

**UNIVERZITA KARLOVA  
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**

# **PRAKTIKUM Z FYZIKÁLNÍ CHEMIE**

**Iva Zusková a kolektiv**

**Praha 2000  
(upraveno 2010)**

## **OBSAH**

<b>Viskozita</b>	<b>2</b>
<b>Kryoskopie</b>	<b>5</b>
<b>Rozdělovací rovnováha</b>	<b>8</b>
<b>Disociační konstanta</b>	<b>10</b>
<b>Pufrační kapacita</b>	<b>13</b>
<b>Vodivost</b>	<b>15</b>
<b>Elektrolýza</b>	<b>17</b>
<b>Polarografie</b>	<b>19</b>
<b>Reakční řád</b>	<b>23</b>
<b>Aktivační energie</b>	<b>25</b>

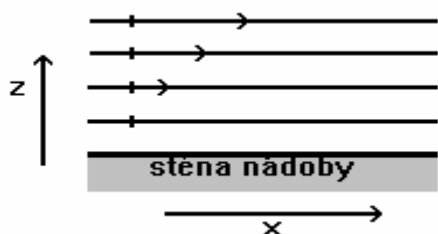
# VISKOZITA

## Zadání :

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

## Teoretický základ :

Viskozita kapalin je projevem mezimolekulových interakcí při jejich toku.



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

Obr.1 Tok kapaliny podél nepohyblivé stěny

rychlosti  $\frac{dv_x}{dz}$ , což vyjadřuje známý Newtonův zákon laminárního toku

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

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

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

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

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

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

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

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

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

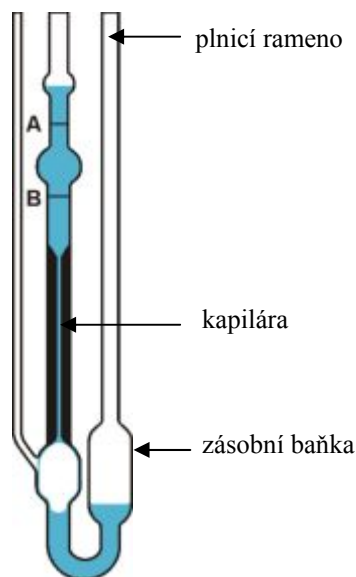
Viskozita směsi dvou neomezeně mísitelných kapalin závisí na druhu částic, jejich vzájemném podílu ve směsi a na jejich vzájemných interakcích. Interakci mezi molekulami ve směsi charakterizuje veličina  $\Delta u^o$ , zvaná výměnná energie. Výměnná energie představuje změnu energie molekuly kapaliny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

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

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

kde  $x_1$  a  $x_2$  jsou molární zlomky kapalin 1 a 2,  $\eta_1^*$  a  $\eta_2^*$  viskozitní koeficienty čistých kapalin,  $k$  Boltzmannova konstanta a  $T$  teplota.

### Ubbelohdeův viskozimetr



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

Obr.2 Ubbelohdeův viskozimetr

### Pracovní postup :

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

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

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

### Vyhodnocení výsledků a chyb měření

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

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

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

kde  $n$  je počet měření.

Konstantu  $C$  pak vypočítejte ze vztahu

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

a směrodatnou odchylku konstanty  $C$  z výrazu

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

II. Výpočet viskozitního koeficientu vzorku.

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

$$\eta_x = C \rho_x \bar{t}_x \quad (9)$$

Směrodatnou odchylku viskozitního koeficientu vzorku určete ze vztahu

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

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

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

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

### **Kontrolní otázky a úkoly:**

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

# KRYOSKOPIE

## Zadání :

Kryoskopicky stanovte relativní molekulovou hmotnost zadané látky.

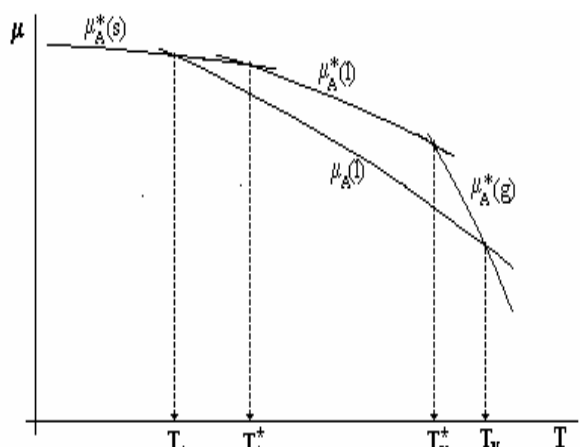
## Teoretický základ:

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

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

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

Snížení bodu tuhnutí a zvýšení bodu varu je schematicky znázorněno na obr. 3.



Obr.3. Schematické znázornění závislosti chemického potenciálu na teplotě

Tvar závislosti chemického potenciálu na teplotě vyplývá ze vztahu

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

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

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

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

Ve zředěných roztocích pro snížení bodu tuhnutí roztoku  $T_t$  oproti čistému rozpouštědлу  $T_t^*$  platí

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

kde  $K_K$  je kryoskopická konstanta rozpouštědla a  $c_m(B)$  je molalita rozpuštěné látky. Po dosazení definičního vztahu pro molalitu dostaneme

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

kde  $M_B$  je molární hmotnost rozpuštěné látky. Známe-li hmotnosti rozpuštěné látky  $m_B$  a rozpouštědla  $m_A$  v roztoku, pak lze molární hmotnost rozpuštěné látky určit z experimentálně zjištěné hodnoty  $\Delta T_t$ .

Teplota tání je definována jako teplota, při které je v rovnováze kapalná a tuhá fáze. V jednosložkové soustavě (čisté rozpouštědlo) je fázová přeměna dějem izotermickým. Sledujeme-li časovou závislost teploty při pomalém rovnoměrném ohřívání systému voda-led, bude fázové přeměně odpovídat na této závislosti úsek rovnoběžný s časovou osou. Po roztání ledu se další rovnoměrné ohřívání nyní již homogenní soustavy projeví lineárním vzrůstem teploty.

V případě zředěného vodného roztoku netěkavé látky je situace odlišná. Je nutné si uvědomit, že při ochlazování tohoto systému jako první přechází do pevné fáze rozpouštědlo. Ve

zbývající kapalně fázi se tím zvýší koncentrace rozpuštěné látky oproti původní hodnotě a teplota tohoto systému bude odpovídat teplotě tání roztoku o této vyšší koncentraci (viz vztah (14)). Při následném ohřívání tohoto systému dochází k postupnému tání ledu, tím snižování koncentrace rozpuštěné látky a pozvolnému zvyšování teploty. Fázová přeměna zde tedy neprobíhá izotermicky, neboť je spojena se změnou koncentrace rozpuštěné látky. Časová závislost teploty bude při rovnoměrném ohřívání vykazovat dva lineární úseky s různou nenulovou směrnici. První úsek odpovídá tání ledu, druhý – strmější – ohřívání roztoku. Jejich průsečík udává teplotu tání roztoku o původní koncentraci.

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

### **Beckmannův teploměr**

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

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

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

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

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

### **Pracovní postup:**

Připravte si chladicí lázeň voda-sůl-led tak, aby její teplota byla cca -5°C, a dále ohřívací lázeň voda-led. Do této lázně zasuňte širokou kryoskopickou zkumavku a klemou ji připevněte ke stojanu. V lázni voda-led nejprve orientačně zjistíte teplotu tání vody na „relativní“ stupnici Beckmannova teploměru. Leží-li mimo požadovanou oblast (tedy mimo interval 3-5 dílků), nastavte teploměr podle výše uvedeného návodu. Poté hodnotu teploty tání vody na Beckmannově teploměru stanovte. Ke stanovení této hodnoty je nutné použít destilovanou vodu a získat systém kapalná voda-led, ve kterém bude led rozptýlen ve vodě ve formě jemných vloček. Toho lze dosáhnout chlazením za stálého míchání, při kterém lze vodu dostat do tzv. podchlazeného stavu, ve kterém je voda v kapalném stavu při teplotě nižší, než je její teplota tání. To je ovšem stav nerovnovážený, ve kterém soustava nemůže setrvat dlouho. V soustavě musí dojít k samovolné fázové přeměně, při které se vytvoří jemné vločky ledu.

Postupujte následovně: Do kryoskopické zkumavky s destilovanou vodou dejte míchadlo a

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

Obdobným způsobem postupujte při měření teploty tání roztoku zadaného vzorku. Přibližně přesně navažte do 100ml-kádinky množství vzorku uvedené na lahvičce. Přidejte cca 50 ml destilované vody a vážením zjistěte její hmotnost. Roztok vyvločkujte a po přendání do ohřívací lázně opět zaznamenávejte teplotu. Tentokrát bude teplota mírně stoupat i po dobu tání vloček ledu. Narozdíl od předchozího případu v měření pokračujte i poté, co teplota začne stoupat rychleji. Opět díky velké tepelné kapacitě Beckmannova teploměru bude mezi pozvolným a strmějším lineárním nárůstem teploty existovat určitý časový úsek, ve kterém bude teplota vzrůstat nelineárně. V obou lineárních úsecích musíte mít dostatečný počet naměřených hodnot, abyste jimi mohli proložit přímky.

Závislost teploty na čase vyneste do grafu na milimetrový papír! Měřítka na ose teploty zvolte tak, aby rozlišení teploty v grafu, odpovídalo rozlišení teploty na Beckmannově teploměru.

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

---

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

### **Kontrolní otázky a úkoly:**

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



# ROZDĚLOVACÍ ROVNOVÁHA

## Zadání:

V rovnovážném systému toluen - voda - kyselina benzoová stanovte

a) rozdělovací poměr  $P$ ,

b) poměr  $\frac{\sqrt{c_T}}{c_V}$ .

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

## Teoretický základ:

Rozdělovací rovnováha je charakterizována Nernstovým rozdělovacím koeficientem  $k_r$

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

ve kterém  $a_{B,I}$  a  $a_{B,II}$  jsou aktivity rozpuštěné látky B v kapalných fázích I a II. Ve zředěných roztocích lze aktivity nahradit koncentracemi

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

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

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



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

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

kde  $c_{M,T}$  je koncentrace monomeru kyseliny benzoové v toluenové fázi a  $c_V$  je analytická koncentrace kyseliny benzoové ve vodné fázi. Koncentraci  $c_{M,T}$  lze vyjádřit z konstanty dimerizace  $K_D$ , pro kterou platí

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

Pro  $c_{M,T}$  odtud vyplývá

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

Dále zavedeme celkovou látkovou (analytickou) koncentraci kyseliny benzoové v toluenu  $c_T$  vztahem

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

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

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

Dosadíme-li odtud za  $c_{D,T}$  do rovnice (21), dostaneme výraz

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

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

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

Pro rozdělovací koeficient tak získáme vztah

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

ze kterého je po úpravě na tvar

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

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

### **Pracovní postup:**

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

Z průměrných spotřeb titračního činidla vypočtete pro jednotlivé vzorky analytickou koncentraci kyseliny benzoové ve vodné fázi,  $c_V$ . Z navážky kyseliny benzoové a příslušné koncentrace  $c_V$  dále určete analytickou koncentraci kyseliny benzoové v toluenové fázi,  $c_T$ . Pro jednotlivé vzorky vypočítejte rozdělovací poměr  $P$  a poměr  $\frac{\sqrt{c_T}}{c_V}$ .

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

### **Kontrolní otázky a úkoly:**

- 1) Napište podmínku fázové rovnováhy pro daný systém.
- 2) Vypočtete stupeň disociace kyseliny benzoové ve vodných roztocích po ustavení rozdělovací rovnováhy.
- 3) K čemu se využívají rozdělovací rovnováhy?

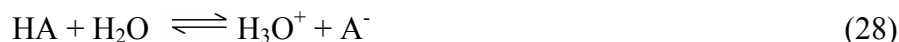
# DISOCIAČNÍ KONSTANTA

## Zadání:

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

## Teoretický základ:

Disociační rovnováha slabé kyseliny HA vyjádřená rovnicí



je charakterizována disociační konstantou  $K_A$ , definovanou vztahem

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

ve kterém  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ,  $a_{\text{A}^-}$  a  $a_{\text{HA}}$  značí aktivity jednotlivých složek. U vodného roztoku tak slabé kyseliny, jakou *p*-nitrofenol je, lze aktivity těchto složek ztotožnit s jejich relativními koncentracemi\*  $c_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{rel}}$ ,  $c_{\text{A}^-, \text{rel}}$  a  $c_{\text{HA}, \text{rel}}$  prakticky při jakékoliv koncentraci a pro  $K_A$  psát

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

Zavedeme-li do této rovnice stupeň disociace  $\alpha$ , definovaný vztahem

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

kde  $c$  je celková látková (analytická) koncentrace slabé kyseliny a  $c_{\text{rel}}$  relativní celková látková koncentrace, pak za předpokladu, že

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{A}^-}, \quad (32)$$

získáme disociační konstantu ve tvaru

$$K_A = \frac{c_{\text{rel}} \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (33)$$

Rozpustíme-li slabou kyselinu v pufru, a nikoliv v čisté vodě, pak není splněn předpoklad (32) a díky vysoké iontové síle pufru těž nelze aktivity iontů ztotožnit s jejich relativními koncentracemi. Pro disociační konstantu pak musíme použít výraz

$$K_A = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \alpha}{1 - \alpha} \gamma_-, \quad (34)$$

ve kterém jsme pouze aktivitu neutrálních molekul HA ztotožnili s jejich relativní koncentrací. Symbol  $\gamma_-$  značí aktivitní koeficient aniontu kyseliny. Rovnici (34) lze dále upravit na tvar

$$\text{p}K_A^* = \text{pH} + \log \frac{1 - \alpha}{\alpha}, \quad (35)$$

ve kterém  $K_A^* = K_A / \gamma_-$ .  $K_A^*$  se označuje jako smíšená disociační konstanta. Pro hodnotu  $\alpha = 1/2$

pak platí

$$\text{p}K_A^* \equiv \text{pH}. \quad (36)$$

---

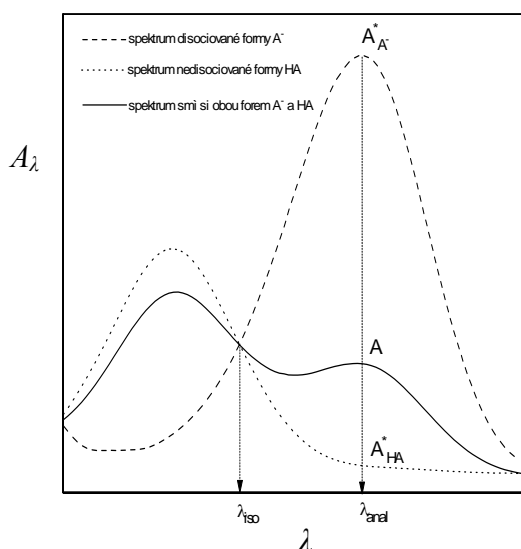
\* Relativní molární koncentrace je definována jako poměr molární koncentrace  $c$  a standardní molární koncentrace  $c^\ominus$ , jejíž hodnota se volí  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Relativní molární koncentrace jsou tedy rovny číselné hodnotě molární koncentrace.

Z grafu závislosti  $\alpha$  na pH lze tedy získat hodnotu  $pK_A^*$ . Ke stanovení právě termodynamické konstanty  $K_A$  je nutné vypočítat aktivní koeficient  $\gamma_-$ . K výpočtu lze použít např. McInnesovu aproximaci

$$\log \gamma_- = -\frac{0,509z_-^2\sqrt{I}}{1+1,5\sqrt{I}}, \quad (37)$$

kde  $z_-$  označuje nábojové číslo aniontu a  $I$  iontovou silou roztoku v jednotkách  $\text{mol dm}^{-3}$ . Složení Brittonova-Robinsonova pufru použitého v této úloze bylo voleno tak, aby iontová síla všech pufrů byla přibližně stejná a měla hodnotu  $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

### Spektrofotometrické stanovení stupně disociace



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

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

$$A_\lambda = A_{\lambda,A^-} + A_{\lambda,HA} = \varepsilon_{\lambda,A^-} l c_{A^-} + \varepsilon_{\lambda,HA} l c_{HA}, \quad (38)$$

kde  $\varepsilon_{\lambda,A^-}$  a  $\varepsilon_{\lambda,HA}$  jsou molární absorpční koeficienty disociované a nedisociované formy,  $l$  je tloušťka kvety a  $c_{A^-}$  a  $c_{HA}$  odpovídají koncentracím příslušných forem kyseliny v roztoku o analytické koncentraci  $c$ . Absorpční molární koeficient nedisociované formy  $\varepsilon_{\lambda,HA}$  lze určit z hodnoty absorpance roztoku dané kyseliny o koncentraci  $c$  rozpuštěné v nadbytku silné kyseliny, kdy je veškerá slabá kyselina přítomna v nedisociované formě.

Analogicky lze absorpční molární koeficient disociované formy  $\varepsilon_{\lambda,A^-}$  zjistit z hodnoty absorpance roztoku dané kyseliny rozpuštěné v nadbytku silné báze. Pro absorpční molární koeficienty pak platí vztahy

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

a

$$\varepsilon_{\lambda,HA} = \frac{A_{\lambda,HA}^*}{cl}, \quad (40)$$

ve kterých jsou hvězdičkou označeny absorpance čistých forem. Rovnici (38) lze tedy upravit na tvar

$$A_\lambda = A_{\lambda,A^*}^* \frac{c_{A^-}}{c} + A_{\lambda,HA}^* \frac{c_{HA}}{c} \quad (41)$$

a ten dále přepsat pomocí stupně disociace

$$A_\lambda = A_{\lambda,A^*}^* \alpha + A_{\lambda,HA}^* (1 - \alpha). \quad (42)$$

Odtud pro stupeň disociace dostaneme

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

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

$$\alpha = \frac{A_\lambda}{A_{\lambda,A}^*} \quad (44)$$

Vlnová délka se zpravidla volí tak, aby rozdíl absorpčních molárních koeficientů disociované a nedisociované formy byl maximální. Tato vlnová délka se označuje jako analytická vlnová délka  $\lambda_{\text{anal}}$ . Opakem je vlnová délka  $\lambda_{\text{izo}}$ , při které mají obě formy stejný absorpční molární koeficient. Absorbanci roztoku při této vlnové délce  $\lambda_{\text{izo}}$  lze vyjádřit z rovnice (38) ve tvaru

$$A_{\lambda_{\text{izo}}} = \varepsilon_{\lambda_{\text{izo}}} l (c_{A^-} + c_{\text{HA}}) = \varepsilon_{\lambda_{\text{izo}}} l c \quad (45)$$

Při této vlnové délce je tedy absorbance roztoku přímo úměrná analytické koncentraci  $c$ , takže sada dvou a více absorpčních křivek roztoků látky o stejné analytické koncentraci, ale různém pH, vykazuje jeden průsečík. Tento průsečík se označuje jako izosbestický bod.

Spektrum aniontu *p*-nitrofenolu se výrazně liší od spektra nedisociované molekuly. Anion *p*-nitrofenolu absorbuje ve viditelné oblasti, je tedy barevný, kdežto nedisociované molekuly absorbují v UV oblasti a jeví se jako bezbarvé. Pro stanovení stupně disociace využijeme maxima ve viditelné oblasti ( $\lambda_{\text{anal}} = 400 \text{ nm}$ ), kde je absorbance nedisociované formy zanedbatelná a ke stanovení stupně disociace lze tedy použít vztah (44).

### **Pracovní postup:**

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

Tabulka I

Vzorek č.	V/ml				
	0,1M-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,1M-CH <sub>3</sub> COOH	0,1M-H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,1M-NaOH	0,004M- <i>p</i> -NF
1	1	4	2	4	1
2	1	3,2	2	4	1
3	1	2,8	2	4	1
4	1,8	0,5	2	3,2	1
5	1,5	0,9	2	3,4	1
6	1,3	0,7	2	3,2	1
7	1,2	0,3	2	3	1
8	0,5	1,8	2	3,8	1
9	0	0	0	4	1

Baňky doplňte vodou po rysku. Na pH-metru zkalibrovaném pro rozsah 5 – 10 jednotek pH proměřte hodnoty pH vzorků č. 1 - 8. Vzorek č. 9 neměřte! Seznamte se s obsluhou příslušného spektrofotometru. Návodů jsou přímo u přístrojů. Proměřte spektra všech 9 vzorků. U vzorků č. 1 - 8 vypočítejte stupeň disociace  $\alpha$ . Sestrojte graf závislosti stupně disociace na pH. Jako regresní funkci k proložení experimentálních bodů použijte rovnici (35) upravenou na tvar

$$\alpha = \frac{1}{10^{\text{p}K_A^* - \text{pH}} + 1} \quad (46)$$

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

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

### **Kontrolní otázky a úkoly:**

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

# PUFRAČNÍ KAPACITA

## Zadání:

Stanovte puфраční kapacitu pufrů o zadaném složení.

## Teoretický základ:

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

Pufr lze připravit dvojím způsobem:

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

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

pro kyselý pufr 
$$\beta = \frac{dc_B}{dpH} \quad (47)$$

resp. pro bazický pufr 
$$\beta = -\frac{dc_A}{dpH} \quad (48)$$

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

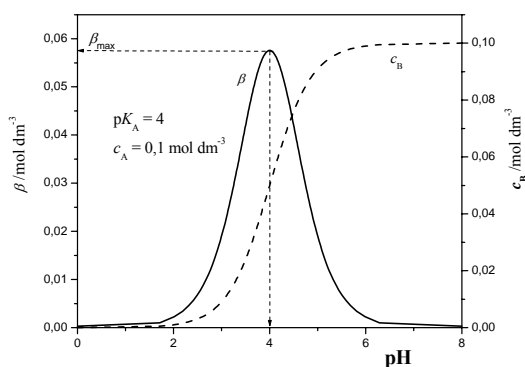
Dále bude diskutován pouze kyselý pufr. Závislost  $c_B$  na pH vycházející z Hendersonovy-Hasselbalchovy rovnice

$$pH = pK_A + \log \frac{c_B}{c_A - c_B} \quad (49)$$

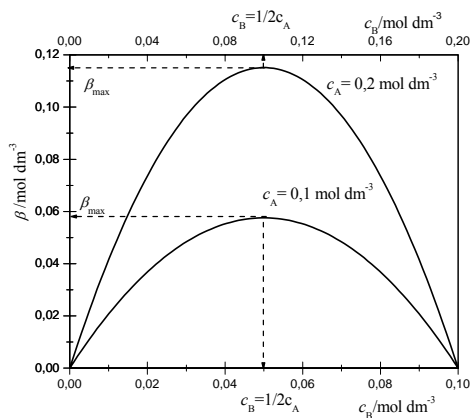
i její derivace, tedy závislost  $\beta$  na pH, jsou znázorněny na obr. 5. Na obr. 6 je ukázána závislost puфраční kapacity na složení pufru daná rovnicí

$$\beta = \ln 10 \cdot c_B \left( 1 - \frac{c_B}{c_A} \right) \quad (50)$$

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



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



Obr 6. Závislost  $\beta$  na složení pufru

Chceme-li experimentálně stanovit pufrální kapacitu pufru připraveného smícháním kyseliny a její soli, tedy stanovit jeden bod ze závislosti  $\beta$  na pH, musíme vyšetřit průběh závislosti  $c_B$  na pH v okolí pH čistého pufru. Musíme tedy zjistit, jak se mění pH tohoto pufru při přidávku jak silné zásady, tak i silné kyseliny.

### **Pracovní postup :**

Připravte 4 pufrů o celkovém objemu 50 ml a zadaném složení. U každého pufru nejprve změřte jeho hodnotu pH. Poté k pufru přidejte 1 ml 0,5M-HCl (titrací stanovená hodnota koncentrace HCl je uvedena na zásobní láhvi). Měřený roztok v kádince umístěte na magnetickou míchačku a z byrety k němu přidávejte 0,5M-NaOH (titrací stanovená hodnota koncentrace NaOH je uvedena na zásobní láhvi) po 0,2 ml do celkové spotřeby 2 ml. Do tabulky zaznamenávejte na byretě odečtený objem přidaného roztoku NaOH a změřenou hodnotu pH.

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

### **Kontrolní otázky a úkoly:**

- 1) Odvoďte vztahy (49), (50).
- 2) Kdy je pufrální kapacita maximální? Odvoďte.
- 3) Uveďte princip měření pH.

# VODIVOST

## Zadání :

Z vodivostních měření určete disociační konstantu zadané slabé jednosytné kyseliny.

## Teoretický základ :

Vodivost roztoku elektrolytů je způsobena přítomností elektricky nabitých částic – iontů. U slabých elektrolytů, které v roztoku disociují pouze částečně, je jejich schopnost vést elektrický proud úzce spjata se stupněm disociace  $\alpha$ . Stupeň disociace závisí na hodnotě disociační konstanty a analytické koncentraci. Za předpokladu ideálního chování roztoku je jejich vzájemný vztah pro jednosytnou kyselinu vyjádřen rovnicí (33). S klesající koncentrací stupeň disociace a tím i molární vodivost  $\Lambda$  slabého elektrolytu roste. V nekonečně zředěném roztoku nabývá molární vodivost maximální tzv. limitní hodnoty  $\Lambda_\infty$ . Zanedbáme-li u slabých elektrolytů vzájemné interakce iontů, které právě díky závislosti  $\alpha$  na  $c$  nehrají tak významnou úlohu jako u elektrolytů silných, lze stupeň disociace vyjádřit přibližným Arrheniovým vztahem

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

Dosazením tohoto vztahu do rovnice (33) získáme Ostwaldův zředovací zákon

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

který lze dále upravit na tvar

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

vyjadřující lineární závislost reciproké hodnoty molární vodivosti na součinu relativní analytické koncentrace  $\left(\frac{c}{c^0}\right)$  a molární vodivosti (číselná hodnota tohoto součinu se rovná příspěvku iontů daného elektrolytu ke specifické vodivosti roztoku vyjádřené v jednotkách  $\text{S dm}^{-1}$ ). Grafem této závislosti je přímka, jejíž parametry v principu poskytují hodnoty limitní molární vodivosti a disociační konstanty dané kyseliny.

## Pracovní postup :

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

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

Pro jednotlivé koncentrace vypočítejte hodnotu molární vodivosti daného elektrolytu. POZOR NA JEDNOTKY - dosazujte v konzistentních jednotkách. Vezměte přitom v úvahu, že bezrozměrná hodnota disociační konstanty musí odpovídat zvolené standardní koncentraci



$$c^{\ominus} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

Sestrojte graf závislosti  $1/\Lambda$  na  $c_{\text{rel}}\Lambda$  a ze směrnice získané přímky vypočítejte disociační konstantu měřeného elektrolytu. Hodnotu  $\Lambda_{\infty}$  zadané kyseliny vypočítejte z tabelovaných limitních molárních vodivostí příslušných iontů.

**Kontrolní otázky a úkoly:**

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

# ELEKTROLÝZA

## Zadání:

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

## Teoretický základ:

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

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

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

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

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

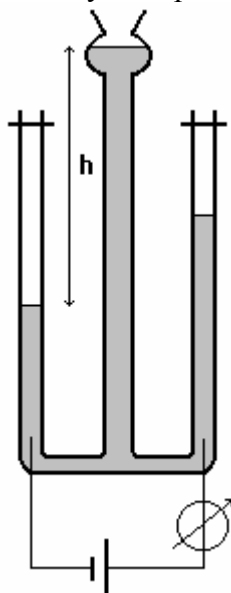
$$pV = nRT, \quad (56)$$

jednak ze zjednodušené van'der Waalsovy rovnice

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

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

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



Tlak vyloučeného vodíku  $p_{\text{H}_2}$  lze, po ustálení hladin v jednotlivých ramenech, určit z tlakové bilance

$$p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O,g}} = p_{\text{atm}} + h\rho g, \quad (58)$$

která vyjadřuje, že se tlak v uzavřeném katodickém rameni, ke kterému kromě vyloučeného vodíku přispívá i vodní pára, musí rovnat součtu atmosférického tlaku  $p_{\text{atm}}$  a hydrostatického tlaku sloupce kapaliny o hustotě  $\rho$  a výšce  $h$  (viz obr. 7).  $p_{\text{H}_2\text{O,g}}$  v rov. (58) značí parciální tlak vodní páry nad roztokem hydroxidu sodného. Lze jej vypočítat z Raoultova zákona.

Obr. 7 Schéma Hoffmannova přístroje a jeho zapojení

## Pracovní postup :

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

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

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

**Kontrolní otázky a úkoly:**

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

# POLAROGRAFIE

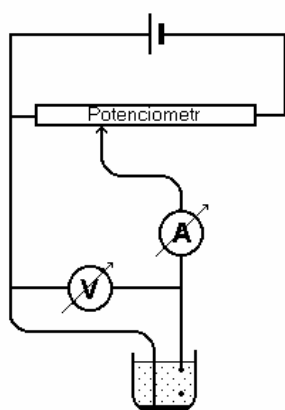
## Zadání:

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

## Teoretický základ :

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

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



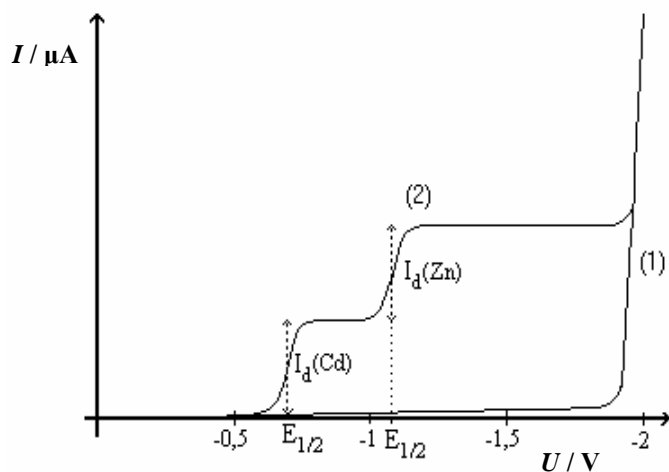
- malý povrch → náboj na ni přivedený jí udělí velký potenciál, tedy způsobí velkou polarizaci,  
→ při elektrodových reakcích, které na ní za určitých podmínek začnou probíhat, se přemění velmi malé množství látky ⇒ koncentrace analyzované látky se téměř nezmění, takže analýzu lze se stejným roztokem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

Obr. 8 Schéma zapojení polarografu - klasické uspořádání

Jako nepolarizovatelná (referentní) elektroda se používá buď nasycená elektroda II. druhu (nejčastěji kalomelová), nebo tzv. rtuťové dno - velkoplošná rtuťová elektroda (rtuť nalitá na dno nádoby). Nepolarizovatelná je díky svému velkému povrchu a tedy zanedbatelné proudové hustotě.

Na článek takto vytvořený se vkládá napětí z vnějšího zdroje zpravidla tak, že Hg - kapková elektroda je katodou (viz obr. 8).

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



Obr. 9 Schématické znázornění polarografických křivek

Křivka (1) znázorňuje situaci, kdy elektrolyzovaný roztok obsahuje 1M-KCl. Se zvyšujícím se napětím neprochází systémem nejprve téměř žádný proud. Hg-kapková elektroda je dokonale polarizovatelná v daném roztoku až do napětí -1,8 V, neboť na ní nedochází k žádné elektrodové reakci. Jedná se o elektrochemickou polarizaci, kdy přes rozhraní kov-elektrolyt neprochází elektricky nabitá částice. Systémem tudíž neprochází proud a potenciál Hg-kapky vzrůstá s vkládaným napětím. Při napětí asi -1,8V začne probíhat elektrodová reakce:  $K^+ + e^- \rightarrow K$ . Přes rozhraní kov-elektrolyt tedy prochází elektricky nabitá částice a celým systémem tak začne protékat proud, který při malé změně napětí prudce vzrůstá. Hg-kapka přestane být

polarizovatelná. Tedy elektrodová reakce ruší elektrochemickou polarizaci a příslušná elektroaktivní látka ( $K^+$ ) se proto označuje jako depolarizátor.

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

Pro limitní difúzní proud odvodil Ilkovič vztah

$$I_d = kzFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c, \quad (59)$$

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

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

### Kapacitní proud

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

### Dvojí funkce indiferentního elektrolytu

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

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

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

### Třielektrodotový systém

Na obr. 8 je znázorněno klasické polarografické zapojení. Polarograf POL 110 používaný v praxi je založen na třielektrodotovém systému, který vedle pracovní elektrody (rtuťová kapková) a referenční elektrody (elektroda II. druhu) obsahuje třetí, tzv. pomocnou elektrodu (platinová). Potenciostatickým zpětnovazebním regulátorem je potenciál pracovní elektrody řízen vůči referenční elektrodě tak, aby byl shodný s vkládaným napětím  $U$ . Je tedy automaticky kompenzován potenciálový spád  $IR$ . Proud protéká mezi pracovní a pomocnou elektrodou, takže referenční elektroda je udržována v bezproudovém stavu.

### Rušivé vlivy

#### a) Vznik maxim na polarografické křivce

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

#### b) Redukce kyslíku

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

### **Pracovní postup:**

Seznamte se s ovládáním polarografu POL110 a programu Tracefile (schéma a návody jsou u úlohy), který slouží k řízení analyzátoru a sběru dat. Naměřené soubory dat ukládejte na hard disk do adresáře, který určí vedoucí praktika. V programu Tracefile otevřete metodu *Polaro*, ve které volitelné parametry odpovídají základnímu nastavení (viz popis programu u úlohy) a proměřte 1. sérii experimentů.

#### 1. série experimentů

Do polarografické nádoby vložte magnetické míchadélko, odpipetujte 15 ml amoniakálního pufru a přidejte 8 kapek želatiny. Nádobku umístěte na magnetickou míchačku a roztok krátce (několik sekund) promíchejte (otáčky nastavte na střední hodnotu). Do roztoku ponořte všechny tři elektrody a konektory je propojte s analyzátozem (červeně označený konektor - kalomelová elektroda, žlutě označený konektor - platinová elektroda, zeleně označený mikrobanánek - rtuťová kapková elektroda). Ústí kapkové elektrody musí být na stejné úrovni jako konce kalomelové a platinové elektrody, jejichž poloha je dána konstrukcí aparatury. Při hlubším ponoření kapiláry by mohlo dojít k jejímu zničení při míchání. Výšku rtuťového sloupce nastavte na 50 cm a proměřte první křivku.

Do polarografické nádoby přidejte 1 ml nasyceného roztoku siřičitanu sodného + několik krystalků tuhého  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  a obsah nádoby míchejte po dobu 20 minut. Po ustálení hladiny v nádobce proměřte druhou polarografickou křivku. Třetí křivku proměřte s přidávkou 0,25 ml síranu zinečnatého o koncentraci  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ . Nezapomeňte obsah nádoby před měřením opět krátce promíchat.

Z dalších tří sérií experimentů provádějte pouze dvě podle zadání vedoucího praktika.

#### 2. série experimentů

S roztokem stejným jako v předchozím měření a nezměněnou výškou rtuťového sloupce zjistěte vliv doby trvání kapky na hodnotu limitního difúzního proudu vlny zinku. Proměřte čtyři polarografické křivky s dobou kapky 2; 1; 0,4 a 0,2 s.

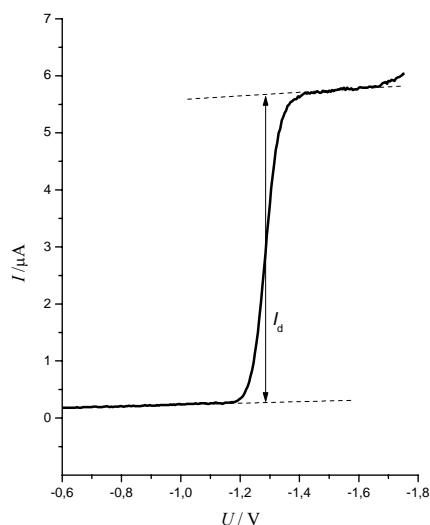
### 3. série experimentů

Při nezměněném elektrolyzovaném roztoku a době kapky 1 s zjistíte vliv výšky rtuťového sloupce na hodnotu limitního difúzního proudu vlny zinku. Proměřte čtyři křivky s výškou sloupce 30, 40, 50 a 60 cm.

### 4. série experimentů

S dobou kapky 1 s a výškou rezervoáru 50 cm zjistíte vliv koncentrace zinečnatých iontů na hodnotu limitního difúzního proudu vlny zinku. Změňte nastavení proudového rozsahu: *Method – Current range – 100  $\mu A$* . Proměřte čtyři křivky, první s roztokem shodným jako v předchozích experimentech, další vždy s přidavkem 0,25 ml síranu zinečnatého o koncentraci 0,05 mol dm<sup>-3</sup>. Před každým experimentem roztok krátce promíchejte.

### Zpracování naměřených křivek



Průběh polarografických křivek z 1. série vysvětlete. Na záznamech křivek z ostatních sérií odečtěte hodnotu limitního difúzního proudu a vytvořte grafy závislosti  $I_d$  na příslušné proměnné veličině zvolené tak, aby jednotlivé teoretické závislosti vykazovaly přímou úměru (viz Ilkovičova rovnice (59)). Pro odečtení hodnoty limitního proudu vztyčte v inflexním bodě vlny kolmici k napěťové ose. Limitnímu proudu je úměrná vzdálenost, kterou na této kolmici vytínají přímky proložené podle obr. 10. Věnujte pozornost průběhu kapacitního proudu. Ve 2. a 3. sérii kapacitní proud rovněž vykazuje závislost na příslušné proměnné veličině. Pokuste se tyto závislosti vysvětlit.

Obr. 10 Znárodnění postupu při určování limitního difúzního proudu.

### UPOZORNĚNÍ!

Mezi jednotlivými měřeními nechávejte kapkovou elektrodu odkapávat při sníženém rezervoáru (asi 30 cm) do nádoby s vrstvou vody na dně. Po skončení práce opět snižte rezervoár na 30 cm, nechte kapkovou elektrodu kapat, důkladně ji **opláchněte destilovanou vodou a osušte** (hlavně její ústí) buničitou vatou. **Teprve pak umístěte elektrodu do klidové polohy:** ústím kapiláry vzhůru tak, aby bylo asi 3 cm nad úroveň hladiny rtuti v rezervoáru.

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

### Kontrolní otázky a úkoly:

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

# REAKČNÍ ŘÁD

## Zadání:

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



## Teoretický základ:

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

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

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

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

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

## Metoda počáteční rychlosti

Pro počáteční reakční rychlost  $v_0$  platí

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

Zlogaritmováním tohoto vztahu získáme

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

Budeme-li měnit počáteční koncentraci pouze jedné složky (např. A) při konstantních počátečních koncentracích zbývajících složek, dostaneme logaritmovanou rychlostní rovnici ve tvaru

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

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

## Určení počáteční rychlosti

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

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

Budeme-li sledovat čas, za který se přemění vždy stejné množství některé ze složek reakce, můžeme rovnici (66) psát ve tvaru

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

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



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

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



## **Pracovní postup:**

Připravte si 500 ml zásobního roztoku siřičitanu sodného o koncentraci  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  (roztok siřičitanu nesmí být starší než několik hodin). Ze zásobních roztoků reagujících složek si připravíte vždy dva výchozí roztoky, které prudce smícháte. Z reakčního mechanismu je zřejmé, že jodid s jodičnanem nesmí přijít do stejného výchozího roztoku, podobně jako jodičnan se siřičitanem. Acetátový pufr slouží k udržení konstantní koncentrace oxoniových iontů.

Složení dvou základních výchozích roztoků:

Roztok I:		Roztok II:	
0,025M-KIO <sub>3</sub>	5 ml	0,25M-KI	10 ml
0,5M-CH <sub>3</sub> COONa	10 ml	0,005M-Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	15 ml
0,5M-CH <sub>3</sub> COOH	20 ml	roztok škrobu	4 ml
H <sub>2</sub> O	do 50 ml	H <sub>2</sub> O	do 50 ml

Vyjděte z roztoků uvedeného složení, a pak v jednotlivých sériích měření měňte vždy koncentraci jen jedné z výchozích složek zadané reakce (viz stechiometrická rovnice (61)) při zachování koncentrací ostatních složek. Koncentrace siřičitanu a škrobu zůstává stále stejná. Ke stanovení dílčího reakčního řádu IO<sub>3</sub><sup>-</sup> použijte postupně 5, 7, 9, 11, 13 a 15 ml 0,025M-KIO<sub>3</sub> ve výchozím roztoku I a vždy stejný základní roztok II. Ke stanovení dílčího reakčního řádu I<sup>-</sup> použijte postupně 10, 12, 14, 16, 18 a 20 ml 0,25M-KI ve výchozím roztoku II a vždy stejný roztok I. Ke stanovení dílčího reakčního řádu H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> nastavujte hodnotu pH roztoku I pomocí různého složení acetátového pufru; základní roztok II zůstává stejný. Připravte si čtyři acetátové pufrы, které budou obsahovat octan sodný a kyselinu octovou v poměru 1:1, 1:2, 1:4 a 1:8. Změřte jejich hodnoty pH. Z připravených pufrů odpipetujte pro přípravu roztoku I vždy 40 ml.

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

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

## **Kontrolní otázky a úkoly:**

- 1) Jak je definován stupeň konverze?
- 2) Vypočtete stupeň konverze pro jednotlivé výchozí složky reakce (61) v okamžiku, kdy zreagoval veškerý siřičitan.
- 3) Jaký význam má určování reakčního řádu?

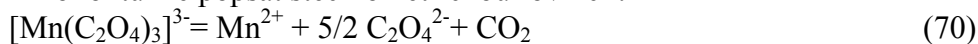
# AKTIVAČNÍ ENERGIE

## Zadání :

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

## Teoretický základ :

Rozklad komplexního iontu lze popsat stechiometrickou rovnicí :



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



má diferenciální rychlostní rovnice tvar

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

ve kterém  $c_A$  je koncentrace látky A v čase  $t$  a  $k$  je rychlostní konstanta. Řešením této diferenciální rovnice dostaneme

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

respektive

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

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

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

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

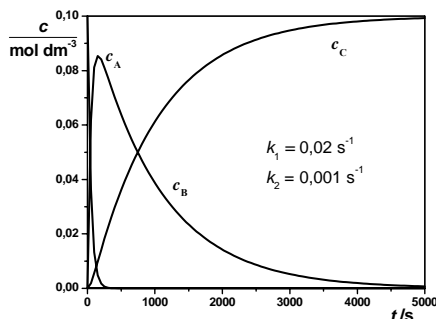
respektive

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

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



pro jejichž konstanty platí:  $k_1 \gg k_2$ .



Obr. 11. Časová závislost koncentrací složek následné reakce

Na obr. 11 je znázorněn časový průběh následné reakce pro nejjednodušší případ, kdy obě reakce jsou prvního řádu. O exponenciální rozklad meziproduktu se jedná od okamžiku, kdy koncentrace výchozí látky A klesne prakticky na nulovou hodnotu. Tento fakt vezměte v úvahu při interpretaci naměřených závislostí.

Rychlostní konstanta izolovaných reakcí závisí na teplotě podle Arrheniovy rovnice

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

ve které  $A$  je předexponenciální faktor a  $E_a$  aktivační energie. K orientačnímu stanovení aktivační

energie v principu stačí znát rychlostní konstanty dané reakce při dvou různých teplotách. Ke spolehlivějšímu stanovení je nutné zjistit rychlostní konstanty při více teplotách, sestavit graf závislosti  $\ln(k/s^{-1})$  na  $1/T$  a aktivační energii určit ze směrnice získané přímky (viz linearizovaný tvar Arrheniovy rovnice).

### **Pracovní postup :**

Zásobní roztoky kyseliny šťavelové, síranu manganatého a manganistanu draselného nalijte do hnědých lékovek, důkladně je uzavřete a vložte do stojánku v termostatu. Termostat zapněte a teplotní regulátor nastavte na nižší zadanou hodnotu teploty. Po vytemperování lázně vyčkejte ještě alespoň 10 minut. Seznamte se s obsluhou spektrofotometru He $\lambda$ ios  $\alpha$  a programem Vision 32 (schéma a návody jsou u úlohy). Zkontrolujte, zda je aplikace *Rate* aktivní a otevřete metodu *rk.rme*. Do prostoru pro referentní kyvetu a do karuselu do pozice č. 1 umístěte skleněné kyvety naplněné destilovanou vodou. Spektrofotometr uzavřete a zadejte příkaz k vynulování základní linie. Objeví se okno, ve kterém je tento příkaz třeba potvrdit kliknutím na *Proceed*. Po proměření základní linie kyvetu z karuselu vyjměte, vylijte, osušte a prázdnou vložte zpět.

Připravte si reakční směs. Do kádinky odpipetujte v následujícím pořadí 3,5 ml 0,2M kyseliny šťavelové, 1 ml 0,2M síranu manganatého a 0,5 ml 0,02M manganistanu draselného. Automatickou pipetou odeberte 3 ml reakční směsi a naplňte jí kyvetu v karuselu. Zadejte příkaz k měření pomocí ikony v horní liště a opět potvrďte *Proceed*. Měření bude automaticky ukončeno po 40 minutách (zadáno jako parametr metody). Při vyšších teplotách (nad 24°C) lze ukončit měření dříve, a to jakmile klesne absorbance pod hodnotu 0,03.

Celý postup včetně nulování základní linie zopakujte pro druhou zadanou teplotu. **Termostat nastavte na vyšší teplotu až po ukončení prvního měření.** Termostat slouží nejen k vytemperování roztoků pro přípravu reakční směsi, ale především k udržení konstantní teploty během vlastního měření (vnější okruh termostatu je propojen s karuselem spektrofotometru).

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

Protože používaný program Vision 32 neumožňuje další zpracování dat, je nutné naměřená data přenést a vyhodnotit v jiném programu (např. Excel nebo Origin).

Data zpracujte ve formě závislostí a)  $A_\lambda$  na čase,  
b)  $\ln A_\lambda$  na čase,  
c)  $\ln(k/s^{-1})$  na  $1/T$  - společný graf – vydá vedoucí praktika.

Vypočtete aktivační energii.

### **Kontrolní otázky a úkoly:**

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