



UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

CVIČENÍ Z FYZIKÁLNÍ CHEMIE

J. Hrbáč, L. Kvítek, T. Nevěčná,

Olomouc 2013

OBSAH

I. ÚVODEM.....	5
II. BEZPEČNOST PRÁCE V CHEMICKÉ LABORATOŘI.....	6
II.1 LABORATORNÍ ŘÁD	8
II.2 SPRÁVNÁ LABORATORNÍ PRAXE	10
III. ZPRACOVÁNÍ EXPERIMENTÁLNÍCH DAT.....	13
III.1 ZPRACOVÁNÍ JEDNOROZMĚRNÝCH DAT	13
III.2 ZPRACOVÁNÍ ZÁVISLOSTÍ	13
III.3 PREZENTACE VÝSLEDKŮ – POŽADAVKY NA PROTOKOLY	18
III.4 VZOROVÝ PROTOKOL.....	20
IV. EXPERIMENTÁLNÍ ÚLOHY PRO CVIČENÍ Z FYZIKÁLNÍ CHEMIE	24
IV.1 ZJEDNODUŠENÉ OVĚŘENÍ PLATNOSTI BOYLEOVA-MARIOTTEOVA ZÁKONA	24
IV.2 KALORIMETRIE.....	26
IV.3 ENTALPIOMETRICKÁ ANALÝZA.....	30
IV.4 KRYOSKOPIE – STANOVENÍ MOLÁRNÍ HMOTNOSTI LÁTKY	33
IV.5 VSKOZITA	37
IV.6 MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ KAPALIN.....	43
IV.7 REFRAKTOMETRIE SMĚSI NEOMEZENĚ MÍŠITELNÝCH KAPALIN	49
IV.8 IZOBARICKÝ FÁZOVÝ DIAGRAM DVOU NEOMEZENĚ MÍŠITELNÝCH KAPALIN	51
IV.9 FÁZOVÝ DIAGRAM TŘÍSLOŽKOVÉ SOUSTAVY	55
IV.10 SOUSTAVA DVOU OMEZENĚ MÍŠITELNÝCH KAPALIN.....	58
IV.11 ROZDĚLOVACÍ ROVNOVÁHA KYSELINY OCTOVÉ V SYSTÉMU VODA - 1-BUTANOL	60
IV.12 TERMICKÁ ANALÝZA BINÁRNÍ SMĚSI.....	62
IV.13 ADSORPCE KYSELINY ŠŤAVELOVÉ NA AKTIVNÍ UHLÍ	65
IV.14 SPEKTROFOTOMETRIE – STANOVENÍ MOLÁRNÍHO ABSORPČNÍHO KOEFICIENTU	68
IV.15 SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ pK INDIKÁTORU	70
IV.16 KONDUKTOMETRIE – KONDUKTOMETRICKÉ STANOVENÍ DISOCIAČNÍ KONSTANTY SLABÉHO ELEKTROLYTU.....	73
IV.17 POTENCIOMETRICKÉ MĚŘENÍ pH.....	77
IV.18 POTENCIOMETRICKÉ STANOVENÍ DISOCIAČNÍ KONSTANTY SLABÉHO ELEKTROLYTU.....	80
IV.19 PUFRAČNÍ KAPACITA	82
IV.20 GALVANICKÝ ČLÁNEK.....	85
IV.21 REVERZIBILNÍ ELEKTRODY.....	91
IV.21. A) ELEKTRODY 1. DRUHU – STANOVENÍ SOUČINU ROZPUSTNOSTI.....	92
IV.21. B) ELEKTRODY 2. DRUHU – URČENÍ E° ARGENTOCHLORIDOVÉ ELEKTRODY.....	95
IV.21. C) OXIDAČNĚ REDUKČNÍ ELEKTRODY – CHINHYDRONOVÁ ELEKTRODA	97

IV.22	IONTOVĚ SELEKTIVNÍ ELEKTRODY	101
IV.23	ELEKTROLÝZA	104
IV.24	POLAROGRAFIE	108
IV.24. A)	<i>POLAROGRAFIE Tl^+ IONTŮ, URČENÍ PŮVLNOVÝCH POTENCIÁLŮ Zn^{2+} a Mn^{2+}</i>	<i>111</i>
IV.24. B)	<i>URČENÍ ILKOVIČOVY KONSTANTY PRO Zn^{2+}</i>	<i>112</i>
IV.25	REAKČNÍ KINETIKA	114
IV.25. A)	<i>KONDUKTOMETRICKÉ STANOVENÍ RYCHLOSTNÍ KONSTANTY HYDRATACE ACETANHYDRIDU</i>	<i>114</i>
IV.25. B)	<i>KINETICKÉ SLEDOVÁNÍ INVERZE SACHAROZY</i>	<i>116</i>
IV.26	SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ RYCHLOSTNÍ KONSTANTY	120
IV.27	ZÁVISLOST REAKČNÍ RYCHLOSTI NA TEPLOTĚ	123
IV.28	STANOVENÍ REAKČNÍHO ŘÁDU PRO JEDNOTLIVÉ SLOŽKY SLOŽITĚJŠÍ REAKCE	125
IV.29	STANOVENÍ RYCHLOSTNÍ KONSTANTY A AKTIVAČNÍ ENERGIE ZMÝDELNĚNÍ ESTERU.....	128

I. ÚVODEM

Modernizace přístrojového vybavení laboratoře cvičení z fyzikální chemie, zlepšení dostupnosti výpočetní techniky mj. díky vybudování počítačové učebny pro studenty chemie, inovace některých „osvědčených“ úloh a v neposlední řadě doplnění o řadu nových úloh byly hlavní důvody, které vedly autorský kolektiv k novému vydání skript „Cvičení z fyzikální chemie“, jež držíte v ruce, či máte před sebou na obrazovce počítače.

Laboratorní cvičení je důležitou součástí studia oboru fyzikální chemie. Absolvováním laboratorních cvičení se nejen zdokonalíte ve znalostech fyzikální chemie, ale v rámci svých schopností se naučíte i správnému přístupu k řešení praktických problémů, metodice zpracování experimentálních dat a v neposlední řadě též ekonomickému využívání času při práci v laboratoři.

Při provádění fyzikálně chemických měření se (tak jako v téměř každém oboru lidské činnosti) vyplatí přesnost a pečlivost. Během vlastní experimentální práce i při vyhodnocování výsledků experimentů je dobré dodržovat alespoň základní pravidla „Správné laboratorní praxe“ (Good laboratory practice). Kritický přístup při vyhodnocení naměřených dat zabrání zbytečným chybám, které se často vyskytují při prezentaci výsledků jednotlivých úloh formou protokolů.

Autoři věří, že více strukturovaný text, kterým se nové vydání skript odlišuje od vydání dosavadních, přispěje ke snadnější a efektivnější přípravě na jednotlivá cvičení. Doporučují nepřeskočit, ale naopak pečlivě prostudovat kapitoly, které předcházejí návodům jednotlivých úloh.

II. BEZPEČNOST PRÁCE V CHEMICKÉ LABORATOŘI

Všichni studenti musí být před zahájením cvičení seznámeni a přezkoušeni ze zákona č. 356/2003 Sb. V chemické laboratoři může dojít k poranění při práci se sklem, při neopatrné manipulaci s elektrickými přístroji a zejména při práci s chemikáliemi. Aby nedocházelo k poškození zdraví, je nutné dodržovat základní zásady bezpečnosti práce:

1. V laboratoři je možno provádět pouze přikázané práce.
2. Při práci v laboratoři je třeba dodržovat všechny bezpečnostní a hygienické předpisy podle pokynů vedoucího cvičení, zejména:
 - zachovávat maximální opatrnost při manipulaci se žíravinami
 - kyselinu nalévat při ředění po tyčince do vody - nikoliv obráceně
 - rozlitou kyselinu dusičnou neodstraňovat organickými látkami jako např. pilinami nebo hadrem, ale spláchnout ji proudem vody, případně neutralizovat hydroxidem
 - zachovávat opatrnost při běžném umývání laboratorního skla, přesvědčit se, zda nejsou v nádobkách zbytky alkalických kovů
 - tuhý hydroxid sypat do vody, nikdy na něj nelít vodu
 - s látkami dýmajícími, dráždivými, popř. s jedovatými plyny pracovat pouze v digestoři
 - tuhé chemikálie nikdy nebrat do rukou, ale nabírat lžičkou
 - žíraviny a jedy nikdy nepipetovat přímo ústy
 - nezkoušet žádnou chemikálii chutí, při zkoušce čichem opatrně přivonout výpary mávnutím ruky, nikdy nečichat přímo k nádobě
 - při manipulaci s látkami ve zkumavkách a nádobách udržovat ústí odvrácené od sebe i od ostatních, přesvědčit se o nezávadnosti použitého nádobí, zvláštní pozornost věnovat při zahřívání zkumavek nad plamenem.
 - nepokládat zátky od lahví na pracovní stoly
 - při destilaci hořlavin použít pouze nutné množství a odstranit z blízkosti všechny hořlaviny; dále je nutno neustále kontrolovat přítok vody do chladiče a k destilaci používat pouze elektrický vaříč nebo topné hnízdo

- při práci s hořlavinami dbát na dobré odvětrávání par, které jsou zpravidla těžší než vzduch a mohou se vznítit i od vzdáleného plamene nebo i od tepelného zdroje bez plamene
- se zvýšenou opatrností manipulovat se skleněnými lahvemi s hořlavinami a žíravinami
- rozlije-li se žíravina nebo jedovatá látka, rychle se zneškodní předepsaným způsobem za použití ochranných pomůcek
- při práci se rtutí dbát na to, aby se nerozlila a nezalekla do spár na stole a v podlaze; rozlitou rtuť asanovat jemně práškovanou sírou; vyvarovat se styku šperků s Hg
- při rozlité hořlaviny zhasnout hořáky, elektrické spotřebiče vypnout v pojistné skříni a intenzivně větrat; je-li rozlité větší množství hořlavin, je nutné opustit laboratoř a vyvarovat se počínání, které by mohlo zapříčinit vznícení
- zbytky jedů likvidovat dle pokynů vedoucího cvičení
- zasunuje-li se skleněná trubička do zátky, nesmí být použito násilného tlaku, zasunutí se usnadní ovlhčením trubičky glycerolem
- neprovádět žádné opravy nebo úpravy na elektrické instalaci, spotřebičích a přístrojích
- zacházet opatrně s tlakovými lahvemi na plyn, chránit je před přehřátím a pádem; nepoužívat lahve s vadným uzávěrem a ne dosti zřetelným označením obsahu
- nemazat ventily ocelových lahví olejem, neotírat je mastným hadrem
- užívat všech ochranných pomůcek, které jsou určeny pro daný druh práce
- udržovat čistotu a pořádek na pracovních stolech a celé laboratoři
- v laboratoři nejíst, nepít a nekouřit, k pití nikdy nepoužívat laboratorní nádobí, při přerušení nebo ukončení práce si vždy umýt ruce
- neprovádět pokusné práce ze soukromého zájmu bez vědomí a dohledu vedoucího cvičení

- při skončení práce pečlivě uzavřít vodu a plyn, elektrické spotřebiče vypnout, uvést pracovní místo do pořádku.
3. Při styku nežádoucích chemikálií s tělem dbáme následujících pokynů:
- požití jedovatých sloučenin se ihned snažíme vyvolat zvracení.
 - kůži potřísněnou žiravinou ihned důkladně omyjeme pod tekoucí vodou, teprve potom opláchneme neutralizačním roztokem. Proti zásadám použijeme roztok kyseliny citrónové, proti kyselinám roztok NaHCO_3 .
 - při požití benzenu podáváme vodu s aktivním uhlím a snažíme se vyvolat zvracení.

II.1 LABORATORNÍ ŘÁD

1. Student je povinen se seznámit před zahájením práce v laboratoři s laboratorním řádem, s bezpečnostními předpisy a s poskytováním první pomoci.
2. Pro získání zápočtu je nutná 100% účast na cvičení. V případě nemoci si lze cvičení nahradit v rámci zápočtového týdne (výjimečné situace se budou řešit individuálně).
3. Každá absence musí být omluvena. Má-li student vážné osobní důvody, pro které se nemůže zúčastnit cvičení, sdělí to vedoucímu předem. Každá zameškaná úloha musí být nahrazena. Na termínu náhradního cvičení se dohodne posluchač s vedoucím cvičení.
4. Student je povinen přicházet do laboratoře včas.
5. Student musí být na praktické cvičení teoreticky připravený. Před zahájením cvičení vyučující ověřuje znalosti studentů. Pokud student nemá dostatečné znalosti k řešení dané úlohy, cvičení vykoná v náhradním termínu.
6. Při práci v laboratoři musí mít student pracovní plášť a přezůvky.
7. Studenti před zahájením práce zkontrolují podle přiloženého seznamu pracovní stůl, na případné nesrovnalosti upozorní vyučujícího.
8. Při práci je nutné postupovat přesně podle zadané úlohy a pokynů vyučujícího. Před používáním přístrojů se musí student nejprve seznámit s jejich obsluhou.
9. Průběh práce a dosažené výsledky si každý student zaznamenává do protokolárního sešitu. Po skončení cvičení předloží výsledky k ověření vedoucímu cvičení.

10. Následující cvičení student odevzdá protokol, který musí obsahovat: jméno, studijní kombinaci, datum, název úlohy, stručný princip úlohy, stručný pracovní postup, výsledky, diskusi, závěr (tabulky, grafy).
11. Po skončení práce je student povinen dát své pracovní místo do pořádku, řádně umýt sklo a opláchnout je destilovanou vodou.
12. Student smí opustit laboratoř až po kontrole dosažených výsledků a stavu pracovního stolu vyučujícím.
13. V laboratoři je zakázáno jíst, pít a kouřit.
14. Studenti jsou povinni dodržovat bezpečnostní předpisy – viz následující kapitola.
15. Práce s jedovatými těkavými a páchnoucími látkami se provádí pouze v digestoři.
16. Zvláštní opatrnosti je třeba dbát při manipulaci s otevřeným ohněm, hořlavinami, žíravinami a jedovatými látkami.
17. Případné závady, nedostatky, nehody nebo poranění je nutné ihned hlásit vyučujícímu a v případě potřeby poskytnout okamžitě první pomoc.

II.2 SPRÁVNÁ LABORATORNÍ PRAXE

Správná laboratorní praxe (Good laboratory practice, GLP) je mezinárodně dohodnutý systém zabezpečení a kontroly kvality práce laboratoří, který se ověřuje a jeho splnění se potvrzuje vydáním osvědčení. Kodifikováno je mj. i vedení záznamů o experimentech. Tato pravidla jsou zpravidla vytištěna na předsádce oficiálních laboratorních deníků. V následujícím textu je přetiskujeme:

Instructions for Laboratory Notebook Recording According to GLP

This notebook was designed to provide legal documentation of all the work done and recorded in the laboratory according to Good Laboratory Practices (GLP) guidelines. It applies to academic, government, or industrial laboratories to keep permanent record of all the experimental details of the research or development work generated in the areas of chemistry, physics, biology, computers, electronics, etc.

This Laboratory Notebook is the property of your company, organization or institution. It is assigned to you so that you may keep a complete, careful chronological record of your work. The notebook and its contents are to be considered confidential and of great value and must not be removed from the laboratory premises. Its preservation and maintenance are your responsibility. In case of damage, loss or disappearance, report the facts to your manager at once. The confidential information recorded in this notebook is not to be disclosed to anyone unless authorized by your company or institution.

The purpose of each entry in your Laboratory Notebook is to provide a complete record of your work. It would enable you or one of your co-workers to repeat, if necessary, exactly what you did and secure exactly the same results within experimental deviation, without having to ask any questions. This laboratory notebook has also been designed to afford maximum patent right protection. Several practices must be followed to give the notebook value as a legal document and you will find these "ten commandments" or specific instructions helpful preparing entries that will meet this requirement.

1. Keep the notebook well organized. Plan your experiment carefully, and plan the presentation which will best record the data you expect to secure. Data on each page should be limited to one specific project. Clearly indicate at the top of each page whether this is the first page of a new experiment or a continuation.

2. Enter the title and project number, date, and notebook number. Record your work clearly and concisely as you progress, including the following details: (a) the purpose of the experiment; (b) the materials, reagents, and standards used and their quantities (exact weights and volumes, lot and batch numbers); (c) the equipment and instruments used (name, model, serial number); (d) the methods, procedures, process and manipulations (times, temperatures, pressures, pH's, and the like); and (e) the results, both positive and negative. Where procedure and apparatus is standard, it is sufficient to describe by reference (for example, USP XXIII) or by reference to an earlier notebook where it was fully described. If you are using an internal SOP (Standard Operation Procedure), reference its number. When a procedure taken from the literature is used, reference the article where it was published.
3. All data is to be recorded directly into the notebook. It is permanently bound with numbered pages so those pages cannot be substituted or deleted. Avoid recording of original data on loose pieces of paper for later transcription into the Notebook. Should use of loose paper be necessary for proper conduct of an experiment, the loose paper should be signed and dated, and glued or taped into the Notebook. The data must be transcribed into the Notebook on the same day it was taken, and the notebook entry should refer to and identify the loose paper that has been glued or taped into the book.
4. All entries must be made in a legible and orderly manner using permanent ink. Do not use pencil or red ink. Erasures are not permitted. If a mistake is made, draw a line through the erroneous material so that it is still legible, make a corrected entry adjacent to the deleted entry, and mark your initials and date. The use of correction fluid is prohibited
5. Every entry must be dated, and signed at the foot and at the end of each day. In no event may be entries be signed less frequently than each page. Always use the current date. Leave the heading at the top and the signatures at the bottom of the page exposed.
6. If for clarity of presentation, it is desired to start the new entry on a new page when the previous page has not been entirely filled, draw a diagonal line across the unused portion of the page to give legal evidence that additions were not made at a later date.
7. Record all flowcharts, plans, diagrams, reactions, structures, and drawings relevant to the experimental work carried out. If materials such as spectra, graphs, charts, analytical data, computer printouts, etc., are not kept in the notebook, they must be signed, dated and identified as adjunctive files in such a manner as to provide a reference back to pertinent page(s) of the laboratory notebook itself.

8. When calculations are used during your experimental work, give a representative calculation with a tabulation defining all symbols and numerical factors. If you are using a computer program to obtain your data, cite the source and name of the software.

9. Use the first pages of each notebook to keep a detailed Table of Contents. The index should list the project title and appropriate page (s) number. New ideas must be recorded and witnessed (signed and dated), using the notation "read and understood", as they occur to establish priority of invention.

10. When completed or when not in use return each notebook for filing to the office. It should be kept in a protected place.

Observance of these guidelines for GLP recording of your notebook will provide the clear information needed for future legal documentation, reports, summaries, reference or any other type of publication of your experimental laboratory work.

III. ZPRACOVÁNÍ EXPERIMENTÁLNÍCH DAT

Výkonná výpočetní technika umožňuje vyhodnotit experimentální data přímo, tj. bez jejich matematických transformací. Chemická disciplína, která studuje, jakými metodami lze získat maximum informací z experimentálních dat (případně experiment i naplánovat) se nazývá chemometrie. Následující text se zabývá vyhodnocením těch typů experimentálních dat, se kterými se u jednotlivých úloh setkáte.

III.1 ZPRACOVÁNÍ JEDNOROZMĚRNÝCH DAT

Provádíme-li opakovaně stejné měření, jednotlivé výsledky se od sebe nepatrně liší. Při měření jsou totiž data zatížena různými chybami, snažíme se, aby to byly pouze chyby náhodné, nikoli systematické (zpravidla vlivem nesprávné kalibrace), nebo dokonce hrubé (nepozornost). Náhodná chyba má pokaždé jinou, neznámou hodnotu (kladnou nebo zápornou) a její příčinu nejsme schopni postihnout. Předpokládáme "pouze", že náhodná chyba má nulovou střední hodnotu a zpravidla normální (Gaussovo) rozdělení pravděpodobnosti. Proto skutečnou hodnotu veličiny, kterou měříme, vlastně vůbec nejsme schopni zjistit. Vypočítáme pouze tzv. bodový odhad střední hodnoty této veličiny jako aritmetický průměr ze všech měření (tzv. realizací). O tomto odhadu lze tvrdit, že na základě konkrétního experimentu je nejpravděpodobnější hodnotou měřené veličiny a bude se ke skutečné hodnotě blížit tím více, čím větší bude počet realizací. Směrodatnou odchylku s , jejíž druhá mocnina je bodovým odhadem rozptylu (tj. míry nepřesnosti), vypočítáme ze vztahu:

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{III.1.1}),$$

kde N je počet realizací. Ve výsledcích uvádíme aritmetický průměr a směrodatnou odchylku, kterou zpravidla zaokrouhlujeme na dvě platné číslice. Aritmetický průměr zaokrouhlíme podle směrodatné odchylky tak, aby nejnižší řád obou čísel byl shodný. Z výsledků musí být patrný i počet měření, aby bylo možno případně vyčíslit i intervalové odhady. Výpočet aritmetického průměru a směrodatné odchylky z jednorozměrných dat je naprogramován na většině kalkulaček.

III.2 ZPRACOVÁNÍ ZÁVISLOSTÍ

Ve většině úloh budete studovat nejrůznější závislosti jedné proměnné (tzv. závislé nebo vysvětlované, obecně označované jako y) na jiné proměnné (tzv. nezávislé nebo vysvětlující,

obecně označované x), přičemž je předem známa funkční závislost y na x (tzv. deterministický model). Jako příklad lze uvést lineární závislost absorbance na koncentraci nebo exponenciální závislost množství reaktantu na čase při reakci prvního řádu apod. Naměřená data tohoto druhu vyhodnocujeme pomocí regrese, výsledkem jsou parametry deterministického modelu. Z didaktických důvodů bude vyhodnocení lineárních závislostí probráno zvlášť, přestože lineární regrese je jen zvláštním případem regrese nelineární. Základem pro kvantitativní posouzení kvality proložení funkce je při lineární i nelineární regresi tzv. koeficient mnohonásobné determinace, označovaný r^2 (také R^2). Pro lineární regresi lze r (koeficient mnohonásobné korelace) vyčíslit:

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n xy - \sum_{i=1}^n x \sum_{i=1}^n y}{\sqrt{n \sum_{i=1}^n x^2 - \left(\sum_{i=1}^n x\right)^2} \sqrt{n \sum_{i=1}^n y^2 - \left(\sum_{i=1}^n y\right)^2}} \quad (\text{III.2.1}),$$

r^2 je vždy číslo z intervalu $<0,1>$ a vyjadřuje jaký podíl variability proměnné y je vysvětlen variabilitou proměnné x . Někdy se vyjadřuje v procentech. Čím je jeho hodnota vyšší, tím je proložení lepší.

Lineární regrese

Nejjednodušším a častým modelem je lineární závislost:

$$y = a \cdot x + b \quad (\text{III.2.2}),$$

kde a , b jsou parametry přímky (směrnice a posunutí), které se mají z měření určit. Zdá se, že kdyby byla provedena dvě měření pro různá x , získaly by se dvě rovnice pro dvě neznámé a bylo by možno vyčíslit oba parametry. Při jednotlivých realizacích je však závisle proměnná y zatížena náhodnou chybou:

$$y_i = ax_i + b + \varepsilon_i \quad (\text{III.2.3}).$$

$$\sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - \beta)^2 = \text{RSČ} = \min \quad (\text{III.2.4}),$$

n je počet realizací. V případě výše uvedené lineární závislosti lze z této podmínky odvodit vztahy pro výpočet α , β :

$$\alpha = \frac{n \sum_{i=1}^n xy - \sum_{i=1}^n x \sum_{i=1}^n y}{n \sum_{i=1}^n x^2 - \left(\sum_{i=1}^n x \right)^2} \quad (\text{III.2.5}),$$

Skutečné hodnoty parametrů a , b opět nelze vůbec určit. Proto je nutné provést více měření (čím více, tím lépe – teoreticky nejméně o jedno více než je počet neznámých parametrů) a statistickými metodami zjistit bodové odhady α , β , které budou nejpravděpodobnějšími hodnotami skutečných parametrů a , b . Předpokládáme-li, že náhodná chyba zatěžující proměnnou y má normální (Gaussovo) rozdělení, nulovou střední hodnotu a proměnná x je známa přesně (v praxi mnohem přesněji než y), lze pro výpočet bodových odhadů parametrů použít tzv. metodu nejmenších čtverců (MNČ), kde je kritériem pro výpočet bodových odhadů minimální hodnota sumy čtverců předpokládaných chyb, tzv. reziduální suma čtverců (RSČ):

$$\beta = \bar{y} - \alpha \bar{x} \quad (\text{III.2.6}),$$

kde $\bar{x}$ a $\bar{y}$ jsou aritmetické průměry x_i a y_i ze všech měření. Tento postup pro získání parametrů přímky se nazývá jednoduchá lineární regresní analýza MNČ (zkráceně lineární regrese) a je v současnosti k dispozici i na většině vědeckých kalkulaček. Grafické metody "proložení" bodů přímkou pomocí pravítka nebo metodou těžišť apod. a následné změření parametrů přímky z grafu je nutno považovat za vhodné pouze pro získání hrubého orientačního odhadu, neboť jsou nepřesné, neobjektivní a neposkytují informaci o přesnosti těchto odhadů.

Nelineární regrese

Linearizace – převedení nelineárního modelu na lineární

Pokud je deterministický model nelineární v parametrech (časová závislost množství reaktantu při reakci prvního řádu, závislost proudu na potenciálu v polarografii, závislost rychlostní konstanty na teplotě, Langmuirova izoterma atd.), jde o nelineární regresi (viz dále) a situace je nesrovnatelně komplikovanější. V minulosti se tyto problémy řešily linearizací; např. závislost typu

$$y = a \cdot \exp(b \cdot x) \quad (\text{III.2.7}),$$

převeďme logaritmováním do tvaru:

$$\ln y = \ln a + b \cdot x \quad (\text{III.2.8}),$$

apod. (viz. Tabulka III.2-1) a vyhodnocení provedeme následnou lineární regresí (v uvedených příkladech $\ln y$ na x). Rozdělení náhodné chyby, která zatěžuje transformovanou závisle proměnnou (zde $\ln y$) však již není v žádném případě normální, ale naopak velmi obtížně definovatelné. Tím je porušena jedna ze základních podmínek použití MNČ a takto zjištěné bodové odhady parametrů přímky (zde $\ln a$; b) jsou vychýlené a je nutno je považovat za pouze orientační, vypovídací schopnost směrodatných odchylek těchto parametrů není žádná. Linearizace je nicméně vhodná pro získání prvních odhadů parametrů pro nelineární regresí.

Tabulka III.2-1 Linearizace některých funkcí

Funkce	Lineární tvar	Způsob grafického zobrazení v lineárním grafu
$y = a + b \cdot x$		vynášíme y proti x
$y = a \cdot x^b$	$\log y = b \cdot \log x + \log a$	vynášíme $\log y$ proti $\log x$
$y = a \cdot e^{b \cdot x}$	$\ln y = \ln a + b \cdot x$	vynášíme $\ln y$ proti $\ln x$
$y = a + b / x$		vynášíme y proti $1 / x$

Získání korektních bodových odhadů parametrů nelineárních závislostí a jejich směrodatných odchylek se dnes běžně řeší různě složitými iteračními algoritmy na počítači. Problémem při použití iteračních algoritmů je nutnost zadat první odhady parametrů, ty se pak iterací zpřesňují tak, aby klesala RSC. Pokud jsou první odhady parametrů nevhodně zvolené, nebo je-li model přeurečený (tj. nelze odhadnout jednotlivé parametry, neboť změnu jednoho lze kompenzovat změnou jiného; např. když jsou při rychlé reakci prvního řádu k dispozici pouze data z "konce" reakce, kdy je množství reaktantu téměř lineární funkcí času), iterace nekonverguje ke globálnímu minimu RSC, ale pouze k lokálnímu, nebo dokonce diverguje. V tomto případě je nutné proces opakovat s jinými prvními odhady, příp. zajistit větší rozsah dat nebo zvolit jiný algoritmus. Přeurečenost modelu se projeví velkými směrodatnými odchylkami parametrů vzhledem k jejich výsledným bodovým odhadům, které pak nemají

žádnou vypovídací schopnost. Jako první odhady je možné (jak již bylo výše zmíněno) s výhodou použít výsledky z lineární regrese linearizované závislosti (pokud je linearizace možná), neboť lineární regrese konverguje vždy (vždy existuje právě jediné minimum RSC).

Pro regresní analýzu a řadu dalších statistických výpočtů existuje a je dnes běžně k dispozici komerčně dostupný software pro PC. Ke zpracování výsledků měření ve cvičení je možno využít tyto programy: lineární regresi lze provést např. v MS EXCELU, obecná nelineární regrese však v EXCELU implementována není (respektive je ji nutno provádět poměrně složitým způsobem pomocí doplňku Solver – „Solver add-in“). Pro menší objem dat (adsorpce, optická otáčivost, spektrofotometrie) lze využít program CHEMSTAT. Software Statistica (dostupná pro studenty přes CVT UP po registraci) či OPGM dokážou vyhodnotit měření zahrnující až 3000 naměřených hodnot, tj. i úlohy s počítačovým sběrem dat (konduktometrie, potenciometrická titrace apod.).

III.3 PREZENTACE VÝSLEDKŮ – POŽADAVKY NA PROTOKOLY

Řádné vedení protokolu každé laboratorní práce, jakož i pečlivé zpracování výsledků jsou předpokladem zdárného splnění uloženého úkolu. Veškeré údaje o práci při vlastním měření přesně zaznamenáváme do laboratorního deníku (viz GLP). I vynechání jediného údaje může celou práci znehodnotit. Protokol, psaný na PC -formát A4, musí být zpracován tak, aby byl i bez skript srozumitelný. Podle protokolu by měl být experiment reprodukovatelný.

Protokol o vykonané práci by měl obsahovat:

- datum, kdy byla práce vykonána, jméno autora, studijní obor
- název úkolu
- Experimentální vybavení (chemikálií, laboratorní nádobí a přístroje) použité při měření
- stručný popis vlastní práce jak byla úloha ve cvičení provedena (včetně případných odchylek od návodu).
- tabulky s naměřenými hodnotami
- příslušné grafy
- náznak výpočtu a tabulku s vypočtenými hodnotami
- závěr obsahující souhrn dosažených výsledků tj. uvedení výsledků práce, jejich srovnání s teoretickými nebo tabelovanými hodnotami
- zhodnocení, zda byl splněn úkol dané úlohy

TABULKY

Experimentální údaje se sestavují do tabulek. Každá tabulka musí být označena číslem a názvem. Tabulky obsahují logicky uspořádané sloupce (výjimečně řádky) jednotlivých měřených veličin. Pokud je měřených hodnot více, v prvním sloupci je zpravidla pořadové číslo. V záhlaví každého sloupce je zpravidla zlomek, v jehož čitateli je označení dané veličiny a ve jmenovateli jednotka, ve které jsou příslušné číselné hodnoty uvedeny. Součástí tabulky je legenda, ve které je uvedeno, o jakou závislost a za jakých podmínek jde., – u všech veličin (kromě bezrozměrných) musí být uvedeny správné jednotky, – přesnost (počet platných cifer), s níž jsou data uvedena v tabulce, musí odpovídat pravidlům, nutno doplnit výpočet chyb měření – viz. Kapitola III, str. 13.

GRAFY

Závislosti se nejnázorněji sdělují ve formě grafů. Grafy jsou zpravidla uzavřené do čtverce, o velikosti okolo 10x10 cm. Číselnými hodnotami se popisují pouze začátky a konce os, které jsou zvoleny tak, aby byla maximálně využita plocha grafu (osy nemusí tedy začínat nulou). Počet dílků, které usnadňují orientaci na jednotlivých osách, by měl být nejvýše deset. Součástí popisu os jsou i jednotky příslušných veličin, pokud jde o bezrozměrná čísla, pak se místo jednotek uvádí označení veličiny. Experimentální body se znázorňují jako uzavřené body (kolečka, čtverečky, apod. – vyplněné nebo prázdné). Body se prokládají spojitou křivkou, která odpovídá teoretické závislosti obou veličin a vlivem náhodné chyby zpravidla prochází okolo bodů. Pokud neuvádíme teoretickou křivku, ponecháme v grafu jen body, pouze ve výjimečných případech je můžeme spojit úsečkami, zpravidla pro zvýšení přehlednosti. V takovém případě je vhodné do textu uvést důvod, proč byly body spojeny. V jednom grafu je vhodné uvést více datových souborů, které se navzájem odliší tvarem bodů, pokud mají stejné veličiny na obou osách a nějak spolu logicky souvisí. Pravou osu je možné využít pro jinou proměnnou, která závisí na stejné proměnné jako proměnná na levé ose. Podobně jako u tabulky je součástí grafu rovněž legenda.

III.4 VZOROVÝ PROTOKOL

21. 10. 2013

Jméno Příjmení

Aplikovaná chemie - x. ročník

Pufrační kapacita a potenciometrické stanovení disociační konstanty

Úkol A): Určete pufrační kapacitu acetátového pufru.

Experimentální vybavení: pH-metr, skleněná a kalomelová elektroda, standardní pufrы, byreta, elektromagnetická míchačka, kádinky, 1M-NaOH, 0,1M-CH₃COOH, pipety.

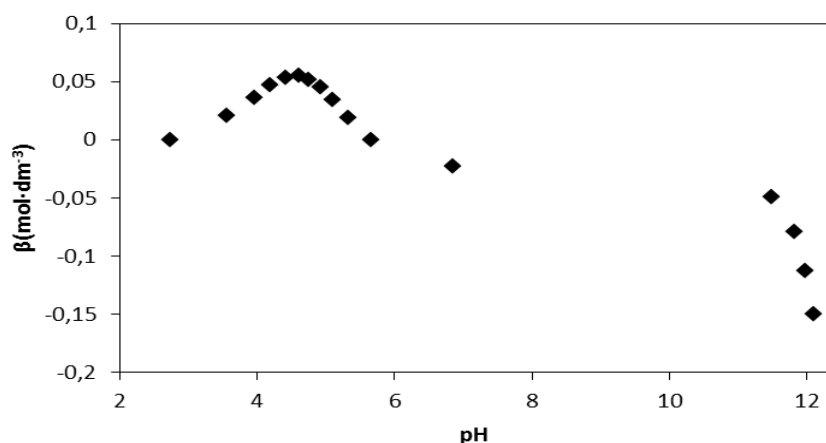
Pracovní postup: Nejdříve si pomocí standardních pufru nakalibrujeme pH-metr. Do kádinky si odpipetujeme 100 cm³ 0,1M-CH₃COOH a po 1 cm³ titrujeme roztokem NaOH. Po každém přidavku roztokem zapnutím elektromagnetické míchačky zamícháme a po jejím vypnutí změříme pH roztoku.

Vyhodnocení: Do tabulky zapíšeme spotřebu NaOH, jí odpovídající skutečnou koncentraci c_{A-}, změřené pH a pufrační kapacitu β, vypočítanou podle vztahu $\beta = \ln(10) \cdot c_{A-} \cdot (1 - c_{A-}/c_T)$. Závislosti $\beta = f(c_{A-})$ a $\beta = f(\text{pH})$ znázorníme rovněž graficky.

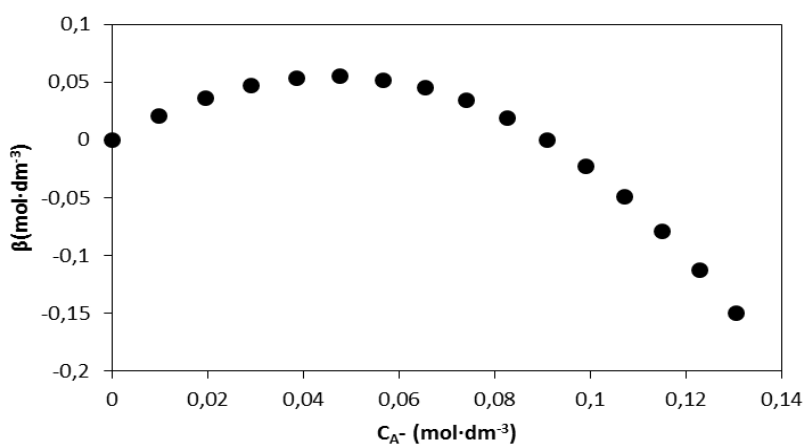
Příklad výpočtu: $\beta = \ln(10) \cdot (1.1/(100+1)) \cdot (1 - (1.1/(100+1))/((0.1 \cdot 100)/(100+1))) = 0,0205 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Tabulka 1: Hodnoty pH při titraci kyseliny octové hydroxidem sodným

V _{NaOH} / ml	pH	c _{A-} / mol.dm ⁻³	β / mol.dm ⁻³
0,00	2,73	0,0000	0
1,00	3,57	0,0099	0,021
2,00	3,97	0,0196	0,036
3,00	4,20	0,0291	0,047
4,00	4,42	0,0385	0,053
5,00	4,62	0,0476	0,055
6,00	4,76	0,0566	0,052
7,00	4,93	0,0654	0,045
8,00	5,10	0,0741	0,034
9,00	5,33	0,0826	0,019
10,00	5,66	0,0909	0
11,00	6,86	0,0991	-0,023
12,00	11,49	0,1071	-0,049
13,00	11,83	0,1150	-0,079
14,00	11,99	0,1228	-0,113
15,00	12,10	0,1304	-0,150



Obr. 1: Závislost β na pH pro acetátový pufr



Obr. 2: Závislost β na C_{A^-} pro acetátový pufr

Závěr: Cílem úlohy bylo určit pufrací kapacitu acetátového pufru. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 1.

$$\beta_{\text{MAX}} = 0,055 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ při } \text{pH} = 4,62.$$

Úkol B): Na základě metody potenciometrického měření titračních křivek určete disociační konstantu kyseliny benzoové ve vodě.

Experimentální vybavení: pH-metr, skleněná a kalomelová elektroda, standardní pufrů ke kalibraci pH-metru, 0,1M-NaOH, 0,01 M roztok kyseliny benzoové, elektromagnetická míchačka, byreta na 25 cm³, kádinky, pipety

Pracovní postup: Pomocí pufrů o známém pH nakalibrujeme pH-metr. Do kádinky si odpipetujeme 50 cm³ kyseliny benzoové postavíme na elektromagnetickou míchačku a titrujeme po 0,2 cm³, v okolí bodu ekvivalence po 0,1 cm³ 0,1M-NaOH, po každém přidavku hydroxidu zamícháme a po vypnutí míchačky změříme pH. Za bodem ekvivalence (kolem 5,0 ml) přidáme ještě 3-4x po 0,1 ml a následně pro určení horního platu křivky postačí 3-4 hodnoty po 0,5 cm³ hydroxidu.

Vyhodnocení: Do tabulky zapíšeme spotřeby hydroxidu, z nich vypočítané poměry koncentrací c_{A^-}/c_{HA} a příslušná změřená pH. Protože předpokládáme, že pH je měřeno s větší nepřesností než objem NaOH, vyčíslíme

pK' ze vztahu $pK'_A = pH - \log \frac{c_{A^-}}{c_T - c_{A^-}}$ pro každé měření zvlášť a vypočítáme aritmetický průměr pK' a směrodatnou odchylku. Graficky znázorníme závislost pH na přidaném objemu NaOH.

Poznámka: Vzhledem k tomu, že nemáme ani kyseliny ani hydroxidy přesných koncentrací je možno počítat disociační konstantu způsobem, který používá přesně určeného bodu ekvivalence. Výraz $\frac{c_{A^-}}{c_T - c_{A^-}}$ je možno

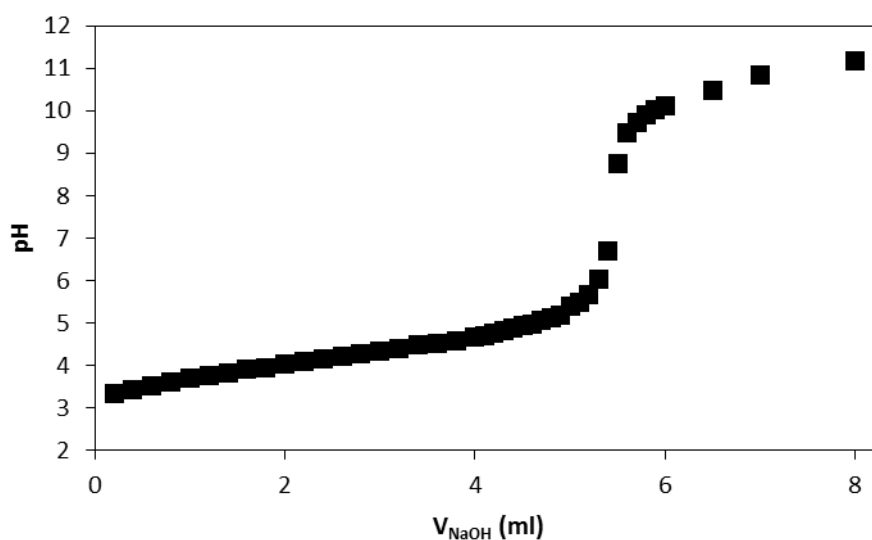
nahradit výrazem $b/s-b$, kde b je spotřeba NaOH odpovídající danému pH, s je spotřeba NaOH odpovídající bodu ekvivalence - např. 0,01M kyselina benzoová je titrována 0,1M-NaOH; bod ekvivalence 5,50;

$$pK'_A = 3,69 - \log (1/5,5-1) = 4,34$$

Tabulka 2: Závislost pH na přidaném objemu NaOH pro kyselinu benzoovou

Spotřeba NaOH ml	c_{A^-}/c_{HA}	pH	pK'	Spotřeba NaOH ml	c_{A^-}/c_{HA}	pH	pK'
0,00	-	3,33	-	4,10	0,467	4,71	4,24
0,20	-	3,35	-	4,20	0,509	4,76	4,25
0,40	-	3,42	-	4,30	0,554	4,82	4,27
0,60	-	3,52	-	4,40	0,602	4,87	4,27
0,80	-0,769	3,61	4,38	4,50	0,653	4,93	4,28
1,00	-0,653	3,69	4,34	4,60	0,709	4,98	4,27
1,20	-0,554	3,75	4,39	4,70	0,769	5,05	4,28
1,40	-0,467	3,83	4,30	4,80	0,836	5,13	4,29
1,60	-0,387	3,91	4,30	4,90	0,912	5,18	4,28
1,80	-0,313	3,95	4,26	5,00	1,000	5,39	4,39
2,00	-0,243	4,02	4,26	5,10	1,106	5,47	4,36
2,20	-0,176	4,08	4,26	5,20	1,239	5,68	4,44
2,40	-0,111	4,14	4,25	5,30	1,423	6,04	4,62
2,60	-0,047	4,21	4,26	5,40	-	6,70	-
2,80	0,016	4,27	4,25	5,50	-	8,74	-
3,00	0,079	4,33	4,25	5,60	-	9,47	-
3,20	0,143	4,39	4,25	5,80	-	9,90	-
3,40	0,209	4,47	4,26	6,00	-	10,10	-
3,60	0,278	4,53	4,25	6,50	-	10,49	-
3,80	0,349	4,59	4,24	7,00	-	10,85	-
4,00	0,426	4,68	4,25	8,00	-	11,18	-

$pK'(\text{průměr}) = 4,26 \pm 0,02.$



Obr. 3: Závislost pH na přidaném objemu NaOH – titrační křivka kyseliny benzoové.

Závěr: Cílem úlohy bylo na základě metody potenciometrického měření titračních křivek stanovit disociační konstantu kyseliny benzoové ve vodě. Disociační konstanta kyseliny benzoové je $4,26 \pm 0,22$. Tabulková hodnota pK' je 4,20.

IV. EXPERIMENTÁLNÍ ÚLOHY PRO CVIČENÍ Z FYZIKÁLNÍ CHEMIE

IV.1 ZJEDNODUŠENÉ OVĚŘENÍ PLATNOSTI BOYLEOVA-MARIOTTEOVA ZÁKONA

Chování ideálního plynu je popsáno stavovou rovnicí ideálního plynu:

$$pV = nRT \quad (\text{IV.1.1}),$$

kde p je tlak plynu, V objem plynu, n látkové množství plynu a T termodynamická teplota; R je univerzální plynová konstanta (pro normální stav 101,325 kPa, objem 1 molu 22,4 dm³ a teplotu 273,15 K je $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). V SI soustavě $[p] = \text{Pa}$, $[V] = \text{m}^3$, $[n] = \text{mol}$, $[T] = \text{K}$. Pokud je konstantní teplota plynu (izotermický děj) a pracujeme-li s jednotkovým látkovým množstvím plynu, pak platí vztah:

$$pV = \text{konst.} \quad (\text{IV.1.2}).$$

Pro dané množství plynu je tedy za konstantní teploty součin tlaku a objemu konstantní. Podle autorů je tento vztah nazýván zákonem Boyleův-Mariotteův.

Úkol: Ověřte platnost Boyleova-Mariotteova zákona pro vzduch při teplotě 25 °C.

Princip úlohy: Tlačíme-li na píst uzavřené injekční stříkačky, zmenšuje se objem vzduchu uvnitř stříkačky a současně roste jeho tlak. Provádíme-li měření při konstantní teplotě vnějšího prostředí dostatečně pomalu, lze tento děj přibližně pokládat za izotermický. Objem vzduchu uvnitř injekční stříkačky zjistíme odečtením polohy pístu na stupnici injekční stříkačky. Tlak vzduchu v injekční stříkačce můžeme jednoduše zjistit následujícím způsobem: Je-li píst v rovnováze (tj. nemusíme-li k jeho udržení v dané poloze vynakládat žádnou sílu), je tlak vzduchu uvnitř stříkačky roven vnějšímu atmosférickému tlaku p_{atm} . Uzavřenou injekční stříkačku uchytíme držákem na stojan a na upravenou horní část pístu budeme postupně klást závaží. Budeme sledovat pokles pístu. Jakmile dosáhneme poklesu o 1 ml zjistíme hmotnost závaží. Hmotnost závaží z Newtonova zákona je rovna podílu síly F a g (tíhové zrychlení $9,81 \text{ m.s}^{-2}$). Síla F způsobí zvýšení tlaku vzduchu uvnitř injekční stříkačky oproti atmosférickému tlaku p_{atm} . Pokud tedy změříme průměr pístu, spočítáme plochu pístu S a z hmotnosti závaží spočítáme sílu F , potom výsledný tlak vzduchu v injekční stříkačce je dán vztahem:

$$SF_{p_{atm}} = p \cdot T \quad (IV.1.3),$$

Pro několik měření vypočteme hodnotu součinu pV a ověříme, že tato hodnota je v souladu se vztahem (IV.1.2) konstantní. *(Musíme brát zřetel na skutečnost, že vzduch není ideálním plynem a provedení experimentu je velmi zjednodušené).*

Experimentální vybavení: Skleněná injekční stříkačka o objemu 10 cm^3 , gumová hadička, zátku, váhy s rozsahem do 2 kg, měřítko, tlakoměr.

Pracovní postup: Překontrolujeme stav injekční stříkačky – **nesmí být poškozená**, protože při zvyšujícím se tlaku by mohla prasknout. Změříme průměr pístu injekční stříkačky. Polohu pístu nastavíme na objem 10 cm^3 . Na úzký konec injekční stříkačky nasadíme těsnou gumovou hadičku a těsně ji ucpeme zátkou. Pomalým tlakem na píst (přidáváním závaží) nastavujeme postupně objem 9 cm^3 , 8 cm^3 , 7 cm^3 a 6 cm^3 a vždy odečteme hmotnost závaží (hodnota m). *Pozor, nedržíme injekční stříkačku (zkreslili bychom výsledky měření)!*

Vyjmeme zátku z injekční stříkačky a odebráním závaží připravíme injekční stříkačku na opakované měření. Měření opakujeme pětikrát. Zapišeme si atmosférický tlak, při němž bylo provedeno měření.

Vyhodnocení: Zapišeme atmosférický tlak p_{atm} , při němž bylo provedeno měření, průměr d pístu injekční stříkačky, průřez S pístu injekční stříkačky. Experimentální a vypočítané hodnoty sestavíme do tabulky (Tabulka IV.1-1).

Tabulka IV.1-1 Experimentální hodnoty hmotnosti a z nich vypočítané hodnoty tlaku, $m_{stř}$
(je průměrem z pěti měření).

V (cm^3)	$m_{stř}$ (g)	F	S.F	p_{celk}	$p \cdot V$
10					
9					
8					
7					
6					

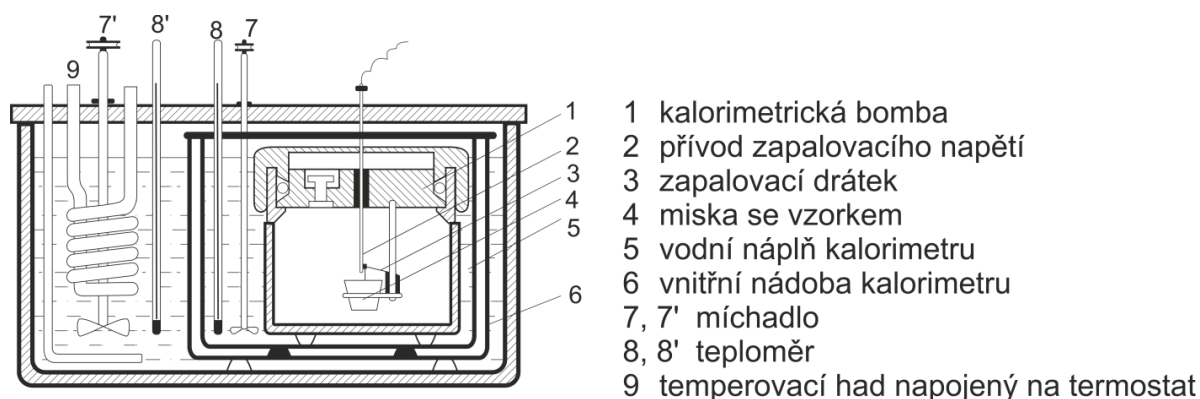
Sestrojte graf závislosti p_{celk} na objemu V (experimentální hodnoty z tabulky).

IV.2 KALORIMETRIE

Kalorimetrií nazýváme experimentální část termochemie, zabývající se měřením reakčních tepel (resp. rozpouštěcích tepel, tepel skupenských přeměn apod.). Název tohoto oboru je odvozen z dřívější jednotky pro měření tepla – kalorie ($1 \text{ cal} = 4,187 \text{ J}$). Přístroje sloužící k měření reakčních tepel nazýváme kalorimetry. V principu je kalorimetr nádoba, do níž uzavíráme studovaný systém. Teplo uvolněné či spotřebované při ději, proběhnuvším v tomto systému, se projeví ve změně některé měřitelné veličiny charakterizující celkový stav kalorimetru (např. teplota nebo objem). Pro přesné určení tohoto tepla je nutné jednak kontrolovat výměnu tepla mezi kalorimetrem a okolím, jednak, vzhledem k závislosti reakčních tepel na teplotě, udržovat teplotu v kalorimetru pokud možno na konstantní hodnotě.

Podmínku konstantní teploty při měření nejlépe dodržují tzv. izotermické kalorimetry. Nejstarším představitelem tohoto typu kalorimetrů je ledový kalorimetr, u něž se uvolněné či spotřebované teplo projeví změnou objemu rovnovážné směsi ledu s vodou, obklopující reakční nádobu. Moderní a přesnější varianta tohoto typu kalorimetru pracuje s elektrickou kompenzací reakčního tepla pomocí termočlánků. Reakční teplo se v tomto případě počítá z množství elektrické energie nutné k udržení konstantní teploty nádoby kalorimetru.

Druhým typem kalorimetrů, využívaných v běžné praxi daleko častěji, jsou kalorimetry adiabatické. Ty jsou zkonstruovány tak, aby výměna tepla mezi reakční nádobou a okolím byla co nejmenší. Typický a zřejmě nejběžnější představitel této skupiny kalorimetrů je kalorimetr vodní (Obr. IV.2-1).

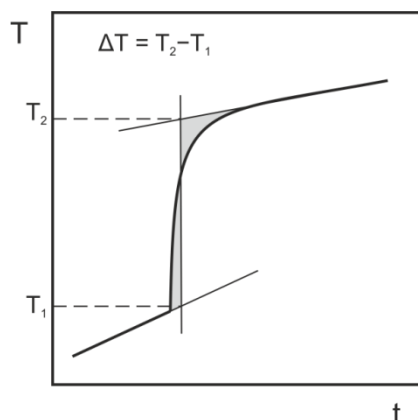


Obr. IV.2-1 Schematický náčrt vodního kalorimetru

Reakční nádoba je v tomto kalorimetru ponořena do nádoby s vodou, mezi níž a reagujícím systémem dochází k výměně tepla. Od okolí je tato soustava odizolována pláštěm naplněným opět vodou, která je v případě přesných měření termostatována. Reakční teplo spojené s průběhem reakce se pak projeví změnou teploty vody, v níž je reakční nádoba ponořena. Z této změny teploty ΔT lze pak při znalosti tzv. tepelné kapacity kalorimetru C určit hodnotu reakčního tepla. Tepelná kapacita kalorimetru, tj. množství tepla nutné na ohřátí kalorimetru o 1 K, se určuje buď za pomoci elektrického topného článku, nebo z průběhu standardní reakce (např. při měření spalných tepel je to spalování kyseliny benzoové) na základě kalorimetrické rovnice:

$$Q = C \cdot \Delta T \quad (\text{IV.2.1}).$$

Kvůli alespoň přibližnému zachování podmínky konstantní teploty volíme takové množství reagujících látek a takovou náplň vody, aby se výsledná změna teploty pohybovala okolo 1 K. Pokud se neudrží teplota obalu na stejné hodnotě jako je u vnitřní nádoby, dochází neustále k výměně tepla, takže pro přesné určení ΔT musíme vycházet z grafického záznamu průběhu teploty s časem (Obr. IV.2-2). Pro velmi přesná měření či dlouho trvající děje je navíc třeba provádět další číselné korekce zjištěné hodnoty změny teploty kalorimetru.



Obr. IV.2-2 Průběh změny teploty vodní náplně kalorimetru s časem v průběhu měření spalného tepla

Pro měření spalných tepel se u vodního kalorimetru používá modifikovaná reakční nádoba, nazývaná kalorimetrická bomba. V podstatě se jedná o tlakovou nádobu, umožňující spalovat vzorek studované látky v čistém kyslíku (Obr. IV.2-1). Obsahuje-li měřená látka v molekule atomy dusíku či síry, reagují vznikající oxidy s vodou za tvorby kyseliny dusičné či sírové. Tento děj je spojen se spotřebou tepla, proto je nutné při přesnějších měřeních provést

příslušnou korekci zjištěné hodnoty spalného tepla. Při velmi přesných měřeních je třeba zjišťovat množství vznikající kyseliny dusičné i v případě, že studovaná molekula dusík neobsahuje, protože kyslík používaný k plnění kalorimetrické bomby bývá obvykle znečištěn stopami dusíku.

Úkol: Stanovte ve vodním kalorimetru spalné teplo organické látky.

Experimentální vybavení: Vodní kalorimetr s kalorimetrickou bombou, tlaková láhev s kyslíkem, tabletovač, kyselina benzoová, vzorek organické látky (např. naftalen), odměrný roztok NaOH ($c_M = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), metyloranž (roztok indikátoru pro titraci), odporový drátek, kádinka, pipeta 10 cm^3 , titrační baňka, byreta.

Pracovní postup: Vnitřní nádobu kalorimetru naplníme zváženou (s přesností na g) destilovanou vodou tak, aby kalorimetrická bomba byla v této vodě ponořena až po kontakty zapalovacího zařízení (2800 g vody). Pokud nelze vodu navážít, použijeme odměrný válec (tím se ovšem snižuje přesnost měření). V tabletovači vylisujeme tabletu z přibližně 0,5 g kyseliny benzoové (do tablety zalisujeme 10 cm odporového drátku přesně zváženého společně se skleněnou miskou kalorimetrické bomby). Vylisovanou tabletu pak přesně zvážíme (ve skleněné misce). Misku s tabletou vložíme do držáku ve víku kalorimetrické bomby a oba konce odporového drátku uchytíme k přívodům zapalovacího napětí. Víko vložíme do čisté, vysušené kalorimetrické bomby, do níž jsme napipetovali 10 cm^3 dest. vody a zajistíme je šroubovým uzávěrem. Odšroubujeme kryt tlakového ventilku pro plnění bomby kyslíkem a na ventilek našroubujeme přívod kyslíku od tlakové bomby. Po otevření hlavního ventilu na tlakové bombě necháme kalorimetrickou bombu nejprve asi 2-5 min proplachovat mírným proudem kyslíku. Poté uzavřeme vypouštěcí ventilek (otáčením proti směru hodinových ručiček) a bombu naplníme kyslíkem na tlak 1,5 MPa. Bombu ponoříme do vody ve vnitřní nádobě kalorimetru a připojíme přívody zapalovacího napětí. Do vody dále ponoříme míchadlo a teploměr a řádně je zajistíme. Zapneme hlavní vypínač a vypínač míchání, přesvědčíme se, že míchadlo skutečně míchá a kalorimetr uzavřeme víkem. Dále zapojíme osvětlení lupy pro odečet teploty a přibližně 10 min vyčkáme na vyrovnaní teplot.

Po této době začneme s měřením v přípravné periodě před spálením vzorku. V minutových intervalech (podle indikátoru časovače na panelu kalorimetru) odečítáme teplotu vnitřní nádoby kalorimetru. Po odečtení asi 10 hodnot zapálíme vzorek v kalorimetrické bombě stisknutím zapalovacího tlačítka. Vzorek se v bombě zapálí od rozžhaveného odporového drátku a shoří. Uvolněné spalné teplo se projeví vzrůstem teploty vody ve vnitřní nádobě

kalorimetru, kterou stále odečítáme v minutových intervalech. Jakmile přestane teplota ve vnitřní nádobě stoupat, odečteme ještě asi 10 hodnot a poté měření ukončíme.

Po ukončení měření kalorimetr otevřeme, vyzvedneme míchadlo a teploměr, odpojíme přívody zapalování a vyjmeme kalorimetrickou bombu. Z kalorimetrické bomby nejprve vypustíme zbylý kyslík otevřením vypouštěcího ventilku (otáčením ve směru hodinových ručiček). Poté bombu rozebereme, do titrační baňky slejeme napipetovanou vodu a bombu vypláchneme malým množstvím destilované vody (tu přidáme do titrační baňky). Obsah baňky ztitrujeme 0,01 mol.dm⁻³ NaOH na metyloranž (pro určení vzniklého množství HNO₃ resp. H₂SO₄). V případě, že studovaná látka neobsahuje v molekule atomy dusíku či síry, není třeba titraci provádět. Kalorimetrickou bombu pečlivě vymyjeme a vysušíme pro další měření.

V dalších měřeních se vzorkem organické látky ke stanovení spalného tepla postupujeme opět podle shora uvedeného návodu.

Vyhodnocení: Z odečtených hodnot teploty v daných časových intervalech sestojíme pro každé měření graf T vs. t, z něhož graficky určíme hodnotu rozdílu teplot ΔT pro dané měření (viz obr.IV.2.2). Z měření s kyselinou benzoovou určíme na základě kalorimetrické rovnice (IV.2.1) konstantu kalorimetru C. Množství uvolněného tepla Q v této rovnici určíme z hodnoty specifického spalného tepla benzoové kyseliny a její čisté hmotnosti m ($\Delta h_{\text{spal}} = -26463 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$; 298 K) podle vztahu:

$$Q = m \cdot \Delta h_{\text{spal}} \quad (\text{IV.2.2}).$$

Za pomoci určené hodnoty konstanty kalorimetru stanovíme obdobným postupem hodnotu specifického spalného tepla Δh_{spal} vzorku organické látky. V případě, že tato látka obsahuje ve své molekule atomy síry či dusíku, provedeme korekci hodnoty Q na tepla tvorby příslušných kyselin z oxidů (pro H₂SO₄ je to $-226,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a HNO₃ $-68,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Ze zjištěné hodnoty specifického spalného tepla spočteme hodnotu molárního spalného tepla ΔH_{spal} a porovnáme ji s tabulkovou hodnotou.

IV.3 ENTALPIOMETRICKÁ ANALÝZA

Průběh chemická reakce je doprovázen výsledným tepelným efektem ΔQ , který je možno změřit vhodným způsobem jako změnu teploty ΔT . Reakční teplo při konstantním tlaku Q_p závisí na počtu molů reagující látky (n_A) a změně molární reakční entalpie (ΔH). Platí vztah

$$Q_p = n_A \Delta H \quad (\text{IV.3.1}).$$

Při dané konstantní tepelné kapacitě soustavy (C_s) se průběh reakce projeví změnou teploty soustavy (ΔT), která je s reakčním teplem a tepelnou kapacitou soustavy ve vztahu

$$\Delta T = -\frac{n_A \Delta H}{C_s} \quad (\text{IV.3.2}).$$

Takto zjištěná reakční entalpie je integrální, zahrnuje řadu dílčích dějů (hydratace, disociace).

Úkol: Stanovení rozpouštěcího tepla KCl ve vodě

Postup práce: Zjištění kalibrační konstanty entalpiografu (Stanovení neutralizačního tepla reakce HCl a NaOH). Mezi hlavní problémy termochemické analýzy patří kalibrace termochemického zařízení. Jedním ze způsobů zjištění kalibrační konstanty entalpiografu je použití standardizační reakce neutralizace kyseliny chlorovodíkové hydroxidem sodným, jejíž entalpie je $\Delta H = -57,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (dochází k uvolnění tepla).

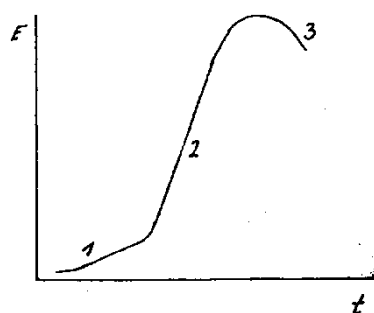
Experimentální vybavení: Entalpiograf, dávkovač NaOH, milivoltmetr, zapisovač TZ 4100, pipety, odměrné baňky 100 cm^3 , 3 M NaOH, 0,1M HCl, 0,1M NaOH, 0,05M $(\text{COOH})_2$, fenolftalein

Pracovní postup: Nejdříve musíme stanovit přesnou koncentraci 0,1M HCl, k čemuž použijeme 0,1M NaOH, jehož přesnou koncentraci stanovíme titrací standardním roztokem 0,05 M $(\text{COOH})_2$.

Do odměrných baněk 100 cm^3 napipetujeme 10-20-40-60-80-100 cm^3 0,1M-HCl a doplníme vodou. Odměrné baňky necháme temperovat ve vodní lázni entalpiografu. Napětí na můstku entalpiografu se nastaví na 0,5x3V, citlivost zapisovače x1, rozsah zapisovače 10 mV, rychlost posuvu papíru 0,25 mm/s (nastavení vždy konzultujte s vedoucím cvičení, neprovádějte je sami!). Po vytemperování se obsah první odměrné baňky přelije do nádoby entalpiografu. Ve srovnávací nádobce je 100 cm^3 destilované vody, rovněž předem vytemperované ve vodní lázni. V obou nádobkách se zapnou míchadla a vše se nechá 5 minut

temperovat. Temperování se kontroluje na zapisovači (pisátko stojí na místě). Potom se zapne posuv zapisovače a napíše se asi 2 cm předreakční části křivky. Po zapsání předreakční části křivky se přidá 5 ml 3 M NaOH a zaznamenává se reakční impuls. Nakonec na zapisovači zapíšeme poreakční část křivky, viz Obr. IV.3-1.

Závěrem provedeme stanovení zředovacího tepla NaOH a provedeme korekci naměřených dat na zředovací teplo NaOH. Do 100 ml destilované vody dáme 5 cm³ 3 M NaOH a zaznamenáme odezvu přístroje. Tuto hodnotu odečteme od hodnot naměřených při neutralizaci.



Obr. IV.3-1 Závislost teploty reakční směsi na čase (1- předreakční část křivky, 2- reakce, 3- poreakční část)

Vyhodnocení: Výšky křivek se změří a po korekci na zředovací teplo NaOH se v závislosti na koncentraci vynesou do grafu. Pomocí lineární regrese se určí směrnice závislosti. Směrnice po přepočtu na jednotku odezvy enthalpiografu je pak hledanou kalibrační konstantou přístroje. Naměřené hodnoty zapíšeme do tabulky (Tabulka IV.3-1).

Tabulka IV.3-1 Hodnoty koncentrace HCl a jim odpovídající velikost napětí (výška křivky)

Koncentrace HCl (mol·dm ⁻³)	Změna napětí (mV) Výška křivek (cm)	Výška křivky po korekci
.		
.		
.		

Stanovení rozpouštěcího tepla KCl ve vodě

Pomocí entalpiografu lze měřit i endotermické děje. Příkladem takového děje je rozpouštění KCl ve vodě, při kterém je k rozpouštění odebíráno teplo z okolí.

Pracovní postup: Navážíme vzorky KCl o hmotnostech přibližně 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 a 1,0 g KCl, přesnou hmotnost si poznamenejme s přesností na tři desetinná místa. KCl před vážením jemně roztřííme. Do měřicí a srovnávací nádoby nalijeme po 100 ml vody (předem vytemperujeme). Po zapnutí míchání rychle vsypeme KCl do měřicí nádoby a zaznamenejme závislost teploty na čase. Totéž provedeme pro všechny vzorky KCl.

Vyhodnocení: Při znalosti kalibračního faktoru entalpiografu přepočteme změnu teploty na teplo Q_{rozp} spotřebované pro rozpuštění daného vzorku KCl. Naměřené hodnoty zapíšeme do tabulky (Tabulka IV.3-2).

Tabulka IV.3-2 Vyhodnocení údajů z entalpiografu

m KCl (g)	$c_{\text{KCl}} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$n_{\text{KCl}} (\text{mol})$	Výška křivek (cm)	Teplo $Q_{\text{rozp.}} (\text{J})$

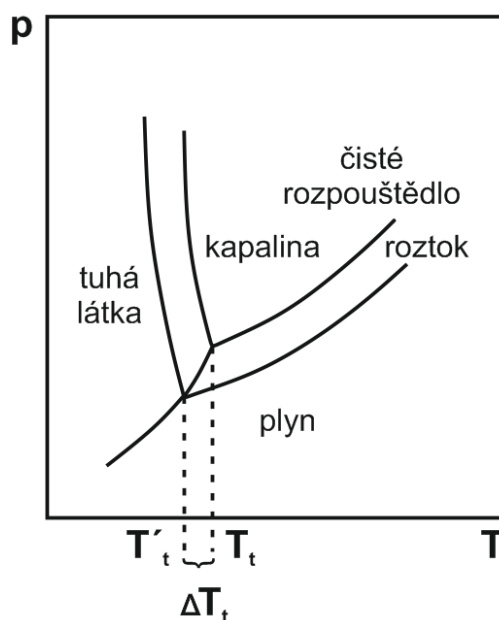
Sestrojíme závislost spotřebovaného tepla na látkovém množství vzorku. Výsledek porovnáme s tabulkovou hodnotou ($\Delta H = 18,8 \text{ kJ/mol}$).

IV.4 KRYOSKOPIE – STANOVENÍ MOLÁRNÍ HMOTNOSTI LÁTKY

Se snížením tlaku nasycené páry nad roztokem netěkavých látek proti tlaku nasycené páry nad čistým rozpouštědlem přímo souvisí snížení teploty tuhnutí těchto roztoků. Podstata tohoto snížení je patrná ze srovnání stavového diagramu roztoku a rozpouštědla.

Teplota rovnovážné koexistence tuhé a kapalné fáze při standardním tlaku je u roztoku nižší než u čistého rozpouštědla – Obr. IV.4-1.

Pro zředěné roztoky byla experimentálně i teoreticky zjištěna přímá úměrnost mezi změnou teploty tuhnutí roztoku a molalitou rozpuštěné látky. Na tomto faktu je založena kryoskopická metoda stanovení molární hmotnosti.



Obr. IV.4-1 Schéma fázového diagramu objasňujícího kryoskopický efekt

Vychází se z rovnice

$$\Delta T_t = \frac{M_1 \cdot R \cdot T_0^2}{\Delta H_{o,t}} \cdot \frac{m_2}{M_2 \cdot m_1} \quad (\text{IV.4.1}),$$

kde ΔT_t je snížení teploty tuhnutí roztoku oproti čistému rozpouštědlu, M_1 je molární hmotnost rozpouštědla (v $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), T_0 je teplota tuhnutí čistého rozpouštědla, $H_{o,t}$ je molární entalpie tání rozpouštědla a druhý zlomek představuje molalitu rozpuštěné látky ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$). Výraz $M_1 \cdot R \cdot T_0^2 / \Delta H_{o,t} = K_K$ se nazývá kryoskopická konstanta ($\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) a rovnice (IV.4.1), jejím zavedením přechází na tvar

$$\Delta T_t = \frac{K_K \cdot m_2}{M_2 \cdot m_1} \quad (\text{IV.4.2}).$$

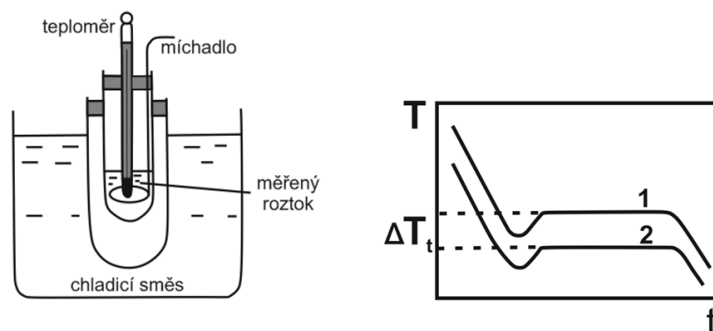
Hodnoty kryoskopických konstant pro různá rozpouštědla jsou uvedeny v tabulce (Tabulka IV.4-1). Určíme-li hodnotu T_t pro roztok studované látky, lze pak na základě rovnice (IV.4.2) určit její molekulovou hmotnost.

Tabulka IV.4-1 Teploty tání, kryoskopické konstanty a hustoty některých rozpouštědel

Látka	T_t (K)	K_K (K·kg·mol ⁻¹)	ρ_{25} (kg·m ⁻³)
benzen	278,6	5,069	0,8737
cyklohexanol	293,1	38,280	0,9684
kyselina octová	289,7	3,570	1,0437
voda	273,1	1,859	0,9971

Úkol: Stanovte kryoskopicky molární hmotnost kyseliny benzoové a naftalenu.

Experimentální vybavení: Aparatura pro kryoskopické stanovení molární hmotnosti, Beckmannův teploměr, toluen, roztoky kyseliny benzoové resp. naftalenu v toluenu ($c = 3$ g/100 cm³), led.



Obr. IV.4-2 Kryoskopická aparatura (vlevo), Grafické znázornění změny "teploty" s časem při kryoskopickém stanovení molární hmotnosti látek. 1-čisté rozpouštědlo, 2-roztok (vpravo)

Pracovní postup: Pokud není Beckmannův teploměr nastaven (určí vedoucí cvičení), nastavíme jej na daný teplotní rozsah (viz poznámka).

Sestavíme kryoskopickou aparaturu dle Obr. IV.4-2. Z vody a ledu připravíme lázeň o teplotě 2-3 °C. Do suché kryoskopické nádoby nalejeme tolik toluenu, aby byl ponořen konec

Beckmannova teploměru se rtutí (asi 30 cm³), vložíme míchadlo a aparaturu ponoříme do chladicí lázně. Míchadlem intenzívně mícháme a odečítáme ve 20 s intervalech "teplotu" od okamžiku, kdy začne rtuť na stupnici klesat. V závislosti "teplota" - čas se musí objevit prodleva, související s tuhnutím rozpouštědla – viz Obr. IV.4-2. Tím jsme stanovili "teplotu" tuhnutí čistého rozpouštědla. Stejným způsobem stanovíme i "teplotu" tuhnutí roztoku. "Teplota" je uvedeno v uvozovkách proto, neboť Beckmannův teploměr měří relativní teplotu, podle toho jak je nastaven.

Vyhodnocení: Sestrojíme graf závislosti "teploty" na čase. U jednotlivých křivek určíme průměrnou teplotu prodlevy a z rozdílu teplot prodlevy na křivce rozpouštědla a roztoku hodnotu ΔT_t . Ze vztahu (IV.4.2) pak vypočítáme molární hmotnost rozpuštěné látky.

Poznámka: Nastavení Beckmannova teploměru

Pro nastavení Beckmannova teploměru si připravíme dvě lázně – nastavovací a kontrolní. Kontrolní má mít teplotu, jež se rovná počátku teplotního intervalu, v němž budeme měřit. Teplotu nastavovací lázně volíme podle toho, bude-li teplota při měření klesat či stoupat. V prvním případě musí být teplota nastavovací lázně o 2-3 °C vyšší než kontrolní, ve druhém případě musí být vyšší o 6-7 °C.

Po vložení teploměru do nastavovací lázně pozorujeme rtuť v kapiláře. Jestliže se nám přelee do zásobní nádobky, znamená to, že teploměr byl nastaven na teplotu nižší, než potřebujeme, a proto je nutno pro naše měření rtuť ve sloupci ubrat. Jestliže se naopak rtuť na stupnici vůbec neobjeví, byl teploměr nastaven na vyšší teplotu a je jí třeba naopak přidat.

Rtuť ubereme ze sloupce tak, že teploměr na několik minut vložíme do nastavovací lázně. Po vyhrátí teploměru jej vytáhneme levou rukou z lázně a pravou opatrně, ale dostatečně prudce udeříme do zápěstí levé ruky. Tím se přebytečná rtuť ze sloupce utrhne a spadne do zásobníku. Dáme-li nyní teploměr do kontrolní lázně, měl by být sloupec rtuti nyní na správném místě na stupnici (na konci, bude-li teplota klesat a na počátku, bude-li naopak stoupat).

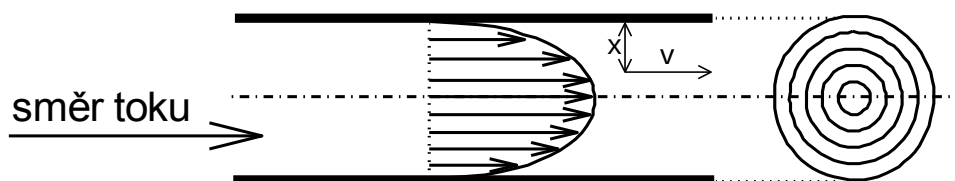
Při nedostatku rtuti ve sloupci je nejprve třeba teploměr zahřát na teplotu, při níž sloupec rtuti dosáhne ústí zásobníku v horní části teploměru. Teploměr potom obrátíme kuličkou vzhůru a opatrným poklepnutím spojíme rtuť ve sloupci se rtutí v zásobníku. Teploměr obrátíme opět kuličkou dolů a ponoříme do nastavovací lázně (pozor na velký rozdíl teplot, který by mohl teploměr poškodit!). Po vytemperování teploměru v této lázni opět utrheme sloupec rtuti v

kapiláře od přebytku rtuti v zásobníku opatrným klepnutím. V kontrolní lázni zkontrolujeme správnost nastavení teploměru.

Pro měření v toluenu zkontrolujeme správnost nastavení ponořením do lázně o teplotě tuhnutí čistého toluenu. Rtuť v kapiláře musí pro tuto teplotu vystoupit do horní části stupnice.

IV.5 VISKOZITA

Přitažlivé síly mezi molekulami kapaliny se projevují v odporu, který zpomaluje pohyb kapalin. Kvantitativně tento jev popisuje veličina zvaná viskozita. Ta je tedy projevem vnitřního tření, které brzdí pohyb kapaliny při jejím průtoku trubicí. Rozdělíme-li si průřez trubice na soustředná mezikruží, lze velikost brzdné síly, působící na vrstvičku kapaliny vzdálenou od stěny trubice dx a pohybující se vůči ní rychlostí dv (Obr. IV.5-1), vyjádřit Newtonovým zákonem viskózního toku:



Obr. IV.5-1 Rychlostní profil uvnitř kapaliny proudící trubicí

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dx} \quad (\text{IV.5.1}),$$

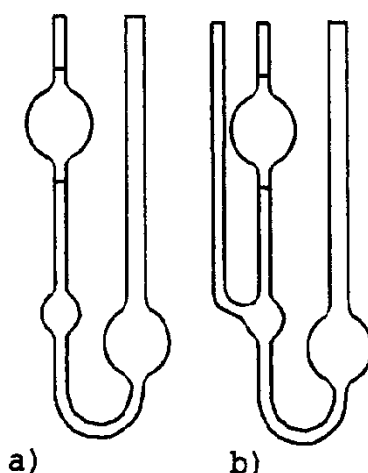
kde S je styčná plocha kapaliny se stěnou trubice. Konstanta úměrnosti η vystupující v rovnici (IV.5.1) je tzv. dynamický viskozitní koeficient nebo zkráceně dynamická viskozita. Hlavní jednotkou dynamické viskozity je Pa.s, dříve používanou jednotkou byl poise ($1 \text{ P} = 10^{-1} \text{ Pa.s}$). Za pomoci Newtonova zákona viskózního toku odvodil Poiseuille rovnici pro průtok určitého objemu kapaliny V za čas t trubicí o délce l a poloměru r :

$$V = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p \cdot t}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad (\text{IV.5.2}),$$

kde Δp je rozdíl tlaků na začátku a na konci trubice. Viskozita se projevuje též při pohybu těles v kapalinách. Pohyb kulové částice o poloměru r v kapalině o viskozitě η rychlostí v popsal Stokes rovnici:

$$F = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \quad (\text{IV.5.3}).$$

Pro měření viskozity kapalin bylo vyvinuto několik typů viskozimetrů, z nichž nejpoužívanější jsou viskozimetry průtokové (též kapilární) využívající Poiseuilleova vztahu a viskozimetry kuličkové, pracující na základě Stokesovy rovnice.



Obr. IV.5-2 Základní typy kapilárních viskozimetrů: a) Ostwaldův, b) Ubbelohdeho

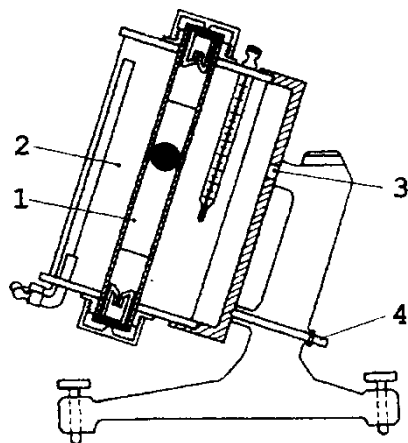
U průtokových viskozimetrů se měří doba průtoku přesně určeného objemu kapaliny kapilárou vhodného průměru (podle požadovaného rozsahu měření viskozitního koeficientu). Typickým představitelem této skupiny viskozimetrů je tzv. Ostwaldův viskozimetr či zdokonalený viskozimetr Ubbelohdeho (Obr. IV.5-2). Při průtoku kapaliny kapilárou neplatí přesně předpoklady o laminárním proudění použité Poiseuillem při odvození jeho vztahu, proto se provádí měření viskozity těmito viskozimetry relativně. Při tomto relativním měření se srovnávají doby průtoku měřené kapaliny a kapaliny o známé viskozitě (např. voda). Hnací silou průtoku kapaliny kapilárou je v tomto případě hydrostatický tlak sloupce kapaliny, jehož hodnota je ovlivněna hustotou kapaliny. Proto je třeba při výpočtu neznámé viskozity uvážit rozdílné hustoty měřených kapalin ρ_1 , ρ_2 :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (\text{IV.5.4}).$$

Rovněž v případě kuličkových viskozimetrů, založených na měření doby pádu kuličky ve viskozním prostředí, nejsou zcela přesně zachovány podmínky, pro něž byla odvozena Stokesova rovnice. Proto se i v tomto případě provádí měření viskozity relativně, vzhledem k vhodnému standardu. Za tímto účelem jsou již výrobcem proměřeny viskozity standardu s danou dvojicí kulička – trubice, použitou ve viskozimetru, a neznámá viskozita se počítá z doby pádu kuličky t podle rovnice, obsahující tuto konkrétní charakteristiku viskozimetru v konstantě K , zvané kuličková konstanta

$$\eta = t \cdot (\rho_k - \rho) \cdot K \quad (\text{IV.5.5}),$$

Kde ρ_k je hustota materiálu kuličky a ρ je hustota měřené kapaliny. Typickým představitelem této skupiny viskozimetrů je Höpplerův viskozimetr (Obr. IV.5-3).



Obr. IV.5-3 Höpplerův viskozimetr: 1-měrná trubice s kuličkou, 2-termostatovaný plášť, 3-otočný závěs, 4-západka

Z dalších typů viskozimetrů je třeba ještě jmenovat viskozimetry výtokové (měří se doba výtoku přesného objemu kapaliny z kalibrovaného otvoru v nádobě) a viskozimetry rotační (měří se brzdící síla, jakou působí kapalina na válcové či kuželové těleso, které v ní rotuje). Viskozita kapalin výrazně závisí na teplotě, přičemž tvar této závislosti je obdobný závislosti rychlosti reakce na teplotě:

$$\eta = A \cdot \exp(\Delta E_{\text{vis}}/RT) \quad (\text{IV.5.6}).$$

kde ΔE_{vis} je tzv. aktivační energie viskózního toku a A je empiricky určená konstanta (ostatní veličiny mají obvyklý význam).

Viskozita kapalin a její teplotní závislost má velký význam nejen v technické praxi (doprava a míchání kapalin, maziva), ale je důležitou veličinou i ve výzkumné sféře, např. při studiu roztoků polymerů. Ze závislosti viskozity roztoků polymerů na jejich koncentraci lze určit průměrnou molekulovou hmotnost daného polymeru. Mezi hodnotou tzv. limitního viskozitního čísla (vnitřní viskozity) $[\eta]$ a molekulovou hmotností rozpuštěného polymeru totiž platí empirický Houwinkův-Kuhnův-Markův vztah:

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (\text{IV.5.7}),$$

kde K , a jsou experimentálně určené koeficienty a M je průměrná molekulová hmotnost polymeru. Limitní viskozitní číslo $[\eta]$ se získá extrapolací tzv. viskozitního čísla

(redukované viskozity) $\eta_{\text{red}} = \eta_{\text{sp}}/c$ na nulovou koncentraci c rozpuštěného polymeru. Vlastní hodnotu specifické viskozity η_{sp} , nutnou pro výpočet viskozitního čísla, lze určit přímo z viskozitních měření roztoku polymeru a rozpouštědla:

$$\eta_{\text{sp}} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (\text{IV.5.8}),$$

kde $\eta_{\text{rel}} = \eta/\eta_0$ a η, η_0 jsou viskozity roztoku, resp. rozpouštědla. Při použití dostatečně zředěných roztoků polymerů lze v rovnici (IV.5.4) pro určení viskozity z měření kapilárním viskozimetrem položit $\rho_0 = \rho$, čímž se značně zjednoduší určení relativní viskozity $\eta_{\text{rel}} = \eta/\eta_0 = t/t_0$ (t a t_0 jsou doby průtoku roztoku a čistého rozpouštědla).

Úkol A: Určete aktivační energii viskózního toku pro glycerol na základě měření teplotní závislosti jeho viskozity Höpplerovým viskozimetrem.

Experimentální vybavení: Höpplerův viskozimetr, stopky, termostat, glycerol.

Pracovní postup: Měrnou trubici viskozimetru naplníme čistým glycerolem. Do trubice pak vložíme kuličku č. 4 ze standardní sady dodávané s viskozimetrem. Trubicu uzavřeme zátkou s těsněním a zátku zajistíme uzávěrem. (Pokud je již viskozimetr glycerolem naplněn, tyto operace vynecháme.) Za pomoci termostatu, propojeného s pláštěm viskozimetru, vytemperujeme trubici na 20°C (podle teploměru umístěného přímo v temperovacím plášti viskozimetru). Po ustálení požadované teploty povytažením zajišťovací západky (v zadní části stojanu viskozimetru) otočíme měrnou trubici viskozimetru o 180° až západka zaskočí do nové polohy. Tím se uvede v pohyb kulička, přičemž změříme dobu jejího průchodu mezi krajními ryskami trubice (dráha 10 cm). Měření opakujeme minimálně 3x, přitom rozptyl naměřených časů od průměrné hodnoty by neměl převyšovat 5 s. Po skončení měření při jedné teplotě přestavíme termostat na novou teplotu a po jejím ustálení provedeme měření podle předchozího postupu. Měření provádíme pro teploty 20 až 40°C v krocích po 5°C. (Po ukončení všech měření vypněte pouze termostat; viskozimetr nerozebírejte a nevylévejte glycerol!)

Vyhodnocení: Höpplerův viskozimetr patří do třídy Stokesovských (kuličkových) viskozimetrů. Vzhledem k nedodržení přesných podmínek proudění platných pro odvození Stokesovy rovnice je třeba provádět měření relativně. Průměrné hodnoty doby pádu kuličky proto přepočítáváme na hodnotu viskozity η (mPa.s) za pomoci empirické rovnice (IV.5.5),

kam pro kuličku č.4 dosazujeme $\rho_k = 8,147 \text{ g.cm}^{-3}$, $K = 1,2323 \text{ mPa.cm}^3.\text{g}^{-1}$. Dobu pádu kuličky mezi krajními ryskami trubice t dosazujeme v sekundách. Hustoty glycerolu (g.cm^{-3}) pro měřené teploty jsou uvedeny v tabulce IV.5-1.

Máme-li k dispozici PC a vhodný software, vyhodnotíme nelineární závislost (IV.5.6). nelineární regresí η proti T . Neznámými parametry zde jsou ΔE_{vis} a A .

Orientační výsledek lze získat i lineární regresí $\ln \eta$ proti $1/T$ po linearizaci

$$\ln \eta = \ln A + \Delta E_{\text{vis}} / RT \quad (\text{IV.5.9}).$$

Ze směrnice $\Delta E_{\text{vis}} / R$ vyčíslíme ΔE_{vis} . Graficky znázorníme závislost $\eta = f(T)$, příp. $\ln \eta = f(1/T)$.

Tabulka IV.5-1 Závislost hustoty glycerolu na teplotě

$T/^{\circ}\text{C}$	20	25	30	35	40
$\rho_{\text{glycerol}} / \text{g.cm}^{-3}$	1,2631	1,2682	1,2551	1,2520	1,2489

Úkol B: Z měření koncentrační závislosti viskozity roztoku škrobu určete jeho průměrnou molekulovou hmotnost.

Experimentální vybavení: Ubbelohdeho kapilární viskozimetr, stopky, nálevka, roztok škrobu o koncentraci 10 g.dm^{-3} , odměrné baňky o objemu 100 cm^3 , pipety, kádinky.

Pracovní postup: Viskozimetr naplníme roztokem škrobu tak, aby jeho hladina sahala v dolní nádobce mezi vyznačené rysky (asi 20 cm^3). Vakuem přesajeme roztok do horní nádoby a po odpojení vakua měříme dobu, za kterou proteče příslušný objem kapaliny kapilárou (to je dobu, za kterou poklesne hladina z horní rysky nad nádobkou na rysku dolní). Měření opakujeme minimálně třikrát, jednotlivá měření by se neměla lišit o více než 5% měřené hodnoty.

Pro další měření napipetujeme do 100 cm^3 odměrné baňky 75 cm^3 základního roztoku škrobu a doplníme po rysku destilovanou vodou. Z viskozimetru vylejeme předešlý roztok, propláchneme jej malým množstvím připraveného zředěnějšího roztoku škrobu, naplníme jej a změříme dobu průtoku podle předchozího postupu.

Dále pokračujeme se zředováním roztoku škrobu (75 cm^3 předchozího roztoku škrobu se zředí v odměrné bance na 100 cm^3 dest. vodou) a proměřováním viskozity podle předchozího postupu. Měření ukončíme při poklesu koncentrace škrobu v roztoku pod 1 g.dm^{-3} . Na závěr provedeme měření s čistou destilovanou vodou.

Vyhodnocení: Nejprve určíme pro každou měřenou koncentraci roztoku škrobu jeho specifickou viskozitu η_{sp} podle rovnice (IV.5.8), kam za hodnotu relativní viskozity dosadíme $\eta_{\text{rel}} = \eta/\eta_0 = t/t_0$, (veličiny s indexem 0 jsou určeny pro čisté rozpouštědlo - vodu). Vztažením získané hodnoty specifické viskozity na koncentraci daného roztoku (v g.dm^{-3}) pak získáme tzv. redukovanou viskozitu: $\eta_{\text{red}} = \eta_{\text{sp}}/c$. Lineární regresí závislosti η_{red} vs. c získáme z posunutí regresní přímky hodnotu vnitřní viskozity $[\eta]$ (limita redukové viskozity pro nulovou koncentraci). Za pomoci Houwinkova-Kuhnova-Markova vztahu - rovnice (IV.5.8) (pro vodný roztok škrobu je $K = 3,7 \cdot 10^{-5}$; $a = 0,81$) pak určíme průměrnou molekulovou hmotnost škrobu M (10^4 g.mol^{-1}). Graficky znázorníme závislost η_{red} vs. c , čárkovaně vyznačíme extrapolaci na $c = 0$ a odečteme hodnotu vnitřní viskozity. Takto graficky určenou hodnotu vnitřní viskozity porovnáme s hodnotou získanou z lineární regrese.

IV.6 MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ KAPALIN

Mechanické vlastnosti povrchu kapaliny lze přirovnat k vlastnostem hypotetické blanky, která pokrývá povrch kapaliny, která je ve stavu napětí (povrchové napětí). Povrchové napětí působí v rovině povrchu kapaliny a klade odpor snaze zvětšit plochu povrchu kapaliny. Povrchová vrstva kapaliny má řádově tloušťku asi 10^{-9} m a chová se jako pružná blána. Pomocí síly F , která působí na jednotkovou délku okraje l povrchu kapaliny, je kolmá k této délce a leží v rovině povrchu kapaliny, je definováno povrchové napětí

$$\sigma = \frac{dF}{dl} \quad (\text{IV.6.1}).$$

Jednotkou povrchového napětí v soustavě SI je N.m^{-1} . Povrchové napětí je závislé na teplotě – s rostoucí teplotou klesá, při kritické teplotě je nulové. Povrchové napětí roztoků je také možno ovlivnit typem a množstvím rozpuštěné látky. Zatímco některé látky (zejména ty, které obsahují dlouhý nepolární řetězec – např. mýdla, saponáty apod., tzv. povrchově aktivní látky) povrchové napětí vody výrazně snižují již při nízkých koncentracích, jiné látky (zejména iontové sloučeniny) povrchové napětí vody mírně zvyšují. S rostoucí koncentrací rozpuštěné látky roste i změna povrchového napětí.

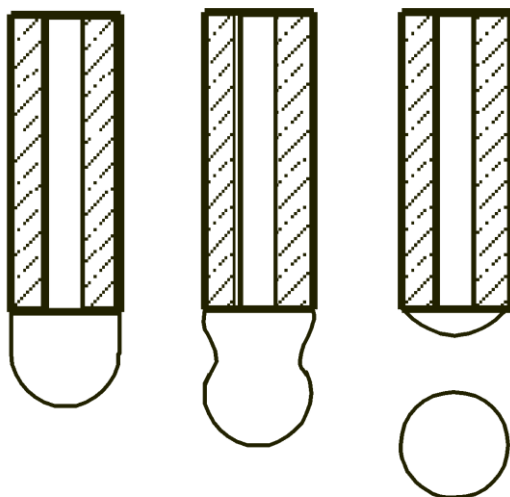
Pro měření povrchového napětí existuje řada metod – odtrhávací, kapková, z výstupu v kapiláře, stalagmometrem, bublinková, pomocí torzních vah.

Úkol: A) Měření povrchového napětí kapkovou metodou

Necháme-li kapalinu volně vytékat z tlustostěnné zabroušené kapiláry, zůstává kapalina lpět na jejím spodním okraji ve tvaru kapky, která se odtrhne v okamžiku, kdy tíha kapky je právě rovna síle povrchového napětí. Platí rovnice

$$m g = 2 \pi r \sigma \quad (\text{IV.6.2}),$$

kde r je vnější poloměr kapiláry, m hmotnost kapky. Takto určená hodnota povrchového napětí by však byla velmi nepřesná, protože neodkápne celá kapka, ale asi jen $2/3$ objemu, zbytek zůstává lpět na spodním okraji kapiláry. Před ukápnutím se kapka zaškrtní, a tím se odtrhne na menším obvodu, než je obvod kapiláry. (Obr. IV.6-1).



Obr. IV.6-1 Zaškrcení kapky

Platí však, že při použití stejné kapiláry, je zúžení i poměrná část kapky, která zůstane lpět na kapiláře, u různých kapalin, **kteře smáčejí** stěny kapiláry, stejná. Označíme-li tedy povrchové napětí jedné kapaliny σ_1 a hmotnost kapky m_1 , pro druhou kapalinu σ_2 a m_2 , dostáváme porovnáním poměr:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad (\text{IV.6.3}).$$

Odtud lze neznámé povrchové napětí určit pomocí hmotností kapek jedné a druhé kapaliny úpravou vztahu (IV.6.3). Při měření kapkovou metodou vycházíme z této rovnice a metodu užíváme **pouze jako srovnávací**. Vzhledem k nemožnosti určit hmotnost jedné kapky, necháme vždy odkapat větší počet kapek (50, 100, 200), určíme jejich hmotnost M_1 resp. M_2 a pro povrchové napětí potom máme výraz

$$\sigma_1 = \frac{M_1}{M_2} \frac{n_2}{n_1} \sigma_2 \quad (\text{IV.6.4}),$$

kde n_1 a n_2 jsou odpovídající počty kapek.

Experimentální vybavení: tlustostěnná zabroušená kapilára (lze nahradit i pipetou), kádinka, stojan, digitální váhy, destilovaná voda, neznámá kapalina

Pracovní postup: Nejdříve určíme hmotnost suché kádinky – M_0 . Následně do kádinky necháme zabroušenou kapilárou odkapat n_1 kapek zkoumané kapaliny, určíme hmotnost

kádinky s kapalinou – M_1' . Hmotnost kapaliny je dána vztahem $M_1 = M_1' - M_0$. Měření opakujeme desetkrát nebo měříme postupnou metodou – vážíme kádinku vždy po přidání n_1 kapek. Potom kapiláru propláchneme destilovanou vodou a stejné měření provedeme pro destilovanou vodu – určíme hmotnost M_2 celkem n_2 kapek vody. Počty kapek volíme tak, aby se hmotnosti M_1 a M_2 od sebe příliš nelišily.

Vyhodnocení: Z tabulek určíme pro změřenou laboratorní teplotu hodnotu povrchového napětí destilované vody pro danou teplotu a vypočteme povrchové napětí neznámé kapaliny. Dle vztahu (III.1.1) vypočítáme směrodatnou odchylku.

Úkol: B) Stalagmometrickou metodou stanovte závislost povrchového napětí roztoků saponátu na jeho koncentraci.

Princip metody je stejný jako u kapkové metody, zkoumáme však počet kapek, které se utvoří z daného objemu V zkoumané a srovnávací kapaliny. Vytvoří-li se z objemu V zkoumané kapaliny n_1 kapek o hmotnosti $M_1 = n_1 m_1$, protože platí $M_1 = \rho_1 V$, odtud $m_1 = \frac{\rho_1 V}{n_1}$.

Analogicky pro srovnávací kapalinu dostaneme $m_2 = \frac{\rho_2 V}{n_2}$. Dosazením do vztahu pro výpočet povrchového napětí srovnávací metodou dostáváme vztah:

$$\sigma_1 = \frac{\rho_1}{\rho_2} \frac{n_2}{n_1} \sigma_2 \quad (\text{IV.6.5}),$$

Při použití této metody není třeba vážit, ale je nutné určit hustotu kapaliny.

Experimentální vybavení: stalagmometrická trubice, 4 odměrné baňky 25 cm^3 , dělená pipeta 20 cm^3 , gumový balónek, 5 kádinek 25 cm^3 , 2 kádinky 50 cm^3 , zásobní roztok saponátu o koncentraci přibližně 1 g dm^{-3} (přesná koncentrace je uvedena na láhvi), pyknometr o objemu 5 cm^3 .

Pracovní postup: Do čtyř odměrných baněk 25 cm^3 napipetujeme 5, 10, 15, 20 ml zásobního roztoku saponátu a po rysku doplníme destilovanou vodou. Nejdříve provedeme měření s destilovanou vodou a následně s roztoky dle vzrůstající koncentrace saponátu. Stalagmometr vždy před dalším měřením propláchneme měřeným roztokem. Pomocí gumového balónku nasajeme do stalagmometru zkoumanou kapalinu nad rysku Z_1 . Kapalinu necháme odkapávat do kádinek 25 cm^3 , počítáme kapky, které se vytvoří dokud hladina neklesne pod spodní

rysku Z_2 . Každé měření 5x opakujeme. Pyknometricky zjistíme hustoty jednotlivých měřených roztoků.

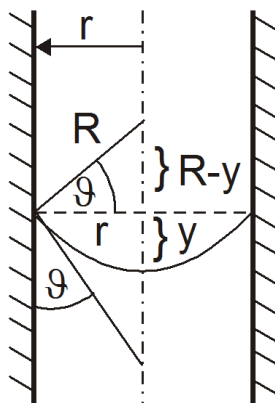
Vyhodnocení: Výsledky sestavíme do tabulky. Vypočteme průměrné hodnoty počtů kapek a z nich vypočteme povrchové napětí. Dle vztahu (III.1.1) vypočítáme směrodatnou odchylku. Sestrojíme graf závislosti povrchového napětí na koncentraci saponátu.

Úkol: C) Měření povrchového napětí kapalin z výstupu v kapiláře

Ponoříme-li kapiláru do kapaliny, která smáčí její stěny, vystoupí kapalina do výšky h nad povrch hladiny. Povrch kapaliny v kapiláře má tvar části kulové plochy o poloměru R . Tlak pod zakřiveným povrchem kapaliny je menší než pod povrchem rovinným. Rozdíl těchto tlaků je vyrovnán hydrostatickým tlakem sloupce kapaliny v kapiláře. Platí vztah:

$$\frac{2\sigma}{R} = h\rho g \quad (\text{IV.6.6}),$$

kde σ je povrchové napětí, ρ je hustota kapaliny, R je poloměr kulové plochy ($R > r$). Z Obr. IV.6-2 je vidět, že pro krajový úhel ϑ lze psát:



Obr. IV.6-2 Řez kapilárou

$$\cos \vartheta = \frac{r}{R} \quad (\text{IV.6.7}),$$

a povrchové napětí lze potom vyjádřit pomocí vztahu:

$$\sigma = \frac{r h \rho g}{2 \cos \vartheta} \quad (\text{IV.6.8}),$$

Úhel ϑ je pro kapaliny smáčející stěny kapiláry velmi malý ($\vartheta \div 8^\circ \text{C}$) a $\cos \vartheta \div 0,99$. Pro méně přesná měření lze položit $\cos \vartheta = 1$.

Poznámka: V případě, kdy má být přesnost měření větší než 1 % nebo kapalina nesmáčí dokonale stěny kapiláry, je třeba $\cos \vartheta$ určit přesněji – změříme hloubku y kulového vrchlíku, který je tvořen hladinou kapaliny v kapiláře. Potom platí $R^2 = (R-y)^2 + r^2$, odtud lze vyjádřit

$$R = \frac{y^2 + r^2}{2y}, \text{ což po dosazení do výrazu } \cos \vartheta = \frac{r}{R} \text{ dává} \quad (\text{IV.6.9}),$$

$$\cos \vartheta = \frac{2ry}{y^2 + r^2} \quad (\text{IV.6.10}).$$

Experimentální vybavení: kalibrovaná kapilára, kádinka 100 cm^3 , teploměr, pyknometr, destilovaná voda, neznámá kapalina

Pracovní postup: Pyknometricky určíme hustoty obou kapalin. Do kádinky odměříme přibližně 75 ml měřené kapaliny, po vyznačenou rysku na kádince ponoříme do kapaliny kapiláru, kterou uchytíme držákem na stojan. Odečteme výšku výstupu kapaliny v kapiláře. Měření opakujeme 10x (pouze vysunutí a opětovné vnoření prázdné kapiláry do měřené kapaliny). Povrchové napětí srovnávací kapaliny najdeme pro danou laboratorní teplotu v laboratoři v tabulce, která je u kapaliny přiložena. Vypočteme hodnotu povrchového napětí zkoumané kapaliny a střední nejistotu výsledku:

$$\bar{\delta}\sigma_1 = \sigma_1 \sqrt{\left(\frac{\bar{\delta}h_1}{h_1}\right)^2 + \left(\frac{\bar{\delta}h_2}{h_2}\right)^2} \quad (\text{IV.6.11}).$$

Vyhodnocení: Povrchové napětí zkoumané kapaliny srovnáváme s povrchovým napětím destilované vody (nebo jiné známé kapaliny). V tomto případě není nutné určovat vnitřní poloměr kapiláry a za předpokladu, že i krajové úhly jsou srovnatelné, není třeba určovat ani $\cos \vartheta$. Potom lze odvodit vztah:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{h_1 \rho_1}{h_2 \rho_2} \quad (\text{IV.6.12}),$$

kde indexy 1 označují zkoumanou kapalinu, indexy 2 kapalinu srovnávací. Z tohoto vztahu vypočítáme σ_1 . Změřené a vypočítané hodnoty povrchového napětí zkoumané kapaliny zapíšeme do tabulky a vypočítáme směrodatnou odchylku.

IV.7 REFRAKTOMETRIE SMĚSI NEOMEZENĚ MÍSITELNÝCH KAPALIN

Jestliže světelný paprsek prochází rozhraním mezi dvěma průhlednými stejnorodými prostředími, mění se jeho rychlost a směr podle zákona lomu

$$n = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad (\text{IV.7.1}),$$

kde n je index lomu, v_1 , v_2 jsou rychlosti světla v 1. a 2. prostředí, úhel α je úhel dopadu a β je úhel lomu světelného paprsku.

Index lomu je relativní veličina a pro určité prostředí závisí na vlnové délce záření a na teplotě měření. Většinou se měří při vlnové délce sodíkového dubletu ($\lambda=589,3$ nm) (označení D) a teplotě 20 °C, což se značí u symbolu indexu lomu n_D^{20} . Index lomu je též značně závislý na hustotě prostředí. Za nejpřesnější definici funkční závislosti indexu lomu na hustotě je považován vztah:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (\text{IV.7.2}),$$

kde r je specifická refrakce ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) a ρ je hustota ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Index lomu je též značně závislý na složení roztoků, a to pro libovolné vyjádření složení roztoku (v hmotnostních, objemových nebo molárních zlomcích, molární koncentraci či molalitě). V ideálních soustavách je závislost indexu lomu na složení (např. objemovém zlomku φ_i) blízká závislosti přímkové a je dána rovnicemi

$$n = n_1 \cdot \varphi_1 + n_2 \cdot \varphi_2 \quad (\text{IV.7.3}),$$

respektive vztahem

$$n = n_2 + (n_1 - n_2) \cdot \varphi_2 \quad (\text{IV.7.4}),$$

kde n , n_1 , n_2 , jsou indexy lomu směsi a jejích složek, φ_1 , φ_2 jsou objemové zlomky složek, přičemž $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$.

V reálných soustavách nemá závislost $n = f(\varphi)$ lineární průběh a projeví se jako křivka, často s výrazným extrémem (maximem, minimem nebo inflexním bodem). Vznik extrémů na křivce je podmíněn procesy, probíhajícími při rozpouštění, zejména změnou objemu, vzájemnou interakcí komponent a též vzájemným vztahem číselných hodnot vyjádřeného složení roztoku a indexu lomu směsi i jednotlivých látek. Například tvorba nestabilních

hydrátů alkoholů má za následek vznik maxima na křivce závislosti indexu lomu na složení roztoku. Výrazné zlomy se projeví na křivkách také tehdy, dojde-li k chemické reakci složek roztoku za vzniku sloučenin. Hodnoty indexu lomu dvousložkového roztoku lze využít k jeho analýze. Přesnost stanovení je dána vzájemným vztahem mezi přesností měření indexů lomu a rozdílem indexů lomu složek a závisí též na tvaru křivky $n = f(c)$. Liší-li se od sebe indexy lomu složek alespoň o 0,1 při měření na běžných refraktometrech, lze stanovit složení roztoku s přesností až na desetiny procenta. Má-li křivka extrém (např. maximum), bude v jeho oblasti přesnost refraktometrického stanovení malá, mimo něj však vysoká. Extrémy křivky však svědčí o průběhu jiných fyzikálních či chemických dějů, než je jen prosté míšení složek a umožňují tak odhalení těchto dějů.

Úkol: Určete na základě indexu lomu složení neznámého vzorku obsahujícího směs alkoholu a vody.

Experimentální vybavení: Vhodný bezvodý alkohol (např. 1-propanol), ethanol, Abbeho refraktometr, 10 odměrných baněk o objemu 25 cm^3 , dělené pipety, kapátko.

Pracovní postup: K proměření závislosti indexu lomu vodného roztoku daného alkoholu na jeho objemovém složení připravíme nejprve roztoky vhodného objemového zlomku v rozmezí 10 až 90% alkoholu a vody do odměrných baněk objemu 25 cm^3 . Roztok je nutno dobře promíchat. Ethanolem a buničinou opatrně očistíme plochy hranolu a zkontrolujeme jeho přesnost pomocí standardní látky.

Potom postupně změříme indexy lomu destilované vody, všech směsí a neznámého vzorku i samotného bezvodého alkoholu. Pro značnou subjektivitu měření na Abbeho refraktometru je každé měření žádoucí 3x opakovat. Po skončení měření je nutno hranoly přístroje omýt ethanolem a dobře osušit.

Vyhodnocení: Ze získaných hodnot indexů lomu sestavíme tabulku a sestojíme graf závislosti $n = f(\varphi)$ a pomocí něj určíme složení neznámého vzorku.

IV.8 IZOBARICKÝ FÁZOVÝ DIAGRAM DVOU NEOMEZENĚ MÍSITELNÝCH KAPALIN

Smísením dvou kapalin blízkých si svými chemickými vlastnostmi (např. homology) není provázáno změnou objemu. Takový roztok můžeme pokládat za ideální a v celé oblasti koncentrací pro něj platí Raoultův zákon: parciální tlak nasycené páry p_i každé z obou složek při kterékoliv teplotě je úměrný jejímu molárnímu zlomku v roztoku:

$$p_A = p_A^0 \cdot x_A \quad (\text{IV.8.1}),$$

$$p_B = p_B^0 \cdot x_B \quad (\text{IV.8.2}),$$

kde p_A^0 , p_B^0 jsou tlaky nasycené páry nad čistými složkami a x_A , x_B jsou molární zlomky obou složek v kapalně fázi. Celkový tlak p nasycené páry nad roztokem je pak roven součtu parciálních tlaků každé složky:

$$p = p_A^0 \cdot x_A + p_B^0 \cdot x_B \quad (\text{IV.8.3}),$$

Protože platí

$$x_A + x_B = 1 \quad (\text{IV.8.4}),$$

plyne pro složení kapalně fáze

$$x_B = \frac{p - p_A^0}{p_B^0 - p_A^0} \quad (\text{IV.8.5}),$$

obdobně pro složení plynné fáze platí Daltonův zákon

$$p_B = y_B \cdot p \quad (\text{IV.8.6}),$$

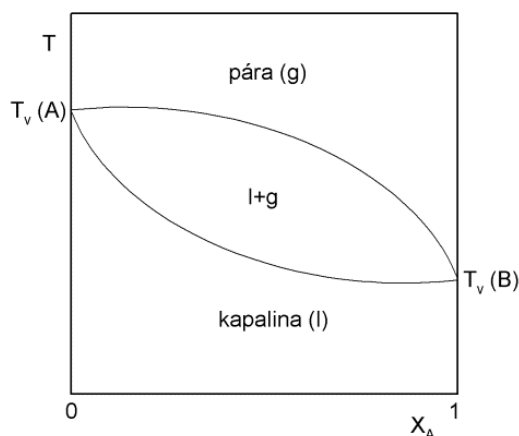
kde y_B značí molární zlomek příslušné složky v plynné fázi ($y_A + y_B = 1$). Vzhledem k (IV.8.2), (IV.8.5) platí:

$$y_B = \frac{p_B^0 \cdot x_B}{p} = \frac{p_B^0}{p} \cdot \frac{p - p_A^0}{p_B^0 - p_A^0} \quad (\text{IV.8.7}).$$

Srovnáním (IV.8.5) a (IV.8.7) plyne, že složení plynné fáze není totožné se složením kapalně fáze a dále je zřejmé, že složka s vyšším tlakem nasycené páry (nižší teplotou varu) převládá v plynné fázi. Na Obr. IV.8-1 je uveden izobarický fázový diagram dvou dokonale mísitelných kapalin.

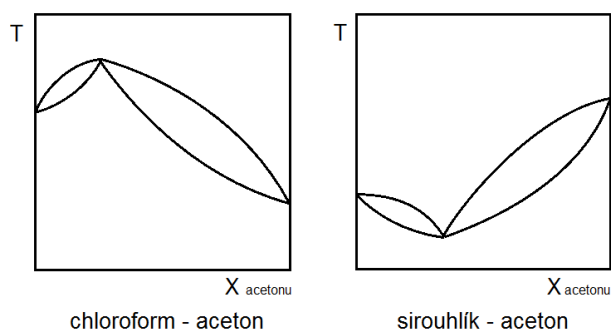
Oblast (l) na Obr. IV.8-1 je oblastí existence kapalně fáze, oblast (g) je oblastí nasycených par obou složek a oblast (l+g) je oblastí koexistence kapaliny a páry. Protože se jedná o

soustavu dvousložkovou a dvoufázovou, plyne z Gibbsova zákona fází pro izobarický průběh jeden stupeň volnosti. Tudiž složením kapalné fáze x_B je určena teplota varu i složení plyné fáze.



Obr. IV.8-1 Izobarický fázový diagram dvou dokonale mísitelných kapalin (ideální soustava)

Odchytky reálných soustav od ideálního chování mohou být v některých případech tak velké, že křivky závislosti tlaku par na složení kapalné fáze jeví maximum nebo minimum (Obr. IV.8-2). Stejně jako u ideálních soustav i u soustav reálných se složení plyné fáze liší od složení kapalné fáze, s níž je tato plyná fáze v rovnováze. Kapalná směs, odpovídající svým složením buď minimum, nebo maximum křivky se nazývá azeotropická směs, jí přísluší za rovnováhy plyná fáze o stejném složení.



Obr. IV.8-2 Typy izotermických fázových diagramů reálných dvousložkových soustav, které tvoří azeotropní směsi.

Úkol A: Sestrojte izobarický fázový diagram soustavy methanol-ethanol.

Experimentální vybavení: Ponorný (případně Abbeho) refraktometr, destilační aparatura, ethanol, methanol, destilační baňky 50 cm³, pipety, zásobní lahve o objemu 100 cm³.

Pracovní postup: Připravíme si po 50 cm³ směsí ethanolu s methanolem o složení 10 až 90 hmotnostních %. Postupem podle úlohy IV.7 (str. 49) změříme indexy lomu směsí i čistých látek (**Poznámka:** zde se dopouštíme určité nepřesnosti tím, že měříme index lomu před destilací, nikoli v průběhu destilace, kdy je soustava v rovnováze.). Poté dáme směs do destilační baňky, vložíme varná tělíska a uvedeme směs v destilační aparatuře do varu. Prvních 10 cm³ destilátu odstraníme, dalších 20 cm³ destilátu použijeme ke změření indexu lomu n^g pro určení složení plynné fáze. Tento postup opakujeme pro všechny směsi. Vždy zaznameneáme příslušnou teplotu varu.

Vyhodnocení: Hmotnostní zlomky jedné ze složek kapalné fáze přepočítáme nejprve na molární, např. pro složku B:

$$x_B = \frac{n_B}{(n_A + n_B)} \quad (\text{IV.8.8}),$$

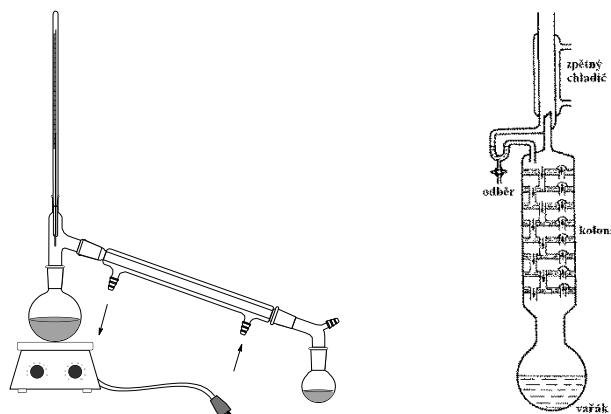
kde n_A , n_B jsou látková množství vypočtené ze vztahu $n_i = m_i/M_i$, kde za m_A , m_B lze dosadit přímo hmotnostní zlomky w_A , w_B výchozích směsí. w_A , w_B a odpovídající indexy lomu kapalné fáze n^l a plynné fáze n^g zapíšeme do tabulky. Z hodnot n^l a x_B sestrojíme kalibrační graf pro určení složení směsi methanol-ethanol. Ze zjištěných hodnot n^g pomocí tohoto grafu určíme složení plynné fáze y_B a rovněž jej uvedeme v tabulce. Nakonec sestrojíme izobarický fázový diagram.

Úkol B: Sestrojte izobarický fázový diagram soustavy ethanol-voda.

Experimentální vybavení: Ponorný (případně Abbeho) refraktometr, destilační aparatura, roztoky ethanolu s vodou o udaném váh. % složení, destilační baňky 50 cm³, kádinky, pipety.

Pracovní postup: Refraktometrem změříme indexy lomu směsí s přesností na tisíciny, rovněž změříme index lomu ethanolu a vody. **Poznámka:** Zde se dopouštíme jisté nepřesnosti tím, že měříme index lomu před destilací a nikoliv v průběhu destilace, kdy je soustava v rovnováze. Vzhledem k velmi malému množství destilátu je možno tuto chybu zanedbat. Pak provedeme stanovení teploty varu a určíme složení plynné fáze. Ke stanovení teploty varu a oddestilování vzorků plynné fáze slouží destilační aparatura. V případě, že

rozdíl teplot varu oddělovaných látek je malý, je vhodné použít rektifikační kolonu – Obr. IV.8-3.



Obr. IV.8-3 Schéma destilační aparatury ke stanovení teploty varu (vlevo), rektifikační kolona pro dělení směsí kapalin s blízkými body varu (vpravo)

Destilační baňku vždy důkladně propláchneme zkoumavým vzorkem a první kapky destilátu odstraníme. K stanovení indexu lomu plynné fáze se jímá asi 1 cm³ destilátu.

Poznámka: Do baňky je nutno dát porcelánové střípky, aby se zabránilo přehřívání směsi.

Vyhodnocení: Z hodnot koncentrace, kterou vyjádříme molárním zlomkem jedné ze složek a indexů lomu kapalné fáze sestavíme kalibrační graf. Molární zlomek složky B vypočítáme následovně: molární zlomek složky B:

$$x_B = \frac{n_B}{(n_A + n_B)} \quad (\text{IV.8.9}),$$

kde n_A , n_B jsou počty molů vypočtené ze vztahů $n_B = g_B/M_B$, $n_A = g_A/M_A$, kde g_A , g_B jsou gramová množství látek A, B ve směsi a M_A , M_B jsou jejich molární hmotnosti. Z odečtených hodnot indexů lomu pro plynné fáze (destilát) pak odečteme z kalibračního grafu příslušný molární zlomek jedné ze složek. Hodnoty sestavíme do tabulky (Tabulka IV.8-1) a sestojíme izobarický fázový diagram. Určíme složení a teplotu varu azeotropické směsi.

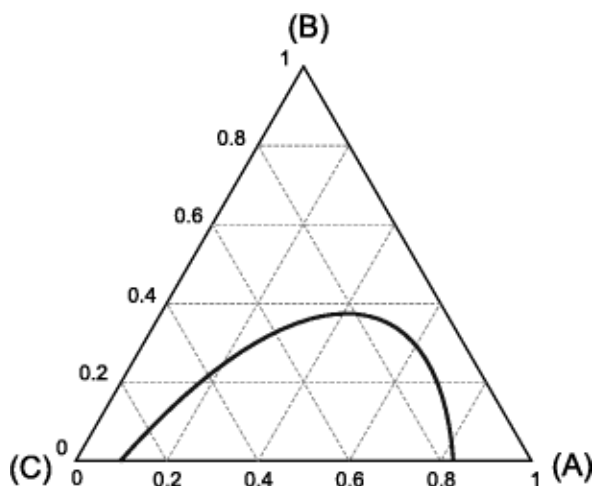
Tabulka IV.8-1 Hodnoty při izobarické destilaci směsi dvou neomezeně mísitelných kapalin

Vzorek	Teplota varu $T_v[\text{K}]$	Index lomu n^g	Index lomu n^l	Složení x^g	Složení x^l

IV.9 FÁZOVÝ DIAGRAM TŘÍSLOŽKOVÉ SOUSTAVY

Homogenním soustavám se třemi složkami přísluší celkem 4 proměnné. Jsou to tlak, teplota a váhové poměry dvou složek. Těmito poměry je současně určen váhový poměr třetí složky. Z toho plyne, že ke znázornění chování tříložkové soustavy by bylo zapotřebí čtyřrozměrný diagram. Prakticky se používá digram plošný, který platí pro stálou teplotu a další stálou proměnnou. V našem případě bude je další stálou proměnnou tlak.

Složení soustavy vyjádřené váhovými nebo molárními procenty všech tří složek se účelně znázorňuje v rovinném systému souřadnic, jehož osami jsou strany rovnostranného trojúhelníku. Trojúhelník je rozdělen na dvě části tzv. binodální křivkou – Obr. IV.9-1. V této úloze jde o soustavu dvou prakticky nemísitelných kapalin - toluen-voda, přičemž třetí kapalina – kyselina octová se mísí s oběma složkami ve všech poměrech. V případě konjugovaných roztoků můžeme nezávisle měnit pouze složení jedné z fází, zatímco složení druhé fáze je tím určeno.



Obr. IV.9-1 Binodální křivka

Body pod křivkou odpovídají koexistenci dvou fází, body nad křivkou leží v oblasti homogenity. Aby byl diagram úplně popsán, je nutno ještě stanovit průběh spojnic mezi body konjugovaných roztoků na binodální křivce – tzv. konody. Podél konody se spojitě mění váhový poměr obou konjugovaných roztoků, ale nemění se jejich složení. Všechny konody se protínají v jednom bodě. Určíme-li tento bod, můžeme v oblasti nehomogenity stanovit pro jakékoli celkové složení směsi složení obou konjugovaných roztoků.

Na strany rovnostranného trojúhelníku se nanášejí molární zlomky, resp. molární procenta složek tak, že jejich hodnoty vzrůstají směrem k vrcholům (A,B,C), které odpovídají čistým složkám. Strany trojúhelníka znázorňují složení binární soustavy.

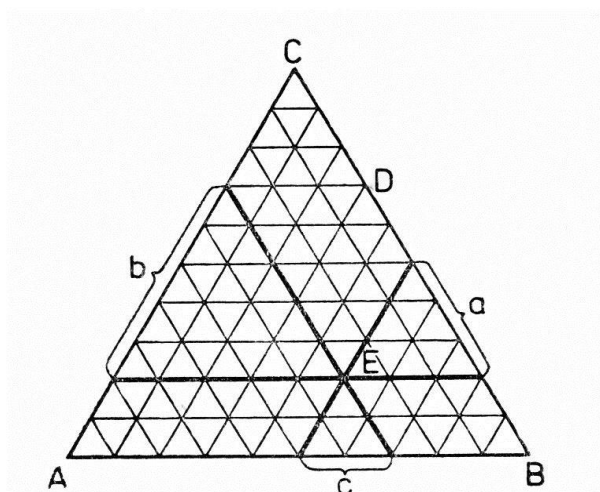
Např. bod D znázorňuje binární směs, ve které je molární zlomek složky B roven 0,3 a molární zlomek složky C je roven 0,7. Body uvnitř trojúhelníka udávají složení tříložkové (ternární) soustavy. Molární zlomky složek odpovídají úsekům, které na stranách trojúhelníka vytínají rovnoběžky k těmto stranám jdoucí daným bodem. Z obrázku vyplývá, že stále platí:

$$a : b : c = x_A : x_B : x_C \quad (\text{IV.9.1})$$

a současně i

$$a + b + c = x_A + x_B + x_C = 1 \quad (\text{IV.9.2}).$$

Považujeme – li délku strany trojúhelníku za jednotkovou, pak pro bod E je zřejmě $x_A = 0,3$; $x_B = 0,5$; $x_C = 0,2$ (Obr. IV.9-2).



Obr. IV.9-2 Gibbsův trojúhelník (tříložkové soustavy)

Úkol: Na základě experimentálně nalezených hodnot sestrojte fázový diagram soustavy voda-toluen-kyselina octová (ledová).

Experimentální vybavení: Toluen, ledová kyselina octová, 1M-NaOH, 0,5M – $(\text{COOH})_2$ fenolftalein, zkumavky, byreta, 2 dělicí nálevky, pipety, kádinky, titrační baňky, váhy.

Pracovní postup: Stanovení binodální křivky: Do devíti zkumavek připravte podle tabulky Tabulka 1 směsi vody a toluenu a za neustálého míchání titrujte ledovou kyselinou octovou. Před dosažením bodu ekvivalence se zřetelné rozdělení na dvě fáze změní v jemný zákal,

který se přidavkem další kapky kyseliny octové vyčeří. Složení směsí na binodální křivce vyjádřete v hmotnostních procentech, údaje запиšte do tabulky a sestrojte diagram.

Tabulka IV.9-1 Složení směsí k sestrojení binodální křivky

toluen			voda			kyselina octová		
cm ³	g	hm. %	cm ³	g	hm. %	cm ³	g	hm. %
0,5			4,5			.		
1,0			4,0			.		
1,5			3,5			.		
.			.			.		
.			.			.		
4,5			0,5					

Stanovení konod: Do dělicích nálevek připravte směsi 10 ml vody a 10 ml toluenu. Do první nálevky přidejte 18 cm³ ledové kyseliny octové a do druhé 20 cm³ kyseliny octové. Směs v každé dělicí nálevce nejméně 15 minut intenzivně protřepávejte. Po rozdělení vrstev (vyčeření) odeberte do jedné titrační baňky (předem zvážené) z dolní vrstvy 1 cm³, do druhé titrační baňky z horní vrstvy odeberte přesně 3-5 cm³, titrační baňky se vzorky zvažíme a po odečtení hmotnosti baňky zjistíme hmotnost vzorku. Každý vzorek titrujte odměrným roztokem NaOH na fenolftalein do růžového zabarvení (Před titrací je nutno stanovit přesnou koncentraci NaOH titrací odměrným roztokem 0,5M –(COOH)₂).

Vyhodnocení: Objem toluenu, vody a kyseliny octové v cm³ přepočítáme na hmotnost v g a vyjádříme v hmotnostních procentech. Hustoty toluenu i ledové kyseliny octové jsou uvedeny na lahvích, hustota vody pro výpočet je 0,998 g.cm⁻³. Hmotnostní % kyseliny octové v obou vrstvách vypočítáme podle vztahu:

$$\text{hm. \%} = 0,06 \cdot f \cdot v \cdot 100/m \quad (\text{IV.9.3}),$$

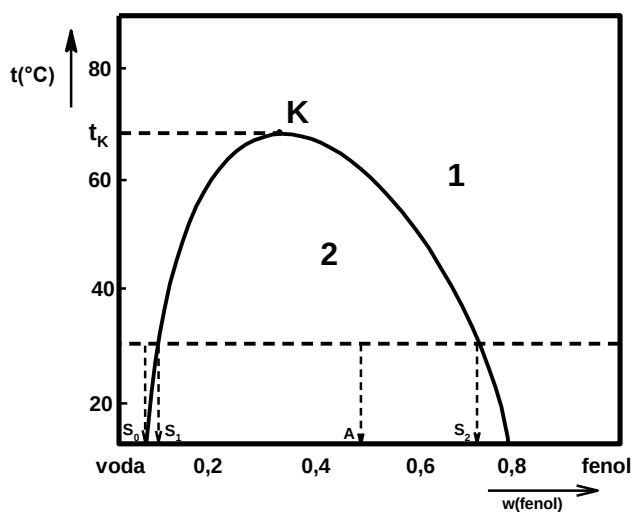
kde *f* je faktor 1M-NaOH, *v* je jeho spotřeba v cm³, *m* je hmotnost vzorku v gramech. 1 cm³ 1M-NaOH odpovídá 0,06 g kyseliny octové. Vypočítané výsledky doplníme do tabulky (Tabulka IV.9-1) a sestrojíme fázový diagram s binodální křivkou i s konodami.

IV.10 SOUSTAVA DVOU OMEZENĚ MÍSELNÝCH KAPALIN

Obecné podmínky fázové rovnováhy jsou dány Gibbsovým zákonem fází:

$$f + v = k + 2 \quad (\text{IV.10.1}),$$

kde f je počet fází, v počet stupňů volnosti a k je počet složek. Dvousložková soustava, která je tvořena dvěma omezeně mísitelnými kapalinami má dva stupně volnosti. Pokud je s ní pracováno za konstantního tlaku a mění se teploty, mění se zároveň složení koexistujících fází. Dvoufázovou oblast můžeme vymezit rozpustnostní křivkou, která ukazuje závislost složení konjugovaných roztoků na teplotě. Tuto závislost získáme pomocí měření teploty, při které vzniká nebo zaniká rozhraní mezi oběma kapalnými fázemi v soustavách o různém složení. Rozpustnostní křivka může mít maximum, minimum nebo obojí. Teplota určená pořadnicí extrémního bodu křivky je tak zvaná kritická teplota. Při teplotách nad maximum nebo pod minimum jsou obě kapaliny dokonale mísitelné.



Obr. IV.10-1 Izobarický fázový diagram soustavy voda – fenol při tlaku, při němž nedochází k varu kapalin. S_1 : voda nasycená fenolem, S_2 : fenol nasycený vodou, K: kritická rozpouštěcí teplota (nad ní jsou obě kapaliny neomezeně mísitelné) 1: jediná kapalná fáze, 2: koexistence obou nemísitelných kapalných fází

Úkol: Sestrojte izobarický fázový diagram soustavy fenol – voda

Experimentální vybavení: Vodní lázeň, teploměr, vařič, zkumavky se směsí 10-70 hm. % fenolu ve vodě

Postup: Jednotlivé zkumavky (s obsahem fenolu 10-70 hm.%) postupně vložte do kádinky s vodou a zahřívejte na vařiči za neustálého míchání. Po rozpuštění veškerého fenolu byla

odečtena teplotu, při které se vytvořila jediná fáze (při zahřívání zmizel zákal) a teplota, při které opět vznikl dvoufázový roztok (při ochlazování se zákal opět objevil). Z obou takto naměřených teplot byla spočtena průměrná hodnota a ty byla vynášena do grafu.

Vyhodnocení: Po proměření všech směsí Získané výsledky sestavíme do tabulky. Z nalezených hodnot teplot a udaného složení sestrojíme fázový diagram. Kritickou rozpouštěcí teplotu nalezneme grafickou aplikací Cailletova-Mathiasova pravidla, podle něhož je aritmetický průměr složení obou konjugovaných roztoků lineární funkcí teploty:

$$\frac{1}{2} (a + b) = k \cdot T + C \quad (\text{IV.10.2}),$$

kde a, b jsou váhové zlomky fenolu v obou konjugovaných roztocích, C je aditivní konstanta např. (úsečka bodu S_1 + úsečka bodu S_2)/2 určí bod A na Obr. IV.10-1.

IV.11 ROZDĚLOVACÍ ROVNOVÁHA KYSELINY OCTOVÉ V SYSTÉMU VODA - 1-BUTANOL

Často prováděnou operací v chemické laboratoři je vytřepávání dané látky z vodného roztoku vhodným rozpouštědlem. Podstatou tohoto postupu je skutečnost, že látka třepaná se dvěma navzájem nemísitelnými rozpouštědly se mezi ně rozdělí určitým způsobem, který závisí na rozpustnosti této látky v každém rozpouštědle. Na základě Henryho zákona lze odvodit, že poměr koncentrací c_1 , c_2 dané látky v obou rozpouštědlech je v rovnováze konstantní, nezávisle na jejich absolutní hodnotě. Platí tedy, že

$$\frac{c_1}{c_2} = k \quad (\text{IV.11.1}),$$

kde k označuje rozdělovací koeficient. Tento vztah s koncentracemi platí ovšem jen pro zředěné roztoky. Hodnota koeficientu závisí na povaze látky i na povaze rozpouštědel a rovněž na teplotě. Hodnoty koncentrací musí být vyjadřovány ve stejných jednotkách. Rovnice (IV.11.1) se nazývá Nernstův rozdělovací zákon. V tomto tvaru platí pouze tehdy, pokud se rozpouštěná látka vyskytuje ve stejné molekulární formě v obou rozpouštědlech. Pokud v jednom rozpouštědle částečně asociuje:



pak poměr c_1/c_2 není za konstantní teploty stálý.

Úkol: Stanovte rozdělovací koeficient kyseliny octové v systému voda - 1-butanol.

Experimentální vybavení: 2 mol.dm⁻³ CH₃COOH v 1-butanolu, 0,5 mol.dm⁻³ NaOH, 0,1 mol.dm⁻³ NaOH, 1-butanol, 6 zásobních lahví o objemu 100 cm³, 6 děliček, titrační baňky, pipety, odměrný válec 100 cm³, fenolftalein, 0,1 mol.dm⁻³ kyselina šťavelová ke stanovení přesné koncentrace roztoků hydroxidů.

Pracovní postup: Připravíme si po 100 cm³ roztoků kyseliny octové v 1-butanolu o výsledných koncentracích kyseliny octové 1 mol.dm⁻³, 0,75 mol.dm⁻³, 0,5 mol.dm⁻³, 0,25 mol.dm⁻³, 0,1 mol.dm⁻³ a 0,05 mol.dm⁻³. Stanovíme přesnou koncentraci používaných roztoků hydroxidů pomocí standardního roztoku kyseliny šťavelové na fenolftalein. Do děličky odměrným válcem odměříme 50 cm³ směsi kyseliny octové v 1-butanolu a přilejeme stejný objem vody a 30 minut protřepáváme. Poté roztok necháme ustát, aby došlo k dobrému rozdělení obou fází. Koncentraci kyseliny octové stanovíme tak, že z každé fáze odebereme do titrační baňky 10 cm³ vzorku (*ne dohromady, ale titraci provádíme pro každou fázi*

zvlášť!!), přilejeme 20 cm³ vody a roztokem hydroxidu titrujeme na fenolftalein do trvalého růžového zbarvení. Odebírané množství z vodné i butanolové vrstvy je 10 cm³. Tři koncentrovanější roztoky kyseliny octové titrujeme 0,5 mol.dm⁻³ NaOH, tři zředěnější roztoky kyseliny octové titrujeme 0,1 mol.dm⁻³ NaOH.

Poznámka: Před použitím je nutno vyzkoušet těsnost děliček. Pokud netěsní, namažeme je jemně tukem na zábrusy.

Vyhodnocení: Experimentální výsledky sestavíme do tabulky. Ke každému použitému roztoku kyseliny uvedeme spotřebu ve vodné a butanolové fázi, výsledné koncentrace a z nich vypočítanou hodnotu rozdělovacího koeficientu. Na závěr vypočítáme aritmetický průměr a směrodatnou odchylku této hodnoty.

Tabulka IV.11-1 Hodnoty pro výpočet rozdělovacího koeficientu kyseliny octové v systému voda 1-butanol

c_{HAc} (mol·dm ⁻³)	$V_{\text{v}}^{\text{NaOH}}$ (cm ³)	$V_{\text{b}}^{\text{NaOH}}$ (cm ³)	c_{v} (mol·dm ⁻³)	c_{b} (mol·dm ⁻³)	k
...					

IV.12 TERMICKÁ ANALÝZA BINÁRNÍ SMĚSI

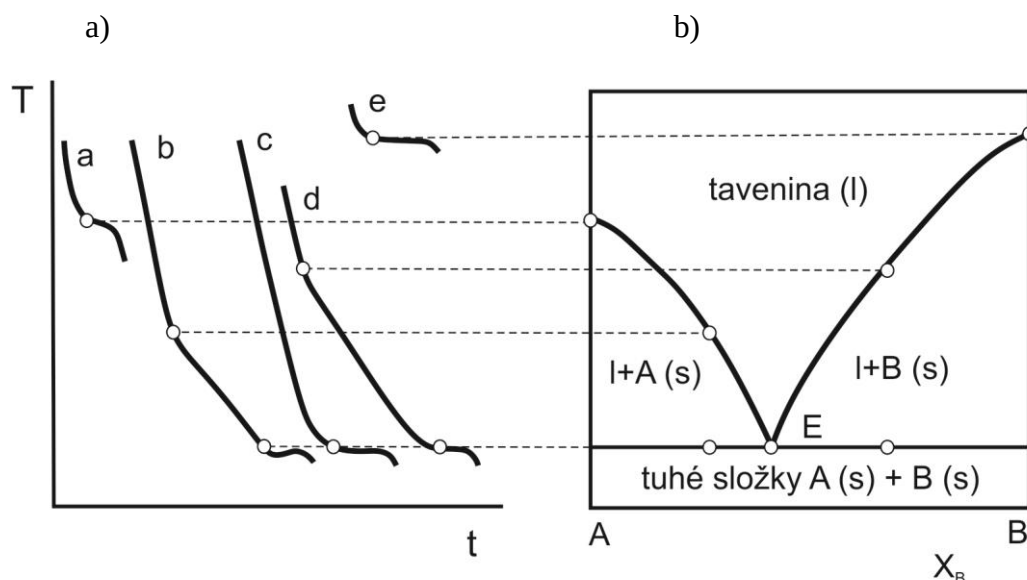
Termická analýza umožňuje stanovení fázového diagramu směsi látek, ve kterém jsou znázorněny oblasti existence jednotlivých fází v závislosti na složení a teplotě směsi.

Jednotlivé body pro sestavování fázového diagramu získáme ze závislosti teploty na čase při chladnutí směsí různého složení. Tyto závislosti (křivky chladnutí) jsou zachyceny na Obr. IV.2-1.a). Vysvětlení jejich průběhu vyplývá z Gibbsova zákona fází, který pro kondenzované soustavy, v nichž je tlak konstantní, píšeme ve tvaru:

$$f + v = s + 1 \quad (\text{IV.12.1}),$$

kde f je počet fází, s je počet složek a v je počet stupňů volnosti sledované soustavy. Pomocí tohoto zákona lze určit počet stupňů volnosti v systému daného složení při dané teplotě.

Tvar jednotlivých křivek chladnutí na Obr. IV.12-1a) závisí na složení studovaného systému. První křivka (a) znázorňuje průběh chladnutí čisté složky. Nejprve klesá teplota kapalně fází spojitě. V okamžiku, kdy se začne vylučovat tuhá fáze, klesne počet stupňů volnosti na nulu ($2 + v = 1 + 1$) a teplota zůstane konstantní, dokud celá soustava neztuhne. Chlazením se odebrává v tomto okamžiku pouze uvolňující se teplo tuhnutí, což se na křivce chladnutí projeví prodlevou. Jakmile celá soustava ztuhne, klesá teplota opět spojitě ($1 + v = 1 + 1$).



Obr. IV.12-1 a) Křivky chladnutí, b) Izobarický fázový diagram binární směsi s eutektikem

Druhá křivka (b) znázorňuje průběh chladnutí směsi o vyšší koncentraci složky A oproti složce B (vzhledem ke složení eutektické směsi). Z počátku je pokles teploty plynulý. Jakmile se objeví tuhá fáze (vylučuje se složka A), klesne počet stupňů volnosti na jeden ($2 + v = 2 + 1$). Teplota sice dále klesá, avšak pomaleji než v předchozí fázi (při vylučování tuhé fáze se uvolňuje skupenské teplo tuhnutí). Na křivce se první vyloučení tuhé fáze projeví zlomem. Jakmile se soustava ochladí natolik, že se začne vylučovat i druhá složka směsi do tuhé fáze, klesne počet stupňů volnosti na nulu ($3 + v = 2 + 1$) a teplota se nemění, pokud celá soustava neztuhne. Od tohoto okamžiku klesá teplota opět plynule.

Křivka (d) je křivkou chladnutí směsi o vyšší koncentraci složky B oproti složce A (vzhledem ke složení eutektické směsi). Její průběh je obdobný jako v případě křivky (b), jako první se zde však vylučuje složka B.

Křivka (c) znázorňuje chladnutí eutektické směsi, tj. směsi, která má nejnižší teplotu tuhnutí. Teplota klesá plynule až do okamžiku, kdy se současně vylučují obě složky v tuhé fázi. Na křivce chladnutí se objeví prodleva, a to při stejné teplotě jako na dvou předcházejících křivkách. Je to pochopitelné, poněvadž v případech (b) a (d) se vylučováním první tuhé fáze tavenina ochuzovala o složku A resp. B, až koncentrace složek dosáhla složení eutektické směsi a začaly se vylučovat obě tuhé složky současně. Ze směsi o složení jiném než eutektickém se tedy nejprve vylučuje složka, která je ve směsi v nadbytku oproti eutektické směsi.

Průběh chladnutí čisté složky B znázorňuje křivka (e). Průběh této křivky je obdobný křivce (a), pouze prodleva (tuhnutí složky B) se objevuje při jiné teplotě, než u složky A.

Vyneseme-li do grafu teplotu, kdy se na křivkách chladnutí objeví zlom či prodleva, proti složení směsi, dostaneme fázový diagram studované soustavy – Obr. IV.12-1b).

Úkol: Sestrojte fázový diagram soustavy difenylamin-naftalen.

Experimentální vybavení: Aparatura pro chlazení směsi, 2 kádinky o obsahu 800 cm³, teploměr, sada zkumavek se směsí naftalenu a difenylaminu o složení udaném v hmotnostních procentech, vaříč.

Pracovní postup: V kádince s teplou vodou si nejdříve zahřejeme zkumavku se směsí nad teplotu tání výše tající složky (tj. 81 °C). Potom zkumavku upevníme do držáku, dáme do ní teploměr, kterým obsah zkumavky intenzivně mícháme. Zkumavku ponoříme do vodní lázně 85–90 °C teplé, chlazené vodou, protékající U-trubicí. Sledujeme pokles teploty s časem,

který odečítáme v 20 s intervalech (*měření je možno ukončit až při teplotě alespoň 30°C*). Chlazení musí být pomalé, aby směs prudce neztuhla – nebylo by možno zaznamenat prodlevy.

Vyhodnocení: Sestrojíme grafy závislosti $T = f(t)$ pro jednotlivá měření. Na křivkách tuhnutí vyznačíme prodlevy, pomocí kterých sestrojíme výsledný fázový diagram. Do fázového diagramu vyneseme rovněž teploty tuhnutí čistých složek (tyto hodnoty nalezneme v tabulkách). Na diagramu vyznačíme eutektickou teplotu a odečteme složení eutektické směsi.

IV.13 ADSORPCE KYSELINY ŠŤAVELOVÉ NA AKTIVNÍ UHLÍ

Tuhé pórovité látky často vážou na svém povrchu značné množství plynů. Stejně tak látky rozpuštěné v roztocích mohou být vázány na povrch přítomné tuhé fáze. Tento jev, při kterém dochází ke koncentraci látek na fázovém rozhraní, nazýváme adsorpce. Příslušnou tuhou fází nazýváme adsorbent a vázanou látku adsorbát.

Podle charakteru sil, které působí mezi adsorbentem a adsorbátem rozlišujeme adsorpci chemickou a adsorpci fyzikální. Při fyzikální adsorpci jsou adsorbované částice vázány na povrchu adsorbentu poměrně malými silami, podobnými silám van der Waalsovým. V případě chemické adsorpce je vazba pevnější a podobá se chemické vazbě. Chemisorpce (tak se také nazývá chemická adsorpce) je úzce specifická, závisí na chemických vlastnostech molekul adsorbentu a adsorbátu. Naproti tomu fyzikální adsorpce není svým charakterem specifická a může probíhat v každém systému při nízkých nebo středních teplotách.

V případě adsorpce z roztoku závisí množství adsorbované látky na 1 g tuhé látky na měrném povrchu adsorbentu, na rovnovážné koncentraci adsorbátu v roztoku, na teplotě a na charakteru vázaných molekul. Měřením adsorpce při konstantní teplotě můžeme získat závislost $a = f(c)$ (adsorpční izoterma), kde a je počet molů látky adsorbované na 1 g adsorbentu a c je rovnovážná koncentrace adsorbátu v roztoku.

K vyhodnocení experimentálních výsledků se používají různé typy izoterem. Jednou ze základních typů je empirická Freundlichova adsorpční izoterma, která vyhovuje zejména v případech nepříliš vysokých tlaků resp. koncentrací adsorbovaných látek

$$a = k \cdot c^n \quad (\text{IV.13.1}),$$

kde k , n jsou empirické konstanty. Její grafické znázornění je na Obr. IV.13-1, křivka 1. Dříve se pro vyhodnocování rovnice (IV.13.1) linearizovala logaritmováním:

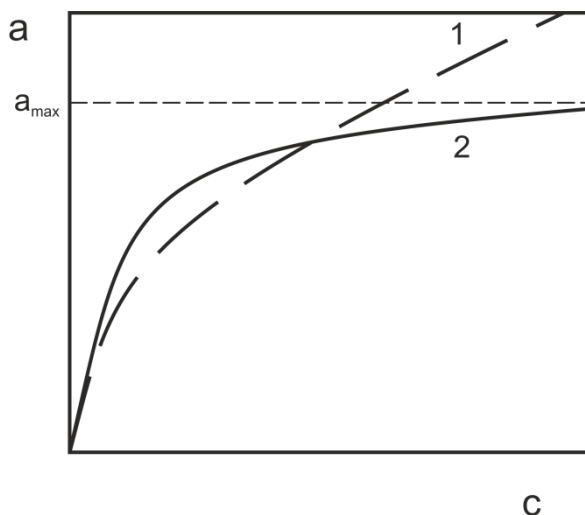
$$\ln a = \ln k + n \ln c \quad (\text{IV.13.2}).$$

Jinou používanou izotermou je izoterma Langmuirova, která na rozdíl od Freundlichovy izotermy byla teoreticky odvozena na základě jednoduchého modelu tvorby jediné adsorpční vrstvy. Matematickým vyjádřením Langmuirovy izotermy (Obr. IV.13-1, křivka 2) je vztah

$$a = k_1 \cdot \frac{k_2 c}{1 + k_2 c} \quad (\text{IV.13.3}),$$

kde k_1 , a k_2 jsou konstanty související s rychlostí adsorpce a desorpce. Vztah (IV.13.3) se dříve linearizoval reciprokovou transformací:

$$1/a = 1/(k_1 k_2 c) + 1/k_1 \quad (\text{IV.13.4}).$$



Obr. IV.13-1 Freundlichova adsorpční izoterma, 2) Langmuirova adsorpční izoterma

Úkol: Vyhodnoťte adsorpci kyseliny šťavelové na aktivní uhlí v závislosti na koncentraci kyseliny šťavelové. Určete, která z izoterem lépe popisuje tento děj.

Experimentální vybavení: Roztoky kyseliny šťavelové o koncentracích $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $0,0125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztok KMnO_4 , $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztok H_2SO_4 , $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztok $(\text{COOH})_2$ ke standardizaci roztoku KMnO_4 , aktivní uhlí, nálevky na filtraci, papírové filtry, titrační baňky, byreta, 6 Erlenmeyerových baněk, pipety, odměrný válec o objemu 25 cm^3 .

Pracovní postup: Nejdříve stanovíme přesnou koncentraci používaného roztoku KMnO_4 . Do titrační baňky dáme 20 cm^3 roztoku $(\text{COOH})_2$ pro standardizaci (jeho přesná koncentrace je $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), přidáme 20 cm^3 kyseliny sírové a zahřejeme k varu. Titrujeme do růžového zabarvení standardizovaným roztokem $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KMnO_4 . Poté zjistíme přesnou koncentraci používaných roztoků kyseliny šťavelové. K tomu vezmeme 5 cm^3 $0,2 \text{M}$, 10 cm^3 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 25 cm^3 $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $0,0125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny šťavelové, ke kterým vždy přidáme odměrným válcem po 20 cm^3 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 , zahřejeme na vařiči k varu a titrujeme do růžova $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KMnO_4 . Po těchto přípravných pracích odvážíme na laboratorních vahách do šesti Erlenmeyerových baněk po

0,5 g aktivního uhlí, přidáme po 50 cm³ každého z připravených roztoků kyseliny šťavelové a po uzavření 30 minut protřepáváme. Roztoky zfiltrujeme. Prvních 10 cm³ filtrátu vylejeme a z dalšího podílu bereme stejná množství kyseliny šťavelové jednotlivých koncentrací jako při počáteční titraci. Manganometricky stanovíme obsah kyseliny šťavelové po adsorpci. Každou titraci provedeme 2× (pokud se výsledky výrazně liší, titraci opakujeme).

Vyhodnocení: Koncentraci zásobního roztoku (COOH)₂, spotřeby KMnO₄ před a po adsorpci a z nich vypočítané skutečné koncentrace (COOH)₂ uvedeme do tabulky. Z rozdílu koncentrací a z objemu roztoku, který byl ve styku s aktivním uhlím, vypočítáme ke každému použitému roztoku látkové množství naadsorbované (COOH)₂ na gram uhlí. Graficky znázorníme závislost $a = f(c)$, příp. $\ln a = f(\ln c)$, $1/a = f(1/c)$. Máme-li k dispozici PC a vhodný software, vyhodnotíme obě izotermy (IV.13.1) a (IV.13.3) nelineární regresí a (vysvětlovaná proměnná) proti c (vysvětlující proměnná), abychom získali bodové odhady neznámých parametrů n , k (resp. k_1 , k_2). Za lépe vyhovující popisu adsorpce kyseliny šťavelové na aktivním uhlí považujeme tu izotermu, která má vyšší koeficient mnohonásobné determinace (R^2).

Orientační vyhodnocení lze získat lineárními regresemi linearizovaných vztahů (IV.13.2) a (IV.13.4) $\ln a$ proti $\ln c$ (resp. $1/a$ proti $1/c$). Ze získaných parametrů zpět vyčíslíme n , k (resp. k_1 , k_2). Koeficient mnohonásobné determinace však bude mít vlivem linearizace mnohem nižší vypovídací schopnost a bodové odhady parametrů budou vychýlené.

Tabulka IV.13-1 Adsorpce kyseliny šťavelové na aktivním uhlí

M-(COOH ₂)	Spotřeba cm ³ KMnO ₄ před po adsorpci	$c_0 / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$c / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$a / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$
...				
...				

IV.14 SPEKTROFOTOMETRIE – STANOVENÍ MOLÁRNÍHO ABSORPČNÍHO KOEFICIENTU

Spektrofotometrie je jednou z nejrozšířenějších analytických metod, při níž se měří množství světla pohlcené roztokem stanovované látky. Metoda je poměrně citlivá, umožňuje pracovat i s roztoky látek o koncentraci menší než $10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$. Množství světla pohlceného roztokem, jehož tloušťka vrstvy je d a koncentrace c , určuje Lambertův-Beerův zákon

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot c \cdot d) \quad (\text{IV.14.1}),$$

ve kterém I_0 je intenzita dopadajícího světla, I je prošlé množství světla roztokem a α je absorpční koeficient. Rovnici (IV.14.1) je možno psát také ve tvaru

$$\log \frac{I}{I_0} = -\varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{IV.14.2}).$$

Konstanta ε se nazývá molární dekadický absorpční koeficient. Poměr I/I_0 , který může nabývat hodnot od 1 do 0, se nazývá propustnost (transparence) T . Záporný dekadický logaritmus propustnosti se nazývá absorbance A :

$$-\log I/I_0 = A = \varepsilon \cdot c \cdot d = -\log T \quad (\text{IV.14.3}).$$

Hodnoty absorbance se pohybují v intervalu od 0 do ∞ , ovšem při požadavku dosažení vysoké přesnosti měření je optimální pracovat s roztoky, jejichž absorbance nepřekračuje hodnotu 1. Jestliže existuje v roztoku n absorbujících složek, pak je absorbance aditivní:

$$A = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \cdot c_i \cdot d \quad (\text{IV.14.4}).$$

Molární dekadický absorpční koeficient ε je při dané vlnové délce charakteristickou konstantou a nezávisí na koncentraci látky. Jeho hodnota vykazuje pro danou látku charakteristický tvar závislosti na vlnové délce.

V některých případech nemusí být Lambertův-Beerův zákon splněn a absorbance není lineární funkcí koncentrace. Proto před každým měřením, v němž se vychází z Lambertova-Beerova zákona, je nutné ověřit jeho platnost a sestavit kalibrační křivku závislosti absorbance na koncentraci.

Úkol: Ověřte platnost Lambertova-Beerova zákona a vypočítejte molární absorpční koeficient pro tyto roztoky:

1. Bromthymolová modř (BTM), pH=9, $\lambda_{\max} = 615 \text{ nm}$,
2. Murexid, $\lambda_{\max} = 522 \text{ nm}$,
3. Methylořanž, $\lambda_{\max} = 465 \text{ nm}$,
4. Krystalová violet', $\lambda_{\max} = 590 \text{ nm}$.

Experimentální vybavení: Spektrofotometr, 1 cm skleněné kyvety, $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztok murexidu, $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztok krystalové violeti, $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztok methylořanže, $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztok BTM v pufru o pH = 9, pufr o hodnotě pH = 9, pipety, odměrné baňky o obsahu 50 cm^3 .

Pracovní postup: Do odměrných baněk dáme postupně 1 až 10 cm^3 základního roztoku jednotlivých indikátorů a doplníme po značku destilovanou vodou (v případě BTM pufr o pH=9). Srovnávacím roztokem je destilovaná voda (u BTM opět pufr o pH=9). Absorbanci roztoku měříme v 1 cm skleněných kyvetách při vlnové délce $\lambda_{\max}$.

Vyhodnocení: Naměřené hodnoty absorbance pro jednotlivé koncentrace studovaných látek zapíšeme společně s příslušnou hodnotou koncentrace do tabulky (Tabulka IV.14-1). Provedeme lineární regresi A proti c, neboť předpokládáme její lineární závislost. Zjištěná směrnice je molární dekadický absorpční koeficient. Je-li k dispozici vhodný software, je vhodné statisticky otestovat posunutí v počátku; nemělo by být významně vzdálené od nuly. Pokud rezidua vykazují trend, příp. nedostatečně mění znaménko, je podezření na nesprávnost předpokladu lineární závislosti a tedy i platnosti Lambertova-Beerova zákona.

Tabulka IV.14-1 Absorbance vodného roztoku ... v závislosti na její koncentraci

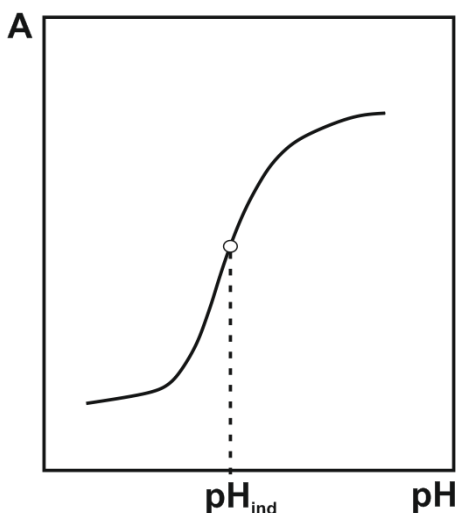
c (mol.dm⁻³)		
A		

IV.15 SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ pK INDIKÁTORU

Acidobazické indikátory jsou vesměs organická barviva, která reagují změnou zabarvení na změnu koncentrace hydroxoniových iontů v roztoku.

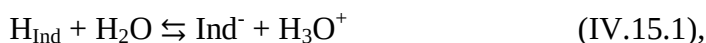
Definici acidobazických indikátorů podal Kolthoff. Acidobazické indikátory jsou slabé kyseliny nebo zásady, jejichž disociovaná forma má jiné zabarvení a strukturu než forma nedisociovaná.

Titrační křivka indikátoru je totožná s titrační křivkou ostatních kyselin a to znamená, že barevný přechod není dán bodem, ale celou oblastí pH. U "dobrých" indikátorů je tato oblast asi 1,5 jednotky pH.



Obr. IV.15-1 závislosti absorpance roztoku indikátoru HInd na pH

Pro indikátor HInd, který ve vodě disociuje podle zjednodušené rovnice



můžeme napsat termodynamickou disociační konstantu K_{HInd}

$$K_{\text{HInd}} = \frac{a_{\text{Ind}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HInd}}} \quad (\text{IV.15.2}).$$

Protože $a = \gamma \cdot c$, platí:

$$K_{\text{HInd}} = \frac{\gamma_{\text{Ind}^-} \cdot \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{HInd}}} \cdot \frac{c_{\text{Ind}^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{HInd}}} \quad (\text{IV.15.3}).$$

Pro velmi zředěné roztoky je možno s velmi malou chybou pokládat aktivitní koeficienty γ za jednotkové a termodynamickou disociační konstanty K_{HInd} lze ztotožnit s hodnotou zdánlivé (koncentrační) disociační konstanty K'_{HInd} . Rovnici (IV.15.3) lze potom psát ve tvaru:

$$\text{p}K_{\text{HInd}} = \text{pH} - \log \frac{c_{\text{Ind}^-}}{c_{\text{HInd}}} \quad (\text{IV.15.4}).$$

Protože platí, že součet koncentrací obou forem je konstantní $c_{\text{Ind}^-} + c_{\text{HInd}} = c_{\text{T}}$, z Lambertova-Beerova zákona a z rovnic (IV.15.2), (IV.15.4) vyplývá:

$$\text{p}K_{\text{HInd}} = \text{pH} - \log \frac{A - A_{\text{HInd}}}{A_{\text{Ind}^-} - A} \quad (\text{IV.15.5})$$

Závislost absorbance na pH je znázorněna na Obr. IV.15-1.

Úkol: Ze spektrofotometrických dat stanovte $\text{p}K$ bromthymolové modře (BTM).

Experimentální vybavení: Spektrofotometr, $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztok BTM, odměrné baňky o obsahu 25 cm^3 , zásobní Brittonův-Robinsonův roztok, $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH, kádinky, pipety, zásobní lahve na pufrý o obsahu 100 cm^3 , pH-metr, skleněná a kalomelová elektroda.

Pracovní postup: Připravíme si sadu 100 cm^3 Brittonových-Robinsonových pufrů o pH 6 až 8,5 a dále o pH = 3 a pH = 10. Základní Brittonův-Robinsonův roztok obsahuje $0,04 \text{M}$ - H_3PO_4 , $0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CH_3COOH a $0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_3BO_3 . Vlastní pufrý k měření se získají tak, že 100 cm^3 tohoto roztoku smísíme s $x \text{ cm}^3$ $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH podle tabulky (Tabulka IV.15-1). pH takto připravených roztoků změříme na pH-metru.

Do odměrných baněk 25 cm^3 si připravíme 5 různě koncentrovaných roztoků BTM a doplníme po značku pufrém pH = 7,9. Stejně připravíme i srovnávací roztoky, jen místo BTM dáme destilovanou vodu. Pro všechny vzorky změříme absorbanci při 615 nm. Z těchto dat ověříme platnost Lambertova-Beerova zákona (úloha IV.14 na str. 68). Dále do 25 cm^3 odměrných baněk odpipetujeme po 10 cm^3 zásobního roztoku BTM a doplníme po značku jednotlivými pufrý. Srovnávací roztoky připravíme stejně, pouze místo roztoku BTM dáme destilovanou vodu. Na spektrofotometru změříme absorbance při 615 nm. Zbytek roztoků použijeme ke změření pH roztoku a to tak, že srovnávacími roztoky opláchneme elektrody a u roztoků, které obsahují BTM, změříme pH.

Tabulka IV.15-1 Příprava Brittonových-Robinsonových pufrů

x cm³ 0,2M-NaOH	pH	x cm³ 0,2M-NaOH	pH
15,0	2,56	55,0	7,24
20,0	3,29	57,5	7,54
42,5	6,09	60,0	7,96
45,0	6,37	65,0	8,69
50,0	6,80	77,5	9,91

Vyhodnocení: Předpokládáme-li, že nepřesnost měření absorbance je zanedbatelná proti nepřesnosti, se kterou je zjištěno pH, stačí dosadit absorbanci pro každé pH (s výjimkou nejnižšího a nejvyššího) do vztahu (IV.15.5) a vyčíslit pK'_{HInd} . Za A_{HInd} a A_{Ind-} se dosadí právě absorbance při nejnižším a nejvyšším pH. Dále vypočítáme aritmetický průměr pK'_{HInd} a směrodatnou odchylku. Závislost A na pH znázorníme také graficky.

IV.16 KONDUKTOMETRIE – KONDUKTOMETRICKÉ STANOVENÍ DISOCIAČNÍ KONSTANTY SLABÉHO ELEKTROLYTU

Roztoky elektrolytů jsou schopny vést elektrický proud. Vodivost je u nich dána pohybem kladných a záporných iontů, které vznikají disociací elektrolytu.

Měření vodivosti roztoku lze nejpřesněji uskutečnit metodou využívající zapojení typu Wheatstoneova můstku se zdrojem střídavého napětí o vyšší frekvenci (při použití stejnosměrného napětí by docházelo k rozkladu elektrolytu vlivem elektrolýzy). V současné době užívané přístroje jsou typu výchylkových konduktometrů, u nichž se přímo odečítá vodivost v příslušných jednotkách. Podle Ohmova zákona je velikost střídavého proudu protékajícího mezi elektrodami přímo úměrná vodivosti roztoku, kterým je nádoba naplněna. U výchylkové metody se velikost proudu, tedy i vodivost zjišťuje nepřímo z úbytku napětí na odporu zařazeném v sérii s odporem měřeného roztoku v konduktometrické nádobce.

Vodivost roztoku se měří za pomoci vodivostní cely. Vodivostní cela obsahuje platinové elektrody, jejichž prostřednictvím prochází měřeným roztokem elektrický proud. Odpor elektrolytu je přímo úměrný vzdálenosti těchto elektrod l (délce vodiče) a nepřímo úměrný jejich ploše S (průřezu vodiče):

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad (\text{IV.16.1}),$$

$$G = \kappa \cdot \frac{S}{l} \quad (\text{IV.16.2}),$$

kde R je odpor a jeho převrácená hodnota pak vodivost G , měřená v jednotkách Ω^{-1} nebo též S (siemens). Konstanta úměrnosti ρ ve vztahu (IV.16.1) je rezistivita ($\Omega \cdot m$), dříve nazývaná měrný odpor, a charakterizuje materiál, z něhož je vodič (elektrolyt) zhotoven. Převrácená hodnota rezistivity je konduktivita κ , dříve měrná vodivost, měřená v jednotkách $S \cdot m^{-1}$. Veličina l/S se označuje C a nazývá odporová konstanta vodivostní cely. Vodivost rovnou přímo konduktivitě by měl vodič tvaru krychle o hraně jednotkové délky.

Měřený roztok se umístí do nádoby, v níž jsou upevněny platinové elektrody (vodivostní cela), které jsou pokryty platinovou černí, aby se zabránilo jejich polarizaci. Nádoba s roztokem se zapojí ke konduktometru a odečte se hodnota vodivosti. Pro výpočet konduktivity κ je třeba vodivostní celu nakalibrovat, tzn. určit hodnotu její odporové

konstanty. Kalibrace se provede tak, že se nádobka naplní vhodným standardem, jehož konduktivita κ_s je známa, a změří se vodivost G_s . Na základě vztahu $\kappa_s/G_s = C$ se vypočítá odporová konstanta nádobky. Jako standardu se nejčastěji užívá různě koncentrovaných roztoků KCl (viz Tabulka IV.16-1).

Tabulka IV.16-1 Konduktivity κ (mS·cm⁻¹) pro roztoky 0,01 a 0,1 mol·dm⁻³ KCl při různých teplotách

t / °C	18	19	20	21	22	23	24	25
0,01M-KCl	1,225	1,251	1,278	1,305	1,332	1,359	1,386	1,413
0,1M-KCl	11,19	11,43	11,67	11,91	12,15	12,39	12,64	12,88

Tzv. molární vodivost Λ (S·m²·mol⁻¹) je definována jako poměr konduktivity κ (S·m⁻¹) a molární koncentrace c (mol·m⁻³!) měřeného roztoku

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (\text{IV.16.3})$$

Při vysokých koncentracích elektrolytu v roztoku dochází vlivem elektrostatických přitažlivých sil ke vzniku iontových párů, které jsou navenek elektroneutrální, a tudíž nepřispívají k vodivosti roztoku – molární vodivost roztoku klesá, což je u slabých elektrolytů umocněno poklesem stupně disociace s růstem jejich koncentrace v roztoku. Se zředěním roztoku se elektrostatické interakce snižují a klesá počet iontových párů, molární vodivost roztoku roste. U slabých elektrolytů navíc se zředěním roztoku roste disociační stupeň, což rovněž přispívá k růstu molární vodivosti roztoku. Maximální hodnotu pak molární vodivost dosahuje při tzv. mezním (nekonečném) zředění (koncentrace elektrolytu v roztoku se velmi blíží nule), přičemž tato maximální hodnota se nazývá molární vodivost při nekonečném zředění Λ_∞ . Molární vodivost Λ tedy není charakteristickou konstantou pro daný elektrolyt, tou je teprve její limitní hodnota při mezním zředění Λ_∞ .

Disociační konstantu slabých kyselin (jednosytných) je možno stanovit na základě vztahu mezi disociačním stupněm a molární vodivostí roztoku slabého elektrolytu:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \quad (\text{IV.16.4}).$$

Pro disociační konstantu platí vztah

$$K_A = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \quad (\text{IV.16.5}).$$

Aktivitní koeficient nedisociované kyseliny γ_{HA} lze brát přibližně roven jedné (zředěný roztok), takže člen s aktivitními koeficienty se zjednoduší na výraz

$$K_\gamma = \gamma_+ \cdot \gamma_- = \gamma_{\pm}^2 \quad (\text{IV.16.6}).$$

Střední aktivitní koeficient vypočítáme z Debyeova-Hückelova limitního vztahu

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I} \quad (\text{IV.16.7}),$$

kde konstanta A je pro vodu a 25 °C rovna $0,5093 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{dm}^{3/2}$. Iontová síla I je dána pro jednosytnou slabou kyselinu vztahem:

$$I = \alpha \cdot c \quad (\text{IV.16.8}).$$

Po uvážení všech výše uvedených vztahů lze určit hodnotu disociační konstanty z vodivostních měření podle rovnice:

$$K_A = \frac{c \cdot \Lambda^2}{\Lambda_{\infty} \cdot (\Lambda_{\infty} - \Lambda)} \cdot K_\gamma \quad (\text{IV.16.9}).$$

Síla kyselin závisí na chemické konstituci molekuly. Zvýšení ionizovatelnosti $-\text{COOH}$ skupiny v kyselině octové při substituci chlorem v poloze α spočívá v induktivním posunu elektronů směrem k atomu chloru. Zvýšená ionizace α -substituované kyseliny se projeví zřetelně v rozdílných hodnotách disociační konstanty kyseliny octové a kyseliny monochloroctové.

Poznámka: Pro praxi je vhodné si uvědomit, že je-li konduktivita κ měřena v $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ a koncentrace c udávána v $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, vychází po dosazení hodnot v těchto jednotkách do vztahu (IV.16.3) molární vodivost Λ v jednotkách $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. V těchto jednotkách je často hodnota molární vodivosti i tabelována.

Úkol: Na základě vodivostních měření stanovte disociační konstantu kyseliny octové a kyseliny monochloroctové.

Experimentální vybavení: Konduktometr, vodivostní cela, roztoky kyseliny octové a monochloroctové o koncentraci $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, odměrné baňky o objemu 50 cm^3 , pipety, kádinky.

Pracovní postup: Ze zásobních roztoků si připravíme po 50 cm^3 roztoků kyseliny octové a monochloroctové o koncentracích 0,4; 0,2; 0,1; 0,05; 0,025 a $0,0125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pro určení odporové konstanty vodivostní nádoby změříme nejprve vodivost standardního roztoku KCl (při měření musí být všechny tři proužky vodivostní cely pod hladinou kapaliny). Poté si do kádinky o objemu 25 cm^3 nalejeme roztok nejzředěnější kyseliny octové a po ponoření vodivostní cely změříme jeho vodivost. Roztok vylejeme, do kádinky dáme část následujícího roztoku, kterým opláchneme vodivostní celu a ve zbývající části tohoto roztoku změříme vodivost. Tímto způsobem proměříme všechny připravené roztoky kyseliny octové a monochloroctové.

Vyhodnocení: Pro každou kyselinu uvedeme tabulku s výsledky měření a z nich vypočítané hodnoty disociační konstanty ze vztahu (IV.16.9). Hodnotu molární vodivosti při nekonečném zředění Λ_∞ určíme podle Ostwaldova zředovacího zákona jako součet individuálních iontových vodivostí při mezním zředění (viz kapitola IV.25. A) na str. 114).

Tabulka IV.16-2 Molární iontové vodivosti při nekonečném zředění

ion	H_3O^+	CH_3COO^-	$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$
$\Lambda_\infty / (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	349,8	40,8	39,8

Tabulka IV.16-3 Hodnoty koncentrací, konduktivit, molárních vodivostí pro jednotlivé roztoky kyselin

$c / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\kappa / (\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\Lambda / (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\gamma_\pm$	K
...				
...				

IV.17 POTENCIOMETRICKÉ MĚŘENÍ pH

Mírou kyselosti roztoků v určitém rozmezí aktivit vodíkových iontů je pH, definované jako záporný dekadický logaritmus aktivity hydroxoniových iontů:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (\text{IV.17.1}).$$

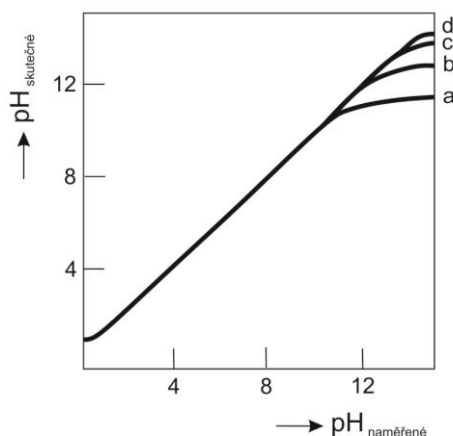
Hodnotu pH lze zjistit změřením elektromotorického napětí článku sestaveného z vhodné indikační elektrody (tj. elektrody, jejíž potenciál závisí na aktivitě hydroxoniových iontů) a srovnávací elektrody. Indikační elektrodou může být elektroda vodíková, skleněná nebo dnes již zřídka používaná elektroda chinhydronová. Referentní elektrodou bývá nejčastěji elektroda kalomelová nebo elektroda argentschloridová.

Potenciometrické měření pH má řadu předností, zvláště použití skleněné elektrody je vysoce selektivní. Zásadní výhodou je i rozsah aktivit H^+ iontů, které je možno přímo měřit (s běžnou skleněnou elektrodou od $\text{pH} = 1$ do $\text{pH} = 10$, se skleněnými elektrodami upravenými pro měření alkalických roztoků i do pH až 13).

Skleněná elektroda je realizována jako tenkostěnná baňka naplněná roztokem o známém pH, do kterého je ponořena vnitřní referentní elektroda. Tato baňka se ponoří do měřeného roztoku o neznámém pH_x a spolu s referentní elektrodou tvoří článek. Vyjádření potenciálu skleněné elektrody je založené na představě výměny vodíkových iontů z roztoku, do kterého je elektroda ponořená, za sodné ionty z povrchu skleněné membrány. Mezi vnějším roztokem, jehož aktivita H^+ iontů je a_x a vnitřním roztokem s konstantní aktivitou H^+ iontů a_s se vytvoří potenciálový rozdíl, určený vztahem:

$$E = E_{as} + \left(\frac{RT}{F}\right) \cdot \ln\left(\frac{a_x}{a_s}\right) = E_g^0 - 0,05915 \cdot \text{pH} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (\text{IV.17.2}).$$

Konstanta E_g^0 ve vztahu (IV.17.2) zahrnuje člen související s hodnotou pH uvnitř roztoku a asymetrický potenciál elektrody E_{as} , což je potenciál elektrody v případě, že na obou stranách membrány je stejný roztok. Tuto konstantu eliminujeme při vlastním měření kalibrací pufrům o známém pH. Běžné skleněné elektrody poskytují spolehlivé výsledky do $\text{pH} = 10$. Nad tuto hodnotu pH je skleněná elektroda citlivá na přítomnost Na^+ a K^+ iontů. V této oblasti je třeba užívat skleněné elektrody ze speciálních skel. Chybu při měření v roztocích o pH větším než 10 nazýváme alkalickou chybou. Alkalická chyba vzniká v roztocích o malé aktivitě H_3O^+ iontů, kdy se začíná stále více uplatňovat výměna Na^+ iontů ze skla za Na^+ ionty z roztoku.



Obr. IV.17-1 Závislost potenciálu skleněné elektrody na obsahu sodných a tetraalkylamoniových iontů.

a) 1M b) 0,1M a c) 0,01M-NaCl; d) 1M- $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$

Závislost potenciálu na pH v roztocích o různé koncentraci NaCl a tetramethylamonium chloridu je na Obr. IV.17-1. Odtud je patrné, že čím větší je koncentrace Na^+ iontů, tím jsou odchylky větší a tím dříve se anomálie začne uplatňovat. K podobným odchylkám dochází i v přítomnosti ostatních iontů alkalických kovů a zemin, pouze jsou menší. Navíc je nutno poznamenat, že alkalická chyba závisí i na teplotě. S teplotou se snižuje rozsah pH použitelnosti skleněné elektrody.

Nejčastěji používané elektrody mají vnitřní odpor od 1 do 100 MΩ. Při jejich výrobě se užívá buď sodných, ale mnohem častěji skel speciálních (obsahujících Li, Ba apod.), která umožňují měřit až do hodnot $\text{pH} = 14$.

Úkol: Určete závislost pH naměřeného skleněnou elektrodou na skutečném pH naměřeném vodíkovou elektrodou.

Experimentální vybavení: pH-metr, sada standardních pufrů, kalomelová elektroda, skleněná elektroda, roztoky o pH v rozmezí 0-14, kádinky o obsahu 25 cm³.

Pracovní postup: Do kádinky o obsahu 25 cm³ nalejeme standardní roztok o přesném pH, ponoříme elektrody a nastavíme pH-metr na tuto hodnotu pH. Roztok vylejeme, elektrody opláchneme destilovanou vodou a filtračním papírem osušíme. Do kádinky dáme další ze standardních pufrů o známém pH a změříme hodnotu pH. Pokud se hodnota pH od uvedené hodnoty pH neliší o více než 0,02 jednotek pH je možno považovat pH-metr za nakalibrovaný. Pokud by se hodnota pH lišila o více, je nutno změřit hodnotu i třetího

standardního pufrů. Po nakalibrování přístroje (tzn. po eliminování asymetrického potenciálu skleněné elektrody) změříme pH jednotlivých roztoků.

Vyhodnocení: Naměřené hodnoty pH roztoků porovnáme s jejich skutečnou hodnotou. Sestrojíme graf závislosti naměřených hodnot na skutečných hodnotách pH a určíme oblast pH, ve které je možno skleněnou elektrodou měřit.

Poznámka: Skutečné hodnoty pH roztoků silně kyselých (pH menší než 1) a silně alkalických (pH větší než 12) byly měřeny článkem sestaveným z elektrody argentochloridové a elektrody vodíkové.

IV.18 POTENCIOMETRICKÉ STANOVENÍ DISOCIAČNÍ KONSTANTY SLABÉHO ELEKTROLYTU

Disociační konstanty kyselin a zásad jsou definovány vztahy (IV.18.3) a (IV.18.4), popisující disociační rovnováhy v systému slabý elektrolyt rozpouštědlo



$$K_a = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}}} \quad (\text{IV.18.3}),$$

$$K_b = \frac{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{BH}^+}}{a_{\text{B}}} \quad (\text{IV.18.4}).$$

U zředěných roztoků přibližně platí pro aktivitu H_3O^+ iontů $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ a aktivitu hydroxidových iontů $a_{\text{OH}^-} = c_{\text{OH}^-}$, stejně tak pro aktivity dalších iontů: $a_{\text{A}^-} = c_{\text{A}^-}$ resp. $a_{\text{BH}^+} = c_{\text{BH}^+}$. Nedisociovaná forma HA resp. B nenese náboj a proto její aktivitní koeficient bude stejně jako u neelektrolytů přibližně roven jedné i v koncentrovanějších roztocích. Při stanovení disociačních konstant slabých kyselin či zásad se nejčastěji vychází z Hendersonovy - Hasselbalchovy rovnice, která má pro roztok slabé kyseliny tvar:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log(c_{\text{A}^-}/c_{\text{HA}}) \quad (\text{IV.18.5}),$$

kde $\text{p}K_A$ je zdánlivá (koncentrační) disociační konstanta slabé kyseliny, c_{A^-} a c_{HA} jsou rovnovážné koncentrace disociované a nedisociované formy slabé kyseliny v roztoku.

Přidáme-li k roztoku slabé kyseliny silnou zásadu, bude množství vzniklé soli v roztoku totožné s množstvím přidané zásady. Vzhledem k nízkému stupni disociace slabé kyseliny lze aproximativně předpokládat, že koncentrace disociované formy kyseliny bude prakticky rovna koncentraci soli. Rovnovážné množství nedisociované slabé kyseliny bude pak přibližně rovno počátečnímu množství slabé kyseliny v roztoku c_T , zmenšenému o množství vzniklé soli:

$$c_{\text{HA}} = c_T - c_{\text{A}^-} \quad (\text{IV.18.6}).$$

Disociační konstantu slabé kyseliny lze pak vyjádřit ze vztahu (IV.18.5):

$$\text{p}K_A = \text{pH} - \log \frac{c_{\text{A}^-}}{c_T - c_{\text{A}^-}} \quad (\text{IV.18.7}).$$

Změříme-li odpovídající pH, jsou známy všechny veličiny v rovnici (IV.18.7) pro výpočet pK . Je-li kyselina ztitrována z poloviny, potom $c_{A^-} = c_{HA} = c_T/2$ a $pK' = pH$. Obdobným postupem lze získat výraz pro určení disociační konstanty slabé zásady na základě její neutralizace silnou kyselinou.

Disociační konstanta je charakteristickou veličinou slabého elektrolytu a kromě závislosti na teplotě závisí rovněž na prostředí (vlastnostech rozpouštědla). Z tohoto důvodu elektrolyty chovající se jako silné v jednom rozpouštědle, mohou se v jiném chovat jako elektrolyty slabé a naopak.

Úkol: Na základě metody potenciometrického měření titračních křivek určete disociační konstantu kyseliny trihydrogenfosforečné a kyseliny benzoové ve vodě.

Experimentální vybavení: pH-metr, skleněná a kalomelová elektroda, standardní pufrы ke kalibraci pH-metru, 0,1M-NaOH, 0,01 M roztoky kyseliny benzoové a kyseliny trihydrogenfosforečné o iontové síle 0,1, elektromagnetická míchačka, byreta na 10 cm³, kádinky, pipety.

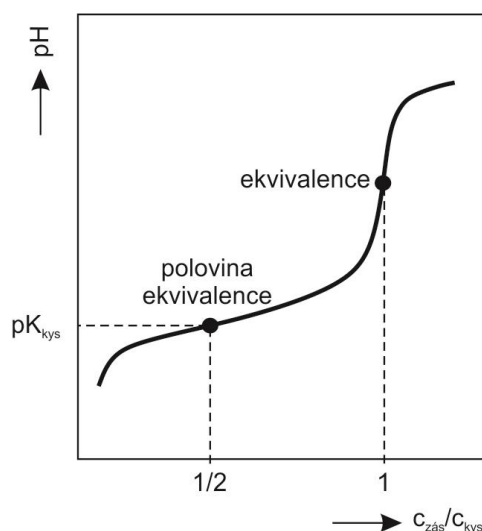
Pracovní postup: Pomocí pufrů o známém pH nakalibrujeme pH-metr. Do kádinek si odpipetujeme 50 cm³ kyseliny benzoové resp. trihydrogenfosforečné, postavíme na elektromagnetickou míchačku a titrujeme po 0,2 cm³, v okolí bodu ekvivalence po 0,1 cm³ 0,1M-NaOH, po každém přidavku hydroxidu zamícháme a po vypnutí míchačky změříme pH. Pro určení horního plata křivky postačí 3 – 4 hodnoty po 0,5 cm³ hydroxidu. Měření provedeme 2x.

Vyhodnocení: Do tabulky zapíšeme spotřeby hydroxidu, z nich vypočítané poměry koncentrací c_{A^-}/c_{HA} (korekci na rostoucí objem není třeba provádět, neboť se vykrátí) a příslušná změřená pH. Protože předpokládáme, že pH je měřeno s větší nepřesností než objem NaOH, vyčíslíme pK_A ze vztahu (IV.18.7) pro každé měření zvlášť a vypočítáme aritmetický průměr pK_A a směrodatnou odchylku. Graficky znázorníme závislost pH na přidaném objemu NaOH.

IV.19PUFRAČNÍ KAPACITA

Volbou koncentračního poměru slabé kyseliny a její soli, resp. slabé zásady a její soli, lze připravit roztok o definovaném pH, které lze v určitém rozmezí měnit. Kromě toho mají tyto roztoky ještě tu vlastnost, že tlumí výkyvy pH způsobené přidáním malých množství silných kyselin nebo zásad. Tyto roztoky se nazývají pufry (nebo též ústoje, tlumivé roztoky). Pufry mají široké pole použití a jsou nepostradatelné všude tam, kde chceme udržet určitou stálou hodnotu pH během reakcí, při nichž se uvolňují nebo spotřebovávají hydroxoniové či hydroxidové ionty. Výraz pro disociační konstantu slabé kyseliny můžeme psát ve tvaru, nazývaném Hendersonova-Hasselbalchova rovnice:

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \left(\frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \right) \quad (\text{IV.19.1})$$



Obr. IV.19-1 Závislost pH pufru na jeho složení (titrační křivka).

Místo toho, abychom žádanou hodnotu poměru c_{A^-}/c_{HA} nastavili smícháním kyseliny a soli, můžeme vyjít ze slabé kyseliny o celkové koncentraci $c_T = c_{HA} + c_{A^-}$, k níž přidáme silnou zásadu tak, aby její koncentrace a zároveň prakticky koncentrace vzniklé soli byla c_{A^-} takže $c_{HA} = c_T - c_{A^-}$ a rovnice (IV.19.1) přejde na tvar

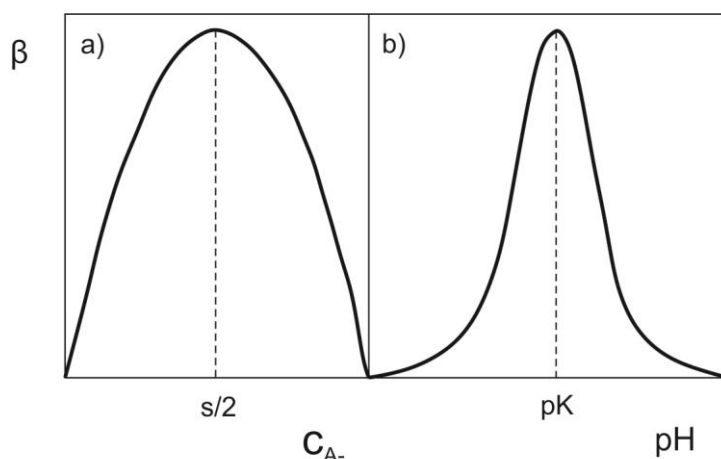
$$\text{pK}'_A = \text{pH} - \log \frac{c_{A^-}}{c_T - c_{A^-}} \quad (\text{IV.19.2}).$$

Závislost pH pufru na jeho složení je znázorněna na Obr. IV.19-1. Z tohoto obrázku je patrné, že v okolí $\text{pH} = \text{pK}_A$ odpovídá velké změně c_{A^-} malá změna pH. V okolí tohoto bodu je

schopnost pufru udržovat konstantní hodnotu pH největší. Účinnost pufru vyjadřujeme směrnici tečny ke křivce $c_{A^-} = f(pH)$ v bodě, odpovídajícím danému složení. Tuto veličinu nazýváme puфраční kapacita a označujeme ji β . Puфраční kapacita tedy je $\beta = dc_{A^-}/dpH$. Derivací rovnice (IV.19.2) určíme, že

$$\beta = \ln(10)c_{A^-}(1 - c_{A^-}/c_T) \quad (IV.19.3).$$

Závislost β na c_{A^-} a na pH je pro pufr obsahující slabou kyselinu zobrazen na Obr. IV.19-2.



Obr. IV.19-2 Závislost puфраční kapacity na a) koncentraci soli c_{A^-} b) pH pufru

Z podmínky maxima $d\beta/db = \ln(10)(1 - 2c_{A^-}/c_T) = 0$ plyne, že při dosažení maximální puфраční kapacity β_{max} je $c_{A^-} = c_T/2$, což odpovídá $pH(\beta_{max}) = pK_A$. Maxima kapacity pufru je tedy dosaženo, jestliže výchozí slabá kyselina je z jedné poloviny ztitrována silnou zásadou a pH v maximu je rovno pK_A . Z tohoto rovněž plyne, proč se pro výpočet pK_A slabé kyseliny z potenciometrických dat volí hodnoty z oblasti okolo polovičního bodu ekvivalence, tedy tam, kde má roztok největší puфраční kapacitu, a ne ze strmých částí titrační křivky, kde puфраční kapacita rychle klesá. Jakmile je poměr c_{A^-}/c_{HA} příliš blízký 0 nebo ∞ , ztrácí pufr svou puфраční schopnost a hodnoty pK' počítané z této oblasti křivky již neodpovídají skutečné hodnotě pK_A .

Úkol: Určete puфраční kapacitu acetátového, citrátového a amoniakálního pufru.

Experimentální vybavení: pH-metr, skleněná a kalomelová elektroda, standardní puфry, byreta, elektromagnetická míchačka, kádinky, 1M-NaOH, 1M-HCl, 0,1M-CH₃COOH, roztok 0,1M kyseliny citronové, 0,1M-NH₄OH, pipety.

Pracovní postup: Nejdříve si pomocí standardních pufrů nakalibrujeme pH-metr. Do kádinky si odpipetujeme 100 cm³ 0,1M-CH₃COOH a po 1 cm³ titrujeme roztokem NaOH. Po každém přidavku roztokem zapnutím elektromagnetické míchačky zamícháme a po jejím vypnutí změříme pH roztoku. Stejně provedeme stanovení pufrací kapacity citrátového pufru. Při stanovení pufrací kapacity amoniakálního pufru titraci provádíme roztokem HCl.

Vyhodnocení: Do tabulky Tabulka IV.19-1 zapíšeme spotřebu NaOH (resp. HCl), jí odpovídající skutečnou koncentraci c_{A^-} (viz dále), změřené pH a pufrací kapacitu β , vypočítanou podle vztahu (IV.19.3) Do vztahu (IV.19.3) je nutno dosazovat první hodnotu c_{A^-} skutečnou, tj. korigovanou na zvětšující se objem roztoku, protože se přidával roztok NaOH: $c_{A^-} = c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} / (V_{o,HA} + V_{NaOH})$. Ve vztahu (IV.19.2). a ve zlomku rovnice (IV.19.3) je pak třeba obdobně korigovat i c_T (!). Protože se ale korekce vykrátí, je možné ji neprovádět a c_{A^-} počítat (vlastně nesprávně) ze vztahu $c_{A^-} = c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} / V_{o,HA}$, aby odečtení od c_T bylo korektní. Závislosti $\beta = f(c_{A^-})$ a $\beta = f(pH)$ znázorníme rovněž graficky.

Tabulka IV.19-1 Hodnoty pH při titraci kyseliny ... pro stanovení pufrací kapacity .. pufru

V_{NaOH}/ml	pH	$c_{A^-}/mol.dm^{-3}$	$\beta/mol.dm^{-3}$
.....			
.....			

IV.20 GALVANICKÝ ČLÁNEK

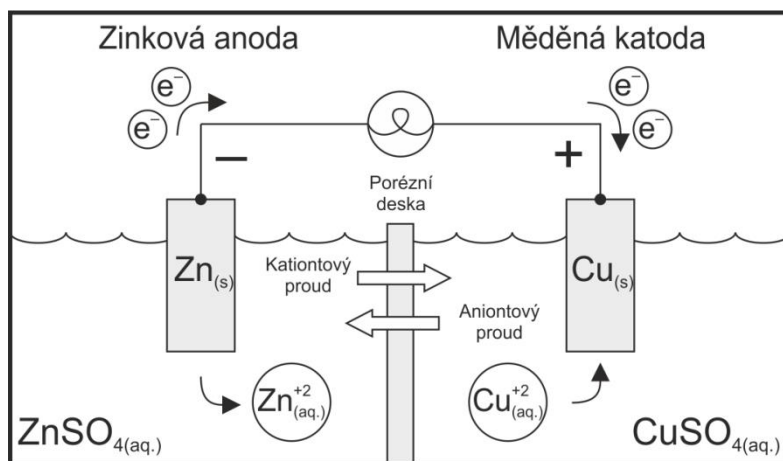
Galvanický článek je heterogenní elektrochemický systém, vzniklý spojením dvou poločlánků. Poločlánek (elektroda) je v nejjednodušším případě tvořen vodičem 1. druhu (kov) ve styku s vodičem 2. druhu (roztok elektrolytu). Směr průběhu jednotlivých reakcí závisí na složení roztoků a na způsobu, jak jsou elektrody ve vnějším obvodu zapojeny.

a) Galvanický článek za bezproudového stavu: elektrody jsou spojeny přes voltmetr s vysokým vnitřním odporem. Za těchto podmínek obvodem neprochází elektrický proud ($I = 0$) a elektrody nabývají rovnovážného potenciálu. Tento potenciál je dán Nernstovou rovnicí. Za bezproudového stavu na elektrodách probíhají pouze výměnné reakce, **chemické složení článku se nemění**. V tomto zapojení je elektrochemický článek využíván při potenciometrických stanoveních.

b) Galvanický článek, jímž teče proud: Pokud článkem prochází proud, napětí článku závisí na velikosti proudu a rovnovážnou (vyjádřitelnou termodynamicky) veličinou není. Konverzními reakcemi (oxidací a redukcí), k nimž musí docházet na elektrodách, aby článkem mohl téci proud, **se mění chemické složení článku**. V tomto uspořádání nejsou galvanické články analyticky využívány, ale mají význam jako zdroje energie (baterie, akumulátory).

Schematicky se složení galvanického článku zapisuje postupně přes jeho jednotlivé fáze, oddělené od sebe kolmou čarou, vyznačující příslušné fázové rozhraní. Např. pro Daniellův článek, tvořený zinkovou elektrodou ponořenou do zředěného roztoku Zn^{2+} iontů a měděnou elektrodou ponořenou do koncentrovaného roztoku Cu^{2+} iontů (Obr. IV.20-1), vypadá schéma následovně

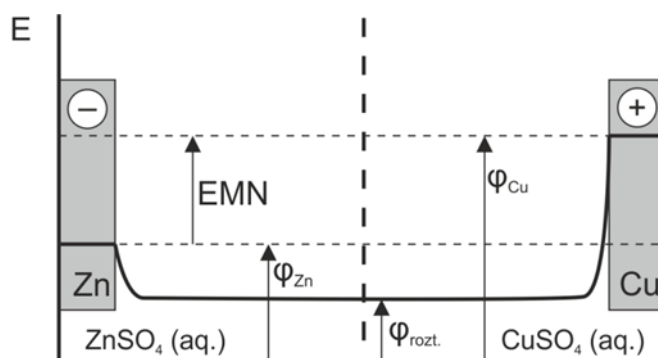




Obr. IV.20-1 Zjednodušený náčrt Daniellova článku

Vzhledem k rozdílným fázovým potenciálům kovu a roztoku vzniká na elektrodách potenciálový rozdíl (Obr. IV.20-2) – elektroda se nabíjí na určitý potenciál, jehož absolutní hodnota je vzhledem k fyzikálně chemickým omezením neměřitelná. Měřitelnou veličinou je rozdíl potenciálů elektrod, nazývaný elektromotorické napětí článku (EMN). EMN článku je rovnovážná veličina a proto její správné měření vyžaduje dodržení podmínky rovnováhy v galvanickém článku – zejména bezproudý stav článku během měření. V praxi dosahujeme prakticky bezproudého stavu článku při měření jeho EMN použitím voltmetrů, jejichž vnitřní odpor je řádově $10^{13} \Omega$ a vyšší (obvykle se tyto voltmetry nazývají pH-metry nebo též ionometry). EMN je dle mezinárodní konvence definováno jako rozdíl potenciálů přívodů k pravé a levé elektrodě:

$$\text{EMN} = E_P - E_L \quad (\text{IV.20.2}).$$



Obr. IV.20-2 Schéma vzniku EMN jako rozdílu fázových potenciálů v galvanickém článku

Ze schématu článku (Obr. IV.20-1) je zřejmé, že mimo fázových rozhraní kov-roztok se zde bude vyskytovat ještě další rozhraní mezi oběma roztoky (realizované např. fritou, zamezující promíchání roztoků). Na tomto rozhraní vzniká díky rozdílnosti stýkajících se roztoků další potenciálový rozdíl - potenciál kapalinového rozhraní. Hodnota tohoto potenciálu se rovněž započítává do hodnoty EMN, takže dochází k jejímu zkreslení. Chybu způsobenou existencí potenciálu kapalinového rozhraní lze při praktické realizaci snížit na minimum použitím tzv. solného můstku, což je další roztok vsunutý mezi oba poločlánky. Elektrolyt v tomto roztoku musí být co nejvíce koncentrovaný a kation i anion tohoto elektrolytu musí mít pokud možno stejnou pohyblivost (např. KNO_3). Za těchto podmínek se nám v článku objeví dvě kapalinová rozhraní se dvěma potenciálovými rozdíly, které jsou až na znaménko prakticky stejné. V součtu tedy dojde prakticky k jejich eliminaci (až na jednotky mV) a naměřená hodnota EMN pak odpovídá pouze rozdílu potenciálů elektrod. Schéma článku (Obr. IV.20-1) s kapalinovým můstkem pak bude



Hodnota EMN článku vyjadřuje schopnost galvanického článku konat elektrickou práci ve vnějším obvodu. Obecně je schopnost konat neobjemovou práci vyjádřena hodnotou změny Gibbsovy energie systému při průběhu příslušného děje (při T , p konst). Protože elektrickou práci lze vyjádřit jako součin přeneseného náboje a rozdílu potenciálů mezi počátečním a konečným bodem přenosu, lze vztah mezi EMN článku a maximální elektrickou prací, kterou je článek schopen vykonat, vyjádřit rovnicí

$$-\Delta G = zFE \quad (\text{IV.20.4}),$$

kde z je počet elektronů, přenášených v článku v důsledku průběhu článkové reakce, F je Faradayova konstanta, E je EMN článku a ΔG změna Gibbsovy energie článku spojená s průběhem článkové reakce.

Zápis článkové reakce (elektrochemického děje probíhajícího v článku) se provádí dle mezinárodní konvence tak, aby její průběh odpovídal přenosu kladného náboje ve schématu článku zleva doprava (a záporného náboje – elektronů – ve vnějším obvodu rovněž zleva doprava). Pro již zmíněný Daniellův článek a jeho schéma (Obr. IV.20-1) resp. (Obr. IV.20-2) je chemická rovnice pro příslušnou článkovou reakci:



Ze vztahu (IV.20.4) lze za pomoci termodynamických úvah odvodit závislost EMN článku na teplotě:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = -\frac{1}{zF} \cdot \left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p = \frac{\Delta S}{zF} \quad (\text{IV.20.6}).$$

Ze znalosti hodnot ΔG a ΔS lze určit rovněž hodnotu ΔH pro příslušnou článkovou reakci

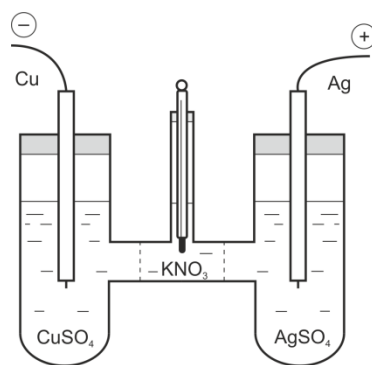
$$\Delta H = -zFE + zFT(dE/dT)_p \quad (\text{IV.20.7}).$$

Hodnota ΔH určuje množství energie vyměněné ve formě tepla mezi studovanou soustavou a okolím za konstantního tlaku. Porovnáním hodnot ΔH a ΔG za daných podmínek lze určit, jaká část z celkové vyměněné energie mezi soustavou a okolím byla vyměněna ve formě tepla a ve formě elektrické práce.

Úkol A: Proměřte závislost elektromotorického napětí článku s měděnou a stříbrnou elektrodou a stanovte změny termodynamických stavových funkcí ΔG , ΔS a ΔH pro příslušnou článkovou reakci. Zjistěte, jak se s rostoucí teplotou u studovaného systému mění poměr výměny energie ve formě tepla a ve formě elektrické práce. Zapište studovaný článek schematicky a určete příslušnou článkovou reakci.

Experimentální vybavení: mV-metr, termostat, stříbrná a měděná elektroda, teploměr, elektrolytická nádoba, roztoky Ag_2SO_4 a CuSO_4 o koncentraci $0,0125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, nasycený roztok KNO_3 , plastová injekční stříkačka, kádinka 50 cm^3 .

Pracovní postup: Sestavíme galvanický článek se stříbrnou a měděnou elektrodou dle Obr. IV.20-3. Sestavený článek umístíme do termostatu tak, aby byl co nejvíce ponořen. Na termostatu nastavíme počáteční teplotu 20°C a necháme minimálně 15 min termostatovat. Poté připojíme článek k mV-metru a změříme hodnotu jeho EMN. Při téže teplotě potom odečítáme hodnotu EMN v 10 minutových intervalech až do ustálení naměřené hodnoty (odchylka mezi dvěma po sobě jdoucími měřeními nesmí překročit 2 mV a hodnoty nesmí již vykazovat jednostrannou změnu s časem). Po odečtení konečné hodnoty EMN pro teplotu 20°C pokračujeme s měřením při vyšší teplotě. Teplotu zvyšujeme postupně o 10°C . Minimální nutný počet naměřených hodnot pro teplotní závislost jsou čtyři, lépe však pět hodnot (tzn. až do 60°C včetně).



Obr. IV.20-3 Náčrt sestavy galvanického článku použitého pro měření teplotní závislosti EMN

Vyhodnocení: Hodnotu $(dE/dT)_p$ získáme jako směrnici přímkové závislosti EMN na teplotě (provedeme lineární regresi naměřených hodnot). Z ní na základě vztahu (IV.20.6) určíme výslednou hodnotu ΔS příslušné článkové reakce. Naměřené hodnoty a zjištěnou přímku vyneseme do grafu v souřadnicích $EMN = f(T)$. Z jednotlivých hodnot EMN navíc spočteme hodnoty ΔG a ΔH pro příslušné teploty a jejich porovnáním pak určíme tu část energie, která se vyměňuje ve formě tepla (v % z celkové hodnoty). Tento podíl rovněž vyneseme v grafické podobě proti teplotě měření.

Úkol B: Porovnejte ΔH_0 experimentálně zjištěnou na základě elektrochemických měření a kalorimetrických měření pro Daniellův článek.

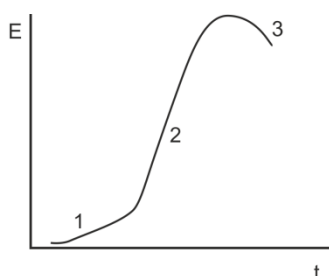
Experimentální vybavení: mV-metr, termostat, zinková a měděná elektroda, teploměr, elektrolytická nádoba, roztoky CuSO_4 a ZnSO_4 o koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, nasycený roztok KNO_3 , práškový Zn, entalpiometr.

Pracovní postup: a) První část úlohy má obdobný pracovní postup jako úloha „Teplotní závislost EMN článku“.

b) Stanovení reakční entalpie provedeme v entalpiometru.

Do odměrné baňky 100 cm^3 navážíme $0,25 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, přidáme H_2O a rozpustíme. Doplníme poté po rysku. Odměrnou baňku s roztokem necháme temperovat ve vodní lázni entalpiografu na 25°C . Po vytemperování (dle pokynu vyučujícího) obsah odměrné baňky přelejeme do nádoby entalpiografu. V jiných 2 nádobkách rovněž vytemperujeme přibližně 1 g práškového Zn. Přesné množství nemusíme zjišťovat, pouze musíme zajistit, aby byl Zn v nadbytku vůči síranu měďnatému, aby reakce probíhala dostatečně rychle. Zreagované látkové množství odpovídá látkovému množství síranu měďnatého. Ve srovnávací nádobce je 100 cm^3 destilované vody, rovněž předem vytemperované ve vodní lázni. V obou nádobkách

zapneme míchadla a vše necháme ještě 5 minut temperovat. Temperování kontrolujeme na zapisovači (pisátko stojí na místě). Potom zapneme posuv zapisovače a napíše se asi 2 cm předreakční části křivky. Po zapsání předreakční části křivky vsypeme současně do každé nádoby odvážené a vytemperované množství Zn a na zapisovači sledujeme odezvu na nárůst teploty vyvolané reakcí.



Obr. IV.20-4 Závislost teploty reakční směsi na čase (1- předreakční část křivky, 2- reakce, 3- poreakční část)

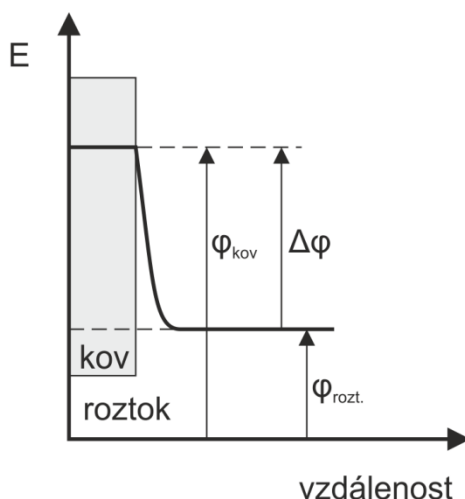
Vyhodnocení: a) Z tabelované hodnoty $\left(\partial E^0 / \partial T\right)_p$ a ze vztahů uvedených v teoretickém úvodu vypočítáme teplo uvolněné při reakci. Podle rovnice (IV.20.6) vypočítáme ΔS^0 . Následně ze vztahu (IV.20.7) vypočítáme ΔH^0 .

b) Při znalosti kalibračního faktoru entalpiografu (je uvedeno u přístroje) přepočteme změnu teploty na teplo uvolněné reakcí a přepočítáme na 1 mol reakčního obratu.

Takto získanou hodnotu reakční entalpie porovnáme s hodnotou vypočítanou z teplotní závislosti elektromotorického napětí Daniellova článku (1. část úlohy).

IV.21 REVERZIBILNÍ ELEKTRODY

Heterogenní systém vodiče 1. třídy (elektronového) a vodiče 2. třídy (iontového) tvoří tzv. poločlánek, častěji nazývaný elektroda. Pro tento základní elektrochemický systém je charakteristickou veličinou potenciál elektrody, který se ustavuje na základě existence potenciálového rozdílu mezi oběma fázemi (Obr. IV.21-1). Hodnotu tohoto potenciálového rozdílu - potenciálu elektrody - nelze určit absolutně měřením ani výpočtem. Jediná možnost je měřit rozdíl potenciálů dvou elektrod spojených do galvanického článku - tedy elektromotorické napětí galvanického článku. Jako základní referentní (srovnávací) elektroda pro tato měření byla mezinárodní konvencí zvolena standardní vodíková elektroda, jejíž potenciál byl konvenčně položen rovný nule.



Obr. IV.21-1 Schematické znázornění fázových potenciálů na rozhraní mezi vodiči 1. a 2. třídy

Základní otázku vlivu složení elektrody na její potenciál vyřešil Nernst, který dal do souvislosti potenciál elektrody s její kvalitou a koncentrací elektroaktivního iontu v roztoku

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_i \quad (\text{IV.21.1}),$$

kde E° je tzv. standardní potenciál elektrody, a_i je aktivita elektroaktivní částice v roztoku a z je počet elektronů předávaných mezi touto částicí a elektrodou. Ostatní symboly mají obvyklý význam. Vztah (IV.21.1) je speciální případ obecného tvaru rovnice pro potenciál elektrody, kde mimo aktivitu elektroaktivní částice v roztoku vystupuje rovněž aktivita druhé částice redox páru příslušné elektrodové reakce:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (\text{IV.21.2}).$$

Nernstovu rovnici lze odvodit z podmínky rovnováhy v heterogenním elektrochemickém systému. Potenciál elektrody definovaný touto rovnicí je tedy rovnovážnou veličinou. Všechny elektrody, jejichž potenciál se řídí Nernstovou rovnicí, proto patří do skupiny reverzibilních elektrod. Tato skupina elektrod se dělí na tři podskupiny podle vzájemného vztahu stýkajících se fází - elektrody 1. druhu, elektrody 2. druhu a redox elektrody.

Každá podskupina má podle svých charakteristických vlastností specifické použití v experimentální chemii, a to buď jako indikační nebo jako referentní elektrody. Indikační elektrody hodnotou svého potenciálu odráží aktivitu příslušné elektroaktivní částice v roztoku (indikují ji). Referentní elektrody slouží naopak jako srovnávací standard pro určení potenciálu indikační elektrody. Jejich potenciál musí být stabilní, nezávislý na složení měřeného roztoku. Jako indikační elektrody se v převážné míře používají elektrody 1. druhu a redox elektrody, jako referentní pak elektrody 2. druhu (toto dělení ovšem nevylučuje i opačné použití).

IV.21. A) ELEKTRODY 1. DRUHU – STANOVENÍ SOUČINU ROZPUSTNOSTI

Do skupiny elektrod 1. druhu patří velké množství elektrod, které se navíc velmi výrazně liší způsobem své realizace. Z tohoto důvodu je přesná charakterizace této skupiny jako celku obtížná. Velmi obecně ji lze charakterizovat jako skupinu elektrod, u nichž je elektroaktivní ion odvozen od materiálu elektrody, jímž je prvek ve svém nultém oxidačním stavu.

Z důvodu své rozmanitosti se skupina elektrod 1. druhu dělí dále na dvě podskupiny – kationtové a aniontové elektrody. Z hlediska skupenského stavu prvku, od něž je elektroda odvozena, se podskupina kationtových elektrod dělí dále na elektrody kovové a plynové. Typickým zástupcem kovových elektrod je stříbrná elektroda, plynových kationtových pak vodíková elektroda. Ve skupině kovových elektrod se vyděluje další podskupina elektrod amalgamových (kovový prvek, od něž je odvozen elektroaktivní ion, je přítomen ve formě rtuťového amalgamu - např. sodík). Skupina aniontových elektrod 1. druhu je tvořena výhradně plynovými elektrodami (např. chlorová). Protože potenciál elektrod 1. druhu je jednoznačně určen aktivitou příslušného iontu v roztoku, používají se tyto elektrody prakticky výhradně jako elektrody indikační. Použití těchto elektrod jako referentních je

ovšem též možné, což je typické v případě vodíkové elektrody, která je díky mezinárodní konvenci základní referenční elektrodou.

Realizace kovových elektrod 1. druhu je velmi jednoduchá, stačí ponořit příslušný kov Me do roztoku jeho iontů Me^{z+} . Potenciál těchto elektrod, stejně jako všech reverzibilních elektrod se řídí Nernstovou rovnicí

$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (\text{IV.21.3}).$$

Jednou z možných aplikací kovových elektrod je jejich použití ke stanovení součinu rozpustnosti málo rozpustných solí příslušného kovu. Aktivitu (koncentraci) iontů málo rozpustné soli v roztoku lze v tomto případě velmi snadno určit z měření elektromotorického napětí (EMN) koncentračního článku. Jeho poločlánky tvoří příslušná kovová elektroda ponořená do roztoku málo rozpustné soli tohoto kovu a druhá do roztoku o známé koncentraci jeho kationtu. V případě málo rozpustných solí stříbra bude složení příslušného koncentračního článku následující



kde $c_{\text{Ag}^{+}}$ je známá koncentrace roztoku AgNO_3 , $\text{KNO}_3(\text{nasyc.})$ představuje solný můstek (eliminuje rušící kapalinový potenciál na rozhraní dvou různých roztoků), AgX je málo rozpustná sloučenina stříbra (X bývá typicky Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} či SCN^{-}) a $\text{X}^{-}(\text{aq.})$ je nadbytek aniontu málo rozpustné soli.

Součin rozpustnosti málo rozpustné stříbrné soli je dán vztahem

$$P_{\text{AgX}} = a_{\text{Ag}^{+}} \cdot a_{\text{X}^{-}} \quad (\text{IV.21.5}).$$

V případě použití koncentračního článku podle schématu (IV.21.4) je potenciál elektrod dán výrazy

$$E_{\text{P}} = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \cdot \ln(c_{\text{Ag}^{+}} \cdot \gamma_{\text{Ag}^{+}}) \quad (\text{IV.21.6}) \text{ a}$$

$$E_{\text{L}} = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{P_{\text{AgX}}}{a_{\text{X}}} \quad (\text{IV.21.7}),$$

kde $\gamma_{\text{Ag}^{+}}$ je aktivitní koeficient Ag^{+} v daném roztoku. Aktivita iontu Ag^{+} je v levém poločlánku vyjádřena ze součinu rozpustnosti málo rozpustné sloučeniny P_{AgX} . EMN

koncentračního článku (IV.21.4) je podle konvence určeno rozdílem potenciálu přivodů k pravé a levé elektrodě

$$EMN = E_p - E_L \quad (IV.21.8).$$

Po dosazení z rovnic (IV.21.6) a (IV.21.7) do rovnice (IV.21.8) a vyjádření aktivity aniontu nerozpustné sloučeniny získáme výraz pro výpočet součinu rozpustnosti málo rozpustné stříbrné sloučeniny (s jednomocným aniontem) z hodnoty EMN koncentračního článku:

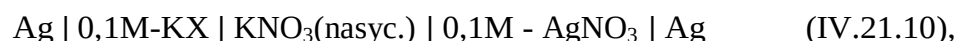
$$\ln P_{AgX} = \ln(c_{Ag^+} \cdot c_{X^-} \cdot \gamma_{Ag^+} \cdot \gamma_{X^-}) - EMN/(RT/F) \quad (IV.21.9).$$

V rovnici (IV.21.9) vystupují na pravé straně již pouze známé (c_{Ag^+} a c_{X^-}) nebo měřitelné veličiny (EMN). Hodnoty aktivitních koeficientů v rovnici (IV.21.9) se nahrazují tabelovanými hodnotami středních aktivitních koeficientů, neboť individuální aktivitní koeficienty iontů nejsou měřením ani výpočtem dostupné.

Úkol: Stanovte součiny rozpustnosti AgX a AgSCN z měření elektromotorického napětí koncentračního článku.

Experimentální vybavení: mV-metr, stříbrné elektrody, solný můstek, nasycený roztok KNO_3 , roztoky KCl, KBr, KI, KSCN a $AgNO_3$ o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, kádinky o objemu 25 cm^3 , pipeta.

Pracovní postup: Elektrody před měřením ponoříme na 15 minut do roztoku $AgNO_3$ o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a poté opláchneme destilovanou vodou. Sestavíme článek



kde $X = Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-$. Nyní do roztoku $0,1 \text{ M-KX}$ přidáme pipetou několik kapek $0,1 \text{ M-AgNO}_3$ a důkladně zamícháme. Elektrody připojíme k mV-metru a v pravidelných intervalech (2-5 min) měříme EMN sestaveného koncentračního článku. Jako výslednou EMN pak bereme průměr z posledních tří měření, v nichž se zjištěné hodnoty EMN neliší od sebe v průměru o více než 2 mV a nevykazují jednostrannou změnu hodnoty EMN s časem.

Vyhodnocení: Ze zjištěných hodnot EMN příslušných koncentračních článků spočteme podle rovnice (IV.21.9) hodnoty součinu rozpustnosti jednotlivých málo rozpustných sloučenin stříbra. Vypočtené hodnoty součinů rozpustnosti porovnáme s hodnotami

nalezenými v tabulkách a určíme relativní odchylku (v %) námi určené hodnoty od hodnoty tabelované.

Tabulka IV.21-1 Střední aktivitní koeficienty roztoků o koncentraci 0,1 mol.dm⁻³ při 25 °C

KBr	KI	KSCN	AgNO ₃
0,777	0,800	0,769	0,734

IV.21. B) ELEKTRODY 2. DRUHU – URČENÍ E° ARGENTOCHLORIDOVÉ ELEKTRODY

Skupinu elektrod 2. druhu lze jednoznačně charakterizovat na základě jejich konstrukce – jedná se o elektrody, u nichž je kov, pokrytý svou málo rozpustnou sloučeninou, ponořen do roztoku elektrolytu, jenž má s touto málo rozpustnou sloučeninou společný anion. Elektrody této skupiny vynikají nad ostatní reprodukovatelným a stabilním potenciálem, čímž jsou předurčeny především k použití jako elektrody referentní (např. kalomelová nebo argentochloridová elektroda).

Potenciál elektrody 2. druhu lze popsat přímo Nernstovou rovnicí ve tvaru

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{X^{z-}} \quad (\text{IV.21.11}).$$

kde E° je standardní potenciál elektrody a $a_{X^{z-}}$ je aktivita příslušného aniontu v roztoku. Jiná možnost výpočtu potenciálu elektrody druhého druhu vychází z Nernstovy rovnice pro příslušnou kovovou elektrodu 1. druhu, u níž je aktivita kationtu v roztoku řízena součinem rozpustnosti málo rozpustné sloučeniny. Pro argentochloridovou elektrodu lze výraz pro její potenciál odvodit následovně:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \left(\frac{RT}{F}\right) \cdot \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (\text{IV.21.12}),$$

$$P_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{IV.21.13}),$$

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \left(\frac{RT}{F}\right) \cdot \ln P_{\text{AgCl}} - \left(\frac{RT}{F}\right) \cdot \ln P_{\text{Cl}^-} \quad (\text{IV.21.14}).$$

Porovnáním rovnic (IV.21.11) a (IV.21.14) lze získat vztah mezi standardním potenciálem elektrody 2. druhu a součinem rozpustnosti příslušné málo rozpustné sloučeniny:

$$E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \left(\frac{RT}{F}\right) \cdot \ln P_{\text{AgCl}} \quad (\text{IV.21.15}).$$

Hodnotu standardního potenciálu libovolné reverzibilní elektrody lze určit z měření závislosti jejího potenciálu na koncentraci elektroaktivního iontu. Za tímto účelem je třeba sestavit galvanický článek, složený z měřené elektrody a referentní elektrody o známém potenciálu. Jako vhodnou referentní elektrodu lze použít například nasycenou kalomelovou elektrodu (SCE). Dle konvence je elektromotorické napětí (EMN) získaného článku určeno rozdílem potenciálů přívodů k elektrodám

$$\text{EMN} = E_{\text{P}} - E_{\text{L}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} - \left(\frac{RT}{F}\right) \cdot \ln (c_{\text{Cl}^-} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}) - E_{\text{SCE}} \quad (\text{IV.21.16}),$$

kde za aktivitu Cl^- bylo dosazeno z definice $a_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Cl}^-} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}$. Aktivitní koeficient γ je dle Debyeovy-Hückelovy teorie závislý na iontové síle roztoku I

$$\log \gamma_{\text{Cl}^-} \sim \log \gamma_{\pm} = -A \cdot \sqrt{I} \quad (\text{IV.21.17}),$$

kde pro vodné roztoky je $A = 2622/T^{3/2}$. Po dosazení rovnice (IV.21.17) do rovnice (IV.21.16) a úpravě získáme vztah, který umožňuje určit hodnotu standardního potenciálu argentschloridové elektrody z měření závislosti potenciálu na koncentraci chloridových iontů v roztoku:

$$\text{EMN} + \left(\frac{RT}{F}\right) \cdot \ln c_{\text{Cl}^-} + E_{\text{SCE}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} + \ln(10) \cdot \left(\frac{ART}{F}\right) \cdot \sqrt{c_{\text{Cl}^-}} \quad (\text{IV.21.18}),$$

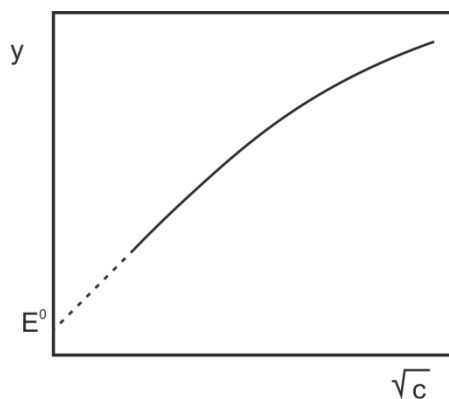
Vyneseme-li do grafu hodnoty odpovídající levé straně rovnice (IV.21.18) proti $\sqrt{c_{\text{Cl}^-}}$ můžeme lineární extrapolací experimentálních dat na hodnotu $\sqrt{c_{\text{Cl}^-}} = 0$ získat požadovaný standardní potenciál $E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ}$.

Úkol: Určete standardní potenciál argentschloridové elektrody a z jeho hodnoty součin rozpustnosti chloridu stříbrného.

Experimentální vybavení: mV-metr, argentschloridová elektroda, kalomelová elektroda naplněná roztokem KCl o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($E_{0,1\text{MCE}} = 0,3335 \text{ V}$, 25°C ; $dE/dT = -0,317 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$), roztok KCl o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, kádinky, odměrné baňky o objemu 50 cm^3 , pipety.

Pracovní postup: Sestavíme galvanický článek z kalomelové a argentochloridové elektrody. Argentochloridovou elektrodu realizujeme stříbrným drátkem pokrytým AgCl ponořeným do roztoku KCl ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) v kádince. Obě elektrody připojíme k mV-metru a v pravidelných časových intervalech (cca 5 min) měříme elektromotorické napětí sestaveného článku. Po dosažení stabilní hodnoty EMN (dvě po sobě následující měření se nesmí od sebe lišit o více než 2 mV a nesmí vykazovat jednostrannou změnu hodnoty EMN) nahradíme roztok KCl v argentochloridové elektrodě roztokem o nižší koncentraci a měření opakujeme. Postupně proměříme roztoky KCl o koncentracích 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,001; 0,0005 a 0,0001 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Roztoky s nižší koncentrací získáme postupným ředěním 0,1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku KCl.

Vyhodnocení: Vyhodnotíme lineární závislost levé strany rovnice na $\sqrt{c_{\text{Cl}^-}}$ lineární regresí (koncentrace KCl jsou známy přesně). Bodový odhad posunutí je hledaným $E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ$. Z této hodnoty na základě rovnice (IV.21.15) a hodnoty $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = +0,7991 \text{ V}$ (25°C , $dE/dT = -1 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$) určíme hodnotu součinu rozpustnosti AgCl. Naměřené hodnoty EMN pro použité koncentrace KCl vyneseme do grafu proti $\sqrt{c_{\text{Cl}^-}}$ a čárkovaně naznačíme extrapolaci na $\sqrt{c_{\text{Cl}^-}} = 0$.



Obr. IV.21-2 Závislost $Y = \text{EMN} + (RT/F) \cdot \ln c_{\text{Cl}^-} + E_{\text{SCE}}$ vs. $\sqrt{c_{\text{Cl}^-}}$ pro argentochloridovou elektrodu

IV.21. C) OXIDAČNĚ REDUKČNÍ ELEKTRODY – CHINHYDRONOVÁ ELEKTRODA

Oxidačně redukční (redox) elektrody tvoří samostatnou podskupinu ve skupině reverzibilních elektrod. Obecná redox elektroda je sestavena z inertního kovu ponořeného do roztoku obsahujícího dvě rozpustné formy téže látky, lišící se ve svém oxidačním čísle. Inertní kov

zde vystupuje jako prostředník pro předávání elektronů mezi redukovanou (Red) a oxidovanou (Ox) formou této látky. Jako všechny reverzibilní elektrody se i tento typ řídí Nernstovou rovnicí, v níž ovšem aktivita redukované formy není jednotková (jak je to v případě elektrod I. a II. druhu, kdy je redukovanou formou příslušný elektrodový materiál v čistém stavu):

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (\text{IV.21.19}).$$

kde $E_{\text{Ox/Red}}$, $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$ je potenciál resp. standardní potenciál příslušné redox elektrody a a_{Ox} , a_{Red} jsou aktivity oxidované resp. redukované formy elektroaktivní částice, které mezi sebou vyměňují z elektronů. Rovnice (IV.21.19) se též někdy nazývá podle svého původního autora Petersova či Nemstova-Petersova. Typickým příkladem redox elektrody je Pt plíšek ponořený do roztoku Fe^{2+} a Fe^{3+} iontů. Potenciál Pt plíšku se v tomto případě ustaví podle rovnice (IV.21.19) na hodnotě, odpovídající poměru aktivit obou iontů v roztoku.

Mimo anorganických systémů však mohou v případě redox elektrod vystupovat jako elektroaktivní částice i mnohé organické látky. Pravděpodobně nejznámějším organickým redox systémem je chinhydron: Chinhydron - ekvimolární sloučenina p-benzochinonu (chinonu, Q) a p-dihydroxybenzenu (hydrochinonu, H_2Q), se ve vodném roztoku rozpadá na své složky a chová se jako reverzibilní redox systém. Příslušné redox rovnováhy se účastní i ionty H_3O^+ , poněvadž H_2Q je ve vodě slabou dvojsytnou kyselinou:



Potenciál chinhydronové elektrody se řídí rovnicí

$$E_{\text{ch}} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Q}}}{a_{\text{Q}^{2-}}} \quad (\text{IV.21.21}).$$

Koncentrace aniontu Q^{2-} je v roztoku určena příslušnou disociační rovnováhou a je proto závislá na pH roztoku. Tato skutečnost se projevuje tím, že potenciál chinhydronové elektrody závisí na pH

$$E_{\text{ch}} = E_{\text{ch}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 + K_1^{\text{Red}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} + K_1^{\text{Red}} \cdot K_2^{\text{Red}} \right) \quad (\text{IV.21.22}),$$

kde $E_{\text{ch}}^{\circ} = E^{\circ} - RT/2F \cdot \ln (K_1^{\text{Red}} \cdot K_2^{\text{Red}})$, E° je standardní potenciál chinhydronové elektrody a K_1^{Red} , K_2^{Red} jsou první a druhá disociační konstanta Red formy (H_2Q).

Uvedená závislost potenciálu chinhydronové elektrody na pH byla dříve využívána právě k měření pH. Rozsah použití chinhydronové elektrody je však omezen na kyselou a slabě alkalickou oblast (do $\text{pH} \div 8$), neboť při vyšších hodnotách pH již dochází k oxidaci H_2Q vzdušným kyslíkem. Při tak nízkých hodnotách pH se disociace H_2Q prakticky neuplatňuje ($\text{p}K_1^{\text{Red}} = 9,76$) a tudíž lze rovnici (IV.21.22) výrazně zjednodušit zavedením předpokladu:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 \gg K_1^{\text{Red}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} + K_1^{\text{Red}} \cdot K_2^{\text{Red}} \quad (\text{IV.21.23}).$$

Výsledný výraz vystihující závislost potenciálu chinhydronové elektrody na pH v kyselé oblasti

$$E_{\text{ch}} = E_{\text{ch}}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (\text{IV.21.24}),$$

je po převodu na dekadický logaritmus přímo použitelný pro určení pH roztoku z hodnoty potenciálu chinhydronové elektrody:

$$E_{\text{ch}} = E_{\text{ch}}^0 - \ln(10) \cdot (RT/F) \cdot \text{pH} \quad (\text{IV.21.25}).$$

Úkol: Určete standardní potenciál chinhydronové elektrody z měření závislosti jejího potenciálu na pH.

Experimentální vybavení: mV-metr, platinová elektroda, argentochloridová elektroda, chinhydron, 0,1 M-HCl, odměrné baňky 100 cm^3 , kádinky, pipety.

Pracovní postup: Do kádinky nalejeme asi 50 cm^3 0,1 M-HCl, přidáme přibližně 0,1 g chinhydronu a po zamíchání ponoříme do roztoku platinovou a argentochloridovou elektrodu (stříbrný drátek pokrytý AgCl, elektrolyt je přímo použitý roztok HCl). mV-metrem změříme ustálenou hodnotu elektro-motorického napětí (EMN) vytvořeného galvanického článku (dvě v 5 min intervalu po sobě následující měření se nesmí lišit o více než 2 mV a nesmí vykazovat jednostrannou změnu hodnoty). Stejným postupem pak změříme EMN pro roztoky HCl o koncentracích 0,05; 0,02; 0,01; 0,005; 0,002; 0,001; 0,0005; 0,0002 a $0,0001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ s přidavkem chinhydronu. Roztoky o nižší koncentraci získáme postupným ředěním $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku HCl.

Vyhodnocení: Z koncentrace HCl v jednotlivých měřených roztocích a tabelovaných hodnot středních aktivitních koeficientů si spočteme nejprve jejich pH a rovněž aktivitu Cl^- iontů. Z aktivity Cl^- iontů za pomoci rovnice (IV.21.11) určíme hodnotu potenciálu argentochloridové

elektrody pro jednotlivá měření ($E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} = + 0,2222 \text{ V}$ pro $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $dE/dT = -0,658 \text{ mV}\cdot\text{K}^{-1}$). Z těchto hodnot a hodnot EMN určíme potenciály chinhydronové elektrody E_{ch} pro jednotlivé roztoky, jejichž hodnotu pH určíme přímo podle definice z koncentrace HCl a hodnoty aktivitního koeficientu. Závislost E_{ch} na pH podle rovnice (IV.21.15) vyhodnotíme lineární regresí, přičemž posunutí regresní přímky v počátku je hledaným E_{ch}° . Závislost E_{ch} na pH znázorníme rovněž graficky.

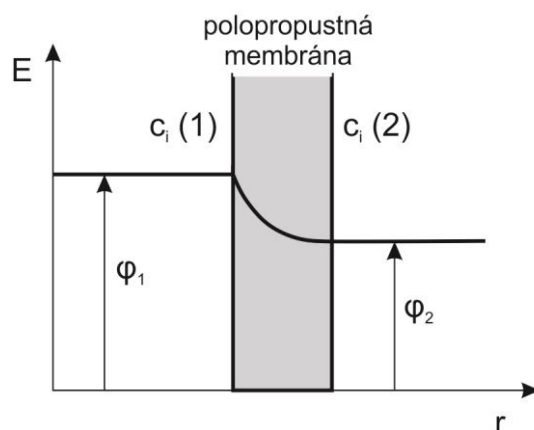
Tabulka IV.21-2 Hodnoty středního aktivitního koeficientu v různě koncentrovaných roztocích HCl

koncentrace HCl ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	$\gamma_{\pm}$	koncentrace HCl ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	$\gamma_{\pm}$
0,1	0,796	0,002	0,952
0,05	0,830	0,001	0,966
0,02	0,876	0,0005	0,976
0,01	0,905	0,0002	0,984
0,005	0,928	0,0001	0,988

IV.22 IONTOVĚ SELEKTIVNÍ ELEKTRODY

Potenciál iontově selektivní elektrody (ISE) se ustavuje jiným způsobem, než je tomu u reverzibilních elektrod. Základní součástí ISE je membrána, která odděluje vnitřní referentní roztok od vnějšího, měřeného roztoku. Protože membrána je průchozí jen pro určité ionty (semipermeabilní nebo též polopropustná membrána), ustavuje se na ní potenciálový rozdíl, úměrný poměru aktivit daného druhu iontů ve vnitřním a vnějším roztoku – membránový (Donnanův) potenciál (Obr. IV.22-1).

Volbou vhodného materiálu pro membránu ISE lze získat jednoduché potenciometrické čidlo, selektivně reagující svým potenciálem na aktivitu sledovaných iontů (např. H_3O^+ , Na^+ , Ag^+ , Cl^- , NO_3^-). Z tohoto důvodu jsou ISE v praxi velice často využívány k přímému potenciometrickému určení koncentrace daného druhu iontů (např. dusičnanová elektroda pro měření koncentrace dusičnanů v potravinách).



Obr. IV.22-1 Schematické znázornění rozdílu fázových potenciálů na polopropustné membráně

Závislost potenciálu ISE na aktivitě vybraného iontu (iontu, který může "procházet" membránou) je dána rovnicí, obdobnou rovnici Nernstově:

$$E_M = \text{konst.} + (RT/z_s F) \cdot \ln a_s \quad (\text{IV.22.1}).$$

kde z_s je nábojové číslo stanovovaného iontu (včetně znaménka) a a_s je aktivita tohoto iontu v měřeném roztoku. Konstanta vystupující v rovnici (IV.22.1) zahrnuje příspěvek potenciálového rozdílu mezi vnitřním referentním roztokem a membránou. Tato konstanta závisí na složení vnitřního roztoku a na charakteristických vlastnostech membrány (zejména její tloušťka a struktura) a s používáním elektrody se postupně mění.

Hodnota konstanty je pro každý kus ISE individuální a její neznalost v praxi obcházíme měřením kalibrační křivky.

Rovnice (IV.22.1) platí dostatečně přesně pouze v tom případě, že v měřeném roztoku se nevyskytují příliš vysoké koncentrace tzv. rušících iontů (např. u běžné skleněné elektrody ruší ionty Na^+). Pokud se tyto ionty v roztoku vyskytují, ovlivňují potenciál ISE. Vliv rušících iontů kvantitativně popisuje Nikolského rovnice

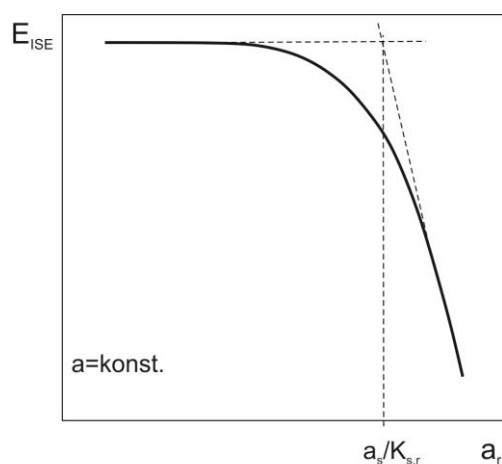
$$E_M = \text{konst.} + \frac{RT}{z_s F} \cdot \ln \left(a_s + \sum_r K_{s,r} \cdot a_r^{z_s/z_r} \right) \quad (\text{IV.22.2}).$$

kde a_s , a_r jsou aktivity sledovaných a rušících iontů, z_s , z_r jejich nábojová čísla a $K_{s,r}$ koeficienty selektivity pro příslušnou dvojici iontů. Bude-li aktivita stanovovaného iontu v roztoku dostatečně vysoká ve srovnání s hodnotou součinu koeficientů selektivity a aktivit rušících iontů, pak se bude potenciál ISE řídit zjednodušenou rovnicí (IV.22.1), v ostatních případech rovnicí (IV.22.2). U kationtových ISE splnění uvedené podmínky obvykle nečiní potíže, protože koeficienty selektivity se u nich pohybují obvykle v mezích 10^{-5} až 10^{-2} (např. sodíková ISE má $K_{s,r}$ pro K^+ ionty 10^{-3}). Podstatně horší situace je u aniontových ISE, kde koeficienty selektivity naopak nabývají hodnot až 10^4 (např. chloridová ISE má $K_{s,r}$ pro I^- ionty $1,3 \cdot 10^4$ a pro Br^- ionty $7,6 \cdot 10^2$).

Nejběžnější kationtovou ISE i historicky první ISE je elektroda skleněná, o níž je pojednáno v části IV.14 Potenciometrické měření pH. Typickým příkladem aniontové ISE je bromidová ISE, jejíž membrána je tvořena polykrystalickým AgBr. Mez stanovitelnosti Br^- iontů je ve vodných roztocích určena součinem rozpustnosti AgBr, který má při 25°C hodnotu $P_{\text{AgBr}} = 4,9 \cdot 10^{-13}$. Reálný měřicí rozsah (oblast lineární závislosti potenciálu této elektrody na $\log a_{\text{Br}^-}$) je omezen na koncentrace Br^- iontů v oblasti 1 až $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Při měření s touto elektrodou ruší anionty, které tvoří se stříbrem méně rozpustné sloučeniny než AgBr (zejména I^- , S^{2-}), či velmi stabilní komplexy (CN^-). Měření je nemožné v roztocích o silné redukční aktivitě v důsledku redukce AgBr.

Vliv rušících iontů se obvykle studuje ze závislosti potenciálu ISE na koncentraci rušícího iontu při konstantní koncentraci iontu sledovaného. Z grafu této závislosti lze pak určit hodnoty koeficientu selektivity (Obr. IV.22-2). Koeficient selektivity lze rovněž počítat teoreticky z údajů o součinech rozpustnosti a konstantách stability komplexů účastnících se iontů, ovšem výsledky těchto výpočtů jsou velmi přibližné. Protože primární veličinou, na níž

závisí potenciál ISE, je aktivita sledovaných a rušících iontů, je třeba při přesnějších výpočtech brát v úvahu hodnoty aktivitního koeficientu γ_i . Klasická Debyeova-Hückelova teorie již nevyhovuje v roztocích o koncentracích vyšších než $10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, proto je vhodné použít některé z rozšířených tvarů Debyeovy-Hückelovy rovnice nebo ještě lépe tabelovaných hodnot středních aktivitních koeficientů.



Obr. IV.22-2 Závislost potenciálu ISE na aktivitě rušícího iontu

Úkol: Stanovte koeficient selektivity bromidové iontově selektivní elektrody vůči Cl^- a I^- aniontu.

Experimentální vybavení: mV-metr, bromidová ISE, nasycená kalomelová elektroda, solný můstek, roztoky KCl, KI, KBr a KNO_3 o koncentraci $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, nasycený roztok KNO_3 , odměrné baňky o objemu 50 cm^3 , kádinky, pipety.

Pracovní postup: Do odměrné baňky napipetujeme postupně taková množství roztoků KCl a KBr, aby výsledné koncentrace byly $10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ pro KCl a $10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ pro KBr. Baňku doplníme po značku roztokem KNO_3 o koncentraci $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (udržuje konstantní iontovou sílu pro všechna měření, nezávisle na koncentraci KCl, KI a KBr). Získaný roztok odlejeme do kádinky, ponoříme do něj bromidovou ISE a propojíme s kalomelovou elektrodou pomocí solného můstku plněného nasyceným roztokem KNO_3 (eliminuje rušivý kapalinový potenciál a zabraňuje kontaminaci chloridovými ionty z SCE). Elektrody připojíme k mV-metru a po ustálení odečteme hodnotu elektromotorického napětí sestaveného galvanického článku. Podobně provedeme další měření, přičemž koncentraci KBr udržujeme konstantní na hodnotě $10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ a koncentraci KCl měníme v rozmezí

10^{-5} až 10^{-1} mol.dm⁻³ v řadě $1 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$ atd. Stejným postupem pak provedeme druhou sérii měření s roztokem KI, pouze s tím rozdílem, že koncentraci KI měníme v rozmezí 10^{-5} až 10^{-2} mol.dm⁻³. Při měření s roztoky KI o koncentraci nad 10^{-3} mol.dm⁻³ ponecháváme elektrodu v roztoku jen nezbytně nutnou dobu, protože hrozí trvalé poškození bromidové ISE vlivem konverze AgBr na AgI. Pro získání nízkých koncentrací si vhodně předředíme zásobní roztoky KCl a KI roztokem KNO₃ o koncentraci 0,1 mol.dm⁻³, aby pipetované objemy nepoklesly pod 0,2 cm³.

Vyhodnocení: Odečtením hodnoty potenciálu nasycené kalomelové elektrody (0,242 V, 25°C) od naměřených hodnot EMN získáme potenciály ISE pro jednotlivé koncentrace iontů Br⁻ a iontů rušících. Tyto hodnoty vyneseme do grafu proti aktivitě rušícího iontu. Střední aktivitní koeficient je díky konstantní iontové síle měřených roztoků prakticky konstantní ($\gamma_{\pm} = 0,75$). Z průsečíku prodloužení obou lineárních částí získané křivky odečteme hodnotu poměru $a_{\text{Br}^-}/K_{\text{Br}^-, \text{Cl}^-}$ respektive $a_{\text{Br}^-}/K_{\text{Br}^-, \text{I}^-}$ (obr. IV.22-2). S pomocí známé hodnoty aktivity Br⁻ spočteme hodnoty koeficientů selektivity pro jednotlivé dvojice iontů.

IV.23ELEKTROLÝZA

Elektrolyzér je soustava dvou poločlánků, v níž za dodání elektrické práce z vnějšího zdroje stejnosměrného elektrického proudu dochází k chemickým změnám (elektrolýze). Samotná elektrolýza je komplexní proces složený z oxidačně redukčních dějů probíhajících na elektrodách a následných chemických reakcí, kterým mohou podléhat produkty těchto primárních elektrochemických dějů. Oxidace a redukce přitom probíhají odděleně na jednotlivých elektrodách elektrolyzéru - oxidace na anodě a redukce na katodě. Množství elektrolýzou přeměněné látky souvisí s elektrickým nábojem, prošlým mezi elektrodami během elektrolýzy. Kvantitativně tuto souvislost vyjadřuje Faradayův zákon elektrolýzy:

$$n = \frac{Q}{z \cdot F} \quad (\text{IV.23.1}),$$

kde n je látkové množství elektrolýzou přeměněné látky, Q je elektrický náboj prošlý elektrolyzérem během elektrolýzy, z je počet elektronů nutných k přeměně jedné molekuly látky a F je Faradayova konstanta. Tato konstanta je hodnotově rovna náboji jednoho molu elektronů: $F = 96484,56 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

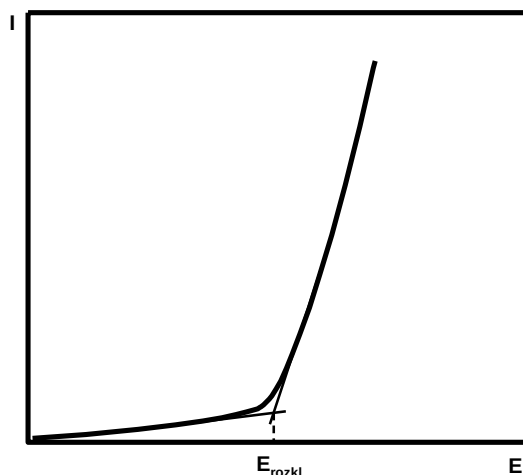
Pro průchod elektrického proudu elektrolyzérem platí Ohmův zákon, kde ovšem za hodnotu napětí dosazujeme vnější napětí E vložené na elektrody zmenšené o hodnotu polarizačního elektromotorického napětí članku E_p , které je orientováno proti tomuto vnějšímu napětí:

$$I = (E - E_p)/R \quad (\text{IV.23.2}).$$

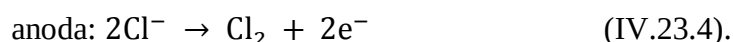
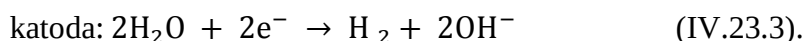
Existence polarizačního elektromotorického napětí je dána dvěma hlavními příčinami. První příčinou je případná chemická rozdílnost obou poločlánků, jestliže elektrody v elektrolyzéru jsou z odlišného materiálu nebo je odlišný elektrolyt v katodovém a anodovém prostoru (vzniká galvanický článek). Druhou příčinou jsou změny na elektrodách (chemické a koncentrační) spojené s průchodem proudu elektrolyzérem. Tyto změny shrnujeme pod společný název polarizace elektrod a jejich kvantitativní mírou je veličina zvaná přepětí. Přepětí je definováno jako rozdíl potenciálu elektrody za průchodu proudu a v bezproudém (rovnovážném) stavu. Podle příčiny pak rozlišujeme koncentrační (difúzní) přepětí (způsobené pomalým transportem), aktivační (elektrochemické) přepětí (způsobené pomalým průběhem elektrodové reakce), chemické přepětí (způsobené chemickými změnami elektrod), krystalizační přepětí apod.

Pro trvalý průběh elektrolyzy je tedy třeba vložit na elektrody vnější napětí vyšší, než je maximální hodnota E_p pro daný elektrochemický systém. Tato hodnota napětí, od níž dochází k prudkému vzrůstu proudu procházejícího elektrolyzérem, se nazývá rozkladné napětí E_r . Rozkladné napětí se určuje ze závislosti proudu procházejícího elektrolyzérem na napětí vloženém na jeho elektrody. Tato závislost se nazývá polarizační křivka, přičemž průsečík prodloužení lineárních částí této křivky udává hodnotu rozkladného napětí (Obr. IV.23-1).

Jako příklad elektrolytického procesu nám poslouží elektrolyza roztoku NaCl v elektrolyzéru s platinovými elektrodami. Po vložení vnějšího napětí na Pt elektrody ponořené v roztoku NaCl dojde k vylučování vodíku na katodě a chloru na anodě:



Obr. IV.23-1 Závislost proudu procházejícího elektrolyzérem na napětí vloženém na jeho elektrody



Vodík se vylučuje na katodě před sodíkem díky pozitivnější hodnotě standardního elektrodového potenciálu příslušného poločlánkového děje. Na anodě by se na základě hodnoty standardního elektrodového potenciálu měl vylučovat kyslík, ale díky vysokému aktivačnímu přepětí pro vylučování kyslíku na Pt elektrodě dochází k přednostnímu vylučování chlóru.

Takto se katoda stává elektrodou vodíkovou a anoda elektrodou chlorovou dochází k chemické polarizaci a přepětí roste až na hodnotu vnějšího napětí vloženého na elektrody. Při jeho dalším zvyšování vzrůstá procházející proud pouze nepatrně až do chvíle, kdy se tlak vylučovaného vodíku a chlóru vyrovná tlaku atmosférickému. V této chvíli dosahuje chemická polarizace elektrod svého maxima (totožného s rozkladným napětím) a další zvyšování vnějšího napětí již vede k prudkému vzrůstu proudu procházejícího elektrolyzérem.

Tento prudký růst proudu pokračuje s růstem vnějšího napětí až do chvíle dosažení jeho limitní hodnoty, závislé na koncentraci roztoku elektrolytu. Tato limita je dána omezenou rychlostí difuzního transportu elektroaktivních částic k elektrodám – objevuje se koncentrační polarizace. Další zvyšování vnějšího napětí pak již nemá vliv na velikost

proudu procházejícího elektrolyzérem, neboť je kompenzováno trvalým růstem koncentračního přepětí.

Úkol: Určete rozkladné napětí roztoku chloridu sodného a účinnost výroby NaOH elektrolýzou roztoku NaCl.

Experimentální vybavení: Zdroj stejnosměrného proudu s plynule měnitelným napětím, vodiče, voltmetr, ampérmetr, elektrolyzér, roztok NaCl ($w=10\%$), odměrný roztok HCl ($c_M = 0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$), metyloranž (roztok indikátoru pro titraci), kádinky, pipety, titrační baňka, byreta, stopky.

Pracovní postup: Do obou polovin elektrolytické nádoby nalejeme asi 100 cm^3 roztoku NaCl a nádobku uzavřeme víkem s elektrodami. Elektrody připojíme přes ampérmetr ke zdroji stejnosměrného napětí, paralelně k nim připojíme voltmetr. Poté začneme postupně od nuly po 100 mV vkládat na elektrody napětí ze zdroje a pro každou hodnotu napětí zaznamenáme ustálenou hodnotu procházejícího proudu. Se zvyšováním napětí pokračujeme až do dosažení hodnoty 3 V . Tímto postupem získané hodnoty napětí a proudu použijeme pro určení rozkladného napětí roztoku NaCl.

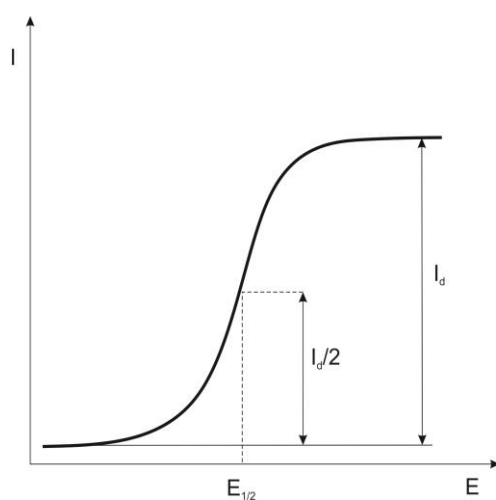
Pro další část pokusu naplníme elektrolyzér čerstvým roztokem NaCl (tentokrát je třeba pipetovat objem 100 cm^3 přesně). Na zdroji nastavíme napětí odpovídající proudu okolo 50 mA . Připojíme napětí k elektrodám a současně stiskneme stopky. Po dobu měření kontrolujeme pravidelně hodnotu napětí a proudu procházejícího elektrolyzérem. Po 30 min. elektrolýzy vypneme zdroj a z elektrolyzéru odpipetujeme (po důkladném promíchání) do titrační baňky 20 cm^3 roztoku. Po přidání několika kapek metyloranže ztitrujeme vzniklý NaOH odměrným roztokem HCl.

Vyhodnocení: Z prvního měření vyneseme do grafu závislost proudu procházejícího elektrolyzérem na vloženém napětí. Z průsečíku prodloužení první a druhé lineární části grafu (Obr. IV.23-1) získáme hodnotu rozkladného napětí roztoku NaCl pro použité elektrody. Z měření ve druhé části úlohy nejprve spočteme ze součinu procházejícího proudu a doby elektrolýzy celkový prošlý náboj a pro něj z Faradayova zákona teoretické množství vzniklého NaOH. Účinnost elektrolýzy pak určíme jako poměr reálně vzniklého NaOH (z titrace roztokem HCl) a této teoretické hodnoty.

IV.24 POLAROGRAFIE

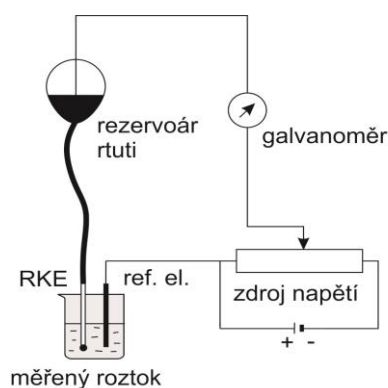
Polarografie je elektrochemická metoda, při níž se sleduje závislost proudu, procházejícího článkem se rtuťovou kapkovou elektrodou (RKE), na napětí vloženém na tuto elektrodu z vnějšího zdroje. RKE se za vhodných podmínek chová jako tzv. ideálně polarizovatelná elektroda. To značí, že v určité oblasti potenciálů neprochází mezi RKE a roztokem elektrolytu proud, elektroda je v rovnováze s roztokem. Jestliže je však v roztoku částice, která se při určité hodnotě potenciálu může na RKE redukovat či oxidovat, dojde v důsledku tohoto elektrodového děje k průchodu proudu mezi elektrodou a roztokem - elektroda se depolarizuje (proto se tyto částice v polarografii nazývají depolarizátory).

Záznam procházejícího proudu na vloženém napětí se nazývá polarografická křivka, která má v případě přítomnosti depolarizátoru tvar vlny (viz Obr. IV.24-1). Prudký vzestup proudu při vyšších záporných hodnotách potenciálu RKE je způsoben redukcí kationtu tzv. základního elektrolytu (obvykle chloridy alkalických kovů apod.), který se do systému přidává pro zvýšení jeho vodivosti. Ze strany kladných potenciálů je měřitelná oblast omezena vzestupem anodického proudu souvisejícím s oxidací rtuti.



Obr. IV.24-1 Polarografická vlna

Přístroj, sloužící k záznamu polarografických křivek se nazývá polarograf. Polarograf dodává proměnné stejnosměrné napětí pro polarizaci RKE a současně zaznamenává proud procházející článkem s touto elektrodou. Zjednodušené schéma polarografu je uvedeno na Obr. IV.24-2.



Obr. IV.24-2 Schéma polarografu

V případě dostatečně rychlé elektrodové reakce (výměny elektronu mezi iontem a elektrodou) je celkový proud procházející RKE omezen rychlostí transportu elektroaktivní látky k elektrodě, tedy rychlostí difuze. Problém difuze k povrchu rostoucí kapky RKE matematicky vyřešil Ílkovič, jehož rovnice má ve zjednodušené podobě tvar

$$I = k \cdot (c - c_{x=0}) \quad (\text{IV.24.1}),$$

kde I je tzv. difuzní proud procházející RKE, k je konstanta obsahující charakteristiky použité RKE (doba kapky, průtoková rychlost rtuti) a depolarizátoru (difuzní koeficient a náboj iontu z), c a $c_{x=0}$ jsou koncentrace depolarizátoru v objemu roztoku a v těsné blízkosti povrchu RKE. Při dostatečně vysoké hodnotě potenciálu RKE klesá koncentrace $c_{x=0}$ k nule a difuzní proud dosahuje své maximální hodnoty – limitní difuzní proud I_d :

$$I_d = k \cdot c \quad (\text{IV.24.2}).$$

Hodnota limitního difuzního proudu se určuje z polarografické vlny příslušného depolarizátoru jako tzv. výška vlny (viz Obr. IV.24-3). Vzhledem k lineární závislosti I_d na koncentraci depolarizátoru je tato veličina využívána v kvantitativní analýze.

Závislost difuzního proudu na potenciálu RKE je možné v případě velmi rychlé elektrodové reakce (reverzibilní elektrodový děj) matematicky vyjádřit za využití předpokladu platnosti Nernstovy rovnice pro studovaný systém

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \quad (\text{IV.24.3}).$$

Za koncentrace c_{Ox} , c_{Red} lze dosadit z Ílkovičovy rovnice, takže výsledná rovnice reverzibilní polarografické vlny pro redukci kationtu na RKE má tvar:

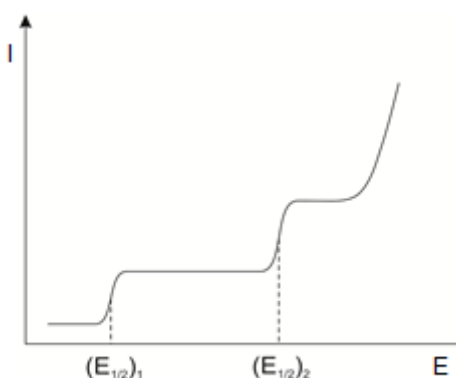
$$E = E^0 \cdot \frac{RT}{zF} \cdot \ln \sqrt{\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{I}{I_d - I} \quad (IV.24.4),$$

kde D_{Red} , D_{Ox} jsou difuzní koeficienty redukované a oxidované formy depolarizátoru. V případě, že hodnota difuzního proudu I dosahuje přesně poloviny hodnoty limitního difuzního proudu I_d , zjednodušuje se rovnice (IV.24.4) na tvar:

$$E = E^0 - (RT/zF) \cdot \ln(D_{Ox}/D_{Red})^{1/2} = E_{1/2} \quad (IV.24.5),$$

přičemž $E_{1/2}$ (potenciál v polovině výšky vlny) se nazývá půlvlnový potenciál a až na člen s difuzními koeficienty je totožný s hodnotou standardního elektrodového potenciálu. $E_{1/2}$ je proto charakteristickou hodnotou pro daný depolarizátor, využitelnou v kvalitativní chemické analýze (viz Obr. IV.24-1).

Polarografie je tedy analyticky široce použitelná metoda pro určení kvality a kvantity elektrochemicky aktivních látek (např. kationtů těžkých kovů). Výhodnost polarografie v analytické praxi vedle její objektivity a citlivosti (v základním provedení je použitelná až do koncentrací přibližně $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) spočívá v možnosti současného stanovení více depolarizátorů jediným měřením. Liší-li se depolarizátory dostatečně hodnotou $E_{1/2}$, je polarografická křivka složena z více vln odpovídajících jednotlivým složkám analyzované směsi - tzv. polarografické spektrum (viz Obr. IV.24-3).



Obr. IV.24-3 Jednoduché polarografické spektrum roztoku obsahujícího dva depolarizátory

Polarografie na rozdíl od metod používajících tuhé elektrody (platinová apod.) vyniká navíc vysokou reprodukovatelností měřených závislostí proud - potenciál. Ta je dána pravidelným odkapáváním rtuti v RKE, které neustále obnovuje čistý elektrodový povrch, nepoznamenaný

ději probíhajícími na předchozí kapce. V klasické polarografii je optimální perioda kapání RKE okolo 3 s při polarizačních rychlostech (rychlosti změny napětí na RKE) 50 až 300 mV/min.

IV.24. A) POLAROGRAFIE Tl^+ IONTŮ, URČENÍ PŮVLNOVÝCH POTENCIÁLŮ Zn^{2+} a Mn^{2+}

Úkol: Z polarografických křivek iontů Zn^{2+} a Mn^{2+} určete jejich půvlnový potenciál vzhledem ke std. vodíkové elektrodě.

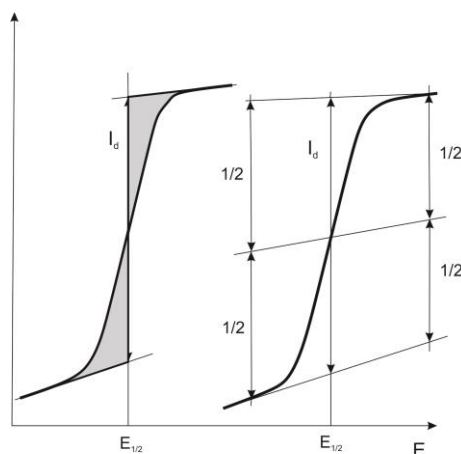
Experimentální vybavení: Polarograf s elektrodovým systémem, roztoky $TlCl$, $ZnSO_4$ a $MnSO_4$ ($c = 0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$), amoniakální pufr (NH_4Cl a NH_4OH ; $c = 0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$), nasyc. roztok Na_2SO_3 , 1 % roztok želatiny, kádinky, pipety.

Pracovní postup: Potenciál použité referentní elektrody určíme z polarografické křivky Tl^+ iontů, která vzhledem ke své reprodukovatelnosti slouží v polarografii jako standard. Roztok pro toto měření připravíme smícháním 5 cm^3 amoniakálního pufru, 5 cm^3 nasyceného roztoku Na_2SO_3 , 5 cm^3 destilované vody, 2 cm^3 zásobního roztoku $TlCl$ a 2-3 kapky 1 % roztoku želatiny (odstraňuje maxima na polarografické křivce). Část takto připraveného roztoku odlejeme do polarografické nádoby a křivku Tl^+ iontů zaznamenáme v rozmezí potenciálů 0 až -2 V při proudovém rozsahu $2 \cdot 10^{-5} \text{ A}$ na celou stupnici.

Jako základní roztok při měření polarografického spektra použijeme opět amoniakální pufr s přídavkem siřičitanu pro odstranění rušivého vlivu kyslíku (mícháme 5 cm^3 pufru, 5 cm^3 nasyc. roztoku Na_2SO_3 a 5 cm^3 dest. vody, 2-3 kapky 1 % roztoku želatiny). Po změření polarografické křivky tohoto základního elektrolytu (při správné přípravě a čistých chemikáliích musí být tato křivka v rozsahu přibližně -0,5 až -2 V prosta polarografických vln) do něj postupně přidáváme po 1 ml roztoků Mn^{2+} a Zn^{2+} iontů. V rozsahu -0,5 až -2 V zaznamenáme mimo křivky základního elektrolytu křivku Mn^{2+} iontů a křivku směsi Mn^{2+} a Zn^{2+} iontů. Proudová citlivost přístroje pro toto měření zůstává na hodnotě nastavené při měření křivky Tl^+ iontů.

Vyhodnocení: Z polarografické křivky určíme půvlnový potenciál Tl^+ iontů, jehož tabelovaná hodnota je -0,463 V (vs. SCE). Za pomoci této hodnoty a námi určeného půvlnového potenciálu Tl^+ spočteme aktuální potenciál použité referentní elektrody ve vodíkové stupnici ($E_{SCE} = 0,242 \text{ V vs. SHE, } 25^\circ\text{C}$). Poté určíme půvlnové potenciály Mn^{2+} a Zn^{2+} iontů, které za pomoci zjištěné hodnoty potenciálu referentní elektrody přepočteme na

hodnoty vztažené ke std. vodíkové elektrodě. Grafické určení $E_{1/2}$ naznačuje Obr. IV.24-4, objektivní odhad lze získat nelineární regresí I proti E podle rovnice (IV.24.4), ze které je třeba vyjádřit I jako funkci E s neznámými parametry $E_{1/2}$, z , I_d .



Obr. IV.24-4 Grafické metody určení půlvlnového potenciálu a limitního difuzního proudu v polarografii

1.

IV.24. B) URČENÍ ILKOVIČOVY KONSTANTY PRO Zn^{2+}

Úkol: Ověřte lineární závislost limitního difuzního proudu iontů Zn^{2+} na koncentraci a určete hodnotu konstanty v Ilkovičově rovnici pro tyto ionty a dané uspořádání pokusu.

Experimentální vybavení: Polarograf s elektrodami, amoniakální pufr (NH_4Cl a NH_4OH ; $c = 0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$), roztok $ZnSO_4$ ($c = 0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$), nasyc. roztok Na_2SO_3 , 1 % roztok želatiny, kádinky, pipety.

Pracovní postup: Jako základní elektrolyt použijeme jako v úloze IV.24. A) (str. 111) amoniakální pufr s přidavkem nasyceného roztoku Na_2SO_3 . Mícháme vždy 5 cm^3 pufru, 5 cm^3 nasyc. roztoku Na_2SO_3 , 5 cm^3 dest. vody a 2-3 kapky 1 % roztoku želatiny. Po proměření křivky základního elektrolytu pro další měření postupně nahrazujeme přidavek dest. vody roztokem $ZnSO_4$ (v krocích po 1 cm^3). Křivky pro jednotlivé hodnoty koncentrace roztoku $ZnSO_4$ zaznamenáme v rozmezí potenciálů $-0,5$ až -2 V při proudové citlivosti $4 \cdot 10^{-5} \text{ A}$ na celou stupnici.

Vyhodnocení: Z polarografických křivek určíme hodnoty limitního difuzního proudu pro jednotlivé koncentrace Zn^{2+} iontů v roztoku. Lineární závislost I_d na koncentraci lze vyhodnotit lineární regresí Ilkovičovy rovnice, hledaná konstanta k je směrnicí získané přímky, která by měla procházet počátkem. Za pomoci vhodného software lze statisticky

otestovat, zda posunutí není významně odlehle od nuly. Závislost limitního difuzního proudu na koncentraci Zn^{2+} iontů rovněž znázorníme graficky.

IV.25 REAKČNÍ KINETIKA

Základní úlohou reakční kinetiky je stanovení rychlostní konstanty a řádu reakce. Tyto údaje lze stanovit, známe-li průběh koncentračních změn jednotlivých reagujících látek v čase. Obecné závislosti koncentrací reagujících látek na čase pro jednotlivé typy reakcí lze získat integrací základních diferenciálních rovnic.

Pro reakci 1. řádu



je reakční rychlost vyjádřena rovnicí

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1 c_A = k_1 (a - x) \quad (\text{IV.25.2}),$$

kde c_A je okamžitá koncentrace výchozí látky A, a je počáteční koncentrace látky A, x je úbytek koncentrace látky A během reakce a k_1 (s^{-1}) je rychlostní konstanta reakce 1. řádu. Integrací rovnice (IV.25.2) v mezích $t=0$ až t , $x=0$ až x dostaneme výraz pro výpočet okamžité koncentrace výchozí látky A v libovolném okamžiku reakce:

$$c_A = a \cdot \exp[-k_1 t] \quad (\text{IV.25.3}).$$

Při reakci 1. řádu je možno brát teoreticky kterýkoliv čas za počáteční. Pro výpočty jsou důležitá data získaná na začátku reakce zhruba pro $c_A > a/4$, kterých by mělo být alespoň 10. Pokud máme k dispozici data pouze z konce reakce ($c_A < a/4$), je zde pokles c_A téměř lineární funkcí času a získaná data jsou obtížně vyhodnotitelná.

IV.25. A) KONDUKTOMETRICKÉ STANOVENÍ RYCHLOSTNÍ KONSTANTY HYDRATACE ACETANHYDRIDU

Hydratace acetanhydridu probíhá podle rovnice



Protože koncentrace vody, která je zde ve značném nadbytku, se prakticky nemění, je možno tuto reakci interpretovat jako reakci 1. řádu. Tato reakce je příkladem reakce pseudoprvního řádu. K měření změny koncentrace acetanhydridu během reakce se používá vodivostního

měření. Tento způsob měření má tu výhodu, že umožňuje nepřetržité sledování průběhu reakce bez odebrání vzorků. Vodivost roztoku se během průběhu reakce zvětšuje, protože vzniká částečně disociovaná kyselina octová. Vzhledem k tomu, že teoreticky je vodivost součtem příspěvků všech složek, ale jen dvě jsou proměnlivé (reaktant a produkt – koncentrace a vodivost vody zůstává konstantní) a jsou navíc vzájemně vázány bilanční rovnicí, platí po celou dobu reakce:

$$c_A = \text{konst} \cdot (\kappa - \kappa_\infty) \quad (\text{IV.25.5})$$

a samozřejmě také

$$a = \text{konst} \cdot (\kappa_0 - \kappa_\infty) \quad (\text{IV.25.6}),$$

kde κ_∞ je konduktivita reakční směsi na konci reakce, κ_0 je její konduktivita na počátku reakce, a κ je okamžitá konduktivita reakční směsi v čase t . Okamžitou konduktivitu lze vyjádřit jako funkci času:

$$\kappa = (\kappa_0 - \kappa_\infty) \cdot \exp[k_1 t] + \kappa_\infty \quad (\text{IV.25.7}),$$

resp. k_1 vyjádřit

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa - \kappa_\infty} \quad (\text{IV.25.8}).$$

Úkol: Stanovte konduktometricky rychlostní konstantu hydratace acetanhydridu při 20 °C.

Experimentální vybavení: Konduktometr, termostat, vodivostní cela, stopky, acetanhydrid, odměrná baňka o objemu 50 cm³, dělená pipeta 10 cm³, kádinky.

Pracovní postup: Reakce bude probíhat v termostatu nastaveném na 20 °C, v němž současně vytemperujeme potřebné množství acetanhydridu a dest. vody. Do odměrné baňky po vytemperování napipetujeme 6 cm³ acetanhydridu a doplníme po značku destilovanou vodou. Rychle důkladně zamícháme a obsah nalejeme do kádinky, kterou máme uchycenu v termostatu. Při smíchání obou reaktantů současně zapneme stopky. Do kádinky ponoříme vodivostní celu (celý otvor musí být ponořen) a ihned změříme konduktivitu. Konduktivitu dále odečítáme (bez toho, že bychom vodivostní celu z roztoku vyndávali) nejprve 10× v intervalech po 10 až 20 s, pak zhruba 5× po 1 minutě, potom 5× po 2 minutách, 3× po 5 minutách a 3× po 20 minutách. Reakci lze považovat za prakticky ukončenou, když se během

15 minut nemění o více než $0,01 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (tato konduktivita se pak rovná hodnotě κ_{∞}). Během měření je vhodné občasným nadzvednutím vodivostní cely reakční směs v kádince promíchat.

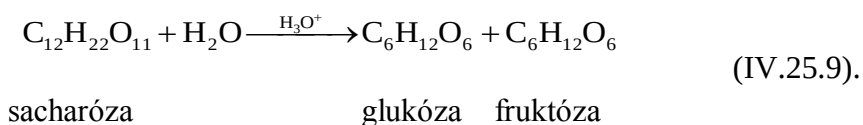
Pozor odměrná baňka musí být suchá, pokud je v ní zbytek vody, ihned po nalití acetanhydridu se reakce rozběhne.

Vyhodnocení: Hodnoty času a konduktivity zapíšeme do tabulky a sestojíme graf závislosti $\kappa = f(t)$. Máme-li k dispozici PC a vhodný software, provedeme nelineární regresi κ (vysvětlovaná proměnná) proti t (vysvětlující proměnná), podle rovnice (IV.25.6), jejíž platnost předpokládáme. Neznámými parametry zde jsou rychlostní konstanta k_1 , konduktivita v čase 0 (při smíchání roztoku) κ_0 a za neznámou je vhodné považovat i konduktivitu na konci reakce κ_{∞} . Výsledný bodový odhad parametru κ_{∞} můžeme porovnat s experimentálně zjištěnou poslední konduktivitou.

Orientační hodnotu rychlostní konstanty lze získat i výpočtem průměrné rychlostní konstanty ze vztahu (IV.25.7), ze všech (s výjimkou prvního a posledního, příp. více „posledních“) bodů. Zde je však nutné za okamžik počátku reakce považovat čas změření první konduktivity, tuto konduktivitu brát jako κ_0 a příslušný čas $t = 0$. Časy všech ostatních bodů je nutné korigovat vzhledem k tomuto času. Za konduktivitu κ_{∞} je nutno dosadit poslední experimentálně zjištěnou hodnotu.

IV.25. B) KINETICKÉ SLEDOVÁNÍ INVERZE SACHAROZY

Inverzí sacharózy rozumíme její štěpení ve vodném roztoku za přítomnosti kyseliny na glukózu a fruktózu podle rovnice:



Tato reakce je sice reakcí bimolekulární, ale vzhledem k tomu, že kyselina, která působí jako katalyzátor, se reakcí nespotřebovává, a voda je ve značném nadbytku, lze ji považovat za reakci 1. řádu:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A \quad (\text{IV.25.10}),$$

kde c_A je koncentrace sacharózy a k_1 rychlostní konstanta reakce. Vzhledem k nadbytku jednoho reaktantu – vody – lze kinetický popis zjednodušit na kinetiku 1. řádu. Inverze sacharózy je tedy opět příkladem reakce pseudomonomolekulární.

Rychlost nekatalyzované reakce bude

$$v_0 = k_0 \cdot c_A \quad (\text{IV.25.11}).$$

Dostatečně rychle tato reakce probíhá pouze za přítomnosti H_3O^+ iontů, jako reakce kysele katalyzovaná.

$$v_K = k'_k \cdot c_A \quad (\text{IV.25.12}).$$

Celková rychlost je součtem obou rychlostí

$$v = v_0 + v_K = (k_0 + k'_k) \cdot c_A \quad (\text{IV.25.13}),$$

rychlostní konstanta kysele katalyzované hydrolýzy k'_k však závisí lineárně na koncentraci H_3O^+ iontů:

$$v = v_0 + v_K = (k_0 + k_k \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}) \cdot c_A \quad (\text{IV.25.14}).$$

Při konstantní koncentraci H_3O^+ iontů lze celou závorku považovat za rychlostní konstantu 1. řádu a ztotožnit s k_1 ze vztahu (IV.25.10). Pokud bychom studovali závislost rychlosti na koncentraci H_3O^+ iontů, bylo by nutné uvažovat i vliv iontové síly, neboť koncentrace H_3O^+ iontů jsou v tomto případě relativně vysoké.

Úhel otočení roviny polarizovaného světla α je při konstantní tloušťce vrstvy roztoku l (délka kyvety) přímo úměrný koncentraci opticky aktivní látky:

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^t \cdot c \cdot l \quad (\text{IV.25.15}),.$$

kde konstanta úměrnosti $[\alpha]_{\lambda}^t$ je tzv. specifická otáčivost (úhel otočení roviny polarizovaného světla při jednotkové koncentraci dané opticky aktivní látky a při jednotkové tloušťce vrstvy roztoku, jímž polarizované světlo prochází). Specifická otáčivost je charakteristickou konstantou každé opticky aktivní látky závislou pouze na teplotě a vlnové délce použitého světla.

Pro sledování rychlosti reakce využijeme skutečnosti, že jednotlivé reakční složky různě stáčí rovinu polarizovaného světla (viz

Tabulka IV.25-1). Úhel otočení roviny polarizovaného světla v reakční směsi s časem klesá do záporných hodnot, neboť otáčivost vznikající fruktózy je v absolutní hodnotě větší než otáčivost glukózy. Protože jsou však oba produkty stále v ekvimolárním poměru, jsou v roztoku jakoby jen dvě složky (reaktant a produkt), lišící se v hodnotě specifické otáčivosti. Přitom jsou tyto složky spolu svázány bilanční rovnicí probíhající chemické reakce. Je zde tedy zachován stejný formalismus jako v předešlé úloze (IV.25. A) na str. 114). Okamžitý úhel otočení roviny polarizovaného světla α lze proto vyjádřit za pomoci hodnot úhlu otočení na počátku reakce α_0 (roztok sacharózy) a na konci reakce α_∞ (roztok ekvimolární směsi glukózy a fruktózy) jako funkci doby reakce t :

$$\alpha = (\alpha_0 - \alpha_\infty) \cdot \exp[-k_1 t] + \alpha_\infty \quad (\text{IV.25.16}),$$

resp. k_1 vyjádřit:

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty} \quad (\text{IV.25.17}).$$

Tabulka IV.25-1 Specifická otáčivost látek

Látka	sacharóza	fruktóza	glukóza
$[\alpha]_D^{20}/\text{deg}$	+66,6	-93,0	+52,7

Úkol: Stanovte rychlostní konstantu inverze sacharózy.

Experimentální vybavení: Polarimetr, zdroj monochromatického světla (sodíková výbojka), roztok sacharózy o koncentraci $25\text{g}/100\text{ cm}^3$, $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl, roztok „ α_∞ “ (odpovídá roztoku po úplně proběhlé reakci), kádinka o objemu 50 cm^3 , pipeta.

Pracovní postup: 20 cm^3 základního roztoku sacharózy smícháme v kádince s 20 cm^3 roztoku HCl, spustíme stopky, roztokem naplníme kyvetu polarimetru o délce 20 cm a odečteme úhel otočení. Další úhly odečítáme zhruba v 5 minutových (5x), pak 10 minutových (5x) a 20 minutových (5x) intervalech. Nečekáme až do konce reakce, neboť trvá příliš dlouho a změříme roztok označený „ α_∞ “.

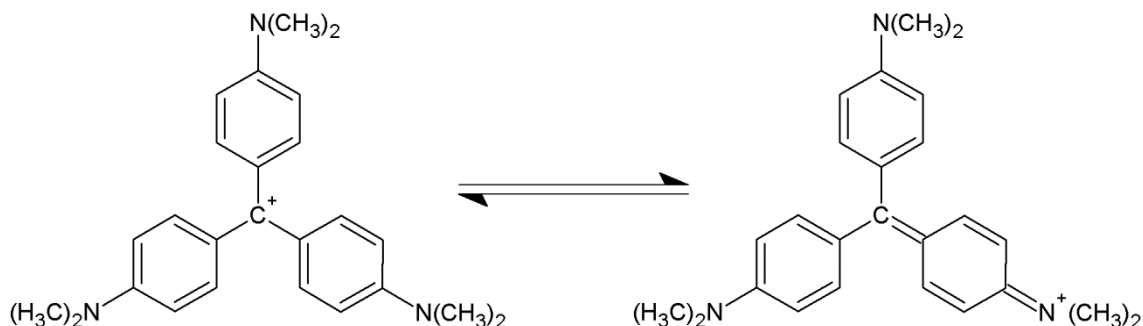
Vyhodnocení: Hodnoty času a úhlu a zapíšeme do tabulky a sestojíme graf závislosti $\alpha = f(t)$. Máme-li k dispozici PC a vhodný software, provedeme nelineární regresi α (vysvětlovaná proměnná) proti t (vysvětlující proměnná), podle rovnice (IV.25.16), jejíž

platnost předpokládáme. Neznámými parametry zde jsou rychlostní konstanta k_1 , úhel v čase $t = 0$ (při smíchání roztoku) α_0 a za neznámou je vhodné považovat i úhel na konci reakce α_∞ .

Orientační výsledek je možno získat i výpočtem průměrné rychlostní konstanty ze vztahu (IV.25.17) ze všech (s výjimkou prvního a posledního, příp. více „posledních“) bodů. Zde je však nutné za okamžik počátku reakce považovat čas změření prvního úhlu, tento úhel za α_0 a čas $t = 0$. Časy všech ostatních bodů je nutné korigovat vzhledem k tomuto času. Za úhel α_∞ je nutno dosadit experimentálně zjištěnou hodnotu (roztok „ α_∞ “).

IV.26 SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ RYCHLOSTNÍ KONSTANTY

Intenzivně zbarvená kationtová forma krystalové violeti přechází reakcí s OH^- ionty na



Obr. IV.26-1 Odbarvování krystalové violeti

bezbarvou neutrální formu (Obr. IV.26-1). Reakční rychlost této reakce je určena vztahem

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_2 \cdot c_{\text{OH}^-} \cdot c_A \quad (\text{IV.26.1}),$$

kde c_{OH^-} je okamžitá koncentrace hydroxidových iontů a c_A je okamžitá koncentrace krystalové violeti. V alkalickém prostředí, kde $c_{\text{OH}^-} \gg c_A$ je koncentrace c_{OH^-} v průběhu reakce prakticky konstantní a můžeme rovnici pro reakční rychlost psát ve tvaru

$$-dc_A/dt = k_1 \cdot c_A \quad (\text{IV.26.2}).$$

Takto definovaná rychlostní konstanta bude ovšem záviset na výchozí koncentraci OH^- iontů

$$k_1 = k_2 \cdot c_{\text{OH}^-} \quad (\text{IV.26.3}).$$

Pro sledování rychlostí reakce využijeme opět skutečnost, že absorbanci ovlivňují dvě složky vzájemně vázané bilanční rovnicí, lišící se absorpčním koeficientem (druhý z nich je roven nule). Využijeme tedy opět stejného formalismu jako v předešlé úloze a okamžitou absorbanci vyjádříme jako funkci času (A_∞ předpokládáme rovno nule):

$$A = (A_0 - A_\infty) \cdot \exp[-k_1 t] + A_\infty \quad (\text{IV.26.4}),$$

kterou lze linearizovat na tvar

$$\ln(A - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - k_1 t \quad (\text{IV.26.5}),$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{A_0 - A_\infty}{A - A_\infty} \quad (\text{IV.26.6}).$$

Protože u reakcí mezi ionty závisí rychlost reakce na iontové síle v reakčním systému, je třeba její hodnotu udržovat pokud možno konstantní, nejlépe přidavkem indiferentního elektrolytu (tj. elektrolytu, který neovlivňuje rychlost studované reakce jinak, než prostřednictvím iontové síly).

Úkol: Určete řád reakce krystalové violeti s hydroxidovými ionty a hodnotu rychlostní konstanty této reakce.

Experimentální vybavení: Spektrofotometr, $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztok krystalové violeti, pipety, $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztok NaOH, $0,8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztok KNO_3 , odměrné baňky o objemu 50 cm^3 a 100 cm^3 .

Pracovní postup: Ověříme, zda pro krystalovou violet platí Lambertův-Beerův zákon (viz úloha IV.14 na str. 68). Pro další měření rychlosti reakce krystalové violeti s hydroxidovými ionty vybereme tu koncentraci krystalové violeti, jejíž absorbance se pohybovala okolo hodnoty 0,8. Do odměrné baňky pipetujeme postupně příslušné množství zásobního roztoku krystalové violeti a KNO_3 (koncentrace KNO_3 v reakční směsi má být $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pro udržení konstantní iontové síly) a baňku doplníme téměř na plný objem destilovanou vodou. Teprve poté připipetujeme takové množství zásobního roztoku NaOH, aby jeho výsledná koncentrace v reakční směsi byla $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Spustíme stopky. Baňku doplníme po rysku destilovanou vodou, dobře promícháme, odlejeme část roztoku do kyvety spektrofotometru, a co nejrychleji provedeme první měření hodnoty absorbance. Potom měření opakujeme v pravidelných časových intervalech (zpočátku 30 s), které postupně zdvojnásobujeme s tím, jak reakční rychlost postupně klesá. Měření ukončíme po poklesu absorbance pod $1/4$ první hodnoty absorbance (minimálně ovšem je pro kinetickou křivku třeba získat deset experimentálních bodů). Stejně měření pak provedeme pro koncentraci NaOH v reakčním systému $0,01$ a $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Vyhodnocení: Hodnoty času a absorbance A zapíšeme do tabulek pro jednotlivé koncentrace NaOH v reakčním systému (pokud jsou časy totožné, sdružíme výsledky je do jedné tabulky) a sestojíme časové závislosti absorbancí (příp. do jednoho grafu).

Máme-li k dispozici PC a vhodný software, provedeme nelineární regresi A (vysvětlovaná proměnná) proti t (vysvětlující proměnná), podle rovnice (IV.26.5) jejíž platnost předpokládáme. Neznámými parametry zde jsou rychlostní konstanta k_1 , absorbance v čase 0 (při smíchání roztoku) A_0 a za neznámou je vhodné považovat i absorbanci na konci reakce

A_{∞} (správně by měla být nulová). Tím zároveň ověříme, že reakce je 1. řádu vzhledem ke krystalové violeti.

Orientační hodnotu rychlostní konstanty lze získat i výpočtem průměrné rychlostní konstanty ze vztahu (IV.26.6) ze všech (s výjimkou prvního a posledního, příp. více „posledních“) bodů. Zde je však nutné za okamžik počátku reakce považovat čas změření první absorpce a tuto absorpenci brát jako A_0 a příslušný čas $t = 0$. Časy všech ostatních bodů je nutné korigovat vzhledem k tomuto času. Za absorpenci A_{∞} dosadíme nulu.

Hodnotu rychlostní konstanty k_1 pro jednotlivé koncentrace NaOH v reakčním systému pak určíme přímo jako hodnotu směrnice přímkové závislosti v příslušných grafech. V případě, že bude ověřen jednotkový řád reakce vzhledem ke koncentraci krystalové violeti, lze za použití PC a vhodného software určit rychlostní konstantu přesněji nelineární regresí A (vysvětlovaná proměnná) proti t (vysvětlující proměnná) podle rovnice (IV.26.6) Neznámými parametry zde jsou rychlostní konstanta k_1 , absorpence v čase $t = 0$ (při smíchání roztoku) A_0 a za neznámou je vhodné považovat i absorpenci na konci reakce A_{∞} , kterou pak můžeme porovnat s nulou.

Orientační výsledek je možno získat i výpočtem průměrné rychlostní konstanty ze vztahu (IV.26.5) ze všech (s výjimkou prvního a posledního, příp. více „posledních“) bodů. Zde je však nutné za okamžik počátku reakce považovat čas změření první absorpce a tuto absorpenci brát za A_0 . Časy všech ostatních bodů je nutné korigovat vzhledem k tomuto času. Za absorpenci A_{∞} musíme dosadit nulu, neboť předpokládáme, že vzniká bezbarvá forma.

Takto zjistíme rychlostní konstanty pro jednotlivé koncentrace NaOH a uvedeme je v tabulce (Tabulka IV.26-1). Ze získaných hodnot rychlostních konstant k_1 pro různé koncentrace NaOH v reakčním systému pak na základě rovnice (IV.26.3) určíme rychlostní konstantu 2. řádu k_2 , která by měla být již nezávislá na koncentraci OH^- iontů.

Tabulka IV.26-1 Hodnoty rychlostních konstant k_1 a k_2 pro reakci mezi krystalovou violetí a OH^- ionty v závislosti na koncentraci NaOH v reakčním systému

$c(\text{NaOH}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k_1 / s^{-1}	$k_2 / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
.....		
.....		

IV.27 ZÁVISLOST REAKČNÍ RYCHLOSTI NA TEPLOTĚ

V soulase s experimentálními výsledky vystihl Arrhenius závislost reakční rychlosti na teplotě rovnicí

$$k = A \cdot \exp[-E_A/RT] \quad (\text{IV.27.1}),$$

kde E_A je Arrheniova aktivační energie, A je frekvenční faktor a R universální plynová konstanta.

Podle srážkové teorie je nutným předpokladem reakce srážka dvou molekul. Ne však každá srážka je účinná, účinná je pouze ta, při níž se molekuly srážejí s dostatečnou energií, nutnou k přesunu vazeb. Minimální energie srážky, nutná pro průběh reakce, se nazývá aktivační energie E_a . S Arrheniovou aktivační energií je ve vztahu $E_A = E_a + RT/2$, ale protože $E_a \gg RT/2$, bývají E_a i E_A ztotožňovány. Arrheniova rovnice se tradičně pro další použití linearizuje, čímž nabývá tvaru

$$\ln k = \ln A - E_A/RT \quad (\text{IV.27.2}).$$

V teorii absolutních reakčních rychlostí (Eyringova teorie) nověji nazývané teorií tranzitního stavu (TST) se předpokládá, že určujícím dějem je rovnováha mezi výchozími látkami a tzv. aktivovaným komplexem. Tato rovnováha je popsána rovnovážnou konstantou $K^\ddagger$, pro kterou platí:

$$k = \frac{RT}{Nh} \cdot K^\ddagger = k_B T/h \cdot K^\ddagger \quad (\text{IV.27.3}),$$

kde N je Avogadrova konstanta, k_B Boltzmannova konstanta a h Planckova konstanta. Protože rovnovážnou konstantu je možno vyjádřit pomocí změny Gibbsovy energie aktivovaného komplexu, pro kterou platí:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (\text{IV.27.4}),$$

je možno výsledný výraz pro závislost rychlostní konstanty na teplotě (Eyringova rovnice) psát ve tvaru

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp \frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} \cdot \exp \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (\text{IV.27.5}),$$

respektive v linearizované podobě

$$\ln k = \ln \left(\frac{k_B T}{h} \right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (\text{IV.27.6}),$$

kde $\Delta H^\ddagger$ a $\Delta S^\ddagger$ jsou aktivační entalpie a aktivační entropie. Derivujeme-li Arrheniovu i Eyringovu rovnici podle teploty a obě porovnáme, dostaneme vztah

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (\text{IV.27.7}).$$

Společným řešením rovnic (IV.27.2), (IV.27.6) a (IV.27.7) získáme vztah pro výpočet aktivační entropie:

$$\Delta S^\ddagger = R(\ln A - \ln \left(\frac{k_B T}{h} \right) - 1) \quad (\text{IV.27.8}).$$

Úkol: Stanovte aktivační veličiny (E_a , $\Delta S^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$) hydratace acetanhydridu.

Experimentální vybavení: Konduktometr, vodivostní cela, termostat, stopky, acetanhydrid, 4 ks odměrná baňka o objemu 50 cm³, kádinka o objemu 50 cm³, pipeta dělená 10 cm³.

Pracovní postup: Při měření rychlosti postupujeme stejně jako v úloze IV.25. A) na str. 114. Měření provedeme pro 20, 25, 35 a 45 °C. Při teplotách 20 a 25 °C měříme 10x po 20 s, 5x po 1 minutě, 5x po 10 minutách a 2x po 20 minutách. Při teplotách 35 a 45 °C měříme 5x po 10 s, 5x po 20 s, 5x po 5 minutách, 2x po 10 minutách a 2x po 15 minutách. Poslední dvě hodnoty u každého měření by se neměly významně lišit. Pokud ano, pokračujeme v měření tak dlouho, až se hodnoty významně neliší.

Vyhodnocení: Z naměřených hodnot vypočítáme hodnoty rychlostních konstant podle úlohy IV.25. A) a zapíšeme je do tabulky (Tabulka IV.27-1).

Tabulka IV.27-1 Hodnoty rychlostní konstanty hydratace acetanhydridu pro různé reakční teploty

T / K	k / s ⁻¹
.....	
.....	

Máme-li k dispozici PC a vhodný software, vyhodnotíme nelineární závislost (IV.27.1) nelineární regrese k (vysvětlovaná proměnná) proti T (vysvětlující proměnná). Neznámými parametry zde jsou E_A a A. Orientační výsledek lze získat i lineární regrese ln k proti 1/T podle linearizovaného vztahu (IV.27.2). Ze směrnice $-E_A/R$ vyčíslíme E_A . Graficky znázorníme závislost $\ln k = f(1/T)$ a pro teplotu 298 K vypočítáme E_a , $\Delta S^\ddagger$ a $\Delta G^\ddagger$.

IV.28 STANOVENÍ REAKČNÍHO ŘÁDU PRO JEDNOTLIVÉ SLOŽKY SLOŽITĚJŠÍ REAKCE

Máme-li reakci



potom pro rychlost této reakce platí

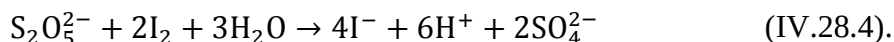
$$\Delta x / \Delta t \equiv v = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot c_D^\delta \quad (\text{IV.28.2}),$$

kde dx je změna koncentrace sledovaného reakčního produktu za čas dt , k je rychlostní konstanta chemické reakce, c_i jsou koncentrace jednotlivých výchozích látek a α , β , δ jsou dílčí řády reakce vzhledem k jednotlivým výchozím látkám.

Dílčí řád reakce vzhledem k určité výchozí látce lze na základě rovnice (IV.28.2) určit ze závislosti rychlosti reakce na koncentraci této látky při konstantní koncentraci ostatních výchozích látek. V odměrné analýze se často používá reakce



Citlivým indikátorem na vzniklý jod je škrobový maz. Kdybychom však ke směsi jodidu a jodičnanu v kyselém prostředí přidali škrob, zbarvil by se modře hned na počátku reakce prvním vzniklým jodem. Proto musíme přidat ještě látku, která tvořící se jod odčerpává tak dlouho, dokud se sama všechna nezoxидуje. Touto látkou je disiřičitan, který reaguje s jodem podle rovnice



Přidáme-li vždy stejné množství disiřičitanu, bude i množství vyloučeného jódu do zmodrání reakční směsi (rozsah reakce Δx) konstantní a modré zbarvení se objeví tím dříve, čím rychlejší bude reakce. Doba Δt , za kterou vznikne modré zbarvení, je nepřímo úměrná rychlosti sledované reakce. Bude-li se měnit v rovnici (IV.28.2) pouze koncentrace výchozí látky A a všechny ostatní budou konstantní, lze ze závislosti rychlosti reakce (resp. doby, za kterou se objeví modré zbarvení) určit dílčí reakční řád k této látce. Rovnice (IV.28.2) se zjednoduší na tvar

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{v} = \text{konst} \cdot c_A^{-\alpha} \quad (\text{IV.28.5}).$$

kde v „konst“ jsou sdruženy všechny ostatní konstantní veličiny. Analogicky lze určit dílčí řády k ostatním výchozím látkám. Rovnici (IV.28.5) lze linearizovat na

$$\ln \Delta t = \text{konst} - \alpha \ln c_A \quad (\text{IV.28.6}).$$

Poznámka: Protože jodičnan reaguje s disiřičitanem také podle rovnice



musíme dávat nadbytek jodidu proti jodičnanu, abychom tuto reakci potlačili ve prospěch reakce (IV.28.3)

Úkol: Stanovte řády reakce pro jednotlivé složky reakce (IV.28.3)

Experimentální vybavení: Elektromagnetická míchačka, 0,05M-KIO₃, 0,05M-K₂S₂O₅, 0,5M-CH₃COONa, 0,5M-KI, 0,5 M-CH₃COOH, škrobový maz, odměrné baňky o objemu 50 cm³, pipety, kádinky, stopky.

Pracovní postup: V odměrných baňkách 50 cm³ si připravíme postupně pro každou sérii po pěti roztocích pro každou řadu podle tabulky (Tabulka IV.28-1) (do 50 cm³ doplňujeme destilovanou vodou). V nulté sérii pokusů mají všechny roztoky řady I stejné složení a u roztoků řady II se mění postupně koncentrace K₂S₂O₅. Při měření postupujeme tak, že každou dvojici roztoků I a II za míchání slijeme do reakční nádoby. V okamžiku slití zmáčkneme stopky a měříme čas do objevení modrého zbarvení, čímž určíme reakční dobu pro dané složení reakční směsi. Na základě měření v této 0. sérii určíme jednu vhodnou koncentraci K₂S₂O₅, která bude v dalších sériích, z nichž se již určují jednotlivé dílčí reakční řády, konstantní. Jako vhodnou koncentraci K₂S₂O₅ vybereme tu, pro niž byla reakční doba alespoň 90 sekund. V 1. sérii pokusů se určuje reakční řád vůči iontům IO₃⁻. Měníme proto jejich koncentrace, opět podle tabulky (Tabulka IV.28-1). Ve 2. sérii pokusů se určuje řád reakce vzhledem k H⁺ iontům, mění se tudíž poměr octanu sodného a kyseliny octové (acetátový pufr). Koncentraci IO₃⁻ zvolíme takovou, při níž byla reakční doba v 1. sérii alespoň 60 sekund. V poslední 3. sérii pokusů určujeme reakční řád vůči I⁻ stejným způsobem jako v předešlých případech. Měníme tedy koncentraci r v reakčním systému, přičemž koncentrace ostatních složek jsou konstantní a zvoleny tak, aby reakční doba pro první měření v této sérii byla minimálně 30 sekund.

Vyhodnocení: Získané výsledky doplníme do tabulky (Tabulka IV.28-1).

Máme-li k dispozici PC a vhodný software, vyhodnotíme nelineární závislost (IV.28.5), nelineární regresí Δt (vysvětlovaná proměnná) proti c_A (vysvětlující proměnná). Neznámými parametry zde jsou zjišťovaný dílčí řád α a „konst“, jejíž hodnota zde není potřebná. Orientační výsledek lze získat i lineární regresí $\ln \Delta t$ proti c_A podle linearizovaného vztahu

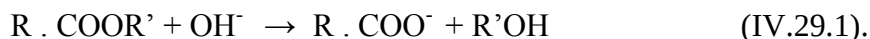
(IV.28.6). Stejným způsobem vyhodnotíme dílčí reakční řady pro ostatní výchozí látky z dalších sérií. Zjištěné závislosti $\Delta t - c_i$, resp. $\ln \Delta t - \ln c_i$ rovněž znázorníme graficky.

Tabulka IV.28-1 Množství (v cm³) jednotlivých složek reakční směsi při určování řádu reakce

s. č.	vz. č.	roztoky I				roztoky II				r. čas (s)	
		0,5 M HAc	0,5 M NaAc	0,05 M KIO ₃	H ₂ O	0,5 M KI	0,05 M K ₂ S ₂ O ₅	H ₂ O	škrob		
0	1	10	5	10	25	10	2,5	36,5	1		
	2	10	5	10	25	10	5,0	34,0	1		
	3	10	5	10	25	10	7,5	31,5	1		
	4	10	5	10	25	10	10,0	29,0	1		
	5	10	5	10	25	10	15,0	24,0	1		
1	1	10	5	2	33	10	zvolí se z předchozího měření (r. čas 90 s)		1		
	2	10	5	6	29	10			1		
	3	10	5	10	25	10			1		
	4	10	5	15	20	10			1		
	5	10	5	20	15	10			1		
2	1	12	3	zvolí se z předchozího měření (r. čas 60 s)		10			1		
	2	11	4			10			1		
	3	10	5			10			1		
	4	9	6			10			1		
	5	8	7			10			1		
3	1	zvolí se z předchozího měření (r. čas 30 s)				10			1		
	2					9			1		
	3					8			1		
	4					7			1		
	5					6			1		

IV.29 STANOVENÍ RYCHLOSTNÍ KONSTANTY A AKTIVAČNÍ ENERGIE ZMÝDELNĚNÍ ESTERU

Ve vodném roztoku se estery za přítomnosti alkálií zmýdelňují podle rovnice



Rychlost této reakce při konstantní teplotě závisí na koncentraci obou výchozích látek, esteru a hydroxylových iontů vztahem:

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{1}{a-b} \ln \left(\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right) \quad (\text{IV.29.2}),$$

kde t je čas, a, b jsou výchozí koncentrace reaktantů a x je úbytek koncentrace reaktantů resp. přírůstek koncentrace produktů, jde tedy o reakci druhého řádu. Pro zjednodušení stanovení rychlostní konstanty reakcí 2. řádu se volí např. metoda ekvimolárních koncentrací obou reaktantů. V takovém případě rychlostní konstanta této reakce je dána rovnicí (IV.29.3)

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \quad (\text{IV.29.3}),$$

kde k_2 je rychlostní konstanta ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), t je doba (s) od začátku reakce, a je koncentrace NaOH i esteru (mol dm^{-3}) na počátku reakce, x je úbytek koncentrace NaOH (rovný úbytku koncentrace esteru) v čase t .

Průběh této reakce je možno sledovat různými způsoby např. titračně nebo konduktometricky. Při obou způsobech stanovení rychlostní konstanty reakce je nejsnadnějším způsobem sledování časové závislosti změny koncentrace hydroxidu tak, že v přiměřených časových intervalech sledujeme koncentraci OH^- iontů ve vzorcích reakční směsi.

Na základě experimentálních výsledků měření teplotních závislostí rychlostních konstant na teplotě popsal tuto závislost Arrhenius rovnicí:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (\text{IV.29.4}),$$

kde A je frekvenční faktor, E_A je Arrheniova aktivační energie, R je univerzální plynová konstanta a T je teplota (K).

Podle srážkové teorie je nutným předpokladem reakce srážka dvou molekul. Ne však každá srážka je účinná, tedy vede ke vzniku produktů. Účinná je jen taková srážka, kdy se setkají molekuly obsahující dostatečné množství energie, která je nutná k přesunu vazeb. Toto minimální množství energie, které molekula musí mít, aby mohlo dojít k reakci je nazýváno aktivační energií a značí se E_a . Vztah mezi touto aktivační energií a Arrheniovou aktivační energií je popsán rovnicí (IV.29.5) :

$$E_A = E_a + \frac{1}{2}RT \quad (\text{IV.29.5}).$$

Vzhledem k tomu, že aktivační energie E_a je výrazně větší než $\frac{1}{2}RT$, bývají obě aktivační energie ztotožňovány.

Úkol: Určete aktivační energii zmýdelnění octanu ethylnatého.

Experimentální vybavení: Termostat, byreta, 2 ks 100 ml odměrné baňky, 250 ml Erlenmeyerova baňka, titrační baňky, pipety, vaříč, zpětný chladič, stopky, vodný roztok $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ o koncentraci $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, NaOH a HCl o koncentraci $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, standardní roztok $(\text{COOH})_2$ o koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, fenolftalein.

Pracovní postup: Pokud zvolíme titrační metodu princip určení hodnoty x spočívá v tom, že vzorek reakční směsi odebraný v určitém čase se smíchá s roztokem vychlazené HCl o známé koncentraci. Látkové množství kyseliny chlorovodíkové musí být větší, než by odpovídalo počáteční koncentraci NaOH. Tím proběhne velmi rychle neutralizace nezreagovaného NaOH v odebraném vzorku a reakce se okamžitě zastaví. Pak se stanoví přebytečný obsah HCl po neutralizaci a z něj se vypočte zpětně koncentrace NaOH v reakční směsi v daném čase. Na základě tohoto údaje určíme hodnotu x . Nejdříve stanovíme titračně pomocí standardního roztoku $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny šťavelové přesnou koncentraci NaOH a tento použijeme ke stanovení přesné koncentrace HCl.

Termostat vytemperujeme na 20°C , rovněž vytemperujeme 100 ml odměrnou baňku s roztokem esteru a 100 ml odměrnou baňku s roztokem NaOH. Po vytemperování (minimálně 20 minut) vlijeme do 250 ml Erlenmeyerovy baňky roztok louhu co nejrychleji do roztoku esteru. Baňku s reakční směsí ihned uzavřeme, důkladně zamícháme a opět zavěsíme Erlenmeyerovu baňku s reakční směsí do termostatu. Zapišeme čas smíchání roztoků.

Pozn.: Připravené roztoky HCl a NaOH nemusí být přesně $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a nemusí být rovněž stejně účinné, odchylky $\pm 5\%$ od hodnoty $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jsou přípustné.

Vzorky reakční směsi odebíráme přibližně v 3 minutových intervalech od slítí roztoku (2x) a následně v 5 minutových intervalech (8x) tak, že suchou pipetou odpipetujeme 15cm^3 vzorek směsi (baňku nevyjímáme z termostatu) a vpravíme jej do titrační baňky, do které jsme předem odměřili z byřety 15cm^3 roztoku HCl a kterou jsme důkladně ochladili ledem (pro okamžité zastavení reakce).

Přesný čas, který zaznamenáváme jako dobu odebrání vzorku je okamžik, kdy pipeta, kterou vypouštíme vzorek do přebytku kyseliny, je zcela vyprázdněna. Asi po 3 minutách, kdy byl obsah titrační baňky s přidaným vzorkem dostatečně ochlazen, zjistíme zpětnou titrací roztokem NaOH na fenolftalein spotřebu HCl na obsah NaOH v titrační směsi. Po cca 50 minutách vyjmeme reakční baňku se zbytkem reakční směsi z termostatu a po nasazení zpětného chladiče zahříváme na vodní lázni jednu hodinu. Reakce během této doby při zvýšené teplotě proběhne až do konce. Směs ochladíme a v odpipetovaném vzorku určíme konečnou koncentraci NaOH. V průběhu této doby celé měření opakujeme pro další teplotu. Takto získáme 4 sady hodnot při různých teplotách (20°C , 30°C , 40°C , 50°C).

Pozn. Uvedené doby odebrání vzorku jsou pouze přibližné. Pokud při prvních měřeních zjistíme, že reakce je příliš rychlá, tj. velké rozdíly mezi objemy NaOH v po sobě jdoucích časech, doby odběru zkrátíme, případně je při pomalém průběhu reakce prodloužíme.

Vyhodnocení:

Z údaje o spotřebovaném množství NaOH k titraci spočítáme okamžitou koncentraci NaOH odpovídající danému reakčnímu času. Z naměřených hodnot sestavíme tabulku (Tabulka IV.29-1).

Tabulka IV.29-1 Hodnoty pro výpočet rychlostní konstanty reakce

Čas (s)	ml NaOH titrace	x (konc. NaOH) reakce	a-x	k ($\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$)
.				
.				
.				
.				

Z vypočítaných rychlostních konstant při daných teplotách sestavíme tabulku (Tabulka IV.29-2)

Tabulka IV.29-2 Teplotní závislost rychlostní konstanty reakce octanu ethylnatého a NaOH

Č. měření	Teplota T(K)	k (s⁻¹mol⁻¹dm³)
1		
2		
3		
4		

Z vypočítaných hodnot rychlostních konstant při daných teplotách sestojíme graf závislosti $k = f(T)$. Závislost vyhodnotíme nelineární regresí. Z parametrů rovnice vypočítáme aktivační energii.