

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

# Návody pro Laboratoř z fyzikální chemie II

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. Seběpřesnější 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 koordinátách, 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 přímky 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  $y$  vynášíme přímo do logaritmické sítě.

Poznámka 2: Tuto funkci je výhodné převést na lineární tvar tím, že hodnoty  $x$  a  $y$  vynášíme 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 vynášíme 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:

$x_1$	$y_1$	$x_1 y_1$	$x_1^2$
$x_2$	$y_2$	$x_2 y_2$	$x_2^2$
:	:	:	:
$x_n$	$y_n$	$x_n y_n$	$x_n^2$
$\sum x_i$	$\sum y_i$	$\sum x_i y_i$	$\sum x_i^2$

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) 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 **Meloum, Militký**.

## Seznam základních úloh z předmětu **Laboratoř z fyzikální chemie II**

1. Viskozimetrie-stanovení molekulové hmotnosti
2. Povrchové napětí
3. Závislost povrchového napětí na složení roztoku
4. Skleněná elektroda –Acidobazické titrace
5. Měření difúzního koeficientu
6. Fázový diagram tříložkové soustavy
7. Stanovení reakčního řádu
8. Závislost rychlostní konstanty na teplotě
9. Molární refrakce
10. Permanentní dipólmoment
11. Absorpční spektrofotometrie



# Viskozimetrie-určení molární hmotnosti polymeru

## Cíl práce:

Viskozimetrické stanovení relativní molekulové hmotnosti neznámého polymeru.

## Teoretická část:

Experimentální stanovení viskozity kapalin pomocí Ubelohdeho viskozimetru je založeno na měření průtoku určitého objemu roztoku úzkou kapilárou. Pro laminární proudění kapaliny platí Hagen - Poiseuilleův vztah (1). K absolutnímu stanovení viskozity by bylo třeba znát hodnoty všech veličin v tomto vztahu, a to s dostatečnou přesností (jiné způsoby stanovení viskozity kapalin - viz skripta z FCh I). Proto se častěji provádí měření relativní, při kterém se stanoví poměr viskozit dvou kapalin naměřených při stejných podmínkách. Tento poměr se označuje jako relativní viskozita  $\eta_{rel}$ . Po dosazení vztahu (1) do tohoto poměru je veličina  $\eta_{rel}$  přibližně rovna podílu doby průtoku roztoku polymeru v určitém rozpouštědle a doby průtoku stejného objemu čistého rozpouštědla (ozn.  $t_0$ )

$$\eta_{rel} \approx \frac{t}{t_0}$$

Relativní změnu viskozity vyvolanou rozpuštěním určité látky v rozpouštědle označujeme jako tzv. specifickou viskozitu  $\eta_{sp}$ , která je daná vztahem

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

vliv koncentrace zředěných roztoků polymerů na hodnotu jejich viskozity vyjadřuje podíl  $\eta_{sp}/c$ , kde  $c$  je koncentrace roztoku polymeru. Tento podíl je označován jako tzv. viskozitní číslo. Nejdůležitější veličinou pro hodnocení roztoků polymerů s hlediska jejich relativních molekulových hmotností je tzv. limitní viskozitní číslo  $[\eta]$ . Hodnotu  $[\eta]$  získáme extrapolací hodnot viskozitního čísla při různých koncentracích na nulovou linii. Mezi limitním viskozitním číslem a relativní molekulovou hmotností platí obecná závislost:

$$[\eta] = K.M^a$$

konstanty  $K$  a  $a$  jsou charakteristické pro daný systém polymer – rozpouštědlo a jsou vždy uvedeny na lahvi s roztokem neznámého polymeru.

### **Pracovní postup:**

1. *příprava roztoků:* Odměrné baňky promyjte čistým rozpouštědlem a vysušte. Předložený základní roztok polymeru zřed'te na roztoky o koncentracích 0,2; 0,1; 0,05 a 0,025 g/100cm<sup>3</sup>.
2. *vlastní měření:* Před každým měřením propláchněte viskozimetr malým množstvím kapaliny, kterou budete měřit. Pipetou vnesete měřenou kapalinu do širšího ramene viskozimetru tak, aby se její hladina nacházela mezi ryskami na spodní baničce. Ponořte viskozimetr do vodní lázně vytemperované na teplotu cca 20°C. na rameno s kapilárou nasad'te gumovou hadičku s balónkem s prstem utěsněte prostřední tenké raménko. Poté, nasajte kapalinu do poloviny menší baničky nad kapilárou. Následně odstraňte balónek, uvolněte prostřední tenké rameno (v tomto pořadí!) a změřte čas, kterého je zapotřebí k průtoku kapaliny mezi oběma ryskami nad a pod horní větší baničkou. Pro čisté rozpouštědlo i pro každou koncentraci polymerního roztoku toto měření proved'te pětkrát a ze získaných výsledků vezměte průměr. Na závěr viskozimetr důkladně propláchněte čistým rozpouštědlem a nechte okapat.

### **Pokyny pro vypracování:**

Výsledky shrňte v přehledné tabulce, kde uveďte:  $c$  [g/100 cm<sup>3</sup>],  $t_0$  [s],  $t$  [s],  $\eta_{rel}$ ,  $\eta_{sp}$ ,  $\eta_{sp}/c$ . Do grafu vyznačte hodnoty  $\eta_{sp}/c$  v závislosti na  $c$ . Experimentálními body proložte přímkou, kterou extrapolujete k nulové koncentraci. Na ose y odečtete hodnotu  $[\eta]$  a na základě známých hodnot konstant  $K$  a  $a$ , uvedených na lahvi s neznámým vzorkem, vypočtete hodnotu střední relativní molekulové hmotnosti daného polymeru. Do protokolu uveďte také teplotu měření.

## Povrchové napětí kapalin

### Stanovení povrchového napětí kapalin pomocí prstencové metody (metoda Du Nouye)

#### Cíl práce:

1) Stanovte povrchové napětí etanolu a vody při laboratorní teplotě.

#### Teoretická část:

Při konstantním tlaku na molekulu v kapalině působí síly všech molekul, které ji obklopují. Výsledná síla působící na molekulu v mezipovrchové vrstvě však není nulová, ale závisí na vnitřním uspořádání kapaliny. Při zvětšování povrchu kapaliny o  $\Delta A$  se musí vyvinout práce  $\Delta W$ . Pak specifická povrchová energie  $\varepsilon$  je

$$\varepsilon = \frac{\Delta W}{\Delta A} \quad [\text{J} / \text{m}^2] \quad (1)$$

Na následujícím obrázku je schematicky znázorněn průběh experimentu v čase, kdy je zjevné že pro maximální změřenou hmotnost je kontaktní úhel kapaliny k prstenci roven  $0^\circ$  a jeho cosinus roven jedné.

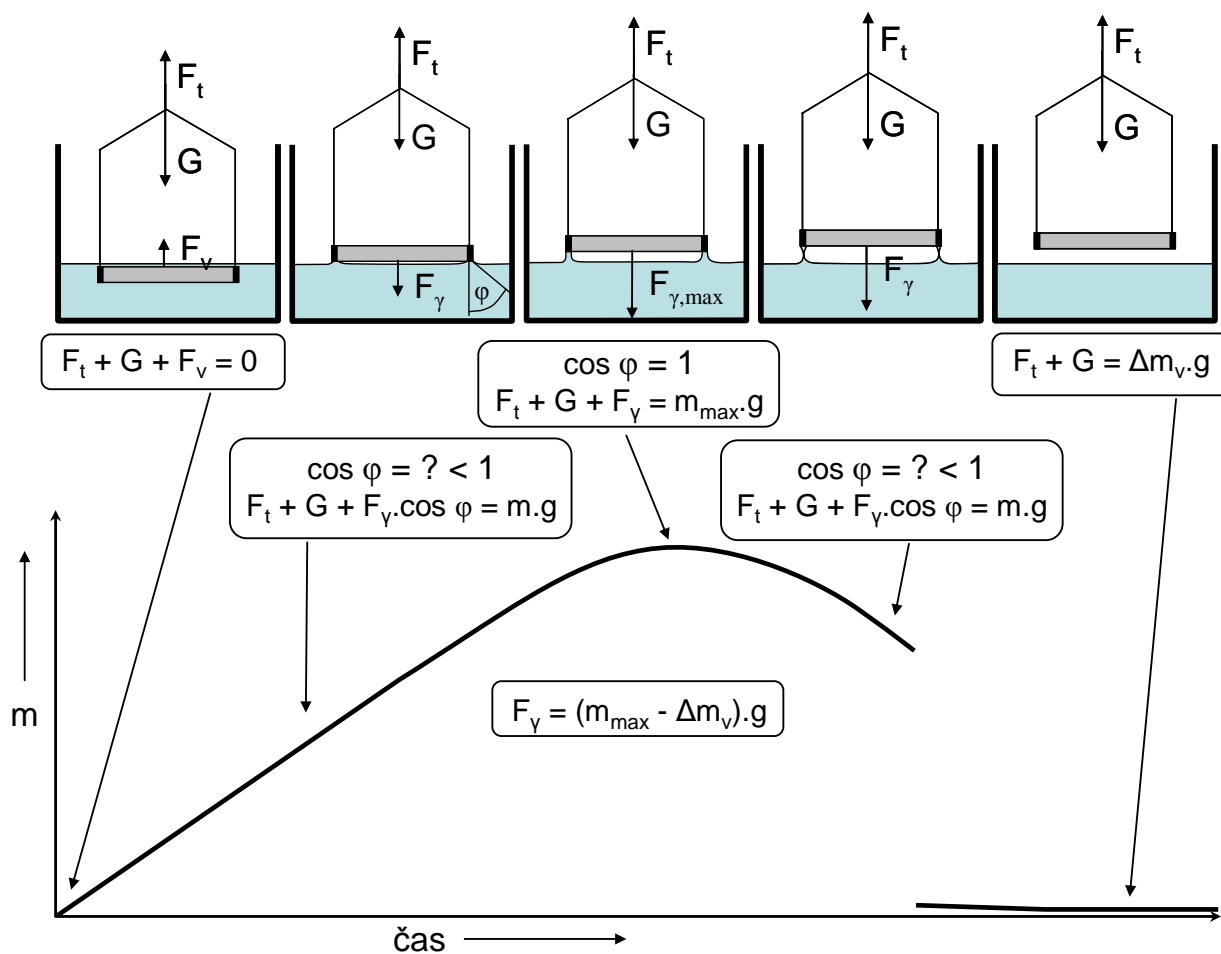
Pro sílu působenou povrchovým napětím při nulovém kontaktním úhlu platí tedy:

$$F_\gamma = (m_{\text{max}} - \Delta m_v) \cdot g, \quad g = 9.80665 \text{ m.s}^{-2}$$

Povrchové napětí  $\gamma$  je tedy potom možno vypočítat ze vztahu :

$$\gamma = \frac{F}{l} \quad [\text{N} / \text{m}] \quad (2)$$

kde síla  $F$  působí na hranu o délce  $l$ ,  $l$  je obvod hladiny u odtrhávaného prstence, a to jak vnější tak i vnitřní. Průměr prstence je  $d = 19.6 \text{ mm}$  a tedy  $l = 2 \cdot (\pi \cdot d)$ . Přestože lze odvodit ještě složitější vztahy zohledňující geometrii prstence [2,3], které se uplatňují zejména u měření látek s velmi nízkým povrchovým napětím, lze odvozené vztahy použít pro vyhodnocení našich měřených dat s dostatečnou přesností.



### Pracovní postup:

Měřicí prstenec (kroužek) se před použitím musí vyčistit a odmastit. Ponechejte ho asi 5 min. v etanolu pak na vzduchu nechejte osušit. Prstenec, jestliže již není zavěšen na předvážkách opatrně zavěste pomocí háčku do podvěsu digitálních vah. Při manipulaci s kroužkem na něj nesahejte, neboť tuk na ruku nepříznivě ovlivňuje získávané hodnoty. Do misky s prstencem nalejte  $400 \text{ cm}^3$  zkoumané kapaliny a umístěte misku tak, aby prstenec byl pokud možno vprostřed. Pomocí vývěvy nasajte kapalinu do **přepouštěcí hadičky**. Výstupní konec přepouštěcí hadičky umístěte do spodní misky a rychle vypusťte tolik kapaliny, tak aby byl prstenec ponořený asi 1 – 2 mm pod hladinou. Váhy pro měření povrchového napětí jsou připojeny k osobnímu počítači, po jehož zapnutí spusťte měřící program. Pomocí PC vytárujte váhy. Začněte vypouštět kapalinu a připojené PC bude sledovat hodnoty hmotnosti na vahách a zaznamenat maximální dosaženou hodnotu  $m_{\max}$  před odtržením kroužku z hladiny.

Hodnota hmotnosti zaznamenané po odtržení kroužku  $\Delta m_v$  je korekcí na vztlak působící na kroužek ve vodě.

Při sledování vlivu detergentu na povrchové napětí vody, přidávejte detergent (např. jar) po cca 0,01 ml. Po skončení pokusu ale musíte obě misky i odsávací zařízení důkladně propláchnout vodou a pak destilovanou vodou.

### **Pokyny pro zpracování výsledků:**

Ze stanovených hodnot síly  $F$  (na dynamometru) a známého průměru prstence, vypočtete povrchové napětí vody a etanolu a zjistěte jeho závislost na teplotě. Tyto závislosti vynesete do grafu. Při určování vlivu detergentu na povrchové napětí vody vynesete do grafu závislost povrchového napětí na množství přidaného detergentu. Ve všech případech naměřte alespoň 6 bodů.

*Poznámka:* Použitý dynamometr není příliš přesný, takže naměřené hodnoty se mohou lišit od hodnot tabelárních.

### Stanovení povrchového napětí stalagmometrickou metodou

#### **Cíl práce:**

Stanovení mezipovrchového napětí (kapalina – plyn) předložených vzorků

#### **Teoretická část:**

Stalagmometrická metoda je metoda relativní, kdy k určení povrchového napětí studovaných kapalin je nutno znát povrchové napětí srovnávací kapaliny, v našem případě vody. Metoda je založena na počítání kapek sledované kapaliny vytékající kapilárou z kontrolního objemu stalagmometru. Ve chvíli odtržení kapky od ústí kapiláry stalagmometru platí:

$$2\pi r \gamma = m^{kapka} \cdot g \quad (\text{pro vodu: } 2\pi r \gamma_{H_2O} = m_{H_2O}^{kapka} \cdot g) \quad (1)$$

kde  $r$  je poloměr kapiláry stalagmometru,  $m$  a  $m_{H_2O}$  je hmotnost kapky sledované kapaliny a vody,  $\gamma$  a  $\gamma_{H_2O}$  jsou povrchové napětí kapalin a  $g$  je gravitační zrychlení.

Jednoduchým porovnáním obou výrazů dostaneme:

$$\frac{\gamma}{\gamma_{H_2O}} = \frac{m^{kapka}}{m_{H_2O}^{kapka}} \quad (2)$$

Dále pro celkový objem stalagmometru ( $V_S$ ) platí:  $V_S = n \cdot V^{kapka} = n \frac{m^{kapka}}{\rho}$

kde  $\rho$  je hustota a  $n$  je počet kapek sledované kapaliny. Vyjádřením hmotnosti kapky dostaneme:

$$m^{kapka} = \frac{V_S \cdot \rho}{n} \quad (\text{pro vodu: } m_{H_2O}^{kapka} = \frac{V_S \cdot \rho_{H_2O}}{n_{H_2O}})$$

(3a,b)

po dosazení rovnic (3a) a (3b) do rovnice (2) se po úpravě získá vztah pro povrchové napětí sledované kapaliny:

$$\gamma = \frac{\rho \cdot n_{H_2O}}{\rho_{H_2O} \cdot n} \cdot \gamma_{H_2O}$$

### **Pracovní postup:**

Suchý a čistý stalagmometr se upevní do stojanu tak, aby výtoková kapilára směřovala kolmo dolů. Pomocí balónku se do stalagmometru nasaje studovaná kapalina až nad horní rysku kontrolního objemu stalagmometru. Potom se balónek odstraní a z kapiláry stalagmometru začíná kapalina odkapávat. Počítání kapek začíná v okamžiku, kdy kapalina dosáhne horní rysky kontrolního objemu stalagmometru a končí v okamžiku, kdy kapalina dosáhne spodní rysky. Uvedené měření provedete pro každou předloženou kapalinu a pro vodu pětkrát, a pak stanovíte aritmetický průměr počtu kapek. Vždy, když měníte studovanou kapalinu, dbejte na to, aby byl stalagmometr suchý a čistý (několikrát promýt etanolem, a potom pomocí balónku nebo vývěvy důkladně profouknout). Hustotu sledovaných kapalin stanovte pyknometricky (práce s pyknometrem a hustota vody je popsána v úloze parciální molární zlomky).

### **Pokyny pro vypracování:**

Hodnoty povrchového napětí uveďte v tabulce spolu s hodnotami tabelovanými.

## Závislost povrchového napětí na složení roztoku – Szyskowského rovnice

### Cíl práce:

Změření závislosti povrchového napětí na složení vodného roztoku kyseliny octové při konstantní teplotě.

Ověření Szyskowského rovnice.

### Teoretická část:

Z definice povrchového napětí kapalin vyplývá, že:

$$\gamma = \frac{F}{l} \quad (1)$$

kde  $\gamma$  je povrchové napětí [ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ],  $F$  je síla [ $\text{N}$ ] a  $l$  je délka [ $\text{m}$ ]. Povrchové napětí lze měřit několika metodami (prstencová, bublinková, metoda kapilární elevace, atd.). K určení závislosti povrchového napětí vodného roztoku na koncentraci kyseliny octové je nejvhodnější metoda stalagmometrická.

Stalagmometrická metoda je metoda relativní, kdy k určení povrchového napětí studovaného vodného roztoku je nutno znát povrchové napětí srovnávací kapaliny-rozpouštědla, v našem případě vody. Metoda je založena na počítání kapek sledované kapaliny (roztok či voda) vytékající kapilárou z kontrolního objemu stalagmometru. Ve chvíli odtržení kapky od ústí kapiláry stalagmometru platí:

$$2\pi r \gamma = m^{\text{kapka}} \cdot g \quad (\text{pro vodu: } 2\pi r \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{kapka}} \cdot g) \quad (2)$$

kde  $r$  je poloměr kapiláry stalagmometru,  $m$  a  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  je hmotnost kapky roztoku a vody,  $\gamma$  a  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  jsou povrchové napětí roztoku a vody a  $g$  je gravitační zrychlení.

Jednoduchým porovnáním obou výrazů dostaneme:

$$\frac{\gamma}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m^{\text{kapka}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{kapka}}} \quad (3)$$

Dále pro celkový objem stalagmometru ( $V_S$ ) platí:  $V_S = n \cdot V^{\text{kapka}} = n \frac{m^{\text{kapka}}}{\rho}$

kde  $\rho$  je hustota a  $n$  je počet kapek sledovaného roztoku. Vyjádřením hmotnosti kapky dostaneme:

$$m^{kapka} = \frac{V_S \cdot \rho}{n} \quad (\text{pro vodu: } m_{H_2O}^{kapka} = \frac{V_S \cdot \rho_{H_2O}}{n_{H_2O}}) \quad (4a,b)$$

po dosažení rovnic (4a) a (4b) do rovnice (3) se po úpravě získá vztah pro povrchové napětí sledovaného roztoku:

$$\gamma = \frac{\rho \cdot n_{H_2O}}{\rho_{H_2O} \cdot n} \cdot \gamma_{H_2O} \quad (5)$$

Závislost povrchového napětí na koncentraci roztoku je popsána Szyskowského rovnicí:

$$\gamma_{H_2O} - \gamma = a \cdot \ln(1 + b \cdot c) \quad (6)$$

kde  $\gamma_{H_2O}$  je povrchové napětí čisté vody,  $\gamma$  je povrchové napětí daného roztoku,  $a$  a  $b$  jsou konstanty pro danou látku a rozpouštědlo. Rovnice (6) platí, pokud se příliš neliší molární objemy obou složek.

### Pracovní postup:

1) Připravte si vodný roztok kyseliny octové tak, že do odměrky 100 ml nadávkujte objem 0,5 ml kyseliny (pomocí byrety) a doplňte destilovanou vodou po rysku. Výsledný roztok intenzivně promíchejte. Tento postup opakujte pro různé objemy kyseliny octové (1, 3, 5, 10, 15 a 18 ml). Počet roztoků upřesní vyučující.

2) Suchý a čistý stalagmometr se upevní do stojanu tak, aby výtoková kapilára směřovala kolmo dolů. Pomocí balónku se do stalagmometru nasaje studovaná kapalina až nad horní rysku kontrolního objemu stalagmometru. Potom se balónek odstraní a z kapiláry stalagmometru začíná kapalina odkapávat. Počítání kapek začíná v okamžiku, kdy kapalina dosáhne horní rysky kontrolního objemu stalagmometru a končí v okamžiku, kdy kapalina dosáhne spodní rysky. Uvedené měření provedete pro každou předloženou kapalinu a pro vodu pětkrát, a pak stanovíte aritmetický průměr počtu kapek. Vždy, když měníte studovanou kapalinu, dbejte na to, aby byl stalagmometr suchý a čistý (několikrát promýt etanolem, a potom pomocí balónku nebo vývěvy důkladně profouknout). Hustotu sledovaných kapalin stanovte pyknometricky (práce s pyknometrem je popsána v úloze parciální molární zlomky).



### **Pokyny pro vypracování:**

Na základě známého množství kyseliny octové v daném vodném roztoku vypočítejte jednotlivé molární koncentrace kyseliny octové ( $M=60,053 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , hustota viz tab1). Hustotu a povrchové napětí vody naleznete v tabulkách (viz níže) pro příslušnou laboratorní teplotu.

Hodnoty molárních koncentrací a počtu kapek uveďte v tabulce spolu s vypočítanými hodnotami povrchového napětí jednotlivých roztoků. Do grafu vynesete  $\gamma$  na osu y a molární koncentraci  $c$  na osu x. Dále sestrojte graf závislosti  $\gamma_{H_2O} - \gamma$  na molární koncentraci  $c$ .

Experimentálními body proložte logaritmickou funkční závislost. Určení konstant Szyskowského rovnice proveďte graficky tj.z nelineární regresní analýzy pomocí grafického editoru MS-Excel.

**Tabulka 1**

T [°C]	$\rho_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{voda}}$ [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	$\gamma_{\text{voda}}$ [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
20	1049,3	998,2	72,58
23	1046,5	997,54	72,11
25	1043,7	997,043	71,81

Měřeno při tlaku 101,32 kPa.

## Acidobazická titrace, skleněná elektroda

### Cíl práce:

- 1) Proměřte titrační křivku pro titraci roztoku hydroxidu sodného kyselinou chlorovodíkovou a stanovte koncentraci NaOH v tomto roztoku.
- 2) Proměřte titrační křivku pro titraci roztoku kyseliny fosforečné. Z titrační křivky odhadněte hodnoty disociačních konstant kyseliny fosforečné a vypočítejte procentuální obsah jednotlivých disociačních forem této kyseliny na počátku titrace a v bodech ekvivalence.

### Teoretická část:

Skleněná elektroda patří mezi iontově selektivní elektrody a je velmi vhodná pro provádění běžných acidobazických titrací. Při zanedbání vlivu rušících iontů, které způsobují nelinearitu v bazické oblasti, můžeme psát pro potenciál skleněné elektrody:

$E = C - 0.059 \cdot \text{pH}$ . Pro praktická měření je však hodnota úseku a směrnice zjišťována kalibrací na známé pufrů.

Tvar titrační křivky při titraci zásady či vícesytné kyseliny lze vypočítat z podmínek I., II. a III. druhu (viz. skripta z fyzikální chemie II).

### Pracovní postup:

*Měření pH:* Ponořte pH-elektrodu do měřeného vzorku. Pokud na displeji není zobrazen režim měření pH (v horní části displeje), stiskněte opakovaně klávesu M, dokud se nezobrazí měření pH. Klávesou AR aktivujte funkci AutoRead, která kontroluje stálost měřeného signálu. Stálost signálu má vliv na reprodukovatelnost měřených hodnot. Klávesou RUN ENTER spustíte funkci AutoRead. Symbol AR na displeji bliká, dokud se měřená hodnota neustálí. Po ustálení signálu symbol AR přestane blikat. Další měření s funkcí AutoRead opět zahájíte klávesou RUN ENTER. Funkci AutoRead vypnete stiskem klávesy AR.

V první části úlohy je třeba ztitrovat 50 ml vzorku NaOH kyselinou chlorovodíkovou o dané koncentraci. Titrace je nutno provádět v místech s většími změnami pH s menšími přídávky titračního činidla (0.2 ml). Celková spotřeba kyseliny by neměla přesáhnout 25 ml.

Druhou částí úlohy je titrace vícesytné kyseliny ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) pomocí roztoku NaOH. Titrace je nutno provádět v místech s většími změnami pH s menšími přídávky titračního

činidla (0.2 ml). Celková spotřeba hydroxidu by neměla přesáhnout 25 ml. Na konci měření opláchněte

pH-elektrodu destilovanou vodou a umístěte do nasyceného roztoku KCl.

**Pokyny pro zpracování výsledků:**

Do grafu vyneseme závislosti pH a  $\text{dpH/dV}$  na objemu titračního činidla. Z titrační křivky zásady odečteme bod ekvivalence a vypočteme její koncentraci. Z titrační křivky vícesytné kyseliny odečteme v bodech poloviční a dvojnásobné ekvivalence příslušné hodnoty  $\text{pK}$  a vypočítáme disociační konstanty jednotlivých disociačních stupňů. Pomocí podmínek I., II., případně III. druhu vypočítáme procentuální obsah jednotlivých disociačních forem této kyseliny na počátku titrace a v bodech ekvivalence (příslušné pH odečteme z titrační křivky).

## Měření difuzního koeficientu

**Cíl práce:** Změřte difuzní koeficienty dvou elektrolytů

### Teoretická část:

Transport hmoty způsobený rozdílem koncentrací se nazývá difuze a je popisován pomocí 1. a 2. Fickova zákona, které mají v případě jednorozměrné difuze tvar :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = A \cdot D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad 1. \text{ Fickův zákon} \quad (1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad 2. \text{ Fickův zákon} \quad (2)$$

kde D je difuzní koeficient látky v daném prostředí.

V případě, že dochází k takzvané ustálené difuzi ( $dc/dt = 0$ ) je koncentrace lineárně závislá na prostorové souřadnici:

$$\frac{\partial c}{\partial x} \approx \frac{c_2 - c_1}{x_2 - x_1} \quad (3)$$

Tuto rovnici lze použít i v případech, které přísně vzato nejsou ustálené. Například v případě, že látka pomalu difunduje z objemu 2 do objemu 1, kde  $V_2 \ll V_1$  a dochází tedy k pomalé časové změně gradientu a lze za předpokladu ustálené difuze odvodit vztah:

$$\ln\left(1 - \frac{c_1 V_1}{n_2^0}\right) = -D \frac{\pi d^2}{4 \cdot l \cdot V_2} \cdot t \quad (4)$$

kde  $c_1$  je aktuální koncentrace difundující látky v čase  $t$ . Výchozí látkové množství této látky bylo umístěno do objemu  $V_2$  je označeno  $n_2^0$ . K difuzi z objemu  $V_2$  do  $V_1$  dochází kapilárou o délce  $l$  a průměru  $d$ , tak aby byl zajištěn transport hmoty pouze podél jedné prostorové souřadnice.

### Pracovní postup:

Připravte do kádinky 25 cm<sup>3</sup> roztoku o koncentraci 1 mol.dm<sup>-3</sup> a 5 cm<sup>3</sup> tohoto roztoku nasajte do injekční stříkačky, která slouží jako stripovací nádobka. Jehla k injekční stříkačce má délku  $l = 4$  cm a vnitřní průměr  $d = 0.7$  mm a slouží jako kapilára, ve které dochází k difuzi. Stříkačku a hlavně jehlu opláchněte destilovanou vodou. Po naplnění kádinky 1 dm<sup>3</sup> destilované vody, do kádinky umístěte magnetické míchadlo a vodivostní celu a odečtěte výchozí vodivost destilované vody  $\kappa_0$ . Vložte injekční stříkačku (objem  $V_2$ ) do kádinky, tak aby horní hladiny v kádince i v stříkačce byly na stejné úrovni. Odečtěte vodivost roztoku po

jedné minutě po dobu cca 40 min. Po uplynutí této doby určete vodivost roztoku v nekonečném čase  $\kappa_{\infty}$  několikerým vypláchnutím obsahu stříkačky do kádinky. Po vymytí nádobí destilovanou vodou proměřte stejným způsobem další vzorek.

### **Pokyny pro zpracování výsledků**

Z hodnot vodivosti na počátku, v nekonečném čase a v průběhu difuze lze určit hodnotu levé strany rovnice 5.

$$\ln\left(1 - \frac{c_1 V_1}{n_2^0}\right) \approx \ln\left(\frac{\kappa_{\infty} - \kappa(t)}{\kappa_{\infty} - \kappa_0}\right) \quad (5)$$

Po vynesení hodnot levé strany rovnice 4 na čase ze směrnice přímkové závislosti určete difuzní koeficient předložených vzorků.

## Fázový diagram tříložkové soustavy

**Cíl práce:** 1) Sestrojte fázový diagram soustavy tří kapalin – kyselina octová – voda – organické rozpouštědlo.

2) Sestrojte v tomto diagramu dvě konody.

### Teoretická část:

V systémech obsahujících více fází se uplatňuje Gibbsův zákon fází, který má při proměnných tlaku a teplotě tvar

$$f + v = s + 2$$

kde **f** značí počet fází, **v** je počet stupňů volnosti, **s** je počet složek.

V našem případě jde o systém dvou omezeně mísitelných nebo nemísitelných kapalin (voda a vzorek rozpouštědla), s nimiž je kyselina octová mísitelná ve všech poměrech. Tento systém má buď dva (v homogenní oblasti) nebo jeden stupeň volnosti (v oblasti dvou konjugovaných fází). V tomto druhém případě můžeme nezávisle měnit složení pouze jedné fáze, přičemž složení druhé fáze je tím již určeno. Při konstantním tlaku a teplotě je nejlépe vyjádřit závislost složení obou fází na celkovém složení systému pomocí trojúhelníkového diagramu, jehož vrcholy odpovídají vždy 100% jedné složky. Trojúhelník je rozdělen na dvě části binodální křivkou. Pod křivkou se nachází heterogenní oblast koexistence dvou fází, nad ní je homogenní roztok. Spojnice, spojující body na binodální křivce, jež odpovídají složení konjugovaných fází, se nazývají konody. Podél konody se mění hmotnostní zastoupení každé fáze, ale jejich složení zůstává konstantní. Platí zde pákové pravidlo. Obecně nejsou konody rovnoběžné ani se základnou trojúhelníku, ani navzájem. Teoreticky by se měly protnout v jednom bodě ležícím mimo diagram.

### Pracovní postup:

- 1) Stanovení binodální křivky: Do deseti titračních baněk si připravte vzorek rozpouštědla a vodu v poměrech 9:1 až 1:9 (9 cm<sup>3</sup> vody + 1 cm<sup>3</sup> rozpouštědla ... 1 cm<sup>3</sup> vody + 9 cm<sup>3</sup> rozpouštědla) a za neustálého míchání titrujte ledovou kyselinou octovou. Před dosažením bodu ekvivalence se zřetelné rozdělení na dvě fáze změní v jemný zákal, který se další kapkou kyseliny octové vyčeří. Každé stanovení nejméně jednou zreprodukuje.

- 2) Stanovení konod proved'te tak, že si do dělicí nálevky připravíte směs  $10 \text{ cm}^3$  vody a stejný objem vzorku a k nim přidáte asi  $0,3$  až  $0,8 \text{ cm}^3$  ledové kyseliny octové. Směs v dělicí nálevce nejméně 10 minut intenzivně protřepávejte. Po rozdělení vrstev (vyčechení) odeberte z každé vrstvy vzorek do váženky (3 až 4 g) a na analytických vahách zvažte. Pak celý tento vzorek titrujte odměrným roztokem NaOH pro zjištění obsahu kyseliny octové (%hmot.).

**Pokyny pro zpracování výsledků:**

Uveďte vzorek, s kterým pracujete, запиšte laboratorní teplotu (může částečně ovlivnit tvar křivky).

ad 1) Vyjádřete složení směsi odpovídajících binodální křivce v hmotnostních %. Údaje seřaďte do tabulky a vyneste je do grafu. Při tvorbě grafu vynášejte obsah vody a vzorku na x-ovou osu a veďte rovnoběžky se stranami trojúhelníku, jejichž průsečík je bodem binodály.

ad 2) Zapište do tabulky údaje odpovídající složení obou konjugovaných fází. Vyznačte na binodále body odpovídající složení konjugovaných fází a zakreslete obě konody.

## Reakční kinetika

Základní úlohou reakční kinetiky je stanovení řádu reakce, rychlostní konstanty a aktivační energie reakce. Prvé dva údaje lze stanovit, známe-li průběh koncentrací jednotlivých reakčních komponent v závislosti na čase. Obecné závislosti koncentrace ~ čas lze získat integrací kinetických diferenciálních rovnic. Z výsledných vztahů je možné stanovit rychlostní konstantu reakce.

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

$$d[A]/dt = -k_1 \cdot [A] \quad (1)$$

výraz:  $\ln(a/[A]) = k_1 t$  (2)

kde  $[A]$  je aktuální koncentrace látky A,  $a$  je počáteční koncentrace látky A,  $k_1$  je rychlostní konstanta I. řádu reakce a  $t$  je aktuální čas reakce.

Pro II. řád reakce, tj. reakce typu  $A + B \xrightarrow{k_2}$  zplodiny, lze pro úbytek látky A psát

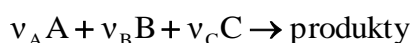
$$d[A]/dt = -k_2 [A] \cdot [B] \quad (3)$$

Řešením této diferenciální rovnice je výraz

$$k_2 t = \frac{1}{b-a} \cdot \ln \frac{a[B]}{b[A]} \quad (4)$$

kde  $[A]$ ,  $[B]$  jsou aktuální koncentrace látek A, B,  $a$ ,  $b$  jsou počáteční koncentrace látek A, B,  $k_2$  je rychlostní konstanta reakce II. řádu,  $t$  je aktuální čas reakce.

Řád reakce je obecně určen sumou exponentů, kterými umocňujeme koncentrace jednotlivých reakčních komponent v kinetické diferenciální rovnici. Pro rychlost  $r$  reakce se stechiometrií



může platit například diferenciální kinetická rovnice

$$r = k[A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c \quad (5)$$

kde exponenty  $a$ ,  $b$ ,  $c$  udávají řády reakce na jednotlivé složky. Jejich součet  $a+b+c = n$  udává celkový řád reakce. Jednotlivé řády i celkový řád reakce mohou být jakákoliv reálná čísla.

Řády jednotlivých složek stanovíme tak, že sledujeme změnu koncentrace jedné z reagujících komponent v čase při zachování konstantnosti koncentrace ubývající složek, tzn. když jsou vůči uvažované složce ve značném nadbytku. Pak např. pro složku A platí z rovnice (5)

$$r = k'[A]^a \quad (6)$$

kde  $k'$  je nová rychlostní konstanta.

Zjistíme-li rychlost reakce při minimálně dvou koncentracích látky, můžeme vypočítat její reakční řád:



$$r_1 = k'[A]_1^a, \quad r_2 = k'[A]_2^a, \quad \text{potom}$$

$$a = \log \frac{r_2}{r_1} / \log \frac{[A]_2}{[A]_1} \quad (7)$$

Aktivační energii určujeme ze znalosti závislosti rychlostní konstanty na teplotě. Pro rychlostní konstantu  $k$  plyna ( Arrheniova teorie):

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (8)$$

kde  $A$  je frekvenční faktor, veličina významově spojená s počtem srážek molekul,  $E$  je aktivační energie reakce,  $T$  je teplota, při níž reakce probíhá,  $R$  je plynová konstanta.

Ze znalosti  $k$  při dvou teplotách lze stanovit  $E$ , neboť

$$E = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (9)$$

Pokud rovnici 8 převedeme na rovnici přímky ve tvaru:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}, \quad (10)$$

lze určit aktivační energii ze směrnice přímky a hodnotu frekvenčního faktoru z úseku dané přímky.

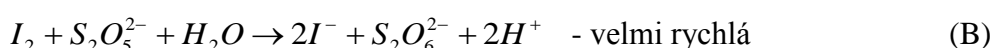
## Stanovení reakčního řádu pro jednotlivé složky u Landoltovy reakce

**Cíl práce:** 1) Stanovte reakční řády jednotlivých složek Landoltovy reakce

2) Určete aktivační energii na základě měření reakční rychlosti při dvou teplotách

### Teoretická část:

Landoltovou reakcí je nazýváno soubor dvou následující reakcí (v angličtině známé pod názvem „Iodine clock reaction“):



V první pomalejší reakci (A), u které se stanovují reakční řády jednotlivých komponent, se iodičnan redukuje jodidem v kyselém prostředí na jód. Reakcí vzniklý jód se využívá k indikaci reakční rychlosti: jód reaguje s thiosířičitanem ve vodném prostředí (B). Tato reakce je mnohonásobně rychlejší než reakce (A). Bude-li v reakční směsi vedle  $IO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $H^+$  přítomen i  $S_2O_5^{2-}$ , bude spotřebovávat jód vznikající reakcí (A) tak dlouho, dokud se veškerý thiosířičitan nespoteřebuje.

Reakční řády se stanovují u pomalejší reakce, ve které se molekularita neztotožňuje s řádem reakce. Pro rychlost reakce lze napsat:

$$\bar{v} = -\frac{dn}{dt} = k \cdot [IO_3^-]^a \cdot [I^-]^b \cdot [H^+]^c \quad (12)$$

kde  $dn$  je úbytek některé ze tří komponent za čas  $dt$ ,  $k$  je rychlostní konstanta a  $a$ ,  $b$ ,  $c$  jsou **řády reakce** na jednotlivé komponenty. Bude-li rychlost reakce během  $dt$  konstantní, můžeme v rovnici (1) přepsat na tvar:

$$-\frac{\Delta n}{dt} = k \cdot [IO_3^-]^a \cdot [I^-]^b \cdot [H^+]^c \quad (13)$$

kde  $\Delta n$  je úbytek libovolné reakční složky za čas  $dt$ . Čas je dobu od okamžiku zahájení reakce až po okamžik vyčerpání  $S_2O_5^{2-}$ , pak  $\Delta n$  můžeme považovat za celkovou spotřebu  $S_2O_5^{2-}$ . Tento okamžik vyčerpání se projeví produkcí jodu reakcí (A), které je možno indikované modrým zbarvením se škrobovým indikátorem. Požadavku konstantní rychlosti za čas  $dt$  vyhovíme tím, že reakční složky budeme brát v nadbytku vůči  $S_2O_5^{2-}$  a tím jejich pokles během reakce bude zanedbatelný.

O tom, do jaké míry je splněn předpoklad, že reakční rychlost je za čas  $dt$  konstantní, se přesvědčíme, měníme-li koncentrace  $S_2O_5^{2-}$ . Pokud je čas reakce přímo úměrný koncentraci  $S_2O_5^{2-}$ , lze předpokládat, že reakční rychlost je konstantní (I řada pokusů).

**Stanovení reakčního řádu:** Pro dva pokusy lišící se jen koncentrací jedné složky v reakční směsi (např.  $IO_3^-$ ) lze psát (ostatní látky se zahrnou do konstanty):

$$-\frac{\Delta n_1}{dt_1} = k' \cdot [IO_3^-]_1^a; \quad -\frac{\Delta n_2}{dt_2} = k' \cdot [IO_3^-]_2^a \quad (14)$$

Po integraci  $dt$  v mezích od 0 do  $t$ :

$$-\Delta n_1 = k' \cdot [IO_3^-]_1^a \cdot t_1; \quad -\Delta n_2 = k' \cdot [IO_3^-]_2^a \cdot t_2$$

Podělením rovnic dostaneme:

$$\frac{\Delta n_2}{\Delta n_1} = \left( \frac{[IO_3^-]_2}{[IO_3^-]_1} \right)^a \cdot \frac{t_2}{t_1} \quad (15)$$

Jelikož všechny reakce probíhají vždy ve stejném objemu platí:  $\Delta n_2 = \Delta n_1$

Zvolíme si koncentraci jodičnanu 2  $m$ -násobkem koncentrace jodičnanu 1:

$$[IO_3^-]_2 = m [IO_3^-]_1 \quad \Rightarrow \quad m = \frac{[IO_3^-]_2}{[IO_3^-]_1} \quad (16)$$

Pak po dosazení (5) do (4) dostaneme:

$$1 = m^a \cdot \frac{t_2}{t_1} \quad \Rightarrow \quad a = \frac{\ln \frac{t_1}{t_2}}{\ln m} \quad (17)$$

kde  $t_1$  a  $t_2$  jsou časy reakce pro dvě různé koncentrace látek o poměru  $m$  (5).

Jelikož celkový objem reakční směsi je vždy konstantní lze koncentrace v nahradit počtem molů, které jsou známy z objemu ( $V$ ) a koncentrace roztoků daných do reakce. Koncentrace látky daných do reakce jsou stejné ( $c_{(IO_3^-)_1} = c_{(IO_3^-)_2}$ ). Z (5) tedy vyplývá:

$$m = \frac{[IO_3^-]_2}{[IO_3^-]_1} = \frac{n_{(IO_3^-)_2}}{n_{(IO_3^-)_1}} = \frac{c_{(IO_3^-)_2} \cdot V_{(IO_3^-)_2}}{c_{(IO_3^-)_1} \cdot V_{(IO_3^-)_1}} \quad \Rightarrow \quad m = \frac{V_{(IO_3^-)_2}}{V_{(IO_3^-)_1}} \quad (18)$$

Stejným způsobem se stanoví i koeficient  $b$  a  $c$ , budeme-li udržovat konstantní koncentrace  $IO_3^-$  a měnit postupně koncentrace  $I^-$  (v případě  $b$ ), respektive měnit koncentrace  $H^+$  a udržovat konstantní koncentrace  $IO_3^-$  a  $I^-$  (v případě  $c$ ).

Koncentrace  $H^+$  iontů v reakci je určována acetátovým pufrům (směs kyseliny octové a octanu sodného), jehož  $pH$  lze spočítat dle Henderson-Hasselbalchovy rovnice:

$$-\log[H^+] = pH = pK_A + \log \frac{[AcONa]}{[AcOH]} \quad (19)$$

kde  $K_A$  je disociační konstanta kyseliny,  $[AcONa]$  a  $[AcOH]$  jsou koncentrace octanu sodného a kyseliny octové v reakční směsi. Stejně jako v předcházejícím případě je objem reakční směsi stejný a je možno koncentrace nahradit počtem molů:

$$-\log[H^+] = pH = pK_A + \log \frac{n_{AcONa}}{n_{AcOH}} \quad (20)$$

Po odlogaritmování lze pro koncentraci  $H^+$  napsat:

$$\text{Pro jednu koncentraci } [H^+]_1 = K \cdot \frac{n_{AcONa1}}{n_{AcOH1}} \quad \text{a} \quad \text{druhou } [H^+]_2 = K \cdot \frac{n_{AcONa2}}{n_{AcOH2}} \quad (21)$$

Obdobně jako v předchozím případě si zvolíme koncentrace  $H^+$  iontů v jedné reakci  $m$ -násobkem koncentrace  $H^+$  iontů v druhé reakci a za koncentrace  $H^+$  dosadíme z (10):

$$[H^+]_2 = m [H^+]_1 \quad \Rightarrow \quad m = \frac{[H^+]_2}{[H^+]_1} = \frac{K \cdot \frac{n_{AcONa2}}{n_{AcOH2}}}{K \cdot \frac{n_{AcONa1}}{n_{AcOH1}}} = \frac{n_{AcONa1} \cdot n_{AcOH2}}{n_{AcONa2} \cdot n_{AcOH1}} \quad (22)$$

A stejně jako v předchozím případě, počet molů látek lze nahradit objemy látek, protože koncentrace octanu draselného i kyseliny octové jsou stejné a tedy se vykrátí. Pro **výpočet poměru  $H^+$  iontů** tedy platí:

$$m = \frac{[H^+]_2}{[H^+]_1} = \frac{V_{AcONa1} \cdot V_{AcOH2}}{V_{AcONa2} \cdot V_{AcOH1}} \quad (23)$$

**Aktivační energie:** Důležitou veličinou každé reakce je aktivační energie ( $E_A$ ), která souvisí s rychlostní konstantou reakce. Vypočítá se z Arrheniovy rovnice (8) ze znalosti dvou rychlostních konstant při dvou teplotách pro stejnou reakci za stejných koncentracích všech složek. Po integraci rovnice (2) pro  $dt$  od  $0$  do  $t$  pro platí:

$$\text{Pro teplotu } T_1 \text{ platí: } \Delta n = -k_1 \cdot [IO_3^-]^a \cdot [I^-]^b \cdot [H^+]^c t_1$$

$$\text{Pro teplotu } T_2 \text{ platí: } \Delta n = -k_2 \cdot [IO_3^-]^a \cdot [I^-]^b \cdot [H^+]^c t_2$$

$$\text{Podělením dostaneme:} \quad 1 = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{t_1}{t_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2}$$

kde  $t_1$  a  $t_2$  jsou časy reakcí (objevení modrého zabarvení) při dvou teplotách.

### **Pracovní postup:**

Reakci provádíme sléváním dvou roztoků. V následující tabulce je uveden příklad záznamu pokusů s udáním minimálního a maximálního objemu základních roztoků, která by měla být užita, aby se dospělo k dobře měřitelné reakční době. **Roztok č. 1** se připraví smísením  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{KIO}_3$  a acetátového pufru (kyselina octová a octan sodný o koncentraci  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). **Roztok č. 2** se připraví z  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{KI}$ ,  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  a  $1 \text{ cm}^3$  škrobového mazu. Oba roztoky se **doplň vodou do  $50 \text{ cm}^3$** .

Reakce se zahájí slitím obou roztoků ( $t = 0 \text{ s}$ ) a měří se čas až po objevení modrozelenohnědého zabarvení. Naměřené objemy do dalších řady pokusu volíme vždy tak aby se reakční doba pohybovala kolem 30-40 sekund. Celkem se měří 4 řady po 5 pokusech při laboratorní teplotě.

První řada: roztok č. 1 má konstantní složení, mění se koncentraci  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  v roztoku č.2. Naměřené doby jsou v jistém rozmezí přímo úměrné koncentracím. Koncentraci, která leží v tomto rozmezí a odpovídá době cca 30-40 sekund, volte za základ pro zbývající pokusy. Kontrolu úměrnosti reakční doby a koncentrace hydrogensířičitanu proveďte graficky.

Druhá řada: roztok č. 2 má konstantní složení a měníme koncentraci  $\text{IO}_3^-$  v roztoku č.1.

Třetí řada: roztok č. 1 má konstantní složení a měníme koncentraci  $\text{I}^-$  v roztoku č.2.

Třetí řada: roztok č. 2 má konstantní složení a měníme koncentraci  $\text{H}^+$  změnou poměru koncentrace kyseliny octové a octanu sodného. Objem kyseliny octové musí být vždy větší než objem octanu sodného, jinak je reakce velmi pomalá.

Aktivační energii získáme tak že libovolný pokus z předcházejících pokusů (jehož reakční doba bude asi 40-50 s) zopakujeme ještě 2x při laboratorní teplotě. Poté ohřejte termostat o cca  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  a tento pokus opakujeme ještě 3x. K výpočtu berte aritmetický průměr.

**Pokyny pro zpracování výsledků:**

a) Získané výsledky shrňte do přehledné tabulky podobné následující.

řada pokusů	číslo pokusu	roztok č.1 (cm <sup>3</sup> )			roztok č.2 (cm <sup>3</sup> )		reakční doba
		AcOH	AcONa	KIO <sub>3</sub>	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
<b>I</b>	1					2,5	
	2					5,0	
	3	10	5	5	10	7,5	
	4					10,0	
	5					15,0	
<b>II</b> řád IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1			2			
	2			.			
	3	10	5	.	10	zvolíme dle I	
	4			.			
	5			20			
<b>III</b> řád I <sup>-</sup>	1				6		
	2				.		
	3	10	5	zvolíme dle II	.	zvolíme dle I	
	4				.		
	5				16		
<b>IV</b> řád H <sup>+</sup>	1	8	5				
	2	.	.				
	3	.	.	zvolíme dle II	10	zvolíme dle I	
	4	.	.				
	5	12	4				

b) Závislost reakční doby na objemu S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> (první řady pokusů) znázorněte graficky.

c) Ze získaných dat vypočtěte reakční řády jednotlivých složek dle rovnic (17,18,23). K výpočtu použijte pro daný řád reakce vždy dva ze získaných údajů (např: pokusy 1-2, 1-3, 2-3, 2-4, 3-5 ...) a z výsledků berte průměr. Na základě vypočtených hodnot *a*, *b*, *c* navrhnete kinetickou rovnici reakce (A).

d) Vypočtěte aktivační energii reakce.

## Závislost rychlostní konstanty rozpadu komplexu $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ na teplotě

**Cíl práce:** 1) Určete hodnoty rychlostních konstant rozpadu komplexního anionu

$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  ve vodě při různých teplotách,

2) Určete aktivační energii dané reakce a frekvenční faktor.

### Teoretická část:

Barevná křivka roztoku je závislost absorpce 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 absorpce při vhodné vlnové délce s časem. Hodnota absorpce  $A$  v daném čase souvisí s koncentrací komplexu  $[K]$  na základě Lambert-Beerova zákona:

$$A = \varepsilon_{(\lambda,T)} \cdot [K] \cdot l \quad (24)$$

kde  $\varepsilon_{(\lambda,T)}$  je absorpční koeficient a  $l$  je tloušťka kyvety.

Pro rozpad komplexu  $K$  v případě reakce I řádu je řešením diferenciální rovnice

$$d[K]/dt = -k_1 \cdot [K] \quad (25)$$

výraz:  $\ln([K]_0/[K]) = k_1 t$  (30)

kde  $[K]$  je aktuální koncentrace komplexu  $K$  v  $\text{mol.l}^{-1}$ ,  $[K]_0$  je počáteční koncentrace komplexu  $K$  v  $\text{mol.l}^{-1}$ ,  $k_1$  je rychlostní konstanta v  $\text{s}^{-1}$  a  $t$  je aktuální čas reakce v  $\text{s}$ .

Po dosazení za koncentrace  $[K]$  a  $[K]_0$  z rovnice (24) do rovnice (30) dostáváme výraz:

$$\ln(A_0/A) = k_1 t \quad (31)$$

### Pracovní postup:

Nejprve zapněte termostat a nastavte požadovanou hodnotu teploty (určí vyučující). Nechte aspoň 10 min temperovat po dosažení požadované teploty. Jako srovnávací prostředí použijeme destilovanou vodu. Kyvetu s destilovanou vodou vložte do kyvetového prostoru a nechte temperovat. Před vlastní měření závislosti absorpce na čase proměřte vodu jako srovnávací prostředí při dané vlnové délce (cca 455 nm-určí vyučující).

Potom připravte potřebné roztoky. Manganistan draselný ( $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) navažte na analytických vahách. Navážku rozpusťte v destilované vodě v odměrné baňce a doplňte po

značku na objem  $100 \text{ cm}^3$ . Kyselinu šťavelovou ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) navažte na předvážkách a rozpust'te ve  $100 \text{ cm}^3$  destilované vody (odměřte válečkem) v kádince. Roztok síranu manganatého je již připraven. V kádince objemu  $25 \text{ cm}^3$  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  $l = 1 \text{ cm}$ . Kyvetu se vzorkem vložte do kyvetového prostoru a nechte cca 5 min temperovat.

1) Sledujte změnu absorbance při vlnové délce odpovídající maximu barevné křivky (cca 455 nm-určí vyučující). Absorbanci zaznamenáváme pomocí funkce RATE příslušného programu na počítači po dobu 30 minut (pro vyšší teploty kratší interval-určí vyučující), dokud neklesne pod 0,01. Poté opakujeme podobným způsobem další měření při různých teplotách.

### **Pokyny pro zpracování výsledků:**

1) Vykreslíme do grafu závislosti absorbance  $\sim$  čas pro jednotlivé teploty reakce.

2) Protože uvedená reakce při nízkých teplotách neprobíhá dostatečně rychle, má závislost absorbance  $\sim$  čas 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. Hodnoty rychlostních konstant stanovíme graficky při použití vztahu (31).

3) Z vypočtených hodnot rychlostních konstant sestavíme graf závislosti  $\ln k \sim 1/T$ . Ze směrnice přímky vypočteme hodnotu aktivační energie dle vztahu (10). Hodnotu frekvenčního faktoru určíme z úseku přímky (vztah (10)).



## Molární refrakce

**Cíl práce:** 1) Identifikace tří čistých kapalin.

2) Stanovení hodnoty molární refrakce  $R_M$  pevného vzorku, porovnání experimentální hodnoty  $R_M$  s hodnotou  $R_M$  pro tutéž látku získanou podle její struktury na základě tabelárních hodnot vazebných a atomových refrakcí.

3) Určení obsahu enol- a ketoformy v acetocyanu etylnatém pomocí  $R_M$ .

### Teoretická část:

Molární refrakce dané látky při určité vlnové délce představuje pro tuto látku charakteristickou konstantu, nezávislou na tlaku, teplotě a prakticky ani na skupenství. Tato veličina je dána vztahem

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (1)$$

kde  $n$  je index lomu dané látky naměřený zpravidla ve viditelné oblasti vlnové délky,  $V_M$  je molární objem látky,  $M$  je molární hmotnost látky a  $\rho$  je hustota látky. U málo polárních látek je možné  $R_M$  považovat za aditivní veličinu a vypočítat její hodnotu na základě stechiometrického součtu atomových refrakcí (s ohledem na způsob vazby daného atomu) nebo vazebných refrakcí – obojí lze nalézt v tabulkách. Molární refrakce směsi  $R_M(s)$  dvou různých látek (ozn. 1 a 2) je dána vztahem

$$R_M(s) = \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} \cdot \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho_s} = R_M(1)x_1 + R_M(2)x_2 \quad (2)$$

kde  $\rho_s$  resp.  $n_s$  jsou hustota, resp. index lomu směsi,  $M_{1,2}$  je molární hmotnost látek 1 a 2,  $R_M(1,2)$  a  $x_{1,2}$  jsou molární refrakce a molární zlomek látek 1 a 2. Pro tuto směs zároveň platí jednoduchá látková bilance  $x_1 + x_2 = 1$ .

Molární refrakce směsi dvou látek stejné molekulové hmotnosti, ale různé struktury (např. enol- a ketoforma dané sloučeniny) je dána opět vztahem (2). V tomto případě však platí

$$M_1 x_1 + M_2 x_2 = M \quad (3)$$

### Pracovní postup:

1) U daných tří čistých kapalin (znáte jejich strukturální vzorce a molární hmotnosti, ale nevíte, která je která) změřte refraktometricky při 20 °C index lomu  $n$  a pyknometricky hustotu  $\rho$  pomocí vzorce

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{m_3 - m_2} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

kde  $m_1$  je hmotnost pyknometru s látkou,  $m_2$  je hmotnost suchého pyknometru,  $m_3$  je hmotnost pyknometru s vodou a  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  je hustota vody, která činí při 20 °C 0,9982 g.cm<sup>-3</sup>. Na základě znalosti hodnot  $n$  a  $\rho$  pro každou látku a tří různých hodnot  $M$  vypočítejte pomocí vztahu (1) pro tuto látku tři možné varianty experimentální hodnoty  $R_M$ . Poté na základě tabelárních hodnot vazebných a atomových refrakcí vypočítejte pro každou z předložených tří látek teoretickou hodnotu  $R_M$ . Porovnáním teoretických a experimentálních hodnot  $R_M$  identifikujte předložené látky.

2) Vytvořte vodné roztoky dané tuhé látky o koncentracích 5, 10 a 20 % hmotnostních. U každého roztoku zjistěte  $\rho_s$  a  $n_s$  při 20 °C ( viz úkol 1) a vypočítejte koncentraci roztoků v molárních zlomcích. Ze získaných výsledků vypočítejte podle vztahu (2) hodnoty  $R_M(s)$ . Do grafu vynesete závislost  $R_M(s)$  na  $x_1$ , která je podle vztahu (2) přímková s úsekem pro  $x_1 = 0$  rovných  $R_M(\text{H}_2\text{O})$  a se směrnici  $R_M(1) - R_M(\text{H}_2\text{O})$ . Pomocí těchto dvou parametrů zmíněné přímkové závislosti vypočtete experimentální hodnotu  $R_M(1)$ . Na základě známého strukturního vzorce daného vzorku vypočtete pomocí tabelárních vazebných a atomových refrakcí teoretickou hodnotu  $R_M(1)$ .

3) Změřte refraktometricky  $n$  a polyknometricky  $\rho$  ( viz úkol 1) předloženého vzorku acetoctanu etylnatého za dané teploty. Na základě strukturních vzorců enol- a ketoformy acetoctanu etylnatého při použití tabelárních hodnot atomových a vazebných refrakcí vypočítejte pomocí vztahů (2) a (3) molární zlomky obou forem ve vzorku.

### **Pokyny pro zpracování výsledků:**

- 1) Výsledky měření i výpočtů zpracujte do tabulky. Ke každé čisté látce přiřaďte správný název a odpovídající molární hmotnost.
- 2) Graficky zpracujte závislost  $R_M(s)$  na  $x_1$ . Uveďte experimentální a teoretickou hodnotu  $R_M(1)$  charakteristickou pro pevný vzorek.
- 3) Uveďte molární zlomky enol- a ketoformy acetoctanu etylnatého.

## L10. MOLÁRNÍ REFRAKCE

ATOMOVÉ A IONTOVÉ REFRAKCE [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	
Ba <sup>2+</sup>	3,94
Br <sup>-</sup>	12,14
Br	8,865
Ca <sup>2+</sup>	1,19
Cs <sup>+</sup>	6,15
Cl	5,967
Cl <sup>-</sup>	9,3
F	2,65
I	13,9
I <sup>-</sup>	18,07
K <sup>+</sup>	2,12
Na <sup>+</sup>	0,457

CaCl <sub>2</sub> :	Mr = 110,99	$n_D^{20} = 1,520$
NaCl:	Mr = 58,443	$n_D^{20} = 1,544$
KCl:	Mr = 74,551	$n_D^{20} = 1,490$
KI:	Mr = 166,202	$n_D^{20} = 1,677$

ATOMOVÁ REFRAKCE ( $\text{cm}^3$ )	
C	2,418
H	1,100
O=	2,211
O-N	1,643
-O-(R)	1,525
F	0,997
Cl	5,967
Br	8,865
I	13,90
=N-(C)	2,322
-N	2,499
	2,840
N	3,070
-S-	7,690
CN	5,459
Dvojná vazba mezi dvěma uhlíky	1,733

1) v eterech    2) ve skupině -OH apod.

<b>REFRAKCE VAZEB (cm<sup>3</sup>)</b>	
C-H	1,676
C-C	1,296
C=C	4,17
	5,87
	6,24
C-C v cyklopropanu	1,49
C-C v cyklobutanu	1,37
C-C v cyklopentanu	1,26
C-C v cyklohexanu	1,27
C-C v arom. Sloučeninách (v benzenu)	2,668
C-F	1,44
C-Cl	6,51
C-Br	9,39
C-I	14,61
C-O v alkoholech	1,54
C-O v acetátech	1,46
C=O v metylketonech	3,49
C-S	4,61
C=S	11,91
C-N	1,57
C=N	3,76
C	4,82
O-H v alkoholech	1,66
O-H v kyselinách	1,80
S-H	4,80
S-S	8,11
S-O	4,94
N-H	1,76

## Permanenční dipólmoment

**Cíl práce:** Zjistěte permanenční dipólmoment předloženého vzorku rozpouštědla.

### Teoretická část:

Permanenční dipólmoment je jedna z vlastností látky, která má vliv na její interakci s elektromagnetickým zářením. Vzniká u asymetrických molekul, v nichž se vyskytují polární vazby. Při jeho výpočtu vycházíme z Claussius-Mossotiho rovnice:

$$P_M = R_M + \frac{N_A \cdot \mu^2}{9 \cdot \epsilon_0 \cdot k \cdot T} \quad (1)$$

kde  $R_M$  je molární refrakce, která je definována jako:

$$R_M = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{\bar{M}}{\rho} \quad (2)$$

a  $P_M$  je molární polarizace:

$$P_M = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{\bar{M}}{\rho} \quad (3)$$

$N_A$  je Avogadrova konstanta,  $\mu$  je permanenční dipólmoment,  $\epsilon_0$  je permitivita vakua,  $k$  je Boltzmanova konstanta,  $T$  je absolutní teplota,  $n_D$  je index lomu,  $\epsilon_r$  je relativní permitivita,  $\bar{M}$  je střední molární hmotnost a  $\rho$  roztoku je jeho hustota.

### Pracovní postup:

Nejprve je nutno naplnit kondenzátor čistým rozpouštědlem a změřit jeho kapacitu. Kondenzátor se plní tak, že na spodní hadičku se nasadí nálevka a kapalina se nalévá do kondenzátoru tak dlouho, dokud se neobjeví v horní hadičce. Tím je zaručeno, že byl z kondenzátoru vypuzen vzduch. Stejným způsobem je nutno proměřit také vzorky obsahující měřenou látku v koncentracích 2, 4, 6 a 8 % hmotnostních (**v tomto pořadí !**). Po změření kapacity kondenzátoru je nutno ještě změřit jejich hustotu a index lomu. Hodnotu indexu lomu a hustotu je potřeba změřit i čisté látce (**neměřit kapacitu !!!**) **Pozn.: Během měření, ani po něm, nesmí kondenzátor přijít do styku s vodou !!!**

### Pokyny pro zpracování výsledků:

Vypočítáme hodnotu molární refrakce pro čistý vzorek (molární hmotnost vzorku je na lahvi se vzorkem). Hodnoty relativních permitivit pro výpočet molární polarizace lze získat ze vztahu:

$$\frac{C_s}{C_{rozp}} = \frac{\epsilon_r}{\epsilon_{r_{rozp}}} \quad (5)$$

kde  $C_s$  je kapacita kondenzátoru se směsí a  $C_{rozp}$  hodnota kapacity kondenzátoru s čistým rozpouštědlem. Hodnotu relativní permitivity čistého rozpouštědla lze najít v tabulkách. Dále je třeba vypočítat hodnotu molární polarizace směsi z rovnice (3) (je třeba brát střední molární hmotnost směsi). Jelikož molární polarizace i refrakce jsou veličiny aditivní, lze psát:

$$P_{M_s} = P_{M_1} \cdot x_1 + P_{M_r} \cdot (1 - x_1) = P_{M_1} \cdot x_1 + R_{M_r} \cdot (1 - x_1) \quad (6)$$

Molární polarizaci rozpouštědla  $P_{M_r}$  můžeme v rovnici (6) nahradit molární refrakcí, protože používané rozpouštědlo nemá permanentní dipólmoment. Z rovnice (6) lze po úpravě vypočítat hodnotu  $P_{M_1}$  pro jednotlivá složení, sestojíme z nich závislost  $P_{M_1} \sim x_1$  a odečteme hodnotu  $P_{M_1}$  pro nulovou koncentraci. Takto získanou hodnotu molární polarizace vzorku použijeme při výpočtu permanentního dipólmomentu z rovnice (1). Při dosazování do této rovnice je třeba striktně používat jednotky SI.

## Absorpční spektrofotometrie

**Cíl práce:** 1) Změřte barevné křivky indikátoru při různém pH roztoku a rozhodněte, zda je barevná disociovaná nebo nedisociovaná forma.

2) Z maxim absorbance stanovte disociační konstantu indikátoru.

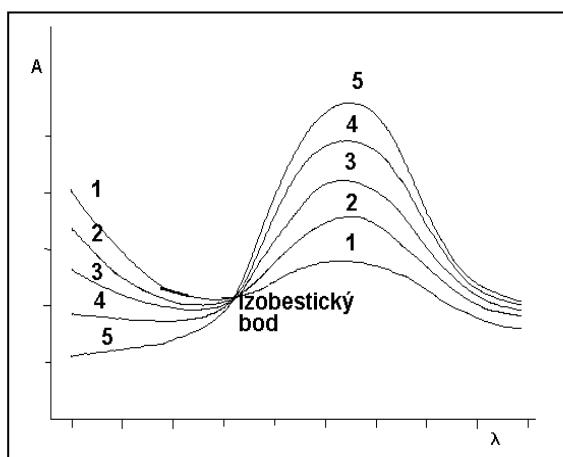
### Teoretická část:

Acidobazické indikátory jsou slabé kyseliny nebo zásady, u nichž má disociovaná forma jiné zabarvení než nedisociovaná. Pokud je barevná jen jedna z těchto forem, barevná křivka (což je závislost absorbance na vlnové délce) vykazuje ve viditelné oblasti spektra pouze jedno maximum. Absorbance  $A$  je definována jako dekadický logaritmus poměru intenzity záření dopadajícího a prošlého roztokem a je přímo úměrná koncentraci  $c$  barevné látky v roztoku (Lambert-Beerův zákon)

$$A = \log I_0/I = \varepsilon_{(\lambda)} l c \quad (1)$$

kde  $l$  je délka kyvety a  $\varepsilon_{(\lambda)}$  je molární absorpční koeficient při dané vlnové délce. V naší úloze je měřený indikátor vždy slabá kyselina, formálně označená jako HY. Pro jeho disociační konstantu tedy platí za předpokladu jednotkových aktivitních koeficientů a  $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$K = ([H^+].[Y^-]) / [HY] \quad (2)$$



Je zřejmé, že se změnou pH roztoku se bude měnit koncentrace disociované a nedisociované formy tak, aby  $K$  zůstalo při dané teplotě konstantní. Barevné křivky tedy budou vykazovat pro daný indikátor maximum o rozdílné výšce. Pokud je barevná disociovaná forma  $Y^-$ , s rostoucím pH se zvyšuje absorbance v roztoku, při barevné nedisociované formě  $HY$  absorbance

s rostoucím pH klesá.

Všechny křivky se protínají v bodě, nazývaném izobestický bod, v němž jsou molární absorpční koeficienty obou forem stejné a nemění se s pH.

Pro stanovení disociační konstanty je nutno rovnici (2) upravit tak, aby v ní byla pouze závislost barevné formy látky na koncentraci  $[H^+]$ , k čemuž použijeme podmínku o celkové analytické koncentraci indikátoru

$$c_{HY} = [Y^-] + [HY] \quad (3)$$

Z hodnoty absorbance v maximu křivky lze pro každé pH pomocí rovnice (1) vyjádřit hodnotu koncentrace barevné formy a dosadit do upravené rovnice (2). Pokud je barevná forma  $Y^-$ , obdržíme další úpravou vztah

$$1/A = [H^+] / (K \cdot c_{HY} \cdot \epsilon \cdot l) + 1 / (c_{HY} \cdot \epsilon \cdot l) \quad (4a)$$

Poněvadž  $K$ ,  $c_{HY}$ ,  $\epsilon$  a  $l$  jsou konstantní za daných podmínek, vynesáním závislosti  $1/A$  proti  $[H^+]$  dostaneme přímku, jejíž směrnice má hodnotu  $1 / (K \cdot c_{HY} \cdot \epsilon \cdot l)$  a úsek je  $1 / (c_{HY} \cdot \epsilon \cdot l)$ . Podíl směrnice a úseku poskytne tedy hodnotu disociační konstanty.

Jestliže je barevná forma  $HY$ , provedeme obdobnou úpravu, ovšem z rovnice (2) eliminujeme  $[Y^-]$  a absorbance je funkcí koncentrace  $[HY]$ . Matematickou úpravou pak získáme výraz

$$1/A = K / ([H^+] \cdot c_{HY} \cdot \epsilon \cdot l) + 1 / (c_{HY} \cdot \epsilon \cdot l) \quad (4b)$$

Tuto rovnici je možno verifikovat v souřadnicích  $1/A$  proti  $1/[H^+]$  a opět z poměru směrnice a úseku stanovit hodnotu  $K$ .

### Pracovní postup:

Podle údaje na lahvičce se vzorkem indikátoru si připravte pufrů o zadaném pH. Do stejných objemů pufrů nadávkujte stejné objemy indikátoru uvedené na lahvičce. Pomocí spektrofotometru proměřte závislosti absorbance na vlnové délce (barevnou křivku) indikátoru při daných hodnotách pH v barevné oblasti spektra 400 - 800 nm a uložte tato změřená spektra na disketu.

### Pokyny pro zpracování výsledků:

Z maxim barevných křivek v grafu odečtete hodnotu absorbance, uveďte ji v tabulce v závislosti na pH a rozhodněte, která z forem indikátoru je barevná ( $HY$  nebo  $Y^-$ ). Pro stanovení disociační konstanty pak použijte vztah (4a) nebo (4b), z jehož grafické podoby stanovte směrnici a úsek přímky a vypočtete  $K$ .

### Tabulka k přípravě tlumivých roztoků

*a*  $cm^3$  roztoku  $0,2 mol \cdot dm^{-3} Na_2HPO_4$  se smísí s **(20-a)**  $cm^3$  roztoku  $0,1 mol \cdot dm^{-3}$  kys. citronové

pH	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0
a	0,40	1,24	2,18	3,17	4,11	4,94	5,70	6,44	7,10	7,71
pH	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6	5,8	6,0
a	8,28	8,82	9,35	9,86	10,30	10,72	11,15	11,60	12,09	12,63
pH	6,2	6,4	6,6	6,8	7,0	7,2	7,4	7,6	7,8	8,0
a	13,22	13,85	14,55	15,45	16,47	17,39	18,17	18,73	19,15	19,45

Měříme jen pufrů uvedené na štítku vzorku !!! (Vzorky jsou slabé organické kyseliny)



Název	Návody pro Laboratoř z fyzikální chemie II
Autoři	Václav Lochař a kolektiv
Vydavatel	Univerzita Pardubice
Určeno pro	studenty Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice
Odpovědný redaktor	doc. Ing. Zdeněk Palatý, CSc.
Stran	41
Vydání	první
Forma vydání	e-kniha (pdf)

ISBN 978-80-7395-910-4 (pdf)