku oproti čistému rozpouštědлу), ebullioskopický efekt (zvýšení teploty varu roztoku oproti čistému rozpouštědлу) a osmóza (samovolné pronikání rozpouštědla do roztoku) patří mezi tzv. koligativní jevy roztoků netěkavých látek v rozpouštědle. Koligativní jevy závisí pouze na počtu rozpuštěných částic, nikoliv na jejich vlastnostech (stejný počet rozpuštěných částic různých látek způsobí stejně velký efekt). Společnou příčinou vzniku těchto jevů je snížení hodnoty chemického potenciálu rozpouštědla v roztoku,  $\mu_A$ , oproti hodnotě chemického potenciálu čistého rozpouštědla,  $\mu_A^*$ . Pro  $\mu_A$  platí

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A, \quad (12)$$

kde  $\mu_A^\circ$  je standardní chemický potenciál rozpouštědla a  $x_A$  jeho molární zlomek. Při standardním tlaku platí  $\mu_A^\circ \equiv \mu_A^*$ .

Snížení teploty tání a zvýšení teploty varu je schematicky znázorněno na Obr. 3.



Tvar závislosti chemického potenciálu na teplotě vyplývá ze vztahu

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S_m, \quad (13)$$

kde  $S_m$  je molární entropie. Chemický potenciál tedy se vzrůstající teplotou klesá, a to tím rychleji, čím větší je hodnota  $S_m$ , přičemž

$$S_m(g) > S_m(l) > S_m(s),$$

kde g, l a s značí skupenství v pořadí plynné, kapalné a tuhé.

Obr. 3 Schematické znázornění závislosti chemického potenciálu na teplotě.  $T_t$  – teplota tání roztoku,  $T_t^*$  – teplota tání čistého rozpouštědla,  $T_v$  – teplota varu roztoku,  $T_v^*$  – teplota varu čistého rozpouštědla

Ve zředěných roztocích pro snížení teploty tání roztoku,  $T_t$ , oproti čistému rozpouštědлу,  $T_t^*$ , platí

$$-\Delta T_t = K_K c_m(B), \quad (14)$$

kde  $-\Delta T_t = T_t^* - T_t$ ,  $K_K$  je kryoskopická konstanta rozpouštědla a  $c_m(B)$  je molalita rozpuštěné látky. Po dosazení definičního vztahu pro molalitu nabývá rovnice (14) tvaru

$$-\Delta T_t = K_K \frac{m_B}{M_B m_A}, \quad (15)$$

ve kterém  $M_B$  je molární hmotnost rozpuštěné látky. Pro známé hmotnosti rozpuštěné látky,  $m_B$  a rozpouštědla,  $m_A$ , pak lze molární hmotnost rozpuštěné látky určit z experimentálně zjištěné hodnoty  $\Delta T_t$ .

Teplota tání je definována jako teplota, při které je v rovnováze kapalná a tuhá fáze. V jednosložkové soustavě (čisté rozpouštědlo) je fázová přeměna dějem izotermickým. Při sledování časové závislosti teploty za pomalého rovnoměrného ohřívání systému voda-led, bude

fázové přeměně odpovídat na této závislosti úsek rovnoběžný s časovou osou. Po roztání ledu se další rovnoměrné ohřívání nyní již homogenní soustavy projeví lineárním vzrůstem teploty.

V případě zředěného vodného roztoku netěkavé látky je situace odlišná. Je nutné si uvědomit, že při ochlazování tohoto systému jako první přechází do pevné fáze rozpouštědlo. Ve zbývajících kapalných fázích se tím zvýší molalita rozpouštěné látky oproti původní hodnotě a teplota tohoto systému bude odpovídat teplotě tání roztoku o této vyšší molalitě (viz vztah (14)). Při následném ohřívání tohoto systému dochází k postupnému tání ledu, tím snižování molality rozpouštěné látky a pozvolnému zvyšování teploty tání. Fázová přeměna zde tedy neprobíhá izotermicky, neboť je spojena se změnou molality rozpouštěné látky. Časová závislost teploty bude při rovnoměrném ohřívání vykazovat dva lineární úseky s různou nenulovou směrnici. První úsek odpovídá tání ledu, druhý – strmější – ohřívání roztoku. Jejich průsečík udává teplotu tání roztoku o původní koncentraci.

Hodnoty  $\Delta T_t$  se pro molality, pro které platí vztah (14), pohybují v desetinách °C. K měření teploty je nutné použít velmi citlivý teploměr – např. Beckmannův teploměr nebo vhodný digitální.

### **Pracovní postup při měření s digitálním teploměrem:**

Připravte si chladicí lázeň voda-sůl-led tak, aby její teplota byla cca -5°C, a dále ohřívací lázeň voda-led. Pro přípravu lázní použijte vychlazenou vodu z lednice. Ke stanovení teploty tání čistého rozpouštědla je nutné použít deionizovanou vodu a získat systém kapalná voda-led, ve kterém bude led rozptýlen ve vodě ve formě jemných vloček. Toho lze dosáhnout chlazením za stálého míchání, při kterém lze vodu dostat do tzv. podchlazeného stavu, ve kterém je voda v kapalném stavu při teplotě nižší, než je její teplota tání. To je ovšem stav nerovnovážný, ve kterém soustava nemůže setrvat dlouho. V soustavě musí dojít k samovolné fázové přeměně, při které se vytvoří jemné vločky ledu.

Postupujte následovně: Do lázně voda-led zasuňte širokou kryoskopickou zkumavku a klemou ji připevněte ke stojanu. Do úzké kryoskopické zkumavky nalijte deionizovanou vodou přibližně do výšky 5 cm. Míchadlo a sondu digitálního teploměru důkladně opláchněte deionizovanou vodou a ponořte je do úzké kryoskopické zkumavky. Zkumavku umístěte v lázni voda-sůl-led tak, aby hladina vody ve zkumavce byla ve stejné výši jako „hladina“ chladicí směsi. Vodu v kryoskopické zkumavce pravidelně míchejte („nezašlehavejte“ do ní teplý vzduch) a sledujte měřenou teplotu. Teplota bude rovnoměrně klesat. (Jestliže se pokles teploty zastaví v blízkosti teploty tání vody, došlo k namrznutí vrstvičky ledu na stěně zkumavky. V takovém případě je třeba zkumavku vyjmout, v dlani ohřát a začít znovu.) Vznik vloček ve zkumavce se projeví náhlým nárůstem teploty. V tomto okamžiku vyjměte zkumavku z lázně, navlékněte na ni plastový límeček a zasuňte ji do širší zkumavky, kterou již máte připravenou v ohřívací lázni. Měřenou směsí stále rovnoměrně míchejte a pokračujte v záznamu teploty. První naměřené hodnoty mohou ještě jevit mírný nárůst v důsledku tepla uvolněného při vzniku vloček, poté se teplota ustálí a při správném postupu by měla zůstat konstantní alespoň 90 s. Měření můžete ukončit, jakmile teplota začne opět vzrůstat.

Obdobným způsobem postupujte při **měření teploty tání roztoku** zadaného vzorku. Přibližně přesně navažte do 100ml kádinky množství vzorku uvedené na zásobní lahvičce. Přidejte cca 50 ml deionizované vody a vážením zjistíte její hmotnost. Roztok vyvločkujte a po přendání do ohřívací lázně opět zaznamenávejte teplotu. Tentokrát bude teplota mírně stoupat i při tání vloček ledu. Na rozdíl od předchozího případu v měření pokračujte i poté, co teplota začne stoupat strměji. Opět lze mezi pozvolným a strmějším lineárním nárůstem teploty pozorovat určitý časový úsek, ve kterém bude teplota vzrůstat nelineárně. V obou lineárních úsecích musíte mít dostatečný počet naměřených hodnot, abyste jimi mohli proložit přímky.

Závislost teploty na čase pro vodu i vzorek zpracujte elektronicky do jednoho grafu. Teplotu tání roztoku vzorku stanovte výpočtem.

### **Beckmannův teploměr**

Beckmannův teploměr je „relativní“ teploměr, u kterého lze měřicí rozsah  $5^{\circ}\text{C}$  (= 5 dílků na stupnici Beckmannova teploměru) posunovat v rozmezí teplot, pro které lze použít rtuťové teploměry. Požadovaná teplotní oblast se nastaví přidáním nebo odebráním rtuti z měrné baňky teploměru. K tomu účelu je horní část kapiláry rozšířena a zahnutá, takže tvoří zásobní baňku s přebytečnou rtutí.

Velké citlivosti Beckmannova teploměru se dosahuje použitím velmi úzké kapiláry. Teplotu je vhodné odečítat na stupnici pomocí lupy.

Pro kryoskopická měření vodných roztoků je třeba Beckmannův teploměr nastavit tak, aby při teplotě tání vody byl meniskus rtuti v rozmezí 3-5 dílků. U takto nastaveného teploměru „visí“ při laboratorní teplotě rtuť v rozšířené zahnuté části kapiláry. Při nešetrném zacházení se tato část rtuti odtrhne, čímž se teplotní oblast, ve které je třeba kryoskopická měření provádět, dostane mimo rozsah stupnice. Analogická situace nastane při položení teploměru, kdy se přebytečná rtuť v zásobní baňce spojí se rtutí v měrné baňce. Beckmannův teploměr proto uchovávejte stále ve svislé poloze a manipulujte jím velmi opatrně.

### **Nastavení Beckmannova teploměru do požadované oblasti teplot**

Při nastavování teploměru v poloze hlavicí šikmo dolů spojte rtuť v kapiláře se rtutí v zásobní baňce zahřátím v dlani. Potom ponořte teploměr do lázně, jejíž teplota je dobře definovaná a leží v oboru, kde hodláte měřit (pro kryoskopická měření vodných roztoků je to lázeň obsahující vodu a led). Vyčkejte vyrovnání teplot - rtuť na horní hrubé stupnici se zastaví na rysce odpovídající zhruba teplotě lázně. Pak teploměr z lázně vyjměte a asi po 15 sekundách přebytečnou rtuť odtrhněte mírným poklepnutím ruky, v níž držíte teploměr, o dlaň druhé ruky. Potom znovu ponořte teploměr na několik sekund do kalibrační lázně a pozorujte, je-li meniskus rtuti ve správné poloze na stupnici. Pokud se nastavení nepodaří, celý postup opakujte. Byla-li rtuť výš, než jste požadovali, odklepněte ji po vyjmutí teploměru z lázně poněkud později. V opačném případě časový interval před odtržením zkrátte.

Mezi jednotlivými měřeními ponechávejte Beckmannův teploměr v lázni voda-led. Před jeho ponořením do roztoku vzorku ho opláchněte deionizovanou vodou a **osušte**.

### **Pracovní postup při měření s Beckmannovým teploměrem:**

Přípravte si chladicí lázeň voda-sůl-led tak, aby její teplota byla cca  $-5^{\circ}\text{C}$ , a dále ohřívací lázeň voda-led. Pro přípravu lázní použijte vychlazenou vodu z lednice. Ke stanovení teploty tání čistého rozpouštědla je nutné použít deionizovanou vodu a získat systém kapalná voda-led, ve kterém bude led rozptýlen ve vodě ve formě jemných vloček. Toho lze dosáhnout chlazením za stálého míchání, při kterém lze vodu dostat do tzv. podchlazeného stavu, ve kterém je voda v kapalném stavu při teplotě nižší, než je její teplota tání. To je ovšem stav nerovnovázný, ve kterém soustava nemůže setrvat dlouho. V soustavě musí dojít k samovolné fázové přeměně, při které se vytvoří jemné vločky ledu.

V lázni voda-led nejprve orientačně zjistěte teplotu tání vody na „relativní“ stupnici Beckmannova teploměru. Leží-li mimo požadovanou oblast (tedy mimo interval 3-5 dílků), nastavte (pod dohledem pedagoga) teploměr podle výše uvedeného návodu. Orientačně zjištěnou hodnotu teploty tání vody si zaznamenejte do laboratorního deníku. Poté hodnotu teploty tání vody na Beckmannově teploměru stanovte.

Postupujte následovně: Do lázně voda-led zasuňte širokou kryoskopickou zkumavku a klemou ji připevněte ke stojanu. Do úzké kryoskopické zkumavky nalijte deionizovanou vodou přibližně do výšky 5 cm. Míchadlo a hlavicí Beckmannova teploměru důkladně opláchněte deionizovanou vodou a ponořte je do úzké kryoskopické zkumavky. Zkumavku umístěte v lázni



voda-sůl-led tak, aby hladina vody ve zkumavce byla ve stejné výši jako “hladina” chladicí směsi. Vodu v kryoskopické zkumavce pravidelně míchejte („nezašlehávejte“ do ní teplý vzduch) a sledujte meniskus rtuti na stupnici teploměru. Rtuť bude rovnoměrně klesat. Důležité je, aby klesla až pod hodnotu tání ledu (přibližně tuto hodnotu již znáte, nezapomeňte ji uvést v protokolu), a to asi o 1-1,5°C. (Jestliže se meniskus rtuti zastaví v blízkosti teploty tání vody, došlo k namrznutí vrstvičky ledu na stěně zkumavky. V takovém případě je třeba zkumavku vyjmout, v dlani ohřát a začít znovu.) Vznik vloček ve zkumavce se projeví náhlým nárůstem teploty. V tomto okamžiku vyjměte zkumavku z lázně, navlékněte na ni plastový límeček a zasuňte ji do širší zkumavky, kterou již máte připravenou v ohřívací lázni. Měřenou směsí stále rovnoměrně míchejte a v pravidelných časových intervalech (15 s) odečítejte teplotu. Vzhledem k velké tepelné kapacitě Beckmannova teploměru mohou první naměřené hodnoty ještě jevit mírný nárůst v důsledku tepla uvolněného při vzniku vloček, poté se teplota ustálí a při správném postupu by měla zůstat konstantní alespoň 90 s. Měření můžete ukončit, jakmile teplota začne opět vzrůstat.

Při **stanovení teploty tání roztoku vzorku** postupujte stejně jako při postupu měření s digitálním teploměrem.

---

Pozn.: Úspěch měření závisí na přípravě dostatečného množství jemných vloček ledu a na pravidelném důkladném míchání.

#### **Kontrolní otázky a úkoly:**

- 1) Jak je definován chemický potenciál?
- 2) Jak se volí standardní stav rozpouštědla a rozpuštěné látky?
- 3) Odvoďte vztah (13).
- 4) Uveďte podmínku fázové rovnováhy mezi kapalnou a tuhou fází jednak pro čisté rozpouštědlo, jednak pro zředěný roztok netěkavé látky.
- 5) Jaký je vztah mezi molární a relativní molekulovou hmotností látky.
- 6) Co se rozumí „anomálií“ koligativních vlastností roztoků elektrolytů?

# ROZDĚLOVACÍ ROVNOVÁHA

## Zadání:

V rovnovážném systému toluen - voda - kyselina benzoová stanovte

a) rozdělovací poměr,  $P$ ,

b) poměr  $\sqrt{c_T}/c_V$ .

Ověřte nezávislost poměru  $\sqrt{c_T}/c_V$  na celkovém množství kyseliny benzoové.

## Teoretický základ:

Rozdělovací rovnováha je charakterizována Nernstovým rozdělovacím koeficientem,  $k_r$ , který je definován poměrem aktivit rozpuštěné látky B v kapalně fázi I,  $a_{B,I}$  a v kapalně fázi II,  $a_{B,II}$

$$k_r = \frac{a_{B,I}}{a_{B,II}}. \quad (16)$$

Ve zředěných roztocích lze aktivity nahradit molárními koncentracemi,  $c_{B,I}$  a  $c_{B,II}$

$$k_r = \frac{c_{B,I}}{c_{B,II}}. \quad (17)$$

Takto jednoduchý vztah charakterizuje rovnováhu za předpokladu, že je rozpuštěná látka přítomna v obou fázích pouze v jedné formě. Je-li látka v jednom z rozpouštědel disociována či asociována, je rozdělovací koeficient,  $k_r$ , definován jako poměr aktivit nebo koncentrací té formy látky, která je přítomna současně v obou rozpouštědlech. Poměr analytických koncentrací, který se označuje jako rozdělovací poměr,  $P$ , není v takovém případě konstantní, ale závisí na celkovém množství rozpuštěné látky.

Rozdělovací rovnováha pro soustavu obsahující kyselinu benzoovou, toluen a vodu je ovlivněna dimerizací kyseliny benzoové v toluenové fázi. Rovnováha mezi monomerem, M a dimerem, D, kyseliny benzoové, kterou vystihuje stechiometrická rovnice



je v toluenu silně posunuta ve prospěch dimeru. Ve vodných roztocích kyselina benzoová disociuje, ale vzhledem k hodnotě disociační konstanty ( $pK_A = 4,2$ ) a zvoleným koncentracím lze disociaci ve vodné fázi zanedbat. Pro rozdělovací koeficient v tomto systému tedy platí

$$k_r = \frac{c_{M,T}}{c_V}, \quad (19)$$

kde  $c_{M,T}$  je koncentrace monomeru kyseliny benzoové v toluenové fázi a  $c_V$  je celková látková (analytická) koncentrace kyseliny benzoové ve vodné fázi. Koncentraci  $c_{M,T}$  lze získat z konstanty dimerizace,  $K_D$ , vyjádřené příslušnými molárními koncentracemi

$$K_D = \frac{c_{D,T}}{c_{M,T}^2}. \quad (20)$$

Pro  $c_{M,T}$  odtud vyplývá

$$c_{M,T} = \sqrt{\frac{c_{D,T}}{K_D}}. \quad (21)$$

Celkovou látkovou koncentraci kyseliny benzoové v toluenu,  $c_T$ , lze zavést vztahem

$$c_T = \frac{m_T}{M_M V_T}, \quad (22)$$

ve kterém  $m_T$  je celková hmotnost kyseliny benzoové v toluenu,  $M_M$  je molární hmotnost monomeru kyseliny benzoové a  $V_T$  objem toluenové fáze. Koncentrace  $c_T$  tedy představuje celkovou látkovou koncentraci kyseliny benzoové vyjádřenou pomocí monomerních jednotek a lze ji zapsat ve tvaru

$$c_T = c_{M,T} + 2c_{D,T} \quad (23)$$

Vyjádří-li se odtud  $c_{D,T}$  a dosadí-li se do rovnice (21), získá se výraz

$$c_{M,T} = \sqrt{\frac{c_T - c_{M,T}}{2K_D}}, \quad (24)$$

ve kterém lze  $c_{M,T}$  oproti  $c_T$  zanedbat

$$c_{M,T} \cong \sqrt{\frac{c_T}{2K_D}} \quad (25)$$

S tímto zjednodušením pro rozdělovací koeficient platí vztah

$$k_r = \frac{\sqrt{\frac{c_T}{2K_D}}}{c_V}, \quad (26)$$

ze kterého je po úpravě na tvar

$$\frac{\sqrt{c_T}}{c_V} = k_r \sqrt{2K_D} \quad (27)$$

zřejmé, že poměr  $\sqrt{c_T}/c_V$  je konstantní.

### **Pracovní postup:**

Do Erlenmayerových baněk navažte přibližně přesně 0,1; 0,15; 0,2 a 0,25 g kyseliny benzoové. Do každé baňky odpipetujte 10 ml toluenu (nepipetujte ústy!) a 25 ml vody. Baňky uzavřete zátkami, upevněte je do třepačky a nechte třepat 30 minut při frekvenci  $500 \text{ min}^{-1}$ . Poté obsah baněk přelijte do dělicích nálevek a vyčkejte, až se směs rozdělí na dvě nezakalené fáze (minimálně 30 min.). Vodné fáze odpusťte do uzavíratelných lahvíček. Analytickou koncentraci kyseliny benzoové ve vodné fázi zjistíte titrací 0,02M NaOH (titrací stanovená hodnota koncentrace NaOH je uvedena na zásobní láhvi). K titraci odeberte 5 ml vzorku, přidejte 1 kapku fenolftaleinu a titrujte do růžového zabarvení, které přetrvá 30 s. Pro každou koncentraci proveďte titraci minimálně dvakrát.

Z průměrných spotřeb titračního činidla vypočítejte pro jednotlivé vzorky celkovou látkovou koncentraci kyseliny benzoové ve vodné fázi,  $c_V$ . Z navážky kyseliny benzoové a příslušné koncentrace,  $c_V$ , dále určete analytickou koncentraci kyseliny benzoové v toluenové fázi,  $c_T$ . Pro jednotlivé vzorky vypočítejte rozdělovací poměr,  $P$ , dále poměr  $\sqrt{c_T}/c_V$  a stupeň disociace kyseliny benzoové ve vodných roztocích po ustavení rozdělovací rovnováhy.

Veškeré roztoky obsahující toluen vylévejte do láhve určené na odpadní rozpouštědla. Nádobí, ve kterém byl toluen, vypláchněte ethanolem.

### **Kontrolní otázky a úkoly:**

- 1) Napište podmínku fázové rovnováhy pro daný systém.
- 2) K čemu se využívají rozdělovací rovnováhy?

# DISOCIAČNÍ KONSTANTA

## Zadání:

Ze závislosti stupně disociace na pH určete disociační konstantu *p*-nitrofenolu. Stupeň disociace stanovte spektrofotometricky.

## Teoretický základ:

Disociační rovnováha slabé kyseliny HA vyjádřená rovnicí



je charakterizována disociační konstantou,  $K_A$ , definovanou vztahem

$$K_A = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}, \quad (29)$$

ve kterém  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ,  $a_{\text{A}^-}$  a  $a_{\text{HA}}$  značí aktivity složek v pořadí oxoniových iontů, aniontů kyseliny a neutrálních molekul kyseliny. Vyjádří-li se aktivita aniontu jako součin relativní koncentrace<sup>1</sup> aniontu,  $c_{\text{A}^-, \text{rel}}$  a jeho aktivitního koeficientu,  $\gamma_-$  a aktivita neutrálních molekul kyseliny se ztotožní s její relativní koncentrací,  $c_{\text{HA}, \text{rel}}$ , lze pro  $K_A$  psát

$$K_A = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{A}^-, \text{rel}}}{c_{\text{HA}, \text{rel}}} \gamma_- . \quad (30)$$

Poté lze do rovnice (30) zavést stupeň disociace,  $\alpha$ , který je definován vztahem

$$\alpha = \frac{c_{\text{A}^-}}{c}, \quad (31)$$

ve kterém  $c$  je celková látková (analytická) koncentrace slabé kyseliny. Stupeň disociace lze též vyjádřit poměrem příslušných relativních koncentrací

$$\alpha = \frac{c_{\text{A}^-, \text{rel}}}{c_{\text{rel}}}. \quad (32)$$

Disociační konstanta pak nabývá tvaru

$$K_A = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \alpha}{1 - \alpha} \gamma_- . \quad (33)$$

Rovnici (33) lze dále upravit na tvar

$$\text{p} K_A^* = \text{pH} + \log \frac{1 - \alpha}{\alpha}, \quad (34)$$

ve kterém  $K_A^* = K_A / \gamma_-$ .  $K_A^*$  představuje tzv. smíšenou disociační konstantu. Pro hodnotu  $\alpha = 1/2$  pak platí

$$\text{p} K_A^* \equiv \text{pH}. \quad (35)$$

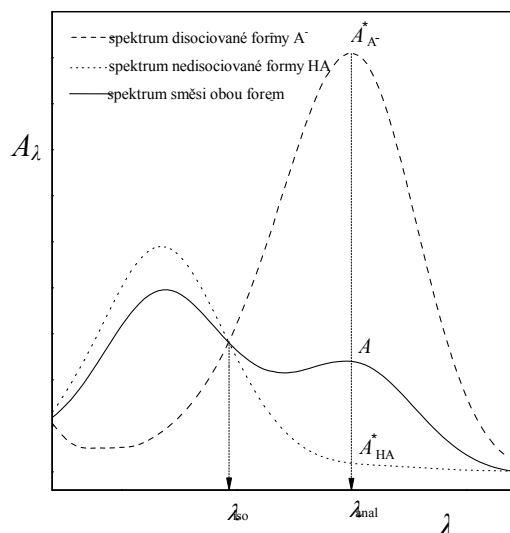
Z grafu závislosti  $\alpha$  na pH lze tedy získat hodnotu  $\text{p} K_A^*$ . K získání pravé termodynamické konstanty,  $K_A$ , je nutné vypočítat aktivitní koeficient,  $\gamma_-$ . K výpočtu lze použít např. McInnesovu aproximaci

$$\log \gamma_- = -\frac{0,509 z_-^2 \sqrt{I}}{1 + 1,5 \sqrt{I}}, \quad (36)$$

kde  $z_-$  označuje nábojové číslo aniontu a  $I$  iontovou sílu roztoku.

<sup>1</sup> Relativní molární koncentrace je definována jako poměr molární koncentrace,  $c$  a standardní molární koncentrace,  $c^\circ$ , jejíž hodnota se volí:  $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

## Spektrofotometrické stanovení stupně disociace



Obr. 4 Spektrum slabé kyseliny HA při různém pH, ale stejné analytické koncentraci.

Tuto metodu lze použít u takových slabých elektrolytů, u kterých se výrazně liší poloha absorpčního pásu disociované a nedisociované formy (viz Obr. 4). Absorbance roztoku při zvolené vlnové délce,  $A_\lambda$ , je dána součtem absorbancí obou forem, přičemž pro každou platí Lambertův-Beerův zákon. Pro slabou kyselinu lze tedy psát

$$A_\lambda = A_{\lambda, A^-} + A_{\lambda, HA} = \varepsilon_{\lambda, A^-} l c_{A^-} + \varepsilon_{\lambda, HA} l c_{HA}, \quad (37)$$

kde  $\varepsilon_{\lambda, A^-}$  a  $\varepsilon_{\lambda, HA}$  jsou molární absorpční koeficienty disociované a nedisociované formy,  $l$  je tloušťka kyvety a  $c_{A^-}$  a  $c_{HA}$  odpovídají koncentracím příslušných forem kyseliny v roztoku o celkové látkové (analytické) koncentraci,  $c$ . Absorpční molární koeficient nedisociované formy,  $\varepsilon_{\lambda, HA}$ , lze

určit z hodnoty absorbance roztoku dané kyseliny o koncentraci  $c$  rozpuštěné v nadbytku silné kyseliny, kdy je veškerá slabá kyselina přítomna v nedisociované formě. Analogicky lze absorpční molární koeficient disociované formy,  $\varepsilon_{\lambda, A^-}$ , zjistit z hodnoty absorbance roztoku dané kyseliny o koncentraci  $c$  rozpuštěné v nadbytku silné báze. Pro absorpční molární koeficienty pak platí vztahy

$$\varepsilon_{\lambda, A^-} = \frac{A_{\lambda, A^-}^*}{cl} \quad (38)$$

a

$$\varepsilon_{\lambda, HA} = \frac{A_{\lambda, HA}^*}{cl}, \quad (39)$$

ve kterých jsou hvězdičkou označeny absorbance čistých forem. Rovnici (37) lze tedy upravit na tvar

$$A_\lambda = A_{\lambda, A^-}^* \frac{c_{A^-}}{c} + A_{\lambda, HA}^* \frac{c_{HA}}{c} \quad (40)$$

a ten dále přepsat pomocí stupně disociace

$$A_\lambda = A_{\lambda, A^-}^* \alpha + A_{\lambda, HA}^* (1 - \alpha). \quad (41)$$

Odtud pro stupeň disociace plyne

$$\alpha = \frac{A_\lambda - A_{\lambda, HA}^*}{A_{\lambda, A^-}^* - A_{\lambda, HA}^*}. \quad (42)$$

V případě, že nedisociovaná forma při zvolené vlnové délce neabsorbuje ( $A_{\lambda, HA}^* = 0$ ), platí pro stupeň disociace jednoduchý výraz

$$\alpha = \frac{A_\lambda}{A_{\lambda, A^-}^*}. \quad (43)$$

Pro stanovení stupně disociace se zpravidla volí taková vlnová délka, při které je rozdíl absorpčních molárních koeficientů disociované a nedisociované formy maximální. Tato vlnová délka se označuje jako analytická vlnová délka,  $\lambda_{\text{anal}}$ . Opakem je vlnová délka tzv. izosbestického bodu,  $\lambda_{\text{izo}}$ , při které mají obě formy stejný absorpční molární koeficient. Absorbanci roztoku při této vlnové délce,  $A_{\lambda_{\text{izo}}}$ , lze vyjádřit z rovnice (37) ve tvaru

$$A_{\lambda_{\text{vzo}}} = \varepsilon_{\lambda_{\text{vzo}}} l (c_{\text{A}^-} + c_{\text{HA}}) = \varepsilon_{\lambda_{\text{vzo}}} l c. \quad (44)$$

Při této vlnové délce je tedy absorbance roztoku přímo úměrná celkové látkové koncentraci,  $c$ , takže sada dvou a více absorpčních křivek roztoků látky o stejně celkové látkové koncentraci, ale různém pH, vykazuje jeden průsečík - izosbestický bod.

Spektrum aniontu  $p$ -nitrofenolu se výrazně liší od spektra nedisociované molekuly. Anion  $p$ -nitrofenolu absorbuje ve viditelné oblasti, je tedy barevný, kdežto nedisociované molekuly absorbují v UV oblasti a jeví se jako bezbarvé. Pro stanovení stupně disociace se volí vlnová délka odpovídající maximu absorbance ve viditelné oblasti ( $\lambda_{\text{anal}} = 400 \text{ nm}$ ), kde je absorbance nedisociované formy zanedbatelná a ke stanovení stupně disociace lze tedy použít vztah (43).

### **Pracovní postup:**

Do 50ml odměrných baněk napipetujte složky Brittonova-Robinsonova pufru a  $p$ -nitrofenol ( $p$ -NF) podle Tabulky I.

Tabulka I

Objemy zásobních roztoků složek Brittonova-Robinsonova pufru a  $p$ -nitrofenolu.

| $V / \text{ml}$ |                              |                               |                              |           |                |
|-----------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------|----------------|
| Vzorek č.       | 0,1M $\text{H}_3\text{PO}_4$ | 0,1M $\text{CH}_3\text{COOH}$ | 0,1M $\text{H}_3\text{BO}_3$ | 0,1M NaOH | 0,004M $p$ -NF |
| 1               | 1                            | 4                             | 2                            | 4         | 1              |
| 2               | 1                            | 3,2                           | 2                            | 4         | 1              |
| 3               | 1                            | 2,8                           | 2                            | 4         | 1              |
| 4               | 1,8                          | 0,5                           | 2                            | 3,2       | 1              |
| 5               | 1,5                          | 0,9                           | 2                            | 3,4       | 1              |
| 6               | 1,3                          | 0,7                           | 2                            | 3,2       | 1              |
| 7               | 1,2                          | 0,3                           | 2                            | 3         | 1              |
| 8               | 0,5                          | 1,8                           | 2                            | 3,8       | 1              |
| 9               | 0                            | 0                             | 0                            | 4         | 1              |

Složení Brittonova-Robinsonova pufru bylo voleno tak, aby iontová síla všech pufrů byla přibližně stejná a měla hodnotu  $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Baňky doplňte vodou po rysku. Na pH-metru, zkalibrovaném pro rozsah 5 – 10 jednotek pH (zaznamenejte si, jaké kalibrační pufrы jste použili), proměřte hodnoty pH vzorků č. 1 - 8. Vzorek č. 9 neměřte! Seznamte se s obsluhou příslušného spektrofotometru. Návodů jsou přímo u přístrojů. U vedoucího praktika si vyzvedněte kyvety a proměřte spektra všech 9 vzorků. U vzorků č. 1 - 8 vypočítejte stupeň disociace,  $\alpha$ . Sestrojte graf závislosti stupně disociace na pH. Jako regresní funkci k proložení experimentálních bodů použijte vztah vyplývající z rovnice (34)

$$\alpha = \frac{1}{10^{\text{p}K_{\text{A}}^* - \text{pH}} + 1} \quad (45)$$

a získanou hodnotu disociační konstanty  $\text{p}K_{\text{A}}^*$  přepočtete na hodnotu  $\text{p}K_{\text{A}}$ .

Kyvety vymyjte a vraťte vedoucímu praktika. **S kyvetami zacházejte velmi opatrně**, dotýkejte se pouze jejich matných stěn.

### **Kontrolní otázky a úkoly:**

- 1) Jak závisí stupeň disociace na celkové látkové koncentraci?
- 2) Jak je definován střední aktivitní koeficient elektrolytu, iontová síla roztoku, absorbance?

# PUFRAČNÍ KAPACITA

## Zadání:

Stanovte puфраční kapacitu puфrů o zadaném složení.

## Teoretický základ:

Puфr je roztok schopný tlumit výkyvy pH při přidavku silné kyseliny či zásady. Tuto vlastnost vykazují např. roztoky obsahující slabou kyselinu (resp. bázi) a její sůl se silnou zásadou (resp. kyselinou). Funkce puфru je založena na Le Chatelierově principu ovlivňování rovnovážného složení roztoku obsahujícího slabý elektrolyt.

Puфry lze připravit dvojím způsobem:

- přímým smícháním slabé kyseliny (resp. báze) s její soli v určitém poměru,
- vytvořením požadovaného množství soli v roztoku částečnou neutralizací slabé kyseliny (resp. báze) silnou zásadou (resp. kyselinou).

Míru schopnosti daného puфru tlumit výkyvy pH vyjadřuje puфраční kapacita,  $\beta$ , definovaná:

pro kyselý puфr 
$$\beta = \frac{d c_B}{d pH} \quad (46)$$

(resp. pro bazický puфr 
$$\beta = - \frac{d c_A}{d pH} ) \quad (47)$$

Koncentrace  $c_B$  (resp.  $c_A$ ) značí koncentraci silné zásady (resp. silné kyseliny), která byla přidána ke slabé kyselině (resp. slabé zásadě) tak, aby vznikl puфr o daném složení (viz příprava b)). Puфраční kapacita daného puфru tedy představuje směrnici tečny závislosti  $c_B$  (resp.  $c_A$ ) na pH v bodě odpovídajícím pH tohoto puфru.

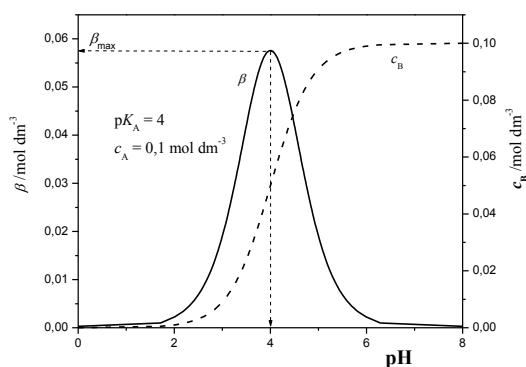
Dále bude uvažován pouze kyselý puфr. Závislost  $c_B$  na pH vycházející z Hendersonovy-Hasselbalchovy rovnice

$$pH = pK_A + \log \frac{c_B}{c_A - c_B} \quad (48)$$

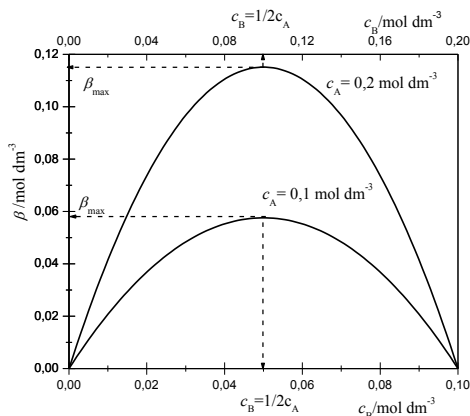
i její derivace, tedy závislost  $\beta$  na pH, jsou znázorněny na Obr. 5. Na Obr. 6 je ukázána závislost puфраční kapacity na složení puфru daná rovnicí

$$\beta = \ln 10 \, c_B \left( 1 - \frac{c_B}{c_A} \right). \quad (49)$$

Je zřejmé, že puфраční kapacita je funkcí nejenom poměru koncentrací  $c_B/c_A$ , ale i jejich absolutních hodnot.



Obr 5. Závislost  $c_B$  a  $\beta$  na pH



Obr 6. Závislost  $\beta$  na složení puфru pro dvě koncentrace  $c_A$

Pro experimentální stanovení pufrací kapacity pufru (tedy stanovení jednoho bodu ze závislosti  $\beta$  na pH) připraveného smícháním kyseliny a její soli, je třeba vyšetřit průběh závislosti  $c_B$  na pH v okolí pH čistého pufru. Je třeba tedy zjistit, jak se mění pH tohoto pufru při přidavku jak silné zásady, tak i silné kyseliny.

### **Pracovní postup:**

Připravte 4 pufrů o objemu 50 ml a zadaném složení. Přelijte pufrů do umělohmotných kelímků. Proveďte kalibraci kombinované skleněné elektrody (zaznamenejte si, jaké kalibrační pufrů jste použili) a změřte pH každého pufru. Poté upevněte kelímek s prvním pufrém do ramene titrátoru a postupujte podle pokynů k obsluze titrátoru. Titrátor k roztoku pufru nejprve přidá 1 ml 0,5M HCl (titrací stanovená hodnota koncentrace HCl je uvedena na zásobní láhvi) a poté přidává po 0,02 ml 0,5M NaOH (titrací stanovená hodnota koncentrace NaOH je uvedena na zásobní láhvi) do celkové spotřeby 2 ml. Naměřená data exportujte a vyhodnoťte.

Sestrojte grafy pro jednotlivé pufrů. Na osu nezávisle proměnné vynášejte pH, na osu závisle proměnné látkovou koncentraci NaOH v měřeném roztoku zmenšenou o látkovou koncentraci přidané HCl. Experimentální body proložte hladkou křivkou. Při použití výpočetní techniky zvolte vhodnou regresní funkci (polynom prvního nebo druhého stupně). Nejste-li si jisti výběrem vhodné regresní funkce, poraďte se s vedoucím praktika. V tzv. “nulovém bodě”, kdy je kyselina chlorovodíková právě zneutralizována hydroxidem sodným, odečtěte u jednotlivých křivek směrnici tečny, tedy zjistěte derivaci dané funkce v tomto bodě. U „pufrů“, ve kterých významně převyšuje koncentrace jedné složky nad druhou, nelze všechny body dobře fitovat ani polynomem druhého stupně. V takovém případě proložte regresní funkcí pouze experimentální body v okolí nulového bodu pufru.

### **Kontrolní otázky a úkoly:**

- 1) Odvoďte vztahy (48) a (49).
- 2) Kdy je pufrací kapacita maximální? Odvoďte.
- 3) Uveďte princip měření pH.



# VODIVOST

## Zadání:

Z vodivostních měření určete disociační konstantu zadané slabé jednosytné kyseliny.

## Teoretický základ:

Vodivost roztoku elektrolytů je způsobena přítomností elektricky nabitých částic – iontů. U slabých elektrolytů, u kterých se v roztoku ustavuje rovnováha mezi disociovanou a nedisociovanou formou, je jejich schopnost vést elektrický proud úzce spjata se stupněm disociace,  $\alpha$ . Stupeň disociace závisí na hodnotě disociační konstanty kyseliny,  $K_A$  a relativní látkové koncentraci,  $c_{\text{rel}}$ . (Definice relativní koncentrace je uvedena v poznámce pod čarou na straně 11.) Za předpokladu ideálního chování roztoku je jejich vzájemný vztah pro jednosytnou kyselinu vyjádřen rovnicí

$$K_A = \frac{c_{\text{rel}} \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (50)$$

S klesající koncentrací stupeň disociace slabého elektrolytu a tím i jeho molární vodivost,  $\Lambda$ , roste. V nekonečně zředěném roztoku nabývá molární vodivost maximální tzv. limitní hodnoty,  $\Lambda_\infty$ . Zanedbají-li se u slabých elektrolytů vzájemné interakce iontů, které právě díky závislosti  $\alpha$  na  $c$  nehrají tak významnou úlohu jako u elektrolytů silných, lze stupeň disociace vyjádřit přibližným Arrheniovým vztahem

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \quad (51)$$

Dosazením tohoto vztahu do rovnice (50) získáme Ostwaldův zředovací zákon

$$K_A = \frac{c_{\text{rel}} \left( \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \right)^2}{1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}}, \quad (52)$$

který lze dále upravit na tvar

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{K_A \Lambda_\infty^2} c_{\text{rel}} \Lambda + \frac{1}{\Lambda_\infty}, \quad (53)$$

vyjadřující lineární závislost reciproké hodnoty molární vodivosti na součinu relativní látkové koncentrace a molární vodivosti. Grafem této závislosti je přímka, jejíž parametry v principu poskytují hodnoty limitní molární vodivosti a disociační konstanty dané kyseliny.

## Pracovní postup:

Do nádoby pro měření specifické vodivosti (konduktivity) napipetujte 40 ml roztoku zadaného elektrolytu o koncentraci uvedené na zásobní láhvi. Nádobku umístěte do lázně termostatu temperované na 25°C. Do nádoby ponořte vodivostní celu a vyčkejte alespoň 15 minut na vytemperování měřeného roztoku. Změřte specifickou vodivost roztoku. Poté odeberte z nádoby 20 ml roztoku a přidejte 20 ml vytemperované deionizované vody. Vodivostní celu z nádoby nevyndávejte! Po promíchání roztoku pohybem vodivostní cely změřte konduktivitu tohoto, na poloviční koncentraci zředěného, roztoku. Opakováním uvedeného postupu ředění změřte konduktivitu u dalších osmi roztoků (získáte tedy celkem 10 hodnot). Nakonec po důkladném vypláchnutí nádoby i vodivostní cely změřte konduktivitu použité deionizované vody. Její hodnotu odečtěte od naměřených hodnot konduktivit jednotlivých roztoků. Tím získáte příspěvek daného elektrolytu k celkové specifické vodivosti roztoku.

Po doměření umístěte vodivostní celu do nádoby s deionizovanou vodou, aby elektrody nevyschly.

Pro jednotlivé koncentrace vypočítejte hodnotu molární vodivosti daného elektrolytu. Sestrojte graf závislosti  $1/\Lambda$  na  $c_{\text{rel}} \Lambda$  a ze směrnice získané přímky vypočítejte disociační konstantu měřeného elektrolytu. **Pozor na jednotky.** Vezměte v úvahu, že bezrozměrná hodnota disociační konstanty musí odpovídat zvolené standardní koncentraci  $c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Hodnotu limitní molární vodivosti,  $\Lambda_\infty$ , zadané kyseliny vypočítejte z tabelovaných limitních molárních vodivostí příslušných iontů.

**Kontrolní otázky a úkoly:**

- 1) Jak je definována vodivost (konduktance), specifická vodivost (konduktivita), molární a limitní molární vodivost roztoku elektrolytu?
- 2) Vysvětlete příčinu závislosti molární vodivosti na koncentraci u silných a u slabých elektrolytů.
- 3) Popište princip měření vodivosti.

# ELEKTROLÝZA

## Zadání:

Z výsledků získaných při elektrolýze vodného roztoku hydroxidu sodného určete hodnotu Faradayovy konstanty.

## Teoretický základ:

Vztah mezi nábojem,  $Q$ , prošlým roztokem při elektrolýze a látkovým množstvím,  $n$ , látky vyloučené či jinak přeměněné na elektrodě, vyjadřuje Faradayův zákon

$$Q = nzF, \quad (54)$$

ve kterém  $z$  je počet elementárních nábojů potřebných k vyloučení jedné částice a  $F$  je Faradayova konstanta. Při elektrolýze za konstantního proudu lze prošlý náboj,  $Q$ , určit jako součin proudu,  $I$  a doby elektrolýzy,  $t$ ,

$$Q = It. \quad (55)$$

Při elektrolýze vodného roztoku hydroxidu sodného se na katodě vylučuje vodík, na anodě kyslík. Ke stanovení látkového množství vyloučené látky se volí vodík pro jeho dvojnásobné množství a menší rozpustnost ve vodě oproti kyslíku. Látkové množství vodíku lze určit jednak ze stavové rovnice ideálního plynu

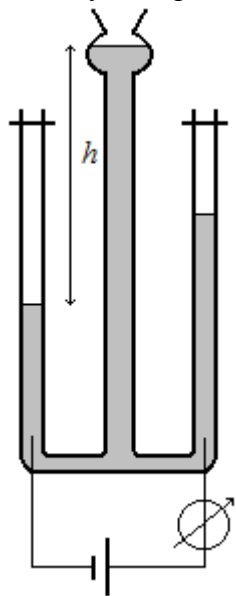
$$pV = nRT, \quad (56)$$

jednak ze zjednodušené van' der Waalsovy rovnice

$$pV = n \left[ RT + p \left( b - \frac{a}{RT} \right) \right], \quad (57)$$

ve které  $a$ ,  $b$  jsou konstanty pro daný plyn. V obou případech je k určení látkového množství,  $n$ , třeba znát tlak plynu,  $p$ , jeho objem,  $V$  a teplotu,  $T$ .

Elektrolýza se provádí v Hoffmannově přístroji (schéma viz Obr. 7).



Tlak vyloučeného vodíku,  $p_{H_2}$ , lze, po ustálení hladin v jednotlivých ramenech, určit z tlakové bilance

$$p_{H_2} + p_{H_2O,g} = p_{atm} + h\rho g, \quad (58)$$

která vyjadřuje, že se tlak v uzavřeném katodickém rameni, ke kterému kromě vyloučeného vodíku přispívá i vodní pára, musí rovnat součtu atmosférického tlaku,  $p_{atm}$  a hydrostatického tlaku sloupce kapaliny o hustotě,  $\rho$  a výšce,  $h$  (viz Obr. 7). Symbol  $p_{H_2O,g}$  v rovnici (58) značí parciální tlak vodní páry nad roztokem hydroxidu sodného. Lze jej vypočítat z Raoultova zákona.

Obr. 7 Schéma Hoffmannova přístroje a jeho zapojení

## Pracovní postup:

Hoffmannův přístroj naplňte 10,0% (hmot.) roztokem hydroxidu sodného. (S hydroxidem manipulujte jen nad mísou, ve které je postaven Hoffmannův přístroj! Používejte rukavice a ochranné brýle!) Přístroj připojte přes ampérmetr ke zdroji konstantního proudu. Hodnotu proudu

nastavte na 100 mA a elektrolyzujte do vytvoření asi 20 cm<sup>3</sup> vodíku. Dobu elektrolýzy zaznamenejte. Po ukončení elektrolýzy vyčkejte asi 15 minut, až se z roztoku uvolní všechny bublinky vzniklého plynu. Poté odečtěte hodnoty potřebné k výpočtu látkového množství vyloučeného vodíku. Atmosférický tlak odečtěte na barometru v laboratoři, rozdíl výšek hladin v otevřeném rameni a uzavřeném katodickém rameni změřte pravítkem. Experiment proveďte třikrát.

Výsledky vyhodnoťte podle návodu u úlohy. V případě nejasností se obraťte na vedoucího praktika.

**Kontrolní otázky a úkoly:**

- 1) Odvoďte Faradayův zákon.
- 2) Jakou úlohu má NaOH při elektrolýze vody?
- 3) Napište Raoultův zákon a vymezte jeho platnost.
- 4) Dvojnásobné vyloučené množství vodíku oproti kyslíku doložte elektrodovými reakcemi.

# POLAROGRAFIE

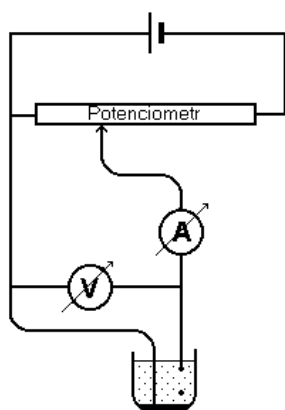
## Zadání:

Sledujte elektrochemickou redukci iontů  $\text{Zn}^{2+}$  na rtuťové kapkové elektrodě a proměřením závislosti limitního difúzního proudu na době trvání kapky a na koncentraci iontů  $\text{Zn}^{2+}$  ověřte platnost Ilkovičovy rovnice.

## Teoretický základ:

Polarografie je analytická metoda, při které sledujeme závislost proudu na napětí vkládaném na článek, který je sestaven z jedné polarizovatelné a jedné nepolarizovatelné elektrody ponořené do analyzovaného (elektrolyzovaného) roztoku.

Jako polarizovatelná (pracovní) elektroda slouží rtuťová kapková elektroda - rtuť vykapávající ze skleněné kapiláry (DME – Dropping Mercury Electrode). Výhody této elektrody:



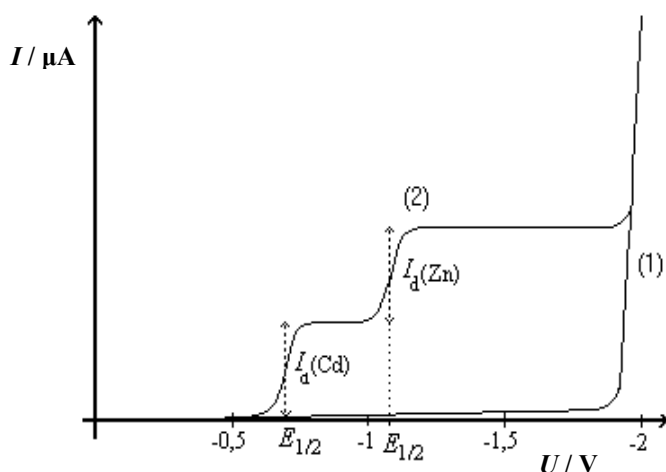
- malý povrch → náboj na ni přivedený ji udělí velký potenciál, tedy způsobí velkou polarizaci,  
→ při elektrodových reakcích, které na ní za určitých podmínek začnou probíhat, se přemění velmi malé množství látky, takže koncentrace analyzované látky se téměř nezmění a analýzu lze se stejným roztokem mnohokrát opakovat, aniž se změní výsledek,
- povrch elektrody se neustále obnovuje, takže není ovlivněn předchozí elektrodovou reakcí,
- na rtuti je velké přepětí vodíku, což umožňuje provádět analýzu i v kyselých roztocích, aniž by se vylučoval vodík.

Obr. 8 Schéma zapojení polarografu - klasické uspořádání

Jako nepolarizovatelná (referenční) elektroda se používá buď nasycená elektroda II. druhu (nejčastěji kalomelová či argentchloridová), nebo tzv. rtuťové dno - velkoplošná rtuťová elektroda (platinový drátek ponořený do rtuti nalité na dně nádoby). Nepolarizovatelná je díky svému velkému povrchu a tedy zanedbatelné proudové hustotě.

Na článek takto vytvořený se vkládá napětí z vnějšího zdroje zpravidla tak, že DME je katodou (viz Obr. 8).

Grafickým znázorněním závislosti proudu na vkládaném napětí je polarografická křivka. Dvě polarografické křivky jsou schematicky zakresleny na Obr. 9.



Křivka (1) znázorňuje situaci, kdy elektrolyzovaný roztok obsahuje 1M KCl. Se zvyšujícím se napětím neprochází systémem nejprve téměř žádný proud. DME je dokonale polarizovatelná v daném roztoku až do napětí -1,8 V, neboť na ní nedochází k žádné elektrodové reakci. Jedná se o elektrochemickou polarizaci, kdy přes rozhraní kov-elektrolyt neprochází elektricky nabitá částice. Systémem tudíž neprochází proud a potenciál DME vzrůstá s vkládaným napětím.

Obr. 9 Schématické znázornění polarografických křivek

Při napětí asi -1,8V začne probíhat elektrodová reakce:  $K^+ + e^- \rightarrow K$ . Přes rozhraní kov-elektrolyt tedy prochází elektricky nabitá částice a celým systémem tak začne protékat proud, který při malé změně napětí prudce vzrůstá. DME přestane být polarizovatelná. Tedy elektrodová reakce ruší elektrochemickou polarizaci a příslušná elektroaktivní látka ( $K^+$ ) se proto označuje jako depolarizátor.

Křivka (2) - odpovídá případu, kdy analyzovaný roztok kromě 1M KCl obsahuje zinečnaté a kadmennaté ionty o koncentraci  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Až do napětí -0,6 V je průběh stejný jako v předchozím případě. Při napětí -0,6 V proud začne vzrůstat v důsledku elektrodové reakce:  $Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$ . Proud vzrůstá do určité hodnoty, pak je konstantní. Na kapkové elektrodě dochází ke koncentrační polarizaci. Příslušnou elektrodovou reakcí se v blízkosti elektrody odčerpávají  $Cd^{2+}$  ionty. Vzhledem k nadbytku KCl (tzv. indiferentní elektrolyt), připutovávají další  $Cd^{2+}$  ionty z roztoku pouze pomalou difúzí. (Indiferentní elektrolyt snižuje odpor roztoku, a tím potenciálový spád v roztoku. Migrační proud je malý.) Dokud je dostatek  $Cd^{2+}$  iontů v blízkosti elektrody, proud se vzrůstajícím napětím prudce vzrůstá. Při určitém napětí jsou v daném okamžiku odčerpány rychlou elektrodovou reakcí všechny  $Cd^{2+}$  ionty, které k ní připutovaly pomalou difúzí. V těsném okolí elektrody je koncentrace  $Cd^{2+}$  iontů nulová. S dalším vzrůstem napětí proud nevzrůstá, neboť rychlost difúze nezávisí na potenciálovém spádu, ale je funkcí koncentračního spádu, který je konstantní. Proud tedy dosáhne limitní hodnoty a nazývá se proto limitním či limitním difúzním proudem,  $I_{\text{lim}}$ . Je zřejmé, že jeho hodnota závisí na koncentraci depolarizátoru v analyzovaném roztoku. Čím vyšší je koncentrace, tím větší je koncentrační spád mezi "vnitřkem" elektrolytu a povrchem elektrody, tím rychlejší je difúze a tedy tím vyšší je hodnota procházejícího limitního proudu. Při napětí cca -1,05 V začne proud opět vzrůstat. Na elektrodě dochází k další elektrodové reakci:  $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ .

Pro limitní difúzní proud odvodil Ilkovič vztah

$$I_{\text{lim}} = k z F D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c, \quad (59)$$

ve kterém  $k$  je konstanta ( $k = 0,627 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ kg}^{-2/3}$ ),  $z$  je počet elektronů potřebných k redukci jedné částice elektroaktivní látky,  $D$  difúzní koeficient dané látky ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $m$  průtoková rychlost rtuti kapilárou ( $\text{kg s}^{-1}$ ),  $t$  doba trvání jedné kapky (s) a  $c$  koncentrace elektroaktivní látky ( $\text{mol m}^{-3}$ ). Průtoková rychlost,  $m$ , je podle Poiseuillovy rovnice (2) přímo úměrná hydrostatickému tlaku sloupce rtuti nad ústím kapiláry a ten je přímo úměrný výšce rtuťového sloupce.

Potenciál odpovídající poloviční hodnotě limitního difúzního proudu se označuje jako půlvlnový potenciál,  $E_{1/2}$  a je kvalitativní charakteristikou daného depolarizátoru.

### Kapacitní proud

Systémem prochází elektrický proud (velmi malý - cca  $10^{-7} \text{ A}$ ) i v případě, že na DME neprobíhá elektrodová reakce. Je to proud, který je potřeba k nabití DME na daný potenciál. Odtud plyne jeden z používaných názvů - nabíjecí proud. Se vzrůstajícím potenciálem tento proud téměř lineárně vzrůstá. Dokonale polarizovatelná elektroda se totiž chová jako ideální kondenzátor. Jednou „deskou“ tohoto kondenzátoru je povrch rtuťové kapky, druhou „deskou“ je elektrolyt obklopující kapku, ve kterém jsou zhuštěny částice opačného náboje, než je na rtuťové kapce. Vytváří se tzv. elektrická dvojvrstva; k nabití této dvojvrstvy (event. kondenzátoru) je třeba určitý proud. Odtud plynou názvy kapacitní či kondenzátorový proud.

### Dvojí funkce indiferentního elektrolytu

Indiferentní elektrolyt snižuje potenciálový spád v roztoku, a tak omezuje migrační proud. Je však potřeba i v případě, kdy depolarizátorem je neutrální částice, jejíž transport k elektrodě je řízen pouze difúzí. Snižováním odporu elektrolytu se zmenší úbytek napětí na tomto elektrolytu, o který je snižována polarizace (polarizační napětí). Nadbytek indiferentního elektrolytu tak způsobuje, že závislost proudu na vkládaném napětí se stane závislostí proudu na polarizačním napětí,  $P$ , jak je patrné ze vztahu

$$P = U - IR, \quad (60)$$

kde  $U$  je vkládané napětí,  $I$  procházející proud a  $R$  odpor roztoku. Polarizační napětí,  $P$ , představuje rovnovážné (elektromotorické) napětí článku vytvořeného v důsledku polarizace elektrod(y).

### Třielektrodový systém

Na Obr. 8 je znázorněno klasické polarografické zapojení. Kompaktní voltametrický přístroj 797 VA Computrace používaný v praxi využívá třielektrodový systém, který vedle pracovní elektrody (DME) a referenční elektrody (elektroda II. druhu, argentchloridová) obsahuje třetí, tzv. pomocnou elektrodu (platinová). Potenciostatickým zpětnovazebním regulátorem je potenciál pracovní elektrody řízen vůči referenční elektrodě tak, aby byl shodný s vkládaným napětím,  $U$ . Je tedy automaticky kompenzován potenciálový spád,  $IR$ . Proud protéká mezi pracovní a pomocnou elektrodou, takže referenční elektroda je udržována v bezproudovém stavu.

### Rušivé vlivy

#### a) Vznik maxim na polarografické křivce

Maxima vznikají v důsledku víření roztoku okolo kapky. Toto víření urychluje přísun elektroaktivní látky k elektrodě (není tedy řízen pouze difúzí), a tak zvyšuje hodnotu procházejícího proudu. Víření roztoku je způsobeno pohybem v povrchu kapky daným jednak vlastním nárůstem kapky, jednak nerovnoměrným rozložením náboje na povrchu kapky. Tato maxima lze odstranit přidáním povrchově aktivní látky (např. želatiny) k analyzovanému roztoku.

#### b) Redukce kyslíku

Roztoky připravované na vzduchu vždy obsahují rovnovážné množství rozpuštěného kyslíku, který se redukuje na DME ve dvou polarografických vlnách. Tyto vlny pak mohou překrývat vlny sledovaných látek.

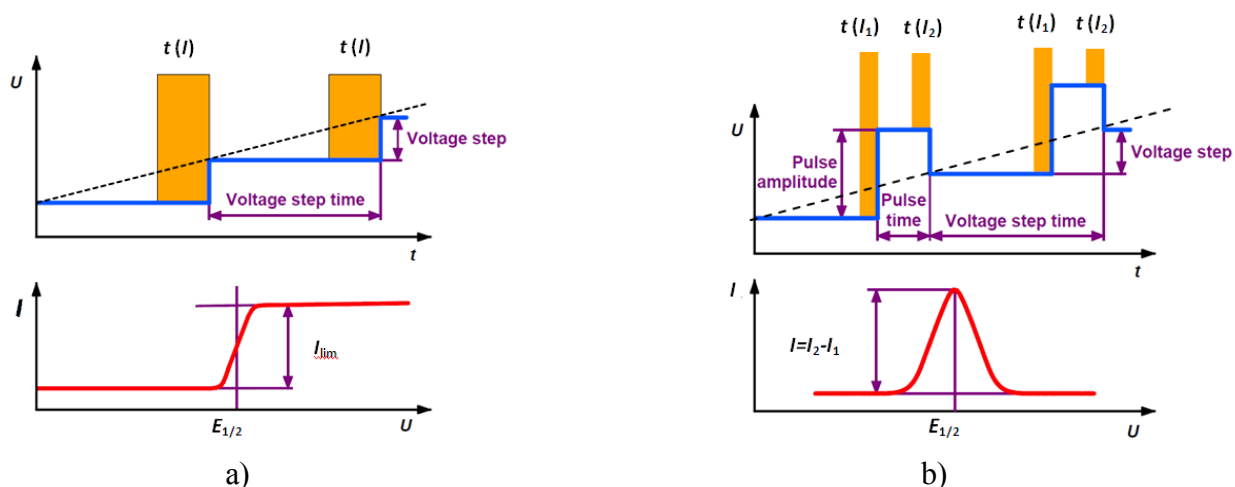
### Metody měření na přístroji 797 VA Computrace s rtuťovou kapkovou elektrodou (DME) použité u této úlohy:

#### a) DC - tzv. přímá voltametrie - "klasická polarografie" (Direct Current Voltammetry)

Vkládané napětí roste v čase skokově rovnoměrně (Obr. 10a). Doba napětíového kroku odpovídá době trvání kapky. Proud se měří před skokovou změnou napětí, tedy před ukápnutím kapky. Na obrázku je doba měření proudu vyznačena obdélníky. Závislost proudu na vloženém napětí (voltamogram) vykazuje polarografickou vlnu s příslušnými charakteristikami.

#### b) DP - diferenční pulzní voltametrie (Differential Pulse Voltammetry)

Na skokově rovnoměrně rostoucí napětí jsou superponovány napětíové pulzy o konstantní amplitudě (Obr. 10b). Proud se měří před napětíovým pulzem a na jeho konci, tedy před ukápnutím kapky. Závislost změny proudu ( $I_2 - I_1$ ) na vkládaném napětí pak pro danou elektroaktivní látku vykazuje pík, jehož výška je úměrná množství dané elektroaktivní látky a pozice maxima píku na napětíové ose odpovídá hodnotě příslušného půlvlnového potenciálu.



Obr. 10 Schematické znázornění závislostí vkládaného napětí na čase (horní grafy) a závislostí proudu na vloženém napětí (dolní grafy) pro metody a) DC a b) DP. Převzato z manuálu k přístroji (viz též návod u úlohy).

## Pracovní postup:

Seznamte se se softwarem k ovládání kompaktního voltametrického přístroje 797 VA Computrace (návodys jsou u úlohy). Po otevření programu 797 VA Computrace zkontrolujte, zda nastavené parametry odpovídají základnímu nastavení, zapněte přívod dusíku (viz návod u úlohy), který slouží k protlačování rtuti kapilárou a k probublávání analyzovaného roztoku. Proměřte 1. sérii experimentů.

### 1. série experimentů

Do polarografické nádoby odpipetujte 15 ml amoniakálního pufru a přidejte 8 kapek želatiny (je uchovávána v lednici). Elektrody, přívod dusíku i míchadlo opláchněte deionizovanou vodou a opatrně osušte buničitou vatou. Polarografickou nádobku umístěte do držáku přístroje a pomalu ji uzavřete sklopením víčka s elektrodami a míchadlem. Poloha elektrod v měřeném roztoku je dána konstrukcí aparatury. Překontrolujte softwarové nastavení metody měření - DC a mód rtuťové kapkové elektrody - DME. Nastavte dobu probublávání (míchání) analyzovaného roztoku před zahájením měření na 5 s a dobu trvání kapky na 1 s. Proměřte první křivku.

Před proměřením druhé polarografické křivky nastavte (nastavení aktivujte tlačítkem „Edit“) dobu probublávání (míchání) na 5 minut a proměřte 2. křivku. Třetí křivku proměřte s přidávkou 0,20 ml síranu zinečnatého o koncentraci  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  a dobou probublávání (míchání) 20 s. Naměřená data exportujte a následně zpracujte v programu ORIGIN (dle návodu u úlohy).

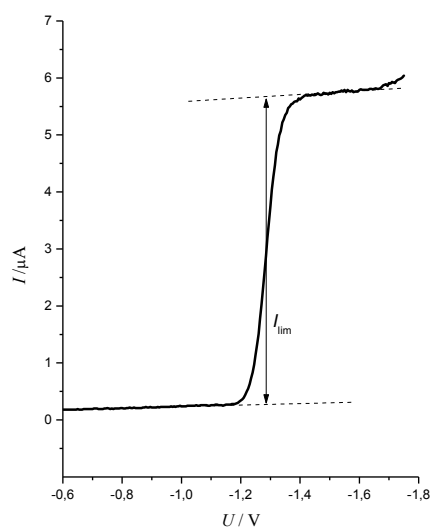
### 2. série experimentů

S roztokem stejným jako v předchozím měření zjistěte vliv doby trvání kapky na hodnotu limitního difúzního proudu vlny zinku. Nastavte dobu probublávání (míchání) na 20 s a proměřte pět polarografických křivek s dobou kapky 2; 1; 0,8; 0,5 a 0,3 s.

### 3. série experimentů

S dobou kapky 1 s zjistěte vliv koncentrace zinečnatých iontů na hodnotu limitního difúzního proudu vlny zinku při metodě DC a vliv na výšku píku při metodě DP. S roztokem shodným jako v předchozích experimentech nejprve proměřte závislost proudu na napětí v DC módu a pak v DP módu. Poté do analyzovaného roztoku přidejte 0,20 ml síranu zinečnatého o koncentraci  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  a opět proměřte křivky oběma metodami měření. Tento postup ještě třikrát zopakujte, vždy s přidávkou 0,20 ml síranu zinečnatého o koncentraci  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ . Doba probublávání (míchání) před jednotlivými experimenty ponechte 20 s.

## Zpracování naměřených křivek



Obr. 11 Znárodnění postupu při určování limitního difúzního proudu.

Průběh polarografických křivek z 1. série vysvětlete. Na záznamech křivek z 2. a 3. DC série odečtěte hodnotu půlvlnového potenciálu,  $E_{1/2}$  a hodnoty limitního difúzního proudu,  $I_{\text{lim}}$  a vytvořte grafy závislosti  $I_{\text{lim}}$  na příslušné proměnné veličině zvolené tak, aby jednotlivé teoretické závislosti vykazovaly přímou úměru (viz Ilkovičova rovnice (59)). Pro odečtení hodnoty limitního proudu vztyčte v inflexním bodě vlny kolmici k napět'ové ose. Limitnímu proudu je úměrná vzdálenost, kterou na této kolmici vytínají přímky proložené podle Obr. 11. Kapacitní proud vykazuje závislost na době kapky. Pokuste se tuto závislosti vysvětlit. U křivek z 3. DP série měření stanovte hodnotu napětí v maximu píku ( $E_{1/2}$ ). Získanou hodnotu porovnejte s hodnotou  $E_{1/2}$  z ostatních měření.



## UPOZORNĚNÍ!

**S tlakovou lahví s dusíkem manipulujte pouze pod dohledem vedení praktika!**

Po skončení práce elektrody, míchadlo i přívod dusíku **opláchněte** a umístěte do polarografické nádoby s deionizovanou vodou. Analyzovaný roztok vylijte do nádoby s odpadní rtutí. Pod dohledem vedení praktika uzavřete přívod dusíku na tlakové lahvi.

Všechny práce se rtutí provádějte výhradně nad podnosy, ve kterých jsou umístěny rovněž všechny nádoby se rtutí! Rozptýlené kapičky rtuti okamžitě odstraňujte pomocí amalgamovaného měděného plíšku! **Všechny nehody, při nichž dojde k rozlití rtuti, hlase i h n e d vedoucímu praktika !**

### **Kontrolní otázky a úkoly:**

- 1) Co je polarizace elektrod a čím je způsobena?
- 2) Uveďte jednotlivé typy polarizace a vysvětlete je.
- 3) Vysvětlete nepolarizovatelnost nasycených elektrod II. druhu.
- 4) Co se rozumí pod pojmem přepětí vodíku?

# REAKČNÍ ŘÁD

## Zadání:

Metodou počátečních rychlostí stanovte dílčí reakční řády dvou zadaných výchozích složek reakce probíhající podle stechiometrické rovnice



## Teoretický základ:

Reakční rychlost,  $v$ , je pro reakce probíhající při konstantním objemu definována vztahem

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} , \quad (62)$$

kde  $\nu_i$  jsou stechiometrické koeficienty a  $c_i$  okamžité koncentrace jednotlivých složek reakce. U většiny reakcí lze vyjádřit reakční rychlost jako funkci okamžitých koncentrací výchozích složek reakce ve tvaru

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma , \quad (63)$$

kde  $k$  je rychlostní konstanta a  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$  jsou dílčí reakční řády výchozích složek A, B a C.

## Metoda počáteční rychlosti

Pro počáteční reakční rychlost,  $v_0$ , platí

$$v_0 = k c_{A,0}^\alpha c_{B,0}^\beta c_{C,0}^\gamma . \quad (64)$$

Zlogaritmováním tohoto vztahu se získá rovnice

$$\log v_0 = \log k + \alpha \log c_{A,0} + \beta \log c_{B,0} + \gamma \log c_{C,0} . \quad (65)$$

Bude-li se měnit počáteční koncentrace pouze jedné složky (např. A) při konstantních počátečních koncentracích zbývajících složek, bude pro logaritmovanou rychlostní rovnici platit

$$\log v_0 = \text{konst.} + \alpha \log c_{A,0} . \quad (66)$$

Grafickým znázorněním závislosti  $\log v_0$  na  $\log c_{A,0}$  bude přímka se směrnici odpovídající dílčímu reakčnímu řádu složky A. Analogicky se postupuje u ostatních výchozích složek.

## Určení počáteční rychlosti

Okamžitou počáteční reakční rychlost lze pro malý stupeň konverze ( $\alpha < 0,05$ ) nahradit průměrnou rychlostí

$$\frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \cong \frac{1}{\nu_i} \frac{\Delta c_i}{t} . \quad (67)$$

Bude-li sledován čas, za který se přemění vždy stejné množství některé ze složek reakce, lze rovnici (66) psát ve tvaru

$$\log \frac{1}{t} = \text{konst.}^* + \alpha \log c_{A,0} . \quad (68)$$

U dané reakce lze vznik jodu sledovat vizuálně, je-li do roztoku přidán škrobový maz. (Molekuly jodu, přesněji  $\text{I}_3^-$ , pronikají dovnitř centrálních dutin spirálových makromolekul amylosy - lineární složka škrobu - za vzniku intenzivně modře zbarvených klathrátů.) Přidá-li se do reakční směsi vedle škrobu též malé množství redukčního činidla (např. siřičitanu), které vznikající jod rychle odčerpá podle rovnice



objeví se modře zbarvený klathrát až po spotřebování tohoto redukčního činidla. Bude-li přidáváno vždy stejné množství redukčního činidla a sledován čas, za který se objeví modré zbarvení, bude tento čas odpovídat vzniku vždy stejného množství jodu.

(Tato metoda měření průměrné rychlosti chemické reakce je mírně rušena pomalou reakcí iontů  $\text{IO}_3^-$  s ionty  $\text{SO}_3^{2-}$  za vzniku iontů  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{I}^-$ .)

### **Pracovní postup:**

Připravte si 500 ml zásobního roztoku siřičitanu sodného o koncentraci  $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  (roztok siřičitanu nesmí být starší než několik hodin). Ze zásobních roztoků reagujících složek si připravíte vždy dva výchozí roztoky, které prudce smícháte. Z reakčního mechanismu je zřejmé, že jodid s jodičnanem nesmí přijít do stejného výchozího roztoku, podobně jako jodičnan se siřičitanem. Acetátový pufr slouží k udržení konstantní koncentrace oxoniových iontů. Dva základní výchozí roztoky připravte podle Tabulky II. Odměrky doplňte po rysku deionizovanou vodou.

Tabulka II

Objemy zásobních roztoků složek dvou základních výchozích roztoků pipetovaných do 50ml odměrných baněk.

| Roztok I                    |      | Roztok II                              |      |
|-----------------------------|------|----------------------------------------|------|
| Složka                      | V/ml | Složka                                 | V/ml |
| 25mM KIO <sub>3</sub>       | 5    | 250mM KI                               | 10   |
| 500mM CH <sub>3</sub> COONa | 10   | 5,00mM Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> | 15   |
| 500mM CH <sub>3</sub> COOH  | 20   | roztok škrobu                          | 4    |

První měření v sériích ke stanovení dílčích reakčních řádů jodičnanů a jodidů proveďte s roztoky, jejichž složení je v Tabulce II, a pak v jednotlivých sériích měňte koncentraci jen jedné z výchozích složek zadané reakce (viz stechiometrická rovnice (61)) při zachování koncentrací ostatních složek. Koncentrace siřičitanu a škrobu zůstává stále stejná. Ke stanovení dílčího reakčního řádu jodičnanů použijte postupně 7, 9, 11, 13 a 15 ml 25mM KIO<sub>3</sub> ve výchozím roztoku I a vždy stejný základní roztok II. Ke stanovení dílčího reakčního řádu jodidů použijte postupně 12, 14, 16, 18 a 20 ml 250mM KI ve výchozím roztoku II a vždy stejný roztok I. Ke stanovení dílčího reakčního řádu H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> nastavujte hodnotu pH roztoku I pomocí různého složení acetátového pufru; základní roztok II zůstává stejný. Připravte si čtyři acetátové pufrы, které budou obsahovat octan sodný a kyselinu octovou v poměru 1:1, 1:2, 1:4 a 1:8. Změřte jejich hodnoty pH na předem zkalibrovaném pH metru. Z připravených pufrů odpipetujte pro přípravu roztoku I vždy 40 ml.

Při vlastním měření přelijte roztok I do 250 ml kádinky, postavte ji na magnetickou míchačku a za stálého míchání naráz přilijte roztok II (z odměrné baňky si jej také nejprve přelijte do kádinky). Zaznamenávejte dobu, která uplyne od smíchání do zmodrání reakční směsi. Do grafu pak pro každou sérii měření vynesete závislost  $\log(t^{-1}/s^{-1})$  proti  $\log(c/\text{mol dm}^{-3})$  a odečtete dílčí reakční řád pro danou složku. V záznamu o měření uveďte laboratorní teplotu.

Pro jednotlivé koncentrace vypočtete stupeň konverze jodičnanů a jodidů v okamžiku, kdy zreagoval veškerý siřičitan. Výsledky diskutujte.

Pozn.: Úspěch měření výrazně závisí na čistotě chemikálií, roztoků a nádobí. Zásadně nepipetujte roztoky ze zásobních lahví! Přiměřené množství roztoku si předem odlijte do čisté kádinky. Zbylý roztok nevracejte do zásobní láhve!

### **Kontrolní otázky a úkoly:**

- 1) Jak je definován stupeň konverze?
- 2) Jaký význam má určování reakčního řádu?

# AKTIVAČNÍ ENERGIE

## Zadání:

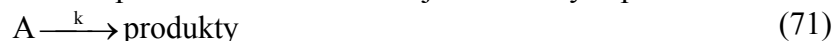
Určete rychlostní konstantu rozpadu komplexního iontu  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  při dvou teplotách. Vypočtete aktivační energii této reakce.

## Teoretický základ:

Rozklad komplexního iontu lze popsat stechiometrickou rovnicí



Rychlost rozkladu se řídí kinetickou rovnicí pro reakci 1. řádu. Pro zjednodušený zápis reakce



má diferenciální rychlostní rovnice tvar

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A , \quad (72)$$

ve kterém  $c_A$  je okamžitá koncentrace látky A,  $t$  je čas a  $k$  je rychlostní konstanta. Řešením této diferenciální rovnice se získají integrální rychlostní rovnice ve dvou tvarech

$$\ln \frac{c_A}{c_{A,0}} = -k t , \quad (73)$$

respektive

$$c_A = c_{A,0} e^{-k t} , \quad (74)$$

kde  $c_{A,0}$  představuje koncentraci látky A v čase  $t = 0$ .

Časový průběh dané reakce lze sledovat spektrofotometricky, neboť komplexní anion  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  je barevný a produkty rozkladu bezbarvé. Při dané vlnové délce,  $\lambda$ , je absorbance,  $A_\lambda$ , přímo úměrná koncentraci absorbující částice podle Lambertova-Beerova zákona. Příslušné kinetické rovnice lze tedy přepsat na tvar

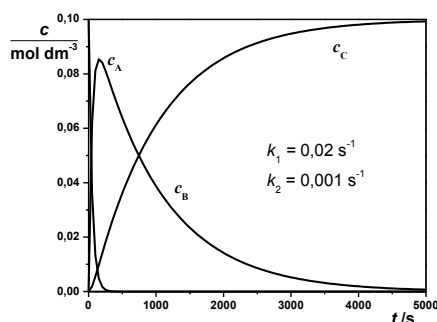
$$\ln \frac{A_\lambda}{A_{\lambda,0}} = -k t , \quad (75)$$

respektive

$$A_\lambda = A_{\lambda,0} e^{-k t} , \quad (76)$$

kde  $A_{\lambda,0}$  je absorbance v čase  $t = 0$ .

Daný komplexní ion se připraví reakcí manganatých iontů, manganistanových iontů a kyseliny šťavelové. Tato reakce probíhá velmi rychle. Komplex  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  je tedy meziproduktem následné reakce.



Obr. 12 Časová závislost koncentrací složek následné reakce

Na Obr. 12 je znázorněn časový průběh koncentrací složek následné reakce pro nejjednodušší případ, kdy obě reakce jsou prvního řádu



a pro jejich konstanty platí:  $k_1 \gg k_2$ . O exponenciální rozklad meziproduktu se jedná od okamžiku, kdy koncentrace výchozí látky A klesne prakticky na nulovou hodnotu. Tento fakt vezměte v úvahu při interpretaci naměřených závislostí.

Rychlostní konstanta elementárních reakcí závisí na teplotě podle Arrheniovy rovnice

$$k = A e^{-E_a/RT} , \quad (78)$$

ve které  $A$  je předexponenciální faktor a  $E_a$  aktivační energie. K orientačnímu stanovení aktivační energie v principu stačí znát rychlostní konstanty dané reakce při dvou různých teplotách.

Ke spolehlivějšímu stanovení je nutné zjistit rychlostní konstanty při více teplotách, sestavit graf závislosti  $\ln(k/s^{-1})$  na  $1/T$  a aktivační energii určit ze směrnice získané přímky (plyne z linearizovaného tvaru Arrheniovy rovnice).

### **Pracovní postup:**

Zapněte termostat. Teplotní regulátor termostatu nastavte na nižší zadanou hodnotu teploty. Zásobní roztoky kyseliny šťavelové, síranu manganatého a manganistanu draselného v hnědých, důkladně uzavřených láhvkách vložte do stojánku v lázni termostatu. Do stojánku dále vložte láhevku s deionizovanou vodou. Pro vytemperování roztoků na danou teplotu je ponechte v lázni ještě alespoň 10 minut po vytemperování lázně termostatu.

Návod pro měření na spektrofotometru a zpracování naměřených dat je u úlohy.

Těsně před měřením si připravte reakční směs. Do kádinky odpipetujte v následujícím pořadí 3,5 ml 0,2M kyseliny šťavelové, 1 ml 0,2M síranu manganatého a 0,5 ml 0,02M manganistanu draselného. Automatickou pipetou odeberte 3 ml reakční směsi a naplňte jí měrnou kyvetu.

Kyvetu si vyzvedněte u vedoucího praktika, po ukončení měření je vymyjte deionizovanou vodou a opět vraťte vedoucímu praktika. **S kyvetami zacházejte velmi opatrně**, dotýkejte se pouze jejich matných stěn.

**Termostat nastavte na vyšší zadanou teplotu až po ukončení prvního měření.** Termostat slouží nejen k vytemperování roztoků pro přípravu reakční směsi, ale především k udržení konstantní teploty během vlastního měření. Po ukončení měření nastavte teplotu termostatu na 18°C.

Po stanovení hodnot rychlostí konstanty při obou zadaných teplotách je vyneste do společného grafu (vydá Vám jej vedoucí praktika), a to ve formě  $\ln(k/s^{-1})$  proti  $1/T$ .

**Vypočtete** aktivační energii.

Návod pro měření na spektrofotometru a zpracování naměřených dat je u úlohy.

### **Kontrolní otázky a úkoly:**

- 1) Jak lze z experimentálně dosažitelných dat ověřit platnost kinetické rovnice pro reakci 1. řádu?
- 2) Odvoďte vztah mezi rychlostní konstantou a poločasem reakce 1. řádu.
- 3) Znázorněte časový průběh následné reakce pro srovnatelné rychlostní konstanty  $k_1$ ,  $k_2$ .

## Platné číslice u hodnot měřených veličin, mezivýsledků a výsledků

*Stručné a zjednodušené postupy pro „rozumné“ zacházení s platnými číslicemi*

Všechny experimentální hodnoty (hodnoty měřených veličin i z nich vypočítané hodnoty dalších veličin) jsou pouze přibližné.

### a) Počet platných číslic u přibližných čísel

Každé reálné číslo,  $x$ , lze vyjádřit v desítkovém zápisu ve tvaru

$$x = a_0 \cdot 10^k, \quad (79)$$

kde  $a_0$  a  $k$  jsou celá čísla. Všechny číslice čísla  $a_0$  jsou platnými číslicemi. Příklady určení počtu platných číslic jsou v Tabulce III.

Tabulka III

Příklady určení počtu platných číslic (PPČ) u přibližných čísel.

| přibližné číslo | desítkový zápis      | $a_0$ | $k$ | PPČ |
|-----------------|----------------------|-------|-----|-----|
| 2,84            | $284 \cdot 10^{-2}$  | 284   | -2  | 3   |
| 0,0284          | $284 \cdot 10^{-4}$  | 284   | -4  | 3   |
| 0,02840         | $2840 \cdot 10^{-5}$ | 2840  | -5  | 4   |

### b) Platné číslice u hodnot měřených veličin

Každé měřidlo má omezené rozlišení.

V našem praktiku získáváte hodnoty měřených veličin na přístrojích s digitálním displejem a na měřidlech, jako je např. pravítko, teploměr, byreta, barometr,... U přístrojů s digitálním displejem zjistíte počet platných číslic jednoduše: hodnota měřené veličiny má tolik platných číslic, kolik platných číslic má číslo na displeji (viz odst. a)). U ostatních měřidel (pravítko, ...) poslední platnou číslici získáte odhadem vzdálenosti mezi kalibračními značkami (u barometru slouží ke zlepšení odhadu nonius).

Poslední platná číslice měřené hodnoty v sobě skrývá nejistotu. Význam správného určení a zacházení s platnými číslicemi demonstruje Tabulka IV.

#### Tabulka IV

Vztah mezi počtem platných číslic (PPČ) a relativní chybou. Uvedený příklad číselné hodnoty změřené veličiny představuje vzhledem k velikosti relativní chyby nejméně příznivý případ.

| PPČ | změřená číselná hodnota měřené veličiny | interval, ve kterém se pohybuje hodnota měřené veličiny | relativní chyba |
|-----|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------|
| 3   | 1,00                                    | 0,995                                                   | -0,5%           |
|     |                                         | 1,004 $\bar{9}$                                         | +0,5%           |
| 2   | 1,0                                     | 0,95                                                    | -5%             |
|     |                                         | 1,04 $\bar{9}$                                          | +5%             |
| 1   | 1                                       | 0,5                                                     | -50%            |
|     |                                         | 1,4 $\bar{9}$                                           | +50%            |

#### c) Počet platných číslic u mezivýsledků a výsledků

Hodnotu stanovované veličiny získáváte zpravidla matematickými operacemi z hodnot měřených veličin o různém počtu platných číslic (event. desetinných míst). Pro nejjednodušší matematické operace použijte následující pravidla:

Matematické operace:

- **Sčítání, odečítání** přibližných čísel s desetinnými místy – výsledek uveďte na tolik desetinných míst, kolik jich má číslo s nejmenším počtem desetinných míst, u mezivýsledku uveďte ještě jednu číslici navíc, tzv. zásobní číslici.
- **Násobení, dělení** – výsledek uveďte na tolik platných číslic, kolik jich má číslo s nejmenším počtem platných číslic, u mezivýsledku opět uveďte ještě zásobní číslici.

Zásobní číslici označte jednou z uvedených možností: 1,458 nebo 1,45<sub>8</sub>.

Ukázka postupu při odečítání

a) chcete-li získat mezivýsledek

|         |                        |
|---------|------------------------|
| 1,38    | 1,38                   |
| -0,0415 | zaokrouhlete na -0,042 |
|         | <hr/>                  |
|         | 1,33 <sub>8</sub>      |

b) chcete-li získat výsledek

|         |                       |
|---------|-----------------------|
| 1,38    | 1,38                  |
| -0,0415 | zaokrouhlete na -0,04 |
|         | <hr/>                 |
|         | 1,34                  |

Postup i při některých dalších matematických operacích naznačuje souhrnný příklad.

#### d) Souhrnný příklad – stanovení disociační konstanty z vodivostních měření

(Text a tabulky neslouží jako předloha pro tvorbu protokolu.)

Roztok slabé kyseliny o koncentraci,  $c$ , udané na tři platné číslice, postupně ředíte na polovinu a měříte specifickou vodivost,  $\kappa$ . Nakonec změříte specifickou vodivost použité vody,  $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Pro ředění roztoku používáte velmi kvalitní automatickou nedělenou 10ml pipetu. Při pečlivé práci nezvýšíte relativní chybu koncentrace roztoků získaných ředěním a budete je tedy uvádět na tři platné číslice + jednu zásobní číslici u mezivýsledků (viz Tabulka V):

Tabulka V

Zápis hodnot koncentrací u původního roztoku (roztok 0) a dalších roztoků získaných postupným ředěním.

| roztok                 | 0     | 1                   | 2                   | 3                   | 4                    | 5                    | 6                    | ... |
|------------------------|-------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----|
| $c/\text{mol dm}^{-3}$ | 0,103 | 0,0515 <sub>0</sub> | 0,0257 <sub>5</sub> | 0,0128 <sub>8</sub> | 0,00644 <sub>0</sub> | 0,00322 <sub>0</sub> | 0,00161 <sub>0</sub> |     |

Naměřené hodnoty specifické vodivosti uvádějte na tolik platných číslic, kolik jich je zobrazeno na displeji přístroje (3 – 4 podle rozsahu přístroje). Hodnoty nedoplňujte „0“ např. proto, aby měly stejný počet desetinných míst a vypadaly lépe v tabulce. Konduktometr automaticky mění rozsah, proto stále sledujte, v jakých jednotkách je měřená hodnota. Do laboratorního deníku zaznamenávejte hodnoty včetně jednotky tak, jak jsou zobrazeny na displeji. Teprve do tabulky v protokolu je převed'te na stejné jednotky, počet platných číslic však neměňte (viz Tabulka VI).

Tabulka VI

Zápis změřených hodnot  $\kappa$ .

| roztok                    | 0    | 1     | 2     | 3     | 4     | 5    | 6    | ... |
|---------------------------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|-----|
| $\kappa/\text{mS m}^{-1}$ | 41,3 | 29,12 | 20,62 | 14,51 | 10,17 | 7,10 | 4,93 |     |

Naměřenou hodnotu specifické vodivosti vody,  $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 0,341 \text{ mS m}^{-1}$ , odečítáte od specifických vodivostí jednotlivých roztoků (viz Tabulka VII).



Tabulka VII

Zápis hodnot mezivýsledků rozdílu  $\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ .

| roztok                                                  | 0                 | 1     | 2     | 3     | 4                 | 5                 | 6                 | ... |
|---------------------------------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-----|
| $\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mS m}^{-1}$ | 40,9 <sub>6</sub> | 28,78 | 20,28 | 14,17 | 9,82 <sub>9</sub> | 6,75 <sub>9</sub> | 4,58 <sub>9</sub> |     |

Pozn.: U roztoků 1, 2 a 3 již zásobní číslici není třeba uvádět vzhledem k další matematické operaci (dělení - viz následující rovnice (80)) a počtu platných číslic u hodnot koncentrací.

Vypočítáte převrácenou hodnotu molární vodivosti ze vztahu

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{c}{\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (80)$$

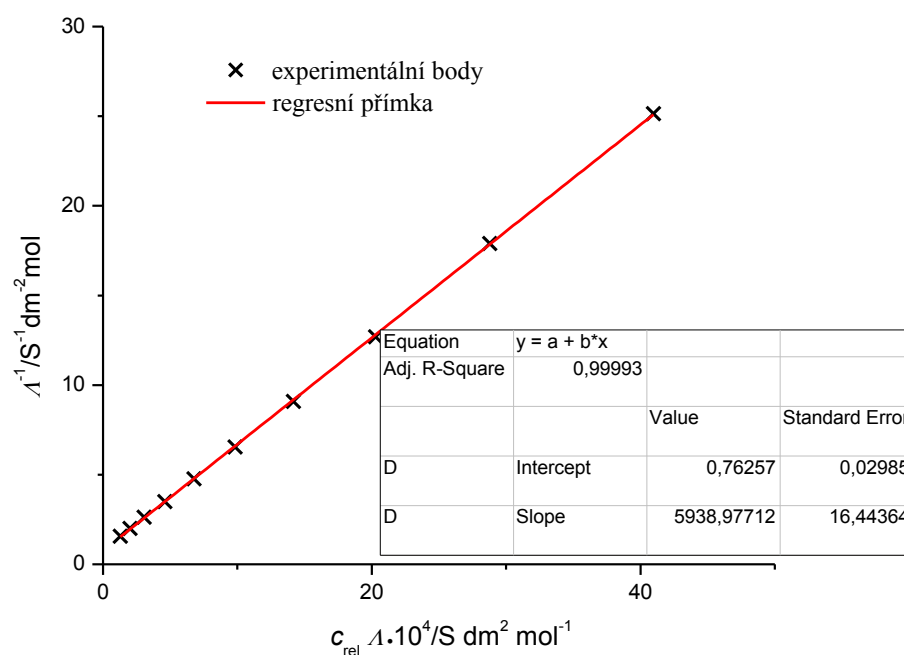
Mezivýsledky po této matematické operaci jsou uvedeny v Tabulce VIII.

Tabulka VIII

Zápis hodnot mezivýsledků získaných dělením.

| roztok                                    | 0                 | 1                 | 2                 | 3                 | 4                 | 5                 | 6                 | ... |
|-------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----|
| $\Lambda^{-1}$                            |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |     |
| $\text{S}^{-1} \text{dm}^{-2} \text{mol}$ | 25,1 <sub>5</sub> | 17,8 <sub>9</sub> | 12,7 <sub>0</sub> | 9,09 <sub>0</sub> | 6,55 <sub>2</sub> | 4,76 <sub>4</sub> | 3,50 <sub>8</sub> |     |

Dále sestojíte graf a provedete lineární regresi - viz Obr. 13.



Obr. 13 Ukázka grafu vytvořeného v programu Origin, který je nainstalován na počítačích v praktiku.

Počet platných číslic u směrnice přímky upravíte podle hodnoty standardní chyby (viz tabulka výsledků lineární regrese zobrazená v Obr. 13).

$$b = (5939 \pm 16) \text{ S}^{-2} \text{ dm}^{-4} \text{ mol}^2.$$

Pozn. Standardní chyba (i směrodatná odchylka či interval spolehlivosti) se zpravidla uvádí na jednu platnou číslici. Výjimkou může být hodnota „chyby“ začínající číslicí „1“, u které je vhodné uvést dvě platné číslice.

Směrnice přímky odpovídá podle Ostwaldova zředovacího zákona výrazu

$$b = \frac{1}{K_A A_\infty^2}. \quad (81)$$

Hodnotu disociační konstanty tedy vypočítáte ze směrnice dané závislosti s použitím tabelovaných hodnot limitních molárních vodivostí iontů

$$K_A = \frac{1}{b A_\infty^2} = \frac{1}{(5939 \pm 16) \cdot (385,4 \cdot 10^{-2})^2} \doteq (1,133 \pm 0,003) \cdot 10^{-5} \quad (82)$$

Výslednou hodnotu pak uveďte ve tvaru

$$\text{p}K_A \doteq 4,946 \pm 0,001,$$

který získáte takto:

$$-\log(1,133 \cdot 10^{-5}) \doteq 4,946$$

$$-\log[(1,133 \pm 0,003) \cdot 10^{-5}] \doteq \begin{array}{l} \nearrow + 4,945 \\ \searrow - 4,947 \end{array}$$