

NÁVODY K LABORATORNÍM CVIČENÍM Z FCH

ÚVODNÍ POZNÁMKY

Laboratorní práce jsou prováděny ve dvoučlenných nebo tříčlenných pracovních skupinách. Každá skupina vede k dané laboratorní práci laboratorní záznam. Tento záznam by měl zahrnovat všechny potřebné údaje pro případnou pozdější reprodukci práce. Kromě názvu práce s datem jejího provedení, by měl obsahovat stručný zápis postupu prací, veškeré naměřené údaje včetně jednotek, výpočty použité pro zpracování naměřených dat, dílčí a konečné výsledky. V případě chybného údaje nebo měření zatížených nějakou chybou je údaj přeškrtnut jednoduchou čarou tak, aby zůstal čitelný. Ke konci této čáry je vhodné připsat důvod opravy. Chybné údaje se **nepřepisují**.

Pro laboratorní záznam je žádoucí použít sešit nebo notes, ne jednotlivé listy papíru. Údaje v záznamu slouží pro vypracování laboratorního protokolu.

Laboratorní protokol

Laboratorní protokol je jeden za skupinu, má být krátký a dobře uspořádaný do následujících částí:

Nadpis

V nadpise se uvede název práce, jména členů pracovní skupiny, a datum provedení práce.

Princip práce

Stručně (5-15 řádek) se popíše podstata práce a základní vztahy a přístupy použité při zpracování výsledků měření.

Experiment a jeho zpracování

V této části uvádíme případné změny proti postupu uvedenému v návodech k jednotlivým pracím. Jsou zde obvykle tabulkovou formou uvedena naměřená data a výsledky jejich zpracování. Dále tato část obsahuje **příklady** dosazení konkrétních číselných dat do všech rovnic využitých pro zpracování experimentálních dat. U všech tabulek musí být v záhlaví uvedeny rozměry použitých veličin.

Závěry

V této části jsou uvedeny jednak základní výsledky práce ve formě tabulky, grafu nebo rovnice a jednak diskuze možných chyb při měření.

FÁZOVÉ DIAGRAMY KONDENZOVANÝCH SYSTÉMU SE TŘEMI SLOŽKAMI

Úvod

Stavové chování těchto trojsložkových (ternárních) heterogenních systémů určuje vzájemná rozpustnost kapalných složek. Počet stupňů volnosti v , tj. počet intenzivních proměnných potřebných pro popis rovnováhy v těchto systémech, které můžeme nezávisle volit, lze zjistit na základě Gibbsova fázového pravidla (1):

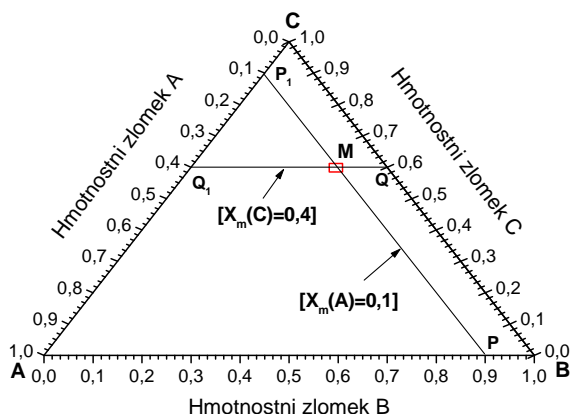
$$v = s - pf + 2 \quad (1)$$

V rovnici (1) je $s=3$ počet složek v systému a pf je počet jeho fází. Jako první intenzivní proměnnou volíme tlak systému, tj. většinou atmosferický tlak. Vzhledem k experimentální zkušenosti, že i střední změny barometrického tlaku nemají u kondenzovaných systému prakticky žádný vliv na složení koexistujících fází, jsou výsledky naměřené při atmosferickém tlaku použitelné i pro střední tlaky (asi do 10 MPa). Pak lze vztah (1) zapsat ve formě (2)

$$v = s - pf + 1 \quad [p] \quad (2)$$

Pokud v systému existuje pouze jedna fáze, tj. systém je homogenní, pak podle rovnice (2) jsou pro popis tohoto systému potřebné 3 stupně volnosti, tj. teplota a molární zlomky dvou složek. Pro grafické zobrazení stavu tohoto systému je tak nutné použít prostorový diagram. Základnu tohoto diagramu tvoří rovnostranný trojúhelník, kde je vyneseno složení trojsložkových (ternárních směsí), teplota se vynáší na osu kolmou k základně. Volba druhé intenzivní proměnné, konstantní teploty (teplota při experimentu), definuje řez rovnoběžný se základnou prostorového diagramu. Každý řez tak zobrazuje tříložkový izotermní rovnovážný systém, pro které lze rovnici (2) psát ve tvaru

$$v = s - pf \quad [p, T] \quad (3)$$



Obr. 1 Trojúhelníkový diagram - vyneseno složení ternární směsi M; platí pro [T].

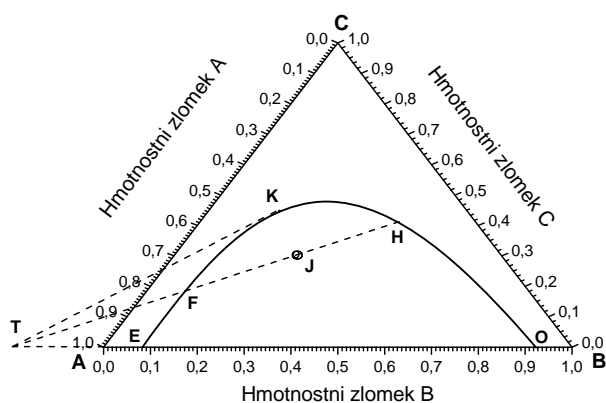
Např. přímka P_1MP charakterizuje konstantní obsah složky A (hmotnostní zlomek 0,1 tj. 10 % hm.), zatímco přímka Q_1MQ odpovídá konstantnímu obsahu složky C (60 % hm.). Protínáním těchto dvou přímek dostaneme bod M, charakterizující složení ternární směsi 10 % hm. A, 30 % hm. B a 60 % hm. C.

Chceme-li proto např. vynést složení ternární směsi 30 % hm. A a 40 % hm. C do trojúhelníkového diagramu, vyneseme nejprve přímku konstantního obsahu složky C (rovnoběžka se stranou AB odpovídající 40 % hm. C) a pak

V každém izotermním řezu (viz obr. 1), vrcholy rovnostranného trojúhelníka A,B,C označují složení čisté složky A,B nebo C. Na stranách trojúhelníka jsou vynesena složení dvousložkových (binárních) směsí udaná jako hmotnostní nebo molární zlomek (procenta) jedné ze složek binárního systému. Obsah druhé složky se vypočítá z podmínky, že součet zlomků složek (procent) v binárním systému je roven 1 (100%).

Každý bod uvnitř trojúhelníku reprezentuje trojsložkovou soustavu a určuje hmotnostní (molární) zlomek všech tří složek. Přímky rovnoběžné se stranou trojúhelníka reprezentují konstantní zlomek (procento) složky určené vrcholem proti němuž tato přímka leží.

přímku konstantního obsahu složky A (rovnoběžka s stranou BC odpovídající 30 % hm. A). Průsečík těchto přímek určuje bod o požadovaném složení.



Obr. 2: Rovnováha dvou fází v ternárním systému

(sdužených roztoků). Namícháme-li trojsložkovou směs, jejíž složení je určeno např. bodem J uvnitř binodální křivky, rozpadne se na dvě fáze, jejichž rovnovážné složení je vyjádřeno body F a H na této křivce. Tyto body určující složení koexistujících (současně existujících) fází spojuje spojovací přímka - *konoda* (čárkované přímky). Množství (hmotnost) obou fází je dáno pákovým pravidlem (4) použitým na konodě procházející bodem J.

$$m_F \cdot |FJ| = m_H \cdot |JH| \quad (4)$$

Ve vztahu (4) je $m_{F(H)}$ hmotnost příslušné fáze v bodě F nebo bodě H (hmotnost se použije pro vyjádření složení pomocí hmotnostních zlomků), $|FJ|$, $|JH|$ jsou délky příslušných úseček v diagramu. Z rovnice látkové bilance (5)

$$m_J = m_F + m_H \quad (5)$$

lze určit množství obou fází.

Prodloužené konody se protínají podle Tarasenkova pravidla přibližně v jednom bodě T, který leží na prodloužené straně trojúhelníkového diagramu, na níž je nanesena koncentrace omezeně mísitelných kapalin. Bod K na binodální křivce se nazývá kritický bod a obě koexistující fáze v něm splynou.

Princip určení vzájemné rozpustnosti tří kapalných složek při dané teplotě

Průběh binodální křivky v ternárním diagramu určujeme přípravou řady roztoků dvou neomezeně mísitelných složek (B,C nebo A,C). K těmto roztokům přidáváme třetí složkou až do okamžiku, kdy vznikne třetí fáze a původní homogenní roztok se stane heterogenním a zakalí se nebo se vyloučí mikrokapičky druhé fáze. Složení takto získané směsi odpovídá bodu na binodální křivce, pokud množství vzniklé druhé fáze lze zanedbat. Snadnost rozpoznání vzniku druhé fáze závisí na rozdílu indexů lomu fází.

Pomůcky

Erlenmayerovy baňky se zabroušenou zátkou 100 ml, byreta, pipety 25 ml, 5 ml, 1 ml (dělená), dělicí nálevka 250 ml

Měření

Binodální křivka

Do čistých suchých 100 ml Erlenmayerových baněk se zabroušenou zátkou připravíme vážením 5 dvousložkových směsí složek B (toluen) a C (aceton) obsahující 15,30,45,60 a 72 hmotnostních % složky C (celková hmotnost B+C=50 g). U každé směsi odebereme nejprve asi 1 ml směsi do pipety nahoře uzavřené, aby nám směs nevytekla. Zbylou směs v baňce titrujeme složkou A (destilovanou vodou) z byrety do prvního objevení druhé fáze. **(vzniknou kapičky druhé, vodní, fáze na dně baňky)**. Poté přidáme z 1 ml pipety vzorek odebraný před titrací. Směs by se měla vyjasnit a pak znovu přesně titrujeme do prvního vzniku druhé fáze (zákalu). Během titrace kapalné směsi je nutno po každém přidání složky A směsí silně zatřepat. Při třepání se mohou dostat do roztoku bublinky vzduchu, které nesmí být považovány za druhou fázi.

Pozn. 1: Pokud bychom chtěli stanovit binodální křivku při jiné teplotě než je teplota laboratorní, je nutné výchozí binární směsi i roztok po každém přidání složky A směs temperovat v termostatu při teplotě experimentu.

Z objemu složky A použité pro titraci a její hustoty (přibližně $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) se vypočte hmotnost složky A. Na základě této hmotnosti a hmotností složek B a C ve směsi se vypočtou hmotnostní zlomky v trojsložkové směsi, které se vynesou do trojúhelníkového diagramu. Ze získaných bodů se určí průběh části binodální křivky (část OK-obr. 2).

Část binodální křivky v oblasti mezi body E a K získáme titrací binárních směsí A(voda), C(aceton) složkou B (toluenem). Připravíme 5 binárních směsí AC o složení 30,45,55,65 a 75 % hm. složky C o hmotnosti 50 g. Stejně jako výše přidáváme složku B až do prvního vzniku druhé fáze (organická, horní vrstva). Hmotnost přidané složky B v tomto případě zjistíme zvážením Erlenmayerovy baňky před a po přidání složky B (ze spotřeby a hustoty toluenu).

Rozpustnosti vody v toluenu a toluenu ve vodě tj. složení koexistujících fází v binárním systému jsou tak malé, že za výchozí body binodální křivky lze považovat vrchol trojúhelníka B a vrchol A.

Pozn. 2: Pokud bychom chtěli rozpustnost vody v toluenu stanovit experimentálně, navážíme 100 g. toluenu a stejným způsobem jako v předcházejících případech titrujeme vodou do zákalu. Podobně u rozpustnosti toluenu ve vodě, navážíme 100 g vody a titrujeme toluenem do zákalu. Spotřeby v obou případech budou pod 0,1 ml.

Konody-spojovací přímky

Připravíme asi 60 g tříložkové směsi se složením 25 % hm. složky B (toluen) a 20 % hm. složky C (aceton) – bod J. Heterogenní směs zvážíme, a v dělicí nálevce co nejpřesněji oddělíme obě vzniklé fáze, které rovněž zvážíme. Do trojsložkového diagramu s binodální křivkou zakreslíme bod J. Tímto bodem vedeme několik přímek s různým sklonem tak, aby protínaly určenou binodální křivku (průsečíky odpovídají bodům F a H v Obr. 2). Odměříme vzdálenosti $|FJ|$ a $|HJ|$ (pravítko) a určíme poměr délek úseků $|FJ|/|HJ|$ pro každou zvolenou přímku. Tyto hodnoty porovnáme s poměrem vah vzniklých fází. Při porovnání vycházíme z předpokladu, že spodní fáze obsahuje větší obsah vody. Za konodu vybereme tu přímku, u níž se poměr úseků a poměr vah nejlépe shodují.

Pozn. 3: Složení koexistujících fází získané tímto způsobem je jen přibližné, protože neznáme hodnoty koncentrací, jen nastavujeme sklon konody kolem bodu J tak, aby poměr délek $|FJ|$ a $|JH|$ odpovídal poměru hmotností toluenové (horní) a vodní (spodní) fáze. Přesnost lze zvýšit, zvolíme-li si další bod uvnitř oblasti koexistence obou fází a celý postup opakujeme.

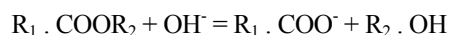
Zpracování naměřených výsledků

Získaná data vyneseme do trojúhelníkového diagramu. Body proložíme binodální křivku s použitím křivítka. Pro označení experimentálních bodů použijeme dostatečně velké symboly (alespoň 3-4 mm). Vyneseme bod J, zakreslíme experimentálně určenou konodu procházející tímto bodem a určíme složení koexistujících fází v bodech, kde konoda protne binodální křivku.

CHEMICKÁ KINETIKA

Úvod

Ve vodném roztoku se estery zmýdelňují působením alkálií podle rovnice



Tento proces lze popsat přímou reakcí druhého řádu. Označíme-li počáteční koncentraci esteru symbolem **a**, počáteční koncentraci hydroxidu symbolem **b** a koncentraci produktů symbolem **x** (koncentrace obou produktů jak plyne ze stechiometrické rovnice jsou stejné), popř. okamžitou koncentraci esteru symbolem C_E a hydroxidu symbolem C_H , pak pro reakční rychlost této reakce platí diferenciální kinetické rovnice:

$$-\frac{dC_H}{d\tau} = kC_H C_E \quad \frac{dx}{d\tau} = k(b-x)(a-x), \quad (1)$$

kde **k** označuje rychlostní konstantu reakce a τ čas.

Integrací rovnice (1) od počátku reakce ($\tau=0$), kdy je koncentrace produktu **x** nulová a $C_H=b$, $C_E=a$ do obecného času τ získáme integrované kinetické rovnice pro reakci druhého řádu (2)

$$k = \frac{1}{\tau(b-a)} \ln \left[\frac{aC_H}{bC_E} \right] \quad k = \frac{1}{\tau(b-a)} \ln \left[\frac{a(b-x)}{b(a-x)} \right]. \quad (2)$$

Jsou-li výchozí koncentrace esteru a hydroxidu stejné a rovné **a**, pak $C_H=C_E$ a integrací rovnic (1) dostaneme (3)

$$k\tau = \left(\frac{1}{C_H} - \frac{1}{a} \right) \quad k\tau = \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right). \quad (3)$$

V obou případech popisuje reakci zmýdelnění při stejné teplotě stejná hodnota rychlostní konstanty **k**.

Princip stanovení

Ze znalosti počátečních koncentrací NaOH a esteru (**b,a**), experimentálním určením okamžitých koncentrací NaOH (C_H) v reagující směsi, lze s využitím stechiometrických zákonitostí vypočítat koncentraci esteru (C_E), popř. koncentrace produktů (**x**). Z těchto dat dosazením do integrovaných kinetických rovnic druhého řádu (2) a (3) vypočteme rychlostní konstantu pro reakci NaOH a esteru.

Pomůcky

2 Erlenmeyerovy baňky 500 ml se zátkou, pipeta 50 ml, 2 pipety 25 ml, 4-5 kusů titračních baněk, byreta.

Používané roztoky

	250 ml roztoku esteru o koncentraci asi 0,01 M,
<u>odměrné roztoky:</u>	500 ml roztoku HCl o koncentraci asi 0,02 M,
	500 ml roztoku NaOH o koncentraci asi 0,02 M

Esterem je v našem případě ethylester kyseliny octové $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. Přesnou molární koncentraci esteru lze určit výpočtem z koncentrace esteru v $[\text{g}/\text{dm}^3]$ a molární hmotnosti esteru. V laboratoři je udána na zásobní lahvi esteru. U odměrných roztoků HCl a NaOH byly jejich přesné molární koncentrace již stanoveny a jsou napsány na listu u zásobních roztoků.

Pozn.: V případě potřeby lze přesnou koncentraci roztoku HCl určit titrací na standard KHCO_3 . Do titrační baňky navážíme asi 40 mg KHCO_3 , rozpustíme v asi 10 ml vody, přidáme 2 - 3 kapky methylčerveně a titrujeme roztokem HCl do růžového zbarvení. Potom baňku přikryjeme hodinovým sklíčkem, povaříme (pro odstranění vzdušného oxidu uhličitého) a ochladíme. Jestliže se roztok po ochlazení zbarví slabě růžově, je dotitrováno; zůstane-li žlutý, dotitrujeme.

Pozn.: Pokud by bylo nutné stanovit přesnou koncentraci roztoku NaOH použijeme titraci tohoto roztoku roztokem HCl o známé koncentraci na indikátor fenolftalein. Do baňky odpipetujeme 25 ml roztoku HCl, přidáme 2 - 3 kapky fenolftaleinu a titrujeme roztokem hydroxidu do slabě růžového zbarvení, které vydrží 3 - 5 vteřin.

Měření

Před započítím práce bude asistentem zadáno, zda bude při experimentech použity stejné nebo různé počáteční koncentrace esteru a NaOH.

Ve vyšší Petriho misce si připravíme chladicí lázeň z ledu a vody a do ní si dáme ochladit titrační baňku do níž jsme odpipetovali 25 ml odměrného roztoku HCl (asi 0,02 M). Dále postupujeme podle toho, máme-li při stanovení zadáno použít různé nebo stejné výchozí koncentrace esteru a hydroxidu.

Různé počáteční koncentrace esteru a hydroxidu

Do čisté a suché Erlenmeyerovy baňky odpipetujeme 150 ml roztoku esteru a přidáme **najednou a co nejrychleji** 150 ml odměrného roztoku NaOH (celé množství máme v druhé baňce). Baňku se směsí esteru a hydroxidu zazátkujeme a její obsah **rychle a intenzivně** promícháme (10-15s). Zapišeme čas a teplotu. Platí

$$a = \frac{[\text{ester}]}{2}, \quad b = \frac{[\text{NaOH}]}{2}, \quad (4)$$

kde [ester] a [NaOH] jsou koncentrace zásobních roztoků esteru a NaOH udané na listu.

Stejně počáteční koncentrace esteru a hydroxidu

Do čisté a suché Erlenmeyerovy baňky odpipetujeme 200 ml roztoku esteru. Najednou a co nejrychleji přidáme odměrný roztok NaOH (opět celý objem máme v jedné baňce) o objemu V_{NaOH} vypočtenému dle vzorce

$$V_{\text{NaOH}} = 200 \frac{[\text{ester}]}{[\text{NaOH}]} \quad (5)$$

Baňku zazátkujeme a její obsah rychle a intenzivně promícháme. Zapišeme čas a teplotu. Lze psát

$$a = b = \frac{200[\text{ester}]}{(200 + V_{\text{NaOH}})} \quad (6)$$

Další experimentální postup je stejný pro obě stanovení

Vzorky reakční směsi odebíráme přibližně v dobách 3, 6, 10, 15, 18, 23, 28 a 35 minut (tyto časy mohou být dodrženy přibližně, vždy však musíme znát přesný čas odběru měřený od počátku reakce). Suchou pipetou obsahu 25 ml odpipetujeme vzorek reagující směsi a vpusťme jej do jedné z chlazených titračních baněk s 25 ml odměrného roztoku HCl. Jako čas odběru označíme okamžik, kdy je pipeta s reakční směsí z poloviny vyprázdněna. Ochlazení značně zpomalí reakci zmydlení. HCl v titrační baňce reaguje s NaOH z odebraného vzorku a její přebytek se **co nejrychleji** stanoví titrací roztokem NaOH na fenolftalein do slabě růžového zbarvení, které vydrží asi 5 s. Okamžité koncentrace NaOH, tj. hodnoty $C_{\text{H}} (= b-x)$, v reagující směsi určíme z titrační spotřeby NaOH, jeho koncentrace a koncentrace odměrného roztoku HCl.

Známe-li hodnotu okamžité koncentrace NaOH, pak hodnotu $C_E = a-x$ vypočteme ze znalosti a a b a ze vztahu:

$$C_E = C_H + a-b \quad (7)$$

Pozn.: V případě stanovení rychlostní konstanty při jiných pracovních teplotách než je teplota v laboratoři, je nutné výchozí roztoky NaOH a esteru i reagující směs vložit do termostatu nastaveného na pracovní teplotu.

Zpracování naměřených údajů

Různé počáteční koncentrace esteru a hydroxidu

Rovnici (2) můžeme upravit do tvaru

$$k\tau(b-a) = \ln\left[\frac{aC_H}{bC_E}\right] \quad k\tau(b-a) = \ln[Z], \quad (8)$$

což je rovnice přímky procházející počátkem v souřadnicích $Y = \ln Z$ a $X = \tau$ se směrnici $Q = (b-a)k$. Naměřené údaje proto zpracujeme graficky vynesem hodnot $\ln Z$ na osu Y a času τ na osu X.

Stejně počáteční koncentrace esteru a hydroxidu

V tomto případě z rovnice (3) dostaneme rovnice

$$\left(\frac{1}{C_H} - \frac{1}{a}\right) = k\tau \quad Z = k\tau \quad (9)$$

$$Z = \left(\frac{1}{C_H} - \frac{1}{a}\right)$$

V tomto případě přímku procházející počátkem dostaneme naneseme-li veličinu Z na osu Y a čas τ na osu X. Směrnice přímky je pro tento případ přímo rovna rychlostní konstantě k .

Určení směrnice a rychlostní konstanty

Přímku experimentálními body vedeme tak, aby procházela počátkem a součet kolmých vzdáleností bodů ležících nad přímkou byl přibližně stejný jako součet kolmých vzdáleností bodů ležících pod přímkou.

Směrnici přímky odečteme tak, že si na ose X zvolíme bod odpovídající času např. 30 min. V tomto bodě zakreslíme rovnoběžku s osou Y a tam, kde tato rovnoběžka protne experimentálně zjištěnou přímku odečteme hodnotu souřadnice Y (je nutné použít tento údaj v příslušných jednotkách ne v cm nebo mm odměřených pravítkem !!). Z podílu této souřadnice Y a času (30 min) vypočteme směrnici Q [má rozměr !].

Ze směrnice přímky Q pak vypočteme rychlostní konstantu k

jako $Q/(b-a)$ pro různé počáteční koncentrace nebo

jako k pro stejné počáteční koncentrace.

CHEMICKÁ ROVNOVÁHA

Úvod

Každá chemická reakce dospěje po určité době do stavu, kdy již nedochází k analyticky měřitelným časovým změnám koncentrací reagujících látek. Tyto koncentrace můžeme využít pro charakterizaci rovnovážného složení reagující soustavy, které je určeno *chemickou rovnováhou* a *rovnovážnou konstantou* K_a obecně danou:

$$K_a = \frac{\prod_{\text{produkty}} (a^{\nu})_{\text{produkt}}}{\prod_{\text{vychozí}} (a^{\nu})_{\text{vych.}}} \quad (1)$$

Kde symbol Π značí součin, v čitateli přes všechny produkty, ve jmenovateli přes všechny výchozí látky, a je rovnovážná aktivita reagující látky a ν je stechiometrický koeficient, který vystupuje u symbolu dané látky ve stechiometrické rovnici reakce. Hodnota rovnovážné konstanty závisí na teplotě a u reakcí kondenzovaných složek i velmi málo na tlaku. Tuto hodnotu lze určit z rovnice (1), pokud vyjádříme rovnovážné aktivity pomocí rovnovážných koncentrací reagujících látek.

V této úloze budeme určovat rovnovážnou konstantu srážecí reakce popsané stechiometrickou rovnicí



Pro roztoky elektrolytů je zvykem aktivitu látek v roztoku a_i vyjadřovat vztahem:

$$a_i = \frac{c_i}{c_{st}} \gamma \quad (3)$$

Pro volbu standardního stavu u složek v roztoku se v tomto případě využije faktu, že jejich koncentrace jsou nízké, a proto se volí hypotetický stav, kdy by složka za teploty a tlaku soustavy měla pro koncentraci $c=1$ mol/dm³ stejné silové interakce jako v roztoku nekonečně zředěném. Pak $c_{st}=1$ mol.dm⁻³ a aktivitní koeficient $\gamma \Rightarrow 1$. Pro pevné složky stav volíme stav čisté pevné složky za teploty a tlaku systému tj. jejich aktivity jsou jednotkové. Pak obecný vztah (1) píšeme pro reakci (2) ve tvaru

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{rovn}} c_{st}}{[\text{Ag}^+]_{\text{rovn}}^2}, \quad (4)$$

kde $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{rovn}}$ je rovnovážná molární koncentrace vápenatých iontů a $[\text{Ag}^+]_{\text{rovn}}$ rovnovážná molární koncentrace iontů stříbrných a $c_{st}=1$ mol.dm⁻³. Tato rovnovážná konstanta je bezrozměrná.

Princip stanovení

Rovnovážný systém se připraví smíšením roztoků silných elektrolytů AgNO₃ a Ca(NO₃)₂ s K₂SO₄. Tím dojde k částečnému vysrážení Ag₂SO₄ a CaSO₄ a ve směsi jsou přítomny jak tyto pevné látky (sraženiny), tak ionty v roztoku vystupující v reakci (2), což je podmínka pro ustavení rovnováhy. Počkáme-li dostatečný čas pro dosažení koncentrací blízkých k rovnovážným, lze $[\text{Ag}^+]_{\text{rovn}}$ určit titrací roztoku odměrným roztokem KSCN. Celkové množství iontů (tj. součet koncentrací $[\text{Ag}^+]_{\text{rovn}}$ a $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{rovn}}$) se určí přidáním odměrného roztoku šřavelanu sodného k roztoku a zpětnou titrací nezreagovaného šřavelanu manganistanem draselným.

Pomůcky

Byreta 25 ml, Erlenmeyerova baňka 250 ml se zátkou, 5 ks titračních baněk, 2 ks nálevek, pipety 5 a 10 ml, filtrační papír na jemné sraženiny, kahan, trojnožka, síťka.

Potřebné roztoky

výchozí látky: $0,35 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$, $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$, $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ K}_2\text{SO}_4$,

odměrné roztoky: $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KSCN}$, $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KMnO}_4$

pomocné roztoky: $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, nasycený roztok $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$

Tyto roztoky jsou připraveny předem.

Postup práce

Do 250 ml Erlenmeyerovy baňky připravíme směs 25 ml roztoku AgNO_3 , 25 ml roztoku $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a 35 ml K_2SO_4 . Baňku uzavřeme zátkou a energicky protřepáváme nejméně 15 minut. Potom necháme minimálně 1 hodinu stát. Tím zajistíme dosažení koncentrací blízkých k rovnovážným. Sraženinu zfiltrujeme a nepromýváme.

Stanovení stříbrných iontů $[\text{Ag}^+]_{\text{rovn}}$:

Odpipetujeme dvakrát po 10 ml filtrátu. Každý filtrát zředíme 10 ml vody a přidáme k němu 5 ml kyseliny sírové a 0,5 ml nasyceného roztoku $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. Titrujeme roztokem KSCN do trvale růžového zbarvení. Ze spotřeby KSCN a jeho molární koncentrace spočítáme molární koncentraci $[\text{Ag}^+]$ v 10 ml filtrátu.

Stanovení stříbrných a vápenatých iontů vedle sebe $[\text{Ag}^+]_{\text{rovn}} + [\text{Ca}^{2+}]_{\text{rovn}}$:

Odpipetujeme dvakrát po 10 ml filtrátu. Každý filtrát zředíme 10 ml vody a zahřejeme na $70 - 80^\circ\text{C}$. Pomalu a za stálého míchání k němu přidáme 10 ml odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Roztok se sraženinou šťavelanů stříbrného a vápenatého necháme vychladnout a potom zfiltrujeme. Sraženinu promyjeme malým množstvím vody (1-2 ml), kterou přidáme k filtrátům. Filtrát pak okyselíme 5 ml kyseliny sírové, zahřejeme na $70 - 80^\circ\text{C}$ a nezreagovaný $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ za tepla titrujeme odměrným roztokem KMnO_4 do trvale růžového zbarvení. Ze spotřeby KMnO_4 , jeho koncentrace a koncentrace odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ vypočteme koncentraci šťavelanových iontů vázaných na ionty stříbrné a vápenaté. Protože koncentraci stříbrných iontů známe, lze vypočítat koncentraci iontů vápenatých.

Zpracování výsledků

Ze získaných spotřeb KSCN, jeho koncentrace a z objemů titrovaného roztoku určíme dvě hodnoty $[\text{Ag}^+]_{\text{rovn}}$. Ze získaných hodnot uděláme průměr. Ze spotřeby KMnO_4 , jeho koncentrace, objemu titrovaného roztoku, objemu přidaného šťavelanu a jeho koncentrace (nepřímá titrace) a $[\text{Ag}^+]_{\text{rovn}}$ určíme $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{rovn}}$. Tyto hodnoty rovněž zprůměrujeme, a ze vztahu (4) a průměrných koncentrací určíme hodnotu rovnovážné konstanty **K**. Do protokolu je třeba uvést i vyčíslenou rovnici pro titraci šťavelanu manganistanem draselným.

MĚŘENÍ VODIVOSTI ELEKTROLYTU

Úvod

Vodivost vyjadřuje schopnost látek vést elektrický proud a je definována jako převrácená hodnota elektrického odporu R . U roztoků elektrolytů ve vodě souvisí vodivost s procesem *elektrolytické disociace*, který způsobuje, že v roztoku existují volné ionty, které svým pohybem přenášejí náboj a tím je veden proud.

Vodivost elektrolytu lze určit měřením odporu objemu elektrolytu v měrné nádobce sestávající ze dvou elektrod o ploše A , mezi nimiž je vzdálenost l . Ponořením těchto elektrod do elektrolytu, připojením napětí na elektrody (střídavého, aby se potlačila elektrolyza) a využitím některého z typů odporového můstku se určí R nebo přímo vodivost G . Na základě G se definuje pojem *měrná vodivost* κ vztahem:

$$\kappa = G \frac{l}{A} = GK = \frac{1}{R} K, \quad (1)$$

kde K tzv. *odporová konstanta měrné nádoby*. Tato konstanta závisí na velikosti a geometrickém uspořádání elektrod a zjišťuje se kalibrací přístroje (konduktometru) nejčastěji vodným roztokem KCl o známé koncentraci a přesně určené měrné vodivosti.

U velmi zředěných roztoků se výrazněji uplatní i podíl iontů rozpouštědla - vody. V tomto případě je nutné od naměřených hodnot odečíst i měrnou vodivost použité vody:

$$\kappa_{\text{elektrolyt}} = \kappa_{\text{roztok}} - \kappa_{\text{voda}}. \quad (2)$$

Měrná vodivost závisí silně na koncentraci roztoku. Proto se zavádí veličina zvaná *molární vodivost* Λ

$$\Lambda = \frac{\kappa_{\text{elektrolyt}}}{c} \quad (3)$$

kde c je molární koncentrace. Extrapolací molární vodivosti na nekonečné zředění (tj. na nulovou koncentraci elektrolytu) dostaneme molární vodivost elektrolytu Λ° . Tuto veličinu můžeme dostat také výpočtem jako součet molárních vodivostí aniontu a kationtu, na které se elektrolyt v roztoku rozpadne, při nekonečném zředění (elektrolyt je plně disociovaný). Hodnoty těchto iontových vodivostí jsou uvedeny v tabulkách.

Existuje rozdíl vodivosti mezi *elektrolyty silnými*, které jsou úplně disociovány na ionty (ve vodě se jedná o veškeré soli, silné kyseliny, zásady) a *elektrolyty slabými*, které jsou disociovány pouze částečně (roztoky některých organických kyselin, amoniak). Pro elektrolyty slabé má tedy *stupeň disociace* α hodnotu menší než 1 a lze ho definovat vztahem:

$$\alpha = \frac{c}{c_{\text{an}}}, \quad (4)$$

kde c je molární koncentrace disociovaného elektrolytu a c_{an} je analytická koncentrace elektrolytu získaná z jeho navážky a objemu roztoku. Stupeň disociace je možné experimentálně určit z naměřených vodivostí a vztahu

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ} \quad (5)$$

Pokud je slabým elektrolytem kyselina lze proces disociace popsat chemickou reakcí



jejíž chemickou rovnováhu charakterizuje rovnovážná konstanta K_a (tzv. disociační konstanta) ve tvaru

$$K_a = \frac{c_{\text{an}} a^2}{c_{\text{st}} (1 - \alpha)^2} \gamma_{\pm}^2 = K_c \gamma_{\pm}^2, \quad (7)$$

kde $c_{\text{st}} = 1 \text{ mol/dm}^3$, γ_{\pm} je střední aktivitní koeficient elektrolytu, který se blíží 1 pro nízké koncentrace

elektrolytu a K_c je zdánlivá disociační konstanta (zdánlivá proto, že její hodnota závisí na c_{an}).

Princip stanovení disociační konstanty slabého elektrolytu

Změřením vodivosti roztoků slabé kyseliny o různých koncentracích a extrapolací na nulovou koncentraci elektrolytu se určí molární vodivost při nekonečném zředění. Ze změřené vodivosti a koncentrace se určí hodnota zdánlivé disociační konstanty kyseliny. Extrapolací hodnot této zdánlivé disociační konstanty na nulovou koncentraci elektrolytu, kdy je střední aktivitní koeficient jednotkový, určíme termodynamickou hodnotu disociační konstanty.

Pomůcky

Konduktometr, odměrné baňky 100 ml, pipety 50 ml, kádinky 10 ml.

Pracovní postup

Všechny používané nádoby důkladně vymyjeme destilovanou vodou. Při měření konduktometrem vždy nejprve opláchneme vodivostní nádobku měřeným roztokem. Roztok nalijeme do kádinky vypláchnuté roztokem, ponoříme do roztoku měřící celu a odečteme na displeji vodivost (cela musí být postavena kolmo ke dnu, elektrody plně ponořené). Každé měření opakujeme třikrát a vypočítáme průměr.

Pozn 1: Při teplotách měření odlišných od laboratorní teploty je nutné temperovat měřené roztoky v termostatu.

Při měření nejprve určíme odporovou konstantu K nádoby pomocí připraveného roztoku KCl o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (přesně). Konstantu nádoby K vypočteme ze vztahu (1), změřené vodivosti roztoku KCl a měrné vodivosti $0,1 \text{ M KCl}$ rovné při teplotě 25°C $1,269 \text{ S m}^{-1}$ (tuto hodnotu použijeme i při jiné teplotě). Poté stejným způsobem změříme měrnou vodivost použité destilované vody. Měrnou vodivost vody vypočteme z naměřené vodivosti, vztahu (1) a známé hodnoty K .

K měření disociační konstanty kyseliny si připravíme základní roztok o koncentraci $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$. Poté připravíme postupným ředěním v poměru 1:1 (odpipetování vhodného objemu a doplnění v odměrné baňce) roztoky kyseliny o koncentracích $1/20$, $1/40$, $1/80$, $1/160$, $1/320$, $1/640$, $1/1280$ a $1/2560 \text{ mol.dm}^{-3}$ (to jsou hodnoty analytických koncentrací). Pro všechny tyto roztoky změříme vodivost a ze vztahu (1) určíme měrnou vodivost.

Zpracování výsledků

Z naměřených měrných vodivostí vypočítáme pro všechny roztoky jejich molární vodivost (vztah (3)). Přitom pro roztoky o koncentracích $1/320 \text{ mol.dm}^{-3}$ a nižších použijeme měrnou vodivost vypočtenou podle vzorce (2). Zjištěné hodnoty molárních vodivostí vyneseme do grafu v závislosti na molární koncentraci c_{an} a extrapolací na nekonečné zředění ($c_{an} \rightarrow 0\text{M}$) získáme hodnotu Λ_0 . Tuto veličinu určíme rovněž jako součet limitních hodnot molární vodivosti pro kation a anion Λ_{teor} a porovnáme s experimentální hodnotou. K výpočtu stupně disociace ze vzorce (5) použijeme limitní hodnotu molární vodivosti z tabelovaných hodnot Λ_{teor} .

Pro jednotlivé molární koncentrace určíme hodnotu disociační konstanty K_C z rovnic (5) a (6). Do druhého grafu vyneseme závislost $\ln K_C$ na veličině $(\alpha c_{an})^{0,5}$, která by měla být v oblasti nízkých koncentrací přibližně lineární. Extrapolací této závislosti na nulovou koncentraci určíme hodnotu disociační konstanty K_a .

Molární vodivosti iontů při nekonečném zředění

Iont	H^+	CH_3COO^-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$
$\Lambda_0 [\text{S.m}^2\text{mol}^{-1}]$	$349,7 \cdot 10^{-4}$	$54,6 \cdot 10^{-4}$	$35,8 \cdot 10^{-4}$	$32,3 \cdot 10^{-4}$

