

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Návody pro Laboratoř z fyzikální chemie I

Václav Lochař a kolektiv



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Pardubice 2015

Učební materiál vznikl v rámci projektu:

Inovace a modernizace výuky fyzikální chemie ve studijních programech Univerzity Pardubice (CZ.1.07/2.2.00/28.0269)

za finanční podpory Operačního programu Vzdělávání pro konkurenceschopnost (OPVK), který je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



Skripta jsou určena posluchačům bakalářských a magisterských studijních programů fakulty chemicko-technologické při Univerzitě Pardubice jako pomůcka pro laboratorní cvičení z fyzikální chemie. Obsahují jednak základní úlohy z fyzikální chemie, které nejsou experimentálně náročné, jednak řadu nových úloh, při jejichž řešení se využívá moderního přístrojového vybavení. Skripta jsou rozdělena do dvou tematických částí (podle studijních programů).

Každé úloze předchází stručný teoretický úvod, po kterém následuje zadání úkolu. V experimentální části je pak předložen návrh konkrétního provedení a závěrem jsou uvedeny pokyny pro zpracování naměřených výsledků a zdroje chyb, kterých je nutno se při práci vyvarovat. Považovali jsme za účelné zařadit do skript úvodní kapitolu, která pojednává o zpracování a prezentaci naměřených dat ve formě protokolu. Mnoho z absolventů jednotlivých studijních programů naší fakulty bude při svém budoucím zaměstnání psát nejrůznější výzkumné zprávy a jiné důležité dokumenty. Psaní protokolů z laboratorní práce je dobrým návodem jak tvorbu zprávy či publikace zvládnout bez větších problémů. Skripta jsou zakončena tabulkovou přílohou, kde jsou uvedeny vybrané informace o chemických látkách, potřebné při zpracování laboratorních úloh.

Doufáme, že tato skripta studentům usnadní práci v laboratoři, prohloubí teoretické znalosti z fyzikální chemie a v neposlední řadě pomohou využít získané poznatky v praxi.

Autoři

Úvod

Stejně důležité jako správné provedení měření včetně zachycení experimentálních poznatků je zpracování naměřených výsledků a prezentace ve formě protokolu. Správný protokol by měl obsahovat:

- 1) Úvod, ve kterém velmi stručně popíšeme cíl a smysl vlastní práce podle zadání. Stručně uvedeme princip použité metody měření včetně vztahů, které budou využity při zpracování výsledků. Zde je nutné uvést a popsat jednotlivé symboly vyskytující se v protokolu.
- 2) V experimentální části stručně popíšeme praktické provedení měření, případně nakreslíme schema zařízení, na kterém jsme měření prováděli.
- 3) Vyhodnocení výsledků: naměřené hodnoty zpracujeme podle pokynů v jednotlivých návodech. Detailně uvedeme vzorový výpočet požadované veličiny a výsledky pak shrneme v přehledné tabulky a grafy. Tabulka i graf musí obsahovat názvy či symboly veličin a jejich jednotky. Sebepřesnější výsledek ztrácí svůj význam, pokud není uveden jeho rozměr a podmínky, za kterých byl dosažen (např. $T = 298 \text{ K}$, $p = 101,3 \text{ kPa}$).
- 4) V závěru shrneme dosažené výsledky, zhodnotíme práci a metodu měření a prodiskutujeme případné nedostatky a nepřesnosti, případně navrhneme jiný způsob řešení daného problému.

Zpracování naměřených hodnot

Obyčejně postupujeme tím způsobem, že naměřené veličiny seřadíme do tabulek, ze kterých vyneseme vzájemné závislosti jednotlivých veličin do grafů a konečně se snažíme najít pro tyto experimentální závislosti obecné matematické vyjádření.

Ve většině případů provádíme diskontinuální měření, při kterém získáme nikoliv celou závislost jedné proměnné na druhé, ale řadu diskrétních hodnot z této závislosti. Ke stanovení hodnot ležících uvnitř či vně intervalu daných proměnných se používá interpolace nebo extrapolace. Tyto metody jsou použitelné všude tam, kde mezi proměnnými je alespoň přibližně lineární závislost nebo pokud intervaly, ve kterých interpolujeme či extrapolujeme, nejsou příliš velké. Obecně platí pro lineární interpolaci i extrapolaci vztah:

$$y_3 = y_1 + \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} (x_3 - x_1)$$

kde x_1 , y_1 , x_2 , y_2 jsou hodnoty známé a y_3 je interpolovaná (extrapolovaná) hodnota odpovídající zvolené hodnotě x_3 .

Sestrojování grafů a verifikace funkcí

Grafické zobrazení experimentálně získané závislosti nám umožňuje se předběžně vyslovit o analytickém tvaru proměřované funkční závislosti, stanovit její extrémy a interpolovat nebo extrapolovat hodnoty experimentem přímo nezískané. Kromě toho je zde možno grafického derivování při integrování dané funkce. Při sestrojování grafů je nutno dbát následujících zásad:

1. volba souřadnic: Často je výhodné dané hodnoty vynést v takových koordinátach, aby výsledný graf měl podobu přímky. V takovém případě můžeme totiž nejlépe interpolovat nebo extrapolovat. Z přímkových závislostí můžeme také graficky stanovit hodnoty empirických konstant vystupujících v dané funkci. Tak např. jestliže mezi volenou a měřenou veličinou existuje vztah matematicky vyjádřitelný rovnicí

$$y = k \cdot x^n$$

kde k , n jsou konstanty, je vhodné získané hodnoty y , x vynést v souřadnici $\log y$ proti $\log x$, protože pak dané funkce přecházejí v rovnici přímky

$$\log y = \log k + n \cdot \log x$$

Tohoto cíle lze dosáhnout dvojí cestou:

Buď přepočteme všechny hodnoty x a y na $\log x$ a $\log y$ a vyneseme v normálním grafu s lineárním dělením obou os,

nebo hodnoty x a y přímo vyneseme do grafu s logaritmickým dělením obou os (do tzv. logaritmické sítě)

Z hodnoty směrnice získané přímkou a úseku, který vytíná na ose y , můžeme stanovit konstanty k a n . Za účelem vyrovnání (verifikování) určité funkce je ovšem možno užít i jiných souřadnic. To závisí na tvaru dané funkce. Několik příkladů nejběžnějších funkcí a jejich úprav na lineární tvar je uvedeno v následující tabulce:

funkce	lineární tvar	funkce má tvar přímky v souřadnicích	poznámka
$y = a \cdot x^b$	$Y = \log a + bX$	$X = \log x$; $Y = \log y$	1
$y = \frac{1}{a + bx}$	$Y = bX + a$	$X = x$; $Y = \frac{1}{y}$	

$y = ae^{bx}$	$Y = \log a + bx \cdot 0,43$	$X=x; Y= \log y$	2
$y = a + bx + cx^2$	$Y = (b + ax_1) + cX$	$X=x; Y= \frac{y - y_1}{x - x_1}$	3

Poznámka 1: Tuto funkci je výhodné převést na lineární tvar tím, že hodnoty x a y vynásíme přímo do logaritmické sítě.

Poznámka 2: Tuto funkci je výhodné převést na lineární tvar tím, že hodnoty x a y vynásíme přímo do **semilogaritmické sítě**.

Poznámka 3: x_1 a y_1 jsou souřadnice libovolně zvoleného bodu na křivce.

2. volba měřítka: Měřítka na obou osách volíme takové, aby celý graf měl přibližně čtvercový formát a aby body proložená křivka nebyla příliš plochá, pokud jde o nelineární závislost.

3. vynášení grafu: Jednotlivé body vynásíme ostrou tužkou nejlépe v podobě malých, ale zřetelných křížků, jejichž průsečík leží v daných souřadnicích nebo v podobě kroužků o průměru asi 1 mm se středem v daných souřadnicích. Při vynášení příslušné křivky dbáme, aby plynule procházela grafem tak, aby byly kolem ní body co nejpravidelněji rozmístěny. Řídíme se přitom pravidlem, aby počet bodů a jedné straně křivky byl roven počtu bodů na druhé straně křivky.

Příkladem je obr.2.

4. metoda nejmenších čtverců: Nejpřesnější metodou k určení empirických koeficientů ve vztahu, který vyjadřuje funkční závislost experimentálně určovaných veličin, je metoda nejmenších čtverců. Opírá se o předpoklad, že nejpravděpodobnější hodnoty těchto empirických konstant jsou ty, pro něž součet druhých mocnin odchylek neměřených hodnot od hodnot vypočtených je minimální. Nejčastějším případem, kdy je metoda nejmenších čtverců užívána, je případ určení dvou empirických konstant q a k v lineární závislosti typu

$$y = q + kx$$

kde x a y jsou proměnné, z nichž jedna je zpravidla nezávisle volitelná (např. x). Pro výpočet hodnot q a k metodou nejmenších čtverců pak užíváme vztahu:

$$q = \frac{\sum x_i^2 \cdot \sum y_i - \sum x_i \cdot \sum x_i y_i}{n \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$k = \frac{n \cdot \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{n \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

k výpočtu je nejlépe sestavit si neměřené hodnoty x_i a y_i do následující tabulky:

x_1	y_1	x_1y_1	x_1^2
x_2	y_2	x_2y_2	x_2^2
:	:	:	:
x_n	y_n	x_ny_n	x_n^2
$\sum x_i$	$\sum y_i$	$\sum x_iy_i$	$\sum x_i^2$

Získané součtové hodnoty pak užijeme k výpočtu konstant q a k . Většina současných kapesních kalkulátorů obsahuje metodu nejmenších čtverců ve formě tzv. lineární regrese, kdy po jednoduchém vložení dvojic proměnných x , y lze vhodnou kombinací tlačítek (je uvedena v příslušném návodu od výrobce) zobrazit parametry q a k .

Tabulkový editor Excel, jenž je součástí kancelářského balíku Microsoft Office či jiné známé grafické editory (Origin, Prizma) obsahují vedle lineární také nelineární regresní analýzu dat. Pro nelineární funkce se nyní používá pro stanovení parametrů optimalizačních metod nejrůznějších druhů, které jsou určeny pro výpočty na počítačích. Podrobnější informace naleznete například v knize „**Experimentální statistické zpracování dat**“ od autorů **Meloun, Militký**.

Seznam úloh pro Laboratoř z fyzikální chemie I

Ideální plyn

Součin rozpustnosti

Disociační konstanta slabého elektrolytu

Elektromotorické napětí článku

Reakce I. řádu- rozpad komplexu $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

Pseudomonomolekulární reakce-inverze sacharózy

Kalorimetrie

Rovnováha kapalina-pára v jednosložkové soustavě

Parciální molární objemy

Rozdělovací koeficient

Rovnovážná konstanta chemické reakce

Ideální plyn

Cíl : Ověřte platnost Boyleova a Charlesova zákona

Teorie :

Odvození stavové rovnice ideálního plynu předcházely objevy parciálních zákonitostí popisujících chování ideálního plynu. Boyle (1660) prokázal, že tlak jistého množství ideálního plynu je za konstantní teploty nepřímo úměrný jeho objemu.

$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V} = \frac{\text{konst}}{V} \quad (1)$$

Charlesův (1746-1823) zákon je vztahem mezi tlakem plynu a jeho teplotou a tvrdí, že tato závislost je pro ideální plyn lineární. Navíc předpokládá existenci teploty při níž je tlak ideálního plynu nulový. Tato teplota je pak přirozeným počátkem teplotní osy - absolutní nula.

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{nR}{V}(T_0 + t) = p_0 \left(1 + \frac{t}{T_0} \right) \quad (2)$$

Diferenciál objemové práce je $-p_{OK} \cdot dV$, celková objemová práce spojená s kompresí plynu je tedy integrálem:

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{OK} dV \quad (3)$$

Předpokládáme-li reverzibilní provedení, kdy je tlak ideálního plynu v soustavě prakticky roven tlaku okolí, můžeme do výrazu 3 dosadit za tlak z rovnice 1 a integrovat. Objemová práce reverzibilního děje s ideálním plynem se potom vypočítá podle:

$$W_{1 \rightarrow 2} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4)$$

Postup :

a) Boyleův zákon - Objem ve stříkačce nastavte na hodnotu 50 ml. Připojte tlakovou měrku. Zvětšete objem plynu na hodnotu 75 ml. Postupně stlačujte plyn ve stříkačce po jednotlivých dílcích a odečítejte hodnotu tlaku. Měření ukončete, když hodnota tlaku dosáhne mezní hodnoty tlakové měrky tedy hodnotu cca 130 kPa, zaznamenejte hodnoty teploty.

b) Charlesův zákon - Odpojte tlakovou měrku. Objem ve stříkačce nastavte na hodnotu 25 ml. Zapněte termostat, nastavte teplotu na 80°C. Teplotu a tlak zaznamenávejte po cca 5°C. Měření ukončete jakmile dosáhnete 80°C. Vypněte termostat, pusťte chladicí vodu, a tlačítkem se symbolem sněhové vločky přepněte termostat do modu chlazení. Po ochlazení lázně na cca 25°C je možno ukončit chlazení a přepnout termostat na topení. Měření opakujte pro výchozí objemy 50 a 75 ml.

Pokyny k vypracování :

a) Vyneste závislost $p \sim V$. Proveďte numerickou integraci získané závislosti. Získanou hodnotu objemové práce srovnajte s hodnotou teoreticky vypočtenou pomocí (4).

b) Vyneste závislosti $p \sim t$. Odečtěte ze závislostí hodnoty úseků a směrníc a z nich vypočtěte T_0 pro jednotlivé výchozí objemy viz. (2). V závislosti $T_0 \sim 1/V$ extrapolujte hodnotu T_0 do nuly.

Součin rozpustnosti

Cíl práce: Stanovte rozpustnost, termodynamický a koncentrační součin rozpustnosti, $\Delta G_{p,T,reakce}^{\circ}$ a $\Delta H_{p,T,reakce}^{\circ}$ disociace daného těžko rozpustného elektrolytu ve vodě.

Teoretická část:

Součin rozpustnosti charakterizuje rozpustnost málo rozpustných sloučenin. Pro elektrolyt obecného složení $K_{\rho_K}A_{\rho_A}$ je definován rovnicí:

$$S_a = a_K^{\rho_K} \cdot a_A^{\rho_A} \quad (1)$$

S_a je termodynamický součin rozpustnosti, a_K , a_A - aktivita kationtu K, resp. aniontu A vznikajících disociací málo rozpustné soli $K_{\rho_K}A_{\rho_A}$.

Součin rozpustnosti, respektive rozpustnost c v jednotkách molární koncentrace ($\text{mol}\cdot\text{dm}^3$) daného silného elektrolytu za teploty a tlaku ve vodě lze stanovit na základě měření specifické vodivosti nasyceného roztoku této soli.

Molární vodivost elektrolytu je dána stechiometrickým součtem iontových vodivostí jednotlivých iontů.

$$\Lambda = \rho_K \lambda_K + \rho_A \lambda_A = \frac{\kappa}{10^3 c} \quad (2)$$

kde Λ je molární vodivost v $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, ρ_K a ρ_A jsou stechiometrické koeficienty kationtu a aniontu v dané soli, λ_K a λ_A jsou iontové vodivosti daného iontu v $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, c je koncentrace elektrolytu v $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a κ je specifická vodivost v $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. Molární vodivost elektrolytu závisí na teplotě, koncentraci elektrolytu a druhu rozpouštědla.

Ke stanovení rozpustnosti lze využít rovnici (2). Jestliže je sůl málo rozpustná, je koncentrace jejích iontů v roztoku velmi nízká a za hodnoty λ_K a λ_A lze dosazovat hodnoty $\lambda_{K\infty}$ a $\lambda_{A\infty}$. Rozpustnost je potom dána rovnicí:

$$c = \frac{\kappa \cdot 10^{-3}}{\rho_K \lambda_{K\infty} + \rho_A \lambda_{A\infty}} \quad (3)$$

Rovnice (1) lze při použití vhodného standardního stavu ($c_K^{\circ} = c_A^{\circ} = c^{\circ}$, $c^{\circ} = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) upravit na tvar:

$$S_a = \left(\frac{c}{c^o} \cdot \gamma_{\pm} \right)^{\rho_K + \rho_A} \cdot \rho_K^{\rho_K} \cdot \rho_A^{\rho_A} \quad (4)$$

kde γ_{\pm} je střední aktivitní koeficient.

Střední aktivitní koeficient je vhodné (vzhledem k velkému zředění) vyjádřit pomocí Debyeova-Hückelova limitního zákona:

$$-\log \gamma_{\pm} = A \cdot |z_K \cdot z_A| \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \cdot c \cdot |z_K \cdot z_A| (\rho_K + \rho_A)} \quad (5)$$

kde $A = 0,5092$ (platí pro vodné roztoky a teplotu 298 K), z_K a z_A jsou velikosti nábojů iontů K a A. Koncentrační součinn rozpustnosti S_c je pak definován vztahem

$$S_c = \frac{S_a}{\gamma_{\pm}^{\rho_K + \rho_A}} = \left(\frac{c}{c^o} \right)^{\rho_K + \rho_A} \cdot \rho_K^{\rho_K} \cdot \rho_A^{\rho_A} \quad (6)$$

Termodynamický součinn rozpustnosti představuje rovnovážnou konstantu této reakce (disociace málo rozpustné soli na ionty v roztoku), pro kterou platí Guldberg-Waagův zákon:

$$R \cdot T \cdot \ln S_a = -\Delta G_{p,T,reakce}^o,$$

(7)

kde R je universální plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T je teplota v K a $\Delta G_{p,T,reakce}^o$ je standardní změna Gibbsovy energie chemické reakce v $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Van't Hoffova reakční izobara (rovnice 8) umožňuje zjistit závislost rovnovážné konstanty (v našem případě termodynamický součinn rozpustnosti) chemické reakce na teplotě.

$$\left[\frac{\partial \ln K(p,T)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta H_{p,T,reakce}^o}{RT^2} \quad (8)$$

Po separaci proměnných a následné integraci (při zavedení zjednodušujícího předpokladu $\Delta H_{p,T,reakce}^o \neq f(T)$) získáme rovnici, popisující závislost $K(p,T)$, resp. S_a na teplotě:

$$\ln S_a = \frac{A}{T} + C; \quad A = -\frac{\Delta H_{p,T,reakce}^o}{R}, \quad (9)$$

kde T je teplota v K a A, C jsou konstanty dané rovnicí.

Pracovní postup:

Veškeré odměrné nádoby i samotnou měřicí nádobku před vlastním použitím důkladně vypláchněte redestilovanou vodou. Na čistotě vaší práce závisí správnost získaných dat. Dobře opláchnutou vodivostní celu vložte do měřicí nádoby. Zapněte konduktometr stisknutím síťového tlačítka v pravém horním rohu klávesnice přístroje. Nejprve proběhne test přístroje a měřicí cely, kdy se na

displeji objevují různé informace včetně konstanty cely, která je nakalibrována asistentem. Po naběhnutí přístroje (cca 5 sekund) by měl být konduktometr v modu měření vodivosti, což je indikováno značkou σ v horní části displeje. Pokud tomu tak není je třeba přepnout do tohoto modu tlačítkem M v levém horním rohu klávesnice (nechť provede asistent). Přístroj by měl zobrazovat aktuální specifickou vodivost, jednotky této vodivosti a teplotu měřeného roztoku ve °C.

Před měřením je třeba vytemperovat měřící celu na počáteční teplotu 25°C. Změřte vodivost **redestilované** vody a teplotu v měřící cele. 10 ml 0,1 M roztoku AgNO₃ vysrážejte stejným objemem stejně koncentrovaného činidla (KCl) , které poskytuje s roztokem AgNO₃ málo rozpustnou sraženinu. Vzniklou sraženinu desetkrát promyjte (nejlépe dekantací) redestilovanou vodou při laboratorní teplotě. Sraženina nesmí obsahovat volné ionty srážecího činidla. Promytou sraženinu vpravte do vodivostní nádobky a přelijte **redestilovanou** vodou! Cca 15 minut mírně míchejte danou suspenzi a po 5 minutách sedimentace sraženiny změřte vodivost roztoku při dané teplotě. Uvedený postup opakujte pro různé teploty (množství a hodnoty zadá vyučující).

Zpracování výsledků:

Z naměřených vodivostí jednotlivých roztoků korigovaných na vodivost čisté vody vypočtete rozpustnosti, termodynamický součin rozpustnosti a koncentrační součin rozpustnosti pro jednotlivé málo rozpustné elektrolyty dle rovnic (3), (4) a (6). Výsledky zanepte do tabulky. Na základě vztahu (7) vypočtete $\Delta G_{p,T,reakce}^{\circ}$ disociace daného těžko rozpustného elektrolytu ve vodě při jednotlivých teplotách.

Vyneste do grafu závislost $\ln S_a \sim 1/T$. Hodnotu $\Delta H_{p,T,reakce}^{\circ}$ stanovte graficky při použití vztahu (9), kdy směrnice přímky odpovídá konstantě A.

druh iontu	Ag ⁺	Cl ⁻
$\lambda_{\infty} [\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}]\cdot 10^{-4}$	61,9	76,31

při 25°C

Disociační konstanta slabého elektrolytu

Cíl práce:

Určete rovnovážnou konstantu disociace kyseliny octové ve vodě při laboratorní teplotě.

Teoretická část:

Rovnovážnou konstantu disociace slabé jednosytné kyseliny lze definovat rovnovážným stavem protolytické reakce mezi částicemi HA a H₂O



a je dána vztahem

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

Dosadíme-li za $a(\text{H}_3\text{O}^+) = a(\text{H}^+)$ a uvážíme-li, že ve zředěných roztocích lze aktivitu vody považovat za jednotkovou dostáváme běžný výraz pro disociační konstantu kyseliny HA.

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3)$$

Vyjádříme-li aktivity všech látek pomocí rovnovážných molárních koncentrací a aktivitních koeficientů a předpokládáme-li, že pouze nabitě částice se chovají neideálně, dostáváme

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} \quad (4)$$

Zavedeme-li stupeň disociace jako poměr disociovaných ku celkovému počtu molekul, pak lze všechny koncentrace v rovnici (4) vyjádřit pomocí analytické koncentrace kyseliny c v mol. dm⁻³ ($\tilde{c} = c/c_0$, $c_0 = 1 \text{ mol. dm}^{-3}$) a stupně disociace α

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = c \cdot \alpha \quad [\text{HA}] = c(1 - \alpha) \quad (5)$$

a z toho

$$K_c = \frac{\tilde{c} \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (6)$$

Disociační stupeň nabývá hodnot v intervalu 0 až 1; hodnoty 1 dosahuje při nekonečném zředění. Jestliže si vyjádříme molární vodivost slabého elektrolytu pomocí iontových vodivostí a

předpokládáme, že se pohybujeme v tak nízkých koncentracích, že lze zanedbat změnu iontové vodivosti s koncentrací, zjistíme, že disociační stupeň odpovídá poměru molárních vodivostí při dané koncentraci a při nekonečném ředění.

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} = \frac{(\rho_K \lambda_K^C + \rho_A \lambda_A^C) \alpha_C}{(\rho_K \lambda_K^{\infty} + \rho_A \lambda_A^{\infty}) \alpha_{\infty}} \doteq \alpha_C \quad (7)$$

Tudíž jsme schopni pomocí změřených molárních vodivostí napočítat stupně disociace a z nich koncentrační disociační konstantu a pomocí extrapolace do nulové koncentrace lze získat i aktivitní disociační konstantu.

Pracovní postup:

Veškeré odměrné nádoby i samotnou měřicí nádobku před vlastním použitím důkladně opláchněte redestilovanou vodou. Předloženým roztokem kyseliny octové naplňte byretu (po předchozím řádném propláchnutí byrety připraveným roztokem). Do měřicí nádoby odměřte pomocí pipety 100 ml redestilované vody. Dobře opláchnutou vodivostní celu vložte do měřicí nádoby. Zapněte konduktometr stisknutím síťového tlačítka v pravém horním rohu klávesnice přístroje. Nejprve proběhne test přístroje a měřicí cely, kdy se na displeji objevují různé informace včetně konstanty cely, která je nakalibrována asistentem. Po naběhnutí přístroje (cca 5 sekund) by měl být konduktometr v modu měření vodivosti, což je indikováno značkou χ v horní části displeje. Pokud tomu tak není je třeba přepnout do tohoto modu tlačítkem M v levém horním rohu klávesnice (necht' provede asistent). Přístroj by měl zobrazovat aktuální specifickou vodivost, jednotky této vodivosti a teplotu měřeného roztoku ve °C. Změřte vodivost destilované vody v měřicí cele. Potom postupně přidávejte za intenzivního míchání magnetickým míchadlem pomocí byrety k redestilované vodě roztok kyseliny. Roztok přidávejte po 0,5 ml až do 25 ml. Po každém přidavku nechte chvíli hodnotu vodivosti ustálit a zaznamenejte včetně teploty.

Molární vodivost octanu sodného v závislosti na koncentraci měříme stejným způsobem jako v případě kyseliny octové.

Pokyny pro zpracování výsledků:

Pro jednotlivé přídavky roztoků kyseliny, resp. její soli vypočítáme hodnoty koncentrací takto vzniklých roztoků v měřicí nádobce a k nim odpovídající hodnoty vodivosti zkorigované na vodivost čisté destilované vody. Z experimentu se sodnou solí kyseliny získáme pomocí Kohlrauschova zákona hodnotu při nekonečném zředění a z ní hodnotu molární vodivosti předložené kyseliny při nekonečném zředění dle vztahu:

$$\Lambda_{NaA} = \Lambda_{NaA}^{\infty} - a\sqrt{c_{NaA}} ; \quad \Lambda_{HA}^{\infty} = \Lambda_{NaA}^{\infty} - \lambda_{Na^+}^{\infty} + \lambda_{H^+}^{\infty} \quad (8)$$

Pomocí této hodnoty napočítáme disociační stupně pro jednotlivé roztoky kyseliny a následně koncentrační disociační konstanty z rovnice (6). Jejich extrapolací na nulovou koncentraci získáme hodnotu termodynamické disociační konstanty.

druh iontu	Na ⁺	H ⁺
$\lambda_{\infty} [\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}].10^{-4}$	50,08	349,65

při 25°C

Elektromotorické napětí článku

Cíl práce:

1. Sestavte koncentrační článek a změřte jeho elektromotorické napětí.
2. Stanovte součin rozpustnosti a rozpustnosti vybraných málo rozpustných solí stříbra.
3. Změřte a teoreticky vypočítejte elektromotorického napětí tohoto článku: $\text{Cu (s)} \mid \text{CuSO}_4 (0,01 \text{ mol/l}) \parallel \text{KNO}_3 (1 \text{ mol/l}) \parallel \text{AgNO}_3 (0,1 \text{ mol/l}) \mid \text{Ag (s)}$.
4. Změřte a teoreticky vypočítejte elektromotorického napětí tohoto článku: $\text{Cu (s)} \mid \text{CuSO}_4 (0,01 \text{ mol/l}) \parallel \text{KNO}_3 (1 \text{ mol/l}) \parallel \text{ZnSO}_4 (0,01 \text{ mol/l}) \mid \text{Zn (s)}$. Dále z vypočítaného standardního EMN⁰ určete rovnovážnou konstantu a jakým směrem reakce v článku probíhá.

Teoretická část:

Ponořením kovu do roztoku svých kationtů, pocházející z dobře rozpustné soli, vzniká tzv. elektroda I. druhu (např.: Ag do roztoku AgNO₃ nebo Cu do roztoku CuSO₄). Potenciál této elektrody (E) je dán Nernstovou rovnicí:

$$E = E_{M/M^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad \left(E = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{1F} \ln a_{\text{Ag}^+} \right) \quad (1)$$

kde E_{M/M^n}^0 je standardní potenciál příslušné elektrody, $a_{M^{n+}}$ aktivita kovových iontů v roztoku ($a = \gamma \cdot c$ kde γ je aktivitní koeficient a c je koncentrace)¹ a n je počet vyměněných elektronů mezi kovem a jeho kationtem v roztoku ($\text{Ag}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Ag}$). Spojíme-li dvě různé elektrody polo-propustnou membránou nebo solným můstkem, vznikne soustava zvaná galvanický článek (příkladem jsou lithium polymerové články v mobilních telefonech, noteboocích ...). Potenciálový rozdíl mezi těmito dvěma elektrodami je měřitelná veličina zvaná elektromotorické napětí (EMN), které se vypočítá jako rozdíl potenciálů kladnější elektrody a zápornější elektrody (2). Hodnota **EMN** je **vždy kladná**:

$$EMN = E_{\text{anody}}^+ - E_{\text{katody}}^- > 0 \quad (2)$$

Koncentrační článek je sestaven ze dvou stejných elektrod (stejný kov) ve stejném typu elektrolytu lišící se pouze koncentracemi. Tyto články se využívají k poměrně snadnému stanovení aktivit a aktivitních koeficientů. Pro stříbrné elektrody platí za předpokladu, že aktivita v elektrolytu 2 ($a_{\text{Ag}^+}^{(2)}$) je vyšší než aktivita v elektrolytu 1 ($a_{\text{Ag}^+}^{(1)}$):

$$E^+ = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{1F} \ln a_{\text{Ag}^+}^{(2)} \quad E^- = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{1F} \ln a_{\text{Ag}^+}^{(1)} \quad (3)$$

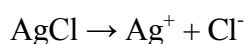
¹ ve zředěných roztocích se aktivitní koeficient blíží 1 => aktivita = koncentrace

Pro EMN koncentračního článku, pak po dosazení do (2) a odečtení platí:

$$EMN = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag^+}^{(2)}}{a_{Ag^+}^{(1)}} \quad (4)$$

Z rovnice (4) se vypočítá aktivita stříbrných iontů $a_{Ag^+}^{(2)}$ a následně ze známe koncentrace i aktivitní koeficient.

Elektroda II. druhu vytvoříme ponořením kovového drátku do suspenze málo rozpustné soli daného kovu (sraženiny), např. Ag do AgCl, Pb do $Pb_2(PO_4)_3$. Tyto málo rozpustné soli se v roztoku rozpadají na ionty a jsou charakterizovány součinem rozpustnosti K_S . V případě AgCl platí:



$$K_S = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} \quad \Rightarrow \quad a_{Ag^+} = \frac{K_S}{a_{Cl^-}} \quad (5)$$

Po dosazení do Nerstovy rovnice (1) za a_{Ag^+} se dostane:

$$E = E_{Ag/Ag^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_S}{a_{Cl^-}} \quad (6)$$

Sestavíme-li článek, ve kterém bude jedna elektroda výše zmíněná elektroda II. druhu a druhá elektroda bude stříbrná elektroda I. druhu, pak pro EMN tohoto článku platí:

$$EMN = E^+(I \text{ druh}) - E^-(II \text{ druh})$$

Po dosazení za potenciál elektrody I druhu (1) a II druhu (6):

$$EMN = \left(E_{Ag/Ag^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \right) - \left(E_{Ag/Ag^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_S}{a_{Cl^-}} \right)$$

$$EMN = \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_S}{a_{Cl^-}} \quad (7)$$

$$EMN = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-} \cdot a_{Ag^+}}{K_S}$$

Z čehož se dá ze změřeného EMN a ze známých aktivit vypočítat součin rozpustnosti K_S .

Rozpustnost soli: U AgCl platí, že koncentrace rozpuštěné soli je stejná jako koncentrace iontů (z jednoho molu AgCl vzniká 1 mol Ag^+ a 1 mol Cl^-), tedy $c_{AgCl} = a_{Ag^+}$ a $c_{AgCl} = a_{Cl^-}$ za předpokladu jednotkových aktivitních koeficientů. Po dosazení do výrazu pro součin rozpustnosti (5):

$$K_S = c_{AgCl} \cdot c_{AgCl} = c_{AgCl}^2 \quad \Rightarrow \quad c_{AgCl} = \sqrt{K_S} \quad (8)$$

Ize tedy vypočítat rozpustnost soli. Obdobně se součin rozpustnosti a rozpustnost spočítá i pro jiné málo rozpustné soli, ale je nutné počítat i se stechiometrií vzniklé sraženiny, např.: $Ag_2CrO_4 \rightarrow 2Ag^+ +$

CrO_4^{2-} , pak $K_S = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{CrO}_4^{2-}}$. Konkrétní tvar výrazu 8 závisí na vztahu mezi koncentrací soli a daného iontu.

Gibbsova energie: Pro EMN článku sestaveného ze dvou různých elektrod, např. stříbrné a měděné, platí Nersovy rovnice.

$$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{1F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Teoretické EMN se vypočítá dosazením těchto potenciálů do (2).

Za standardních podmínek platí vztah mezi gibbsovou energií a elektromotorickým napětím pro reakci probíhající v článku:

$$\Delta G_r^0 = -(\text{celkem přenesených elektronů}) \cdot F \cdot EMN^0 \quad (9)$$

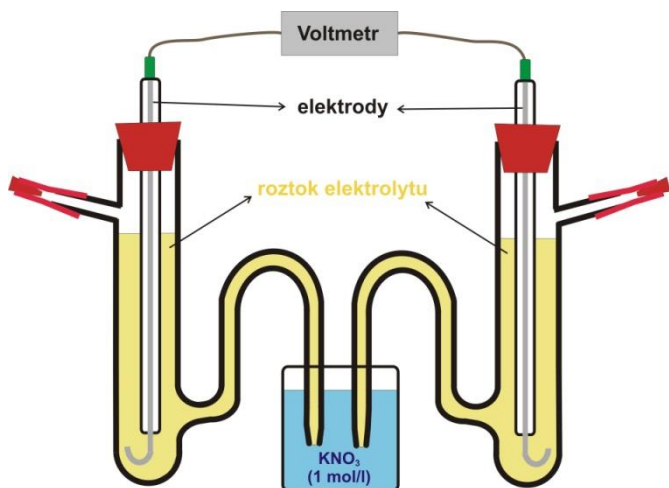
(*celkem přenesených elektronů*) je počet vyměněných elektronů mezi jednotlivými elektrodami, tj. pro reakci: $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$ je tento počet **2**. EMN^0 je standardní elektromotorické napětí – výpočet opět z (2) stejně jako teoretické EMN, ale aktivity obou kovů v roztoku jsou jedna \Rightarrow jedná se pouze rozdíl standardních potenciálů elektrod. Rovnovážná konstanta reakce K_r se pak určí ze vztahu:

$$-\Delta G_r^0 = RT \cdot \ln K_r \quad (10)$$

Pracovní postup:

Plnění elektrod a zapojení galvanického článku do voltmetru ukáže vyučující-asistent.

1. Sestavte koncentrační galvanický článek s převodem připojený na voltmetr podle obrázku. Použijte



dvě stříbrné elektrody s elektrolytem AgNO_3 o koncentraci jednoho elektrolytu 0,1 mol/l a druhého 0,01 mol/l (v případě že tento roztok není k dispozici – připravte zředěním z 0,1 mol/l AgNO_3). Po naplnění obou nádobek je upevněte tak, aby konce spojovacích trubiček směřovaly do 50 cm³ kádinky naplněné 1 mol/l roztokem KNO_3 (solný můstek) a změřte EMN tohoto článku a pomocí vztahu (4) vypočítejte aktivitu a aktivitní koeficient Ag^+ iontů v 0,1 mol/l roztoku

AgNO_3 .

2. Z nádobky vypusťte 0,1 mol/l roztok AgNO_3 , elektrodu vyjměte, opláchněte a nádobku naplňte příslušným roztokem sraženiny. Roztok 0,01 mol/l se stříbrnou elektrodou zůstává. Sraženinu si připravte tím, že do 50 cm³ kádinky dáte roztok dobře rozpustné soli např: KCl , KBr , KI , $\text{K}_2(\text{COO})_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KSCN , K_2CrO_4 nebo Na_2WO_4 o koncentraci 0,1 mol/l (počet a druh určí vyučující- asistent)

ke kterému budete za míchání přikapávat 0,1 mol/l roztok AgNO_3 dokud se nevytvoří sraženina. Takto připraveným elektrolytem naplňte nádobku a opět vytvořte galvanický článek se solným můstkem. Změřte jeho EMN a pak vypočítejte součin rozpustnosti podle (7) a rozpustnost podle (8) příslušné málo rozpustné soli.

3. Nejprve vypusťte obě nádobky a vypláchněte je destilovanou vodou. Poté jednu nádobku vypláchněte a znovu naplňte 0,1 mol/l roztokem AgNO_3 a druhou 0,01 mol/l roztokem CuSO_4 . Sestavte galvanický článek s převodem podle schématu uvedeném v úvodu a změřte EMN (pro roztok CuSO_4 použijte měděnou elektrodu). Stejný postup použijte při sestavení dalšího měděno-zinečnatém článku. Při znalosti hodnoty EMN^0 vypočítejte pomocí vztahu (9) změnu standardní Gibbsovy energie ΔG_r^0 a hodnotu rovnovážné konstanty reakce K_r (10).

Pokyny pro zpracování výsledků:

1. Z naměřené hodnoty EMN koncentračního článku vypočtete aktivitní koeficient stříbrných iontů v roztoku 0,1 mol/l AgNO_3 .
2. Výsledky uveďte v následující tabulce:

málo rozpustná sůl	EMN(mV)	K_s	c_{soli} (mol/l)

3. Uveďte hodnoty teoretického a experimentálně zjištěného EMN daného článku a vzájemně je porovnejte. Napište reakci probíhající v člancích (Cu-Ag a Zn-Cu) a uveďte příslušné hodnoty ΔG_r^0 a K_r .

Potřebná data:

- hodnoty aktivitních koeficientů Ag^+ iontů v obou roztocích AgNO_3 (0,01 mol/l a 0,1 mol/l) a Cu^{2+} v 0,01 mol/l CuSO_4 předpokládejte rovny **0,9** pro úkoly 2 a 3.
- hodnoty aktivitních koeficientů všech aniontů v 0,1 mol/l roztocích jsou rovny 1 (úkol 2)
- standardní elektrodové potenciály: $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 = 0,7995 \text{ V}$, $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,3448 \text{ V}$ a $E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,763 \text{ V}$

Reakce I. řádu - rozpad komplexu $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

Cíl práce: 1) Změřte barevnou křivku komplexního anionu $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ve vodě ve viditelné oblasti spektra.

2) Určete rychlostní konstantu rozpadu komplexního anionu $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ve vodě při laboratorní teplotě a ověřte, že reakce je I. řádu.

Teoretická část:

Barevná křivka roztoku je závislost absorpance roztoku na vlnové délce použitého záření. Manganaté ionty, kyselina šťavelová a manganistan draselný reagují ve vodném prostředí v několika sekundách na hnědě zbarvený komplexní anion, který se rozpadá dle stechiometrické rovnice $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5/2 (\text{C}_2\text{O}_4)^{2-} + \text{CO}_2$ na prakticky bezbarvé produkty. Úbytek barevné substance lze sledovat pomocí úbytku absorpance při vhodné vlnové délce s časem. Hodnota absorpance v daném čase souvisí s koncentrací $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ na základě Lambert-Beerova zákona:

$$\text{Abs} = \varepsilon_{(\lambda, T)} \cdot [\text{A}] \cdot l \quad (1)$$

kde Abs je absorpance, $\varepsilon_{(\lambda, T)}$ je absorpční koeficient s jednotkou $\text{dm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, l je optická délka kyvety v decimetrech a $[\text{A}]$ je koncentrace $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ v $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Pro reakce I. řádu, tj. reakce typu $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}$ je řešením diferenciální rovnice

$$d[\text{A}]/dt = -k_1 \cdot [\text{A}] \quad (2)$$

výraz: $\ln(a/[\text{A}]) = k_1 t \quad (3)$

kde $[\text{A}]$ je aktuální koncentrace látky A v $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, a je počáteční koncentrace látky A v $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, k_1 je rychlostní konstanta v s^{-1} a t je aktuální čas reakce v s.

Pracovní postup:

Nejdříve připravíme potřebné roztoky. Manganistan draselný ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) navažte na analytických vahách. Navážku rozpusťte v destilované vodě v odměrné baňce a doplňte po značku na objem 100 cm^3 . Kyselinu šťavelovou ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) navažte na předvážkách a rozpusťte ve 100 cm^3 destilované vody (odměřte válečkem) v kádince. Roztok síranu manganatého je již připraven. V kádince objemu 25 cm^3 tyto vodné roztoky smíchejte v uvedeném pořadí: $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ cm}^3 \text{ MnSO}_4 + 7 \text{ cm}^3$ kyseliny šťavelové + $1 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$. Výsledný roztok zamíchejte a rychle vpravte do kyvety $l = 1 \text{ cm}$.

1) Proměříme závislost absorpance na vlnové délce v rozmezí 400 až 700 nm nejprve pro destilovanou vodu a poté pro výše připravený roztok.

2) Připravíme stejný roztok a sledujeme změnu absorbance při vlnové délce odpovídající maximu barevné křivky (cca 450 nm). Absorbanci odečítáme v intervalech 2 – 3 minuty (ke konci reakce delších), dokud neklesne pod 0,1. Jako srovnávací prostředí použijeme destilovanou vodu.

3) Poté provedeme obdobným způsobem jako 2) další měření při polovičních koncentracích, tj. $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ cm}^3 \text{ MnSO}_4 + 3,5 \text{ cm}^3 \text{ kyseliny šťavelové} + 0,5 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$.

Pokyny pro zpracování výsledků:

1) Vykreslíme do grafu barevnou křivku.

2) Vyneseme do grafu závislost absorbance na čase, protože uvedená reakce neprobíhá dostatečně rychle, má tato závislost esovitý charakter. Při nízkých časech ještě dobíhá tvorba komplexu a zároveň již běží rozpad. Proto je účelné při linearizaci dat postupovat tak, že za počáteční hodnotu absorbance volíme hodnotu v čase $t = 4 \text{ min}$. a tento čas považujeme ve výpočtu za start reakce.

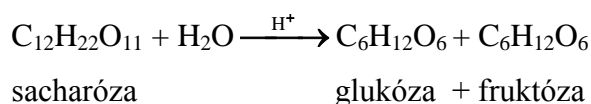
3) Vyneseme do grafu závislost $-\ln \text{ Abs} \sim t$ pro obě počáteční koncentrace. Hodnoty rychlostních konstant stanovíme graficky při použití vztahu (3), kdy rychlostní konstantu udává hodnota směrnice přímky. Pokud směrnice přímky nezávisí na počáteční koncentraci komplexu, jde o reakci I. řádu. Následně vypočítáme hodnotu poločasu reakce $t_{1/2}$.

Pseudomonomolekulární reakce - inverze sacharózy

Cíl práce: Stanovení rychlostní konstanty inverze sacharózy při laboratorní teplotě a při dané kyselosti reakčního prostředí.

Teoretická část:

Inverze sacharózy je bimolekulární reakce sacharózy s vodou za přítomnosti H^+ iontů:



Reakční rychlost se stanovuje v cca 10 % roztoku sacharózy. Voda je tedy ve značném přebytku a změny její koncentrace během reakce lze považovat za zanedbatelné. Za těchto podmínek je rychlost reakce závislá pouze na koncentraci sacharózy, tudíž se jedná o pseudomonomolekulární reakci (I. řádu).

Pro reakce I. řádu, tj. reakce typu $A \xrightarrow{k} B$ je řešením diferenciální rovnice

$$d[A]/dt = -k \cdot [A] \quad (1)$$

výraz: $\ln(a/[A]) = k \cdot t \quad (2)$

kde $[A]$ je aktuální koncentrace látky A v mol.l^{-1} , a je počáteční koncentrace látky A v mol.l^{-1} , k je rychlostní konstanta v s^{-1} a t je aktuální čas reakce v s.

Průběh reakce lze sledovat polarimetricky, protože všechny tři komponenty reakce jsou opticky aktivní. Úhel stočení roviny kmitů polarizovaného světla při průchodu opticky aktivním prostředím je úměrný délce vrstvy prostředí a koncentraci opticky aktivní látky: $\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot l \cdot c / 100$, kde l je délka vrstvy, c je koncentrace opticky aktivní látky v $\text{g}/100\text{cm}^3$ roztoku, $[\alpha]_D^{20}$ je specifická otáčivost, což je úhel stočení roviny kmitů polarizovaného světla sodíkové čáry D při průchodu vrstvou roztoku o tloušťce $l = 1 \text{ dm}$ a koncentraci $100 \text{ g látky} / 100 \text{ cm}^3$ při $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

U reakcí I. řádu nezáleží na způsobu vyjádření koncentrace, neboť výchozí i aktuální koncentrace látky v roztoku je ve vzájemném poměru ($a/[A]$). Rozdíl počáteční a konečné otáčivosti roztoku je úměrný výchozí koncentraci vstupní komponenty $(\alpha_0 - \alpha_\infty) \sim a$; zároveň $[A] \sim (\alpha - \alpha_\infty)$.

Dosazením do rovnice (2) dostaneme

$$k \cdot t = \ln[(\alpha_0 - \alpha_\infty)/(\alpha - \alpha_\infty)] \quad (3)$$

Pracovní postup:

Cca 10 g sacharózy převedeme do 100 cm³ odměrné baňky a doplníme vodou po značku. 25 cm³ tohoto roztoku a 25 cm³ roztoku kyseliny (je připraven u úlohy) smícháme v kádince a tento okamžik bereme jako počátek reakce $t = 0$. Směs naplníme do trubice polarimetru a dbáme, aby v trubici nezůstala vzduchová bublina. Trubicí vložíme do polarimetru (kde byla nažhavena lampa po dobu 10 min.), odečteme první hodnotu úhlu otočení α_1 a zaznamenáme čas t_1 . Hodnoty odečítáme každé 2 minuty po dobu 30 minut, dalších asi 20 minut po 3 minutách a dalších 40 minut po 5 minutách. Pokud je změna otáčivosti v daném časovém intervalu příliš malá, je možno interval zvětšit. Celkovou dobu reakce je nutno dodržet. Mezitím zbylý podíl sacharózy ve směsi s kyselinou zahřejme asi na 70 °C (**ne do varu!**), necháme samovolně ochladit na laboratorní teplotu a pak stanovíme úhel otočení α_∞ (bude mít záporné znaménko). Všechny hodnoty zaznamenáme do přehledné tabulky.

Pokyny pro zpracování výsledků:

Rovnici (3) vynesete v linearizovaném tvaru do grafu ($\ln\left[\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}\right]$) proti času t a pomocí směrnice určete hodnotu rychlostní konstanty.

Kalorimetrie - reakční a rozpouštěcí kalorimetrie

- Cíl práce:** 1. Stanovte rozpouštěcí teplo daného vzorku v J/g.
2. Stanovte neutralizační entalpii.

Teoretická část:

Teplo není veličina měřitelná přímo, proto jej nejčastěji měříme jako změnu teploty dané soustavy. Zařízení k tomuto měření používaná se nazývají kalorimetry. Jeden z nejjednodušších kalorimetrů je složen z izolované nádoby, nejčastěji Dewarovy nádoby, ve které probíhá daný děj a ve které je měřena teplota v průběhu děje pomocí teploměru. V našem případě používáme odporového teploměru. Při měření je potřeba vždy stanovit tepelnou kapacitu soustavy C_{kal} [J/K] kalibrací, nejčastěji kalibrací elektrickou, kdy je měřen příkon Q_{kal} [J = W.s] do odporového drátu a odpovídající změna teploty v soustavě ΔT_{kal} . Tomu odpovídá následující rovnice $Q_{kal} = C_{kal} \cdot \Delta T_{kal}$. Při určení tepelné zbarvení děje opět měříme změnu teploty soustavy během průběhu daného děje (např. rozpouštění pevného vzorku v kapalině, zředování roztoku či chemická reakce). Teplo uvolněné či spotřebované při ději je $Q = C_{kal} \cdot \Delta T$ [J], kde ΔT je odpovídající změna teploty v soustavě. V případě, že děj probíhá za konstantního tlaku je změna entalpie dána rovnicí $\Delta H = -Q/n$ [J/mol], kde n je počet molů klíčové látky v reakci. U rozpouštěcích entalpií můžeme uvádět změnu entalpie rozpouštění vztaženou na gram látky $\Delta H_{rozp} = -Q/m$ [J/g].

U neutralizačních reakcí, kdy se přidává kyselina (klíčová látka) do vodného roztoku hydroxidu, však dochází ke dvěma tepelným dějům probíhajících zároveň, a to k ředění kyseliny a k samotné neutralizaci. Abychom stanovili změnu entalpie neutralizace $\Delta H_{neutral}$ musíme od naměřené hodnoty celkové změny entalpie $\Delta H_{celk} = -Q_{celk}/n$ odečíst změnu entalpie zředování kyseliny $\Delta H_{kys} = -Q_{kys}/n$. Výsledný výraz pro výpočet změny entalpie při neutralizaci lze zapsat ve tvaru
$$\Delta H_{neutral} = \Delta H_{celk} - \Delta H_{kys} .$$

Pracovní postup:

Do kalorimetru nalijte 900 ml destilované vody. Do vody vložte termočlánek a topnou spirálu. Zapněte míchadlo a nechte ustálit teplotu. Jeden konektor od topné spirály ponechte nezapojený, aby spirála netopila. Zapněte přístroje a spusťte měřicí program, kde zadejte název pro soubor s měřenými daty (odlišný od souborů na disku již uložených). Tlačítkem start spusťte záznam dat.

Sledujte teplotní křivku a po ustálení proveďte reakci či rozpouštění. V případě rozpouštění vsypte do kalorimetrické nádoby přesně navážené množství vzorku (kolem 5 g). **POZOR NEPROMÝVEJTE**, můžete pouze diferenčně zvážit, kolik zbylo v nádobce.

Sledujte teplotní křivku až do ustálení teploty, poté proveďte kalibraci na tepelnou kapacitu kalorimetru. Ta se provádí zapojením volného konektoru topné spirály do zdířky. Na integrátoru sledujte průběh a při dosažení příkonu kolem hodnoty 4000 W.s vypojte konektor topné spirály. Přesnou hodnotu na počítadle příkonu si opište jako kalibrační teplo. Na obrazovce počítače vidíte teplotní změnu, opět vyčkejte až do ustálení teploty. Pak zastavte měření a naměřená data se samovolně uloží do zadaného souboru. (Před kalibrací je potřeba nastavit na integrátoru jednotky W.s a tlačítkem „reset“ vynulovat stav počítadla.)

Dále proveďte podle stejného postupu měření zřed'ovacího tepla kyseliny sírové. Pouze místo krystalického vzorku přidejte do kalorimetrické nádoby s vodou 2,5 ml koncentrované kyseliny sírové (98 hmot.%, hustota 1,836 g/cm³). Neutralizačního tepla měřte opět podobně, ovšem na počátku předložte do kalorimetrické nádoby 500ml 0,2 M - NaOH + 400ml destilované vody. A reakci proveďte opět přidáním 2,5 ml koncentrované kyseliny sírové.

Pokyny pro zpracování výsledků:

Z naměřených dat vypočtete změnu rozpouštěcí entalpie neznámého vzorku v J/g. Napište proč se nesmí při nasypávání vzorku do kalorimetru provést vymytí zbytků vzorku z nálevky a váženky do kalorimetrické nádoby. Z naměřených dat pro zřed'ování kyseliny a neutralizaci vypočtete změnu entalpie neutralizace. Napište reakci, ke které tato změna entalpie přísluší.

Kalorimetrie - spalná kalorimetrie

Cíl práce: Stanovte energetický obsah v 1 g cukru.

Teoretická část:

Energetický obsah potravin, výhřevnost paliv či standardní spalná tepla látek se stanovují pomocí spalné kalorimetrie, která je nejčastěji založena na principu izoperibolického kalorimetru. Měříme rozdíl teplot mezi teplotou vody v plášti kalorimetru, a teplotou vody kolem kalorimetrické bomby, kde dochází ke spalování dané látky za tlaku 3 MPa v atmosféře čistého kyslíku. Teplota pláště kalorimetru je během měření konstantní. Teplo uvolněné při spalování v bombě je absorbováno vodou kolem kalorimetrické bomby a teplota této vody se během měření mění úměrně uvolněnému teplu $Q = C_{kal} \cdot \Delta T$ [J]. Stanovená hodnota spalného tepla pak závisí na tepelné kapacitě kalorimetru C_{kal} [J/K], která se zjišťuje kalibrací pomocí čisté kyseliny benzoové, jejíž spalné teplo je známo.

Vzhledem ke skutečnosti, že spalování probíhá za konstantního objemu v uzavřené kalorimetrické bombě, je stanovováno spalné teplo za konstantního objemu neboli změna vnitřní energie $\Delta U_{spal} = -Q_V$ [J/mol, J/g], (uvádí se vztažené na mol nebo gram látky). Abychom získali spalné teplo za konstantního tlaku, tedy změnu entalpie $\Delta H_{spal} = -Q_p$, musíme provést přepočít dle známého vztahu $\Delta H_{spal} = \Delta U_{spal} + \Delta nRT$.

Pracovní postup:

Vyberte jeden menší krystal bílého cukru KANDYS o váze kolem 1 gramu. Navažte jej na analytických vahách do kalorimetrického kelímku. Do kalorimetrické bomby na dno odměřte 20 ml destilované vody, aby byly absorbovány kyselé plyny vznikající při spalování. Na spalovací drátek připevněte spalovací vlákno pomocí liščí smyčky. Kalorimetrický kelímek se vzorkem vložte do držáku a vlákno bavlnky uveďte do kontaktu se vzorkem. Poté vložte horní část do kalorimetrické bomby a vše uzavřete závitem, nejdříve otočením doleva, aby zapadl závit, a pak doprava utažením. Není třeba utahovat příliš silně. Kalorimetrickou bombu vypláchněte dvakrát kyslíkem a pak ji naplňte na tlak 3 MPa. Na vršek kalorimetrické bomby nasuňte teflonovou část s kontakty. Takto připravenou bombu vložte do kalorimetru na určené místo. Do zásobní nádoby kalorimetru nalijte přes síto vodu z vodovodu v obsahu asi dva litry, aby hladina byla mezi naznačenými riskami. Poté spusťte fázi přípravy pomocí klávesnice a displeje kalorimetru. Zadejte zde váhu vzorku a potvrďte. Dále postupujte dle výzev na displeji. Uzavřete víko kalorimetru lehkým otočením. Jakmile se kalorimetr samočinně naplní začněte zaznamenávat teplotu, zobrazovanou aktuálně v pravém horním rohu displeje, a rozdíl teplot mezi kalorimetrickým pláštěm a měřicím

prostorem, který se zobrazuje každou minutu měření na displeji. Jakmile se na displeji objeví hodnota změřeného tepla v J/g, opište ji a měření je skončeno.

Předpokládáme velkou čistotu cukru a malý obsah dusíku v kalorimetrické bombě, proto destilovanou vodu s naabsorbovanými kyselými plyny v této úloze neanalyzujeme a množství NO_x či SO_2 vzniklé při spalování zanedbáváme.

Pokyny pro zpracování výsledků:

1. Uveďte energetickou hodnotu daného vzorku cukru.
2. Za předpokladu, že bílý cukr obsahuje čistou sacharózu, vypočtete spalnou entalpii sacharózy. Napište chemickou rovnici spalování sacharózy.
3. Ze znalosti navážky vzorku, z naměřeným údajů průběhu teploty v kalorimetru během spalování sacharózy a z naměřené hodnoty tepla uvolněného při tomto spálení stanovte tepelnou kapacitu spalného kalorimetru. (Z měřené křivky změny teploty je třeba vyhodnotit rozdíl teplot před zapálením a po zapálení, který představuje ΔT odpovídající naměřené hodnotě tepla Q vynásobené hmotnostní vzorku.)

Návod pro spalný kalorimetr IKA C200

1. Připravte si vzorek ve formě tablet (v případě cukru KANDYS stačí krystal).
2. Navažte na analytických vahách asi 1 g vzorku v tabletách do kalorimetrického kelímku.
3. Promyjte kalorimetrickou bombu a na její dno odměřte 20 ml destilované vody.
4. Pomocí liščí smyčky upevněte zapalovací bavlnku na zapalovací drátek.
5. Vložte kalorimetrický kelímek se vzorkem a upravte zapalovací bavlnku tak, aby se dotýkala vzorku.
6. Položte víko kalorimetrické bomby na spodní část, otočte doleva, aby zapadl závit a poté doprava zašroubujte.
7. Požádejte učitele v laboratořích, aby vám naplnil kalorimetrickou bombu kyslíkem.
8. Nasuňte teflonový vršek s kontakty na naplněnou kalorimetrickou bombu.
9. Umístěte bombu do kalorimetru na pozici mezi trny.
10. 2 litry vody z vodovodu (nebo z kanystru k tomu určenému) vlijte přes sítko do zásobní nádoby kalorimetru tak, aby hladina vody byla mezi dvěma naznačenými ryskami.
11. Na displeji kalorimetru vidíte menu, ze kterého vyberete klávesami položku „PREPARE“. V dalším menu zadejte numerickou klávesnicí do položky „WEIGHT“ aktuální váhu vzorku. Poté odklikněte „OK“.
12. Dále se na displeji objeví výzvy:
 - „STORAGE FILLED?“ – zkontrolujte, zda je zásobní nádoba naplněná vodou, a potvrďte „CONTINUE“;
 - „VESSEL CLOSED SAFELY?“ – zkontrolujte, zda je vložena kalorimetrická bomba, a potvrďte „CONTINUE“;
 - „CLOSE THE COVER“ – zavřete víko kalorimetru lehkým pootočením.
13. Další postup kalorimetrického měření je již automatický. Na displeji se zobrazuje postup měření, v horním pravém rohu aktuální teplota a uprostřed displeje pak v intervalu jedné minuty teplotní rozdíl mezi teplotou pláště kalorimetru a teplotou vody u kalorimetrické bomby.
14. Během úvodní periody si zaznamenejte absolutní teplotu v kalorimetru. Pak každou minutu zaznamenávejte měřenou hodnotu rozdílu teplot z displeje. Na konci měření zaznamenejte uvedenou hodnotu spalné energie v J/g.
15. Mírným tahem zvedněte víko kalorimetru a vyčkejte vypuštění vody.
16. Vyjměte kalorimetrickou bombu, uvolněte v ní tlak pomocí speciálního hrotu, bombu otevřete a propláchnutím připravte k dalšímu měření.
17. Měření proveďte dvakrát.

Rovnováha kapalina - pára v jednosložkové soustavě

Cíl práce: Změření závislosti tlaku nasycených par na teplotě a výpočet výparné enthalpie předloženého kapalného vzorku.

Teoretická část:

Jednosložková soustava se dvěma fázemi vykazuje 1 stupeň volnosti. To znamená, zvolíme-li si např. teplotu, že hodnota tlaku nasycené páry je již určena. Vyjdeme-li ze základní podmínky pro fázovou rovnováhu, získáme odvozením při zavedení jistých zjednodušujících předpokladů tzv. Augustovu rovnici, popisující závislost tlaku nasycených par na teplotě:

$$\ln \tilde{p} = \frac{A}{T} + C ; \quad A = -\frac{\Delta H_{\text{výp}}}{R} \quad (1)$$

kde T je absolutní teplota (v Kelvinech), \tilde{p} je relativní tlak nasycených par, $\tilde{p} = p/p^0$; A , C jsou konstanty pro danou látku.

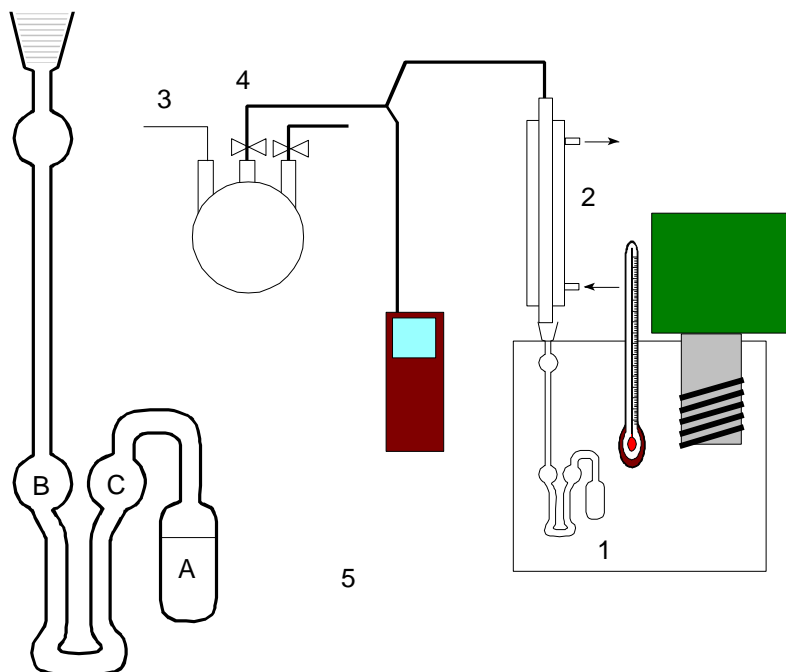
Pracovní postup:

V laboratorních cvičeních se používá k měření tlaku statické metody pomocí isoteniskopu podle Smitha a Menziese. Isoteniskop (1) je znázorněn na obrázku. Je naplněn vzorkem a umístěn v temperované lázni. Před měřením je třeba pustit vodu do chladiče (2) nad isoteniskopem a vytemperovat lázeň na teplotu uvedenou na lahvičce se vzorkem.

Vlastní měření se provádí tak, že se pustí membránová vývěva a částečným uzavřením vývodu (3) (zacpáním prstem) při otevřeném kohoutu (4) dojde k poklesu tlaku v aparatuře. Kapalina v isoteniskopu začne vřít a hromadit se v baničce B. Jakmile je v baňce B dostatečné množství kapaliny (asi polovina jejího objemu), uzavře se kohout (4), uvolní vývod (3) a opatrným otevřením kohoutu (4) se začne do aparatury opět napouštět vzduch. Tím dojde ke snížení podtlaku v aparatuře. Ve chvíli, kdy se hladiny vracející se kapaliny v U-trubici isoteniskopu vyrovnají, odečte se hodnota podtlaku Δp na tlakoměru (5). V tomto okamžiku se tlak nasycené páry rovná rozdílu atmosférického tlaku (atmosférický tlak lze zjistit u laborantky) a tlakového rozdílu Δp změřeného na tlakoměru.

$$p = p_{\text{atm}} - \Delta p$$

Protože odhad okamžiku, kdy dojde k vyrovnání hladin, je zatížen chybou, je třeba měření nejméně 5x opakovat a jako hodnotu rozdílu tlaku brát průměr ze všech 5 měření. Poté je možno vypnout membránovou vývěvu a teplotu v lázni zvýšit o 2 stupně a celý postup opakovat při další teplotě. Jelikož tlak nasycených par s teplotou vzrůstá, bude se hodnota Δp odečítaná na tlakoměru snižovat a jakmile dosáhne hodnotu menší než 50 mm Hg, je možno měření ukončit.



Pokyny pro zpracování výsledků:

Naměřená data vynesete do tabulky a sestrojíte graf závislosti $\ln \tilde{p} \sim 1/T$. Pro výpočet \tilde{p} použijte v tomto případě $p^\circ = 760 \text{ mm Hg}$, což odpovídá 101,325 kPa. Pomocí lineární regrese závislosti $\ln \tilde{p} \sim 1/T$ odečtete úsek C a směrnici A, z níž vypočtete hodnotu $\Delta H_{\text{výp}}$ podle (1). Takto získané hodnoty C, A a $\Delta H_{\text{výp}}$ porovnejte s hodnotami získanými řešením soustavy dvou rovnic o dvou neznámých.

Parciální molární objemy

Cíl práce: Stanovení parciálních molárních objemů etanolu a vody ve dvousložkové směsi etanol – voda.

Teoretická část:

Pro celkový objem binární homogenní kapalné směsi platí (Eulerova věta):

$$V_S = n_1 \cdot \bar{v}_1 + n_2 \cdot \bar{v}_2 \quad [p, T] \quad (1)$$

kde V_S je celkový objem směsi, n_1 a n_2 počty molů látek 1 a 2, \bar{v}_1 a \bar{v}_2 jsou parciální molární objemy složek 1 a 2. Parciální molární objemy (\bar{v}_1 a \bar{v}_2) jsou při konstantním tlaku a teplotě funkcemi složení a je nutno určit je experimentálně. Protože měření hustoty je přesnější než měření celkového objemu, je výhodné rovnici (1) vydělit celkovou hmotností směsi (m_S) a upravit na tvar :

$$\frac{1}{\rho_S} = \frac{n_1}{m_S} \cdot \bar{v}_1 + \frac{n_2}{m_S} \cdot \bar{v}_2 \quad (2)$$

kde ρ_S je hustota výsledné směsi. Po dosazení za počet molů $n = \frac{m}{M}$ (M je molární hmotnost látky)

dostaneme:

$$\frac{1}{\rho_S} = \frac{m_1}{m_S} \cdot \frac{\bar{v}_1}{M_1} + \frac{m_2}{m_S} \cdot \frac{\bar{v}_2}{M_2} \quad (3)$$

kde $\frac{m_1}{M_1}$, resp. $\frac{m_2}{M_2}$ představuje hmotnostní zlomek dané složky (w) a protože platí, že $w_1 + w_2 = 1$,

rovnice (2) přejde po malé úpravě na tvar:

$$\frac{1}{\rho_S} = w_1 \left(\frac{\bar{v}_1}{M_1} - \frac{\bar{v}_2}{M_2} \right) + \frac{\bar{v}_2}{M_2} \quad (4)$$

Rovnice (4) představuje rovnici přímky (tečny v bodě o hmotnostním zlomku w_1). Slouží k experimentálnímu stanovení \bar{v}_1 a \bar{v}_2 .

Stanovení hodnot \bar{v}_1 a \bar{v}_2 pomocí analytické derivace

Po provedení derivace rovnice 4 získáme:

$$\frac{d}{dw_1} \frac{1}{\rho_S} = \frac{\bar{v}_1}{M_1} - \frac{\bar{v}_2}{M_2} \quad (5)$$

Pokud proložíme naměřená data ($1/\rho_S$ na hmotnostním zlomku) vhodnou křivkou, nejlépe polynomem:

$\frac{1}{\rho_S} = a + bw_1 + cw_1^2 + dw_1^3 + \dots + zw_1^n$. Pak derivací tohoto polynomu získáme:

$$d \frac{1}{\rho_s} = b + 2cw_1 + 3dw_1^2 + \dots + nzw_1^{n-1} \quad (6)$$

Po dosazení za w_1 do rovnice 6 získáme hodnotu derivace v bodě o hmotnostním zlomku w_1 a zároveň dle rovnice 5 hodnotu $\frac{\bar{v}_1}{M_1} - \frac{\bar{v}_2}{M_2}$, kterou využijeme pro určení parciálního molárního objemu \bar{v}_2 z rovnice (4). Parciální objem \bar{v}_1 pak lze dopočítat z rovnice 4 nebo 5 opětovným dosazením již známé hodnoty \bar{v}_2 .

Pracovní postup:

Nejprve si pomocí hustoměru změřte hustotu čistého ethanolu a čisté vody (výchozí kapaliny) při dané laboratorní teplotě. Poté si připravte směsi ethanolu s vodou podle následující tabulky:

V_{ethanol} [cm ³]	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
V_{voda} [cm ³]	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2

Po dokonalé homogenizaci složek v baňce a propláchnutí hustoměru měřenou kapalinou změřte hustoty jednotlivých připravených směsí (ρ_s) a zaznamenejte je společně s údajem teploty. Na proplach hustoměru použijte cca 10 cm³ připravené kapalně směsi.

Pokyny pro zpracování výsledků:

Naměřená data vynesete do tabulky a sestrojíte graf závislosti $1/\rho_s$ na složení (hmotnostním w_{EtOH}). Metodou analytické derivace určete hodnoty \bar{v}_{EtOH} a \bar{v}_{H_2O} ve všech bodech a zaznamenejte je do tabulky. Vyneste do dalších grafů závislost \bar{v}_{EtOH} a \bar{v}_{H_2O} na složení (hmotnostním či molárním zlomku). Pomocí známých hodnot \bar{v}_{EtOH} a \bar{v}_{H_2O} vypočítejte celkový objem směsi dle rovnice 1 pro všechny roztoky (různé počty molů látek). Do grafu vynesete závislost celkového objemu směsi na molárním zlomku x_{EtOH} .

Rozdělovací koeficient

Cíl práce: Stanovte rozdělovací koeficient kyseliny benzoové mezi toluenem a vodou.

Teoretická část:

Rozpouští-li se určitá látka ve dvou navzájem nemísitelných kapalinách, poměr její aktivity (ve zředěných roztocích koncentrace) v obou fázích je při dané teplotě konstantní a nazývá se rozdělovací koeficient $K = a_i^I / a_i^{II}$. Jestliže dochází k asociaci nebo disociaci molekul rozpuštěné látky v některé fázi, je nutno rozdělovací koeficient psát ve tvaru $K = (a_i^I)^b / (a_i^{II})^a$, kde a, b jsou počty molekul, je nutno nejprve určit hodnoty těchto stechiometrických koeficientů a, b.

Pro zředěné roztoky lze po úpravě psát $c^I = K^{1/b} \cdot (c^{II})^{a/b}$ a po zlogaritmování

$\ln c^I = a/b \ln c^{II} + 1/b \ln K$. Vynesení závislosti $\ln c^I$ proti $\ln c^{II}$ dostaneme přímku, jejíž směrnice je a/b a úsek je $1/b \cdot \ln K$.

Pracovní postup:

Ze zásobního roztoku $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny benzoové v toluenu připravte čtyři roztoky podle tabulky 1.

Tab.1

roztok č.	zásob. roztok (cm^3)	toluen (cm^3)	voda (cm^3)
I	10	40	50
II	20	30	50
III	30	20	50
IV	40	10	50

Roztoky vlijte do Erlenmeyerových baněk a každý asi 10 minut intenzivně třepajte. Pak nechte asi 20 minut roztoky odstát v dělicích nálevkách zavěšených na kruhu, aby se dobře oddělily obě fáze. Spodní vodnou fázi vypusťte do kádinky, odpipetujte z ní 10 cm^3 a titrujte $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH na fenolftalein do prvního růžového zbarvení. Z dělicí nálevky, v níž zůstala toluenová fáze, odpipetujte rovněž 10 cm^3

(za pomoci nástavce, ne ústy!) a rovněž titrujte na fenolftalein. Při titraci tuto směs intenzivně míchejte na elektromagnetické míchačce, neboť organickou fázi titrujete vodným roztokem $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH. Titrace trvá přibližně 10 minut.

Pokyny pro zpracování výsledků:

Výsledky zapište do tabulky 2.

Tab.2

roztok č.	0,1 M KOH spotřeba (cm ³)	0,01 M KOH spotřeba (cm ³)	c ^T (mol.dm ⁻³)	c ^{H₂O} (mol.dm ⁻³)	K ^(298 K)
I					
II					
III					
IV					

c^T = koncentrace kys. benzoové v toluenové fázi, c^{H_2O} = koncentrace kys. benzoové ve vodné fázi.

Vynesením $\ln c^T$ proti $\ln c^{H_2O}$ do grafu získáte přímkou, jejíž směrnice odpovídá poměru a/b a úsek je $1/b \ln K$ (viz teoretická část). Pro $b = 1$ dostanete $a = 2$.

Kyselina benzoová tvoří v toluenu dimer, takže platí $K = c^T / (c^{H_2O})^2$.

Pro každý roztok vypočtete rozdělovací koeficient K numericky a porovnejte s hodnotou získanou z grafu.

Rovnovážná konstanta chemické reakce

Cíl práce: Stanovte koncentrační rovnovážnou konstantu dané reakce spektrofotometricky.

Teoretická část:

Pro reakci $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \leftrightarrow \text{FeSCN}^{2+}$ ve vodném roztoku lze napsat koncentrační rovnovážnou konstantu

$$K_{\tilde{c}} = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-]} \quad (1)$$

kde [] je relativní rovnovážná koncentrace látky. Standardní koncentrace je zvolena $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ při laboratorní teplotě ($[] = c/c_0$, $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Protože produkt FeSCN^{2+} je barevný (tmavě červený), lze jeho rovnovážnou koncentraci stanovit spektrofotometricky. Absorbance (A) souvisí s koncentrací komplexu FeSCN^{2+} ($c_{\text{FeSCN}^{2+}}$) na základě Lambert-Beerova zákona:

$$A = \varepsilon_{(\lambda, T)} \cdot c_{\text{FeSCN}^{2+}} \cdot l \quad (2)$$

kde $\varepsilon_{\lambda, T}$ je absorpční koeficient s jednotkou $\text{dm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, l je optická délka kyvety v decimetrech.

Pracovní postup:

Nejprve si připravte zásobní roztok $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ o koncentraci 0,0025 M.

Do 4 50 cm^3 kádinek odměřte roztoky $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,0025 M), KSCN (0,1 M), HNO_3 (0,1 M) a H_2O v množstvích uvedených v následující tabulce:

kádinka č.		1	2	3	4
0,0025 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$[\text{cm}^3]$	1	2	3	4
0,1 M KSCN	$[\text{cm}^3]$	5	5	5	5
0,1 M HNO_3	$[\text{cm}^3]$	4	3	2	1
H_2O	$[\text{cm}^3]$	20	20	20	20

Výsledné roztoky zamíchejte a postupně vpravte do kyvety o tloušťce $l = 1 \text{ cm}$ a změřte absorbanci při vlnové délce 450 nm. Jako srovnávací prostředí použijte destilovanou vodu. Výsledky zaznamenejte do tabulky.

Jednotlivé reakční směsi si namíchejte podle následující tabulky:

pokus č.	V $[\text{cm}^3]$		
	0,0025 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0,0025 M KSCN	0,1 M HNO_3

1	1	1	5
2	1	1,5	4,5
3	1	2	4
4	1	2,5	3,5
5	1	3	3
6	2	2	3
7	2	2,5	2,5
8	2	3	2

Výsledné roztoky zamíchejte a postupně vpravte do kyvety o tloušťce $l = 1$ cm a změřte opět absorbanci při vlnové délce 450 nm. Jako srovnávací prostředí použijte destilovanou vodu. Výsledky zaznamenejte do tabulky.

Pokyny pro zpracování výsledků:

Za pomoci tabulky 2 vypočítejte počáteční koncentrace látek. Sestrojte kalibrační graf závislosti absorbance na koncentraci FeSCN^{2+} . Vypočítejte rovnovážné koncentrace jednotlivých reakčních složek na základě látkové bilance a rovnovážnou konstantu dle vztahu (1). Výsledné hodnoty uveďte do tabulky. Ze získaných hodnot rovnovážných konstant vypočtete průměrnou hodnotu K_c .

Název	Návody pro Laboratoř z fyzikální chemie I
Autoři	Václav Lochař a kolektiv
Vydavatel	Univerzita Pardubice
Určeno pro	studenty Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice
Odpovědný redaktor	doc. Ing. Zdeněk Palatý, CSc.
Stran	38
Vydání	první
Forma vydání	e-kniha (pdf)

ISBN 978-80-7395-909-8 (pdf)