UNIVERZITA PAVLA JOZEFA ŠAFÁRIKA V KOŠICIACH

Prírodovedecká fakulta

ÚSTAV CHEMICKÝCH VIED

PRAKTICKÉ CVIČENIA Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Andrea MOROVSKÁ TUROŇOVÁ

Renáta ORIŇAKOVÁ

František KAĽAVSKÝ

Košice 2020

Inovácia obsahu, metód a foriem výučby praktických cvičení chemických odborov s priamou účasťou potenciálnych zamestnávateľov z praxe.

Projekt KEGA č. 008UPJŠ-4/2018

Riešené v rámci Praktických cvičení z fyzikálnej chémie na Katedre fyzikálnej chémie PF UPJŠ v spolupráci s Ing. Petrom Marcinovom, PhD., RNDr. Petrom Chovanom a Ing. Jaroslavom Andrášikom z Kriminalistického a expertízneho ústavu PZ v Košiciach.

Praktické cvičenia z fyzikálnej chémie

Vysokoškolský učebný text

Andrea Morovská Turoňová
Renáta Oriňaková
František Kaľavský

Pracovisko: Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ v Košiciach

Recenzenti:
doc. RNDr. Mária Heželová, PhD
Ústav recyklačných technológií, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice

doc. RNDr. Miroslav Gál, PhD.
Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Za odbornú a jazykovú stránku tejto tohto textu zodpovedajú autori. Rukopis neprešiel redakčnou ani jazykovou úpravou.

Toto dielo je publikované pod licenciou CC BY NC SA - CC Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 (“Uveďte pôvod - Nepoužívajte komerčne - Zachovajte licenciu”)

Umiestnenie: www.unibook.upjs.sk
Dostupné od: 20.11.2020

ISBN 978-80-8152-935-1 (e-publikácia)

Obsah

Úvod **5**

I. Termodynamika **6**
1. Kalorimetrické stanovenie rozpúšťacieho tepla 6
2. Kryoskopia 10
3. Dvojzložková sústava kvapalina - kvapalina 14
4. Fázový diagram trojzložkovej sústavy 18
5. Fázová rovnováha v kondenzovanej dvojzložkovej sústave 22

II. Elektrochémia **26**
6. Stanovenie vodivosti a disociačných konštánt slabých elektrolytov 26
7. Meranie pH antimónovou elektródou 31
8. Stanovenie kapacity tlmivého roztoku 35
9. Stanovenie pH chinhydrónovou elektródou 38
10. Verifikácia Faradayových zákonov 42
11. Polarografia 46
12. Stanovenie formálneho oxidačno-redukčného potenciálu 52

III. Kinetika **58**
13. Inverzia sacharózy 58
14. Kinetika hydrolýzy esteru 62
15. Stanovenie rýchlosti napučiavania 66
16. Kinetika adsorpcie kyseliny na aktívnom uhlí 70
17. Rozklad anhydridu kyseliny octovej 73
18. Štúdium kinetiky katalytickej reakcie 77

IV. Meranie niektorých ďalších veličín **80**
19. Refraktometria 80
20. Štúdium absorpčných spektier 86
21. Stanovenie disociačnej konštanty spektrofotometricky 91
22. Adsorpcia 95
23. Viskozimetria 98
24. Chemografická analýza povýstrelových splodín 102
25. Mikroskopická identifikácia vlákien 106

Dodatky **115**

i. Matematické spracovanie experimentálnych výsledkov **115**

Chyby merania **115**
Absolútna a relatívna chyba 115
Rozptyl a štandardná odchýlka 115

Grafické metódy vo fyzikálnej chémii 116
Grafická interpolácia 116
Grafická extrapolácia 116
Grafická derivácia 116

ii. Elektródy 117

Kalomelová elektróda 117
Chloridostrieborná (argentochloridová) elektróda 118
Sklená elektróda 119

Literatúra 121

Úvod

Vysokoškolské učebné texty „Praktické cvičenia z fyzikálnej chémie“ sú určené ako učebná pomôcka pre poslucháčov 2. ročníka študijného programu Chémia a 3. ročníka medziodborového študijného programu na Prírodovedeckej fakulte Univerzity Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach.

Cieľom laboratórnych cvičení z fyzikálnej chémie je ilustrovať a potvrdiť fyzikálnochemické zákony a korelácie, ktoré sa uplatňujú pri kvantitatívnom popise chemických javov. Študenti sa naučia používať prístroje a zariadenia bežné vo fyzikálno-chemických laboratóriách, osvoja si zásady presného a správneho kvantitatívneho merania fyzikálnych veličín, dôležitých z chemického hľadiska. Taktiež môžu využiť priestor na rozvíjanie schopností odbornej a vedeckej komunikácie a zároveň chceme podporiť aj ich tvorivý prístup pri spracovaní protokolov z meraní.

V troch kapitolách sú zhrnuté základné poznatky z termodynamiky, elektrochémie a kinetiky, ďalšia kapitola sa venuje meraniu niektorých ďalších fyzikálno-chemických veličín. Posledné dve úlohy sú vypracované na základe spolupráce s Kriminalistickým a expertíznym ústavom PZ v Košiciach, ktorý sa v rámci projektu KEGA č. 008UPJŠ-4/2018 podieľa na inovácii praktickej výučby formou priamej účasti odborníkov z praxe.

Výber úloh v predkladanej zbierke je do určitej miery limitovaný obmedzenými materiálovými a prístrojovými možnosťami nášho pracoviska, napriek tomu však môže poslúžiť pomerne širokým a rozmanitým spektrom experimentálnych fyzikálnochemických metód. Vysokoškolské učebné texty „Praktické cvičenia z fyzikálnej chémie“ nadväzujú na predošlé vydania skrípt s tým, že sú tematické celky aktualizované a doplnené o nové poznatky, princípy ako aj podrobné pracovné postupy využívajúce nové prístrojové vybavenie. V trende rozširovania výberu úloh mienime naďalej pokračovať, pokiaľ nám to materiálové možnosti dovolia.

Každá úloha predstavuje výzvu a zároveň jedinečnú možnosť niečo nové sa naučiť a popasovať sa s nastoleným problémom s plným nasadením. Sme presvedčení, že všetkým našim študentom sa to podarí.

Autori

I. Termodynamika

1. Kalorimetrické stanovenie rozpúšťacieho tepla

Úlohy:

1. Určenie tepelnej kapacity kalorimetra.
2. Stanovenie integrálnej rozpúšťacej entalpie daných látok.

Princíp:

Predmetom kalorimetrie je meranie množstva tepelnej energie, ktoré sa uvoľní alebo pohltí v študovanom systéme pri určitom chemickom, fyzikálnom alebo biologickom procese. Keďže väčšina procesov v praxi prebieha za konštantného tlaku, tepelný efekt sa rovná zmene entalpie ΔH.

Rozpúšťacia entalpia sa obvykle vzťahuje na 1 mól rozpustenej látky a možno ju stanoviť priamym kalorimetrickým meraním. Jej hodnota závisí aj od toho, či rozpúšťanie prebieha v čistom rozpúšťadle alebo v roztoku, a preto poznáme dva druhy rozpúšťacích entalpií. Tepelný efekt sprevádzajúci rozpustenie 1 mólu látky v takom množstve čistého rozpúšťadla, aby sa získal roztok danej koncentrácie, je mólová integrálna rozpúšťacia entalpia. Mólová diferenciálna rozpúšťacia entalpia je tepelný efekt, zodpovedajúci rozpusteniu 1 mólu látky v takom veľkom množstve roztoku daného zloženia, že sa tým jeho koncentrácia prakticky nezmení. V termochemických tabuľkách sa zvyčajne udávajú integrálne rozpúšťacie entalpie.

Pri rozpúšťaní sa môže teplo vyvíjať alebo spotrebovať. Rozpúšťacie teplo možno rozdeliť na dve zložky, a to na teplo potrebné na rozrušenie kryštálovej mriežky soli a uvoľnenie jej iónov, a na teplo spojené so solvatáciou (hydratáciou) týchto iónov v danom prostredí.

Pre zistenie rozpúšťacích entalpií sa používa jednoduchý adiabatický kalorimeter (obr. 1), realizovaný Dewarovou nádobou so širokým hrdlom. Jej uzáver má otvory pre zasunutie vzorkovej trubice, teplomera a mechanického miešadla s elektrickým pohonom. V nádobe sa nachádza určitý objem destilovanej vody.

Uvoľnením alebo spotrebovaním tepla v systéme izolovanom od okolia sa jeho teplota zmení o Δt. Veľkosť tejto zmeny je úmerná tepelnej kapacite systému C a je daná vzťahom

$$\Delta H = C\,\Delta t \qquad (1)$$

Tepelná kapacita systému, v našom prípade kalorimetra (s vodou), je množstvo tepla, ktoré je potrebné dodať kalorimetru na jeho zohriatie o 1 K. Je to extenzitná veličina a niekedy sa označuje aj ako vodná hodnota kalorimetra (tepelná kapacita kalorimetra, ktorý je naplnený vodou). Zisťujeme ju rozpustením látky so známou hodnotou integrálnej mólovej entalpie rozpúšťania. Pre naše merania použijeme KCl, pre ktorý $\boldsymbol{\Delta H_{291}}$ **= 18,64 kJ mol^{-1}**. Táto hodnota bola určená pre teplotu $T = 291$ K a pre taký pomer KCl a H_2O, že **výsledné zloženie vzniknutého roztoku je 1 mól KCl a 800 mólov H_2O.**

Potreby:

Kalorimeter, digitálny teplomer (rozlíšenie 0,01 °C), (Beckmannov teplomer), vzorkové trubice, tyčinky, odmerný valec 500 ml, lupa, stopky, KCl a určené zlúčeniny (KBr, NaBr, Na_2CO_3, $K_2Cr_2O_7$, KNO_3).

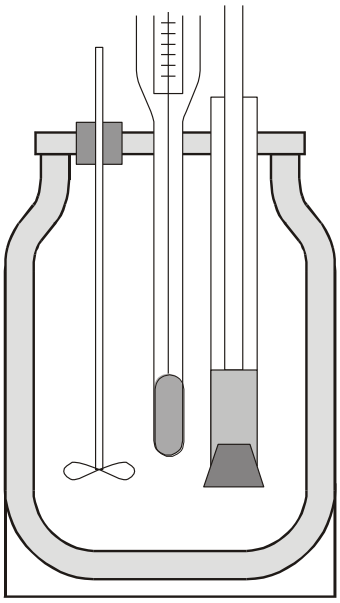
Postup práce:

Stanovenie integrálnych rozpúšťacích entalpií určených vzoriek nadväzuje na stanovenie tepelnej kapacity kalorimetra.

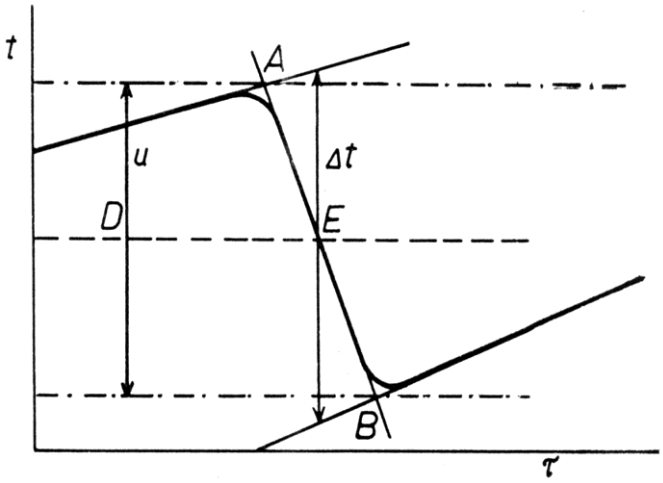
Na analytických váhach odvážime 1,863 g jemne kryštalického bezvodého KCl, čo predstavuje 1/40 mólovej hmotnosti danej látky a bez strát vsypeme do suchej vzorkovej trubice. Túto sklenenú rúrku, ktorá je zo spodku vhodne uzavretá gumovou zátkou, vsunieme do jedného z otvorov na hlavici kalorimetra, v ktorom je 360 ml destilovanej vody. Zapneme digitálny teplomer, prípadne použijeme Beckmannov teplomer a spustíme miešadlo.

Asi po 5 minútach temperovania, keď môžeme predpokladať, že teplota v systéme sa vyrovnala, zapneme stopky a začneme odčítavať údaj teplomera každú minútu, po dobu 10 minút. Je to tzv. ***predbežná etapa***. V tejto etape merania, ako aj v záverečnej, ktorá by mala trvať najmenej 8 minút, sa zisťuje tzv. tepelný chod kalorimetra. Tieto periódy zahrňujú zmeny tepla spôsobené inými, vedľajšími vplyvmi, než aký sa sleduje v hlavnej fáze, a to v procese rozpúšťania.
Po skončení predbežnej fázy, keď dosiahneme ustálený stav, ktorý sa vyznačuje tým, že teplota systému je minimálne 10 minút buď konštantná, buď rastie alebo klesá lineárne s časom, vytlačíme pomocou tyčinky gumenú zátku na sklenenej rúrke, čím nastane rozpúšťanie KCl vo vode a končí sa prvá etapa merania.

V priebehu ***hlavnej periódy*** odčítavame teplotu každých 15 s. Táto fáza merania trvá minimálne 2 minúty. Od momentu, keď rozdiely medzi dvoma po sebe nasledujúcimi teplotami sú menšie ako 0,02 °C, začína posledná ***záverečná fáza*** merania, trvajúca 8 až 10 minút, teploty odčítavame opäť každú minútu.



Obr. 1 *Kalorimeter*



Obr. 2 *Teplotná krivka*

Pre výpočet rozpúšťacieho tepla musíme stanoviť teplotné zmeny v kalorimetri, ktoré nastali v hlavnej perióde. Pri tomto postupujeme graficky, pričom sa analyzuje **závislosť teploty od času.** Princíp tejto metódy je prezentovaný na obr. 2. Pomocou dotyčníc určíme začiatok a koniec hlavnej periódy, čiže body A a B. Kolmú vzdialenosť medzi A a B (označenú u) rozpolíme a v bode D vedieme rovnobežku s osou x, ktorá pretne teplotnú krivku v bode E. Týmto bodom vedieme kolmicu k ose úsečiek. Vzdialenosť medzi priesečníkmi predĺžených priamok predbežnej a záverečnej periódy s kolmicou predstavuje hľadanú **zmenu teploty Δ *t*.**

Tepelnú kapacitu kalorimetra vypočítame zo vzťahu

$$C = \frac{\Delta H_{KCl}}{\Delta t}\frac{1}{40} \qquad (2)$$

kde násobok 1/40 vyjadruje zmenšenie navážky KCl a objemu destilovanej vody na naše podmienky merania.

Princíp stanovenia integrálnych rozpúšťacích entalpií jednotlivých vzoriek je rovnaký ako pri stanovení tepelnej kapacity kalorimetra. Opakujeme teda postup s ďalšími látkami a **s využitím hodnoty *C* z prvého merania stanovíme hodnoty Δ*H*.** Po grafickom zistení teplotnej zmeny vypočítame **mólovú rozpúšťaciu entalpiu** na základe rovnice

$$\Delta H = C \ \Delta t \ 40 \qquad (3)$$

a porovnáme ju s tabuľkovými údajmi.

Vyhodnotenie výsledkov:

Všetky namerané a vypočítané hodnoty usporiadame do prehľadnej tabuľky, kde pri konkrétnej vzorke uvedieme τ [min], t [°C], ΔH [kJ mol^{-1}], ako aj vypočítanú kapacitu kalorimetra C a relatívnu chybu merania.

Tab. 1 *Tabelované integrálne rozpúšťacie entalpie niektorých látok pri 18 °C*

zlúčenina	KBr	NaBr	Na_2CO_3	NaOH	KNO_3	$K_2Cr_2O_7$
ΔH [kJ mol^{-1}]	21,62	2,62	-22,29	-44,54	36,2	72,22

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	**samostatne**	**s pomocou**	**s výdatnou pomocou**
Viem čo je mólová integrálna rozpúšťacia entalpia.			
Viem čo je mólová diferenciálna rozpúšťacia entalpia.			
Viem určiť tepelnú kapacitu kalorimetra.			
Viem, aký je rozdiel medzi solvatáciou a hydratáciou.			
Viem čo je kalorimetria a na čo sa využíva.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

2. Kryoskopia

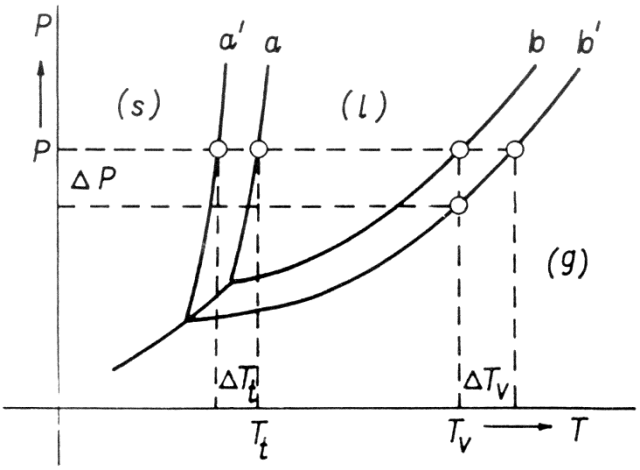
Úlohy:

1. Stanovenie kryoskopickej konštanty.

2. Stanovenie molekulovej hmotnosti rozpustenej látky kryoskopickou metódou.

Princíp:

Teplota, pri ktorej je tuhá a kvapalná fáza v rovnováhe, pričom aj tlak pár je nad oboma fázami rovnaký, je definovaná ako teplota tuhnutia. Z fázového diagramu na obr. 1 je vidieť, že teplota tuhnutia čistého rozpúšťadla (krivka a) je vyššia, ako teplota tuhnutia roztoku (krivka a´), čo je spôsobené znížením tlaku pár rozpúšťadla nad roztokom oproti tlaku pár nad čistým rozpúšťadlom.



Obr. 1 *Schéma fázového diagramu objasňujúca kryoskopický a ebulioskopický efekt*

Rozdiel teploty tuhnutia čistého rozpúšťadla a tuhnutia roztoku nazývame kryoskopickým znížením teploty tuhnutia a závisí od koncentrácie a molekulovej hmotnosti rozpustenej látky, ako aj od povahy rozpúšťadla. Pre dostatočne zriedené roztoky, ktoré vyhovujú Raoultovmu zákonu, platí pre zníženie teploty tuhnutia vzťah

$$\Delta T_t = K_K \, c_m \tag{1}$$

kde K_K je kryoskopická konštanta rozpúšťadla s rozmerom K kg mol^{-1} a c_m je molalita roztoku, z čoho vyplýva aj fyzikálny zmysel kryoskopickej konštanty, jej číselná hodnota udáva zníženie teploty tuhnutia roztoku s jednotkovou molalitou. Podobne ako v prípade ebulioskopickej konštanty, aj tu ide o hypotetickú hodnotu, pretože Raoultov zákon pre takú vysokú koncentráciu už nevyhovuje.

Molalitu roztoku vyjadruje vzťah

$$c_m = \frac{m}{m_0 \, M} 1000 \tag{2}$$

kde m je hmotnosť rozpustenej látky, M je jej molekulová hmotnosť a m_0 je hmotnosť rozpúšťadla.

Dosadením rovnice (2) do rovnice (1) a úpravou dostaneme pre určenie kryoskopickej konštanty rozpúšťadla vzťah

$$K_K = \frac{\Delta T_t \, m_0 \, M}{1000 \, m} \tag{3}$$

Mólovú hmotnosť rozpustenej látky môžeme vypočítať pomocou známej hodnoty kryoskopickej konštanty rozpúšťadla a experimentálne zisteného zníženia teploty tuhnutia roztoku o známej koncentrácii

$$M = K_K \frac{1000 \, m}{\Delta T_t \, m_0} \tag{4}$$

Hodnotu kryoskopickej konštanty môžeme vypočítať aj z ostatných charakteristických konštánt rozpúšťadla podľa vzťahu

$$K_K = \frac{R \, T_t^2 \, M_0}{\Delta H_t \, 1000} \tag{5}$$

kde R je plynová konštanta, T_t je teplota tuhnutia rozpúšťadla za normálnych podmienok, M_0 jeho mólová hmotnosť a ΔH_t je mólová entalpia tuhnutia rozpúšťadla.

Mólová hmotnosť látky, určená pri jej rôznych (malých) koncentráciách v roztoku podľa vzťahu (5) sa bude najviac blížiť správnej hodnote pri nekonečnom zriedení, preto treba lineárnu závislosť M na koncentrácii látky extrapolovať k hodnote nekonečne zriedeného roztoku.

Potreby:

Dewarova nádoba, stojan s lapákmi, dve do seba zapadajúce široké skúmavky, suchá skúmavka, tvarované drôtené miešadlo, digitálny teplomer (rozlíšenie 0,01 °C), (Beckmannov teplomer), kadičky, odmerný valec 50 ml, navažovačka s viečkom, malá kopista, ľad, rozpúšťadlo (benzén, cyklohexán) a vzorka látky nepodliehajúca zmenám v rozpúšťadle (gáfor, difenyl).

Postup práce:

Dewarovu nádobu naplníme do 2/3 až 3/4 rozdrveným ľadom a dolejeme vodu, podľa možnosti ľadovú. Do skúmavky dáme odmerným valcom 50 ml rozpúšťadla, ponoríme do neho čidlo digitálneho teplomera, príp. Beckmannov teplomer.

V prípade použitia Beckmannovho teplomera, je potrebné ho nastaviť pomocou zmesi ľadu a vody na teplotu tuhnutia rozpúšťadla tak, aby ortuť pri tuhnutí rozpúšťadla ukazovala na stupnici hodnotu v hornej polovici rozsahu (v roztoku bude bod tuhnutia klesať). Pri manipuláciách, keď Beckmannovým teplomerom nemeriame, udržujeme ho v chladiacej zmesi v suchej skúmavke, aby sa ortuť nespojila s horným rezervoárom (inak by sa všetky merania museli opakovať s opätovne nastaveným rozhraním ortuti). Teplomer vždy bezpečne upevníme, aby sa nerozbil.

Predbežne zistíme orientačný bod tuhnutia rozpúšťadla tak, že skúmavku s rozpúšťadlom, teplomerom a miešadlom ponoríme priamo do zmesi ľadu a vody. Rozpúšťadlo opatrne premiešavame miešadlom tak, aby sa netrelo o teplomer a aby sa celý objem kvapaliny

ochladzoval rovnomerne. Rozpúšťadlo sa obvykle podchladí (ochladí sa na teplotu nižšiu, ako je bod tuhnutia) a až po zaregistrovaní prvých kryštálikov sa teplota ustáli. Po určitom čase teplota začne pomerne rýchle stúpať naspäť až po teplotu tuhnutia. Zapíšeme si orientačný bod tuhnutia a začneme presné merania.

Skúmavku s rozpúšťadlom (rukou zahrejeme až do rozpustenia kryštálikov) vložíme do druhej širšej skúmavky (dno zaistíme malým kúskom vaty), ktorá bude tvoriť vzdušný termostat, spomaľujúci prestup tepla. Do skúmavky vložíme teplomer a pohybom miešadla zabezpečujeme rovnomernú teplotu v celom objeme skúmavky. Po prechodnom poklese teploty ortuť začne stúpať, ako teplotu tuhnutia rozpúšťadla zapíšeme najvyššiu ustálenú hodnotu na teplomeri. Meranie opakujeme dvakrát.

Do navažovačky navážime na analytických váhach 1 g rozpúšťanej látky, ktorej mólovú hmotnosť chceme určiť. Vyberieme teplomer a miešadlo a do rozpúšťadla v termostatovanej skúmavke pridáme asi 0,2 g látky. Presné množstvo pridanej látky zistíme diferenčným vážením na analytických váhach. Teplotu tuhnutia roztoku (relatívnu) zistíme opakovane vyššie popísaným spôsobom. Koncentráciu roztoku postupne zvyšujeme ďalšími prídavkami približne 0,2 g látky (najmenej 5-krát). Každému zvýšeniu koncentrácie roztoku zodpovedá určitá hodnota na stupnici teplomera, ktorá umožňuje zistiť hodnotu ΔT_t vzhľadom k čistému rozpúšťadlu. Pri meraní bodu tuhnutia roztoku je potrebné pozornejšie sledovať teplotu, pretože tá po dosiahnutí najvyššej hodnoty opäť začne klesať v dôsledku vymŕzania rozpúšťadla.

Vyhodnotenie výsledkov:

Do tabuľky zapisujeme $T_{t(\mathrm{relat})}$, ΔT_t, m, m/m_0, M. Zníženie bodu tuhnutia určíme z rozdielu bodu tuhnutia čistého rozpúšťadla a bodu tuhnutia roztoku. Mólovú hmotnosť látky vypočítame podľa vzťahu (4) pre každú koncentráciu roztoku zvlášť. Použijeme pritom kryoskopickú konštantu rozpúšťadla vypočítanú podľa vzťahu (5).

Zostrojíme grafickú závislosť M na m/m_0 a jej extrapoláciou na nekonečné zriedenie získame experimentálnu hodnotu mólovej hmotnosti látky. Presnosť merania zhodnotíme porovnaním získanej experimentálnej mólovej hmotnosti s tabuľkovou hodnotou.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Viem, čo je kryoskopické zníženie teploty tuhnutia.			
Z kryoskopického zníženia teploty viem určiť mólovú hmotnosť látky.			
Viem, čo znamená tabuľková hodnota K_k.			
Viem vysvetliť prečo morská voda tuhne pri teplote nižšej ako 0 °C.			
Viem prečo sa zníži tlak pár kvapaliny po pridaní tuhej látky v kvapaline rozpustnej.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

3. Dvojzložková sústava kvapalina - kvapalina

Úlohy:

1. Štúdium rozpustnosti kvapalín v dvojzložkovej sústave.

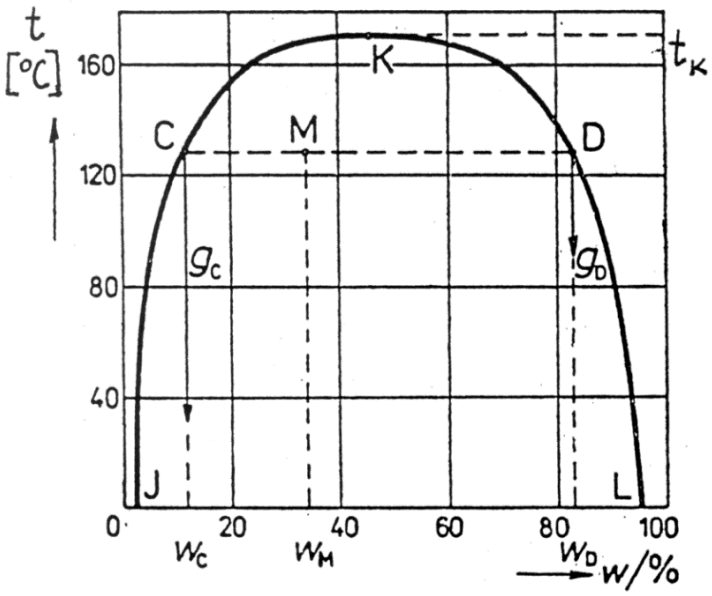
2. Zhodnotenie fázového diagramu dvojzložkovej sústavy.

Princíp:

Vplyv tlaku na rovnováhy v kondenzovaných sústavách je veľmi malý, vo väčšine prípadov ho môžeme zanedbať a Gibbsov fázový zákon písať v tvare

$$v = k - f + 1 \qquad (1)$$

V kondenzovanej dvojzložkovej sústave ($k = 2$) tak máme najviac dva stupne voľnosti (v) v prípade, že obe zložky sa miešajú a vytvárajú jedinú fázu. V prípade dvoch fáz máme jediný stupeň voľnosti, t. j. teplotou je dané zloženie oboch kvapalných fáz. Dvojzložkové sústavy popisujeme rovinnými fázovými diagramami, kde na jednu os vynášame zloženie sústavy (túto os kalibrujeme väčšinou v hmotnostných % w, alebo v mólových zlomkoch x), na druhú os vynášame teplotu (obr. 1).



w - hmotnostné % anilínu

K - kritický bod

Na diagrame je naznačené použitie pákového pravidla pre prípad, že w_M = 33 hmot. % anilínu v zmesi pri teplote 130 °C.

Obr. 1 *Fázový diagram sústavy anilín - voda pri tlaku 101 kPa*

Sústavy, ktoré vykazujú značnú kladnú odchýlku od Raoultovho zákona, sa prejavujú aj obmedzenou vzájomnou rozpustnosťou. Po prekročení vzájomnej rozpustnosti sa v sústave tvoria dve oddelené fázy, ktoré nazývame konjugovanými roztokmi. Zloženie konjugovaných roztokov, na ktoré sa sústava celkového zloženia M rozpadne, charakterizujú priesečníky krivky C a D s teplotnou súradnicou.

Pri vyššej teplote sa vzájomná rozpustnosť zložiek vo väčšine prípadov zväčšuje, ale sú známe aj opačné trendy. V prípade, že vzrast teploty podporuje vzájomnú rozpustnosť kvapalín, bude sa zloženie konjugovaných roztokov tvoriacich jednotlivé fázy k sebe približovať pri zvyšovaní teploty. Pri dostatočne vysokej teplote, ktorú označujeme ako kritická rozpúšťacia

teplota t_K, náhle zmizne rozhranie medzi dvoma fázami a pozorujeme už iba jedinú fázu. Nad touto teplotou sú obe zložky dokonale miešateľné. Nad krivkou JKL sa nachádza homogénna oblasť, pod krivkou je heterogénna oblasť s dvoma fázami. V heterogénnej oblasti platí pre pomer látkových množstiev (tu hmotností g) vo fázach pákové pravidlo

$$\frac{g_C}{g_D} = \frac{w_D - w_M}{w_M - w_C} \tag{2}$$

kde w_C, w_D, w_M sú hmotnostné % zložiek vo fázach, resp. v celej sústave.

Niektoré sústavy vykazujú dolnú teplotu vzájomnej rozpustnosti (dolnú kritickú teplotu). Je to v prípadoch, keď dvojica obmedzene miešateľných kvapalín tvorí molekulové zlúčeniny, prejavujúce sa vodíkovými väzbami. Zvyšovanie teploty je spojené s vyššou disociáciou molekulových zlúčenín na zložky, ktoré sú ťažšie rozpustné a naopak, zníženie teploty vedie k vyššej rozpustnosti.

Boli nájdené aj také sústavy, ktoré vykazujú ako hornú, tak aj dolnú kritickú teplotu (napr. sústava nikotín - voda).

Potreby:

Skúmavky so zátkami, 2 teplomery (rozlíšenie 1 °C), elektrický varič, delené pipety 5 ml, kadička, miešadlo, ľad, chlorid amónny, dvojica rozpúšťadiel (napr. anhydrid kyseliny octovej - cyklohexán, metanol - cyklohexán, kyselina octová - benzén, atď.).

Postup práce:

Do skúmaviek napipetujeme také objemy určenej dvojice kvapalín, aby celkový objem bol vždy 5 ml a percentuálne zloženie zmesi sa postupne menilo o 10 %, teda o 0,5 ml. Obsah skúmaviek premiešame.

Do prvej skúmavky vložíme teplomer, skúmavku zahrievame na vzduchu nad varičom a na teplomeri sledujeme teplotu homogenizácie, t. j. teplotu, pri ktorej sa roztok vyčíri. Počas zohrievania je potrebné roztok opatrne miešať (teplomerom). Potom skúmavku na ochladzujeme za premiešavania (na vzdušnom kúpeli), pričom zaznamenáme teplotu heterogenizácie, t. j. zakalenia dovtedy číreho roztoku. Pokus opakujeme niekoľkokrát, snažíme sa, aby sme postrehli a zaznamenali pokiaľ možno čo najmenší rozdiel medzi teplotou homogenizácie a teplotou heterogenizácie, maximálne však 1°C. Dbáme na to, aby sme obsah skúmavky neuviedli do varu, lebo by sa zmenilo percentuálne zloženie zmesi.

Ak je obsah skúmavky pri teplote miestnosti číry, zisťujeme teplotu heterogenizácie ochladzovaním v ľadovom kúpeli, ktorý vytvoríme pridaním chloridu amónneho do ľadu.

Vyhodnotenie výsledkov:

Výsledky zapisujeme do tabuľky:

objem zložiek [ml]		hmotnostné %		$t_{homog.}$ [°C]	$t_{heterog.}$ [°C]	$t_{stredná}$ [°C]
V_1	V_2	w_1	w_2			

Z údajov v tabuľke zostrojíme fázový diagram *t = f (w%)*, označíme oblasť miešateľnosti, nemiešateľnosti a určíme kritickú rozpúšťaciu teplotu a zloženie roztoku pri tejto teplote (ako x g jednej zložky na 100 g roztoku). Experimentálne zistené hodnoty porovnáme s tabelovanými údajmi.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Viem definovať fázový diagram dvojzložkových sústav.			
Poznám Gibbsov fázový zákon.			
Poznám sústavy, ktoré vykazujú hornú alebo dolnú kritickú teplotu.			
Viem čo je možné si predstaviť pod pojmom fázová rovnováha.			
Viem definovať zložku a fázu sústavy.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	

2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

4. Fázový diagram trojzložkovej sústavy

Úlohy:

1. Stanovenie izobaricko-izotermického fázového diagramu systému s troma kvapalnými zložkami.
2. Zhodnotenie fázového diagramu trojzložkovej sústavy.

Princíp:

Pre trojzložkovú sústavu platí Gibbsov fázový zákon v tvare

$$v = 5 - f \tag{1}$$

kde v je počet stupňov voľnosti a f je počet fáz. V prípade koexistujúcich kvapalných fáz (kondenzovaný systém) zmeny atmosférického tlaku nemajú vplyv na ich zloženie, preto namiesto rovnice (1) môžeme písať

$$v = 4 - f \tag{2}$$

Znázornenie takejto sústavy vyžaduje štvorrozmerný diagram (tri súradnice pre jednotlivé zložky, jedna pre teplotu). Z tohto dôvodu závislosť zloženia jednotlivých fáz v ternárnych sústavách na teplote znázorňujeme priestorovým diagramom. Teplota sa vynáša na os kolmú k rovine rovnostranného trojuholníka, do ktorého vynášame zloženie ternárnych zmesí. Celý priestorový diagram je obmedzený plášťom pravidelného trojbokého hranola. Rezy v tvare trojuholníka, rovnobežné so základňou zobrazujú trojzložkové izotermické systémy, pre ktoré píšeme Gibbsov fázový zákon v tvare

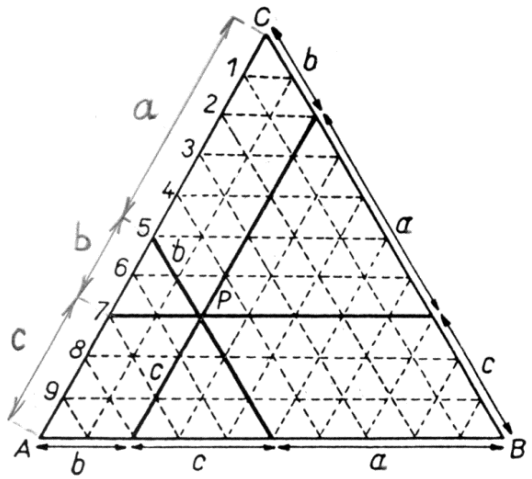
$$v = 3 - f \tag{3}$$

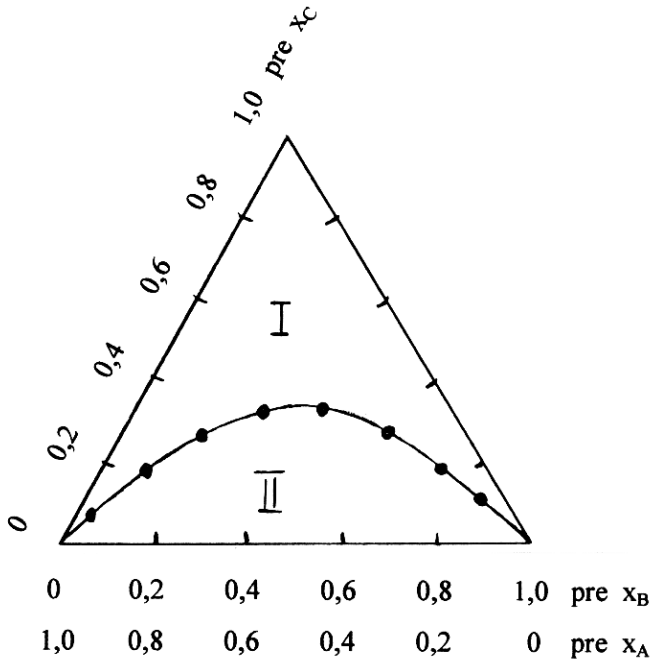
lebo keď zaistíme konštantnú teplotu, klesne počet stupňov voľnosti o 1.

Na obr. 1 je tzv. Gibbsov trojuholník, pomocou ktorého sa pri stálom tlaku a teplote graficky znázorňuje zloženie trojzložkových sústav. Jeho vrcholy A, B, C znázorňujú čisté zložky (napr. v bode A je zloženie sústavy udané mólovými zlomkami príslušných látok nasledovné: $x_A = 1$, $x_B = 0$, $x_C = 0$). Body ležiace na stranách rovnostranného trojuholníka odpovedajú binárnym zmesiam (napr. body na strane AB odpovedajú takému zloženiu sústavy, kde $x_A = 1 - x_B$, $x_C = 0$. Podobne body na strane BC značia mólové zlomky zložiek B a C, keď sústava neobsahuje zložku A atď.). Každý bod vnútri trojuholníka zodpovedá ternárnej sústave a určuje mólové zlomky všetkých troch zložiek, pričom platí $x_A + x_B + x_C = 1$. Mólové zlomky jednotlivých zložiek sa rovnajú dĺžke úsekov, na ktoré rozdelia každú stranu rovnobežky so stranami prechádzajúce príslušným bodom. Prostredný úsek na strane trojuholníka zodpovedá vždy zložke prislúchajúcej protiľahlému vrcholu, obidva susedné úseky zodpovedajú zvyšujúcim zložkám (napr. bod P má nasledujúce zloženie sústavy: $x_A = 0{,}5$; $x_B = 0{,}2$; $x_C = 0{,}3$. Namiesto mólových zlomkov sa môžu v Gibbsovom trojuholníku používať aj mólové % (zriedkavo sa nájdu aj hmotnostné zlomky w). Ak tvoria tri zložky homogénny roztok ($f = 1$), potom podľa fázového pravidla v tvare (3) má tento systém dva stupne voľnosti, je bivariantný (viď oblasť homogenity I na obr. 2). Trojzložkový systém s dvoma fázami má jeden stupeň voľnosti, je univariantný (oblasť nehomogenity II). Oblasť homogenity a oblasť nehomogenity (odmiešania) sú v trojuholníkovom diagrame oddelené tzv. binodálnou krivkou, alebo krivkou rozpustnosti.

Ak sa jedna dvojica zložiek (A, B) vzájomne nerozpúšťa, alebo sa rozpúšťa len obmedzene, východisková zmes týchto zložiek vytvorí dve kvapalné fázy (združené roztoky). Ak pridáme ku

zmesi tvorenej zložkami A a B takú tretiu zložku C, ktorá sa s oboma mieša v každom pomere, zložka C sa rozdelí medzi obe fázy a zvýši sa vzájomná rozpustnosť zložiek A a B. Pri určitej koncentrácii zložky C sa zložky A a B miešajú už vo všetkých pomeroch.





Obr. 1 *Gibbsov trojuholník* ***Obr. 2*** *Fázový diagram trojzložkovej sústavy*

Priebeh binodálnej krivky v ternárnom diagrame určujeme tak, že si pripravíme rad roztokov dvoch miešateľných kvapalín v rôznom pomere koncentrácií a titrujeme ich treťou zložkou, ktorá sa s niektorou kvapalinou nemieša, až do vzniku druhej fázy. Titrujeme do prvého náznaku zákalu, aby bolo množstvo druhej fázy zanedbateľné. Zloženie takto získanej ternárnej zmesi zodpovedá bodu na binodálnej krivke.

Potreby:

12 suchých skúmaviek so zátkami, stojan na skúmavky, delené pipety (5 ml) 2 ks, mikrobyreta s destilovanou vodou, dvojica organických rozpúšťadiel (napr. benzén - dioxán, toluén - etanol, xylén - acetón, chloroform - metanol alebo iné kombinácie).

Postup práce:

Do označených skúmaviek napipetujeme nasledovné objemy určených organických rozpúšťadiel A a C podľa tabuľky 1.

Skúmavky zazátkujeme a dôkladne premiešame. Obsah každej skúmavky titrujeme destilovanou vodou do prvého náznaku vzniku druhej fázy (prejaví sa zákalom). **Po každom pridaní vody je treba skúmavku zazátkovať a obsah pretrepať**. Ak je objavenie sa zákalu už trvalé, zapíšeme spotrebovaný objem vody.

Vyhodnotenie výsledkov:

Zostrojíme graf pre trojzložkovú sústavu (Gibbsov trojuholník) pri zaznamenanej teplote merania. Z experimentálnych údajov vypočítame mólové zlomky (alebo mólové %) jednotlivých zložiek v každej skúmavke.

Výsledky zapisujeme do tabuľky:

číslo skúm.	objem zložky [ml]			mólový zlomok zložky			kontrola
	A	B (voda)	C	x_A	x_B	x_C	$x_A + x_B + x_C$
1	0,25		4,75				
2	0,5		4,5				
3	1,0		4,0				
4	1,5		3,5				
5	2,0		3,0				
6	2,5		2,5				
7	3,0		2,0				
8	3,5		1,5				
9	4,0		1,0				
10	4,5		0,5				
11	4,75		0,25				

Získanými experimentálnymi bodmi vedieme binodálnu krivku a určíme oblasť miešateľnosti a odmiešania. V tabuľke aj v grafe uvádzame konkrétne rozpúšťadlá.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Poznám Gibbsov fázový zákon pre trojzložkovú sústavu.			
Viem zostrojiť Gibbsov trojuholník.			
Viem čo má vplyv na fázovú rovnováhu.			
Viem koľko fáz môže byť v rovnováhe.			
Viem koľko zložiek môže byť v rovnováhe.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	

Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

5. Fázová rovnováha v kondenzovanej dvojzložkovej sústave

Úlohy:

1. Zostrojenie izobarického fázového diagramu dvojzložkovej kondenzovanej sústavy
2. Nájdenie parametrov eutektického bodu.
3. Pochopenie zákonitosti fázových rovnováh.

Princíp:

Rovnovážne fázové diagramy kondenzovaných sústav vyjadrujú obyčajne závislosť teploty topenia (kryštalizácie), pri ktorej je za daného tlaku v rovnováhe tuhá a kvapalná fáza, od zloženia východiskovej sústavy. Zloženie sústavy a v nej množstvo tuhej fázy je podmienené charakterom látok a kvantitatívnym pomerom zložiek v tavenine. Pri chladnutí kondenzovanej sústavy dochádza ku fázovým premenám, obvykle ku kryštalizácii, ktoré sú sprevádzané exotermickým tepelným efektom. Uvoľnené latentné teplo kryštalizácie mení rýchlosť chladnutia študovaného systému. Keďže znížením teploty taveniny sa mení vzájomná rozpustnosť zložiek, pri určitej teplote sa začnú vydeľovať kryštáliky buď čistých zložiek, alebo tuhé roztoky podľa charakteru látok.

Pre uvažovanú binárnu sústavu pri stálom tlaku možno aplikovať Gibbsov fázový zákon v tvare

$$v = k - f + 1 \quad \text{alebo} \quad v = 3 - f \tag{1}$$

kde v je počet stupňov voľnosti, k je počet zložiek a f je počet fáz.

Homogénna tavenina je systém s dvoma stupňami voľnosti, pre rovnovážnu kryštalizujúcu taveninu vzniká systém s jedným stupňom voľnosti a napokon, ak sa vylučujú z taveniny dve tuhé fázy, vzniká trojfázový systém. Tento systém podľa (1) nemá žiaden stupeň voľnosti. Táto sústava sa nazýva eutektikum a môže existovať len pri presne danej teplote a zložení.

Pre chemicky nereagujúce zložky zmesi máme tri typy sústav:

1. neizomorfné zmesi - systémy, pri tuhnutí ktorých sa vydeľujú čisté tuhé zložky,
2. izomorfné zmesi - pri tuhnutí sa vydeľujú tuhé roztoky neobmedzene rozpustné,
3. systémy, pri tuhnutí ktorých sa vydeľujú tuhé roztoky s obmedzenou rozpustnosťou.

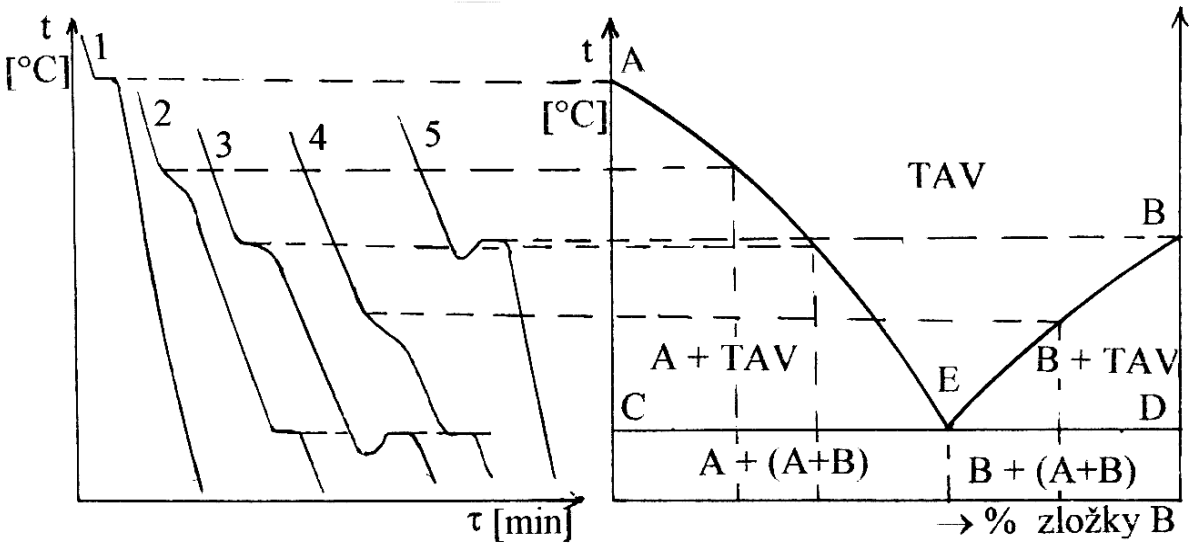
V laboratórnej a technickej praxi (metalurgii) sa často stretávame so sústavami, ktorých zložky sa vo všetkých pomeroch miešajú v kvapalnej fáze, ale v tuhej fáze sa prakticky nemiešajú. Príkladom je sústava, ktorej fázový diagram je prezentovaný na obr. 1.

Fázové diagramy sa najčastejšie získavajú termickou analýzou, ktorá je založená na stanovení kriviek chladnutia, vyjadrujúcimi závislosť teploty t od času τ.

Tvar kriviek chladnutia a zodpovedajúce body izobarického fázového diagramu dvojzložkovej sústavy sú znázornené na obr. 1, kde na vodorovnej osi je vynesený čas ochladzovania τ (obr. 1 a) resp. východiskové zloženie sústavy (obr. 1 b) a na zvislej osi teplota sústavy. Ako je zrejmé, krivky chladnutia 1 a 5 zodpovedajú čistým zložkám A B. Keď sa tavenina daného zmesného zloženia (krivky 2, 3, 4) začne ochladzovať a dosiahne sa teplota, pri ktorej je tavenina nasýtená vzhľadom k jednej zložke, táto začne kryštalizovať, ochladzovanie sa spomalí v dôsledku uvoľneného latentného tepla kryštalizácie a na krivke sa objavuje zdržanie (zlom), ktoré vzhľadom k čistej zložke (krivka 1 alebo 5) môže a nemusí byť vodorovné, pretože

v dôsledku vypadávania jednej zložky sa zostávajúci kvapalný roztok stáva koncentrovanejším vzhľadom k druhej zložke. Po tomto zdržaní klesá teplota taveniny plynule ďalej a v momente, keď teplota a zloženie kvapalnej zložky zodpovedá eutektickému bodu, objaví sa jeden z troch možných tvarov zdržania zodpovedajúcich konštantnej teplote, pričom vypadáva tuhá fáza A+B. V eutektickom bode tvoria obe zložky vzájomne nasýtený roztok. Po úplnom stuhnutí taveniny

pokračuje pokles teploty tuhej fázy.



Obr. 1 *Krivky chladnutia a príslušný fázový diagram*

Potreby:

Piecka na tavenie, regulačný autotransformátor, ampérmeter, termočlánok (napr. Pt-PtRh), zapisovač, skalpel, jedna zo sady binárnych zmesí Pb + Sn, Cd + Zn, Pb + Cd a pod.

Postup práce:

V označených skúmavkách sú dve vybrané kovové zložky a ich pripravené zmesi so známou koncentráciou, na povrchu pokryté práškovým uhlíkom, ktorý bráni oxidácii pri tavení. Zloženie sústavy je uvedené na stojane vzoriek v hmot. %. Tavenie sa uskutoční v elektrickej piecke prúdom max. do 0,6 A, ktorý kontrolujeme ampérmetrom zapojeným do okruhu a regulujeme autotransformátorom. Roztavíme najprv jednu čistú zložku (obvykle s vyšším bodom tuhnutia) a teplotu taveniny po starostlivom premiešaní kontrolujeme termočlánkom v sklenenom puzdre, ponoreným (2 - 3 cm) v danom systéme. Termočlánok je zapojený na zapisovač s vhodne zvolenou citlivosťou. Po roztavení vzorky ďalej taveninu neprehrievame, vypnutím sa začne zmes postupne ochladzovať. Zapisovač, na ktorom zapneme posuv papiera, zaznamená krivku chladnutia, na ktorej môžeme odčítať polohu jednotlivých zdržaní - zlomov. Po stuhnutí celej taveniny opäť roztavíme vzorku, vyberieme termočlánok a zvyšky taveniny z puzdra termočlánku ihneď oškrabeme a vrátime do danej skúmavky, aby sa zloženie sústav menilo čo najmenej. Krivky chladnutia zaznamenávame postupne pre všetky zmesi a meranie končíme druhou čistou zložkou popísaným postupom. Po skončení práce očistíme termočlánok a vypneme zariadenie. Pre určenie teploty zodpovedajúcej zdržaniam na krivkách okalibrujeme termočlánok. Kalibrujeme podľa bodov topenia čistých kovov. Môžeme predpokladať lineárnu závislosť medzi rozdielom [mm] vodorovných zdržaní na krivkách čistých zložiek a rozdielom ich teplôt topenia. Dôležité je odmerať teploty tavenia dvoch čistých zložiek a pomocou nich

zostrojiť kalibračný graf. Závislosť elektromotorického napätia termočlánku [mV] na teplote je v danom intervale s dostatočnou presnosťou lineárna. Pomocou kalibračného grafu priradíme hodnoty aj pre teploty tuhnutia jednotlivých zmesí.

Vyhodnotenie výsledkov:

Na základe teplôt topenia čistých zložiek zostrojíme **kalibračný graf pre termočlánok.** Na základe závislosti teplôt zdržaní od zloženia binárnej zmesi **zostrojíme izobarický fázový diagram danej zmesi.** Nájdeme teplotu a zloženie zmesi v eutektickom bode a výsledok porovnáme s tabuľkovými údajmi.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Rozumiem pojmu eutektikum.			
Viem zostrojiť kalibračný graf pre termočlánok.			
Viem zostrojiť izobarický fázový diagram dvojzložkovej kondenzovanej zmesi.			
Viem koľko fáz môže byť v rovnováhe.			
Viem koľko zložiek môže byť v rovnováhe.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	

Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

II. Elektrochémia

6. Stanovenie vodivosti a disociačných konštánt slabých elektrolytov

Úlohy:

1. Stanovenie mernej vodivosti destilovanej vody používanej pri príprave roztokov, vodovodnej vody pri dvoch teplotách a vôd získaných z rôznych zdrojov.
2. Stanovenie mernej vodivosti a disociačnej konštanty slabého elektrolytu pre koncentrácie 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,001; 0,0005; 0,0001 a 0,00005 mol dm^{-3} pri dvoch teplotách.
3. Určenie hodnôt K_a a A.
4. Určenie termodynamických veličín ΔH^0, ΔG^0, ΔS^0.

Princíp:

Odpor vodiča je daný vzťahom

$$R = \rho \frac{1}{A} \tag{1}$$

kde ρ je merný odpor [Ω m], l je dĺžka vodiča [m], A je prierez vodiča [m^2]. Pre vodiče druhého druhu je výhodnejšie používať vodivosť $G = 1/R$, takže merná vodivosť je daná vzťahom

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1G}{A} = C_\Omega G \tag{2}$$

kde C_Ω je odporová kapacita [m^{-1}], ktorú stanovíme na základe zmerania vodivosti elektrolytu G (spravidla 0,01 mol dm^{-3} KCl) o známej hodnote κ.

Keďže merná vodivosť nie je vhodnou veličinou pre porovnávanie vodivostí rozličných roztokov v závislosti od koncentrácie c, bola zavedená mólová vodivosť Λ

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \tag{3}$$

Pre disociáciu slabých binárnych elektrolytov platí

$$\begin{array}{ccccc} \mathrm{AB} & \Leftrightarrow & \mathrm{A}^+ & + & \mathrm{B}^- \\ c(1-\alpha) & & c\alpha & & c\alpha \end{array} \tag{4}$$

kde α je disociačný stupeň, ktorý udáva, aká časť elektrolytu je disociovaná. Pre slabé elektrolyty platí

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \tag{5}$$

kde Λ^0 je medzná mólová vodivosť, t. j. mólová vodivosť pri nekonečnom zriedení. Ak uvedené hodnoty dosadíme do vzťahu pre rovnovážnu konštantu, dostaneme matematické vyjadrenie Ostwaldovho zrieďovacieho zákona, kde disociačná konštanta

$$K_c = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda^0 (\Lambda^0 - \Lambda)} \tag{6}$$

Pri veľkom zriedení sa u slabých elektrolytov $\alpha \to 1$, preto môžeme medznú mólovú vodivosť elektrolytu K_xA_y vyjadriť ako súčet medzných mólových vodivostí iónov

$$\Lambda^0_{K_xA_y} = x\Lambda^0_{K^+} + y\Lambda^0_{A^-} \tag{7}$$

Medzné iónové mólové vodivosti sú závislé od teploty. V intervale 25 ± 15 °C možno medznú mólovú vodivosť vypočítať podľa vzťahu

$$\Lambda^0_t = \Lambda^0_{25}\left[1 + \beta\,(t - 25)\right] \tag{8}$$

kde β je teplotný koeficient uvedený v tabuľke 1.

Tab. 1 *Medzné iónové mólové vodivosti pri 25 °C*

Katión	Λ^0 [S m^2 mol^{-1}]	β [deg^{-1}]
H^+	0,03500	0,0143
Na^+	0,00509	0,0208
K^+	0,00745	0,0189
Ag^+	0,00635	0,0207
NH_4^+	0,00739	0,0179
Ca^{2+}	0,01200	0,0214

Anión	Λ^0 [S m^2 mol^{-1}]	β [deg^{-1}]
OH^-	0,01920	0,0148
Cl^-	0,00755	0,0188
NO_3^-	0,00706	0,0180
CH_3COO^-	0,00408	0,0203
CO_3^{2-}	0,01386	0,0182
SO_4^{2-}	0,01580	0,0199

Medzi konštantou K_c a termodynamickou disociačnou konštantou K_a platí vzťah

$$K_a = K_c \frac{\gamma_{A^+}\,\gamma_{B^-}}{\gamma_{AB}} \tag{9}$$

kde γ_{A^+}, γ_{B^-}, γ_{AB} sú aktivitné koeficienty iónov a nedisociovaných molekúl. Pre slabé elektrolyty sú hodnoty konštánt K_c pomerne malé a od hodnôt K_a sa líšia iba asi o ± 5%. Hodnotu K_a je možné stanoviť na základe Debyeovej - Hückelovej úvahy a rovnice

$$\log \gamma_{A^+} = \log \gamma_{B^-} = -A\sqrt{\alpha c} \tag{10}$$

kde konštanta A nadobúda pre binárny elektrolyt s jednomocnými iónmi vo vodnom roztoku pri teplote 25 °C hodnotu 0,507 [kmol$^{-1/2}$ m$^{3/2}$].

Hodnotu γ_{AB} môžeme považovať za jednotkovú, pretože ide o molekuly, ktoré sú bez náboja a brzdivé sily medzi nimi sú podstatne nižšie, ako pri nabitých iónoch. Logaritmovaním rovnice (8), dosadením vzťahu (9) a po úprave dostaneme

$$\log K_c = \log K_a + 2A\sqrt{\alpha c} \tag{11}$$

Ak vynesieme grafickú závislosť $\log K_c = f\left(\sqrt{\alpha c}\right)$, dostaneme priamku, ktorá po extrapolácii na nekonečné zriedenie určí hodnotu log K_a. V oblasti vyšších koncentrácií táto závislosť nie je lineárna.

Z termodynamiky roztokov je známe, že štandardná maximálna užitočná práca pri disociácii (vratný dej) je vyjadrená Gibbsovou energiou podľa vzťahu

$$-\Delta G^0 = RT \ln K_a \tag{12}$$

Ak poznáme hodnotu K_a aspoň pri dvoch teplotách, potom môžeme vypočítať mólovú entalpiu disociácie ΔH^0 (ako tepelný efekt) z Van´t Hoffovej izobary

$$\ln \frac{K_{a_2}}{K_{a_1}} = \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{13}$$

kde K_{a_1} a K_{a_2} sú termodynamické disociačné konštanty pri teplotách T_1 a T_2.

Po stanovení izobaricko-izotermických veličín ΔH^0 a ΔG^0 môžeme na základe Gibbsovej rovnice vypočítať zmenu entropie pri disociácii ΔS^0 [J mol^{-1} K^{-1}] podľa

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0 \tag{14}$$

Potreby:

Konduktometer s vodivostnou elektródou, termostat, termostatovaná vodivostná nádobka, kadičky, pipety (delené), vzorky vôd z rôznych zdrojov, 0,1 mol dm^{-3} roztok slabého elektrolytu (kyselina octová, amoniak, kyselina šťaveľová a pod.).

Postup práce:

Pri meraní mernej vodivosti κ slabého elektrolytu, do vodivostných nádobiek (dokonale vyčistených a vysušených) vlejeme presné množstvo východiskového najviac koncentrovaného roztoku (najčastejšie volíme 50 ml). V jednej vodivostnej nádobke budeme merať vodivosť pri laboratórnej teplote, druhá z vodivostných nádobiek bude termostatovaná na teplotu 40°C. Daný roztok budeme ďalej riediť priamo vo vodivostnej nádobke. Po zmeraní hodnoty mernej vodivosti roztoku slabého elektrolytu odpipetujeme vypočítané množstvo roztoku a namiesto neho pridáme taký istý objem destilovanej vody, dokonale premiešame, necháme vytemperovať a meriame vodivosť zriedeného roztoku atď.

Keďže vodivosť je aditívna veličina, je potrebné zobrať do úvahy aj vodivosť rozpúšťadla, teda destilovanej vody, ktorú používame pri riedení roztokov κ_{aq}. Správnu hodnotu mernej vodivosti jednotlivých roztokov dostaneme po korekcii

$$\kappa_{kor} = \kappa - \kappa_{aq} \tag{15}$$

V prípade kvalitnej redestilovanej vody nameriame hodnotu κ_{aq} okolo 1 až $2 \cdot 10^{-7}$ S m^{-1}.

Vyhodnotenie výsledkov:

Výsledky získané pri teplote t_1 = …°C zhrnieme do tabuľky:

konc. a názov elektrolytu	κ [S m^{-1}]	κ_{kor} [S m^{-1}]	Λ [S m^2 mol^{-1}]	α	$\sqrt{\alpha c}$ [mol$^{1/2}$ dm$^{-3/2}$]	log K_c

Rovnako spracujeme aj výsledky pri teplote t_2 = … °C.

Zostrojíme grafické závislosti $\log K_c = f(\sqrt{\alpha c})$**, graficky určíme hodnotu konštanty *A* zo smernice priamky a extrapoláciou odčítame hodnoty K_a.** Zistíme hodnoty ΔG^0, ΔH^0 *a* ΔS^0. Experimentálne získané hodnoty konštánt porovnáme s tabelovanou hodnotou.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Viem rozlíšiť vodiče prvého a druhého druhu.			
Rozumiem pojmu disociácia.			
Viem čo je disociačný stupeň.			
Viem čo je elektrická vodivosť.			
Viem prečo prítomnosť malého množstva H^+ iónov extrémne zvýši vodivosť kvapalín.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	

Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

7. Meranie pH antimónovou elektródou

Úlohy:

1. Kalibrácia antimónovej elektródy v roztokoch s rozličným pH, zostrojenie závislosti E_{Sb} od pH.
2. Stanovenie štandardného potenciálu antimónovej elektródy výpočtom a graficky.
3. Stanovenie pH neznámych vzoriek tlmivých roztokov.

Princíp:

Pre potenciometrické meranie pH možno použiť elektródu typu kov - nerozpustný oxid, tzv. oxidovú elektródu, ktorá patrí medzi elektródy druhého druhu. Takéto elektródy pozostávajú z kovu, napríklad Sb, Bi, Mo, Te, W, atď., ktorý je pokrytý vrstvou svojho málo rozpustného oxidu a ponorený do roztoku, v ktorom sú prítomné vodíkové ióny.

Najznámejšou elektródou tohto typu je antimónová elektróda. Je to spravidla tyčinka z čistého Sb, pričom sa buď priamo na vzduchu alebo v študovanom roztoku pokrýva vrstvou svojho oxidu. Vo vodnom prostredí na elektróde prebieha elektrochemická reakcia podľa rovnice

$$2Sb + 3H_2O \Leftrightarrow Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \qquad (1)$$

pričom rovnovážna konštanta je

$$K = \frac{a_{Sb_2O_3}\, a_{H^+}^6}{a_{Sb}^2\, a_{H_2O}^3} \qquad (2)$$

Aktivitu vody a reagentov v tuhej fáze (Sb, Sb_2O_3) možno považovať za konštantné a možno ich zlúčiť do hodnoty pre štandardný potenciál antimónovej elektródy E_{Sb}^0. Nernstova rovnica pre antimónovú elektródu má preto tvar

$$E_{Sb} = E_{Sb}^0 + \frac{R\,T}{6\,F} \ln a_{H^+}^6 = E_{Sb}^0 + \frac{R\,T}{F} \ln a_{H^+} \qquad (3)$$

a po úprave platí

$$E_{Sb} = E_{Sb}^0 - \frac{2{,}303\, R\,T}{F}\, pH \qquad (4)$$

pričom *R, T* a *F* majú obvyklý význam.

Potenciál antimónovej elektródy závisí teda od pH roztoku rovnako ako potenciál vodíkovej elektródy. Určiť pH priamo dosadením nameraných hodnôt potenciálov do rovnice (4) sa neodporúča z nasledovného dôvodu: hodnota štandardného potenciálu antimónovej elektródy závisí od toho, či sa experiment uskutočňuje za alebo bez prítomnosti vzdušného kyslíka. Teoretická hodnota za neprístupu vzduchu je $E_{Sb}^0 = 0{,}152\ \mathrm{V}$. Pre rôzne pripravené antimónové elektródy sa v literatúre uvádza interval hodnôt od 0,151 až po 0,200 V a hodnota smernice d E_{Sb}/d pH v intervale od 0,043 po 0,06 V. Pri väčšine bežných meraní za prístupu vzduchu sa hodnota štandardného potenciálu nachádza v oblasti od 0,200 po 0,250 V.

Z uvedeného dôvodu a kvôli zabráneniu možným nepresnostiam sa antimónová elektróda musí pred vlastným meraním pH individuálne okalibrovať, t. j. musí sa pre danú elektródu zistiť

závislosť jej potenciálu od pH. Antimónová elektróda je citlivá na prítomnosť silných oxidačných a redukčných činidiel. Nemala by sa používať v silne alkalickom prostredí nad pH = 10.

Potreby:

Digitálny voltmeter, antimónová elektróda, nasýtená kalomelová alebo chloridostrieborná elektróda, elektrolytická nádobka, spojovacie vodiče, 0,1 mol dm^{-3} kyselina citrónová, 0,2 mol dm^{-3} Na_2HPO_4, odmerné sklo, kadičky, brúsny papier, filtračný papier.

Postup práce:

Pripravíme si tlmivé roztoky zmiešaním 0,1 mol dm^{-3} kyseliny citrónovej a 0,2 mol dm^{-3} Na_2HPO_4 pre príslušné pH ako je uvedené v tabuľke. Pred prvým meraním povrch antimónovej elektródy vyčistíme jemným brúsnym papierom a filtračným papierom. Do termostatovanej elektrolytickej nádobky nalejeme roztok s pH = 2,2, dobre premiešame a ponoríme doň antimónovú a kalomelovú elektródu. Zostavíme galvanický článok

$$Sb \,|\, a_{H^+} \,||\, KCl_{nas} \,|\, Hg_2Cl_2 \,|\, Hg$$

a po ustálení rovnováhy medzi Sb a Sb_2O_3 zmeriame elektromotorické napätie EMN tohto článku. Po zmeraní vymeníme roztok za ďalší a pokračujeme v meraní EMN zostávajúcich tlmivých roztokov. Po kalibrácii antimónovej elektródy zmeriame EMN aj pre dve neznáme vzorky tlmivých roztokov.

Vyhodnotenie výsledkov:

Z nameraných EMN vypočítame potenciál antimónovej elektródy podľa vzťahu

$$EMN = E_{SKE} - E_{Sb} \qquad (5)$$

a z rovnice (4) vypočítame zodpovedajúce štandardné potenciály a určíme strednú hodnotu E^0_{Sb} vrátane štandardnej odchýlky.

Z výsledkov zostavíme tabuľku s hodnotami:

pH	0,1 mol dm^{-3} kys. citrónová [ml]	0,2 mol dm^{-3} Na_2HPO_4 [ml]	EMN [V]	E_{Sb} [V]	E^0_{Sb} [V]
2,2	19,60	0,40			
3,0	15,89	4,11			
4,0	12,29	7,71			
5,0	9,70	10,30			
6,0	7,37	12,63			
7,0	3,53	16,47			

$\overline{E}^0_{Sb} = \ \ldots \ \pm \ \ldots$

Zostrojíme graf závislosti $E_{Sb} = f\ (pH)$ a extrapoláciou na nulovú hodnotu stanovíme hodnotu E^0_{Sb} graficky pomocou tejto závislosti. Na záver z odmeraných EMN pre roztoky s neznámym pH interpoláciou z kalibračného grafu E_{Sb} = f (pH) určíme ich pH.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Viem určiť ktoré sú elektródy prvého a druhého druhu.			
Viem čo je potenciál elektródy.			
Viem charakterizovať referentnú elektródu.			
Viem prečo sa niektoré kovy nabijú v styku s roztokom kladne, iné záporne.			
Poznám aj iné kovové elektródy.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	

2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

8. Stanovenie kapacity tlmivého roztoku

Úlohy:

1. Stanovenie kapacity tlmivého roztoku.

Princíp:

Tlmivé roztoky sú roztoky slabých kyselín alebo zásad a ich solí s katiónom silnej zásady alebo aniónom silnej kyseliny. Slúžia na udržiavanie určitého pH roztoku najmä v oblasti pH = 4 až 11. Vzťah medzi pH tlmivého roztoku a jeho pomerným zložením určuje Hendersonova a Hasselbachova rovnica

$$pH = pK_a + \log \frac{c_s}{c_a} \tag{1}$$

kde K_a je disociačná konštanta slabej kyseliny, c_a je koncentrácia slabej kyseliny, c_s je koncentrácia soli slabej kyseliny.

Odolnosť tlmivého roztoku proti zmenám pH pri pridávaní kyselín alebo zásad zvonka charakterizuje kapacita tlmivého roztoku β. Je daná množstvom silnej zásady (alebo kyseliny), ktorá zmení pH tlmivého roztoku o jednotku

$$\beta = \frac{d\,c_B}{d\,pH} = -\frac{d\,c_A}{d\,pH} \tag{2}$$

kde dc_B resp. dc_A je infinitezimálny prídavok zásady alebo kyseliny, dpH je príslušná zmena pH a β tlmivá kapacita daného roztoku. Prídavky kyseliny alebo zásady sú vyjadrené počtom mólov jednosýtnej kyseliny alebo zásady, vztiahnutým k 1 dm^3 tlmivého roztoku.

Kapacita tlmivého roztoku rastie s jeho koncentráciou a klesá so zriedením. Z rovnice (1) vyplýva, že kapacita tlmivého roztoku je maximálna, keď $c_s = c_a$.

Potreby:

Okalibrovaná antimónová elektróda (z úlohy č. 7), digitálny voltmeter, nasýtená kalomelová alebo chloridostrieborná elektróda, elektromagnetické miešadlo, kadičky 50 a 250 ml, pipety, 0,1 mol dm^{-3} kyselina citrónová, 0,2 mol dm^{-3} Na_2HPO_4, 0,5 mol dm^{-3} HCl, 0,5 mol dm^{-3} NaOH.

Postup práce:

Zmiešaním 55 ml 0,1 mol dm^{-3} kyseliny citrónovej a 55 ml 0,2 mol dm^{-3} Na_2HPO_4 si pripravíme tlmivý roztok, z ktorého po premiešaní odpipetujeme 50 ml do čistej kadičky. **Je možné použiť roztoky, ktoré ostanú po odmeraní úlohy č. 7.** Kadičku umiestnime na elektromagnetické miešadlo, vhodíme miešadlo a ponoríme okalibrovanú antimónovú a nasýtenú kalomelovú elektródu do roztoku. Elektródy pripojíme k voltmetru, zapneme miešadlo a kvôli ustáleniu rovnováhy Sb/Sb_2O_3 počkáme asi 2 min., potom za miešania odčítame hodnotu EMN článku a zapíšeme do tabuľky. Za miešania pridáme pipetou 0,2 ml 0,5 mol dm^{-3} HCl a po krátkom ustálení, ktoré sledujeme na stupnici voltmetra (trvá asi 20 až 30 s), zapíšeme hodnotu EMN po pridaní prídavku HCl. Posledný úkon opakujeme 7- krát.

Elektródy aj kadičku dôkladne opláchneme, potom napipetujeme do kadičky 50 ml tlmivého roztoku a celé meranie opakujeme s tým rozdielom, že tentoraz pridávame k tlmivému roztoku postupne prídavky 0,2 ml 0,5 mol dm^{-3} NaOH.

Vyhodnotenie výsledkov:

Pre jednotlivé hodnoty EMN článku odčítame hodnoty pH z kalibračného grafu zhotoveného pre príslušnú elektródu v úlohe č. 7.

Údaje zapisujeme do tabuľky:

prídavok 0,5 mol dm^{-3} HCl [ml]	konc. Cl^- [mol dm^{-3}]	EMN [mV]	pH z kalib. grafu

Vynesieme grafické závislosti y = f (x), teda $c_A = f\ (pH)$ a $c_B = f\ (pH)$ a odčítame ich smernice, ktoré udávajú hodnotu tlmivej kapacity β. Nezabudneme určiť v akých jednotkách sa vyjadrí kapacita tlmivého roztoku.

Dodatková úloha: Vypočítajte, aké by bolo pH roztoku, keby sme vyššie uvedené objemy 0,2 ml 0,5 mol dm^{-3} HCl pridávali postupne do 50 ml destilovanej vody? Pomocou tabelovaných hodnôt aktivitných koeficientov vypočítajte pH roztoku po jednotlivých prídavkoch a vyneste grafickú závislosť zmeny pH s množstvom pridaného HCl. Porovnajte túto závislosť s pozorovanou zmenou pH v prípade prídavku silnej kyseliny do tlmivého roztoku.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Viem čo sú tlmivé roztoky.			
Viem prečo musí tlmivý roztok obsahovať minimálne dve zložky.			
Viem ako rozšíriť rozsah využitia tlmivého roztoku.			
Viem kedy je kapacita tlmivého roztoku maximálna.			
Viem prečo je oblasť použitia tlmivých roztokov 4-11 pH.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	

Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

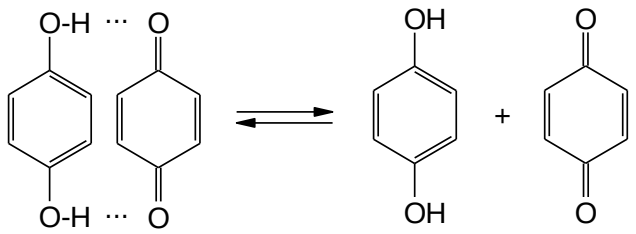
9. Stanovenie pH chinhydrónovou elektródou

Úlohy:

1. Stanovenie pH roztokov silnej a slabej kyseliny.
2. Stanovenie koncentrácie vzoriek silnej a slabej kyseliny.

Princíp:

V praxi sa v kyslých a neutrálnych roztokoch pre stanovenie pH (od 0 do 8) môže použiť aj chinhydrónová elektróda, ktorá patrí medzi oxidačno-redukčné elektródy. Veľmi ľahko sa pripravuje a poskytuje reverzibilný redox potenciál, pričom dáva hodnoty pH s takou presnosťou ako vodíková elektróda. Pri meraní chinhydrónovou elektródou je inertný kov (pliešok platiny alebo zlata), ponorený do skúmaného roztoku, ktorý je nasýtený chinhydrónom (ďalej Chh). Chinhydrón je adičná ekvimólová zlúčenina chinónu (Ch) a hydrochinónu (ChH_2), ktorá sa vo vodnom prostredí rozpadá na svoje zložky



(1)

chinhydrón hydrochinón chinón

Povrch inertného kovu sprostredkováva výmenu elektrónov medzi oxidovanou a redukovanou formou tejto sústavy. Elektródovú reakciu najlepšie vyjadruje rovnica

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow C_6H_4(OH)_2 \qquad (2)$$

Zodpovedajúci výraz pre elektródový potenciál je

$$E_{Chh} = E^0_{Chh} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ch}\, a^2_{H^+}}{a_{ChH_2}} \qquad (3)$$

kde E^0_{Chh} je štandardný potenciál chinhydrónovej elektródy a *R, T, F* majú obvyklý význam. Keďže a_{Ch} a a_{ChH_2} sú v roztoku nasýtenom chinhydrónom prakticky rovnaké, potom aj pomer týchto aktivít je udržiavaný na konštantnej hodnote rovnej jednej a pre potenciál elektródy vyplýva, že je závislý od aktivity vodíkových iónov podľa rovnice

$$E_{Chh} = E^0_{Chh} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^0_{Chh} - 2{,}303 \frac{RT}{F}\, pH \qquad (4)$$

Chinhydrónová elektróda môže byť teda použitá pre meranie pH. Treba poznamenať, že hodnota E^0_{Chh} je závislá od teploty nasledovne

$$E^0_{Chh} = 0{,}699 - 0{,}0007\ (t - 25) \qquad (5)$$

V roztokoch s pH > 8,5 sa získavajú nepresné výsledky, pretože v alkalickom prostredí začína hydrochinón disociovať ako slabá dvojsýtna kyselina. Okrem toho sa v alkalickejších

roztokoch chinhydrón pomaly rozkladá, elektróda sa preto stáva málo citlivou na zmeny pH a nedáva reprodukovateľné výsledky.

Elektromotorické napätie galvanického článku pozostávajúceho z chinhydrónovej elektródy a z kalomelovej elektródy ako referenčnej

$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid KCl_{nas} \mid\mid H^+$, chinhydrón (nas.) | Pt

je

$$EMN = E_{Chh} - E_{SKE} \tag{6}$$

kde E_{SKE} je potenciál nasýtenej kalomelovej elektródy (viď Dodatky).

Po dosadení za E_{Chh} z rovnice (4) a po úprave pre pH roztoku dostávame vzťah

$$pH = \frac{E^0_{Chh} - EMN - E_{SKE}}{2{,}303\dfrac{RT}{F}} \tag{7}$$

V prípade silnej kyseliny sa pH vypočíta priamo z definičného vzťahu

$$pH = -\log a_{H_3O^+} = -\log\ (c_{H_3O^+}\,\gamma_{\pm}) \tag{8}$$

kde $c_{H_3O^+}$ je analytická koncentrácia silnej kyseliny a $\gamma_{\pm}$ je jej stredný aktivitný koeficient.

Pre slabú kyselinu, ktorej disociačná konštanta je K_c a mólová koncentrácia c, sa pH vypočíta podľa vzťahu

$$pH = \frac{1}{2}\,pK_c - \frac{1}{2}\log c \tag{9}$$

Potreby:

Platinová elektróda, nasýtená kalomelová alebo chloridostrieborná elektróda, digitálny voltmeter, 0,1 mol dm^{-3} HCl, 0,1 mol dm^{-3} CH_3COOH, chinhydrón, odmerné sklo, kadičky, špachtľa, elektromagnetická miešačka, miešadielko, vzorky roztokov kyselín neznámej koncentrácie.

Postup práce:

Zriedením základného 0,1 mol dm^{-3} roztoku HCl a CH_3COOH si pripravíme v 25 ml odmerných bankách roztoky s koncentráciou 0,05, 0,01, 0,005 a 0,001 mol dm^{-3}. Do roztoku, ktorého pH chceme stanoviť, vsypeme malé množstvo chinhydrónu, aby po premiešaní vznikol žltkastý nasýtený roztok. Ponorením platinovej a referenčnej elektródy vytvoríme galvanický článok. Zmeriame elektromotorické napätie článku. Tento postup zopakujeme pri všetkých známych koncentráciách oboch kyselín, pričom postupujeme smerom ku vyšším koncentráciám. V každom prípade musíme hodnotu EMN odčítať do piatich minút po vsypaní chinhydrónu, inak nastáva jeho rozklad a merania sú nepresné.

EMN roztokov kyselín s neznámou koncentráciou zmeriame ako v predchádzajúcom prípade.

Vyhodnotenie výsledkov:

Z nameraných EMN pre rôzne koncentrácie silnej a slabej kyseliny vypočítame hodnoty pH podľa vzťahu (7). Zostrojíme kalibračné grafy *EMN = f (pH),* z ktorých odčítame hodnoty pH pre jednotlivé vzorky kyselín a podľa vzťahov (8) alebo (9) stanovíme neznámu koncentráciu vzoriek kyselín.

Experimentálne získané hodnoty pH porovnáme s hodnotami pH vypočítanými podľa vzťahov (8) a (9) a stanovíme relatívnu chybu merania. Namerané a vypočítané hodnoty uvedieme do tabuľky.

Stredné aktivitné koeficienty HCl vo vodnom prostredí pri t = 25 °C a hodnoty disociačných konštánt sú tabelované a nájdete ich v chemických tabuľkách.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Viem definovať elektromotorické napätie.			
Viem čo sú oxidačno-redukčné elektródy.			
Viem vysvetliť časovú nestálosť elektródy.			
Viem prečo sa elektróda používala len na meranie pH pitných vôd.			
Viem ako najjednoduchšie pripraviť nasýtenú chinhydrónovú elektródu.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	

Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

10. Verifikácia Faradayových zákonov

Úlohy:

1. Overenie platnosti 1. Faradayovho zákona.
   a) Pomocou coulometra na meď zistiť náboj prešlý pri elektrolýze prúdom I = 0,2 A, 0,1 A a 0,05 A za rovnaké časové intervaly.
   b) Vypočítať prúdové výťažky jednotlivých elektrolýz.
2. Overenie platnosti 2. Faradayovho zákona pomocou coulometrov na meď a na jód.

Princíp:

Pod elektrolýzou rozumieme rozklad elektrolytu prechodom jednosmerného elektrického prúdu cez elektrolyzér. Vzťah medzi prešlým elektrickým nábojom a množstvom látky, ktoré elektrochemicky zreagovalo, vyjadrujú Faradayove zákony:

1. látkové množstvo n, ktoré elektrochemicky zreagovalo, je úmerné veľkosti náboja, ktorý prešiel roztokom,
2. látkové množstvá rôznych zlúčenín pozmenených elektrickým nábojom Q/z sú rovnaké a na elektrochemickú premenu jedného mólu látky je potrebný náboj z.

Spojením obidvoch zákonov dostaneme všeobecný Faradayov zákon

$$n = \frac{m}{M} = \frac{Q}{z\,F} \quad \text{alebo} \quad m = \frac{Q\,M}{z\,F} \tag{1}$$

kde m je hmotnosť, M je mólová hmotnosť, z je nábojové číslo, F = 96485 A s mol^{-1} je Faradayova konštanta, pričom celkový spotrebovaný náboj v $A\,s$ alebo C je daný ako

$$Q = \int_0^t I\,dt \tag{2}$$

Z Faradayovho zákona pre elektrický prúd vyplýva

$$I = \frac{d\,Q}{d\,t} = z\,F\,\frac{d\,n}{d\,t} \tag{3}$$

kde dn/dt predstavuje látkový tok elektroaktívnych látok, alebo aj skutočnú rýchlosť elektrolýzy. Pri elektrolýze pracujeme v oblasti potenciálov, kde je rýchlosť reakcie prenosu náboja veľká. Rýchlosť elektrolýzy je teda určená len rýchlosťou difúzie, migrácie a konvekcie.

Pri elektrolýze pri konštantnom prúde I platí priama úmernosť medzi prešlým nábojom Q a časom trvania elektrolýzy t

$$Q = I\ t \tag{4}$$

Ak reakcia na pracovnej elektróde prebieha so 100%-ným prúdovým výťažkom, to znamená, že na elektróde prebieha len jedna reakcia, potom z množstva vylúčenej látky pri elektrolýze možno veľmi presne stanoviť prešlý náboj (alebo naopak), lebo platí

$$m = \frac{M\ I\ t}{z\ F} \tag{5}$$

V prípade, že na elektróde dochádza súčasne k vedľajším reakciám, ktoré môžu byť zapríčinené napr. rozkladom rozpúšťadla, reakciami rôznych nečistôt alebo materiálom elektródy, pozorujeme výsledky odlišné od výsledkov predpokladaných Faradayovým zákonom. Pomer množstva skutočne vzniknutého produktu a množstva teoreticky vypočítaného podľa Faradayovho zákona sa nazýva prúdovým výťažkom.

Metóda, ktorá umožňuje určiť množstvo prešlého náboja na základe množstva vylúčenej látky sa nazýva coulometria.

Bežne používané a veľmi presné sú coulometre na striebro a na jód, menej presný je coulometer na meď.

Potreby:

Coulometer na meď a na jód, zdroj jednosmerného prúdu, regulačný odpor, ampérmeter, vodiče, byreta, titračné banky, odmerka 100 ml, Oettelov roztok (zloženie: 120 g $CuSO_4$, 26 ml konc. H_2SO_4, 60 ml 96% (v/v) C_2H_5OH, doplnené do 1 l vodou), 15% KI, 0,02 mol dm^{-3} $Na_2S_2O_3$, roztok škrobu, stopky, lieh na oplachovanie.

Aparatúra:

Coulometer na meď pozostáva zo sklenenej nádobky naplnenej Oettelovým roztokom ako elektrolytom, v ktorom sú ponorené medené elektródy.

Coulometer na jód je sklenená nádobka v tvare H, pričom v spojovacej trubici je zatavená sklenená frita. Anódou a katódou sú Pt elektródy vložené v oboch ramenách. Coulometer na jód sa plní roztokom 15% KI.

Postup práce:

Pred meraním katódu z coulometra na meď očistíme brúsnym papierom, opláchneme destilovanou vodou a liehom, osušíme a odvážime na analytických váhach. Potom ju pripevníme na miesto a naplníme coulometer Oettelovým roztokom. Coulometer zapojíme v sérii s miliampérmetrom a regulačným odporom na zdroj jednosmerného prúdu. Regulačným odporom vyregulujeme prúd na požadovanú hodnotu (0,2 A; 0,1 A a 0,05 A) a elektrolýzu necháme prebiehať 10-15 minút, pričom intenzitu prúdu neustále kontrolujeme. Po ukončení elektrolýzy prerušíme obvod, katódu vyberieme, opláchneme vodou a liehom, osušíme (v horúcom vzduchu nad varičom) a zvážime. Postup opakujeme pre ďalšie hodnoty intenzity prúdu.

V úlohe 2 zapojíme v sérii s coulometrom na meď aj coulometer na jód, miliampérmeter, regulačný odpor a zdroj jednosmerného prúdu. Prúd vyregulujeme na hodnotu 0,05 A a elektrolýzu necháme prebiehať 20-30 minút.

Po skončení elektrolýzy roztok z anodického priestoru coulometra na jód kvantitatívne vypustíme do odmernej banky a doplníme do 100 ml. Na titráciu odpipetujeme 3x po 10 ml roztoku do titračných baniek, pridáme škrob a titrujeme roztokom $Na_2S_2O_3$ do úplného odfarbenia. Zo spotrebovaného objemu titračného činidla vypočítame množstvo vylúčeného jódu. Medenú elektródu opláchneme, osušíme a odvážime, podobne ako v úlohe 1.

Vyhodnotenie výsledkov:

Z hmotnosti vylúčenej medi zistíme prešlý náboj pri elektrolýze a vypočítame príslušný prúdový výťažok. Množstvo vylúčeného jódu vypočítame zo spotreby $Na_2S_2O_3$. Vypočítame

hmotnosť experimentálne vylúčeného jódu a porovnáme ju s teoretickou hodnotu. Taktiež určíme náboj, ktorý prešiel každým z coulometrov a porovnáme ho s teoretickou hodnotou. Množstvo vylúčenej medi zistíme zvážením katódy coulometra na meď, tak ako v predchádzajúcich úlohách. Určíme prúdovú výťažnosť pre meď aj pre jód.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Viem definovať Faradayove zákony.			
Viem aké procesy prebiehajú počas elektrolýzy na katóde a anóde.			
Viem čo je prúdová hustota.			
Pochopil som význam pojmu rozkladné napätie.			
Poznám hlavné príčiny menšieho reálneho výťažku oproti teoretickému.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

11. Polarografia

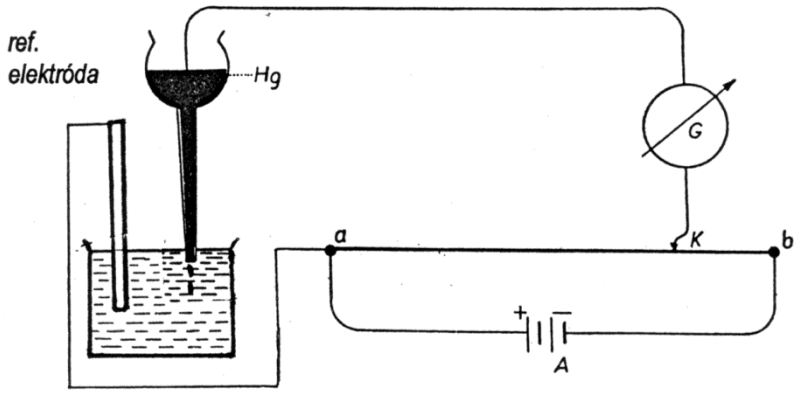
Úlohy:

1. Registrácia maxima prvého druhu na polarografickej vlne redukcie kyslíka vo vodnom roztoku 1.10^{-3} mol dm^{-3} KCl, tzv. kyslíkové maximum.
2. Určenie polvlnových potenciálov redukcie kyslíka.
3. Overenie závislosti výšky polarografickej vlny od koncentrácie Zn^{2+} v roztoku.
4. Overenie závislosti výšky polarografickej vlny pri konštantnej koncentrácii elektroaktívnej látky od výšky ortuťového stĺpca.

Princíp:

Polarografia patrí medzi voltampérometrické metódy, o ktorých možno povedať, že patria do skupiny najrozšírenejších metód v elektrochemickom výskume, pretože prostredníctvom nich možno pomerne ľahko získať informácie o priebehu elektródového deja, o jeho reverzibilite a v neposlednom rade ide aj o kvalitatívne a kvantitatívne určenie danej látky.

Voltampérometrické a polarografické metódy sú založené na sledovaní závislosti intenzity prúdu prechádzajúceho roztokom pri elektrolýze od zmeny napätia vkladaného na elektródový systém (obr. 1). Rozdiel medzi termínmi voltampérometria a polarografia je vecou čiste formálnou. V našej literatúre sa názov voltampérometria používa pri štúdiu procesov na elektródach so stacionárnym povrchom, napr. na visiacej ortuťovej kvapkovej elektróde, uhlíkovej elektróde alebo na kovových elektródach. Termín klasická polarografia sa používa pri štúdiu elektródových procesov na kvapkajúcej ortuťovej elektróde.



Obr. 1 *Schéma polarografu*

Špecifikom polarografie je teda použitie elektród, z ktorých jedna je dokonale polarizovateľná, t. j. mení svoj potenciál podľa veľkosti vloženého napätia. Je ňou vyššie spomenutá ortuťová kvapková elektróda s neustálym obnovovaním svojho povrchu. Druhá elektróda je prakticky nepolarizovateľná, t. j. jej potenciál zostáva konštantný. V súčasnosti je obvykle touto elektródou niektorá z elektród II. druhu, napr. kalomelová alebo chloridostrieborná elektróda (viď Dodatky), v minulosti sa často používala veľká plocha ortuti na dne elektrolytickej nádobky. Pri vyššie uvedenom usporiadaní spôsobuje zmena vloženého napätia len zmenu potenciálu ortuťovej kvapkovej elektródy, čo znamená, že pri dokonalej

polarizácii je potenciál ortuťovej kvapkovej elektródy až na znamienko rovný vloženému vonkajšiemu napätiu

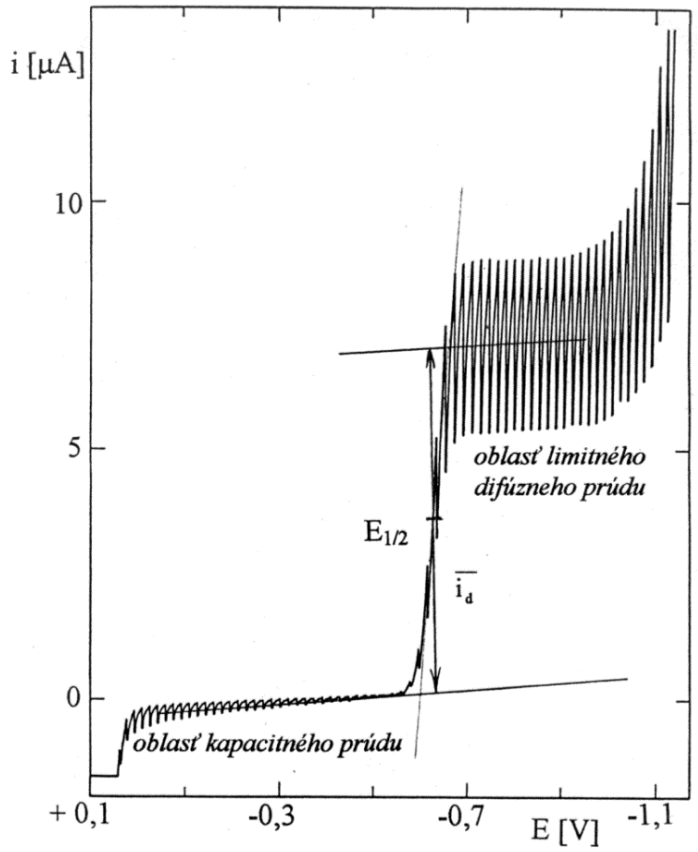
$$/E_{Hg}/ = \text{EMN} \qquad (1)$$

Priebeh polarografických kriviek, znázorňujúcich závislosť intenzity prúdu od potenciálu ortuťovej kvapkovej elektródy, charakterizuje teda procesy, ktoré sa odohrávajú v tesnej blízkosti jej povrchu. Registrovaná polarografická krivka, tzv. polarografická vlna (obr. 2), je zložená z troch oblastí:

Oblasť kapacitného prúdu: elektrolytickým článkom prechádza prúd o malej intenzite, ktorý súvisí s nabíjaním každej novej kvapky, resp. s obnovou elektrickej dvojvrstvy na fázovom rozhraní elektróda - roztok. Keďže tento prúd nesúvisí s elektrolytickým dejom, nazýva sa aj prúdom nefaradayickým alebo nabíjacím.

Oblasť stúpajúcej časti vlny: ak pri postupne plynulom zvyšovaní vonkajšieho napätia elektróda nadobudne potenciál, ktorý je rovný vylučovaciemu potenciálu príslušnej prítomnej elektroaktívnej látky nazývanej aj depolarizátor, začne sa jej vlastná elektródová reakcia. Elektrochemický proces, ktorý je buď elektrolytická oxidácia alebo redukcia depolarizátora, je riadený Faradayovými zákonmi. V tejto oblasti kapacitný prúd prechádza do vzostupnej časti prúdu polarografickej vlny.

Oblasť limitného prúdu: ďalším zvyšovaním napätia sa vzrast prúdu spomaľuje až sa dosiahne taká hodnota potenciálu, pri ktorej koncentrácia depolarizátora v tesnej blízkosti povrchu ortuťovej kvapkovej elektródy poklesne na nulu. Bol dosiahnutý limitný prúd, ďalšie zvýšenie potenciálu nemôže vyvolať zvýšenie prúdu.



Obr. 2 *Polarografická krivka*

Za predpokladu, že prenos náboja medzi elektroaktívnou látkou a ortuťovou kvapkovou elektródou je dostatočne rýchly a rýchlosť celkového procesu je limitovaná rýchlosťou difúzie depolarizátora z objemovej fázy roztoku ku elektróde, **limitný prúd sa nazýva limitným difúznym prúdom**. Platí preň vzťah, ktorý odvodil D. Ilkovič v roku 1934. V tomto vzťahu sú skĺbené jednak parametre, ktoré charakterizujú ortuťovú kvapkovú elektródu, ako aj veličiny charakterizujúce elektroaktívnu látku

$$\bar{i}_d = k\ z\ F\ D^{1/2}\ m^{2/3}\ t_1^{1/6}\ c \qquad (2)$$

V **Ilkovičovej rovnici** je $\bar{i}_d$ stredný limitný difúzny prúd v A, k je konštanta s hodnotou 0,627, z je počet elektrónov zúčastňujúcich sa elektródovej reakcie, F je Faradayova konštanta, m je prietoková rýchlosť ortuti v g s^{-1}, t_1 je doba ortuťovej kvapky v s, D je difúzny koeficient elektroaktívnej látky v $cm^2\ s^{-1}$ a c je jej koncentrácia v mol cm^{-3}.

Dôležitou veličinou polarografickej vlny je jej **polvlnový potenciál $E_{1/2}$**, pri ktorom prúd nadobúda polovičnú hodnotu limitného difúzneho prúdu. Závisí od druhu elektroaktívnej látky v študovanom roztoku. Pri stanovení viacerých elektroaktívnych zložiek vedľa seba je žiaduce, aby sa ich polvlnové potenciály líšili o 0,15 až 0,20 V, ináč by sa ich polarografické vlny nedali rozlíšiť.

Klasickou polarografickou metódou je možné stanoviť látky s koncentráciou až do 10^{-5} mol dm^{-3}. Pre štúdium vlastného elektrochemického procesu je dôležité, aby elektrolyzovaný roztok bol dostatočne vodivý. Preto sa k študovanému roztoku pridáva tzv. základný alebo indiferentný elektrolyt, ktorého ióny nijako nerušia študovaný proces v danej potenciálovej oblasti. Jeho koncentrácia musí byť aspoň o 2 poriadky vyššia (najčastejšie 0,1 mol dm^{-3}) ako koncentrácia depolarizátora. Jeho prvoradou úlohou je zúčastňovať sa na vedení elektrického prúdu a zabezpečiť, aby tok depolarizátora ku ortuťovej kvapkovej elektróde bol daný iba difúziou.

Roztoky elektrolytov pri bežnej príprave vždy obsahujú rozpustený molekulový kyslík o koncentrácii asi 10^{-3} mol dm^{-3}, ktorý tiež vystupuje ako elektroaktívna látka a zúčastňuje sa elektrochemického procesu, pričom poskytuje dve polarografické vlny. Prvá katódová vlna kyslíka (asi pri -0,1 V vs. SKE) vedie k tvorbe peroxidu vodíka a v druhej sa peroxid vodíka ďalej redukuje v intervale potenciálov od -0,6 V až -1,3 V na H_2O alebo OH^- (v závislosti od pH roztoku). Tieto katódové vlny by znemožňovali štúdium polarografickej redukcie iných látok, preto sa O_2 z roztokov vytesňuje buď zavádzaním inertného plynu (najčastejšie dusíka alebo argónu), alebo v prípade alkalického roztoku sa odstráni chemicky reakciou s Na_2SO_3 alebo s K_2SO_3.

Tvar polarografických kriviek nie je vždy ideálny. Niekedy možno pozorovať náhly vzrast intenzity prúdu v podobe maxím rôznych tvarov, ktorých prítomnosť súvisí so zvýšeným transportom depolarizátora k ortuťovej kvapkovej elektróde vírivým pohybom roztoku. Pretože maximá často komplikujú vyhodnotenie polarografických kriviek, je potrebné ich odstrániť pridaním povrchovo aktívnych látok, napríklad želatíny.

Pri polarografickom štúdiu elektroaktívnej látky v príslušnom rozpúšťadle sú difúzny koeficient a počet elektrónov, zúčastňujúcich sa elektrochemickej reakcie, konštantné a ak pracujeme s tou istou kapilárou pri konštantnej výške ortuťového stĺpca, potom sa ani prietoková rýchlosť a doba kvapky ortuti nemenia a z rovnice (2) vyplýva, že limitný difúzny prúd je priamo úmerný analytickej koncentrácii depolarizátora v roztoku

$$\bar{i}_d = \text{const} \cdot c \qquad (3)$$

Za predpokladu, že budeme meniť iba výšku ortuťového stĺpca h, pričom druh a koncentrácia depolarizátora, teplota aj ďalšie experimentálne parametre ostávajú konštantné, rovnica pre limitný prúd sa zjednoduší na tvar

$\bar{i}_l = K h^y$ vo všeobecnosti, resp. (4)

$\bar{i}_d = K' h^{1/2}$ alebo $\log \bar{i}_d = \log K' + 1/2 \log h$ (5)

Táto závislosť je dôležitým kritériom na odlíšenie difúzneho prúdu od prúdov limitovaných inými procesmi (napríklad kinetikou elektródovej reakcie alebo spriahnutej chemickej reakcie, adsorpciou a iné), pri ktorých nadobúda exponent y hodnotu odlišnú od 1/2. Všeobecne, ak máme zistiť charakter limitného prúdu, je dôležité stanoviť smernicu závislosti $\log \bar{i}_d = f(\log h)$.

Potreby:

Polarograf s príslušenstvom (polarografická nádobka, ortuťová kvapková elektróda, nasýtená kalomelová elektróda alebo iná referenčná elektróda), $1 \cdot 10^{-1}$ mol dm^{-3} KCl, $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3} $ZnCl_2$, amoniakálny tlmivý roztok 0,5 mol dm^{-3} NH_4Cl + 0,5 mol dm^{-3} NH_4OH, 0,5 % roztok želatíny, čerstvo pripravený nasýtený roztok Na_2SO_3, odmerné sklo, kadičky, filtračný papier.

Upozornenie:
Ortuťová kvapková elektróda je najdôležitejšou časťou polarografického zariadenia, musí sa s ňou veľmi opatrne zaobchádzať. Je nutné ju chrániť pred zlomením, upchaním alebo znečistením. Pri ošetrovaní sa riaďte nasledujúcimi pokynmi:
Pred prácou si najprv všimnite ako sa elektróda uchováva. Potom zdvihnite rezervoár ortuti a ak ortuť začne odkvapkávať, ponorte ju do skúmaného roztoku.
Po skončení práce najprv odstráňte nádobku s roztokom. Kapiláru dôkladne opláchnite destilovanou vodou, starostlivo osušte filtračným papierom a až potom obráťte elektródu ústím kapiláry nahor a nasaďte na kapiláru suchú skúmavku. Rezervoár ortuti znížte tak, aby ortuť prestala vykvapkávať a ortuťový stĺpec v kapiláre siahal až po ústie kapiláry.

Postup práce:

Polarografickú nádobku naplníme roztokom 1.10^{-3} mol dm^{-3} KCl v takom množstve, aby elektródy boli úplne ponorené. Po pripojení k polarografu pri vhodnej citlivosti registrujeme zmenu intenzity prúdu pri zmene vkladaného napätia od 0,0 do hodnoty -2,0 V oproti referenčnej elektróde.

K roztoku elektrolytu v elektrolytickej nádobke z predchádzajúcej úlohy pridáme asi 0,5 ml 0,5 % roztoku želatíny a opäť registrujeme zmenu intenzity prúdu s napätím pri tej istej citlivosti a v tom istom intervale potenciálov.

Zo zásobného roztoku $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3} $ZnCl_2$ napipetujeme do 25 ml odmerných baniek také množstvá, aby zodpovedali koncentráciám $4 \cdot 10^{-4}$, $8 \cdot 10^{-4}$, $1{,}2 \cdot 10^{-3}$, $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ a $2 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}. Do každej odmerky pridáme 10 ml indiferentného elektrolytu 0,5 mol dm^{-3} NH_4Cl + 0,5 mol dm^{-3} NH_4OH, 0,5 ml 0,5 % roztoku želatíny a 0,5 ml čerstvého nasýteného roztoku Na_2SO_3. Až potom banku doplníme po značku destilovanou vodou. Každý roztok podrobíme polarografickej analýze v intervale potenciálov od -0,8 do -1,8 V pri konštantnej výške Hg stĺpca.

Posledný roztok necháme v nádobke a meriame závislosť prúdu na výške Hg stĺpca pri konštantnej koncentrácii depolarizátora. Postupne meníme polohu rezervoára ortuti na tyči stojana, čím meníme výšku ortuťového stĺpca. Pri každej zmene polohy Hg rezervoára asi o 10 cm zaznamenáme zmenu intenzity prúdu s vkladaným napätím od -0,8 do -1,8 V.

Vyhodnotenie výsledkov:

V 1. a 2. úlohe popíšeme zaznamenané polarografické vlny a vysvetlíme deje, ktoré ich spôsobujú.

V 3. a 4. úlohe okrem popisu pozorovaných záznamov **vyhodnotíme stredné difúzne prúdy polarografických vĺn a výsledky uvedieme do tabuliek, zostrojíme grafické závislosti** $\bar{i}_d = f(c)$ **a** $\log \bar{i}_l = f(\log h)$. Z hodnoty smernice poslednej závislosti zistíme charakter limitného prúdu.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Porozumel som polarografii ako analytickej metóde.			
Viem čo je limitný difúzny prúd a na čo sa využíva.			
Viem čo je polvlnový potenciál a ako sa určí z polarografického záznamu.			
Poznám viac druhov polarografických metód.			
Viem ako súvisí polarografia s elektrolýzou.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	

Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

12. Stanovenie formálneho oxidačno-redukčného potenciálu

Úlohy:

1. Stanovenie formálneho potenciálu pre oxidačno-redukčný systém dvojmocného a trojmocného železa (ferro-ferri) pomocou potenciometrickej titrácie pri ktorej ióny Fe^{2+} prítomné v roztoku reagujú s odmerným roztokom $KMnO_4$ za vzniku iónov Fe^{3+}.
2. Stanovenie formálneho potenciálu pre oxidačno-redukčný systém dvojmocného a trojmocného železa (ferro-ferri) pomocou potenciometrickej titrácie pri ktorej sa ióny Fe^{2+} prítomné v roztoku oxidujú oxidačným činidlom sulfidom ceričitým (Ce^{IV}) za vzniku iónov Fe^{3+}.

Princíp:

Oxidácia je proces, pri ktorom dochádza k uvoľňovaniu elektrónov a oxidovaná látka zvyšuje svoje oxidačné číslo (mocenstvo). Stáva sa donorom (darcom) elektrónov. Uvoľnené elektróny môžu byť v systéme využité na redukcii inej látky, ktorá elektróny príjme a zníži svoje oxidační číslo. Môžeme ju nazvať akceptujem (príjemcom) elektrónov. Proces oxidácie je realizovateľný iba vtedy, ak súčasne prebieha redukcia. Inými slovami, v systéme musí byť prítomná oxidovaná aj redukovaná forma. Výsledný oxidačno-redukčný (redoxný) dej je výsledkom obidvoch čiastkových reakcií

$$\mathrm{Red_1} + \mathrm{Ox_2} \rightleftarrows \mathrm{Ox_1} + \mathrm{Red_2} \qquad (1)$$

Za redoxný proces môžeme považovať každú reakciu, pri ktorej dochádza k prenosu elektrónov od ich donora (redukčného činidla, látky s nadbytkom elektrónov) k akceptoru elektrónov (oxidačného činidla, látky s nedostatkom elektrónov). Oxidačné a redukčné činidla sa podobne ako kyseliny a zásady vyskytujú v dvojiciach (pároch).

Redoxný proces je možné uskutočniť a sledovať pomocou galvanického článku, zloženého z dvoch vhodných elektród. Výmenou elektrónov medzi časticami v roztoku a elektródou dôjde k ustáleniu rovnováhy, ktorej odpovedá určitý rozdiel elektrických potenciálov medzi elektródou a roztokom. Jeho absolútnu hodnotu však nedokážeme zmerať. Merateľný je len rozdiel potenciálov medzi elektródami. Ak je galvanický článok v rovnováhe (neodoberáme prúd), potom je rozdiel potenciálov na svorkách článku najvyšší a túto hodnotu napätia v bezprúdovom stave nazývame elektromotorické napätie (EMN) alebo elektromotorická sila (EMS) článku.

Súčasťou študovaného redoxného systému je spravidla indikačná elektróda z ušľachtilého kovu (napr. platiny), ktorá je ponorená do roztoku obsahujúceho oxidovanú a redukovanú formu danej látky. Jej úloha spočíva v tom, že sprostredkováva prenos elektrónov podľa rovnice

$$\mathrm{Ox} + \mathrm{z\,e^-} \rightleftarrows \mathrm{Red} \qquad (2)$$

Jej potenciál je možné vyjadriť pomocou Nernstovej - Petersovej rovnice

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \cong E^{0I} + \frac{RT}{zF}\,ln\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \qquad (3)$$

kde E je potenciál platinovej elektródy, E^0 je štandardný redoxný potenciál, R je plynová konštanta (8,314 J mol^{-1} K^{-1}), T je absolútna teplota v K, z je počet vymenených elektrónov, F je Faradayova konštanta (96485 C mol^{-1}), a_{Ox} a a_{Red} sú aktivity oxidovanej a redukovanej formy

prítomnej v roztoku, E^{0I} je formálny redoxný potenciál (meraný pri štandardných podmienkach, ale bez znalostí aktivít, aktivity sú nahradené koncentráciami).

Potenciál platinovej elektródy E je možné zistiť experimentálne pomocou článku, vytvoreného z tejto elektródy a elektródy porovnávacej, t. j. referenčnej, ktorej potenciál E_{kal} je konštantný. Referenčnou elektródou môže byť elektróda kalomelová, elektróda druhého druhu, realizovaná vrstvou ortuti, do ktorej je ponorený platinový drôtik, ortuť je prekrytá kalomelovou pastou (kalomel (Hg_2Cl_2) + ortuť + niekoľko kryštálikov KCl) a ako elektrolyt je najčastejšie používaný nasýtený roztok KCl. Elektromotorické napätie článku je dané rozdielom potenciálov obidvoch elektród

$$\triangle E = EMN = E - E_{kal} \tag{4}$$

a vyjadruje zmeny v potenciálu danej elektródy. Rovnicu (3) môžeme pri teplote 25°C po dosadení konštánt R, T, F a pre prevedení prirodzeného logaritmu na dekadický upraviť na tvar

$$E = E^{0I} + \frac{0{,}059}{z} \log \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \tag{5}$$

Potenciál E^{0I} pre redoxný systém dvojmocného a trojmocného železa (ferro-ferri) je možné stanoviť potenciometrickou titráciou, pri ktorej reagujú ióny Fe^{2+} prítomné v roztoku s odmerným roztokom ($KMnO_4$) za vzniku iónov Fe^{3+}

$$5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ \rightarrow 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O \tag{6}$$

Ak celkovú koncentráciu dvojmocného železa označíme ako $c^0_{Fe^{2+}}$, potom pri titrácií pre molárne koncentrácie častíc v titrovanom roztoku platí

$$c^0_{Fe^{2+}} = c_{Fe^{2+}} + c_{Fe^{3+}} \tag{7}$$

keďže $c_{Fe^{3+}} = 5\,c_{MnO_4^-}$, potom

$$c_{Fe^{2+}} = c^0_{Fe^{2+}} - c_{Fe^{3+}} = c^0_{Fe^{2+}} - 5\,c_{MnO_4^-} \tag{8}$$

Potom môžeme rovnicu (5) pre redoxný systém trojmocného a dvojmocného železa napísať v tvare

$$E = E^{0I} + \frac{0{,}059}{z} \log \frac{c^{2+}_{Fe}}{c^{3+}_{Fe}} = E^{0I} + \frac{0{,}059}{z} \log \frac{5\,c_{MnO_4^-}}{c^0_{Fe^{2+}} - 5\,c_{MnO_4^-}} \tag{9}$$

Celkovú koncentráciu železa $c^0_{Fe^{2+}}$ získame z titračnej krivky (bod ekvivalencie). Koncentráciu počítame z množstva pridaného manganistanu, teda z $c_{MnO_4^-}$ po každom jeho prídavku. Odmerný roztok $KMnO_4$ je nestály, pomaly sa rozkladá na kyslík a na oxid manganičitý, ktorý katalyzuje ďalší rozklad manganistanu. Presnú koncentráciu manganistanu (štandardizácia alebo faktorizácia) stanovíme titráciou na štandard - dihydrát kyseliny šťaveľovej

$$2\,MnO_4^- + 5\,C_2O_4^{2-} + 16\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 10\,CO_2 + 8\,H_2O \tag{10}$$

Roztok kyseliny šťaveľovej sa titruje roztokom $KMnO_4$ v prostredí kyseliny sírovej. Na začiatku titrácie je rýchlosť reakcie prebiehajúcej podľa rovnice (10) veľmi pomalá, preto je potrebné reakčnú zmes zahrievať. Keď vzniknú prvé manganaté ióny, reakcia už prebieha dostatočne rýchlo aj pri izbovej teplote. Je to spôsobené tým, že ióny Mn^{2+} pôsobia autokatalyticky.

Potenciál E^{0I} pre redoxný systém dvojmocného a trojmocného železa (ferro-ferri) je možné stanoviť potenciometrickou titráciou, pri ktorej sa ióny Fe^{2+} prítomné v roztoku oxidujú oxidačným činidlom, sulfidom ceričitým (Ce^{IV}) za vzniku Fe^{3+} iónov$^+$

$$Fe^{II}_{(aq)} + Ce^{IV}_{(aq)} \rightarrow Fe^{III}_{(aq)} + Ce^{III}_{(aq)} \tag{11}$$

Ak celkovú koncentráciu dvojmocného železa označíme ako $c^0_{Fe^{2+}}$, potom pri titrácii pre látkové koncentrácie častíc v titrovanom roztoku platí

$$c^0_{Fe^{2+}} = c_{Fe^{2+}} + c_{Fe^{3+}} \quad (7)$$

$$c_{Fe^{3+}} = \frac{c_{Fe^{2+}}.V}{V_0+V} \quad (12)$$

$$c_{Fe^{2+}} = c^0_{Fe^{2+}} - c_{Fe^{3+}} = \frac{1-c_{Ce^{4+}}.V}{V_0+V} \quad (13)$$

Potom môžeme rovnicu (5) pre redoxný systém trojmocného a dvojmocného železa vyjadriť v tvare

$$E = E^{0I} + \frac{0{,}059}{z}\log\frac{c^{2+}_{Fe}}{c^{3+}_{Fe}} = E^{0I} + \frac{0{,}059}{z}\log\frac{c_{Ce^{4+}}}{c^0_{Fe^{2+}} - c_{Ce^{4+}}} \quad (14)$$

Celkovú koncentráciu železa $c^0_{Fe^{2+}}$ získame z titračnej krivky (bod ekvivalencie). Koncentráciu $c_{Fe^{3+}}$vypočítame z množstva pridaného ceričitanu, teda z koncentrácie $c_{Ce^{4+}}$ po každom jeho prídavku. Odmerný roztok síranu ceričitého sa pripraví pred vlastním stanovením.

Potreby:

Voltmeter (acidimeter), platinová a kalomelová elektróda, analytické váhy, varič, elektromagnetická miešačka, byreta (25 ml), odmerná banka (100 ml), 3 kadičky (50, 100, 150 ml), odmerné valce (10, 100 ml), pipety (10 ml), titračné banky, $H_2C_2O_4.2H_2O$, 0,02 mol dm^{-3} $KMnO_4$, vzorka Fe^{2+} (asi 20 ml 0,5 mol dm^{-3} v odmernej banke 100 ml), H_2SO_4, síran ceričitý $Ce(SO_4)_2 . 4H_2O$.

Postup práce:

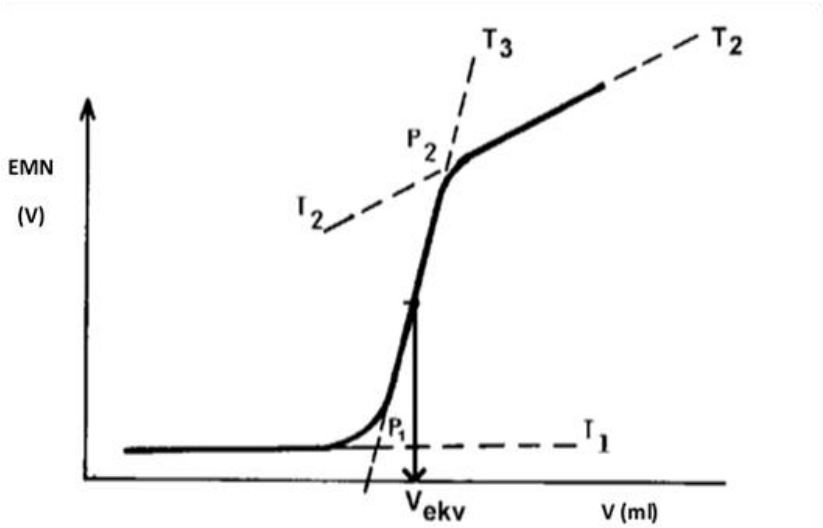
Potenciometrická titrácia roztokom $KMnO_4$

Vzorku s dvojmocným železom v odmernej banke (100 ml) doplníme po rysku destilovanou vodou a dobre premiešame. Do kadičky (100 ml) vložíme miešadielko, napipetujeme 10 ml roztoku Fe^{2+}, 10 ml 4 mol dm^{-3} H_2SO_4 a 10 ml destilovanej vody. Kadičku postavíme na miešačku a do roztoku ponoríme elektródy opláchnuté destilovanou vodou. Zapneme miešanie a vykonáme potenciometrickú titráciu, tzn. titrujeme odmerným roztokom 0,02 mol dm^{-3} $KMnO_4$ po 0,5 ml a po každom prídavku zmeriame elektromotorické napätie článku. Titrácia je ukončená, ak je v roztoku 15 – 16 ml odmerného roztoku $KMnO_4$. Titráciu zopakujeme ešte raz. Ekvivalentný bod titrácie stanovíme graficky zo závislosti EMN od objemu spotrebovaného $KMnO_4$ metódou troch rovnobežiek. Dve rovnobežky sú dotyčnicami k titračnej krivke (T_1 a T_2) a tretia rovnobežka, ktorá je vedená presne uprostred medzi dvoma uvedenými rovnobežkami pretína titračnú krivku v bode ekvivalencie. Môžeme postupovať aj tak, že vytvoríme okrem dvoch dotyčníc ešte tretiu dotyčnicu (T_3), ktorá spadá do oblasti nárastu. Priesečníky dotyčníc T_1 a T_3 a dotyčníc T_2 a T_3 (body P_1 a P_2) určujú vzdialenosť, ktorú rozdelíme na polovicu a deliaci bod (presne uprostred úsečky P_1P_2) nám určuje bod ekvivalencie V_{ekv} (obr. 1).

Potenciometrická titrácia roztokom síranu ceričitého

Vzorku s dvojmocným železom v odmernej banke doplníme po rysku destilovanou vodou a dobre premiešame. Do kadičky vložíme miešadlo, napipetujeme 10 ml roztoku Fe^{2+} a doplníme na celkový objem 150 ml destilovanou vodou. Kadičku postavíme na miešačku a do roztoku ponoríme elektródy opláchnuté destilovanou vodou. Zapneme miešanie a vykonáme potenciometrickú titráciu, tzn. titrujeme odmerným roztokom 0,1 mol dm^{-3} $Ce(SO_4)_2$, odmerný roztok pridávame podľa tabuľky 1 a po každom prídavku zmeriame elektromotorické napätie

článku. Titrácia je ukončená, ak je v roztoku 20 ml odmerného roztoku $Ce(SO_4)_2$. Titráciu vykonáme ešte raz. Ekvivalentný bod titrácie stanovíme graficky zo závislosti EMN od objemu spotrebovaného $Ce(SO_4)_2$ metódou troch rovnobežiek vyššie opísaným spôsobom.



Obr. 1 *Určenie ekvivalentného bodu graficky - metódou troch dotyčníc*

Tab. 1 *Prídavky odmerného roztoku $Ce(SO_4)_2$*

Rozsah objemu	Pridávané množstvo (po x ml)
0 – 7 ml	1,0 ml
7 – 9 ml	0,5 ml
9 – 11 ml	0,2 ml
11– 13 ml	0,5 ml
13 – 20 ml	1,0 ml

Vyhodnotenie výsledkov:

Uvedieme presnú navážku dihydrátu kyseliny šťaveľovej, spotrebu a presnú koncentráciu 0,02 M $KMnO_4$. **Zostrojíme graf závislosti ΔE = EMN (vo voltoch) od objemu pridávaného $KMnO_4$ a stanovíme bod ekvivalencie.** Vypočítame celkovú koncentráciu dvojmocného železa ($c^0_{Fe^{2+}}$) vo vzorke. Zostrojíme tabuľku, v ktorej uvediem hodnoty objemu pridávaného $KMnO_4$ pri potenciometrickej titrácii, namerané hodnoty ΔE a koncentrácie manganistanu po každom jeho prídavku, objem titrovaného roztoku, koncentráciu $c_{Fe^{3+}}$ a koncentráciu $c_{Fe^{2+}}$; hodnotu $\log\frac{c_{Fe^{2+}}}{c_{Fe^{3+}}}$; výpočet priemernej hodnoty E^{0I}, smerodajné odchýlky a relatívne smerodajné odchýlky. Porovnáme stanovenú hodnotu formálneho potenciálu s tabelovanou hodnotou štandardného redoxného potenciálu pre Fe^{3+}/Fe^{2+} (0,771 V voči štandardnej vodíkovej elektróde). Hodnota potenciálu samotnej kalomelovej elektródy voči štandardnej vodíkovej elektróde je 0,242 V.

Zostrojíme graf závislosti ΔE = EMN (vo voltoch) od objemu pridávaného $Ce(SO_4)_2$ a stanovíme bod ekvivalencie. Vypočítame celkovú koncentráciu dvojmocného železa ($c^0_{Fe^{2+}}$) vo vzorke. Zostrojíme tabuľku, v ktorej uvedieme hodnoty objemu pridávaného $Ce(SO_4)_2$ pri potenciometrickej titrácii, namerané hodnoty ΔE a koncentrácie ceričitanu po každom jeho prídavku, objem titrovaného roztoku, koncentráciu $c_{Fe^{3+}}$ a koncentráciu $c_{Fe^{2+}}$, hodnotu

$\log \frac{c_{Fe^{2+}}}{c_{Fe^{3+}}}$; výpočet priemernej hodnoty E^{0I}, smerodajné odchýlky a relatívne smerodajné odchýlky. Taktiež porovnáme stanovenú hodnotu formálneho potenciálu s tabelovanou hodnotou štandardného redoxného potenciálu pre Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Viem vysvetliť rozdiel medzi oxidáciou a redukciou, viem čo je oxidačné a redukčné činidlo.			
Viem vypočítať potenciál oxidačno-redukčnej elektródy.			
Viem čomu odpovedá na titračnej krivke bod ekvivalencie.			
Viem aký je rozdiel medzi galvanickým článkom a elektrolytickým článkom.			
Viem ako sa vypočítam EMN galvanického článku.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

III. Kinetika

13. Inverzia sacharózy

Úlohy:

1. Pozorovanie optickej otáčavosti sacharózy v rôznych časoch.
2. Stanovenie rýchlostnej konštanty inverzie sacharózy v kyslom prostredí.

Princíp:

Inverzia sacharózy je hydrolytickým rozštiepením biózy na dve monózy

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{glukóza}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fruktóza}}{C_6H_{12}O_6} \tag{1}$$

Podľa mechanizmu je táto reakcia bimolekulová a prakticky nevratná. V neutrálnom prostredí je rýchlosť inverzie sacharózy veľmi malá. Prítomnosť vodíkových iónov (ako katalyzátora) urýchľuje reakciu. Keďže voda je prítomná vo veľkom nadbytku (množstvo vody sa počas reakcie podstatne nemení), pre inverziu sacharózy je splnená kinetická rovnica platná pre reakcie prvého poriadku

$$v = -\frac{dc}{dt} = k\,c \tag{2}$$

kde v je rýchlosť reakcie, c je koncentrácia sacharózy, t je čas reakcie a k je rýchlostná konštanta.

Pre stanovenie rýchlostnej konštanty k je potrebné riešiť diferenciálnu rovnicu (2) separáciou premenných a integráciou v príslušných medziach

$$\int_{c_0}^{c} \frac{dc}{c} = -k \int_0^t dt \tag{3}$$

kde c_o je počiatočná koncentrácia v čase $t = 0$. Riešením dostanem

$$\ln\frac{c}{c_0} = -kt \quad \text{alebo} \quad c = c_0 e^{-kt} \tag{4}$$

Sacharóza aj produkty jej rozkladu sú opticky aktívnymi látkami, t. j. sú schopné meniť uhol otáčania roviny prechádzajúceho polarizovaného svetla. Sacharóza je pravotočivá, zatiaľ čo ekvimolárna zmes glukózy a fruktózy otáča rovinu polarizovaného svetla doľava, pretože ľavotočivá fruktóza je aktívnejšia ako pravotočivá glukóza. Výsledkom inverzie je pokles otáčavosti pravotočivého roztoku sacharózy, až sa roztok napokon stane ľavotočivým. Na základe toho môžeme priebeh inverzie sledovať polarimetricky.

Uhol otočenia roviny polarizovaného svetla v roztokoch je priamo úmerný koncentrácii c opticky aktívnej látky a dĺžke kyvety d

$$\alpha = [\alpha]_\lambda^t \, d \; c \tag{5}$$

kde $[\alpha]^t_\lambda$ je špecifická otáčavosť a značí uhol otočenia po prechode 10 cm hrubou vrstvou roztoku, obsahujúceho opticky aktívnu látku o koncentrácii 1 g/ml. Špecifická otáčavosť sa vzťahuje na určitú teplotu t a na svetlo určitej vlnovej dĺžky λ (najčastejšie sa používa žltá D-čiara sodíkového spektra). Vzhľadom na konštantnosť hodnôt $[\alpha]^t_\lambda$ a d pri danom meraní, môžeme pripísať otáčavosti sacharózy na počiatku reakcie uhol α_0, otáčavosti roztoku v čase t uhol α_t a otáčavosti invertu po skončení hydrolýzy uhol α_∞. Potom pre zmenu optickej otáčavosti v čase

$t = 0$ platí $\alpha_0 - \alpha_\infty \approx c_0$ (6)

t $\alpha_t - \alpha_\infty \approx c$ (7)

Vzhľadom k vzťahom (6) a (7) rovnicu (4) môžeme písať v tvare

$$\ln (\alpha_t - \alpha_\infty) = \ln (\alpha_0 - \alpha_\infty) - k\,t \quad (8)$$

Zo smernice a úseku priamkovej závislosti ln $(\alpha_t - \alpha_\infty)$ na t môžeme stanoviť **rýchlostnú konštantu *k* a otáčavosť sacharózy na počiatku merania α_0.**

Potreby:

Polarimeter, sodíková výbojka, termostat, 2 odmerné banky 50 ml, kadičky 50 a 100 ml, pipety, sacharóza, roztok 1 mol dm^{-3} HCl.

Postup práce:

Navážime 10 g sacharózy a rozpustíme ju destilovanou vodou v kadičke. Roztok sacharózy prelejeme do 50 ml odmerky a doplníme po rysku destilovanou vodou. Keďže hodnotu α_0 nemôžeme zmerať okamžite pri zmiešaní roztokov, tak hodnotu uhla otáčania v čase $t = 0$ zistíme tak, že 10 ml pôvodného roztoku sacharózy zriedime 20 ml destilovanej vody a zmeriame α_0. (Tento úkon je vhodné realizovať ešte pred kinetickým meraním.)

Ďalej z pripraveného pôvodného roztoku sacharózy odpipetujeme 20 ml do jednej kadičky a do druhej kadičky si pripravíme 40 ml 1 mol dm^{-3} HCl. Kyselinu vlejeme do sacharózy a od toho okamžiku začne prebiehať inverzia sacharózy a je potrebné merať čas reakcie. Zmes dôkladne premiešame a snažíme sa ju rýchlo naplniť do polarimetrickej kyvety. (Kyvetu sme predtým opláchli destilovanou vodou aj meraným roztokom, aby sa nezriedil). Hneď po naplnení zistíme uhol otočenia roviny polarizovaného svetla, ďalšie merania vykonávame po dobu 1 hodiny v určitých časových intervaloch od okamihu zmiešania roztokov (napr. 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40.....60 min.)

Pretože inverzia prebehne pri týchto podmienkach úplne iba asi za 3 dni, je výhodnejšie hodnotu α_∞ získať tak, že roztok, ktorý po zmiešaní HCl a sacharózy zostal v kadičke po naplnení kyvety, prelejeme do suchej 50 ml odmerky. Odmerku termostatujeme (alebo zahrievame na vodnom kúpeli) pri teplote 50 - 55 °C až do ukončenia kinetických meraní. Po ochladení na pôvodnú teplotu naplníme kyvetu týmto roztokom a stanovíme hodnotu α_∞ v čase t_∞.

Vyhodnotenie výsledkov:

V protokole uvedieme teplotu roztoku (miestnosti) počas kinetických meraní, ďalej α_0 a α_∞, získané meraním, v tabuľke uvedieme t, α_t, $\alpha_t - \alpha_\infty$, ln $(\alpha_t - \alpha_\infty)$. Z údajov v tabuľke zostrojíme grafy $\alpha_t - \alpha_\infty = f(t)$ a ln $(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$.

Priamkovú závislosť (8) použijeme pre určenie rýchlostnej konštanty *k* a grafickej hodnoty α_0. Zo smernice priamky vyjadríme hodnotu rýchlostnej konštanty. Extrapoláciou na nulovú hodnotu (teda z priesečníka priamky s osou y) a následným výpočtom určíme α_0 a porovnáme ju s nameranou hodnotou.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Viem aké produkty vznikajú pri inverzii sacharózy.			
Viem ako sa najjednoduchšie polarizuje monochromatické svetlo.			
Viem prečo sa v polarimetrii používa vlnová dĺžka 589 nm – sodíkové svetlo.			
Viem prečo niektoré látky otáčajú rovinu polarizovaného svetla doľava, iné doprava.			
Viem čo je racemát.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

14. Kinetika hydrolýzy esteru

Úlohy:

1. Stanovenie rýchlostnej konštanty hydrolýzy octanu etylnatého pre dve teploty v rozmedzí 18 - 40 °C.
2. Určenie aktivačnej energie a frekvenčného faktora zo závislosti rýchlostnej konštanty hydrolýzy na teplote.

Princíp:

Hydrolýza octanu etylnatého v zásaditom prostredí prebieha podľa rovnice

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

Pre rýchlosť reakcie 2. poriadku všeobecne platí

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)\,(b-x) \tag{1}$$

kde *a*, *b* sú počiatočné koncentrácie východiskových látok (ester a hydroxid), *(a-x)* resp. (*b-x*) sú koncentrácie východiskových látok v čase *t*, ktorý meriame od okamihu zmiešania, *x* je koncentrácia látok vznikajúcich v čase *t*, *k* je rýchlostná konštanta.

Ak upravíme podmienky pokusu tak, aby počiatočné koncentrácie oboch východiskových látok boli rovnaké ($a = b$), pre rýchlosť reakcie platí

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^2 \tag{2}$$

Úpravou a riešením rovnice (2) dostaneme pre rýchlostnú konštantu hydrolýzy vzťah

$$k = \frac{x}{t(a-x)\,a} \quad \text{alebo} \quad kt = \frac{x}{(a-x)\,a} \tag{3}$$

Časový priebeh reakcie môžeme sledovať meraním koncentrácie OH^- iónov titráciou vzoriek, odoberaných z reakčnej zmesi v určitých časových intervaloch, alebo meraním elektrickej vodivosti reakčnej zmesi.

Merná vodivosť reakčnej zmesi v čase $t = 0$ je podľa Kohlrauschovho zákona o nezávislom putovaní iónov daná vzťahom

$$\kappa_0 = \left(\Lambda_{Na^+} + \Lambda_{OH^-}\right) a \tag{4}$$

V priebehu reakcie sú veľmi pohyblivé ióny OH^- nahradzované menej pohyblivými octanovými iónmi (ďalej Ac^-), čo sa zreteľne prejaví na vodivosti roztoku. Koncentráciu octanových iónov (*x*) v čase *t* vypočítame z nameraných merných vodivostí.

V zriedenej reakčnej zmesi pre mernú vodivosť v čase t platí

$$\kappa_t = \Lambda_{Na^+} a + \Lambda_{OH^-}(a-x) + \Lambda_{Ac^-} x \tag{5}$$

kde Λ_{Na^+}, Λ_{OH^-} a Λ_{Ac^-} sú mólové vodivosti príslušných iónov.

Odčítaním rovnice (4) od rovnice (5) dostaneme pre koncentráciu octanu v čase t

$$x = \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\Lambda_{OH^-} - \Lambda_{Ac^-}} = \frac{C\,(G_0 - G_t)}{\Lambda_{OH^-} - \Lambda_{Ac^-}} \tag{6}$$

kde κ_0 a κ_t je merná vodivosť reakčnej zmesi v čase $t = 0$, resp. v čase t.

Aktivačnú energiu E_A a frekvenčný faktor A zistíme zo závislosti rýchlostnej konštanty k na teplote T (z Arrheniovej rovnice)

$$k = A \exp\,(-E_A/RT) \tag{7}$$

alebo

$$\log k = \log A - \frac{E_A}{2{,}303\,RT} \tag{8}$$

Pomocou frekvenčného faktora A môžeme vypočítať aktivačnú entropiu $S^{\neq}$, ktorá je pre reakcie v roztoku daná vzťahom

$$A = k_B T/h \exp(S^{\neq}/R) \tag{9}$$

kde $k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1} je Boltzmannova konštanta a $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J s je Planckova konštanta.

Výpočet mólovej vodivosti pri teplote odlišnej od 25 °C podľa vzťahu

$$\Lambda_t = \Lambda_{25\,°C}\,[1 + \beta\,(t-25)] \tag{10}$$

Potreby:

Konduktometer, vodivostná nádobka, termostat, odmerka 100 ml, pipety 1 ml a 25 ml, stopky, 0,02 mol dm^{-3} NaOH, octan etylnatý (ďalej EtAc).

Postup práce:

Pripravíme si (podľa možnosti čo najpresnejšie) 100 ml 0,02 mol dm^{-3} octanu etylnatého. Merná hmotnosť EtAc je 0,901 g cm^{-3}. Do vodivostnej nádobky napipetujeme 25 ml 0,02 mol dm^{-3} NaOH a odmeriame jeho mernú vodivosť. Do kadičky vedľa napipetujeme 25ml 0,02 mol dm^{-3} EtAc. Vlejeme do vodivostnej nádobky ku NaOH, dobre pomiešame a ihneď zapneme stopky a meriame čas reakcie. Za čas $t = 0$ volíme okamih, v ktorom boli oba roztoky zmiešané, ale vodivosť v čase $t = 0$ udávame vodivosťou čistého NaOH. Vodivosť reakčnej zmesi meriame každých 5 minút, neskôr aj v dlhších časových intervaloch (spolu asi 60 min.) pri konštantnej teplote.

Zvolíme si ďalšiu teplotu (aspoň o 10 °C odlišnú) a celé meranie opakujeme.

Vyhodnotenie výsledkov:

Do tabuľky zapisujeme nasledovné údaje: čas t, κ_t, $\kappa_0 - \kappa_t$, x, $\frac{x}{(a-x)a}$, k.

Z jednotlivých hodnôt k vypočítame priemernú hodnotu $\bar{k}$ a jej smerodajnú odchýlku. Takto získanú hodnotu rýchlostnej konštanty porovnáme s hodnotou ***k* získanou graficky zo smernice závislosti podľa rovnice (3)**. Do ďalšej tabuľky vpisujeme údaje T, $1/T$, k, log k **a vynesieme grafickú závislosť log *k* na 1/*T*.** Zo smernice tejto závislosti vypočítame aktivačnú energiu E_A a z úseku na osi log k určíme frekvenčný faktor A a aktivačnú entropiu $S^{\neq}$.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Poznám Kohlrauschov zákon.			
Viem definovať aktivačnú energiu.			
Viem prečo je možné sledovať hydrolýzu esteru práve meraním vodivosti.			
Viem ako sa prenáša elektrický prúd v roztokoch elektrolytov.			
Viem, prečo ióny H^+ vedú elektrický prúd iným spôsobom, ako všetky ostatné ióny.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	

2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

15. Stanovenie rýchlosti napučiavania

Úlohy:

1. Stanovenie rýchlosti a rýchlostnej konštanty napučiavania želatíny pri teplotách pod 22 °C a nad 22 °C výpočtom a graficky.

Princíp:

Napučiavanie (bobtnanie) je prijímanie kvapalín alebo pár vratnými xerogélmi (makromolekulové látky) za súčasného zväčšovania ich objemu, čím sa menia aj ich vlastnosti - sú viac elastické, niektoré až viskózne. Napučiavanie môže byť obmedzené a neobmedzené. Je určované viacerými faktormi (teplota, tlak, povaha kvapaliny - adsorbátu, druh a koncentrácia prítomných elektrolytov), preto je to jav selektívny. Veľmi závisí aj od povahy xerogélu, t. j. od toho, či je zosietený hlavnými alebo vedľajšími väzbami, ktoré určujú elastickosť. Pri zosietení cez dotykové plochy fyzikálnej povahy je napučiavanie neobmedzené a po určitom čase môže dôjsť k úplnému rozpusteniu gélu, čiže k peptizácii. Pri zosietení chemickými väzbami je napučiavanie obmedzené, gél zostáva v tuhej forme, lebo prijíma iba určité maximálne množstvo adsorbátu. Napr. želatína napučiava do 22 °C obmedzene, nad 22 °C neobmedzene.

Rýchlosť napučiavania vystihuje diferenciálna rovnica, ktorá charakterizuje monomolekulové reakcie

$$v = \frac{dm}{dt} = k(m_{\max} - m) \tag{1}$$

kde m je množstvo adsorbátu viazaného na hmotnostnú jednotku napučiavanej látky za čas t, m_{max} je maximálne množstvo adsorbátu pri rovnováhe, $k = D\ s/d$ je rýchlostná konštanta, pričom D je difúzny koeficient, s je povrch a d je hrúbka gélu.

Pri grafickom riešení rovnice (1) vynesieme závislosť $m = f\ (t)$ a zostrojíme dotyčnice v jednotlivých experimentálnych bodoch. Hodnoty smerníc dotyčníc dm/dt v každom bode určujú príslušné rýchlosti napučiavania (obr. 1).

Po úprave rovnice (1) dostaneme úsekový tvar rovnice priamky

$$m = m_{\max} - \frac{1}{k}\frac{dm}{dt} \tag{2}$$

ktorú môžeme zostrojiť vynesením závislosti $m = f\ (dm/dt)$. Z úseku a smernice tejto závislosti zistíme hodnoty m_{max} a k. Rýchlostnú konštantu k môžeme zistiť aj iným spôsobom, keď poznáme hodnotu m_{max}. Integrovaním rovnice (1) v medziach od 0 po m, resp. od 0 po t a následnou úpravou dostaneme vzťah

$$\log\left(m_{\max} - m\right) = \log m_{\max} - \frac{k}{2{,}303}\ t \tag{3}$$

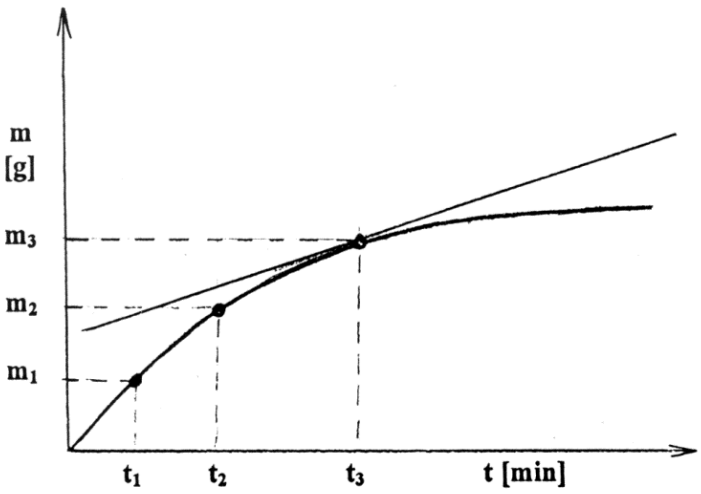
Zo smernice grafickej závislosti $\log\ (m_{max} - m) = f\ (t)$ môžeme vypočítať hodnotu rýchlostnej konštanty k.

Potreby:

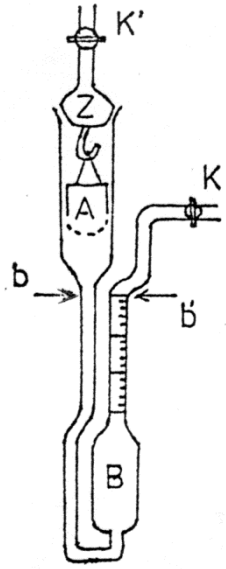
Termostat, aparatúra podľa Dogadkina, stopky, pipeta, kadička, želatína (v prípade napučiavania kaučuku sa používa benzén), veľká injekčná striekačka (25 ml) alebo balónik.

Postup práce:

Aparatúrou podľa Dogadkina (obr. 2) stanovujeme pohltené množstvo kvapaliny objemovou metódou. Celá aparatúra musí byť dôkladne vyčistená viacnásobným prepláchnutím etanolom alebo metanolom, ďalej viacnásobným prepláchnutím destilovanou vodou. Je vhodné uchovávať aparatúru naplnenú destilovanou vodou, aby boli sklené steny dobre zmáčané a pri spúšťaní hladiny kvapaliny neostávali na nej veľké kvapky vody.



Obr. 1 *Závislosť pohlteného množstva kvapaliny od času*



Obr. 2 *Prístroj na sledovanie napučiavania podľa Dogadkina*

Pomocou pipety naplníme kvapalinou (vodou) aparatúru po značky b a b´. Odváženú vzorku gélu umiestnime do závesného skleného sitka A (maximálne 2 vrstvy granúl, musíme počítať so vzrastom objemu). Ak pracujeme pri obidvoch teplotách, volíme rovnaké navážky. Po vytemperovaní a vyrovnaní hladín na značky b, b´, vytlačíme pomocou injekčnej striekačky (alebo balónika) nasadenej na kohút K kvapalinu z dolného zásobníka B do hornej banky so zaveseným sitkom A tak, aby celá vzorka bola ponorená, ale aby nedošlo k vyplaveniu granúl zo sitka, postriekaniu stien alebo styku kvapaliny s horným zábrusom. Potom oba kohúty K, K´ zatvoríme. Od okamihu ponorenia vzorky do kvapaliny začíname odčítavať čas s presnosťou ± 5 s. Pre želatínu je vhodné vykonať meranie v intervaloch 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 110, 130 … min. od prvého ponorenia vzorky (pre kaučuk volíme kratšie intervaly). Po uvedenom časovom intervale otvoríme kohúty a opatrne spustíme kvapalinu tak, aby v ľavom ramene bola hladina presne na značke b. V pravom ramene odčítame úbytok kvapaliny V, ktorý zapíšeme aj s aktuálnym časom, v ktorom bol odčítaný. Po odčítaní úbytku opäť pretlačíme kvapalinu do hornej banky so sitkom.

Vyhodnotenie výsledkov:

Údaje spracujeme do tabuľky: *t, V, m, dm/dt* (vrátane jednotiek), log $(m_{max}-m)$. Zostrojíme grafické závislosti $m = f(t)$, $m = f(dm/dt)$, log $(m_{max} - m) = f(t)$. **Rýchlostnú konštantu *k* zistíme zo smernice závislostí (2) a (3) a porovnáme.**

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Rozumiem pojmu obmedzené a neobmedzené napučiavanie.			
Viem, že napučiavanie je čisto fyzikálny problém.			
Viem ako sa dá vypočítať tlak rozpúšťadla pri napučiavaní.			
Viem popísať grafickú závislosť zmeny objemu absorbenta na čase.			
Viem, prečo bunky prasknú pri styku s destilovanou vodou.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

16. Kinetika adsorpcie kyseliny na aktívnom uhlí

Úlohy:

1. Zistenie množstva adsorbovanej kyseliny octovej na aktívnom uhlí v závislosti od času $m = f(t)$.
2. Experimentálne stanovenie času, za ktorý nastane stav nasýtenia adsorbenta pri konštantnej teplote, konštantnej koncentrácii adsorptíva a konštantnej hmotnosti adsorbenta.
3. Grafické určenie stavu nasýtenia adsorbenta a výpočet adsorpčnej mohutnosti (schopnosti) adsorbenta v jednotkách mol kg^{-1} a mol m^{-2}.

Princíp:

Pohlcovanie plynov, pár, kvapalín a rozpustených látok z roztoku vo forme tenkej priľahlej vrstvy na povrchu tuhej pórovitej látky nazývame **adsorpciou**, kým rozpúšťanie v celom objeme tuhej fázy je **absorpcia**. Obidva deje prebiehajú často súčasne a ich výsledok je tzv. **sorpcia**. Z uvedeného vyplýva, že adsorpcia je zmena koncentrácie látky na rozhraní fáz vplyvom pôsobenia povrchových síl. Podľa charakteru síl, ktoré pôsobia medzi adsorbentom (fáza, na povrchu ktorej sa koncentrácia adsorbovanej zložky systému zvyšuje) a adsorptívom (zložka systému, ktorá je adsorbovaná) rozoznávame niekoľko druhov adsorpcie: fyzikálnu, polárnu a chemickú. Pri fyzikálnej adsorpcii sú adsorbované častice viazané na povrch adsorbenta pomerne slabými silami, podobnými van der Waalsovým silám. Pri chemickej adsorpcii (chemisorpcii) je väzba oveľa pevnejšia, podobná chemickej väzbe. Chemisorpcia je špecifická a závisí od chemických vlastností molekúl adsorbenta aj adsorptíva, naopak fyzikálna adsorpcia nie je natoľko špecifická, môže prebiehať v každom systéme pri nízkych alebo stredných teplotách. Pri adsorpcii elektrolytov (polárna adsorpcia) sa pozorujú javy, ktoré súvisia s veľkosťou a charakterom elektrických nábojov uplatňujúcich sa v povrchu, t. j. ióny sú pútané k povrchu elektrostatickými silami. Polárnu adsorpciu považujeme za prechodnú medzi fyzikálnou adsorpciou a chemisorpciou.

Množstvo adsorbovanej látky závisí od merného povrchu adsorbenta, od koncentrácie resp. tlaku adsorptíva v roztoku, od teploty a od charakteru viazaných molekúl. Vzťahy, ktoré vyjadrujú závislosť množstva adsorbovanej látky na koncentrácii resp. tlaku pri rovnováhe za konštantnej teploty, nazývame **adsorpčnými izotermami**. Pri nižších koncentráciách resp. tlakoch možno použiť Freundlichovu adsorpčnú izotermu

$$a = \frac{x}{m} = kc^{\frac{1}{n}} = kp^{\frac{1}{n}} \qquad (1)$$

kde a je látkové množstvo adsorbovanej látky (kmol) na 1 kg adsorbenta, x je množstvo adsorbovanej látky na m kg adsorbenta, c je koncentrácia adsorbovanej látky v roztoku pri rovnováhe, k je konštanta závislá od charakteru adsorbenta aj adsorptíva, $1/n$ je konštanta závislá od teploty, ktorá nadobúda hodnoty 0,2 až 0,9 a pri vyšších teplotách sa blíži k hodnote 1.

Potreby:

Odmerné banky 250 ml (15 ks), Erlenmayerove banky (kadičky) (15 ks), titračné banky (3 ks), lieviky, odmerný valec, byreta, pipety, aktívne uhlie, 1 mol dm^{-3} CH_3COOH, fenolftaleín, 0,5 mol dm^{-3} NaOH s presným faktorom.

Postup práce:

Presný obsah kyseliny octovej pred adsorpciou c_0 zistíme titráciou na fenolftaleín ofaktorizovaným roztokom 0,1 mol dm^{-3} NaOH.

Do pätnástich baniek (kadičiek), ktoré očíslujeme (1 až 15), navážime po 1 grame aktívneho uhlia. Do každej banky vlejeme 50 ml roztoku kyseliny octovej s koncentráciou 0,1 mol dm^{-3}. Po 5 minúte roztok z prvej banky zlejeme tak, aby sme oddelili aktívne uhlie. Po 7 minútach zlejeme roztok z druhej banky. Potom zlievame roztoky z každej ďalšej banky s odstupom 3 minút. Čas adsorpcie po naliatí kyseliny meriame pre každú banku zvlášť.

Koncentráciu kyseliny v každej banke stanovíme titráciou roztokom 0,1 mol dm^{-3} NaOH na fenolftaleín. Nakoniec stanovíme koncentráciu v poslednej 15 banke po skončení meraní, cca po 60 minútach.

Vyhodnotenie výsledkov:

Do tabuľky zapisujeme spotreby titračného činidla v závislosti od času adsorpcie. Vypočítame koncentráciu kyseliny c_i v roztoku po adsorpcii. Vypočítame množstvo kyseliny m_i, ktorá je adsorbovaná na aktívnom uhlí.

Zostrojíme **grafickú závislosť** $\boldsymbol{m = f(t)}$, kde m je množstvo kyseliny adsorbované na aktívnom uhlí. Vypočítame **adsorpčnú mohutnosť adsorbenta** v jednotkách mol kg^{-1} a mol m^{-2} a porovnáme s teoretickou hodnotou.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Viem, čo je stav dynamickej rovnováhy pri adsorpcii.			
Viem, prečo molekuly adsorptíva pri adsorpcii vytvárajú monomolekulovú vrstvu na povrchu adsorbenta.			
Viem aká energia sa uvoľní pri adsorpcii.			
Viem vysvetliť čo je katalytický jed.			
Viem, prečo má adsorpcia široké využitie v kontaktnej katalytickej syntéze v systéme tuhá fáza plyn.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	

Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

17. Rozklad anhydridu kyseliny octovej

Úlohy:

1. Stanovenie aktivačnej energie reakcie hydrolýzy anhydridu kyseliny octovej.

Princíp:

Rozklad anhydridu kyseliny octovej vo vode možno opísať sumárnou stechiometrickou rovnicou

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2\ CH_3COOH \qquad (1)$$

s reakčným mechanizmom v dvoch stupňoch:

$$(CH_3CO)_2O \xrightarrow{H_2O,k_1} CH_3COO^- + CH_3CO^+$$

$$CH_3COO^- + CH_3CO^+ + H_2O \xrightarrow{k_2} 2CH_3COOH \qquad (2)$$

pričom pre rýchlostné konštanty platí, že $k_1 < k_2$.

Vznikajúca kyselina octovú ako slabá kyselina disociuje podľa rovnice

$$CH_3COOH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad (3)$$

Rýchlosť rozkladu reakcie určuje vždy najpomalší krok.

Rozkladom anhydridu kyseliny octovej a následnou disociáciou vzniknutej kyseliny octovej vznikajú voľné ióny H_3O^+.

Postupné zvyšovanie koncentrácie iónov spôsobuje zvýšenie vodivosti reakčnej zmesi. Vodivosť rastie približne lineárne s rastúcou koncentráciou vodíkových iónov. Príspevok vodivosti octanových iónov môžeme zanedbať, nakoľko ich pohyblivosť je oveľa nižšia.

Rýchlosť rozkladu je daná najpomalším stupňom, čo v tomto prípade je 1. stupeň. Rýchlostnú rovnicu vyjadrime kinetickou rovnicou I. poriadku pri nadbytku vody

$$k_{cAN}\ t = \ln\left(\frac{c_{0AN}}{c_{AN}}\right) \qquad (4)$$

kde c_{0AN} je počiatočná koncentrácia anhydridu, c_{AN} je koncentrácia anhydridu v čase t.

Platí vzťah

$$\frac{c_{AN}}{c_{0AN}} = 1 - \left(\frac{\kappa}{\kappa_{nek}}\right)^2 \qquad (5)$$

Po dosadení do rovnice (4) dostaneme

$$\ln\left[1 - \left(\frac{\kappa}{\kappa_{nek}}\right)^2\right] = -k_{cAN}\ t \qquad \text{resp.} \qquad y = -\ k_{cAN}\ t \qquad (6)$$

Potom

$$y = \ln\left[1-\left(\frac{\kappa}{\kappa_{nek}}\right)^2\right] \tag{7}$$

Meraním pri rôznych teplotách získame hodnoty rýchlostných konštánt dosadíme do lineárnej závislosti $\ln k_{cAN} = f\ (1/T)$. Zo smernice priamky vypočítame hodnotu aktivačnej energie E_A z rovnice

$$b = -\frac{E_A}{R} \tag{8}$$

kde E_A je aktivačná energie , R je univerzálna plynová konštanta.

Potreby:

Konduktometer kombinovaný s pH-metrom, vodivostná elektróda, termostat, digitálny teplomer (rozlíšenie 0,01 °C), destilovaná voda, kadičky, pipety, anhydrid kyseliny octovej, etanol.

Postup práce:

Merania vodivosti vykonáme pri troch teplotách, laboratórnej teplote, 30 °C a 50 °C. Do nádobky na meranie vodivosti nalejeme 25 ml destilovanej vody a 0,5 ml etanolu.

Po vytemperovaní a ustálení teploty pridáme 0,5 ml anhydridu kyseliny octovej. Od momentu zmiešania meriame čas a na displeji v danom čase odčítavame špecifickú vodivosť. Prvú hodnotu vodivosti odčítame po 15 sekundách a ďalšie v 30 sekundových intervaloch. Po 5 minútach odčítavame hodnoty v minútových intervaloch. Hodnoty vodivosti pri každej teplote odčítavame cca 20 min, prípadne do ustálenia meranej hodnoty vodivosti. Po meraní pri danej teplote odložíme roztok do termostatu s danou teplotou pre neskoršie meranie pre meranie hodnota κ_{nek}.

Súčasne s meraním vodivosti meriame aj pH reakčnej zmesi, nakoľko použitý konduktometer je schopný merať súčasne vodivosť aj pH. Súčasne s každým meraním zaznamenávame aj teplotu. Reakcia anhydridu s vodou je exotermická, preto je potrebné reakčnú zmes priebežne mierne ochladzovať. Z nameraných hodnôt pH potom zostrojíme závislosť pH = $f\ (t)$.

Vyhodnotenie výsledkov:

Z nameraných hodnôt zostavíme tabuľku pre každú teplotu, do tabuľky uvedieme:

Čas t (s)	K (µS/cm)	pH	$y=\ln(1-(k/k_\infty)^2)$

Do ďalšej tabuľky vložíme nasledovné údaje:

Meranie	T (K)	K_{cAN} (s^{-1})	T^{-1} (K^{-1})	$\ln(k_{cAN})$

Zostrojíme závislosť **$\ln k_{cAN} = f\ (1/T)$** a zo smernice priamky určíme hodnotu **aktivačnej energie E_A**.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Viem vysvetliť mechanizmus prenosu náboja iónmi H^+.			
Rozumiem pojmu čiastočná disociácia.			
Viem prečo vodivosť elektrolytov rastie s teplotou.			
Viem, prečo majú ióny H^+ najvyššiu vodivosť spomedzi všetkých iónov.			
Viem vysvetliť, prečo ma anhydrid takmer nulovú vodivosť.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	

2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

18. Štúdium kinetiky katalytickej reakcie

Úlohy:

1. Štúdium kinetiky oxidácie jodidu peroxodisíranom sodným pri nekatalyzovanej reakcii.
2. Štúdium kinetiky oxidácie jodidu peroxodisíranom sodným pri reakcii katalyzovanej železnatými iónmi.

Princíp:

Reakcia vznikajúceho jódu so škrobom je špecifická. Oxidáciou jodidu sodného vzniká voľný jód. Ten okamžite reaguje s tiosíranom sodným, preto je roztok bezfarebný. Intenzívne modré sfarbenie vzniká už pri minimálnom množstve prebytočného jódu, po zreagovaní všetkého tiosíranu

$$Na_2S_2O_8 + 2NaI \rightarrow 2\,Na_2SO_4 + I_2 \qquad (1)$$

Rýchlosť chemickej reakcie je vyjadrená ako

$$v = k\,c \qquad (2)$$

kde k je rýchlostná konštanta a c koncentrácia reagujúcej látky.
Pre rýchlostnú konštantu k platí Arheniova rovnica

$$k = A \exp(-E_A/RT) \qquad (3)$$

pričom A je frekvenčný faktor, E_A aktivačná energia, R univerzálna plynová konštanta.

Katalyzátor je látka, ktorá ovplyvňuje rýchlosť chemickej reakcie kladne, ale aj negatívne. Väčšina katalyzátorov zvyšuje rýchlosť chemickej, tie sa potom viac využívajú v praxi. Katalyzátor znižuje aktivačnú energiu, pretože s jedným reaktantom vytvára tzv. aktivovaný komplex, ktorý ľahko reaguje s druhým reaktantom, za vzniku produktu a uvoľnenia katalyzátora. Katalyzátor sa opäť zúčastňuje reakcie, čím sa značne urýchli priebeh reakcie. Molekuly, ktoré dosiahli hodnotu minimálnej energie, sú v aktivovanom stave a teda sa môžu zúčastniť reakcie. Schéma katalyzovanej reakcie je všeobecne známa

$$A + K \underset{k_1, k_2}{\longleftrightarrow} AK \qquad (4)$$

kde k_1 je rýchlostná konštanta priamej a k_2 je rýchlostná konštanta spätnej reakcie. Aktivovaný komplex ďalej podlieha reakcii

$$AK + B \xrightarrow{k_3} AB + K \qquad (5)$$

Pre rýchlosť katalyzovanej reakcie platí

$$v_K = \frac{k_1\, k_3\, c_A\, c_B\, c_K}{k_2 + k_3\, c_B} \qquad (6)$$

Keďže medziprodukt AK reaguje veľmi rýchlo, platí $k_2 << k_3\, c_B$

$$v_K = k_1\, c_A\, c_K \qquad (7)$$

Ak koncentrácia katalyzátora je konštantná a predpokladá sa, že počas reakcie sa jeho koncentrácia nemení, potom platí

$$v_K = k\, c_A \qquad (8)$$

Čas, ktorý uplynie od pridania peroxodisíranu do vzniku modrého sfarbenia je teda mierou reakčnej rýchlosti. Meranie je potrebné vykonávať pri viacerých teplotách.
Zo závislosti $ln\ (1/t) = f(1/T)$ vypočítame smernicu $-E_A/R$. Zo smernice určíme aktivačnú energiu pri rôznych teplotách (laboratórnej, 25, 30, 35 a 40 °C).

Potreby:

Skúmavky, odmerné banky, pipety, stopky, vodný kúpeľ, teplomer (rozlíšenie 1°C), roztok 0,2 mol dm^{-3} KI, 0,01 mol dm^{-3} $Na_2S_2O_3$, škrob, roztok 0,09 mol dm^{-3} $Na_2S_2O_8$, 0,01 mol dm^{-3} $FeSO_4$.

Postup práce:

Pripravíme si potrebné roztoky. Do skúmavky umiestnenej v termostatovanej nádobe s vodou pridáme 25 ml roztoku KI a kvapku roztoku škrobu. Pridáme 20 ml roztoku $Na_2S_2O_8$, premiešame a sledujeme oxidáciu jodidu, ktorá sa prejaví zmenu sfarbenia roztoku. Meriame čas až do vzniku intenzívneho modrého sfarbenia. Merania opakujeme pri viacerých teplotách. Postup pri katalyzovanej reakcie je ten istý, ale v kroku 2 pridáme 0,01 mol dm^{-3} $FeSO_4$.

Vyhodnotenie výsledkov:

Výsledky meraní zapíšeme do tabuľky s hodnotami teploty a času. Zostrojíme grafy závislosti $ln\ (1/t) = f\ (1/T)$. **Zo smerníc priamok vypočítame aktivačné energie pre katalyzovanú a nekatalyzovanú reakciu**. Aktivačná energia katalyzovanej reakcie by mala byť nižšia ako u reakcie nekatalyzovanej.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Viem vysvetliť pojem katalýza.			
Rozumiem pojmu autokatalýza.			
Viem, ak vplyv má katalyzátor na rýchlostnú konštantu reakcie.			
Rozumiem, prečo katalyzovaná reakcia potrebuje nižšiu aktivačnú energiu.			
Viem, že katalyzátor môže byť vo všetkých skupenstvách.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	

Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

IV. Meranie niektorých ďalších veličín

19. Refraktometria

Úlohy:

1. Určenie indexov lomu homologického radu n-alkoholov pomocou refraktometra.
2. Pyknometrické stanovenie mernej hmotnosti (hustoty) n-alkoholov.
3. Vyjadrenie merných a mólových refrakcií jednotlivých látok na základe nameraných údajov.
4. Určenie relatívnych molekulových hmotností jednotlivých meraných látok a ich porovnanie so skutočnými hodnotami.
5. Zistenie mólovej refrakcie $-CH_2-$ skupiny.

Princíp:

Refraktometria je optická metóda na zisťovanie indexu lomu látok v kvapalnom alebo tuhom skupenstve. Index lomu n je fyzikálna veličina, ktorá je mierou optickej hustoty skúmaného prostredia. S narastaním optickej hustoty prostredia klesá rýchlosť šírenia svetla a zväčšuje sa index lomu. Ak je látka chemickým indivíduom, index lomu je fyzikálnou konštantou (pri nezmenených podmienkach). Preto môžeme index lomu využiť na kvalitatívnu analýzu (identifikácia látky, štruktúrna analýza organických látok) a kvantitatívnu analýzu (obsah rozpustenej látky v roztoku, kontrola čistoty kvapalných alebo tuhých kryštalických látok). Absolútny index lomu prostredia N je daný vzťahom

$$N = \frac{c}{v} \tag{1}$$

kde c je rýchlosť svetla vo vákuu (3.10^8 m s^{-1}), v je rýchlosť svetla v prostredí.

Prechod svetla rozhraním dvoch optických prostredí sa riadi **Snellovým zákonom lomu**

$$n = \frac{N_1}{N_2} = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} \tag{2}$$

kde n je relatívny index lomu, N_1, N_2 absolútne indexy lomu prostredí, α uhol dopadu lúča v prostredí 1, β uhol lomu v prostredí 2.

Ak svetlo dopadá na rozhranie pod uhlom $0° < \alpha > 90°$ (počítané od kolmice, t. j. kolmý smer na rozhranie znamená dopad pod uhlom 0°), čiastočne sa odráža pod tým istým uhlom, čiastočne sa láme. Ak svetlo prechádza z opticky redšieho do opticky hustejšieho prostredia ($N_1 < N_2$), dochádza k tzv. lomu ku kolmici, t. j. uhol lomu je menší ako uhol dopadu. Ak $N_1 < N_2$ a dopadajúce svetlo kĺže po rozhraní (uhol dopadu α = 90°), zodpovedajúci uhol lomu je maximálny možný a nazýva sa medzný uhol (do oblasti za medzným uhlom sa svetlo nedostane, je v tieni). Ak $N_1 > N_2$, a svetlo dopadá na rozhranie pod menším ako medzným uhlom, dochádza k tzv. lomu od kolmice, t. j. uhol lomu je väčší ako uhol dopadu. Ak uhol dopadu α dosiahne veľkosť medzného uhla, svetlo sa ani neláme, ani neodráža ale „ kĺže“ po rozhraní. Pri každom väčšom uhle dopadu ako medzný uhol sa všetko svetlo odrazí, ide o totálny odraz.

Ak dopadá svetlo kolmo na rozhranie (α = 0°), prechádza do druhého prostredia bez zmeny smeru šírenia.

Index lomu je závislý na hustote látky, jej polarizovateľnosti, teplote, tlaku a koncentrácii. Ďalej závisí od vlnovej dĺžky použitého elektromagnetického žiarenia, preto sa pri presných meraniach indexu lomu používa monochromatické žiarenie, obvykle sa používa vlnová dĺžka žltej D čiary sodíkového spektra. Vlnová dĺžka tohto žiarenia sa označuje písmenami alebo číselným údajom, ktorý sa pripája ako index k symbolu indexu lomu. Závislosť indexu lomu od teploty je nepriamo úmerná. So zvyšovaním teploty index lomu klesá a preto sa pri presných meraniach musí udržiavať konštantná teplota. Závislosť indexu lomu od koncentrácie je priamo úmerná, čo sa využíva na stanovenie cukrov, bielkovín, alkoholov, solí, kyselín a hydroxidov.

Závislosť indexu lomu od hustoty vyjadruje veličina merná refrakcia *r*. Má povahu špecifickej konštanty, ktorej hodnota nezávisí od koncentrácie, teploty, ani od tlaku. Možno ju vypočítať z Lorenz – Lorentzovho vzťahu

$$r = \frac{R_M}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{1}{\rho} \tag{3}$$

kde *n* je index lomu , *r* merná refrakcia [$m^3\ kg^{-1}$, $cm^3\ g^{-1}$], ρ je hustota.

Ak sa merná refrakcia vynásobí mólovou hmotnosťou, dostaneme **mólovú refrakciu R_M** v [$cm^3\ mol^{-1}$]

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{M}{\rho} \tag{4}$$

Je to dôležitá veličina z hľadiska určovania štruktúry a typu väzieb najmä organických látok. Teoretickú hodnotu mólovej refrakcie možno získať ako súčet atómových refrakcií prvkov, ktoré vytvárajú danú molekulu.

Kým index lomu závisí od mnohých parametrov, mólová, resp. merná refrakcia nezávisí ani od teploty a ani od tlaku. Hodnota výrazov (3) a (4) je závislá iba na povahe látky a je pre ňu charakteristická. Tieto hodnoty sa stanovujú experimentálne pomocou merania indexu lomu a mernej hmotnosti alebo z príspevkov refrakcií jednotlivých atómov a väzieb.

Mólovú refrakciu možno s dostatočnou presnosťou považovať za aditívnu veličinu.

V niektorých prípadoch sa používa refraktometra na overovanie navrhovanej štruktúry organickej látky. Postupuje sa pri tom tak, že z indexu lomu skúmanej látky sa vypočíta mólová refrakcia, ktorej hodnota sa potom porovnáva s hodnotou vypočítanou ako súčet tzv. atómových refrakcií, ktoré závisia nielen od druhu prvku, ale aj od spôsobu jeho väzby.

Klasická refraktometria je vhodná aj pre stanovenie koncentrácie látky v roztoku, tvoreného napríklad zmesou dvoch organických kvapalín. Vychádza sa spravidla z kalibračných kriviek získaných skúmaním roztokov o známom zložení.

Aditívny charakter mólovej refrakcie sa využíva aj pri analýze zmesí, pre ktoré platí

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{M}{\rho} = \sum_{i=1}^{k} x_i R_i \tag{5}$$

kde x_i sú mólové zlomky zložiek a $M = \sum_{i=1}^{k} x_i M_i$, pričom $\sum_{i=1}^{k} x_i = 1$

Index lomu sa meria pre identifikáciu látky, alebo častejšie pre stanovenie jej čistoty. Empiricky bolo zistené, že v mnohých prípadoch organických zlúčenín (alifatické n-alkoholy, parafíny, polyetylénoxidy, polysiloxány) je možné index lomu využiť pre stanovenie relatívnej molekulovej hmotnosti. Pre empiricky zistené vzťahy

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{1}{\rho}=\frac{a}{M}+b \tag{6}$$

$$n=\frac{a'}{M}+b' \tag{7}$$

boli stanovené hodnoty konštánt a, b, a', b' v tabuľke 1.

Tab. 1 *Hodnoty konštánt a, b, a', b'*

Organické látky	a	b	a'	b'
parafíny	1,4281	0,3307	-8,16885	1,46985
alif. N – alkoholy	-2,3630	0,3306	-4,86073	1,46574
polyetylénoxidy	-1,5673	0,2518	-2,55269	1,46979
polysiloxány	7,9334	0,2514	-4,81120	1,40321

Konštanty a, a' sú charakteristické pre koncové skupiny, konštanty b, b' pre vnútorné členy reťazca jednotlivých homologických radov. Pomocou rovnice (7) je možné stanoviť molekulové hmotnosti makromolekulových látok (rádovo 10^4) s chybou menšou ako 20 %.

Tab. 2 *Hodnoty refrakcií niektorých atómov, väzieb a atómových skupín*

Atómy, väzby a atómové skupiny	R_D [cm^3 mol^{-1}]	Atómy, väzby a atómové skupiny	R_D [cm^3 mol^{-1}]
C	2,591	C ≡ C nekoncová	6,240
H	1,028	O – H v alkoholoch	2,546
>O	1,643	CH_3	5,653
= O	2,122	C_2H_5	10,300
H – H	2,080	n C_3H_7	14,965
C – O – H	3,230	n C_4H_9	19,585
C – H	1,676	n C_5H_{11}	24,250
C – C	1,296	n C_6H_{13}	28,855
C = C	4,170	n C_7H_{15}	33,550
C ≡ C koncová	5,820	n C_8H_{17}	38,135

Potreby:

Refraktometer, pyknometre, kadičky, termostat, n-alkoholy, filtračný papier.

Postup práce:

Na overenie aditivity mernej refrakcie použijeme sadu roztokov dvoch neobmedzene miešateľných kvapalín metanol - etanol, ako aj čistý metanol, etanol, n-propanol, izo-propanol, n-butanol a izo-butanol. Koncentrácia dvojzložkovej sústavy je vyjadrená v objemových percentách.

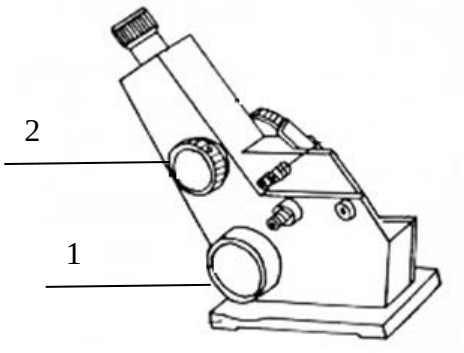
Na stanovenie mólovej refrakcie -CH_2- skupiny R_{CH_2}, acyklických zlúčenín použijeme sadu alifatických alkoholov, t. j. metanol, etanol, n-propanol, n-butanol.

Najskôr stanovíme hustotu (mernú hmotnosť) všetkých meraných vzoriek pyknometrickou metódou, ktorá je založená na porovnaní hmotností rovnakých objemov meranej kvapaliny a kvapaliny, ktorej mernú hmotnosť poznáme. Platí vzťah

$$\rho^{20} = \frac{m}{m_0}(\rho_0^{20} - \rho) + \rho \tag{8}$$

kde m je hmotnosť vzorky, m_0 je hmotnosť destilovanej vody, $\rho_0^{20} = 0{,}99823\ \mathrm{g\ cm^{-3}}$ je merná hmotnosť destilovanej vody, $\rho = 0{,}0012\ \mathrm{g\ cm^{-3}}$ je merná hmotnosť vzduchu pri 20 °C. Hodnoty m a m_0 získame z rozdielu hmotností pyknometra naplneného príslušnou kvapalinou a prázdneho suchého pyknometra.

Vzorky alkoholov postupne nakvapkáme na osvetľovací hranol refraktometra. Styčné plochy osvetľovacieho a meracieho hranola pritlačíme k sebe a upevníme. Pozeráme do okulára a otáčaním dolnej skrutky 1 otáčame obidva spojené hranoly tak, aby bolo viditeľné rozhranie medzi svetlom a tmou blízko stredu nitkového kríža. Hornou skrutkou 2 natáčame kompenzačný hranol tak, aby rozhranie svetla a tmy bolo ostré, čierno-biele a nepozorovali sme rozklad svetla na jednotlivé spektrálne farby. Keď je rozhranie ostré, dolnou skrutkou ho umiestnime presne do stredu nitkového kríža a v okulári odčítame index lomu n (s presnosťou na 10^{-4}). Hranoly utrieme filtračným papierom a rovnakým postupom zmeriame všetky kalibračné roztoky. Namerané údaje zapíšeme do tabuľky.



Obr. 1 *Abbého refraktometer*

Vyhodnotenie výsledkov:

Z nameraných údajov vypočítame **mernú refrakciu *r*** podľa vzťahu (3), na základe rovníc (6) a (7) **relatívne molekulové hmotnosti *M* a mólové refrakcie R_M,** využijúc pritom **stanovené *M***. Namerané indexy lomu jednotlivých vzoriek, ako aj ich merné hmotnosti a z nich vypočítané údaje zhrnieme do tabuľky. Hodnoty mólových refrakcií, získaných na základe merania porovnáme s hodnotami získanými na základe výpočtu z tabuľkových údajov (tab. 2).

Pre dvojzložkovú sústavu **metanol – etanol vynesieme grafickú závislosť indexu lomu od zloženia sústavy**.

Pri stanovení mólovej refrakcie -CH_2- skupiny vypočítame na základe nameraných hodnôt indexu lomu a merných hmotností mólovú refrakciu každého člena homologického radu, t. j. metanolu, etanolu, n-propanolu a n-butanolu. **Rozdiely mólových refrakcií** potom udávajú mólovú refrakciu homologického prírastku. Za výslednú hodnotu berieme aritmetický priemer, ktorý uvedieme spolu s relatívnou chybou σ.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Viem prečo sa svetelný lúč na rozhraní prostredí láme.			
Pochopil som vplyv vlnovej dĺžky svetla na index lomu meranej látky.			
Viem aké základné kritérium musí spĺňať látky, aby sa dal index lomu zmerať.			
Viem prečo je index lomu reálnych látok vždy väčší ako 1,00.			
Poznám fyzikálne vplyvy na index lomu konkrétnej látky.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

20. Štúdium absorpčných spektier

Úloha:

1. Zostrojenie absorpčnej krivky $A = f(\lambda)$ daného roztoku na základe merania absorbancie.
2. Overenie platnosti Lambertovho a Beerovho zákona:
   a) vynesením funkčnej závislosti $A = f(c)$,
   b) vynesením funkčnej závislosti $A = f(l)$.
3. Stanovenie absorpčného koeficientu ε.

Princíp:

Vzťah medzi absorpciou žiarenia, koncentráciou absorbujúcej látky c a hrúbkou vrstvy absorbujúceho prostredia l je vyjadrený Lambertovým a Beerovým zákonom

$$I = I_0\, 10^{-\varepsilon c l} \tag{1}$$

kde I_0 je intenzita žiarenia dopadajúceho na vzorku (kyvetu), I je intenzita žiarenia vystupujúceho zo vzorky (kyvety) a ε je mólový alebo merný absorpčný koeficient (podľa jednotiek, v ktorých je udaná koncentrácia).

Podiel I/I_0 sa nazýva transmitancia T (predtým priepustnosť)

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon c l} \tag{2}$$

Transmitancia môže nadobúdať hodnoty 0 až 1, pričom spravidla sa udáva v percentách.

Dekadický logaritmus prevrátenej hodnoty transmitancie je **absorbancia *A*** (predtým extinkcia)

$$A = \log\frac{1}{T} = -\log T = \varepsilon\, c\, l \tag{3}$$

Absorbancia A nadobúda hodnoty 0 až ∞. Pre neabsorbujúce roztoky platí: A=0, T=100 %, pre úplne absorbujúce A= ∞, T=0 %.

Absorbancia je aditívna funkcia, preto, keď je v roztoku prítomných viac absorbujúcich látok, platí

$$A = l \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i\, c_i \tag{4}$$

Lambertov a Beerov zákon platí pre zriedené roztoky $c < 10^{-2}$ mol dm^{-3}. Pri vyšších koncentráciách je závislosť ovplyvnená aj zmenami indexu lomu meraného roztoku. Platnosť Lambertovho a Beerovho zákona je obmedzovaná určitými odchýlkami, ktoré sú spôsobované jednak chemickými pochodmi prebiehajúcimi v roztoku, tieto sa nazývajú pravými odchýlkami (disociácia, asociácia, hydrolýza, tvorba komplexov), jednak odchýlkami čiste fyzikálneho charakteru, ktoré sa nazývajú zdanlivé. Hlavnou príčinou zdanlivých odchýliek je nedostatočne monochromatické svetlo.

Pri meraní sa používa svetlo takej vlnovej dĺžky λ, ktoré je skúmaným farebným roztokom **najviac absorbované (t. j. kde absorpčná krivka roztoku vykazuje maximum).**

Potreby:

Spektrofotometer, digitálny UV-VIS spektrofotometer, zásobné roztoky $KMnO_4$ ($CuSO_4$, $K_2Cr_2O_7$) vhodných koncentrácií, odmerné banky, pipety, meracie kyvety a iné.

Postup práce:

Postupným zrieďovaním zásobného roztoku o koncentrácii *c* (napr. $KMnO_4$) pripravíme roztoky o koncentráciách podľa nasledujúcich pomerov:

$$\frac{c}{2}, \frac{c}{4}, \frac{c}{6}, \frac{c}{8}, \frac{c}{10}$$

Absorbancia jednotlivých farebných roztokov sa meria pomocou jednolúčového fotokolorimetra.

Na spektrofotometri skontrolujeme, že páčka v spodnej ľavej časti predného panela je v polohe zúženia štrbiny prechodu lúča vzorkou (páčka je celkom dole). Otočným ovládačom vlnovej dĺžky nastavíme prvú hodnotu, 400 nm. Do jednej kyvety nalejeme destilovanú vodu, v kyvete nesmú byť nečistoty, vzduchové bubliny a hladina má byť nad ryskou kyvety. Kyvetu držíme zhora za matné boky, savým papierom utrieme steny, ktorými bude prechádzať lúč, kyvetu vložíme do nosníka prístroja a opatrne zasunieme dovnútra. Do druhej čistej sklenenej kyvety nalejeme farebný roztok so strednou koncentráciou a vložíme do voľného miesta v nosníku. Kým je v prístroji kyveta s vodou, stlačíme na prednom paneli prístroja tlačidlo R. Indikovaná hodnota absorbancie by sa mala vynulovať. Posunutím nosníka zasunieme do prístroja vzorku, kyvetu s vodou nevyberáme. Odčítame a zapíšeme hodnotu absorbancie vzorky z displeja.
Veľkým otočným ovládačom vlnovej dĺžky nastavíme ďalšiu hodnotu, t. j. 410 nm. Posunutím nosníka zasunieme do prístroja kyvetu s vodou. Vynulujeme a zmeriame vzorku pri ďalšej vlnovej dĺžke. Tento postup opakujeme pre ďalšie vlnové dĺžky až po 600 nm, postupujeme po 10 nm. Ak po zmene vlnovej dĺžky prístroj indikuje chybu OFL tak zmeníme otvorenie štrbiny a opäť stlačíme tlačidlo R.

Závislosť $A = f(c)$ meriame s roztokmi s rôznymi koncentráciami, pri vlnovej dĺžke λ, pri ktorej je svetlo skúmaným farebným roztokom najviac absorbované, t. j. kde absorpčná krivka roztoku vykazuje maximum. Meranie závislosti absorbancie od koncentrácie sa vykonáva s kyvetou s jednou hrúbkou (vyznačené na kyvete). Závislosť absorbancie od koncentrácie vykonáme taktiež na digitálnom UV-VIS spektrofotometri.

Závislosť $A = f(l)$ meriame s piatimi kyvetami s rôznou hrúbkou absorbujúceho prostredia, pričom koncentrácia (meriame pri strednej koncentrácii) aj vlnová dĺžka sa nemenia.

Vyhodnotenie výsledkov:

Spektrálna charakteristika

Tab. 1 *Vplyv vlnovej dĺžky na absorbanciu $A = f(\lambda)$ – spektrum*
*(Zlúčenina: **, koncentrácia ** mol dm^{-3}, l = ** cm)*

λ [nm]	*A*
400	
410....atď. až po 600	

Absorbancia má byť čo najvyššia, ale maximálna hodnota *A* nemá byť vyššia ako 1,0. Ak $A > 0{,}0$ treba zvoliť menšiu kyvetu alebo zriedenejší roztok a celé meranie zopakovať. Vynesieme **grafickú závislosť $A = f(\lambda)$ a zistíme λ_{max}. Ďalšie merania robíme len pri λ_{max}.**

Kalibračný graf

Tab. 2 *Vplyv koncentrácie na absorbanciu A = f (c) – kalibračný graf*

*(Zlúčenina: **, λ_{max} = ** nm, l = ** cm, koncentrácia základného roztoku ** mol dm^{-3})*

P. č.	Zriedenie	Koncentrácia [mol dm^{-3}]	*A*
1.	1:2		
2.	1:4		
3.	1:6		
4.	1:8		
5.	1:10		

Na základe získaných údajov **zostrojíme kalibračný graf $A = f(c)$ a z rovnice priamky stanovíme mólový absorpčný koeficient ε.**

Vplyv hrúbky kyvety na absorbanciu

Tab. 3 *Vplyv hrúbky kyvety na absorbanciu A = f (l)*

*(Zlúčenina **, koncentrácia ** mol dm^{-3}, λ_{max} = ** nm)*

P. č.	*l* [cm]	*A*
1.	0,5	
2.	1	
3.	2	
4.	3	
5.	5	

Vynesieme **grafickú závislosť $A = f(l)$.** Na základe **absorbancie neznámej vzorky stanovíme jej koncentráciu.** Z rovnice priamky je tiež možné stanoviť **mólový absorpčný koeficient ε.**

Výpočet koncentrácie neznámej vzorky

Z odmeranej absorbancie neznámej vzorky stanovíme jej koncentráciu. Neznámu vzorku si pripravíme zmiešaním ľubovoľných množstiev (cca po 5 ml) pripravených roztokov.
Z kalibračného grafu (bod 2) zistíme rovnicu priamky. Jednoduchým dosadením hodnoty nameranej absorbancie do rovnice priamky vypočítame koncentráciu neznámej vzorky.

Vyhodnotenie nameraných hodnôt z digitálneho UV-VIS spektrofotometra

Vyhodnotenie vykonáme v programe Excel, kde sme dáta importovali. Zostrojíme závislosti $A = f(\lambda)$ a $= f(c)$ a porovnáme s manuálnymi meraniami. Zo závislosti $A = f(c)$ určíme mólový absorpčný koeficient ε.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Viem vysvetliť vzťah medzi absorbanciou, transmitanciou a extinkciou.			
Viem čo je príčinou absorpcie látok vo viditeľnej oblasti spektier.			
Viem akú základnú podmienku musí spĺňať látka, aby bola vo viditeľnej oblasti merateľná.			
Viem čo je tzv. slepý pokus vo fotometrii.			
Viem vysvetliť, kedy je A intenzitná a kedy extenzitná veličina.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

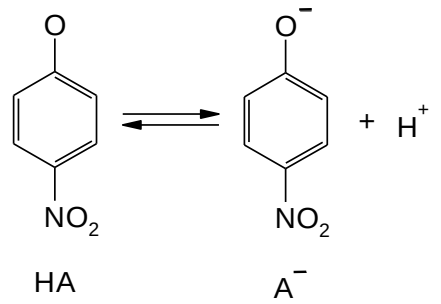
21. Stanovenie disociačnej konštanty spektrofotometricky

Úlohy:

1. Stanovenie disociačnej konštanty p-nitrofenolu na základe spektrofotometrických meraní.

Princíp:

p-nitrofenol vo vodnom roztoku disociuje podľa rovnice



(1)

Nedisociovaný p-nitrofenol je v roztoku bezfarebný, zatiaľ čo jeho anión je žltý. Využijúc skutočnosť, že kyselina a jej anión absorbujú žiarenie v rôznych spektrálnych oblastiach, môžeme pomocou spektrofotometrických meraní stanoviť disociačnú konštantu K_c p-nitrofenolu

$$K_c = \frac{c_{A^-}\ c_{H^+}}{c_{HA}} \tag{2}$$

alebo

$$K_c = \frac{\alpha\ c_{H^+}}{1-\alpha} \tag{3}$$

kde α je disociačný stupeň. Ten je daný pomerom

$$\alpha = \frac{c_{A^-}}{c_0} \tag{4}$$

kde

$$c_0 = c_{A^-} + c_{HA} \tag{5}$$

Po logaritmovaní a úprave rovnice (3) dostaneme

$$pH = pK_c + \log\frac{\alpha}{1-\alpha} \tag{6}$$

Keď rozpúšťame p-nitrofenol v tlmivých roztokoch o známom pH, roztoky majú rôznu intenzitu sfarbenia a z hodnôt absorbancie žiarenia prechádzajúceho roztokom môžeme zistiť jeho disociačný stupeň v jednotlivých roztokoch. Na základe Lambertovho a Beerovho zákona pre absorbanciu žiarenia platí

$$A = \varepsilon\ c\ l \tag{7}$$

kde ε je absorpčný (v staršej literatúre extinkčný) koeficient roztoku, c je koncentrácia roztoku, l je hrúbka vrstvy absorbujúceho roztoku. V prípade (čiastočne) disociovaného roztoku p-nitrofenolu

$$A = \varepsilon_{A^-}\ c_{A^-}\ l \tag{8}$$

Ak rozpustíme p-nitrofenol v 0,01 mol dm^{-3} NaOH, môžeme predpokladať jeho takmer úplnú disociáciu, preto

$$A_\infty = \varepsilon_{A^-}\ c_0\ l \tag{9}$$

Na základe rovníc (8) a (9) platí

$$\alpha = \frac{A}{A_\infty} \tag{10}$$

Potreby:

Spektrofotometer, pH-meter so sklenou elektródou, 9 malých kadičiek (25 ml), dve väčšie kadičky, odmerky, pipety, 0,01 mol dm^{-3} vodný roztok p-nitrofenolu, 0,01 mol dm^{-3} hydroxid sodný, 0,1 mol dm^{-3} kyselina citrónová, 0,2 mol dm^{-3} hydrogénfosforečnan disodný.

Postup práce:

Pripravíme si tlmivé roztoky zmiešaním roztokov podľa tabuľky a údaje po uskutočnení meraní do nej zapíšeme:

kys. citrónová 0,1 mol dm^{-3} [ml]	Na_2HPO_4 0,2 mol dm^{-3} [ml]	pH	A	α podľa (10)	$\frac{\alpha}{1-\alpha}$	$\log\frac{\alpha}{1-\alpha}$
10,0	10,0					
8,0	12,0					
7,3	12,7					
6,5	13,5					
5,0	15,0					
4,0	16,0					
2,0	18,0					
1,0	19,0					
0,5	19,5					

Odmeriame presné hodnoty pH jednotlivých roztokov pomocou pH-metra, ktorý sme predtým štandardizovali. Po zmeraní pH pridáme ku každému tlmivému roztoku 0,3 ml 0,01 mol dm^{-3} p-nitrofenolu. Jednotlivé roztoky sa budú líšiť intenzitou sfarbenia. Zmeriame a zapíšeme absorbancie A jednotlivých roztokov pri vlnovej dĺžke λ=400 nm. Absorbanciu A_∞ zistíme odmeraním roztoku získaného zmiešaním 0,3 ml 0,01 mol dm^{-3} p-nitrofenolu a 20 ml 0,01 mol dm^{-3} NaOH. Disociačný stupeň α počítame podľa vzťahu (10), ďalej vyčíslime hodnoty $\alpha/(1-\alpha)$ a log $[\alpha/(1-\alpha)]$.

Vyhodnotenie výsledkov:

Vynesieme grafickú závislosť ***pH = f (log [α/(1-α)]),*** **z rovnice priamky tejto závislosti odčítame hodnotu** pK_c**, ktorú určíme extrapoláciou na nulovú hodnotu.** Vypočítame K_c a porovnáme s tabelovanou hodnotou $pK_{lit.}$ = 7,14 (pri 25 °C).

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Poznám Lambertov-Beerov zákon.			
Viem, čo je disociačná konštanta látky v roztoku.			
Viem aké hodnoty môže nadobúdať disociačný stupeň.			
Viem, že ióny môžu mať rôzne sfarbenie.			
Viem prečo je možné farebný ión stanoviť fotometricky v oblasti viditeľných spektier.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

22. Adsorpcia

Úlohy:

1. Zistenie závislosti množstva adsorbovanej kyseliny na aktívnom uhlí od koncentrácie kyseliny.
2. Zostrojenie Freundlichovej adsorpčnej izotermy.
3. Určenie konštanty *k* a 1/*n* pre danú sústavu.

Princíp:

Pohlcovanie plynov, pár, kvapalín a rozpustených látok z roztoku vo forme tenkej priľahlej vrstvy na povrchu tuhej pórovitej látky nazývame ***adsorpciou***, kým rozpúšťanie v celom objeme tuhej fázy je ***absorpcia***. Obidva deje prebiehajú často súčasne a ich výsledok je tzv. ***sorpcia.*** Z uvedeného vyplýva, že adsorpcia je zmena koncentrácie látky na rozhraní fáz vplyvom pôsobenia povrchových síl. Podľa charakteru síl, ktoré pôsobia medzi adsorbentom (fáza, na povrchu ktorej sa koncentrácia adsorbovanej zložky systému zvyšuje) a adsorptívom (zložka systému, ktorá je adsorbovaná) rozoznávame niekoľko druhov adsorpcie: fyzikálnu, polárnu a chemickú. Pri fyzikálnej adsorpcii sú adsorbované častice viazané na povrch adsorbenta pomerne slabými silami, podobnými van der Waalsovým silám. Pri chemickej adsorpcii (chemisorpcii) je väzba oveľa pevnejšia, podobná chemickej väzbe. Chemisorpcia je špecifická a závisí od chemických vlastností molekúl adsorbenta aj adsorptíva, naopak fyzikálna adsorpcia nie je natoľko špecifická, môže prebiehať v každom systéme pri nízkych alebo stredných teplotách. Pri adsorpcii elektrolytov (polárna adsorpcia) sa pozorujú javy, ktoré súvisia s veľkosťou a charakterom elektrických nábojov uplatňujúcich sa v povrchu, t. j. ióny sú pútané k povrchu elektrostatickými silami. Polárnu adsorpciu považujeme za prechodnú medzi fyzikálnou adsorpciou a chemisorpciou.

Množstvo adsorbovanej látky závisí od merného povrchu adsorbenta, od koncentrácie resp. tlaku adsorptíva v roztoku, od teploty a od charakteru viazaných molekúl. Vzťahy, ktoré vyjadrujú závislosť množstva adsorbovanej látky na koncentrácii resp. tlaku pri rovnováhe za konštantnej teploty, nazývame **adsorpčnými izotermami**. Pri nižších koncentráciách resp. tlakoch možno použiť Freundlichovu adsorpčnú izotermu

$$a = \frac{x}{m} = kc^{\frac{1}{n}} = kp^{\frac{1}{n}} \tag{1}$$

kde *a* je látkové množstvo adsorbovanej látky (kmol) na 1 kg adsorbenta, *x* je množstvo adsorbovanej látky na *m* kg adsorbenta, *c* je koncentrácia adsorbovanej látky v roztoku pri rovnováhe, *k* je konštanta závislá od charakteru adsorbenta aj adsorptíva, *1/n* je konštanta závislá od teploty, ktorá nadobúda hodnoty 0,2 až 0,9 a pri vyšších teplotách sa blíži k hodnote 1.

Logaritmovaním rovnice (1) dostaneme vzťah

$$\log a = \log k + \frac{1}{n}\log c \tag{2}$$

pomocou ktorého môžeme získať hodnoty konštánt *k* a 1/*n*. **Hodnota *log k* predstavuje úsek na osi y a hodnota 1/*n* smernicu priamkovej závislosti *log a = f (log c)*.**

Potreby:

Odmerné banky 250 ml (6 ks), Erlenmayerove banky (12 ks), titračné banky (3 ks), byreta, pipety, aktívne uhlie, 1 mol dm^{-3} CH_3COOH, fenolftaleín, 0,5 mol dm^{-3} NaOH s presným faktorom.

Postup práce:

Do odmeriek, ktoré očíslujeme, pripravíme roztoky kyseliny octovej alebo šťaveľovej o nasledovných východiskových koncentráciách: 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 a 0,5 mol dm^{-3}. Presný obsah kyseliny pred adsorpciou c_1 zistíme pre každú koncentráciu titráciou na fenolftaleín ofaktorizovaným roztokom 0,5 mol dm^{-3} NaOH.

Navážime šesťkrát po 1 g aktívneho uhlia a vsypeme do Erlenmayerových baniek. Do každej banky vlejeme 100 ml príslušného roztoku kyseliny a občas (každých 5 minút) pretrepeme. Aktívne uhlie necháme postáť s kyselinou aspoň 60 minút (do ustálenia rovnováhy). Titrujeme tým istým roztokom 0,5 mol dm^{-3} NaOH na fenolftaleín, aby sme zistili rovnovážnu koncentráciu kyseliny po adsorpcii c_2. Adsorbované množstvo kyseliny (a) dostaneme z rozdielu koncentrácií pred a po adsorpcii $a = c_1 - c_2$.

Vyhodnotenie výsledkov:

Do tabuľky zapisujeme veličiny (vrátane jednotiek) c_1, c_2, a, log c_2, log a. Spotrebu titračného činidla pred a po adsorpcii, na základe ktorej sme vypočítali hodnoty c_1 a c_2 uvedieme zvlášť.

Vynesieme grafickú závislosť $a = f\ (c_2)$, čo predstavuje adsorpčnú krivku. **Z lineárnej grafickej závislosti $\log a = f\ (\log c_2)$ určíme hodnoty konštánt $1/n$ zo smernice priamky a log k z úseku na osi y.**

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Viem aký je rozdiel medzi adsorpciou a absorpciou			
Viem aký má priebeh adsorpčná izoterma.			
Viem definovať fázové rozhranie.			
Viem čo vplýva na jav adsorpcie.			
Viem aký je súvis medzi katalýzou a adsorpciou.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	

Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

23. Viskozimetria

Úlohy:

1. Stanovenie viskozity glycerínu (melasy, vazelíny, Ramsay tuku) v závislosti od teploty.
2. Stanovenie viskozity glycerínu (melasy) v závislosti od zloženia zmesi s vodou.
3. Stanovenie viskozity minerálneho motorového oleja v závislosti od teploty.
4. Stanovenie viskozity syntetického motorového oleja v závislosti od teploty.

Princíp:

Viskozita je schopnosť tekutej látky klásť odpor vzájomnému premiestňovaniu častíc. Pri zvýšení teploty, v dôsledku rastu počtu častíc schopných prekonať energetickú bariéru tečenia a zmenšenie rozmeru častíc, vplývajúcich na viskozitu, v dôsledku ich disociácie alebo iných zmien, viskozita klesá. Metód merania viskozity je niekoľko, založených na rôznych princípoch.

Počas toku kvapaliny kapilárou vzniká medzi jednotlivými vrstvami, posúvajúcimi sa navzájom rôznymi rýchlosťami v jednom smere, odpor zvaný vnútorné trenie. Sila, ktorou sa prekonáva odpor vnútorného trenia na stykovej ploche dvoch posúvajúcich sa vrstiev, je priamo úmerná rozdielu rýchlostí dv, veľkosti stykovej plochy A a nepriamo úmerná vzdialenosti vrstiev dx

$$F = \tau = \eta\, A \frac{dv}{dx} \tag{1}$$

a nazýva sa dotyčnicové napätie τ. Konštantou úmernosti je η, nazývaná dynamický koeficient vnútorného trenia (alebo jednoducho dynamická viskozita) a charakterizuje viskozitné vlastnosti danej kvapaliny. Jednotkou dynamickej viskozity je pascal sekunda [Pa s = kg m^{-1} s^{-1}]. V staršej literatúre sa vyskytuje jednotka poise [P], pričom 1P = 10^{-1} Pa s.

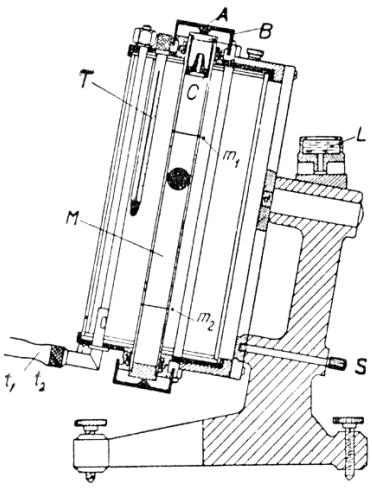
Pri meraní viskozity sa využíva jednak Stokesova rovnica, popisujúca pohyb guľôčky v skúmanom kvapalnom médiu, jednak Poiseuilleova rovnica, popisujúca pohyb kvapaliny v kapiláre. Podľa Stokesovej rovnice

$$F = 6\, \pi\, \eta\, r\, v \tag{2}$$

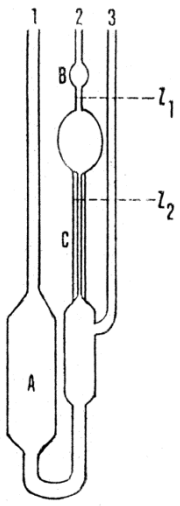
na guľôčku s polomerom r [cm], padajúcu v kvapaline s dynamickou viskozitou η [P] konštantnou rýchlosťou v [cm s^{-1}], pôsobí sila F proti smeru rýchlosti. Na uvedenom princípe sa zakladá Höpplerov viskozimeter (obr. 1).

Presné výsledky sa dosahujú prietokovými viskozimetrami, akými sú Ostwaldov alebo dokonalejší Ubbelohdeov kapilárny viskozimeter (obr. 2). V prípade, že máme k dispozícii porovnávaciu kvapalinu o známom η_0, nemusíme zisťovať geometrické rozmery viskozimetra, stačí porovnať prietokové časy t a t_0, za ktoré pretečie rovnaký objem meranej resp. porovnávacej kvapaliny tou istou trubicou (kapilárou), lebo platí

$$\eta = \frac{t\, \rho}{t_0\, \rho_0} \eta_0 \tag{3}$$



Obr. 1 *Höpplerov viskozimeter*



Obr. 2 *Ubbelohdeov viskozimeter*

Rotačný viskozimeter (obr. 3) svojim prevedením umožňuje merať dynamickú viskozitu priamo. Eliminuje chyby meraní veličín potrebných k výpočtu dynamickej viskozity inými metódami.

Meranie dynamickej viskozity pomocou rotačného viskozimetra, je založené na otáčaní vretena, ktoré je ponorené do skúmanej kvapaliny. Vreteno sa otáča konštantnou rýchlosťou. Pri ponorení vretena do kvapaliny vzniká na hriadeli elektromotora brzdiaci moment. Ten vyvolá zvýšenie intenzity prúdu cez vinutie kotvy elektromotora. Zmena intenzity prúdu, ktorá je priamo úmerná viskozite, sa meria pomocou odporového mostíka.

Kinematickú viskozitu vypočítame, ak dynamickú viskozitu vydelíme hustotou meranej kvapaliny pri daných podmienkach merania

$$\nu = \eta/\rho \tag{4}$$

Jednotkou SI kinematickej viskozity je ($m^2\ s^{-1}$). Alternatívnou jednotkou je ***stokes*** (skratka St), pričom 1 stokes = 0,0001 $m^2\ s^{-1}$ alebo 1 stokes = 1 $cm^2\ s^{-1}$.

Obr. 3 *Rotačný viskozimeter*

Pomôcky:

Rotačný viskozimeter, sada rotačných diskov, analytické váhy, teplomer (rozlíšenie 0, 1 °C), pyknometer, glycerín, motorový olej syntetický, motorový olej minerálny, termostat, vazelína, destilovaná voda, kadičky, pipety.

Postup práce:

Skúmanú kvapalinu (gél) nalejeme do termostatovanej meracej nádoby, tak aby bol ponorený rotačný disk viskozimetra po značku vyznačenú na osi disku. Kvapalinu vytemperujeme na požadovanú teplotu. Teplotu skúmanej kvapaliny meriame digitálnym teplomerom s presnosťou ± 0,1°C. Po ustálení teploty vykonáme samotné meranie, ktoré je plne automatizované. Pri každej teplote vykonáme 3 merania. Z nameraných hodnôt vždy urobíme aritmetický priemer. Rovnako postupujeme aj pri vyšších teplotách. Teplotu merania postupne zvyšujeme po desiatich °C. Meranie vykonáme cca po 10 minútach, po ustálení teploty. Pri každej teplote paralelne stanovíme aj hustotu meranej látky pyknometricky.

Pri meraní závislosti od zloženia si pripravíme roztoky glycerínu (melasy) a vody. Zloženie zmesi sa mení od 0 do 100 % objemových po 10 % jednotlivých zložiek.

Melasa na rozdiel od glycerínu nie je čistá látka, ale zmes rôznych látok kde cca 50 % hmotnostných predstavuje sacharóza. Zloženie melasy nie je konštantné.

Meranie viskozity takejto reálnej vzorky (melasa je odpad pri výrobe sacharózy) je určite v každom jednom prípade individuálne a nameraná viskozita pôvodnej vzorky je v pomerne širokom intervale.

Vyhodnotenie výsledkov:

Zostavíme tabuľku s údajmi: teplota, hustota, nameraná dynamická viskozita, vypočítaná kinematická viskozita. **Zostrojíme závislosti** $\eta = f(t)$, $\eta = f(\rho)$, $\nu = f(t)$, $\nu = f(\rho)$. Pri meraní viskozity rôznych olejov navzájom porovnáme priebeh oboch závislostí a určíme rovnicu závislosti.

Pri meraní závislosti viskozity od zloženia zmesi **zostrojíme závislosti** $\eta = f(\omega_A)$, $\nu = f(\omega_A)$, kde ω_A je objemový zlomok glycerínu (melasy) s vodou. Z grafu viskozity zmesi melasy a vody **určíme inflexný bod**, t. j. bod pri ktorom nastáva prudký pokles viskozity.

Pri meraní závislosti viskozity motorových olejov porovnáme viskozitné krivky minerálneho a syntetického oleja a zhodnotíme kvalitu jednotlivých druhov.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	**samostatne**	**s pomocou**	**s výdatnou pomocou**
Viem kedy je viskozita kvapalín intenzitná alebo extenzitná veličina.			
Viem prečo u niektorých látok zmenou teploty nastáva prudká zmena viskozity (zlom) a u iných je pokles plynulý.			
Poznám aj iné spôsoby merania viskozity.			

Viem, že je možné využiť meranie viskozity na stanovenie čistoty látok.			
Viem, že existuje aj viskozita plynov.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

24. Chemografická analýza povýstrelových splodín

Úlohy:

1. Chemografický dôkaz medi a niklu.
2. Chemografický dôkaz olova.
3. Chemografický dôkaz olova a železa.

Princíp:

Tento štandardný postup popisuje metódu určenú na dôkaz povýstrelových splodín chemograficky. Ide o dôkaz povýstrelových splodín, ktoré sú zachytené na prestrelených odevoch alebo iných prestrelených predmetoch v okolí vstrelového, resp. výstrelového otvoru, na obr. 1.

Obr. 1 *Prestrelený odev*

Metóda slúži predovšetkým na identifikáciu mechanických poškodení spôsobených strelou vystrelenou zo strelnej palnej zbrane a na rozlíšenie vstrelového otvoru od výstrelového otvoru. Výsledky chemografického skúmania odevov možno použiť aj pri určovaní približnej vzdialenosti streľby.

Chemografia je kontaktno - difúzna metóda, ide o metódu mokrých kontaktných obtlačkov. Na prestrelených odevoch alebo iných predmetoch sa vykonáva chemografický dôkaz povýstrelových splodín v okolí lokalizovaných mechanických poškodení - možných vstrelových a výstrelových otvorov.

Cieľom je zviditeľnenie chemických prvkov pochádzajúcich z materiálu strely, nábojnice, zo zápalkovej zlože použitého streliva a z materiálu hlavne zbrane, ktoré sa môžu nachádzať vo forme oteru strely, častíc a nánosu. Ide predovšetkým o dôkaz medi, niklu, olova, železa a zinku. Meď môže z pochádzať materiálu strely alebo nábojnice, nikel z materiálu strely, olovo z materiálu strely alebo zápalkovej zlože, železo z materiálu strely alebo hlavne zbrane a zinok z materiálu strely, nábojnice alebo zo zápalkovej zlože streliva. Tieto prvky v podobe iónov difundujú do aktivovanej (nasiaknutej) želatínovej vrstvy, ktorej nosičom je fotografický papier. Jednotlivé prvky sa dokazujú chemickými dôkazovými reakciami za použitia vhodných analytických činidiel.

Ide o metódu mokrých kontaktných obtlačkov, pritom obtlačok sa získa priamym kontaktom povrchu vhodne upraveného fotografického papiera s povrchom odevu alebo iného predmetu v mieste mechanického poškodenia. Ide o nedeštruktívnu metódu (možnosť viacnásobného obtlačenia), ktorá nevyžaduje žiadne náročné prístrojové vybavenie.

Potreby:

Prestrelený odev, prípadne iný prestrelený predmet, vhodne upravený fotografický papier zodpovedajúcej kvality, fólia, plastové nádoby určené na aktiváciu želatínovej vrstvy, lis.

Roztoky na aktiváciu želatínovej vrstvy fotografického papiera:

a) dôkaz medi a niklu: 1000 ml 10 % amoniaku sa pripraví zriedením 400 ml 25 % amoniaku na uvedený objem destilovanou vodou,

b) dôkaz olova: 1000 ml 20 % kyseliny octovej sa pripraví zriedením 200 ml 99 % kyseliny na uvedený objem destilovanou vodou,

c) dôkaz olova a železa: 1000 ml 1 mol dm^{-3} kyseliny chlorovodíkovej sa pripraví zriedením 86 ml (101,2 g) 36 % kyseliny na uvedený objem destilovanou vodou,

d) dôkaz zinku: roztok dusičnanu amónneho sa pripraví rozpustením 8 g dusičnanu amónneho v 1000 ml destilovanej vody, ktorého pH sa upraví na 9 pridaním 25 % amoniaku a v tomto roztoku sa rozpustí 0,13 g zinkonu.

Roztoky detekčných činidiel na dôkaz kovových iónov:

a) dôkaz medi a niklu - nasýtený roztok kyseliny rubeanovodíkovej v etylalkohole,

b) dôkaz olova - nasýtený roztok sulfidu sodného vo vode,

c) dôkaz olova a železa - nasýtený roztok sulfidu sodného vo vode,

d) dôkaz zinku - detekčné činidlo (zinkon) na dôkaz zinku je súčasťou roztoku na aktiváciu želatínovej vrstvy.

Postup práce:

Do plastových nádob obsahujúcich roztoky na aktiváciu želatínovej vrstvy fotografického papiera sa vloží fotograficky papier, želatínovou vrstvou smerom dolu. Fotografický papier sa nechá v roztoku máčať cca 30 minút. Potom sa papier želatínovou vrstvou položí na odev alebo iné predmety tak, aby sa mechanické poškodenie nachádzalo v strede. Odev s priloženým papierom sa umiestni medzi dve PE fólie (vrecká) a plastové dosky a vloží do lisu na 10 minút. Pri predmetoch, ktoré nie je možné vzhľadom na ich rozmer a tvar umiestniť do lisu, postupujeme tak, že fotografický papier pritlačíme na miesto mechanického poškodenia rukou alebo iným vhodným predmetom.

Po uplynutí tejto doby sa fotografický papier z lisu vyberie a želatínová vrstva sa potrie papierovou vatou s roztokom príslušného činidla (okrem stanovenia zinku, kedy je už obrazec viditeľný ihneď po vybratí z lisu). Fotografický papier s vyvolanými chemickými prvkami sa dostatočne opláchne pod tečúcou vodou a nechá sa vysušiť.

Vyhodnotenie výsledkov:

Výsledok analýzy sa dá odčítať priamo zo sfarbenia škvŕn. **Meď tvorí šedozelené, nikel ružové, olovo hnedočierne, železo tmavozelené a zinok svetlomodré škvrny.**

Obr. 2 *Meď tvorí šedozelené, nikel ružové škvrny*

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Viem identifikovať mechanické poškodenia spôsobené strelou.			
Viem vysvetliť, čo je chemografia.			
Viem čo je metóda mokrých kontaktných obtlačkov.			
Viem aké sú nedeštruktívne a deštruktívne dôkazové metódy.			
Viem určiť výsledok analýzy priamo zo sfarbenia škvŕn.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	

Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

25. Mikroskopická identifikácia vlákien

Úlohy:

1. Určenie podskupiny, prípadne druhu textilných vlákien na základe charakteristických morfologických znakov.
2. Identifikácia druhu chemických textilných vlákien na základe rozpustnosti.

Princíp:

Textilné vlákna majú charakteristické morfologické znaky, ktoré závisia od ich pôvodu (rastlinné, živočíšne, chemické) a tieto znaky je možné vizuálne pozorovať a využiť ich pri identifikácii druhu skúmaného vlákna. Poľa pôvodu môžeme vlákna rozdeliť do dvoch skupín, na chemické a prírodné vlákna. Chemické vlákna môže byť vyrobené z prírodných polymérov alebo zo syntetických polymérov. Prírodné vlákna rozdeľujeme na vlákna rastlinného pôvodu a živočíšneho pôvodu. Rôzne druhy textilných vlákien sú zhrnuté v tabuľke 1.

Tab. 1 *Druhy textilných vlákien*

Vlákna			
chemické		***prírodné***	
vyrobené z prírodných polymérov	vyrobené zo syntetických polymérov	rastlinného pôvodu	živočíšneho pôvodu
celulózové vlákna a iné	polyamid, polypropylén, polyakrylonitril, polyester a iné	bavlna, ľan, konope, kapok, sisal, juta, ramia a iné	hodváb, vlna

Bavlna je najdôležitejšia zo všetkých plodín pestovaných na výrobu textilných vlákien. Vlákna sa získavajú z plodov rôznych odrôd bavlnovníkov (Gossypium). Bavlnené vlákna sú prítomné vo viac ako 50 % dnes vyrábaných textílií.

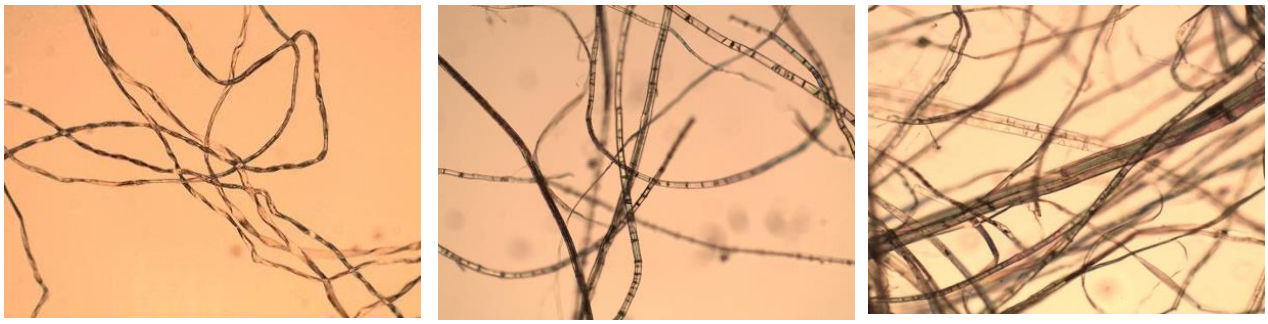
Mikroskopický vzhľad: Vlákno bavlny je jednobunečné, splošteného tvaru, skrútené šrúbovitým zákrutom s mierne zosilnenými okrajmi. Čím je vlákno staršie, tým má menej zákrutov. Povrch vlákna je potiahnutý jemnou pevnou pokožkou, kutikulou, obsahujúce vosky a pektíny.

Ľan je jednoročná rastlina z čeľade ľanovitých (Linaceae), považovaná za najstaršiu pestovanú vláknitú rastlinu.

Mikroskopický vzhľad: Ľanové technické vlákna dĺžky 600 až 800 mm sa skladajú z veľkého množstva elementárnych vlákien s priemernou dĺžkou 25 až 30 mm a priemerom 15 až 18 µm. Charakteristickým mikroskopickým znakom sú zosilnené miesta tzv. kolienka.

Konope je jednoročná rastlina z čeľade konopovitých (Cannabaceae) s dlhou rozvetvenou stonkou. Patrí k najstarším pestovaným vláknitým rastlinám.

Mikroskopický vzhľad: Vlákno konope je jemne pozdĺžne ryhované s početnými kolienkami, ktoré sú však menej výrazne ako u ľanu. Prirodzený koniec elementárnych vlákien je zaoblený, niekedy býva aj rozvetvený.



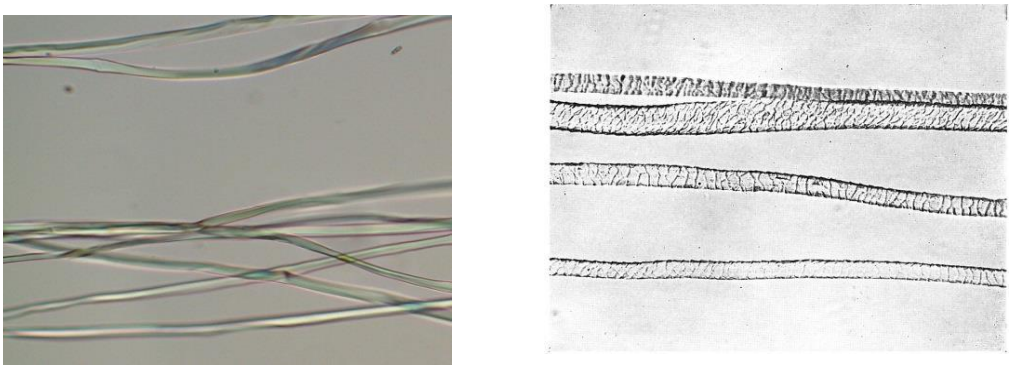
a b c

Obr. 1 *Mikroskopický obraz a) bavlnených textilných vlákien b) ľanových textilných vlákien c) konopných textilných vlákien v prechádzajúcom svetle, zväčšenie 100x*

Prírodný hodváb je bielkovinový výťažok snovacích žliaz húseníc nočných motýľov, tuhnúci na vzduchu na jemné dvojvlákno. Rozoznávame pravý hodváb, ktorého producentom je domestifikovaná priadka morušová a divý nepravý hodváb – tussah – z polodivej priadky dubovej, čínskej priadky. Prírodný hodváb tvorí húsenica pri zakukľovaní, počas ktorého sa do neho zamotá.

Mikroskopický vzhľad: Hodvábne vlákna nie sú po celej svojej dĺžke ako v zložení tak v hrúbke úplne rovnaké, majú niekde chyby. Prierez fibroínových vlákien je najčastejšie trojuholníkový.

Vlna je tvorená proteínovými vláknami živočíšneho pôvodu, ktoré sa získavajú predovšetkým spracovaním srsti zvierat. Vlna sa získava opakovane po celý život zvieraťa strihaním alebo vyčesávaním. Najčastejšie sa na priadze na pletenie spracúva vlna oviec (vlna), kôz (mohér, kašmír), ťavovitých zvierat (ťava, lama, alpaka, vikuňa) a srsť angorských králikov (angora). Ovčia vlna je najprirodzenejší a najdostupnejší prírodný materiál na výrobu priadzí na pletenie.

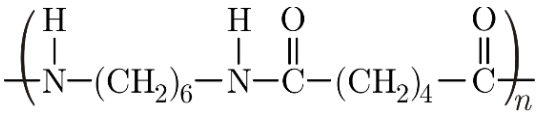


a b

Obr. 2 *Mikroskopický obraz a) vlákien prírodného hodvábu, zväčšenie 200x b) vlnených vlákien v prechádzajúcom svetle, zväčšenie, zväčšenie 250x*

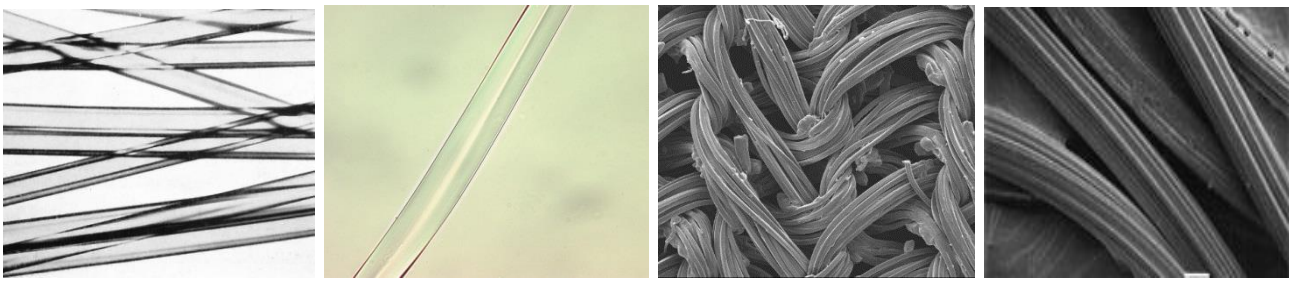
Syntetické vlákna majú obvykle povrch hladký prípadne s pozdĺžnym tvarovaním. Rozlíšenie chemických vlákien je obvykle možné len s použitím mikroskopickej rozpúšťacej analýzy.

Polyamidové (PA, PAD) **vlákna** sú tvorené lineárnymi makromolekulami s opakujúcimi sa amidovými skupinami v reťazcoch (obr. 3). Polymaid sa ako prvé syntetické vlákno začal vyrábať v roku 1938 pod názvom nylon. Do skupiny polyamidových vlákien patria aj tie s označením silon, dralon, kevlar či cordura.



Obr. 3 *Štruktúrny vzorec nylonu 66*

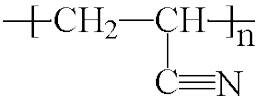
Polyamid je pevný za sucha aj za mokra, pružný a veľmi odolný proti oderu. Nekrčí sa. Jednoducho sa udržiava. Je málo nasiakavý a je drahší ako akryl. Jeho použitie v pletacích priadzach má zvyčajne praktické, nie cenové dôvody. Napríklad pridaním 20-25% polyamidových vlákien do vlnených ponožkových priadzí sa dosiahne ich väčšia pevnosť, odolnosť a zjednoduší sa údržba.



a b c d

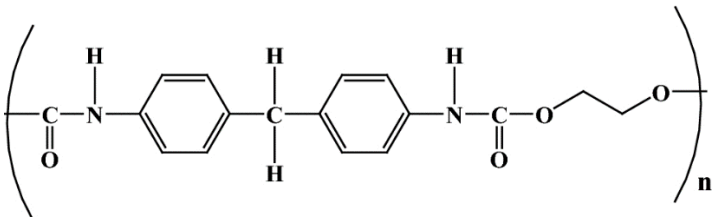
Obr. 4 *Mikroskopický obraz a) polyamidových vlákien, zväčšenie 300x, b) akrylového vlákna, zväčšenie 400x, c) textílie utkanej z PU vlákien (lycra), zväčšenie 200x, d) viskózových vlákien (rayon), zväčšenie 1000x*

Polyakrylonitrilové (akrylové) vlákna (PAN) sú umelé textilne vlákna tvorené lineárnymi makromolekulami, ktoré majú v reťazci najmenej 85 hm. % akrylonitrilových jednotiek (obr. 5). Sú vyrábané polymerizáciou akrylonitrilu, obvykle v spojení s inými monomérmi. PAN bol po prvý raz vyrobený v roku 1939. Má textúru, pevnosť a pružnosť takmer zhodnú s vlnou a preto sa používa najmä ako lacná náhrada vlny. Ďalšími vlastnosťami sa však vlne na míle vzďaľuje. Nehreje, je nepriedušný a nežiadúce pachy skôr zadržiava. Má sklon k tvoreniu žmolkov a „elektrizuje“ čím priťahuje nečistoty. Je však veľmi odolný, dobre sa udržiava a je lacný.



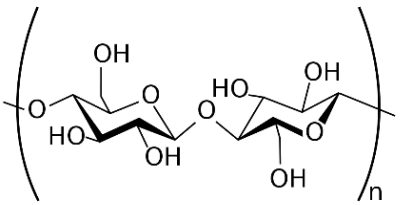
Obr. 5 *Štruktúrny vzorec polyakrylonitrilu*

Polyuretánové (PU, PUR) vlákna sú tvorené lineárnymi makromolekulami zložených z reťazcov s opakujúcou sa uretánovou funkčnou skupinou (obr. 6). Patria medzi elastomerové vlákna a vyznačujú sa veľkou roztažnosťou a schopnosťou opakovaného a takmer úplného návratu do pôvodných rozmerov. Najbežnejšie sú polyuretánové vlákna s obchodným označením lycra, elastan alebo spandex.



Obr. 6 *Štruktúrny vzorec polyuretánu*

Viskózové (VC) vlákna sú vyrobené z regenerovanej celulózy. Celulóza je prírodný polysacharid (obr. 7), ktorý je súčasťou stien rastlinných buniek. Viskóza sa nazýva niekedy aj umelý hodváb (rayon) a bola prvým syntetickým vláknom vyrobeným pre textilný priemysel.



Obr. 7 *Štruktúrny vzorec celulózy*

Viskóza so svojimi vlastnosťami predstavuje prirodzenú a cenovo dostupnú náhradu pravého hodvábu. Viskózové textílie majú vysokú pevnosť, savosť a nekrčia sa. Výrobky z viskózy sú lesklé a príjemné na dotyk. Bežné sú jemné viskózové vlákna s obchodným názvom Modal alebo modifikované viskózové vlákna s obchodnou značkou Tencel.

V tejto úlohe použijeme na identifikáciu podskupiny a druhu vlákna **mikroskopickú vizuálnu metódu**, ktorá umožňuje rýchlu, presnú a **nedeštruktívnu identifikáciu vlákien** na základe charakteristických morfologických znakov. Tento postup je možné použiť predovšetkým pre prírodné rastlinné a živočíšne vlákna, ktoré majú charakteristickú štruktúru povrchu. Pomocou mikroskopickej vizuálnej metódy je možné s veľmi vysokou pravdepodobnosťou stanoviť aké rastlinné a živočíšne vlákna sú prítomné v pripravenom preparáte. Túto identifikáciu ale nie je možné použiť pre chemické vlákna, lebo spravidla sú to hladké a rovné vlákna bez konkrétnych znakov. Z tohto dôvodu sa identifikácia chemických vlákien realizuje chemickou cestou, tzv. mikroskopickou rozpúšťacou analýzou.

Mikroskopická rozpúšťacia analýza je pokročilejšia metóda založená na pozorovaní vlákien pod mikroskopom (spravidla zmesi vlákien) a na sledovaní ich správania po aplikácii rôznych chemických rozpúšťadiel. Táto metóda využíva **špecifickú rozpustnosť vlákien** v rôznych rozpúšťadlách a je založená na stupni rozpustnosti jednotlivých chemických vlákien. Používa sa sada rozpúšťadiel (krokov rozpúšťania), ktorá na základe rozpustenia daného skúmaného vlákna v konkrétnom rozpúšťadle identifikuje jeho typ (chemickú podstatu).

Rozpúšťanie je vhodné na identifikáciu jednotlivých druhov vlákien aj zmesí vlákien (spravidla dvojzložkových). Metóda je vhodná na identifikáciu zmesí prírodných i chemických vlákien, pretože udáva presné kvalitatívne zloženie materiálu v preparátu. Metóda slúži len na identifikáciu vlákien, nie je možné ju použiť na kvantifikáciu vlákien napr. v zmesných priadzach.

Potreby:

Stereomikroskop s voliteľným zväčšením a bočným osvetlením, biologický mikroskop s voliteľným zväčšením, s prechádzajúcim svetlom a možnosťou polarizácie, podložné a krycie sklíčka na prípravu preparátov, pozorovacie médium (roztok) – na prípravu mikroskopického preparátu, napríklad glycerín, roztok glycerínu a vody v pomere 1:1, sada kovového náradia na manipuláciu so vzorkami (preparačné ihly, pinzety, háčiky, nožnice, skalpely), pipety na mikroskopickú rozpúšťaciu analýzu, 5 sklenených fľaštičiek (100 ml) s vrchnákom na uchovávanie rozpúšťadiel, kyselina sírová 96 %, 70 % a 60 %, kyselina dusičná 65 %, kyselina mravčia 85 %.

Obr. 8 *Mikroskop*

Postup práce:

Mikroskopická vizuálna metóda

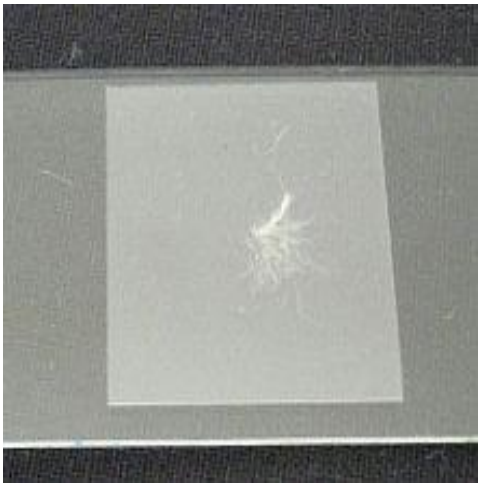
Príprava mikroskopického preparátu sa vykonáva v zornom poli stereomikroskopu. Pracovné prostredie a použité nástroje musia byť čisté a pred použitím prekontrolované pod stereomikroskopom, či neobsahujú zvyšky vlákien a nečistôt. Skúmané vlákna sa pomocou pinzety (príp. preparačnej ihly) prenesú do kvapky pozorovacieho média na podložnom sklíčku a prekryjú sa krycím sklíčkom.

Farba vlákien sa určuje pomocou stereomikroskopu v dopadajúcom svetle. Rozlíšenie vlákien sa určuje na biologickom (príp. komparačnom) mikroskope za použitia prechádzajúceho viditeľného aj polarizovaného svetla. Pozoruje sa štruktúra a hrúbka vlákna po celej jeho dĺžke, svietenie a interferenčné zafarbenie vlákna v polarizovanom svetle. Základným prvkom na ich rozlíšenie je tvar vláken a ich povrch.

Mikroskopická rozpúšťacia analýza

V prvom kroku si nariedime kyseliny na požadované koncentrácie a prelejeme do pripravených fľaštičiek. Je potrebné dodržať určenú koncentráciu kyselín s odchýlkou ± 1%. Pri nedodržaní tejto presnosti pri riedení kyselín by bol ovplyvnený výsledok rozpúšťania. Mikroskopickú rozpúšťaciu analýzu nie je možné realizovať priamo na látke. Je potrebné odobrať malú vzorku jednotlivých nití. Jednotlivé nite sa musia pred skúškou upraviť, t. j. dokonale rozvláknit na jednotlivé vlákna a pripraviť preparát na podložnom sklíčku. Rozvláknenie nite na jednotlivá vlákna vykonáme pomocou ihly.

Zo vzorky sa pripraví niekoľko rovnakých preparátov. Vzorku, ktorú sme rozvláknili na jednotlivé vlákna nastriháme na krátke úseky vláken (cca 1-2 mm), položíme na podložné sklíčko a prekryjeme krycím sklíčkom. Je potrebné dbať na to, aby nastrihané vlákna boli na podložnom sklíčku samostatne a nevznikol zhluk vlákien. Vlákna najprv prezeráme pod mikroskopom, aby sme predbežne zistili, či ide o vlákna prírodné alebo chemické. Ak vlákna nevykazujú žiadne charakteristické rysy pre rastlinné a živočíšne vlákna a majú tvar rovných, hladkých tyčiniek, ide s veľkou pravdepodobnosťou o chemické vlákna. Pri identifikácii konkrétneho druhu vlákna potom postupuje podľa návodu v Tabuľke 2. Pod mikroskopom pozorujeme jednotlivé vlákna a ich správanie po prikvapnutí rozpúšťadla ku vzorke. Rozpúšťadlo prikvapkávame na hranu tak, aby došlo k postupnému vzlínaniu kvapaliny medzi podložné a krycie sklíčko. K preparátom postupne prikvapkávame jednotlivé rozpúšťadlá 1 až 6 a pozorujeme, či sa vlákna v danom rozpúšťadle rozpúšťajú. Pre každé rozpúšťadlo berieme vždy nový preparát.



Obr. 9 *Preparát na mikroskopickú rozpúšťaciu analýzu*

K prvému preparátu prikvapneme kyselinu mravčiu a čakáme kým sa rozpúšťadlo postupne navzlína na vlákna a pozorujeme, či sa s vláknami niečo deje – či sa rozpúšťajú alebo nejakým spôsobom narušujú. Ak kyselina mravčia nenarušila a nerozpustila vlákna v preparáte, vlákna nie sú polyamidové.

K druhému preparátu teda prikvapneme kyselinu sírovú 60 %. Pozorujeme ako sa kyselina dostáva k vláknam a čo sa s vláknami deje. Ak pozorujeme len posun vláken vplyvom kvapaliny medzi sklíčkami – vlákna „plávajú“ zostávajú nepoškodené, vlákna nie sú viskózové. Pokračujeme ďalej podľa tabuľky 2.

K tretiemu preparátu prikvapneme kyselinu sírovú 70 % kvôli vylúčeniu bavlnených vlákien. Ak ani kyselina sírová 70 % nepoškodila ani nenarušila vlákna, nejedná sa o bavlnené vlákna.

K štvrtému preparátu prikvapneme kyselinu dusičnú. Ak ani v tomto prípade nie sú vlákna vplyvom chemikálie poškodené, nejedná sa o vlákna akrylové.

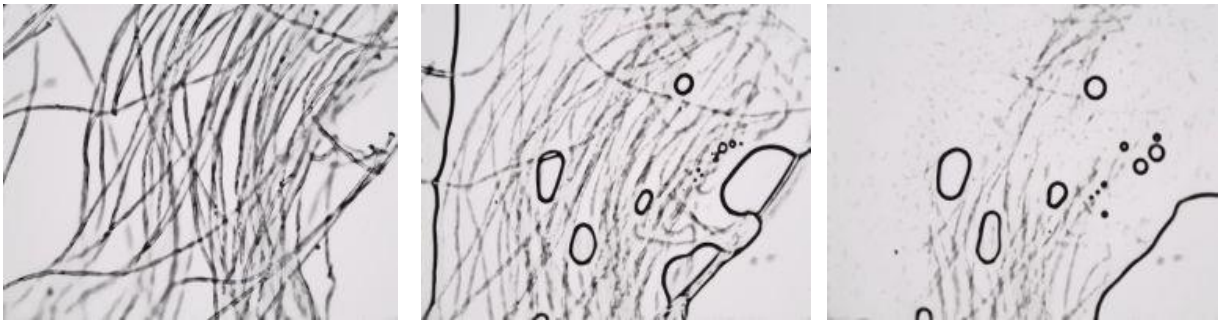
K piatemu preparátu prikvapneme kyselinou sírovú 96 %. Tu už môžeme pozorovať, že pri kontakte vlákien s kyselinou sa začína narúšať povrch vlákien, následne sa vlákno rozpadá na viac malých častí a postupne sa rozpúšťa. Zbytky vlákien v preparáte je možné pozorovať kým sa celé vlákno nerozpustí. V tomto prípade môžeme konštatovať, že vlákna, z ktorých bol pripravený preparát sú polyesterové. Ak by nedošlo k rozpusteniu skúmaných vlákien ani v koncentrovanej kyseline sírovej, mohlo by sa jednať o polypropylénové alebo polyetylénové vlákna.

Tab. 2 *Tabuľka identifikácie vlákien – poradie použitia rozpúšťadiel*

Krok	Rozpúšťané vlákno	Rozpúšťadlo	Nerozpustné vlákna
1.	polyamid	kyselina mravčia 85 %	bavlna, viskóza, polyester, polypropylén
2.	viskóza	kyselina sírová 60 %	bavlna
3.	bavlna	kyselina sírová 70 %	akryl, polyester, polypropylén
4.	akryl	kyselina dusičná 65 %	polyamid, polyester, polypropylén
5.	polyester	kyselina sírová 96 %	polyetylén, polypropylén
6.	polyetylén, polypropylén	nerozpúšťa sa ani v 96 % kyseline sírovej	

Vlákna, ktoré sa nerozpustia ani v koncentrovanej kyseline sírovej nie je možné od seba rozlíšiť pomocou tejto metódy.

Príklad: Rozpúšťanie polyesterového vlákna v kyseline sírovej 96 %.



Obr. 10 *a) Krok č.1-nenarušené PES vlákno, b) krok č. 2-rozpadajúce sa vlákna v kyseline, c) krok č.3-zvyšok rozpadajúcich sa vlákien*

Vyhodnotenie výsledkov:

Farbu, charakteristické a morfologické znaky zistené z mikroskopických preparátov vizuálnou metódou jednotlivých vzoriek si prehľadne zapíšeme do tabuľky, kde uvedieme napr. **štruktúru, tvar, morfológiu povrchu, hrúbku, farbu, rozpúšťadlo, rozpustnosť, podskupinu a druh vlákien**.

Na základe vyhodnotenia uvedených charakteristických znakov je možné jednoznačne vzájomne rozlíšiť nasledujúce podskupiny vlákien: prírodné rastlinné vlákna zo semien (bavlna, kapok), prírodné rastlinné vlákna zo stoniek (ľan, konope), prírodné živočíšne vlákna z vlny, chemické vlákna z prírodných polymérov (viskóza), chemické vlákna zo syntetických polymérov (polyakrylonitril, polyester, polyamid, polypropylén).

Pri vyhodnotení výsledkov **mikroskopickej rozpúšťacej analýzy** sledujeme, či sa vlákno rozpustilo v danom rozpúšťadle. Ak k rozpusteniu nedošlo a vlákno zostalo neporušené, zoberieme nový preparát a pokračujeme v prikvapkávaní ďalších rozpúšťadiel podľa postupu, až kým sa vlákna rozpustia a tým zistíme ich zloženie. V prípade zmesí vlákien bude rozpúšťanie prebiehať postupne, a teda kvapalina s vyšším poradovým číslom rozpustí aj predchádzajúce vlákna. Napríklad pre zmes bavlna/viskóza platí, že 60 % kyselina sírová rozpúšťa len viskózové vlákna. V ďalšom preparáte po použití 70 % nebo 96 % kyseliny sírovej dôjde k rozpusteniu obidvoch druhov vlákien.

Didaktické nástroje formatívneho hodnotenia

Sebahodnotiaca karta

Po vzdelávacej aktivite	samostatne	s pomocou	s výdatnou pomocou
Viem aký je rozdiel medzi prírodnými a chemickými vláknami.			
Poznám prírodné vlákna rastlinného a živočíšneho pôvodu.			
Poznám chemické vlákna vyrobené z prírodných polymérov a zo syntetických polymérov.			
Viem zapísať štruktúrny vzorec celulózy, polyuretánu a polyakrylonitrilu.			

Prieskum

Otázky	Odpovede
Čo sme robili?	
Prečo sme to robili?	
Čo som sa dnes naučil(a)?	
Kde to môžem využiť?	
Aké otázky mám k tejto téme?	

Lístok po realizácii aktivity

Počet	Po vzdelávacej aktivite	Odpovede
1	Dnes som sa naučil(a).	
2	Najviac ma zaujalo.	
3	Otázka, ktorú stále mám.	

Dodatky

i. Matematické spracovanie experimentálnych výsledkov

Chyby merania

Namerané hodnoty sú aj pri najdôslednejšom meraní zaťažené rôznymi chybami. Výsledok každého experimentu je **číslo približné.** Konštanty a iracionálne čísla dosadzované do vzorca pre výpočet je potrebné aj zaokrúhliť na požadovaný počet desatinných miest. Použitím veľkého počtu desatinných miest sa výpočet nespresňuje, ale zbytočne komplikuje. Z tohto dôvodu je potrebné zaviesť pojem tzv. **platnej číslice** – t. j. akéhokoľvek platného číselného symbolu, ktorý ovplyvňuje hodnotu daného čísla.

Chyby meraní sú:

- **systematické** - spôsobené nedokonalosťou prístrojového vybavenia a použitých metód,
- **náhodilé** - spôsobené inými okolnosťami (vplyv náhodilých chýb zmierňujeme opakovaným meraním veličiny viac krát za sebou),
- **hrubé** - zapríčinené porušením základných podmienok a pravidiel pokusu.

Absolútna a relatívna chyba

Ak namiesto presného čísla **X** použijeme pri výpočte približné číslo **A**, tak rozdiel $\mathbf{X - A = \pm \Delta}$ nazveme **absolútnou chybou.** Pomer absolútnej chyby ku skutočnej hodnote meranej veličiny sa nazýva **relatívna chyba** δ

$$\delta = \frac{\Delta}{X} \tag{1}$$

Pomerne často sa relatívna chyba vyjadruje v %, čo umožňuje bezprostredne oceniť presnosť merania.

Rozptyl a štandardná odchýlka

Ak x_1, x_2 … x_n sú namerané hodnoty, **X** je skutočná hodnota meranej veličiny, a pre Δ_i odchýlky jednotlivých meraní platí

$$\Delta_i = x_i - \mathbf{X} \qquad i = 1, 2, \dots n$$

alebo

$$\mathbf{X} = x_i - \Delta_i \tag{2}$$

Ak použijeme x_p a Δ_p ako aritmetické priemery hodnôt x_i a Δ_i, vidíme, že platí

$$\mathbf{X} = x_p - \Delta_p \tag{3}$$

Odchýlka merania od aritmetického priemeru je potom definovaná ako

$$\Delta x_i = x_i - x_p \tag{4}$$

Rozptyl σ^2 definujeme ako

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i \Delta x_i^2}{n-1} \tag{5}$$

Štandardná odchýlka je potom definovaná ako odmocnina rozptylu

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i \Delta x_i^2}{n-1}} \tag{6}$$

Grafické metódy vo fyzikálnej chémii

Pre lepšiu názornosť sa vo fyzikálnej chémii namerané hodnoty pomerne často znázorňujú graficky. Výhodou funkčného zobrazenia je ľahká porovnateľnosť vzájomného vzťahu veličín, možnosť robiť integráciu, deriváciu, prípadne interpoláciu, alebo extrapoláciu hodnoty v miestach, kde meranie nebolo vykonané.

Grafická interpolácia

Je určenie hodnoty veličiny aj pri takých hodnotách druhej veličiny, kde nebolo vykonané meranie. Hodnota veličiny x, alebo y sa odčíta pri danej hodnote v hraniciach, kde boli merania vykonané.

Grafická extrapolácia

Je určenie hodnoty veličiny predĺžením funkčnej závislosti za hranice, kde neboli vykonané merania. Výhodou tejto metódy je skutočnosť, že je možné určiť aj hodnoty v miestach, kde je praktické meranie nemožné. Extrapoláciu je možné robiť len vtedy, ak máme istotu, že funkcia je lineárna nielen v oblasti merania, ale aj mimo tejto oblasti.

Grafická derivácia

V danom bode krivky vedieme dotyčnicu a pomocou uhla s kladným smerom osi x sa určí smernica ako pomer $s = \frac{dy}{dx}$.

ii. Elektródy

Kalomelová elektróda

Medzi najdôležitejšie elektródy druhého druhu patrí kalomelová elektróda, ktorá sa často používa namiesto vodíkovej elektródy ako porovnávacia (referenčná) elektróda pre stanovenie potenciálov iných elektród. Schematicky ju môžeme zapísať ako poločlánok

$Hg \mid Hg_2Cl_2 ; Cl^- (c)$

Konštantný potenciál kalomelovej elektródy vyplýva z nasledovných reakcií

$$Hg_2^{2+} + 2\,e^- \Leftrightarrow 2\,Hg \qquad (1)$$

$$Hg_2^{2+} + 2\,Cl^- \Leftrightarrow Hg_2Cl_2\ (s) \qquad (2)$$

Koncentrácia ortuťných iónov na povrchu ortuti je regulovaná hodnotou súčinu rozpustnosti pre Hg_2Cl_2 ($K_s = 3{,}67 \cdot 10^{-18}$) a podľa Nernstovej rovnice potenciál kalomelovej elektródy je závislý od koncentrácie chloridových iónov v roztoku, teda

$$E_{kal} = E_{kal}^0 + 0{,}05916\ \log c_{Cl^-} \qquad (3)$$

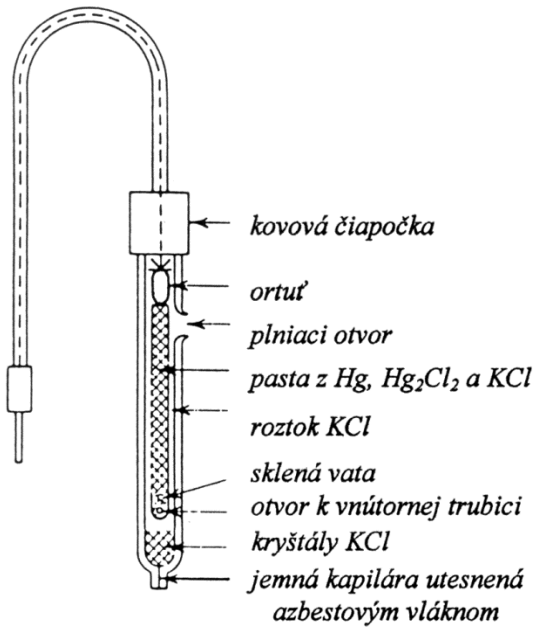
V prípade nasýtenej kalomelovej elektródy (skratka NKE alebo SCE podľa *saturated calomel electrode*) pre jej potenciál platí

$$E_{SCE} = 0{,}242 - 7{,}6.\ 10^{-4}\ (t - 25) \quad \text{[V vs. SHE], teplota t udaná v °C} \qquad (4)$$

Najčastejšie sa používa nasýtená kalomelová elektróda, ale pre presné merania je lepšie používať elektródu s nižšou koncentráciou Cl^-, lebo je menej ovplyvnená teplotou.

Kalomelová elektróda sa pomerne ľahko zhotovuje, je dobre reprodukovateľná a má konštantný potenciál.

Po skončení merania elektródu prechovávame v roztoku KCl (rovnakej koncentrácie, akou je elektróda plnená).



Obr. 1 *Referenčná elektróda kalomelová*

Chloridostrieborná (argentochloridová) elektróda

Veľmi často sa v súčasnosti používa ako referenčná elektróda. Tvorí ju strieborný drôt na povrchu pokrytý vrstvou AgCl a obklopený roztokom chloridových iónov (najčastejšie KCl), ktorých koncentrácia určuje potenciál elektródy. Schematicky ju môžeme znázorniť ako poločlánok

Ag | AgCl ; Cl^- (c)

Vodivé spojenie s okolitým prostredím zabezpečuje sklená alebo keramická frita.

Konštantný potenciál chloridostriebornej elektródy zabezpečujú nasledovné reakcie

$$Ag^+ + e^- \Leftrightarrow Ag(s) \quad (5)$$

$$Ag^+ + Cl^- \Leftrightarrow AgCl(s) \quad \text{pričom } K_s = 1{,}8.\ 10^{-10} \quad (6)$$

Ak vezmeme do úvahy rovnice (5) a (6), Nernstova rovnica pre ión Cl^- má tvar

$$E = 0{,}799 + 0{,}5916 \log K_s - 0{,}05916 \log [Cl^-] \quad \text{alebo}$$

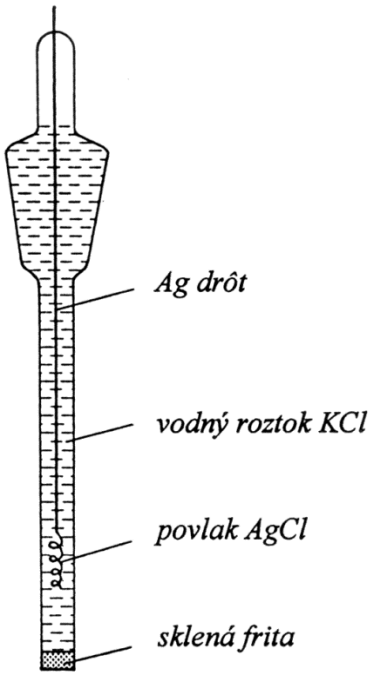
$$E = 0{,}2222 - 0{,}05916 \log c_{Cl^-} \quad \text{[V vs. SHE] pri 25 °C} \quad (7)$$

Teplotná závislosť štandardného potenciálu E^0 chloridostriebornej elektródy v intervale 0 až 95 °C je daná vzťahom

$$E^0 = 0{,}23659 - 4{,}8564 \cdot 10^{-4}\, t - 3{,}4205 \cdot 10^{-6}\, t^2 + 5{,}869 \cdot 10^{-9}\, t^3 \quad \text{[V vs. SHE]} \quad (8)$$

V minulosti sa používala jednak nasýtená chloridostrieborná elektróda. V súčasnosti sa často používa elektróda plnená roztokom 3 mol dm^{-3} KCl. Skrátené označenie pre takúto elektródu je Ag/AgCl (3 mol dm^{-3} KCl).

Po skončení merania elektródu prechovávame v roztoku KCl (rovnakej koncentrácie, akou je elektróda plnená).



Obr. 2 *Referenčná elektróda chloridostrieborná*

Sklená elektróda

Meranie sklenou elektródou je najrozšírenejší a najspoľahlivejší spôsob pH-metrie. Sklená elektróda patrí medzi membránové elektródy s rýchlou odozvou a s veľkou selektivitou k vodíkovým iónom v širokom rozsahu pH. Na rozdiel od iných elektród na meranie pH, na potenciál sklenej elektródy nemá vplyv prítomnosť oxidačno-redukčných látok, nevadí jej prítomnosť ťažkých kovov, organických látok, koloidov, povrchovo aktívnych látok a pod. Nevýhodou sklenej elektródy je jej **krehkosť**, preto je pri manipulácii s ňou **potrebná zvýšená opatrnosť. Aj nepatrným nárazom o stenu nádoby sa sklená elektróda môže rozbiť.**

Sklená elektróda je z veľmi tenkej sklenej membrány (0,1 až 0,01 mm), spravidla v tvare malej banky o priemere 10-15 mm, zo špeciálneho vodivého skla (sodné, prípadne lítne sklo) pritavenej na sklenú rúrku, zasadenú do držiaka. Vnútri banky je roztok 0,1 mol dm^{-3} HCl a Ag drôt pokrytý vrstvou AgCl, ktorý funguje ako vnútorná chloridostrieborná referenčná elektróda. Ak sú z oboch strán sklenej membrány roztoky s rozličným pH, vzniká medzi oboma stranami určitý potenciálový rozdiel, ktorého veľkosť je úmerný rozdielu hodnôt pH. Sklená elektróda pôsobí v intervale pH = 1 až 10 (niektoré elektródy zo špeciálneho skla až 12) podobne ako vodíková elektróda, t. j. zmena jej potenciálu s pH pri 25 °C je

$$\Delta E / \Delta \mathrm{pH} = 59 \text{ mV} \tag{9}$$

Potenciál sklenej elektródy (pri 25 °C) je daný vzťahom

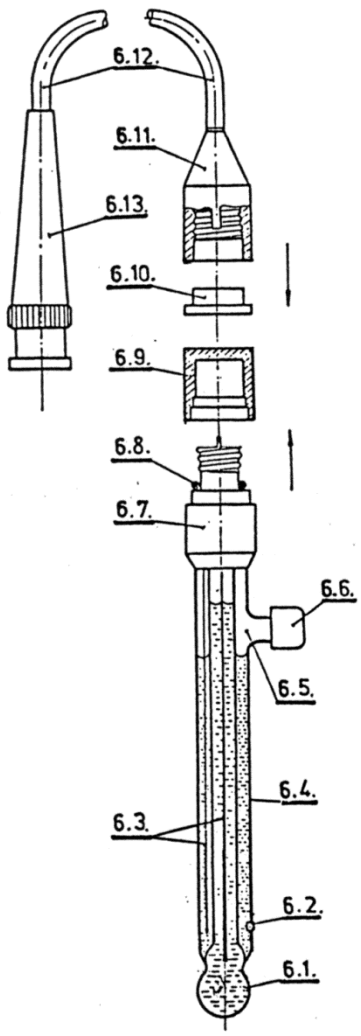
$$E_{skl} = konst + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = konst - 0{,}059\ pH \tag{10}$$

v ktorom sa vyskytuje nenulová konštanta, zahrňujúca aj tzv. asymetrický potenciál, ktorý má pre každú elektródu individuálnu hodnotu a závisí od materiálu, hrúbky a pnutia sklenej membrány.

Potenciál sklenej elektródy meriame voči vhodnej vonkajšej referenčnej elektróde (kalomelovej alebo chloridostriebornej), ktorá je tiež ponorená do meraného roztoku. Dnes sa vyrábajú aj tzv. kombinované sklené elektródy, do ktorých je priamo zamontovaná aj druhá chloridostrieborná elektróda. Táto je spojená s meraným roztokom miniatúrnou fritou nad sklenou bankou.

Pred meraním je potrebné sklenú elektródu okalibrovať pomocou jedného alebo dvoch tlmivých roztokov o známom pH. Dvojbodovú kalibráciu uskutočňujeme vtedy, ak potrebujeme merať pH v širšom intervale. Konkrétny postup pri kalibrácii je popísaný v návode k príslušnému pH-metru. pH-metre sú kalibrované priamo v jednotkách pH.

Povrch sklenej elektródy musí byť v aktívnom stave, čo docielime dlhším (niekoľkodňovým) máčaním v destilovanej vode. Pred prvým uvedením elektródy do chodu je potrebné riadiť sa pokynmi výrobcu. Po skončení merania uchovávame sklenú elektródu v destilovanej vode, aby sklená membrána nevyschla.



Súčasti elektródy (typ OP-0808P):
6.1. citlivá membrána
6.2. diafragma (keramická frita)
6.3. referenčné elektródy Ag/AgCl
6.4. sklený valec
6.5. nalievací otvor
6.6. uzáver
6.7. čiapočka elektródy
6.8. tesniaci krúžok
6.9. ochranná čiapočka
6.10. zátka
6.11. pripojovacia hlavica
6.12. kábel elektródy
6.13. zástrčka typu BNC

Obr. 3 *Sklená elektróda kombinovaná*

Literatúra

1. K. Markušová, D. Kladeková, J. Novák, F. Kaľavský: Návody pre praktické cvičenia z fyzikálnej chémie, Vysokoškolské učebné texty, Univerzita P. J. Šafárika, 2002
2. P. W. Atkins: Fyzikálna chémia, Oxford / STU Bratislava, 1999
3. V. Kellö, A. Tkáč: Fyzikálna chémia, ALFA, Bratislava, 1969
4. Z. Kováčová, M. Brutovský, J. Novák: Návody pre praktické cvičenia z fyzikálnej chémie, PF UPJŠ v Košiciach, 1986
5. L. Lapčík, Ľ. Lapčík, M. Pekař, M. Veselý, M. Čeppan: Fyzikální chemie II. Praktikum, Vysoké učení technické v Brne, Fakulta chemická, Brno, 2000
6. L. Ulický, J. Vavra: Fyzikálna chémia, Laboratórne cvičenia, Alfa Bratislava, 1974
7. R. Orosová, M. Ganajová, K. Szarka, M. Babinčáková: Hodnotenie v prírodovedných predmetoch v podmienkach slovenského školstva, Scientia in educatione: the Scientific Journal for Science and Mathematics Educational Research: vědecký recenzovaný časopis pro oborové didaktiky přírodovědných předmětů a matematiky, roč. 10, č. 1, 2019, s. 17-32, ISSN 1804-7106
8. J. Heyrovský, J. Kůta, Základy polarografie, ČSAV, Praha, 1962, str. 296
9. Harvey, A.E.J. & Manning, D.L.: Title An experiment on the determinations of formal oxidation potentials. *J. Chem. Educ.*, 28, 527, 1951
10. IUPAC (1997) Conditional (formal) potential, http://www.iupac.org/goldbook/C01240.pdf 2005
11. Schafer, W., Klunker, J., Schelenz, T., Meier, T. & Symonds, A. *Potentiometric titration*, PHYWE System GMBH, Gottingen
12. http://konzervovani.sci.muni.cz/?page=identifikace-vlaken
13. http://cz.texsite.info/Polyamidové_vlákno (PAD);_nylon
14. http://cz.texsite.info/Akrylové_vlákno (PAN)
15. https://www.wikiwand.com/cs/Elastické_vlákna
16. https://sk.pinterest.com/pin/374502525242365583/
17. https://www.customs.go.jp/ccl/e_etc/3.htm
18. The Textile Institut, *Identification of Textile Materiale*, Manchester 1975, ISBN 0 900739 18 5, Produced by Manara printing services, 91 King street, London W69HW
19. Výzkumný ústav vlnařský Brno, *PN 251-07-85*, Stanovení efektivní teploty tepelného zpracování plošných textilií s obsahem polyesterových vláken pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie

Praktické cvičenia z fyzikálnej chémie
Vysokoškolské učebné texty

Aurori: RNDr. Andrea Morovská Turoňová, PhD.
prof. RNDr. Renáta Oriňaková, DrSc.
RNDr. František Kaľavský

Vydavateľ: Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach
Vydavateľstvo ŠafárikPress

Rok vydania: 2020

Rozsah strán: 122

Rozsah: 4,77 AH

Vydanie: prvé

ISBN 978-80-8152-935-1 (e-publikácia)