



**Ján Reguli**

# **LABORATÓRNE CVIČENIA Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE**

© Doc. Ing. Ján Reguli, CSc.

Recenzenti: Doc. Ing. Mária Linkešová, CSc.  
RNDr. Zuzana Melichová, PhD.

Vydala Pedagogická fakulta Trnavskej univerzity v Trnave.

Schválila Vedecká rada Pedagogickej fakulty TU v Trnave 24. 4. 2008.

**2009**

ISBN 978-80-8082-271-2

## OBSAH

PREDHOVOR .....	4
VŠEOBECNÁ ČASŤ .....	5
I. Bezpečnosť pri práci vo fyzikálnochemickom laboratóriu .....	5
II. Fyzikálne veličiny a jednotky .....	7
II.1 Fyzikálne veličiny a ich jednotky .....	7
II.2 Prepočet jednotiek fyzikálnych veličín .....	11
III. Spôsoby vyjadrenia zloženia viaczožkových sústav .....	12
IV. Základné merania vo fyzikálnochemickom laboratóriu .....	15
IV.1 Váženie a pyknometrické stanovenie hustoty .....	15
IV.2 Meranie teploty .....	17
IV.3 Meranie tlaku .....	18
IV.4 Meranie indexu lomu .....	19
V. Spracovanie výsledkov meraní .....	21
V.1 Zobrazovanie experimentálnych údajov .....	21
V.2 Rozdelenie chýb merania .....	22
V.3 Presnosť a správnosť merania .....	23
V.4 Presnosť čísel .....	23
V.5 Spracovanie údajov z viacnásobných meraní .....	25
V.6 Šírenie chýb .....	27
V.7 Hľadanie funkčných závislostí .....	28
VI. Protokol z laboratórneho cvičenia .....	33
NÁVODY NA LABORÁTORNE PRÁCE .....	35
1.1 Dumasova metóda .....	35
1.2 Refraktometria .....	37
2 Povrchové napätie .....	41
3 Molekulová spektroskopia .....	47
4 Polarimetria .....	53
5 Kalorimetria .....	61
6 Fázové rovnováhy viaczožkových sústav .....	65
7 Kryoskopia .....	71
8 Konduktometria .....	77
9 Galvanické články .....	83
9.1 Chinhydrónová elektróda .....	84
9.2 Koncentračné články .....	87
10 Kinetika chemických reakcií 1. poriadku .....	91
10.1 Inverzia sacharózy .....	92
10.2 Hydrolyza etylesteru kyseliny octovej .....	95
11 Kinetika chemických reakcií vyšších poriadkov .....	99
LITERATÚRA .....	103
PRÍLOHA: Tabuľky hustoty vzduchu a vody .....	105
Protokol z laboratórneho cvičenia.....	107

## PREDHOVOR

Laboratórne cvičenia sú súčasťou predmetu Fyzikálna chémia 1 na Pedagogickej fakulte Trnavskej univerzity. Na konkrétnej práci v laboratóriu umožňujú aplikovať získané poznatky a nadobudnúť potrebné laboratórne zručnosti ako aj skúsenosti s vyhodnocovaním experimentálnych údajov.

Laboratórne cvičenia z fyzikálnej chémie pokrývajú väčšinu oblastí fyzikálnej chémie, ktoré sa preberajú na pedagogických fakultách – vlastnosti plynov i kvapalín, chemickú termodynamiku, elektrochémiu a chemickú kinetiku.

Text je rozdelený na všeobecnú časť, návody na jednotlivé práce, literatúru a prílohy. Ide o elektronický študijný materiál, čomu je prispôsobený aj formát textu, ktorý umožňuje študentom znížiť náklady na tlač návodov.

Všeobecná časť sa zaoberá bezpečnosťou práce vo fyzikálnochemickom laboratóriu, fyzikálnymi veličinami a jednotkami, spôsobmi vyjadrenia zloženia viaczožkových sústav, základnými typmi meraní vo fyzikálnochemickom laboratóriu, všeobecnými inštrukciami na spracovanie nameraných hodnôt a vyhodnotenie presnosti merania a inštrukciami na prípravu protokolu o laboratórnom cvičení.

Návody na jednotlivé práce uvádzajú cieľ práce, základné údaje o stanovovaných veličinách a princípe použitej metódy, zariadenia – prístroje, pomôcky a chemikálie, potrebné na meranie a postup merania. Návody obsahujú tiež tabuľky, do ktorých sa zapisujú namerané a vypočítané veličiny, postup spracovania výsledkov od nameraných údajov k stanovovanej veličine, upozornenia na najčastejšie sa vyskytujúce chyby a kontrolné otázky, na ktoré by mal študent vedieť odpovedať pred začiatkom merania. Keďže teoretické úvody k jednotlivým meraniam majú obmedzenú dĺžku, pripomíname, že tieto návody nie sú jediným zdrojom pri príprave na laboratórne cvičenia. Ďalšími sú texty prednášok a odporúčaná literatúra, uvedená v poslednej kapitole. Prílohy uvádzajú tabuľky hustoty vody a vzduchu a formulár protokolu z laboratórneho cvičenia.

Zmenšovanie rozsahu priamej kontaktnej výučby na vysokých školách kladie väčšiu váhu na samostatnú prácu študentov, vrátane prípravy na vyučovanie. Príprava na laboratórne cvičenia preto musí zahŕňať nielen naštudovanie informácií o teoretických základoch príslušnej práce a pracovnom postupe, ale aj pochopenie vyhodnocovania experimentálnych údajov – ich spracovania od hodnôt nameraných veličín až k hodnote stanovovanej veličiny, vrátane vyhodnotenia presnosti stanovenia tejto veličiny (s využitím informácií uvedených v kapitole V. všeobecnej časti).

Ďakujem za cenné pripomienky a starostlivé prečítanie rukopisu obom recenzentkám. Keďže ide o prvé vydanie nových návodov, uvedomujem si, že môžu obsahovať chyby, ktoré autor a recenzentky prehliadli. S vďakou preto prijmeme všetky obsahové i formálne pripomienky.

## I. BEZPEČNOSŤ PRI PRÁCI V ŠTUDENTSKOM FYZIKÁLNO-CHEMICKOM LABORATÓRIU

1. Do laboratória sa smie vstupovať len v pracovnom plášti alebo v inom ochrannom odevu, na nohách treba mať pohodlnú obuv s protišmykovou podrážkou. Dlhé vlasy treba mať zopnuté.
2. Do laboratória sa smú priniesť len pracovné pomôcky, potrebné na cvičenie. V laboratóriu je potrebné udržiavať čistotu a poriadok, na laboratórnych stoloch nesmú byť veci, ktoré tam nepatria (kabáty, tašky a pod.).
3. V laboratóriu je zakázané jesť, piť a uchovávať potraviny a tiež používať laboratórne nádoby na tieto účely.
4. Pri prácach, kde je to prikázané, treba používať osobné ochranné pomôcky. Všetky manipulácie s prchavými, jedovatými a zdraviu škodlivými látkami je treba vykonávať v digestóriu so zapnutým odsávaním.
5. Študent vždy pracuje podľa pokynov vedúceho cvičenia. Pri práci si musí počínať tak, aby neohrozoval život a zdravie svoje ani svojich kolegov. Zistené nedostatky, ktoré by mohli predstavovať potenciálne nebezpečenstvo, ako aj všetky úrazy treba okamžite oznámiť vyučujúcemu.
6. Poruchy elektrických prístrojov je potrebné okamžite oznámiť vedúcemu cvičenia, študent ich nesmie odstraňovať sám.
7. Črepy a iné odpady s ostrými hranami sa musia okamžite odstrániť z laboratórnych stolov a zo zeme a uložiť do označenej nádoby.
8. V laboratóriu je zakázané fajčiť a na miestach s rizikom vzniku požiaru je zakázané manipulovať s otvoreným ohňom. Pri rozliatí horľaviny je potrebné okamžite zhasnúť kahany resp. vypnúť variče v celom laboratóriu a laboratórium dôkladne vyvetrať.
9. Je zakázané nechávať bez priameho dozoru zapnuté vykurovacie telesá, elektrické a plynové variče a iné podobné spotrebiče.
10. Pri spozorovaní požiaru treba vyvolať poplach volaním *H o r í!* Ak študent usúdi, že požiar môže uhasiť ručným hasiacim prístrojom, bez meškania tak urobí, inak urýchlene opustí miestnosť.
11. Použitie rozpúšťadlá (splašky) nemiešateľné s vodou treba zhromažďovať v označených nádobách. Rozpúšťadlá miešateľné s vodou možno vylievať do výlevky po zriedení 1 : 10 (kyseliny a hydroxidy 1 : 30) jednorazovo v množstve do 0,5 dm<sup>3</sup>. Zriedené vodné roztoky chemických činidiel používaných v študentskom laboratóriu sa môžu vylievať do výlevky.
12. Na začiatku laboratórneho cvičenia študenti od vyučujúceho prevezmú pracovné miesto. Na konci cvičenia si dajú skontrolovať namerané veličiny a odovzdajú pracovné miesto upratané v pôvodnom stave.

## II. FYZIKÁLNE VELIČINY A JEDNOTKY

### II.1 Fyzikálne veličiny a ich jednotky

Fyzikálna veličina je pojem slúžiaci na opis nejakého javu, stavu látky alebo telesa, t. j. na vyjadrenie vlastností hmotných objektov. Fyzikálne veličiny majú súčasne kvantitatívny i kvalitatívny charakter. Nato, aby sme mohli veličiny merať, potrebujeme jednotky. Hodnota fyzikálnej veličiny je súčinom číselnej hodnoty a jednotky.

Od roku 1980 platí u nás medzinárodná sústava jednotiek SI, ktorá dostala svoje označenie podľa skratky francúzskeho názvu *Système International d'Unités*.

Jednotky sústavy SI sú rozdelené do štyroch kategórií. V prvých troch kategóriách sú hlavné jednotky, štvrtá obsahuje násobky a diely jednotiek prvých troch kategórií.

**Hlavné jednotky SI** delíme na základné, doplnkové a odvodené.

#### Základné jednotky SI:

Základná veličina	Symbol veličiny	Jednotka SI	Symbol jednotky
Dĺžka	$l$	meter	m
Hmotnosť	$m$	kilogram	kg
Čas	$t$	sekunda	s
Elektrický prúd	$I$	ampér	A
Termodynamická teplota	$T$	kelvin	K
Látkové množstvo	$n$	mól	mol
Svietivosť	$I$	kandela	cd

**Meter** je dĺžka dráhy, ktorú prejde svetlo vo vákuu za  $1 / 299\,792\,458$  sekundy.

**Kilogram** sa rovná hmotnosti medzinárodného prototypu kilogramu uloženého v Medzinárodnom úrade pre váhy a miery v Sèvres pri Paríži.

**Sekunda** je čas trvania 9 192 631 770 periód žiarenia zodpovedajúceho prechodu medzi dvoma veľmi jemnými hladinami ( $F = 4, m_F = 0$  a  $F = 3, m_F = 0$ ) základného stavu atómu cézia  $^{133}\text{Cs}$  bez vplyvu akéhokoľvek vonkajšieho poľa.

**Ampér** je prúd, ktorý pri stálom prietoku dvoma priamymi rovnobežnými vodičmi nekonečnej dĺžky a zanedbateľného kruhového prierezu, vzdialenými od seba vo vákuu jeden meter, vyvoláva medzi týmito vodičmi silu rovnú  $2 \cdot 10^{-7}$  newtona na jeden meter dĺžky.

**Kelvin** je jednotka termodynamической teploty a je 273,16-tým dielom termodynamической teploty trojitého bodu vody.

**Mól** je látkové množstvo, ktoré obsahuje toľko základných entít (atómov, molekúl, iónov, elektrónov alebo iných častíc alebo špecifikovaných skupín týchto častíc), koľko atómov obsahuje 0,012 kg uhlíka  $^{12}\text{C}$ .

**Kandela** je svietivosť 1 / 600 000 štvorcového metra povrchu absolútne čierneho telesa v kolmom smere, pri teplote tuhnutia platiny ( $1768\text{ °C}$ ) a pri tlaku 101 325 Pa.

#### Doplnkové jednotky SI:

**Radián** je rovinný uhol zovretý dvoma radiálnymi polpriamkami, ktoré vytínajú na kružnici oblúk rovnakej dĺžky, ako má jej polomer.

**Steradián** je priestorový uhol, ktorý s vrcholom v strede gule vytína na povrchu tejto gule plochu s obsahom rovnajúcim sa druhej mocnine polomeru tejto gule.

Doplnkové jednotky sa podľa najnovšej normy nemusia uvádzať.

#### Ovodené jednotky SI si môžeme rozdeliť na tri skupiny:

- odvodené jednotky, ktoré vo svojom názve obsahujú len základné jednotky; napr.  $\text{m}^2$ ,  $\text{m s}^{-1}$ ,  $\text{m s}^{-2}$ ,  $\text{kg m}^{-3}$ .
- odvodené jednotky so samostatným názvom. Takýchto jednotiek je 18 a uvádza ich tabuľka na nasledujúcej strane.
- odvodené jednotky, ktoré vo svojom názve používajú spoločne základné alebo doplnkové a odvodené jednotky so samostatným názvom; napr. Pa s, N m,  $\text{F m}^{-1}$ .

**Násobky a diely jednotiek** sú štvrtou kategóriou v sústave SI. Tvorené sú pomocou predpony, označujúcej o aký násobok alebo diel ide.

Pri tvorení odvodených jednotiek násobením alebo delením základných jednotiek sa majú používať výhradne uvedené predpony, ktoré odporúča komisia IUPAC (predpony odstupňované po jednom dekadickom poriadku sa majú používať len výnimočne). Je zakázané používať naraz dve alebo viac predpôn. Pri zápise sa odporúča tvar so záporným exponentom pred tvarom so šikmou zlomkovou čiarou (napr.  $\text{kg m}^{-3}$  namiesto  $\text{kg/m}^3$ ).

**Ovodené jednotky so samostatným názvom:**

Jednotka	Symbol	Rozmer	Veličina
becquerel	Bq	s <sup>-1</sup>	aktívita
coulomb	C	A s	elektrický náboj
farad	F	m <sup>-2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>4</sup> A <sup>2</sup>	elektrická kapacita
gray	Gy	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>	dávka ionizujúceho žiarenia
henry	H	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>	indukčnosť
hertz	Hz	s <sup>-1</sup>	kmitočť (frekvencia)
joule	J	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>	energia, práca
lumen	lm	cd sr	svetelný tok
lux	lx	m <sup>-2</sup> cd sr	osvetlenie
newton	N	m kg s <sup>-2</sup>	sila
ohm	Ω	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-2</sup>	elektrický odpor
pascal	Pa	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>	tlak, mechanické napätie
siemens	S	m <sup>-2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>3</sup> A <sup>2</sup>	elektrická vodivosť
sievert	Sv	J kg <sup>-1</sup>	dávkový ekvivalent
tesla	T	kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>	magnetická indukcia
volt	V	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>	elektrický potenciál, napätie
watt	W	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup>	výkon, žiarivý tok
weber	Wb	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>	magnetický indukčný tok

**Násobky a diely jednotiek:**

Predpona	Symbol	Násobok	Predpona	Symbol	Násobok
yotta	Y	10 <sup>24</sup>	deci	d	10 <sup>-1</sup>
dzéta	Z	10 <sup>21</sup>	centi	c	10 <sup>-2</sup>
exa	E	10 <sup>18</sup>	mili	m	10 <sup>-3</sup>
peta	P	10 <sup>15</sup>	mikro	μ	10 <sup>-6</sup>
tera	T	10 <sup>12</sup>	nano	n	10 <sup>-9</sup>
giga	G	10 <sup>9</sup>	piko	p	10 <sup>-12</sup>
mega	M	10 <sup>6</sup>	femto	f	10 <sup>-15</sup>
kilo	k	10 <sup>3</sup>	atto	a	10 <sup>-18</sup>
hekto	h	10 <sup>2</sup>	zepto	z	10 <sup>-21</sup>
deka	da	10 <sup>1</sup>	yokto	y	10 <sup>-24</sup>

**Vedľajšie jednotky nepatria do sústavy SI, ale sú v SR zákonne povolené.**

Jednotka	Symbol	Vzťah k jednotkám SI	Veličina
minúta	min	1 min = 60 s	čas
hodina	h	1 h = 60 min = 3600 s	čas
deň	d	1 d = 24 h = 86 400 s	čas
stupeň uhlový	°	1° = (π/180) rad	rovinný uhol
minúta uhlová	'	1° = 60'	rovinný uhol
sekunda uhlová	''	1' = 60''	rovinný uhol
grad (gon)	g	1 g = (π/200) rad	rovinný uhol
hektár	ha	1 ha = 10 000 m <sup>2</sup>	plošný obsah
liter	l	1 l = 1 dm <sup>3</sup>	objem
tona	t	1 t = 1000 kg	hmotnosť
atómová hmotnostná jednotka	u	1 u = 1,660 53.10 <sup>-27</sup> kg	hmotnosť
stupeň Celzia	°C	T / K = t / °C + 273,15	teplota
elektrónvolt	eV	1 eV = 1,602 19.10 <sup>-19</sup> J	energia
astronomická jednotka	UA al. AU	1 UA = 1,496.10 <sup>11</sup> m	dĺžka
parsek	pc	1 pc = 3,086.10 <sup>16</sup> m	dĺžka

K vedľajším jednotkám rovinného uhlu a k atómovej hmotnostnej jednotke nie je dovolené pridávať predpony. Jednotky kombinované z jednotiek SI a vedľajších jednotiek sa používať môžu (napr. kg l<sup>-1</sup>, mol l<sup>-1</sup>).

V niektorých odboroch (ale len práve v nich) sú povolené ešte tieto jednotky:

v kryštalografii Ångström (1 Å = 1.10<sup>-10</sup> m),

v astronómii svetelný rok (ly) pre dĺžku (1 ly = 9,460 5.10<sup>15</sup> m),

v optike dioptria (Dp, D) pre optickú mohutnosť a

v elektrotechnike voltampér (VA) pre zdanlivý výkon a var (var) pre jalový výkon.

Iné jednotky zákon nepripúšťa, ale stále sa s nimi môžeme stretnúť jednak v staršej našej, ale i v súčasnej zahraničnej literatúre. Uvedieme si aspoň jednotky tlaku.

Tlak sa popri pascaloch často udáva v atmosférach, torroch alebo baroch.

Atmosféra bolo viacero druhov. Technická atmosféra vychádzala z tlaku telesa s hmotnosťou 1 kg na plochu 1 cm<sup>2</sup>, čo je v dnešných jednotkách 9,81.10<sup>4</sup> Pa. Fyzikálna atmosféra 1 atm = 101 325 Pa (presne).

1 torr je tlak 1 mm ortuťového stĺpca (presne pri teplote 0 °C a tiažovom zrýchlení  $g = 9,806 65 \text{ m s}^{-2}$ ). 1 atm = 760 torr, teda 1 torr = 133,32 Pa.

Bar sa používal v meteorológii, 1 bar = 10<sup>5</sup> Pa = 100 kPa. V súčasnosti sa táto hodnota často volí za štandardný tlak.

## II.2 Prepočet jednotiek fyzikálnych veličín

Prepočítavať číselné hodnoty fyzikálnych veličín pri zmene jednotiek potrebujeme veľmi často a tieto prepočty robia mnohým študentom ťažkosť. Uvedieme si zopár príkladov, ako tieto prepočty urobiť.

Koncentrácia látkového množstva by sa mala udávať v mol m<sup>-3</sup>, najčastejšie ju však udávame v mol dm<sup>-3</sup>, pričom

$$1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ mol } (10^{-1} \text{ m})^{-3} = 1.10^3 \text{ mol m}^{-3} = 1000 \text{ mol m}^{-3}.$$

Energia. Jednotkou energie ( $E = F s = m a s$ ) v SI sústave je joule 1 J = 1 kg m<sup>2</sup> s<sup>-2</sup>.

V staršej fyzikálnej literatúre sa môžeme stretnúť s jednotkami takzvanej sústavy cgs, v ktorej boli základnými jednotkami centimeter, gram a sekunda. Jednotku energie cgs sústavy bol 1 erg. Táto jednotka je veľmi malá:

$$1 \text{ erg} = 1 \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2} = 1. (10^{-3} \text{ kg}) (10^{-2} \text{ m})^2 \text{ s}^{-2} = 1.10^{-7} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 1.10^{-7} \text{ J}$$

Energia je asi najdôležitejšou termodynamickou veličinou. Ide o stavovú veličinu, jej zmena teda závisí len od hodnôt energie v konečnom a počiatočnom stave. Ak sa v termodynamickú sústavu znižuje energia konaním objemovej práce, zmenu energie môžeme dostať v Jouloch (1 J = 1 Pa m<sup>3</sup>), ale aj napr. v literatmosférach, pričom

$$1 \text{ l atm} = 1 \text{ dm}^3 \cdot 101325 \text{ Pa} = 1. (10^{-1} \text{ m})^3 \cdot 101325 \text{ Pa} = 101,325 \text{ J}$$

Starou jednotkou energie, ktorú ale stále poznáme najmä pri uvádzaní „kalorickej hodnoty potravín“, je kalória (1 kalória bola definovaná ako teplo, potrebné na zohriatie 1 g vody z teploty 14,5 na 15,5 °C); 1 cal = 4,186 8 J.

Tlak sa v USA vyjadruje v librách na štvorcový palec (1 pound per square inch), pričom libra je jednotkou hmotnosti (1 p = 0,4536 kg) a palec jednotkou dĺžky (1 in = 2,54 cm)). Pri prepočte si musíme uvedomiť, že  $p = F / S = m g / S$ .

$$1 \text{ psi} = 0,4536 \text{ kg} \cdot 9,8065 \text{ m s}^{-2} / (2,54 \cdot 10^{-2} \text{ m})^2 = 6894,77 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} = 6894,77 \text{ Pa}$$

Normálny tlak 101 325 Pa má teda v USA hodnotu

$$p = 101325 \text{ Pa} = 101325 \text{ Pa} / (6894,77 \text{ Pa/psi}) = 14,696 \text{ psi}$$

## III. SPÔSOBY VYJADRENIA ZLOŽENIA VIACZLOŽKOVÝCH SÚSTAV

Zloženie viaczložkových sústav – najmä plyných a kvapalných roztokov – vyjadrujeme rôznym spôsobom podľa vhodnosti použitej veličiny pre ďalšie výpočty. Zloženie môžeme udávať pomocou zlomkov (mólového, hmotnostného alebo objemového) a koncentrácií (látkového množstva alebo hmotnostnej); vo fyzikálnej chémii veľmi často používanou veličinou je molalita. V kvapalných roztokoch rozpúšťadlo označujeme ako zložku A (alebo zložku 1).

Mólový zlomok  $x_i$  i-tej zložky sústavy je definovaný vzťahom:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{n} \quad \text{kde } n_i \text{ je látkové množstvo i-tej zložky sústavy.}$$

Vo viacfázových sústavách sa mólové zlomky zvyčajne označujú v kvapalnej fáze  $x_i$  a v plynnej fáze  $y_i$ .

Hmotnostný zlomok  $w_i$  i-tej zložky sústavy je definovaný vzťahom:

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{m_i}{m} \quad \text{kde } m_i \text{ je hmotnosť (návažok) i-tej zložky sústavy.}$$

Objemový zlomok  $\varphi_i$  i-tej zložky sústavy je definovaný vzťahom:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum V_i} \quad \text{kde } V_i \text{ je objem i-tej zložky sústavy.}$$

Súčet príslušných zlomkov pre všetky zložky sústavy je rovný jednej:

$$\sum x_i = 1, \quad \sum w_i = 1, \quad \sum \varphi_i = 1$$

Namiesto zlomkov sa niekedy uvádzajú príslušné percentá.

$$\text{Mólový zlomok z návažkov určíme vzťahom } x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{m_i / M_i}{\sum (m_i / M_i)}$$

Po úprave (vydelení čitateľa aj menovateľa celkovou hmotnosťou  $m$ ) dostaneme vzťah na výpočet mólového zlomku z hmotnostného zlomku ( $M_i$  sú príslušné molárne hmotnosti):

$$x_i = \frac{w_i / M_i}{\sum (w_i / M_i)} \quad \text{analogicky} \quad w_i = \frac{x_i M_i}{\sum (x_i M_i)}$$

Koncentrácie sú vždy vzťahované na jednotkový objem roztoku. Je preto dôležité si uvedomiť, že v dôsledku objemovej rozťažnosti roztoku hodnota koncentrácie vždy závisí od teploty.

Koncentrácia látkového množstva  $c_i$  je definovaná vzťahom

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad \text{kde } n_i \text{ je látkové množstvo } i\text{-tej zložky a } V \text{ je objem sústavy.}$$

Základnou jednotkou koncentrácie látkového množstva je  $1 \text{ mol m}^{-3}$ , v kvapalných roztokoch sa zvykne udávať v  $\text{mol dm}^{-3}$  ( $1 \text{ mol dm}^{-3} = 1000 \text{ mol m}^{-3}$ ).

Hmotnostná koncentrácia  $\rho$  je podielom hmotnosti  $i$ -tej zložky a objemu roztoku.

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \quad \text{Jednotkou hmotnostnej koncentrácie je } 1 \text{ kg m}^{-3} (= 1 \text{ g dm}^{-3}).$$

Súčtom hmotnostných koncentrácií všetkých zložiek sústavy dostaneme hustotu:

$$\sum \rho_i = \sum \frac{m_i}{V} = \frac{\sum m_i}{V} = \frac{m}{V} = \rho$$

Molalita  $b_i$   $i$ -tej zložky roztoku je definovaná ako látkové množstvo rozpustenej látky pripadajúce na  $1 \text{ kg}$  rozpúšťadla. Je teda definovaná vzťahom:

$$b_i = \frac{n_i}{m_A} = \frac{m_i}{M_i m_A}$$

Výhodou molality oproti koncentráciám je to, že jej hodnota nezávisí od teploty.

Molalita je definovaná len pre rozpustené látky (t. j. pre  $i \neq A$ ). Niekedy je ale dôležité si uvedomiť, aká je hodnota „molality čistej vody“ – t. j. koľko mólov vody predstavuje  $1 \text{ kg}$  vody:  $b_A = n_A/m_A = 1/M_A = 55,506 \text{ mol kg}^{-1}$ . Podobnú číselnú hodnotu (ale závislú od teploty) má aj koncentrácia látkového množstva vody (v  $\text{mol dm}^{-3}$ ) v zriedených vodných roztokoch (čiže aj pri sledovaní kinetiky hydrolýzy, t. j. reakcie látky s vodou vo vodnom roztoku).

Na záver uvádzame (pre dvojzložkovú sústavu) niektoré zaujímavé a najmä užitočné prepočty medzi jednotlivými koncentraciami, molalitou a zlomkami (zložka A predstavuje rozpúšťadlo, zložka B rozpustenú látku).

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} = \frac{n_B M_B}{V} = c_B M_B$$

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{n_B}{m/\rho} = \frac{n_B \rho}{m_A + m_B} = \frac{n_B \rho}{m_A + n_B M_B} = \frac{b_B \rho}{1 + b_B M_B}$$

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{n_B m_A}{V m_A} = b_B \rho_A \quad \text{t. j.} \quad \frac{c_B}{b_B} = \rho_A$$

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{m_A M_B} = \frac{w_B}{w_A M_B}$$

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{n_B}{n_A M_A} = \frac{x_B}{x_A M_A}$$

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{x_A M_A}{x_B M_B}$$

$$w_B = \frac{b_B M_B}{1 + b_B M_B}$$

$$x_B = \frac{b_B M_A}{1 + b_B M_A}$$

$$x_B = \frac{c_B M_A}{\rho + c_B (M_A - M_B)}$$

## IV. ZÁKLADNÉ MERANIA VO FYZIKÁLNOCHEMICKOM LABORATÓRIU

### IV.1 Váženie a pyknometrické stanovenie hustoty

#### IV.1.1 Váženie – stanovovanie hmotnosti

Váženie patrí medzi základné merania vo fyzikálnochemickom laboratóriu. Hmotnosť telesa sa prejavuje v jeho gravitačných a zotrvačných vlastnostiach. Hmotnosť je jednou zo siedmich základných fyzikálnych veličín. Jej základnou jednotkou je 1 kilogram, v laboratóriu sa však stretáme najmä s gramovými a miligramovými hmotnosťami.

Hmotnosť stanovujeme na váhach, a to porovnávaním tiaže váženého telesa a tiaže závažia.

Tiaž telesa je výsledná sila pôsobiaca na teleso, ktoré je v relatívnom pokoji na zemskom povrchu a je obklopené atmosférou. Táto sila pozostáva z tiaže telesa vo vákuu (je daná gravitačnou a odstredivou silou) a zo vztlakovej sily prostredia (vzduchu  $\underline{vz}$ ). Tieto dve zložky pôsobia proti sebe. Tiaž telesa ( $\underline{t}$ ) teda je

$$F_t = g (m_t - V_t \rho_{vz}) \quad (1)$$

Pri vážení sa snažíme vyrovnať hmotnosť závažia ( $\underline{z}$ ) s hmotnosťou váženého telesa. Ak sa nám to podarí, je  $F_t = F_z$  a (po vydelení gravitačným zrýchlením  $g$ )

$$m_t - V_t \rho_{vz} = m_z - V_z \rho_{vz} \quad \text{Odtiaľ}$$
$$m_t = m_z - \rho_{vz} (V_z - V_t) \quad (2)$$

Ak poznáme hustotu  $\rho$  telesa a závažia, vyjadríme si ich objemy ako pomer  $m/\rho$ :

$$m_t = m_z - \rho_{vz} (m_z/\rho_z - m_t/\rho_t) \quad \text{Po krátkej úprave dostaneme výsledok:}$$
$$m_t = m_z \frac{1 - \rho_{vz}/\rho_z}{1 - \rho_{vz}/\rho_t} \quad (3)$$

Na presné stanovenie hmotnosti teda potrebujeme poznať aj hustotu vzduchu a objemy resp. hustoty váženého telesa i závažia.

Hustoty vzduchu a závažia sú približne  $\rho_{vz} = 1,2 \text{ kg m}^{-3}$  resp.  $\rho_z = 8000 \text{ kg m}^{-3}$ . Z toho vidíme, že pomer  $\rho_{vz}/\rho_z$  môžeme oproti jednotke zanedbať (pretože je približne 0,00015), pomer  $\rho_{vz}/\rho_t$  môžeme zanedbať u tuhých látok, u kvapalín predstavuje asi 0,1 %. Pri vážení plynov ho ale nesmieme zanedbať nikdy.

Na stanovenie hmotnosti s presnosťou pod 1 mg sa dnes používajú digitálne analytické váhy. Pri vážení na nich je nevyhnutné dodržiavať nasledujúce pravidlá:

1. Váhy zapneme a počkáme, kým sú pripravené na meranie.
2. Vážený predmet položíme na misku váh, zatvoríme a počkáme kým sa ustáli displej.

3. Po zvážení nádoby váhy vynulujeme a pristúpime k váženiu vlastnej látky.
4. Vnútrajšok váh chránime pred znečistením a pred účinkom vlhkosti a chemikálií. Vážení látku nepridávame do nádoby uloženej na miske váh, ale nádobu z váh vyberieme!
5. Prípadné poruchy váh neodstraňujeme, ale oznámime vedúcemu cvičenia.
6. Váhy po vážení je nevyhnutné zanechať čisté a nezaťažené. Po poslednom vážení ich môžeme vypnúť, ale neodpájame ich od zdroja (adaptéra).

#### IV.1.2 Stanovenie hustoty kvapalín a plynov

Hustota je hmotnosť jednotkového objemu telesa:  $\rho = m/V$ . Na našom laboratórnem cvičení budeme stanovovať hustotu kvapalín a plyných vzoriek. Hustotu kvapalín stanovujeme vážením v špeciálnych nádobkách – pyknometroch. Pyknometer je sklenená nádobka, do ktorej sa pri naplnení zmestí vždy rovnaký objem kvapaliny. Najčastejšie sa používa pyknometer so zábrusovou zátkou, ktorá má v strede kapilárny otvor. Pred každým meraním je potrebné pyknometer aj zátku dôkladne očistiť, vymyť destilovanou vodou, vypláchnuť alkoholom a nakoniec vysušiť prefúkaním stlačeným vzduchom (pyknometer nikdy nesušime v sušiarňi). Pri plnení pyknometer pipetou naplníme až po hrdlo, potom zátku opatrne zasunieme tak, aby kvapalina vystúpila do kapiláry, ale aby sa nedostala na zábrus medzi hrdlo a zátku. Ak sa na zátku vytvorí kvapka, vysušime ju filtračným papierom.

Hmotnosť tekutiny  $m_t$  v pyknometri dostaneme, keď odčítame hmotnosť plného  $m_2$  a prázdneho  $m_1$  pyknometra (nadľahčovanie samotného pyknometra pritom zanedbáme):

$$m_t = (m_2 - m_1) \frac{1 - \rho_{vz}/\rho_z}{1 - \rho_{vz}/\rho_t} \quad (4)$$

Objem pyknometra stanovíme s rovnakou presnosťou pomocou kvapaliny so známou hustotou (ktorú nájdeme v tabuľkách). Touto kvapalinou býva obvykle destilovaná voda. Hmotnosť pyknometra s vodou si označíme  $m_3$ . Hmotnosť vody  $m_v$  v pyknometri bude

$$m_v = (m_3 - m_1) \frac{1 - \rho_{vz}/\rho_z}{1 - \rho_{vz}/\rho_v} \quad \text{Hustota potom bude:}$$
$$\rho_t = \frac{m_t}{V} = \frac{m_t}{m_v} \rho_v = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \rho_v \frac{1 - \rho_{vz}/\rho_v}{1 - \rho_{vz}/\rho_t} \quad (5)$$

Po malej úprave dostaneme výsledný vzťah pre výpočet hustoty tekutiny (kvapaliny alebo plynu):

$$\rho_t = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} (\rho_v - \rho_{vz}) + \rho_{vz} \quad (6)$$



Pri stanovení hustoty kvapalín môžeme vztlak vzduchu zanedbať ( $\rho_v \approx 800 \rho_{vz}$ ). Hustotu kvapalín potom zvyčajne vypočítame zo vzťahu

$$\rho_k = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \rho_v \quad (7)$$

### IV.1.3 Postup pri stanovení hustoty kvapaliny

*Cieľ práce:*

Pyknometricky stanoviť hustotu vzorky kvapaliny.

*Pomôcky:*

Pyknometer, analytické váhy, destilovaná voda, vzorka skúmanej kvapaliny, kadička, pipeta, teplomer.

*Pracovný postup:*

Na analytických váhach odvážime:

$m_1$  hmotnosť prázdneho suchého pyknometra,

$m_2$  hmotnosť pyknometra, naplneného skúmanou kvapalinou s teplotou  $T$

$m_3$  hmotnosť pyknometra s vodou. Hustotu vody odčítame z tabuliek po zmeraní jej teploty  $T_v$ .

Hustotu kvapaliny vypočítame zo vzťahu (7). (K hodnote hustoty treba uviesť aj teplotu, pri ktorej bola stanovená!)

## IV.2 Meranie teploty

Teplota je jednou zo siedmich základných fyzikálnych veličín. Tak ako iné najvšeobecnejšie veličiny, aj teplota je definovaná veľmi abstraktne. Teplota je mierou kinetickej energie látky. Teplota nám hovorí o smere samovoľného prenosu energie prostredníctvom tepla (vždy len z teplejšieho na chladnejšie teleso). S teplotou je spojený tzv. „nulový zákon termodynamiky,“ ktorý hovorí, že ak sú systémy A a B v tepelnej rovnováhe a systém B je v rovnováhe so systémom C, potom aj systémy A a C sú v tepelnej rovnováhe – t. j. majú tú istú teplotu. Teplota je jednou zo stavových veličín. Zmena teploty systému závisí teda len od hodnôt teploty v konečnom a počiatočnom stave a nie od priebehu deja.

Teplota je jednou z najčastejšie sledovaných fyzikálnych veličín, nielen vo výskumných laboratóriách, ale aj v bežnom živote. Preto aj meranie teploty má bohatú históriu. Pritom teplota sa priamo merať nedá, lebo je jednou z intenzitných veličín, teda veličín, ktorých hodnota nezávisí od veľkosti systému. Teplotu teda musíme merať prostredníctvom extenzitných veličín, a to takých, ktorých hodnota priamo úmerne (najlepšie lineárne a bez hysterézie) závisí od teploty. Ide najmä o objem, resp. dĺžku (využíva sa objemová teplotná rozťažnosť látok) a elektrický odpor.

V kvapalinových dilatčných teplomeroch v kapiláre s konštantným prierezom sa zmena objemu s teplotou prejavuje v zmene výšky stĺpca kvapaliny. Za kapilárou je umiestnená teplotná stupnica. V Európe teplotu meriame v °C (stupňoch Celzia), t. j. na stupnici opierajúcej sa o normálne teploty topenia a varu vody. Základnou jednotkou teploty je ale 1 K. Absolútna teplotná stupnica sa opiera o nulovú hodnotu v bode (získanom extrapoláciou), kde by ideálny plyn (ktorý je dokonale stlačiteľný) mal nulový objem a o zmenu teploty, ktorej veľkosť  $\Delta T = 1 \text{ K} = 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Teplotná zmena 1 K a 1 °C sú teda rovnaké, hodnoty teploty sú ale posunuté:  $T / ^\circ\text{C} = T / \text{K} - 273,15$ . Nula termodynamickkej teplotnej stupnice je definovaná pomocou Carnotovho tepelného stroja – je to teplota, ktorú by mal chladič, ak by účinnosť tepelného stroja bola rovná 1. Obe teplotné stupnice (absolútna i termodynamická) vedú k rovnakej polohe „absolútnej nuly“.

Kvapalinové teplomery bývajú plnené ortuťou (pre vyššie teploty, nad teplotou tuhnutia ortute (-38,8 °C)) alebo liehom (pre teploty -50 až 30 °C). Ortuťové teplomery sa prestávajú používať, pretože ortuť je jedovatou látkou a prechádza sa na digitálne teplomery využívajúce teplotnú závislosť elektrického odporu. Teplotnú rozťažnosť využívajú aj bimetalické teplomery tvorené zlepenými prúžkami z dvoch kovov s rôznou teplotnou rozťažnosťou. Kvapalinové teplomery dokázali merať teplotu s presnosťou max. v desatinách °C (lekárske teplomery). Na presnejšie merania sa používal ortuťový tzv. Beckmannov teplomer, ktorý meral s presnosťou 0,01 °C v teplotnom rozmedzí 5 °C a toto rozmedzie sa dalo nastavovať od teplôt pod 0 °C až po teploty okolo 150 °C. V budúcnosti sa budeme stretávať asi už len s digitálnymi teplomermi, ktoré teplotu uvádzajú s presnosťou na stotiny °C.

Mnohé fyzikálochemické veličiny závisia od teploty a preto sa sústava pri ich meraní musí udržiavať pri konštantnej teplote – meranie potom prebieha izotermicky. Na udržanie stálej zvolenej teploty sa používajú termostaty – tepelne izolované nádoby s ponorným ohrievačom, obehovým čerpadlom, snímačom teploty (ktorým bývali kontaktné teplomery), ktorý zapína a vypína ohrev. Teplota sa meria ďalším teplomerom. Na udržiavanie nižších teplôt ako laboratórna teplota sa používa ponorný chladiaci had.

## IV.3 Meranie tlaku

Tlak je definovaný ako sila pôsobiaca na jednotkovú plochu. Jednotka tlaku v SI sústave 1 Pa = 1 kg m<sup>-1</sup> s<sup>-2</sup> je veľmi malá – žijeme pri atmosférickom tlaku približne 100 kPa.

Tlak je ďalšou intenzitnou stavovou veličinou. Preto sa tiež musí merať nepriamo zo zmeny vhodnej extenzitnej veličiny. Klasické laboratórne tlakomery predstavovali U-trubice naplnené vhodnou kvapalinou. Rozdiel tlakov na oboch stranách trubice je v trubici vykompenzovaný hydrostatickým tlakom stĺpca kvapaliny:  $\Delta p = h \rho g$ .

Pri veľkých tlakových rozdieloch sú trubice naplnené ortuťou (a tlak meriame v mm ortuťového stĺpca), pri malých rozdieloch je náplňou voda.

Tlak stĺpca  $1 \text{ mm Hg} = 10^{-3} \text{ m} \cdot 13\,590 \text{ kg m}^{-3} \cdot 9,81 \text{ m s}^{-2} = \underline{133,32 \text{ Pa}}$

Tlak stĺpca  $1 \text{ mm H}_2\text{O} = 10^{-3} \text{ m} \cdot 1000 \text{ kg m}^{-3} \cdot 9,81 \text{ m s}^{-2} = \underline{9,81 \text{ Pa}}$

Iné tlakomery prenášajú na tlakovú stupnicu prehnutie membrány.

#### IV.4 Meranie indexu lomu

Index lomu je základnou optickou charakteristikou látok a preto sa v praxi často stretávame s jeho meraním. Hodnota indexu lomu umožňuje nielen látku identifikovať, ale aj určiť stupeň jej čistoty alebo jej koncentráciu v roztoku. Prístroje na meranie indexu lomu nazývame refraktometre.

Pre svetlo určitej vlnovej dĺžky  $\lambda$  definujeme index lomu  $n$  ako pomer rýchlosti svetla vo vákuu  $c$  k rýchlosti svetla  $v_\lambda$  určitej vlnovej dĺžky  $\lambda$  v danej látke:  $n = c / v_\lambda$ . Ak nie je vlnová dĺžka určená, vzťahuje sa  $n$  na žlté sodíkové svetlo ( $\lambda = 589,25 \text{ nm}$ ). Okrem indexu lomu  $n$ , ktorý nazývame absolútnym indexom lomu, poznáme aj relatívny index lomu  $n_{12}$ , ktorý je určený podielom absolútnych indexov lomu prostredí, ku ktorým prislúcha:  $n_{12} = n_2 / n_1$ .

Vo všetkých ďalších úvahách sa budeme zaoberať homogénnym a izotropným prostredím. Svetlo budeme považovať za monochromatické a index lomu za konštantu.

Nech sú dva body A a B oddelené rovinným rozhraním dvoch prostredí (obr. 1) s indexmi lomu  $n_1$  a  $n_2$ . Pri lome sa svetlo po celej dráhe nešíri rovnakou rýchlosťou. V prvom prostredí je to rýchlosť  $v_1 = c / n_1$  a v druhom prostredí  $v_2 = c / n_2$ . Svetlo prejde z bodu A do B za najkratší čas vtedy, keď sa bude pohybovať po lomenej čiare ACB, pre ktorú je splnený Snellov zákon lomu

$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta \quad (1)$$

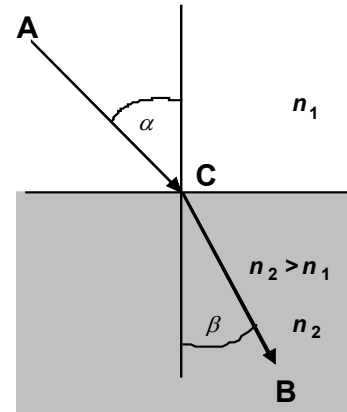
kde  $\alpha$  je uhol dopadu a  $\beta$  je uhol lomu svetla.

Pokiaľ je  $v_2 < v_1$  (a teda  $n_2 > n_1$ ), bude uhol  $\beta < \alpha$ . Svetlo, prechádzajúce do „opticky hustejšieho prostredia“ sa teda láme „ku kolmici“ (obr. 1).

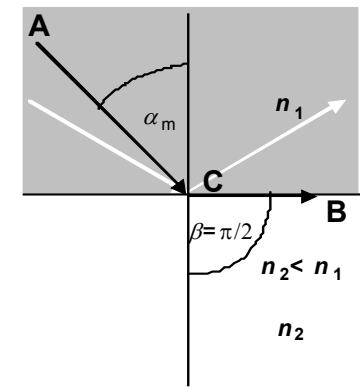
Keď svetelný lúč dopadá na rozhranie dvoch prostredí (obr. 2), z ktorých druhé je „opticky redšie“ ( $n_2 < n_1$ ), láme sa pod väčším uhlom („od kolmice“,  $\beta > \alpha$ ). Medzný uhol  $\alpha_m$  je taký uhol dopadu, ktorému prislúcha uhol lomu  $\beta = \pi / 2$ . Jeho veľkosť možno vypočítať zo zákona lomu (1). Ak  $\beta = \pi / 2$ , potom  $\sin \beta = 1$  a pre  $\alpha_m$  platí

$$\sin \alpha_m = n_2 / n_1 \quad (2)$$

Ak svetlo dopadá pod väčším než medzným uhlom ( $\alpha > \alpha_m$ ), do druhého prostredia neprechádza, ale celé sa odráža naspäť do prvého prostredia. V tomto prípade hovoríme, že nastal úplný odraz svetla.

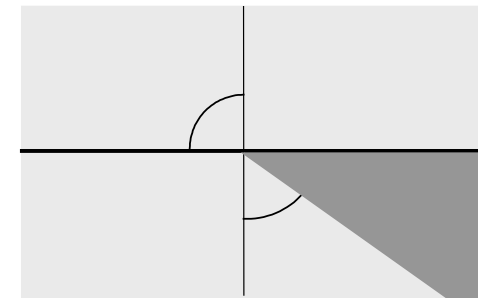


Obr. 1 Lom svetla „ku kolmici“ pri prechode do opticky hustejšieho prostredia.



Obr. 2 Lom svetla „od kolmice“ a úplný odraz svetla.

Na laboratórnych cvičeniach budeme používať Abbého refraktometer. Základnou časťou refraktometra je pravouhlý optický hranol zhotovený zo skla. Pri meraní indexu lomu vkladáme priehľadnú látku (obvyčajne kvapalnú) na stenu optického hranola a priklopíme ju druhým hranolom. Do neznámej látky vstupuje svetlo matnou stenou, ktorá lúč rozptyľuje všetkými smermi. Takto rozptýlené lúče dopadajú na látku pod rôznymi uhlami dopadu. S rastúcim uhlom dopadu rastie aj uhol lomu, lúč sa do opticky hustejšieho prostredia však môže šíriť maximálne pod medzným uhlom a tak sa v zornom poli ďalekohľadu vytvára rozhranie svetla a tieňa (obr. 3). Stupnica refraktometra je ciachovaná priamo v hodnotách indexu lomu  $n$ . Návod na obsluhu je priložený k prístroju.



Obr. 3. Meranie indexu lomu

Pozrite si animácie:

<http://www.olympusmicro.com/primer/lightandcolor/java.html>

<http://www.olympusmicro.com/primer/java/refraction/refractionangles/index.html>

## V. SPRACOVANIE VÝSLEDKOV MERANÍ

Neoddeliteľnou súčasťou každej experimentálnej práce je analýza a spracovanie nameraných údajov. Každá nameraná hodnota je zaťažená nepresnosťou, preto je potrebné zoznámiť sa s metódami, ktoré umožňujú minimalizovať vplyv chýb na konečný výsledok merania a tiež s metódami, pomocou ktorých možno odhadnúť spoľahlivosť získaných výsledkov.

### V.1 Zobrazovanie experimentálnych údajov

Výsledky získané meraním alebo následným spracovaním týchto údajov sa zapisujú alebo zobrazujú vhodným spôsobom, ktorý jasne a názorne charakterizuje tieto výsledky. Najčastejšou formou tohto zobrazenia je tabuľka alebo graf.

#### Tabuľkové zobrazenie výsledkov

Spracovanie experimentálnych údajov ako i medzivýsledkov a záverečných výsledkov vo forme tabuliek má v experimentálnej práci nezastupiteľnú úlohu. Tabuľka podáva aj neskoršie úplný opis výsledkov merania bez straty informačnej hodnoty. Nato je však nevyhnutné tabuľku vhodne zostaviť.

Tabuľka musí byť prehľadná a ľahko pochopiteľná. Názov tabuľky má byť krátky a výstižný. Každý stĺpec (alebo riadok) tabuľky musí mať záhlavie so symbolom a rozmerom uvádzanej veličiny (jednotkami) vo forme *symbol veličiny / jednotky*. Hodnoty nezávislej premennej uvádzame vo vzostupnom poradí. Ak by čísla mali veľký počet núl, do záhlavia radšej uvádzame vhodný násobok veličiny. Napr. molárnu refrakciu s hodnotou  $0,000\ 001\ 2\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}$  uvedieme radšej ako  $10^6\ R / \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}$  (správne sú aj tvary  $R / 10^{-6}\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}$  alebo  $R / \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$ ); v príslušnom riadku potom bude hodnota 1,2.

Za nadpisom tabuľky alebo v príslušajúcom texte je nutné uviesť experimentálne podmienky, pri ktorých sa meranie uskutočnilo (napr. teplota a tlak pri izotermicko-izobarickom experimente). Ak je v tabuľke vyjadrená veličina pomocou matematickej transformácie, ktorou sa stráca rozmer veličiny (napr. pri logaritme), rozmer veličiny sa udáva v transformačnom vzťahu – napr. pri rýchlostnej konštante  $\ln(k/s^{-1})$ .

#### Grafické zobrazenie výsledkov meraní

Grafické znázornenie experimentálnych údajov je na rozdiel od tabuľkového zobrazenia oveľa názornejšie, priamo poukazuje na výskyt maxim, minim, inflexných bodov, odchýlok od linearity, výskyt odľahlých bodov alebo na nezvyčajný priebeh danej závislosti. Tieto prvky pri tabuľkovom spracovaní nie sú tak zreteľné a môžu aj uniknúť pozornosti. Z grafu možno usúdiť, či medzi veličinami existuje funkčná závislosť a v prípade, že existuje, odhadnúť tvar rovnice. Graficky znázornenú funkciu možno integrovať a derivovať bez znalosti jej rovnice.

Ku každému grafu patrí rovnako ako u tabuľky popis grafu. Pri zostrojovaní grafov sa na os  $x$  vynáša hodnota nezávislej premennej, na os  $y$  hodnota závislej premennej veličiny. Delenie súradnicových osí má byť ekvidistančné a prehľadné, na osi sa nenaznačujú súradnice jednotlivých experimentálne stanovených bodov. Mierka grafu sa volí tak, aby zakreslená závislosť zaberala celú jeho plochu. Osi sa označujú symbolom vynášaného veličiny a jej rozmeru (jednotiek), prípadne jej vhodného násobku, podobne ako v prípade tabuľky. Experimentálne body sa do grafu zaznačujú výrazne (krúžkom, krížikom, štvorčekom a pod.), teoreticky určená závislosť, (krivka alebo priamka) sa zakresľuje ako súvislá čiara. Ak sme funkčnú závislosť vypočítali (napr. pomocou v odseku 7 uvedenej metódy najmenších štvorcov), do grafu zakreslíme túto závislosť (napr. preložením priamky cez jej dva body).

### V.2 Rozdelenie chýb merania

Chyba  $i$ -teho merania  $\varepsilon_i$  je definovaná ako rozdiel medzi nameranou hodnotou veličiny  $x_i$  a jej skutočnou hodnotou  $\mu$ :

$$\varepsilon_i = x_i - \mu \quad (1)$$

Chyby možno podľa svojho pôvodu rozdeliť do troch skupín:

**Náhodné chyby** vznikajú v dôsledku nepredvídateľných vplyvov okolia na meranie, ktoré sa neopakujú systematicky. Tieto chyby sa pri meraniach nedajú odstrániť, pretože ich veľkosť sa mení a ich výskyt nie je pravidelný. Vplyv náhodných chýb sa dá znížiť viacnásobným opakovaním merania. Náhodné chyby majú tieto vlastnosti:

- pravdepodobnosť výskytu chýb s malou absolútnou hodnotou je väčšia ako pravdepodobnosť chýb s veľkou hodnotou
- pravdepodobnosť výskytu chýb nezávisí od ich znamienka, t. j. náhodné chyby s touto istou absolútnou hodnotou, ale opačnými znamienkami, sa vyskytujú rovnako často.

**Systematické chyby** sú dôsledkom jednostranných vplyvov, ktoré skresľujú výsledok merania pravidelným spôsobom. Príčinou týchto chýb môžu byť nedokonalé alebo poškodené prístroje, nevhodná metóda merania a vyhodnocovania a pod. Systematickú chybu môže tiež robiť osoba, ktorá vykonáva meranie; napríklad často sa prejavujú osobné rozdiely pri odhade najmenších zlomkov stupnice. Systematické chyby sa principiálne dajú odstrániť, ale niekedy sa len veľmi ťažko dá zistiť ich príčina.

**Hrubé chyby** sú spôsobené nepozornosťou alebo únavou osoby, ktorá vykonáva meranie, zlyhaním meracieho prístroja a podobne. Merania zaťažené hrubou chybou sa snažíme z následného spracovania údajov vylúčiť.

### V.3 Presnosť a správnosť merania

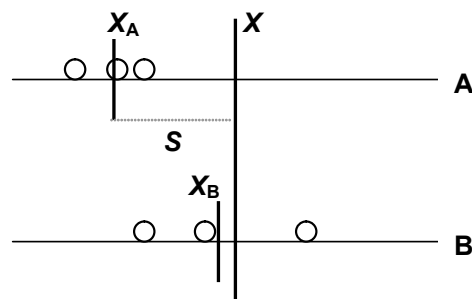
Nameraná hodnota veličiny je vždy sprevádzaná chybou. Kvalita merania je obvykle hodnotená podľa presnosti alebo správnosti merania.

**Presnosť** je mierou vzájomnej zhody hodnôt pri viacnásobnom meraní jednej veličiny za rovnakých podmienok merania, t. j. pri opakovanom meraní.

**Správnosť** je mierou zhody experimentálne stanovených hodnôt so skutočnou alebo prijatou hodnotou veličiny.

Presné meranie teda nemusí byť správne, pretože môže byť zaťažené systematickou chybou. Situácia je zrejماً z obrázku 1, na ktorom sú znázornené výsledky merania veličiny  $X$  dvoma experimentátormi.

Experimentátor **A** meral presne ale nesprávne – výsledok je zaťažený systematickou chybou  $S$ . Experimentátor **B** meral správne, ale nepresne.



Obr. 1. Náhodné a systematické chyby meraní

Vo väčšine prípadov nie sú známe správne hodnoty nameranej veličiny, preto sa obvykle ako miera kvality používa skôr presnosť než správnosť.

#### V.4 Presnosť čísel

Jednotlivé čísla vo vzťahoch pri vyhodnocovaní experimentálnych údajov možno z hľadiska presnosti rozdeliť do troch skupín:

- Čísla, ktorými vyjadrujeme výsledky bežných laboratórnych meraní. Sú vždy zaťažené chybou, nepoznáme ich presnú hodnotu a nazývame ich **približné čísla**.
- Čísla**, ktoré boli **namerané s veľkou presnosťou**, zvyčajne ide o hodnoty veľmi často používaných fyzikálnych konštánt. Ide taktiež o približné čísla, avšak tieto čísla sú stanovené oveľa presnejšie ako čísla prvej skupiny a pri bežných výpočtoch s ich chybou neuvažujeme (napr. molárna plynová konštanta, Faradayova konštanta, Avogadrova konštanta, molárne hmotnosti a pod.).
- Presné čísla**, či už racionálne (napr. číslo 2 vo vzorci  $O = 2\pi r$ ) alebo iracionálne ( $\pi$ ,  $e$ ,  $\sqrt{2}$ , ...), ktoré nie sú zaťažené žiadnou chybou.

Dĺžka zápisu čísla je definovaná počtom platných číslic. **Platnou číslicou** približného čísla je každá číslica počnúc prvou nenulovou číslicou zľava. Napr. číslo 1,67994 obsahuje 6 platných číslic, číslo 1,0001 obsahuje 5 platných číslic, číslo 0,00871 obsahuje 3 platné číslice.

Platné číslice približných čísel delíme na presné a približné. **Presné číslice** sú tie, ktoré sú známe s určitosťou. Počet **približných číslic** udáva hodnota absolútnej chyby.

Presnosť približných čísel možno vyjadriť pripojením chyby k číslu. Napr. zápis  $12,50 \pm 0,02$  znamená, že hodnota veličiny leží medzi 12,48 až 12,52. Hodnota 0,02 udáva hodnotu **absolútnej chyby** čísla 12,50. Absolútna chyba má rovnaký rozmer ako samotné

číslo. Podiel absolútnej chyby a celkovej hodnoty čísla predstavuje **relatívnu chybu** čísla. Relatívna chyba je bezrozmerná, po vynásobení stami dostávame percentuálne vyjadrenie relatívnej chyby. Je možné uviesť aj rozdielnu dolnú a hornú hranicu chyby, napr.  $4,89^{+0,05}_{-0,02}$ .

Chyba sa udáva maximálne na dve platné číslice, najčastejšie len na jednu, približné číslo sa udáva na taký počet platných číslic, aby rád poslednej číslice (najviac vpravo) bol rovnaký ako rád poslednej číslice v chybe tohto čísla.

V tabuľkách sa chyba určenia tabelovanej veličiny najčastejšie udáva ako absolútna chyba, pričom táto chyba je uvedená bezprostredne za číselnou hodnotou veličín v zátvorke a vzťahuje sa k poslednému platnému číslu veličiny. Napr. vyjadrenie Avogadrovej konštanty  $N_A = 6,0221367(36) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  znamená, že Avogadrova konštanta bola určená s chybou  $0,0000036 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Absolútna hodnota chyby sa často neudáva, vtedy sa zvyčajne používa pravidlo, že všetky číslice okrem poslednej sú presné a hodnota poslednej číslice sa líši od svojej presnej hodnoty maximálne o  $\pm 1$ . Napr. číslo  $98,56 \pm 0,01$  sa potom môže zapísať ako 98,56, ale číslo  $98,56 \pm 0,07$  už zapíše ako 98,6 a podobne  $98,56 \pm 0,12$  ako 98,6.

**Príklad 1:** Čím sa líšia dva údaje o návažku vzorky 2,50 g a 2,5000 g?

Približné číslo 2,50 g má tri platné číslice, z toho dve presné. Chyba návažku je  $\pm 0,01$  g. Približné číslo 2,5000 g má päť platných číslic, z toho štyri presné. Chyba návažku je  $\pm 0,0001$  g. V prvom prípade sa vážilo na menej presných tarovacích váhach, v druhom prípade na analytických váhach. Je zrejماً, že počet núl na konci čísla udáva chybu váženia. Bolo by hrubou chybou napísať hmotnosť návažku ako 2,5 g, lebo to by znamenalo, že vážime s chybou  $\pm 0,1$  g.

**Zaokrúhľovanie čísel** je znižovanie počtu platných číslic daného čísla vynechaním všetkých číslic nasledujúcich za určitým zvoleným rádom (zvyčajne určeným presnosťou). Ak sa pri zaokrúhľovaní najvyššia (prvá zľava) vynechaná číslica rovná alebo je väčšia ako 5, zväčší sa posledná ponechaná číslica o jednotku, ak je najväčšia vynechaná číslica menšia ako 5, potom sa posledná ponechaná číslica nemení. Trochu rozdielny postup zaokrúhľovania používajú počítače. Tie v prípade, že najväčšia vynechaná číslica je rovná 5 zaokrúhľujú podľa číslice ležiacej vpravo od tejto päťky. Ak je táto číslica menšia ako 5, zaokrúhľuje sa nadol, ak je väčšia ako 5, zaokrúhľuje sa nahor. Ak je aj táto číslica rovná 5, zaokrúhľovanie sa uskutoční podľa hodnoty ďalšej pravej číslice. Ak sú až do konca čísla všetky číslice rovné 5, zaokrúhľuje sa nahor. Zaokrúhľujeme aj hodnoty fyzikálnych konštánt a iracionálne čísla. Pri každom zaokrúhlení znižujeme presnosť približného čísla. Pri zaokrúhlení každým znížením počtu platných číslic o jednu sa hodnota absolútnej chyby zväčší maximálne o rád.

**Príklad 2:** Aká je chyba molárnej plynovej konštanty  $R = 8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ?

Chyba takto zadaného čísla je  $\pm 0,00001 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Zvyčajne sa hodnota plynovej konštanty používa zaokrúhlená na štyri platné číslice  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Chyba takto uvedeného čísla je  $\pm 0,001 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

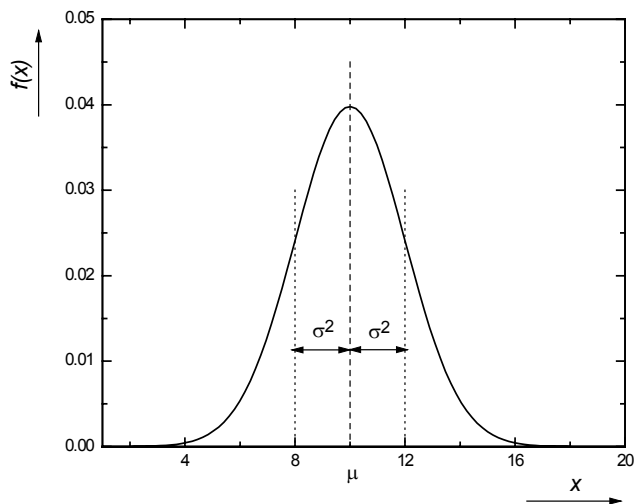
## V.5 Spracovania údajov z viacnásobných meraní

Pri experimentálnych meraniach sa veľmi často meranie jednej veličiny viacnásobne opakuje. Tieto údaje sa ďalej matematicky spracovávajú s cieľom zistiť čo najpresnejšiu hodnotu meranej veličiny a odhadnúť chybu určenia výsledku.

**Rozdeľovacia funkcia**  $f(x)$  meranej veličiny  $x$  vyjadruje pravdepodobnosť, s akou nameriame pri experimente práve hodnotu  $x$ . Ak je presná hodnota meranej veličiny  $\mu$ , s najväčšou pravdepodobnosťou nameriame túto hodnotu, funkcia  $f(x)$  má v hodnote  $x = \mu$  maximum. V dôsledku existencie chýb sa však pri meraní vyskytnú aj hodnoty odlišné od hodnoty skutočnej, i keď s nižšou pravdepodobnosťou. Najčastejšie používaným tvarom rozdeľovacej funkcie je **normálne rozdelenie**. Takéto rozdelenie vzniká ako súčet pôsobenia rôznych náhodných chýb, ktoré sú vzájomne nezávislé, je ich veľký počet a každá z nich ovplyvňuje meranú veličinu len malým príspevkom.

**Normálne rozdelenie** je opísané funkciou:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (2)$$



Obrázok 2. Tvar normálneho rozdelenia

kde  $\mu$  predstavuje **strednú hodnotu** a  $\sigma^2$  **rozptyl**. Stredná hodnota a rozptyl sú základnými charakteristikami normálneho rozdelenia. Parameter  $\mu$  predstavuje skutočnú hodnotu meranej veličiny  $x$ , parameter  $\sigma^2$  vyjadruje mieru jej „neurčitosti“ v dôsledku prítomnosti náhodných chýb pri meraní. Platí, že v intervale  $\langle \mu - \sigma, \mu + \sigma \rangle$  sa nachádza 68,27 % nameraných hodnôt  $x$ . Tento parameter sa zvyčajne považuje za odhad absolútnej chyby určenia veličiny  $x$  a  $\sigma$  sa nazýva štandardná odchýlka (v literatúre sa možno stretnúť aj s názvami smerodajná alebo stredná kvadratická odchýlka, resp.

neurčitost'). Priebeh funkcie (2) je znázornený na obr. 2. Je to symetrická krivka, ktorá sa v oboch smeroch asymptoticky blíži k nule. Čím je hodnota  $\sigma$  menšia, tým je maximum krivky vyššie a zvonovitá časť krivky užšia. Maximum krivky je v bode  $x = \mu$ , teda najpravdepodobnejší výsledok merania je nameranie hodnoty blízkej správnej hodnote  $\mu$ . Inflexné body krivky sú  $x = \mu \pm \sigma$ .

Ak sa pri meraní získal súbor hodnôt  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  tak sa dá dokázať, že najlepším odhadom parametra strednej hodnoty  $\mu$  je **aritmetický priemer**

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (3)$$

Základnou charakteristikou presnosti merania je **štandardná odchýlka**  $\sigma$ , vystupujúca v Gaussovom rozdelení náhodných chýb, danom hustotou pravdepodobnosti (2). Podobne ako nepoznáme skutočnú hodnotu meranej veličiny  $\mu$ , nepoznáme ani skutočnú hodnotu štandardnej odchýlky  $\sigma$ . Jej najlepším odhadom je veličina

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4)$$

Pre jednoduchosť budeme aj veličinu  $s$  nazývať **štandardnou odchýlkou**. Vzťah (4) predstavuje štandardnú odchýlku jednotlivých meraní.

Konečnú hodnotu veličiny, ktorú získame zo série meraní, neudávame výsledkom jedného merania, ale aritmetickým priemerom nameraných hodnôt. Aritmetický priemer je bližší skutočnej hodnote meranej veličiny ako jednotlivé merania, pretože náhodné chyby sú v ňom už čiastočne kompenzované. Štandardná odchýlka aritmetického priemeru je teda menšia ako štandardná odchýlka jednotlivého merania:

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (5)$$

Presnosť približného čísla vyjadruje jeho **absolútna chyba**  $\Delta x$ , názornejšie však možno kvalitu výsledku merania charakterizovať relatívnou chybou. **Relatívna chyba**  $\delta_x$  je definovaná ako podiel limitnej chyby a hodnoty meranej veličiny:

$$\delta_x = \frac{\Delta x}{\mu} \quad (6)$$

Ak nepoznáme skutočnú hodnotu veličiny  $\mu$ , nahradíme ju aritmetickým priemerom  $\bar{x}$ . Relatívna chyba sa často udáva v percentách.

**Príklad 3:** Pri meraní molárnej hmotnosti neznámej látky Mayerovou metódou (t. j. z objemu, hmotnosti a teploty ideálneho plynu) boli pri desiatich meraniach získané nasledujúce výsledky:

**Tabuľka 1.** Meranie molárnej hmotnosti Mayerovou metódou

Číslo merania	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$M / \text{g mol}^{-1}$	131,4	111,7	130,3	132,2	116,5	130,2	127,3	130,0	108,9	117,0

Stredná hodnota molárnej hmotnosti  $\bar{M} = \frac{\sum_{i=1}^{10} M_i}{10}$  má hodnotu  $123,6 \text{ g mol}^{-1}$ , a

štandardná odchýlka priemeru  $\bar{s} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (M_i - \bar{M})^2}{10 \cdot 9}}$  má hodnotu  $2,85 \text{ g mol}^{-1}$ . Znamená to, že

molárna hmotnosť bola určená s presnosťou na cca.  $3 \text{ g mol}^{-1}$ , čiže výsledok môžeme uviesť vo forme  $M = 124 \pm 3 \text{ g mol}^{-1}$ .

## V.6 Šírenie chýb

Stanovovaná veličina sa dá bezprostredne merať len v najjednoduchších prípadoch (napr. dĺžka, čas, objem). Výslednú hodnotu danej veličiny počítame z hodnôt meraných veličín podľa definičných vzťahov. Vzniká otázka, akou limitnou chybou bude zaťažený výsledok, ak poznáme limitné chyby veličín vstupujúcich do výpočtu.

Nech  $F$  je veličina, ktorej hodnotu určujeme prostredníctvom merania veličín  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$ . Pre diferenciál funkcie  $F$  platí:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} dx_2 + \frac{\partial F}{\partial x_3} dx_3 + \dots + \frac{\partial F}{\partial x_k} dx_k \quad (7)$$

Pre malé hodnoty limitných chýb  $\Delta x_i$  môžeme diferenciály nahradiť diferenciami:

$$\Delta F = \frac{\partial F}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial F}{\partial x_3} \Delta x_3 + \dots + \frac{\partial F}{\partial x_k} \Delta x_k \quad (8)$$

Chyby môžu mať znamienko plus aj mínus, takže sa môžu navzájom kompenzovať. Pri výpočte limitnej chyby však musíme brať do úvahy najnepriaznivejší prípad, a to že všetky členy výrazu budú mať rovnaké znamienko. Preto limitná chyba funkcie  $F$  je daná vzťahom

$$\Delta F = \left| \frac{\partial F}{\partial x_1} \right| \Delta x_1 + \left| \frac{\partial F}{\partial x_2} \right| \Delta x_2 + \left| \frac{\partial F}{\partial x_3} \right| \Delta x_3 + \dots + \left| \frac{\partial F}{\partial x_k} \right| \Delta x_k = \sum_{i=1}^k \left| \frac{\partial F}{\partial x_i} \right| \Delta x_i \quad (9)$$

**Príklad 4:** Vypočítajte limitnú chybu  $\Delta F$  súčtu, rozdielu, súčinu a podielu čísel  $a = 6,2 \pm 0,1$  a  $b = 2,0012 \pm 0,0003$ .

Pre súčet a rozdiel má funkcia  $F$  tvar:  $F = a \pm b$ . Podľa vzťahu (9) je:

$$\Delta F = \Delta a + \Delta b$$

čiže chyby sa pri sčítaní aj odčítaní čísel sčítajú.

Pre súčin má funkcia  $F$  tvar:  $F = a \cdot b$ . V tomto prípade je:

$$\Delta F = |a| \Delta b + |b| \Delta a$$

Tvar funkcie  $F$  pre podiel je  $F = a/b$ , takže podľa vzťahu (9) je:

$$\Delta F = \left| \frac{1}{b} \right| \Delta a + \left| \frac{a}{b^2} \right| \Delta b$$

Po dosadení číselných hodnôt dostaneme:

$$a + b = 8,2012 \pm 0,1003$$

$$a - b = 4,1988 \pm 0,1003$$

$$a \cdot b = 12,40744 \pm 0,20198$$

$$a/b = 3,09814 \pm 0,05043$$

Pretože chyba sa zvyčajne udáva na jednu platnú číslicu a počet platných číslic funkcie  $F$  sa udáva tak, aby posledná platná číslica bola nepresná, konečný výsledok výpočtu zapíšeme vo forme:

$$a + b = 8,2 \pm 0,1$$

$$a - b = 4,2 \pm 0,1$$

$$a \cdot b = 12,4 \pm 0,2$$

$$a/b = 3,10 \pm 0,05$$

Číslo  $a$  má dve a číslo  $b$  má päť platných číslic. Ani jeden z výsledkov nemá päť platných číslic, sú to dve alebo tri platné číslice. Pri operáciách s nepresnými číslami sa často používa nasledovné pravidlo: Výsledok uvedieme na toľko platných číslic, koľko ich má číslo s ich najmenším počtom zúčastňujúce sa na operácii.

Relatívnu chybu funkcie  $F(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k)$  nájdeme pomocou totálneho diferenciálu prirodzeného logaritmu funkcie  $F$ :

$$d \ln F = \frac{\partial \ln F}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial \ln F}{\partial x_2} dx_2 + \frac{\partial \ln F}{\partial x_3} dx_3 + \dots + \frac{\partial \ln F}{\partial x_k} dx_k \quad (10)$$

Pretože  $d \ln F = dF/F$ , pre malé hodnoty chýb dostaneme:

$$\frac{\Delta F}{F} = \left| \frac{\partial \ln F}{\partial x_1} \right| \Delta x_1 + \left| \frac{\partial \ln F}{\partial x_2} \right| \Delta x_2 + \left| \frac{\partial \ln F}{\partial x_3} \right| \Delta x_3 + \dots + \left| \frac{\partial \ln F}{\partial x_k} \right| \Delta x_k \quad (11)$$

**Príklad 5:** Vypočítajte relatívnu chybu súčtu, rozdielu, súčinu a podielu čísel  $a$  a  $b$ .

Pre súčet a rozdiel je  $F = a \pm b$  a  $\ln F = \ln(a \pm b)$ . Podľa vzťahu (11) platí:

$$\delta_F = \frac{\Delta F}{F} = \frac{\Delta a + \Delta b}{|a \pm b|}$$

Pre súčin je  $F = a b$  a pre podiel  $F = a/b$ , teda  $\ln F = \ln a \pm \ln b$ , kde znamienko + platí pre súčin a znamienko – pre podiel. Potom:

$$\delta_F = \frac{\Delta F}{F} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b}$$

čiže relatívna chyba súčinu aj podielu sa vypočíta ako súčet relatívnych chýb činiteľov.

## V.7 Hľadanie funkčných závislostí

V praxi sa často stretávame so situáciou, kedy sa súčasne merajú hodnoty dvoch veličín – nezávislej premennej veličiny  $x$  a od nej závisle premennej veličiny  $y$ . Úlohou je stanoviť vzájomnú závislosť medzi týmito dvoma veličinami, pričom táto závislosť je opísaná funkciou  $y = f(x)$ , ktorej tvar poznáme, nepoznáme však číselné hodnoty parametrov vystupujúcich v tejto funkcii.

Merané hodnoty sú vždy zaťažené určitou chybou, takže namerané dvojice hodnôt  $(x_i, y_i)$  nevyhovujú funkčnej závislosti celkom presne. Zvyčajne možno meranie usporiadať tak, že chyba merania nezávisle premennej je prakticky zanedbateľná (meranie času, teploty), pretože jej hodnoty mení (nastavuje) experimentátor podľa svojej úvahy.

Nájdenie funkcie umožňuje presnú a ľahkú interpoláciu hodnôt  $y$  pre také hodnoty  $x$ , pre ktoré sa merania priamo nevykonávali, a uľahčuje prácu, ak chceme so zmeranou závislosťou robiť ďalšie výpočty. Veľmi dôležitou okolnosťou je to, že nájdenie funkčnej závislosti umožňuje hľadať všeobecne platné zákonitosti, ktorými sa riadia aj iné podobné deje.

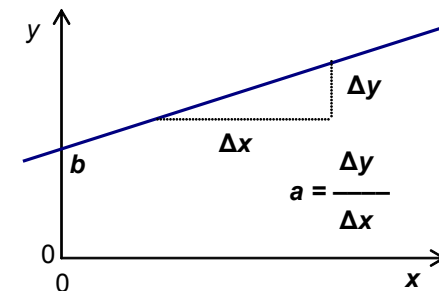
### Rovnica priamky a linearizácia nelineárnych funkcií

Priamka má pri vyhodnocovaní experimentu zvláštne postavenie, pretože je to najjednoduchšia a najľahšie zostrojiteľná závislosť. Na spoľahlivé zistenie jej priebehu nie je potrebné zmerať také veľké množstvá experimentálnych bodov ako v prípade nelineárnych závislostí. Jej priebeh mimo oblasť merania nevyvoláva pochybnosti, takže namerané závislosti možno extrapolovať aj do oblastí, kde sa meranie nevykonávalo. Preto sa často aj nelineárne závislosti vyhodnocujú ako lineárne po ich predchádzajúcej transformácii.

Rovnica priamky má tvar

$$y = ax + b \quad (12)$$

kde  $y$  a  $x$  sú závisle a nezávisle premenné, konštanta  $b$  je úsek, ktorý priamka vytína na osi  $y$  a konštanta  $a$  je smernica priamky definovaná ako tangens smerového uhla (uhla, ktorý zvierá kladná časť osi  $x$  s priamkou, pričom uhol je meraný proti smeru hodinových ručičiek). Smernicu ale neurčujeme meraním tohto uhla a určením jeho tangensu, pretože to by sa dalo len vtedy, ak by boli mierky na oboch osiach ( $x$  aj  $y$ ) rovnaké. Pri priamke smernicu môžeme určiť zo stúpania  $y$  na zvolenom úseku  $x$ , (t. j. ako  $\Delta y/\Delta x = (y_2 - y_1)/(x_2 - x_1)$ ). Je užitočné si uvedomiť, že ak je smernica kladná, závislosť stúpa a ak je jej smernica záporná, závislosť je klesajúca.



Linearizácia nelineárnych závislostí spočíva v ich transformácii na vzťah (12). Niektoré lineárne transformácie sú uvedené v tabuľke 2.

**Tabuľka 2.** Transformácia niektorých závislostí na priamkový tvar

Pôvodný tvar	Linearizovaný tvar	Lineárna závislosť
$y = ax^n$	$\ln(y) = \ln(a) + n \ln(x)$	$\ln(y) = f(\ln(x))$
$y = ae^{\pm b/x}$	$\ln(y) = \ln(a) \pm \frac{b}{x}$	$\ln(y) = f\left(\frac{1}{x}\right)$
$y = ae^{\pm bx}$	$\ln(y) = \ln(a) \pm bx$	$\ln(y) = f(x)$
$y = \frac{ax}{1 + bx}$	$\frac{1}{y} = \frac{b}{a} + \frac{1}{ax}$	$\frac{1}{y} = f\left(\frac{1}{x}\right)$

Ak takáto transformácia nie je možná, treba odvodiť vzťahy na výpočet parametrov podľa tvaru funkcie. Tu sa môže stať, že po zderivovaní minimalizovanej funkcie sa získa sústava nelineárnych rovníc a analytické riešenie sa nájsť nevie. V tom prípade sa hovorí o nelineárnej regresii. K nájdeniu hodnôt parametrov sa v tomto prípade používa vhodný počítačový program, ktorý na základe zadaných údajov a funkčného tvaru určí hodnoty požadovaných parametrov.

### Metóda najmenších štvorcov

Pri vyhodnocovaní experimentálnych údajov vo forme funkčnej závislosti je potrebné určiť konštanty v rovniciach typu (12), napr. určiť konštanty  $a$  a  $b$  v rovnici priamky. Najlepší odhad hodnôt týchto konštánt možno získať metódou najmenších štvorcov. Jej princíp spočíva v tom, že súčet  $S$  druhých mocnín odchýlok medzi experimentálnymi hodnotami  $y_i$  a vypočítanými hodnotami  $y_{ci}$  danými funkčnou závislosťou, musí byť minimálny:

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{ci})^2 = \min \quad (13)$$

kde  $n$  je počet experimentálnych bodov funkčnej závislosti. Pre priamkovú závislosť, s ktorou sa budeme najčastejšie stretávať, platí:

$$y_{ci} = ax_i + b \quad (14)$$

Rovnicu (13) teda možno napísať v tvare

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2 = \min \quad (15)$$

Pri hľadaní minima je potrebné si uvedomiť, že  $x_i$  a  $y_i$  sú namerané hodnoty, t. j. pri vyhodnocovaní sú nemenné. Hodnotu súčtu štvorcov odchýlok v rovnici (15) možno minimalizovať priebehom teoretickej funkčnej závislosti, ktorý závisí od hodnôt konštánt v rovnici (14). Preto minimum rovnice (15) nájdeme z podmienky minima pre funkcie viacerých premenných:

$$\frac{\partial S}{\partial a} = \frac{\partial}{\partial a} \sum_{i=1}^n [y_i - ax_i - b]^2 = 2 \sum_{i=1}^n [y_i - ax_i - b](-x_i) = -2 \sum_{i=1}^n [x_i y_i - ax_i^2 - bx_i] = 0 \quad (16)$$

$$\frac{\partial S}{\partial b} = \frac{\partial}{\partial b} \sum_{i=1}^n [y_i - ax_i - b]^2 = 2 \sum_{i=1}^n [y_i - ax_i - b](-1) = -2 \sum_{i=1}^n [y_i - ax_i - b] = 0 \quad (17)$$

alebo po úprave

$$\sum_{i=1}^n x_i y_i - b \sum_{i=1}^n x_i - a \sum_{i=1}^n x_i^2 = 0 \quad (18)$$

$$\sum_{i=1}^n y_i - nb - a \sum_{i=1}^n x_i = 0 \quad (19)$$

Riešením tejto sústavy rovníc dostaneme vzťahy pre výpočet smernice a úseku priamky:

$$a = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (20)$$

$$b = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (21)$$

Vzťahy (20) a (21) sú odvodené pre najjednoduchší prípad, a to keď sú hodnoty premennej  $x$  presné, alebo ak sú aspoň rádovo presnejšie ako hodnoty premennej  $y$ . Pokiaľ táto podmienka nie je splnená, musíme použiť takú metódu najmenších štvorcov, kde sa uvažuje aj chyba premennej  $x$ .

**Korelačný koeficient** slúži na overenie toho, či funkcia  $y = f(x)$  uspokojivo opisuje experimentálne študovanú závislosť. Pre lineárnu závislosť ho možno vypočítať podľa vzťahu

$$R = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (22)$$

kde aritmetický priemer  $\bar{x}$  je daný rovnicou (3) a analogicky

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (23)$$

Korelačný koeficient má hodnotu z intervalu  $<-1; 1>$ . Čím je jeho absolútna hodnota bližšia k jednotke, tým funkcia  $f(x) = y = ax + b$  lepšie opisuje experimentálne dáta. Pri vyhodnocovaní fyzikálnochemických experimentov za uspokojivú hodnotu korelačného koeficienta považujeme  $|r| \geq 0,95$ . Ak je jeho hodnota menšia, tak experimentálne body sú zaťažené priveľkou (často hrubou) chybou alebo funkcia  $f(x)$  nie je vhodná na opis sledovanej závislosti.

V prípade, že funkcia  $f(x)$  má iný tvar, je potrebné odvodiť aj iné vzorce na výpočet parametrov tejto funkcie ako aj korelačného koeficienta.



## VI. PROTOKOL Z LABORATÓRNEHO CVIČENIA

Experimentálne namerané údaje je potrebné správne vyhodnotiť, t. j. spracovať tak, aby sme dostali hodnotu veličiny, ktorú v danej práci máme stanoviť.

Na laboratórne cvičenie je nevyhnutné prísť vybavený pracovným zošitom (resp. s formulárom protokolu, vyplneným pre príslušnú prácu) a pomôckami na vyhodnocovanie meraní a spracovanie výsledkov do protokolu – a samozrejme byť na cvičenie pripravený nielen čo sa týka postupu samotného merania, ale aj spôsobu vyhodnocovania nameraných hodnôt.

Protokol z laboratórneho cvičenia musí byť spracovaný tak, aby aj po dlhšom čase podal kompletný obraz o vykonanom experimente a umožnil ho reprodukovat' a overiť. Protokol je najvýhodnejšie písať do formuláru, ktorý je v prílohe týchto návodov. Formulár môžu študenti využívať aj ako laboratórny denník na zapisovanie nameraných hodnôt a ich spracovávanie. Na konci laboratórneho cvičenia tak môžu mať koncept protokolu takmer hotový.

Formulár protokolu je dvojstranový, na prvej strane treba uviesť meno študenta a dátum cvičenia, na druhú stranu dátum odovzdania protokolu. Vyučujúci doplní dátum prevzatia protokolu a svoje hodnotenie.

Protokol o vykonanej práci na laboratórnom cvičení je predobrazom publikácie o výsledkoch experimentálnej práce vedeckovýskumného pracovníka. Z toho dôvodu by protokol mal mať nasledujúcu štruktúru:

Názov práce

Cieľ práce

Teoretický úvod

Použité zariadenia (prístroje, pomôcky, chemikálie)

Postup merania

Namerané a vypočítané hodnoty

Vzorové výpočty

Záver

K jednotlivým bodom protokolu máme nasledujúce upresnenia:

Názov a cieľ práce sa môžu odpísať z návodov (v prípade potreby cieľ príslušne skonzkretizovať). V teoretickom úvode (princípe merania) je treba stručne uviesť základné princípy metódy a vzťahy potrebné na výpočet stanovovaných veličín. V častiach použité zariadenia a postup merania sa majú uvádzať len skutočne použité prístroje a chemikálie a opísať postup vlastnej práce pri meraní (nie opisovať návod ani vytvárať nový návod).

Výsledky meraní sa spracovávajú do prehľadných tabuliek, v ktorých popri nameraných údajoch sú aj hodnoty jednotlivých veličín potrebných pri výpočte stanovovanej veličiny.

Najvýznamnejším bodom protokolu sú vzorové výpočty. V tomto bode je potrebné uviesť jedenkrát každý výpočet použitý pri vyhodnocovaní od nameraných údajov až k hodnote stanovovanej veličiny. Vzorové výpočty musia byť súčasťou protokolu aj vtedy, keď sa na vyhodnotenie merania použil počítač. Ďalšou nevyhnutnou súčasťou protokolu je grafické spracovanie nameraných a vypočítaných závislostí (tých, ktoré práca podľa návodov vyžaduje spracovať). Upozorňujeme, že aj pri počítačom spracovaní musí protokol obsahovať rovnaké údaje a byť rovnako kvalitne spracovaný aj po formálnej stránke ako pri ručnom spracovaní.

Protokol končí záverom, do ktorého je potrebné predovšetkým zhrnúť, čo sme mali za cieľ stanoviť, aká je výsledná hodnota stanovovanej veličiny a za akých podmienok bola stanovená. Záver by mal obsahovať aj vyhodnotenie presnosti stanovenia.

Vypracovaný protokol o laboratórnej práci sa odovzdáva na začiatku nasledujúceho cvičenia. Vyučujúci ho skontroluje a v prípade nesprávnych nameraných resp. vypočítaných údajov vráti na prepracovanie. Opravený protokol vyučujúci prevezme a ohodnotí známku.

V priebehu semestra každý študent absolvuje 10 laboratórnych prác a odovzdá 10 protokolov. Prípustné sú maximálne dve ospravedlnené absencie; príslušné práce musí študent po dohode s vyučujúcim docvičiť. Hodnotenie protokolov spolu s hodnotením prípravy na cvičenie a samotnej realizácie laboratórnej práce tvoria podklad na hodnotenie laboratórnych cvičení ako súčasti predmetu Fyzikálna chémia 1.

## 1.1 DUMASOVA METÓDA

### Cieľ práce:

Stanovte hustotu pár a molárnu hmotnosť vzorky ľahko prchavej kvapaliny.

### Teoretický úvod:

Stavové správanie sa ľahko prchavých kvapalín pri teplotách aspoň o 10 °C vyšších, ako je ich teplota varu, môžeme opísať stavovou rovnicou ideálneho plynu:

$$pV = nRT = mRT/M \quad (1)$$

kde  $p$  je tlak,  $T$  je teplota,  $V$  je objem,  $n$  látkové množstvo,  $m$  hmotnosť a  $M$  molárna hmotnosť danej vzorky,  $R$  je molárna plynová konštanta.

Zo vzťahu (1) vyjadríme molárnu hmotnosť:

$$M = \frac{mRT}{pV} \quad (2)$$

resp. po dosadení hustoty ( $\rho = m/V$ ):

$$M = \frac{\rho RT}{p} \quad (3)$$

### Vyžadované vedomosti:

Váženie a stanovenie hustoty kvapalných a plyných vzoriek (IV.1).

### Pomôcky:

Dumasova banka, temperovací kúpeľ, držiak, analytické váhy, destilovaná voda, kadička 25 cm<sup>3</sup>, teplomer, plastový téglík, nádoba s vodou.

### Pracovný postup:

Dumasova metóda je vlastne pyknometrická metóda na stanovenie hustoty plyných vzoriek. Ako pyknometer sa používa sklenená Dumasova banka s objemom okolo 100 cm<sup>3</sup> s hrdlom vytiahnutým do tenkej rúrky (zakončenej mierne rozšíreným okrajom na zazátkovanie).

Temperovací kúpeľ si podľa pokynov vedúceho cvičenia nastavte na teplotu približne o 10 °C vyššiu ako je teplota varu študovanej kvapaliny a zapnite ho. Na analytických váhach odvážte prázdnu suchú Dumasovu banku (aj so zátkou!) – hmotnosť  $m_1$ .

Do Dumasovej banky naberte (ohriatím banky v kúpeli alebo injekčnou striekačkou) do 1 cm<sup>3</sup> vzorky. Naplnenú banku potraсте, aby sa jej steny ovlhčili kvapalinou. Banku potom ponorte do temperovacieho kúpeľa s teplotou  $T_1$  tak, aby jej vyčnieval len koniec (1 – 2 cm) rúrky. Pri vyparovaní vzorky sa z banky vytlačí všetok vzduch a zostanú v nej len pary vzorky. Vyparovanie vzorky sledujte prikladáním kúska filtračného papiera k otvoru Dumasovej banky. Ak z banky prestali unikať pary, zazátkujte ju malou gumenou zátkou, vyberte ju z temperovacieho kúpeľa, osušte filtračným papierom, nechajte vychladnúť (prítomnosť pár v banke skondenzuje) a zvažte na analytických váhach – hmotnosť  $m_2$ . Zaznamenajte si teplotu laboratória počas váženia  $T_2$ . Keďže táto časť merania je najhľadivejšia, zopakujte ju ešte raz: banku odzátkujte, pridajte kvapalnú vzorku, nechajte ju v kúpeli odpariť a po zazátkovaní váženie pár zopakujte ešte raz. Hmotnosti banky so vzorkou by sa od seba nemali líšiť o viac než 0,002 g – ak sa to nepodarilo, treba váženie pár zopakovať. Uzavretú banku potom hrdlom ponorte do nádoby s vodou (s teplotou  $T_3$ ) a pod hladinou ju odzátkujte. V banke po skondenzovaní pár je silný podtlak, preto sa rýchlo zaplní vodou. (Malá vzduchová bublinka, ktorá v banke zostane, nevlýva veľmi na presnosť výsledku; chýbajúcu vodu môžete prípadne doplniť injekčnou striekačkou.) Po osušení banky (aj so zátkou) opäť zvažte na analytických váhach – hmotnosť  $m_3$ . V tabuľkách v prílohe si nájdite hustotu vzduchu  $\rho_{vz}$  pri teplote  $T_2$  a hustotu vody  $\rho_v$  pri teplote  $T_3$ . Všetky namerané hodnoty si zapíšte do tabuľky:

$m_1 / \text{g}$	$m_2 / \text{g}$	$m_3 / \text{g}$	$T_1 / \text{K}$	$T_2 / ^\circ\text{C}$	$\rho_{vz} / \text{kg m}^{-3}$	$T_3 / ^\circ\text{C}$	$\rho_v / \text{kg m}^{-3}$	$p / \text{Pa}$

### Spracovanie nameraných hodnôt:

Hustotu pár ľahko prchavej kvapaliny (pri teplote  $T_1$ ) vypočítajte podľa vzťahu:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} (\rho_v - \rho_{vz}) + \rho_{vz} \quad (4)$$

Na barometri odčítajte hodnotu atmosférického tlaku  $p$  a z rovnice (3) vypočítajte molárnu hmotnosť vzorky.

### Najčastejšie chyby pri meraní:

1. Nedostatočné odparenie vzorky v Dumasovej banke.
2. Nedokonalé uzavretie Dumasovej banky s parami vzorky.

### Kontrolné otázky:

1. Akú teplotu dosadzujeme do vzťahu (3)?
2. Prečo pri stanovení hustoty plynu musíme brať do úvahy hustotu vzduchu?

## 1.2 REFRAKTOMETRIA

*Cieľ práce:*

Stanovte molárnu refrakciu  $-\text{CH}_2-$  skupiny acyklických zlúčenín.

*Teoretický úvod:*

Elektrické vlastnosti prostredia (dielektrika) charakterizuje fyzikálna veličina nazývaná permitivita. Elektrické pole spôsobí rozdelenie ťažísk záporných a kladných nábojov v molekule, čo sa nazýva indukovaná polarizácia. Veľkosť posunutia ťažísk nábojov opačnej polarizácie udáva hodnotu indukovaného elektrického dipólu a nazýva sa polarizovateľnosť (deformabilita) molekuly  $\alpha$ . Hodnota indukovanej polarizácie  $P_i$  je daná vzťahom

$$P_i = \frac{N_A \alpha}{3 \epsilon_0} \quad (1)$$

kde  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$  je elektrická permitivita vákua a  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  je Avogadrovo číslo.

Okrem indukovaného dipólu existuje v polárnych molekulách stále posunutie ťažísk rozdelenia nábojov, ktoré sa nazýva stály (alebo permanentný) dipólový moment  $\mu$ . V elektrickom poli sa tento dipólový moment snaží orientovať do smeru intenzity elektrického poľa. Úplnej orientácii stáleho dipólového momentu bráni tepelný pohyb, preto výsledná orientácia dipólu je daná rovnováhou medzi silovým pôsobením elektrického poľa a tepelným pohybom. Efektívny vplyv elektrického poľa na orientáciu dipólu je charakterizovaný hodnotou orientačnej polarizácie  $P_{or}$  danej vzťahom

$$P_{or} = \frac{N_A \mu^2}{9 \epsilon_0 k T} \quad (2)$$

kde  $k = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  je Boltzmannova konštanta a  $T$  je teplota v K.

Výsledná hodnota celkovej polarizácie prostredia je daná súčtom týchto polarizácií:

$$P = P_i + P_{or} = \frac{N_A \alpha}{3 \epsilon_0} + \frac{N_A \mu^2}{9 \epsilon_0 k T} \quad (3)$$

Podľa elektrostatickej teórie možno celkovú polarizáciu látky vypočítať z nameraných hodnôt relatívnej permitivity  $\epsilon_r$ , molárnej hmotnosti  $M$  a hustoty  $\rho$  podľa vzťahu

$$P = \frac{(\epsilon_r - 1) M}{(\epsilon_r + 2) \rho} \quad (4)$$

Ak meriame celkovú polarizáciu  $P$  v striedavom elektrickom poli s vysokou frekvenciou ( $10^{14} \text{ Hz}$ ), orientačná polarizácia zaniká. Preto takto nameraná hodnota polarizácie je zároveň hodnotou indukovanej polarizácie ( $P = P_i$ ). Striedavým elektrickým poľom s vyso-

kou frekvenciou je aj elektrická zložka elektromagnetického žiarenia vo viditeľnej oblasti, t. j. svetla.

Pri veľmi vysokej frekvencii pre polárne aj nepolárne látky platí medzi relatívnou permitivitou a indexom lomu použitého svetelného žiarenia vzťah  $\epsilon_r \approx n^2$ . Dostaneme tak

$$P = P_i = R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (5)$$

kde  $n$  je index lomu a  $R$  je molárna refrakcia.

Molárna refrakcia nezávisí od teploty ani od tlaku a aj pri zmene skupenstva svojej hodnoty mení iba nepatrne.

Molárnu refrakciu možno s dostatočnou presnosťou považovať za aditívnu veličinu. Pre danú molekulu možno jej hodnotu určiť ako aritmetický súčet príspevkov refrakcií pochádzajúcich od atómov, väzieb, resp. niektorých štruktúrnych prvkov (cyklov, konjugácie, resp. kumulácie dvojitých väzieb a pod.), ktoré považujeme za konštantné a prenosné pre rôzne molekuly. Hodnotu molárnej refrakcie tak možno použiť na overenie navrhutej štruktúry molekuly porovnaním hodnoty molárnej refrakcie, určenej z jednotlivých príspevkov, s jej hodnotou, určenou z experimentálnych dát z rovnice (5).

*Vyžadované vedomosti:*

Meranie indexu lomu (IV.4), pyknometrické stanovenie hustoty kvapalných látok (IV.1).

*Pomôcky:*

Abbého refraktometer, lampa, pipetka, analytické váhy, 2 ks Gay-Lussacov pyknometer, vzorky: metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol.

*Pracovný postup:*

Na stanovenie molárnej refrakcie  $-\text{CH}_2-$  skupiny  $R_{\text{CH}_2}$  acyklických zlúčenín použijete sadu alifatických alkoholov – metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol. Zmerajte indexy lomu  $n$  všetkých vzoriek a ich hustotu stanovte pyknometricky. Namerané hodnoty zapíšte do tabuľky:

Vzorka	$n$	$\rho / \text{kg m}^{-3}$	$R / \text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
...	...	...	...

#### *Spracovanie nameraných hodnôt:*

Pri stanovení molárnej refrakcie  $-\text{CH}_2-$  skupiny vypočítate zo vzťahu (5) na základe nameraných hodnôt indexu lomu a hustoty molárnu refrakciu každej látky  $R_i$ . Ak sú molárne refrakcie jednotlivých členov homologického radu  $R_1$ ,  $R_2$  a  $R_3$ , potom rozdiely  $R_2 - R_1$  a  $R_3 - R_2$  udávajú molárnu refrakciu homologického prírastku  $-\text{CH}_2-$  ( $R_{\text{CH}_2}$ ).

Za výslednú hodnotu berte aritmetický priemer.

#### *Najčastejšie chyby pri meraní:*

Nedostatočné množstvo vzorky v refraktometri, prístroj sa nedá nastaviť – treba dávkovať pipetkou väčšie množstvo vzorky tak, aby spodný hranol bol vzorkou zaliaty. Vzorka musí tvoriť medzi hranolmi súvislý film. Pri nadbytočnom množstve vzorky po uzavretí hranolov treba vzorku odstrániť vysušením filtračným papierom.

#### *Kontrolné otázky:*

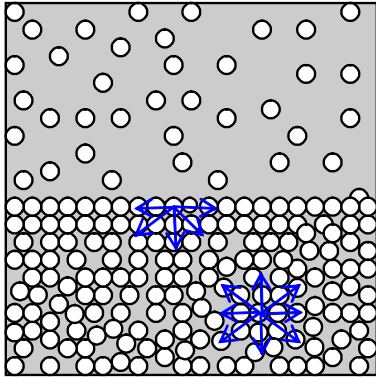
1. K akým javom dochádza pri prechode svetelného lúča z jedného prostredia do druhého?
2. Ako je definovaný index lomu?
3. Ako je definovaná molárna refrakcia? V akých jednotkách sa udáva?
4. Kedy dochádza k lomu svetla?
5. Kedy platí  $\varepsilon_r = n^2$ ?
6. Ako sa pyknometricky stanovuje hustota kvapalín – hmotnosti čoho musíte zmerať?
7. Čo znamená, že molárna refrakcia je aditívna veličina?
8. Ako vypočítate molárnu refrakciu  $-\text{CH}_2-$  skupiny alifatického reťazca?

## 2 POVRCHOVÉ NAPÄTIE

*Cieľ práce:*

Stanovte povrchové napätie kvapaliny metódou váženia kvapiek a metódou pretláčania bubliniek cez kapiláru.

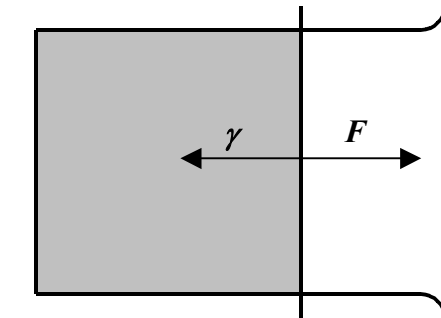
*Teoretický úvod:*



**Obr. 1** Pôsobenie medzimolekulových príťažlivých síl pri povrchu a vnútri kvapaliny.

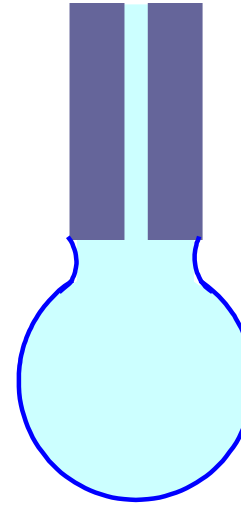
Molekuly kvapaliny, ktoré sa nachádzajú na fázovom rozhraní kvapalina – plyn, sú v energeticky nevyváženom stave, pretože podliehajú rozdielnemu silovému pôsobeniu molekúl z oboch strán fázového rozhrania. Na molekulu vo vnútri kvapaliny ostatné molekuly pôsobia príťažlivými silami, ktorých účinky sa navzájom rušia. Výslednica síl pôsobiacich na molekulu nachádzajúcu sa v povrchovej vrstve kvapaliny smeruje do kvapaliny, pretože príťažlivé sily medzi molekulami plynu a kvapaliny sú zanedbateľné (obr. 1). Molekuly na povrchu teda majú určitú potenciálnu energiu oproti molekulám vnútri kvapaliny. Pretože sústava je stabilná vtedy, keď jej potenciálna energia je minimálna, snaha kvapalín je mať čo najmenší povrch pri danom objeme (kvapky majú guľový tvar, pretože zo všetkých geometrických telies s daným objemom guľa má najmenší povrch). V povrchovej vrstve teda pôsobí určité napätie, ktorého veľkosť udáva tzv. povrchové napätie  $\gamma$ , čo je sila pôsobiaca na jednotku dĺžky. Povrchové napätie pôsobí v rovine povrchu a vždy takým smerom, že kladie odpor všetkým snahám zväčšiť plochu povrchu (obr. 2). Jednotkou povrchového napätia v sústave SI je  $\text{N m}^{-1}$ .

Zväčšovanie povrchu kvapaliny je spojené s prechodom určitého množstva molekúl zvnútra kvapaliny na jej povrch. Aby sa uskutočnil tento prechod, je potrebné prekonať vzájomné príťažlivé sily molekúl, t. j. konať určitú prácu proti príťažlivým silám pôsobiacim v kvapaline. Práca vynaložená na zväčšenie povrchu kvapaliny sa mení na potenciálnu energiu povrchovej vrstvy a nazývame ju povrchová energia  $\sigma$ . Jednotkou povrchovej energie v sústave SI je  $\text{J m}^{-2}$ .



**Obr. 2** Pôsobenie povrchového napätia.

### 2.1 METÓDA VÁŽENIA KVAPIEK



**Obr. 3** Visiaca kvapka

Veľkosť povrchového napätia kvapalín je možné sledovať vážením kvapiek (stalagmometria) vykvapkávajúcich z kapiláry vo vertikálnej polohe. Rastúca kvapka odkvapne v okamihu, keď sa jej ťaž vyrovná povrchovej sile ( $2\pi r\gamma$ ) pôsobiacej v obvode kapiláry s polomerom  $r$ . V okamihu odkvapnutia teda platí:

$$mg = 2\pi r\gamma\Phi \quad (1)$$

kde  $m$  je hmotnosť kvapky,  $g$  je gravitačné zrýchlenie,  $r$  je polomer kapiláry a  $\Phi$  je empirická korekcia, ktorá je funkciou objemu kvapky a polomeru kapiláry.

Pri meraní touto metódou sa stanovuje povrchové napätie vzorky  $\gamma$  porovnaním s povrchovým napätím látky so známou hodnotou povrchového napätia. Touto kvapalinou býva zvyčajne voda. Odváži sa určitý počet kvapiek a vypočíta sa priemerná hmotnosť kvapky vzorky  $m$  a vody  $m_{\text{H}_2\text{O}}$ . Podľa rovnice (1) pre povrchové napätia  $\gamma$  a  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  potom platí

$$\gamma = \frac{mg}{2\pi r\Phi}; \quad \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}g}{2\pi r\Phi_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

Vydelením rovníc (2) a zavedením predpokladu  $\Phi = \Phi_{\text{H}_2\text{O}}$ , ktorý platí pre nie príliš veľké rozdiely v objeme kvapiek, dostávame:

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

### 2.2 METÓDA PRETLÁČANIA BUBLINIEK

V prírode sa často stretávame s tzv. kapilárnymi javmi. V laboratóriu ich pozorujeme napr. pri ponorení tenkej kapiláry zvisle do kvapaliny. Kvapalina v kapiláre buď vystúpi vyššie (kapilárna elevácia) alebo nižšie (kapilárna depresia) ako je hladina kvapaliny v nádobe. Meniskus kvapaliny v kapiláre vo väčšine prípadov nie je rovinný, ale sa zakrivuje. Je buď dutý (konvexný), čo pozorujeme pri kapilárnej elevácii alebo vypuklý (konkávny), čo pozorujeme pri kapilárnej depresii. Obe dva opísané javy súvisia s existenciou príťažlivých síl medzi kvapalinou a stenami kapiláry a možno ich využiť na meranie povrchového napätia kvapalín.

Kapilárnu eleváciu pozorujeme vtedy, ak kvapalina povrch kapiláry zmáča (pretože tlak v kvapaline pod dutým povrchom je nižší ako pod rovnou hladinou). Kvapalina vo všeobecnosti zmáča povrch, ktorý má podobný charakter ako kvapalina: Polárna kvapalina zmáča povrch polárnej látky (keďže polárnou kvapalinou je aj voda, takýto povrch nazývame „hydrofílny“). Voda nezmáča nepolárne „hydrofóbne“ povrchy. Pri kapilárnej

depresii je povrch vypuklý (tlak pod ním je vyšší, takže povrch kvapaliny v kapiláre bude nižšie ako je okolitá hladina). O zmáčaní povrchu hovoríme vtedy, keď je uhol styku kvapaliny s povrchom ostrý (t. j. menší než 90°; obr. 4 a).



Obr. 4 a Kvapalina zmáčajúca tuhý povrch

Obr. 4 b Kvapalina nezmáčajúca tuhý povrch

Na meranie povrchového napätia použijeme aj metódu pretláčania bublinky cez kapiláru. Pri pretláčaní bublinky vzduchu cez kapiláru musíme vyvinúť tlak  $p$  jednak na prekonanie kapilárneho tlaku  $p_\gamma$ , ktorý drží stĺpec kvapaliny nad hladinou, jednak na prekonávanie hydrostatického tlaku  $p_h$ , ktorý závisí od hĺbky ponoru kapiláry  $h$  (obr. 5):

$$p = p_\gamma + p_h \quad (4)$$

Hydrostatický tlak  $p_h$  kvapalinového stĺpca s výškou  $h$  je daný vzťahom

$$p_h = h \rho g \quad (5)$$

kde  $\rho$  je hustota kvapaliny a  $g$  je gravitačné zrýchlenie.

Pre kapilárny tlak  $p_\gamma$  platí vzťah

$$p_\gamma = \frac{2\pi r \gamma}{\pi r^2} = \frac{2\gamma}{r} \quad (6)$$

kde  $r$  je polomer kapiláry.

Dosadením vzťahov (5) a (6) do rovnice (4) pre celkový tlak  $p$  dostaneme:

$$p = \frac{2\gamma}{r} + h\rho g \quad (7)$$

Celkový tlak  $p$  meriame vodným manometrom. Ak pri unikaní bubliniek z kapiláry je na manometri rozdiel hladín  $h_1$ , pre celkový tlak  $p$  platí:

$$p = h_1 \rho_1 g \quad (8)$$

kde  $\rho_1$  je hustota vody. Tento vzťah dosadíme do (7), čím dostaneme rovnicu

$$h_1 \rho_1 g = \frac{2\gamma}{r} + h\rho g \quad (9)$$

ktorej úpravou získame vzťah na výpočet povrchového napätia:

$$\gamma = \frac{r}{2}(h_1 \rho_1 - h\rho)g \quad (10)$$

Vyžadované vedomosti:

Váženie a stanovenie hustoty kvapalín (IV.1).

Pomôcky:

- 2.1 Traubeho stalagmometer, stojan, lapák a svorka, balónik, 10 ks zábrusových navažovačiek s viečkom, analytické váhy, voda, vzorka kvapaliny.
- 2.2 Aparatúra na meranie povrchového napätia, 2 ks kapiláry, 1 ks kadička 25 cm<sup>3</sup>, 1 ks kadička 150 cm<sup>3</sup>, pyknometer, voda, vzorka kvapaliny.

Pracovný postup:

## 2.1 METÓDA VÁŽENIA KVAPIEK

Traubeho stalagmometer je sklenená nádobka na konci so zabrúsenou kapilárou. Z tejto kapiláry pomaly odkvapkáva meraná kvapalina. Ak je stalagmometer znečistený, je potrebné ho pred meraním vyčistiť oxidačnou zmesou, vypláchnuť destilovanou vodou a vysušiť. Pri manipulácii nie je vhodné dotýkať sa spodnej vybrúsenej plošky.

Čistý stalagmometer pripevníte v zvislej polohe na stojan, podložte nádobku so skúmanou kvapalinou tak, aby kapilára stalagmometra zasahovala do kvapaliny a pomocou balónika nasajte roztok. Potom zatvorte zábrusový kohútik a vymeňte nádobku s kvapalinou za čistú, starostlivo vysušenú a odváženú navažovačku. Kohútik potom pootočte tak, aby vzduch prechádzal cez hornú kapiláru a začnite počítať kvapky kvapaliny. Váži sa dvadsať kvapiek. V dolnej časti kapiláry sa pomaly tvoria kvapky tak, aby odpadávali vlastnou tiažou, neovplyvnené pritekajúcou kvapalinou.

Stanovte hmotnosť dvadsiatich kvapiek vody  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  a následne vzorky  $m$ . Každé meranie urobte päťkrát za účelom štatistického vyhodnotenia (výpočet aritmetického priemeru). Namerané hodnoty hmotností  $m$  zapíšte do tabuľky 1.

Tabuľka 1

$t = \dots\dots\dots$  °C

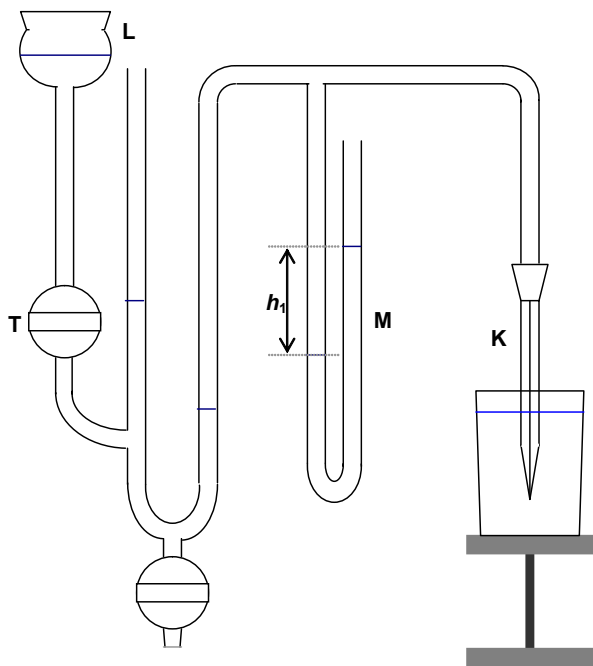
kvapalina	$m / g$	$\gamma / \text{N m}^{-1}$
voda		
vzorka		

Teplotnú závislosť povrchového napätia vody, ktorá je porovnávacou kvapalinou, možno vyjadriť rovnicou

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = (75,872 - 0,154 \cdot t - 0,00022 \cdot t^2) \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1} \quad (11)$$

kde  $t$  je teplota v °C. Pomocou rovnice (3) vypočítajte povrchové napätie vzorky a zapíšte ich do tabuľky.

## 2.2 METÓDA PRETLÁČANIA BUBLINIEK



Obr. 6 Aparatúra na meranie povrchového napätia pretláčaním bubliniek vzduchu cez kapiláru

Najprv zistíte polomer kapiláry  $r$  pomocou „merania povrchového napätia vody“, ktorého hodnotu ale vypočítate z rovnice (11). Merajte pri laboratórnej teplote.

Kapiláru **K** (ktorá je dokonale odmastená) vymyte destilovanou vodou a etanolom a vysušte pomocou vodnej výevy. Potom ju pripevníte na rameno prístroja (obr. 6) a ponorte kolmo do kadičky s vodou. Hĺbku ponoru  $h$  zmerajte buď po značku na kapiláre, alebo priamo na kadičke. Lievik **L** naplňte vodou. Otvorením kohúta **T** sa v prístroji začne pomaly zvyšovať tlak. Na manometri **M** zistíte maximálny rozdiel hladín  $h_1$  (predtým ako z kapiláry unikne prvá bublinka).

Meranie opakujte desaťkrát. Rovnako postupujte aj pri meraní polomeru druhej kapiláry.

Kapiláry po vysušení použijete na stanovenie povrchového napätia skúmanej kvapaliny. Vzorku kvapaliny dajte do kadičky a povrchové napätie merajte pri laboratórnej teplote opísaným postupom. Výsledky meraní zapíšte do príslušnej tabuľky.

Hustotu vody  $\rho_1$  pre danú teplotu nájdete v tabuľkách, hustotu vzorky  $\rho$  zmeriate pyknometricky. Polomer kapiláry  $r$  pre všetky merania vypočítate zo vzťahu (9) upraveného na tvar

$$r = \frac{2\gamma_1}{(h_1 - h)\rho_1 g} \quad (12)$$

pretože v tomto prípade  $\rho = \rho_1$ . Výslednú hodnotu udávajte ako aritmetický stred jednotlivých vypočítaných hodnôt a použite ju na výpočet povrchového napätia vzorky podľa vzťahu (10).

Všetky namerané a vypočítané hodnoty zapisujte do tabuliek (tabuľka 2). (Vypočítajte aritmetické priemery  $r$  a  $\gamma$  a ich štandardné odchýlky.)

Tabuľka 2

$T = \dots\dots\dots$  °C; voda:  $\rho_1 = \dots\dots\dots$  kg m<sup>-3</sup>; vzorka:  $\rho = \dots\dots\dots$  kg m<sup>-3</sup>;

1. kapilára				
Číslo Merania	voda	$h/m =$	vzorka	$h/m =$
	$h_1/m$	$r_1/m$	$h_1/m$	$\gamma / \text{N m}^{-1}$
1.				
2.				
...				
10.				
aritm. priemer	–		–	

Pre 2. kapiláru vytvorte analogickú tabuľku.

Vypočítajte priemernú hodnotu povrchového napätia vzorky na základe meraní s prvou a s druhou kapilárou a porovnajete ju s hodnotou získanou metódou váženia kvapiek.

*Najčastejšie chyby pri meraní:*

1. Nesprávne odčítanie hĺbky ponoru kapiláry.
2. Použitie vzorky namiesto vody na pretláčanie bubliniek.

*Kontrolné otázky:*

1. Vysvetlite mechanizmus vzniku povrchového napätia.
2. Ako je definované povrchové napätie a v akých jednotkách sa udáva?
3. Opíšte stručne princíp stanovenia povrchového napätia metódou váženia kvapiek.
4. Ako sa pyknometricky stanovuje hustota kvapalín (hmotnosti čoho musíte stanoviť)?
5. Kedy dochádza ku kapilárnej elevácii a kedy ku kapilárnej depresii?
6. Aký je vzťah medzi povrchovou energiou a povrchovým napätím?
7. Opíšte stručne princíp stanovenia povrchového napätia metódou pretláčania bubliniek.
8. Aké tlaky prekonávame pri vytláčaní bubliniek z kapiláry?

### 3 MOLEKULOVÁ SPEKTROSKOPIA

*Cieľ práce:*

Zmerajte spektrum vodného roztoku vzorky vo viditeľnej oblasti elektromagnetického vlnenia a stanovte molárny absorpčný koeficient pre zvolené vlnové dĺžky.

*Teoretický úvod:*

Elektromagnetické vlnenie (žiarenie) je priečne vlnenie šíriace sa od zdroja všetkými smermi. Jeho energia závisí od jeho frekvencie  $\nu$  resp. vlnovej dĺžky  $\lambda$ :

$$E = h \nu = h c / \lambda \quad (1)$$

Konštantou úmernosti v tomto vzťahu je Planckova konštanta  $h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$  J s;  $c$  je rýchlosť elektromagnetického vlnenia vo vákuu ( $c = 2,99792458 \cdot 10^8$  m s $^{-1}$ ). Elektromagnetické vlnenie je súčasne tokom častíc – fotónov a uvedená energia prislúcha jednému fotónu. Časticová povaha žiarenia sa prejavuje v jeho intenzite (žiarivom toku), ktorá je daná počtom dopadajúcich fotónov za jednotku času.

Rozsah frekvencií, resp. vlnových dĺžok elektromagnetického vlnenia je v podstate neobmedzený. Čím má žiarenie vyššiu frekvenciu (a menšiu vlnovú dĺžku), tým má vyššiu energiu. Elektromagnetické vlnenie s vlnovými dĺžkami v rozsahu približne 700 – 400 nm vnímame ako svetlo (postupne meniace farbu od červenej po fialovú).

Žiarenie, ktoré dopadá na teleso, sa môže od telesa odraziť, časť žiarenia môže telesom prejsť a časť sa môže telesom absorbovať. Množstvo absorbovaného svetla závisí od jeho vlnovej dĺžky, od materiálu telesa a jeho hrúbky, t. j. od vzdialenosti, ktorú musí svetelný lúč pri prechode cez teleso prekonať. Ak dopadne monochromatický svetelný lúč (ktorý je tvorený elektromagnetickým žiarením len s jednou vlnovou dĺžkou) s vlnovou dĺžkou  $\lambda$  a žiarivým tokom  $\Phi_\lambda$  kolmo na opticky homogénnu absorbujúcu vrstvu o malej hrúbke  $dl$ , dôjde k zoslabeniu lúča o hodnotu  $-d\Phi_\lambda$ . Toto zoslabenie je úmerné hrúbke absorbujúcej vrstvy  $dl$  a dopadajúcemu žiarivému toku  $\Phi_\lambda$  (*Lambertov zákon*):

$$-d\Phi_\lambda = \alpha_\lambda \Phi_\lambda dl \quad (2)$$

Koeficient  $\alpha_\lambda$  je konštanta charakterizujúca daný materiál. Index  $\lambda$  znamená, že hodnoty veličín vystupujúcich vo vzťahu (2) závisia od vlnovej dĺžky absorbovaného žiarenia.

Po separácii premenných integrujeme vzťah (2) pozdĺž celej dráhy lúča v telese. Ak intenzitu dopadajúceho lúča označíme ako  $\Phi_{0\lambda}$  a hrúbku materiálu  $l$ , tak po integrácii získame vzťah

$$\ln(\Phi_\lambda / \Phi_{0\lambda}) = -\alpha_\lambda l \quad (3)$$

ktorého odlogaritmovaním zistíme, že intenzita svetla pri prechode látkou exponenciálne klesá  $\Phi_\lambda = \Phi_{0\lambda} e^{-\alpha_\lambda l}$ .

Vo vzťahu (3) zmeníme prirodzený logaritmus na dekadický (keďže tieto vzťahy boli odvodené v 19. storočí):

$$\log \frac{\Phi_\lambda}{\Phi_{0\lambda}} = -\log(e) \alpha_\lambda l \quad (4)$$

Pomer žiarivého toku lúča po prechode látkou a pôvodného žiarivého toku sa nazýva *priepustnosť* (*transmitancia*)  $\tau_\lambda$

$$\tau_\lambda = \frac{\Phi_\lambda}{\Phi_{0\lambda}} \quad (5)$$

Záporný dekadický logaritmus priepustnosti sa nazýva *absorbancia*  $A_\lambda$

$$A_\lambda = -\log \tau_\lambda = -\log \frac{\Phi_\lambda}{\Phi_{0\lambda}} \quad (6)$$

Ak definujeme dekadický absorpčný koeficient  $a_\lambda$  vzťahom

$$a_\lambda = \log(e) \alpha_\lambda \quad (7)$$

môžeme rovnicu (4) prepísať do tvaru:

$$A_\lambda = a_\lambda l \quad (8)$$

V roku 1852 Beer ukázal, že pre väčšinu roztokov absorbujúcich látok je dekadický absorpčný koeficient úmerný koncentrácii tejto látky v roztoku:

$$a_\lambda = \varepsilon_\lambda c \quad (9)$$

kde  $\varepsilon_\lambda$  je dekadický *molárny absorpčný koeficient*. Po kombinácii vzťahov (8) a (9) získame rovnicu vyjadrujúcu *Lambertov-Beerov zákon*:

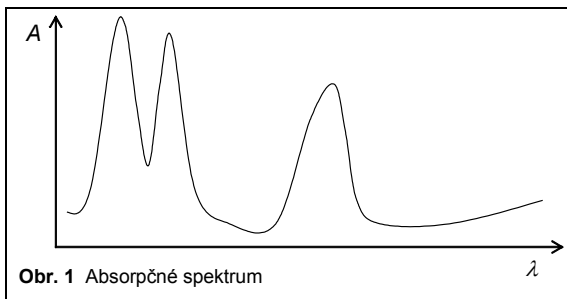
$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda c l \quad (10)$$

V sústave SI je jednotkou  $\varepsilon_\lambda$  1 m $^2$  mol $^{-1}$ . V praxi sa koncentrácia zvyčajne vyjadruje v mol dm $^{-3}$ , hrúbka vrstvy v cm, čo vedie k hodnotám  $\varepsilon_\lambda$  v dm $^3$  mol $^{-1}$  cm $^{-1}$ . V týchto jednotkách je zvyčajne hodnota  $\varepsilon_\lambda$  tabelovaná.

Lambertov-Beerov zákon platí len pre zriedené roztoky, pri vyšších koncentráciách sa vyskytujú odchýlky od lineárneho priebehu závislosti absorbancie od koncentrácie.

Grafický záznam absorbancie žiarenia v závislosti od jeho vlnovej dĺžky sa nazýva *absorpčné spektrum* (obr. 1). Vedná disciplína zaoberajúca sa meraním spektier a ich interpretáciou sa nazýva *spektroskopia*.





Biele svetlo je zmesou vlnení všetkých vlnových dĺžok viditeľného žiarenia. Keď toto svetlo prejde látkou, jeho farba sa môže zmeniť. Znamená to, že svetlo určitej farby (t. j. vlnenie určitej vlnovej dĺžky) látka pohltila. Farba látky je tzv. doplnkovou farbou k farbe pohlteneho svetla.

Absorpcia žiarenia látkou znamená pohltenie fotónov. Prečo sa niektoré fotóny v látke zachytia a iné nie?

Každý fotón má energiu  $h\nu$ . Táto energia sa musí v látke zachytiť. Energia látky súvisí s pohybom jej molekúl. Každá molekula v roztoku vykonáva rotačný pohyb (rotácia molekuly ako celku), vibračný pohyb (vibrácie atómov v molekule) a elektrónový pohyb (pohyb elektrónov okolo atómových jadier). Každý tento pohyb súvisí so štruktúrou molekuly a každému tomuto pohybu prislúcha istá diskretná energia (rotačná energia  $E_r$ , vibračná energia  $E_v$  a elektrónová energia  $E_e$ ). Celková energia molekuly sa dá potom vyjadriť ako ich súčet

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (11)$$

pričom najvyšší príspevok tvorí elektrónová a najmenší rotačná zložka energie. Tieto pohyby sú kvantované, t. j. napr. energia elektrónu môže mať len určité hodnoty. Elektrón môže prechádzať z jednej povolenej hladiny na druhú, pričom každej tejto hladine zodpovedá iná energia elektrónového pohybu. Obdobné pravidlá platia aj pre rotačný a vibračný pohyb. Z toho vyplýva, že ani jedna z týchto energií a potom ani výsledná energia molekuly nemôže nadobudnúť ľubovoľnú hodnotu; hodnoty energie sú kvantované.

V látke sa zachytia iba tie fotóny, ktorých energia  $h\nu$  sa rovná práve rozdielu dvoch existujúcich energetických hladín molekuly. Pri tomto deji fotón odovzdá energiu molekule, ktorá prejde zo stavu s energiou  $E_1$  do vyššieho stavu s energiou  $E_2$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (12)$$

Molekula je preto schopná absorbovať len žiarenie s určitou vlnovou dĺžkou (tak, aby bola splnená podmienka (12)) a absorbanca  $A_\lambda$ , ako aj molárny absorpčný koeficient  $\epsilon_\lambda$  teda závisia od vlnovej dĺžky. Žiarenie s malou energiou (mikrovlnná a ďaleká infračervená oblasť) je schopné vyvolať energetický prechod jedine medzi rôznymi rotačnými hladinami, žiarenie s vyššou energetickou hodnotou (infračervená oblasť) je schopné zvýšiť aj vibračnú energiu molekúl. Žiarenie s ešte vyššou energetickou hodnotou (viditeľná a ultrafialová oblasť) dokáže preniesť na vyššiu energetickú hladinu aj elektróny molekuly. V tejto práci budete sledovať absorpciu svetla, t. j. elektrónové spektrum.

*Pomôcky:*

Spektrometer (V-SPEC s ovládacím programom ProLog a osobným počítačom) alebo kolorimeter (so zariadením CBL2 a grafickou kalkulačkou TI 83+), kyvety, 1 ks pipeta 25 cm<sup>3</sup>, 3 ks odmerné banky 50 cm<sup>3</sup>, 2 ks kadičky 25 cm<sup>3</sup>, vzorky farebnej soli (CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O a pod.).

*Pracovný postup:*

Z pridenej vzorky pripravte 50 cm<sup>3</sup> roztoku so zadanou koncentráciou. (Nemusíte navažovať presne vypočítané množstvo, len musíte presne vedieť, koľko ste odvážili (a použili) a z toho vypočítate presnú koncentráciu zásobného roztoku.) Spektrometer (kolorimeter) pripravte na meranie podľa návodu. Kalibráciu (nastavenie nulovej hodnoty) urobte pomocou kyvety naplnenej destilovanou vodou. Kyvetu naplňte zásobným roztokom vzorky. Pri výmene roztokov kyvetu vždy vypláchnite novým roztokom.

Podľa návodu k spektrometru zmerajte absorpčné spektrum roztoku vzorky. Určite vlnové dĺžky, pre ktoré vykazuje závislosť absorbancie od  $\lambda$  maximá. V prípade merania na kolorimetri si zvolte vlnovú dĺžku použitého žiarenia tak, aby žiarenie malo približne doplnkovú farbu k farbe roztoku (a absorbanca bola maximálna). Merať budete len závislosť absorbancie od koncentrácie.

Pri meraní závislosti absorbancie od koncentrácie si postupným zriedovaním zásobného roztoku pripravte ďalšie roztoky (napr. so zložením daným 80 %, 60 %, 40 %, 20 % a 10 % z pôvodnej koncentrácie alebo zriedovaním vždy na polovicu). Do meracej kyvety dajte postupne jednotlivé vzorky a pre vlnové dĺžky maxim jednotlivých absorpčných pásov zmerajte hodnoty absorbancií roztokov. Údaje zapíšte do tabuľky.

**Tabuľka** Vzorka: .....  $\lambda_{\max}$ : ..... nm

$c / \text{mol dm}^{-3}$							
$A_\lambda$							

*Spracovanie nameraných hodnôt:*

Namerané údaje sa budú líšiť podľa použitého prístroja. V prípade použitia spektrometra V-SPEC na obrazovke počítača uvidíte spektrum látky vo viditeľnej oblasti, z ktorého je potrebné zapísať si  $\lambda_{\max}$  a tiež uvedomiť si, ako súvisí tvar spektra s farbou vodného roztoku danej látky. Pri použití kolorimetra Vernier a zariadenia CBL2 s grafickou kalkulačkou si zapíšte zvolenú vlnovú dĺžku, t. j. farbu použitého žiarenia (ledky).

Z nameraných hodnôt absorpcií pri rôznych koncentráciách vzorky zostrojíte grafickú závislosť  $A_\lambda = f(c)$  pre každý absorpčný pás. Metódou najmenších štvorcov určíte smernicu a úsek priamkovej závislosti  $A_\lambda = f(c)$  a zakreslite ju do grafu. Z vypočítanej smernice na základe vzťahu (10) určíte molárny absorpčný koeficient.

Pre vlnovú dĺžku  $\lambda_{\max}$ , pri ktorej vykazuje absorbanca maximum, vypočítajte energiu potrebnú na elektrónovú excitáciu molekuly v  $\text{kJ mol}^{-1}$  (úpravou vzťahu (12)):

$$\Delta E = h \nu N_A \quad (13)$$

*Najčastejšie chyby pri meraní:*

1. Nesprávne naváženie vzorky a riedenie roztokov.
2. Vzduchové bublinky prítomné v kyvete.
3. Znečistený povrch kyviek pred vložením do prístroja.

*Kontrolné otázky:*

1. Napíšte vzťah, vyjadrujúci Lambertov-Beerov zákon a opíšte, čo značia jednotlivé symboly.
2. Definujte transmitanciu a absorbanciu; aký je vzťah medzi nimi?
3. Čo nazývame spektrum?
4. Aká je podmienka pre absorpciu fotónu molekulou?
5. Čo spôsobuje vznik spektra vo viditeľnej oblasti a prečo je tvorené pásmi?
6. V akých jednotkách sa vyjadruje molárny absorpčný koeficient?
7. V akých jednotkách dostanete smernicu závislosti absorbancie od koncentrácie?
8. Ako súvisí farba roztoku s farbou svetla, ktorým na vzorku svietime?

*Odporúčame pozrieť si:*

<http://www.olympusmicro.com/primer/lightandcolor/java.html>

## 4 POLARIMETRIA

*Cieľ práce:*

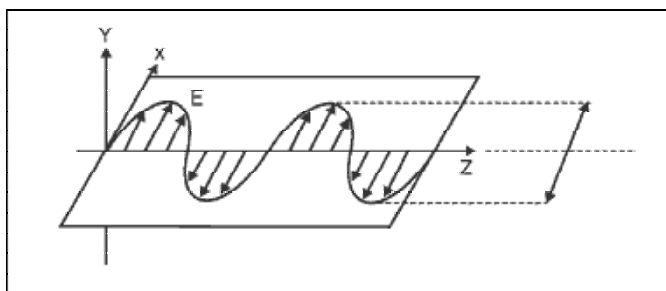
Stanovte špecifickú otáčavosť opticky aktívnej látky.

*Teoretický úvod:*

### Polarizácia svetla

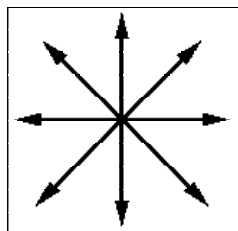
Elektromagnetické vlnenie je priečne vlnenie kmitajúce neusporiadane vo všetkých rovinách kolmých na smer šírenia sa vlny (obr. 1). (Viditeľné svetlo je časť elektromagnetického vlnenia v rozsahu vlnových dĺžok približne 400 – 700 nm.) Normálne nepolarizované svetlo sa skladá z vln kmitajúcich vo všetkých možných smeroch (obr. 2). Lineárne polarizované svetlo sa skladá z vln, ktoré kmitajú v jednom smere (ich elektrická zložka kmitá v jednom smere, magnetická zložka vždy v kolmom smere).

K polarizácii svetla môže dochádzať prechodom svetla polarizujúcim materiálom, odrazom svetla od nevodivého lesklého povrchu, lomom svetla alebo rozptylom svetla nárazom o častice.

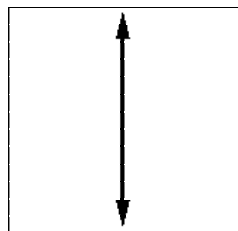


**Obr. 1** Oscilujúca elektrická zložka elektromagnetickej vlny

Nepolarizované svetlo,  
vlny kmitajú všetkými smermi



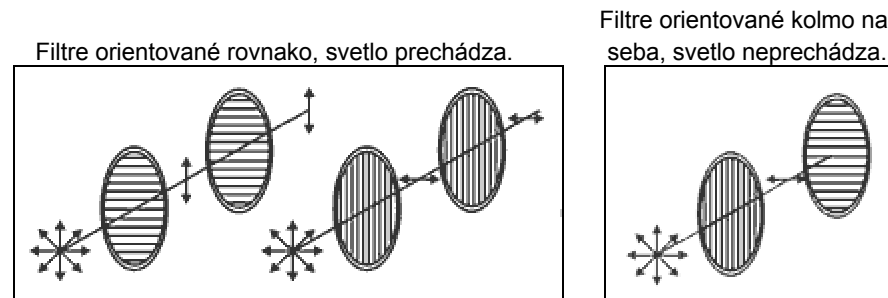
Polarizované svetlo,  
vlny kmitajú jedným smerom



**Obr. 2** Smer kmitania elektrickej zložky nepolarizovaného a polarizovaného svetla

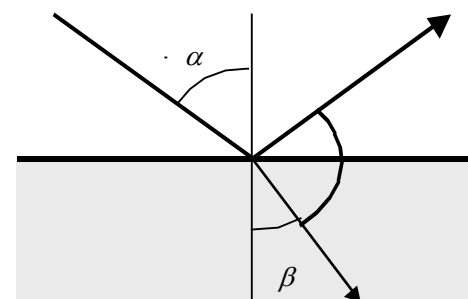
Niektoré materiály, ktoré sa skladajú z rovnobežných tenkých dlhých kryštálov alebo molekúl, prepúšťajú len svetlo polarizované v smere kolmom na smer kryštálov či molekúl

(obr. 3). Otcem moderných polarizačných fólií je E. H. Land, ktorý v roku 1938 vynašiel výrobný postup, kde sa najprv dosiahne rovnobežná orientácia dlhých molekúl polyméru mechanickým natiahnutím materiálu v jednom smere a potom sa zvýši jeho elektrická vodivosť obohatením molekúl o atómy jódu.



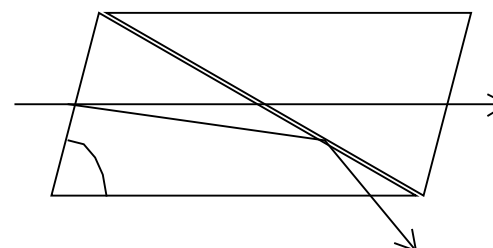
**Obr. 3** Polarizácia svetla prechodom cez polarizačnú fóliu a zablokovanie svetla pri skrížení dvoch polarizačných filtrov

Šikmo odrazené svetlo je viac alebo menej polarizované (v závislosti od uhla, pod ktorým dopadá) v smere rovnobežnom s plochou, od ktorej sa odrazilo, zatiaľ čo svetlo, ktoré doskou prejde, je čiastočne polarizované v smere kolmom.



**Obr. 4** Polarizácia svetla pri odraze a lome

Ak dopadá nepolarizované svetlo kolmo na rozhranie, odrazené i prepustené svetlo je nepolarizované. S tým, ako sa svetlo od kolmice odchyľuje, je odrazené a prepustené svetlo stále viac polarizované, až nakoniec pri istom uhle je odrazené svetlo úplne polarizované. Prepustené svetlo je i vtedy polarizované len čiastočne (obr. 4). Tento uhol je známy ako Brewsterov uhol. Pri tomto uhle zvierajú odrazený lúč s lomeným lúčom pravý uhol.

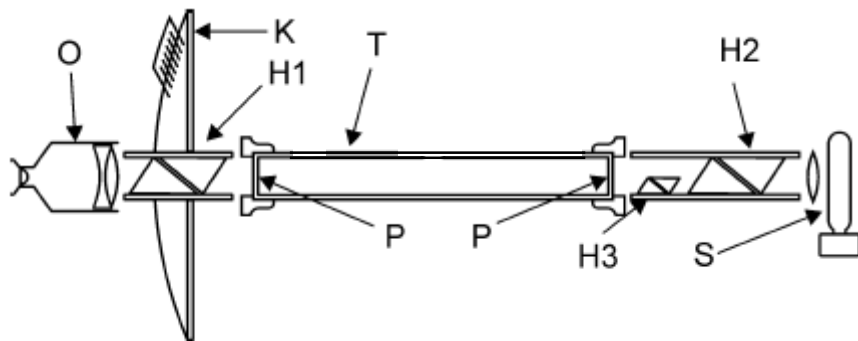


**Obr. 5** Polarizácia dvojlomom

V minulosti sa svetlo polarizovalo dvojlomom (takto fungujú všetky staršie polarimetre – zariadenia na stanovenie optickej aktivity). Dvojlom nastáva pri prechode svetla cez kryštály všetkých sústav okrem kubickéj. Najvýhodnejším dvojlomným kryštálom je klenec islandského vápenca ( $\text{CaCO}_3$ , trojklonná sústava). Čelné plochy klenca sa zbrúsia tak, aby zvierali uhol  $68^\circ$ , rozrežú sa kolmo na čelné plochy, čím vzniká nikol (Nicolov hranol), ktorého rezné plochy sa po vyleštení zlepia kanadským balzomom. Takáto úprava umožňuje, aby cez celý hranol prešiel iba polarizovaný lúč.

## Polarimeter

Ak prepúšťame monochromatické svetlo cez dva nikoly, upevnené v jednej osi, závisí osvetlenie zorného poľa od ich vzájomnej polohy. Polarimeter (obr. 6) pozostáva z dvoch nikolov (pevného *polarizátora* H2 a otočného *analyzátora* H1) a menšieho nikolu H3, ktorý spôsobuje, že zorné pole okuláru polarimetra je rozdelené na dve polovice.



**Obr. 6** Polarimeter

Monochromatické svetlo sodíkovej výbojky S je rovinne polarizované prechodom cez polarizátor H2. Polarizované svetlo prechádza polarimetrickou rúrkou so vzorkou a analyzátorom H1 do okuláru O. Ak sú obidva nikoly v rovnobežnej polohe – optické osi polarizátora a analyzátora sú paralelné (a v rúrke je voda alebo iná opticky neaktívna látka), zorné pole je maximálne jasné. Ak analyzátorom otáčame okolo spoločnej osi, zorné pole sa postupne zatemňuje. Pri otočení o  $90^\circ$  sú nikoly v skríženej polohe a zorné pole je celkom temné (podobne ako je to na obr. 3). Pri ďalšom otáčaní sa zorné pole vyjasňuje, pri uhle  $180^\circ$  je opäť maximálne jasné.

Tieto polohy by sa však len ťažko nastavovali, pretože v ich okolí sa jasnosť mení len veľmi málo. Jednoduchšie než zachytiť minimum alebo maximum jasnosti svetelného poľa preto bude porovnať intenzity dvoch častí svetelného poľa. Svetelné pole je kvôli tomu rozdelené pomocou tretieho malého nikolu H3 umiestneného za polarizátorom. Jeho optická os je vzhľadom na optickú os polarizátora natočená o malý uhol a jeho rozmery sú také, že otáča rovinu polarizácie jednej polovice svetelného poľa viditeľného v okulári.

Ak sa analyzátor H3 otočí o určitý presný uhol voči obom hranolom (a v polarimetri nie je prítomná opticky aktívna látka), budú mať obe polovice svetelného poľa rovnakú intenzitu. V prítomnosti opticky aktívnej látky bude rovina polarizovaného svetla v oboch poloviciach zorného poľa pod rôznymi uhlami voči analyzátoru a obe polovice zorného poľa budú preto mať rôzne intenzity. Otočením analyzátora o rovnaký uhol, o ktorý aktívna látka otočila rovinu polarizácie prechádzajúceho svetla, sa dosiahne vyrovnanie intenzít oboch polovic svetelného poľa. Príslušná poloha analyzátora sa potom dá veľmi presne nastaviť, pretože už celkom nepatrné vychýlenie z tejto polohy spôsobí rozdielne osvetlenie

porovnávaných polí, ktoré oko zreteľne postihne. Uhol otočenia analyzátora je potom totožný s uhlom rotácie opticky aktívnej látky.

Polarimeter má kruhovú stupnicu **K** rozdelenú na  $360^\circ$  a nastaviteľnú pomocou nónia a lupy s presnosťou na  $0,01^\circ$ . Kruhovú stupnicu je vybavená mikroposunom, ktorý sa dá zapnúť stlačením posuvnej skrutky umiestnenej vpravo dole. Jej zdvihnutím sa mikroposuv uvoľní a kruhová stupnica sa potom dá voľne otáčať pomocou vrúbkovanej trubice vystupujúcej z jej stredu.

Do polarimetra sa medzi polarizátor a analyzátor vkladá polarimetrická rúrka T, uzavretá na oboch koncoch rovnobežnými sklenenými doštičkami P. Rúrku plníme cez jeden koniec: kvapalinu nalejeme tak, že sa nad rúrkou vytvorí vypuklý meniskus, do ktorého z boku zasunieme sklenenú doštičku tak, aby pod ňou nezostala vzduchová bublinka a rúrku uzavrieme skrutkou.

## Príprava polarimetra na meranie

Zapneme sodíkovú lampu S a umiestnime ju čo najbližšie ku vstupu do polarimetra. Polarimetrickú rúrku najprv niekoľkokrát vypláchneme a nakoniec naplníme destilovanou vodou a vložíme ju do polarimetra. Okulárom O polarimetra zaostríme zorné pole, aby rozhranie medzi tmavou a svetlou polovicou bolo čo najzreteľnejšie.

Pri meraní s vodou sa naučíme nastavovať polarimeter a odčítavať uhol na jeho stupnici. Kruhovú stupnicu nastavíme približne na nulu, zapneme mikroposuv a jeho otáčaním nastavíme analyzátor tak, aby obe polovice zorného poľa boli zatienené rovnako a rozhranie medzi nimi sa stratilo. Odčítame polohu na stupnici a zaznamenáme si ju. Nastavenie a odčítanie zopakujeme aspoň trikrát a zapíšeme si priemernú hodnotu. Rozdiely medzi jednotlivými odčítanými hodnotami sa nesmú líšiť o viac než  $0,03^\circ$ . Rovnakým spôsobom postupujeme pri meraní roztokov opticky aktívnych látok.

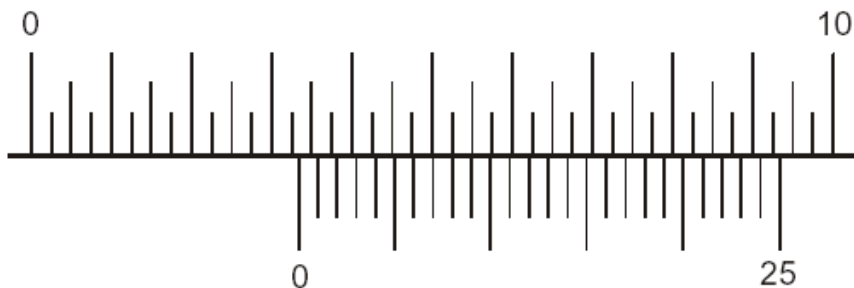
Ako už bolo uvedené, polarimeter má kruhové zorné pole okuláru rozdelené zvislou rýskou na dve viac či menej tmavé polovice, takže to vyzerá približne takto (obr. 7.a):



**Obr. 7** Zorné pole polarimetra a) nenastaveného, b) nastaveného.

Polarimeter sa nastavuje na tzv. vyrovnanie polotieňa, t. j. obe polovice zorného poľa sú vtedy rovnaké (obr. 7.b). Práve pri tejto polohe sa odčítava uhol otočenia. Hodnota uhla sa určí pomocou nónia takto: najmenší dielik hlavnej (na polarimetri vonkajšej, na obrázku 8 hornej) stupnice polarimetra je  $0,25^\circ$ , nónius je rozdelený na 25 dielikov, t. j. umožňuje odčítať s rozlíšením  $1/25$  najmenšieho dielika na hlavnej stupnici, t. j.  $0,01^\circ$ . Najprv odčítame uhol s presnosťou na štvrtinu stupňa (najbližší dielik pod nulou na nóniu) a potom zistíme, ktorá ryska nónia sa kryje s niektorou rýskou na hlavnej stupnici – to udáva

počet stotín stupňa, ktorý sa pripočíta k uhlu, zistenému na hlavnej stupnici. Odčítanie si môžete vyskúšať na obrázku 8.



**Obr. 8** Stupnica polarimetra

### Optická aktivita látok

Optická aktivita látky môže byť spôsobená jej nesymetrickou kryštalovou štruktúrou, alebo je vlastnosťou samotnej molekuly. Ak po rozpustení alebo roztopení látky, vykazujúcej optickú aktivitu v kryštalickom stave, dochádza k strate optickej aktivity, hovoríme o prechodnej optickej aktivite. Látky, ktorých optická aktivita vyplýva zo špecifického usporiadania atómov v molekule, nestrácajú schopnosť otáčať rovinu polarizovaného svetla ani po rozpustení alebo roztopení. Ide o trvalú optickú aktivitu. V prípade organických zlúčenín je optická aktivita spôsobená prítomnosťou chirálneho uhlíka (prípadne iného prvku) v molekule, t. j. uhlíka, ktorý má všetky valencie obsadené rôznymi substituentmi.

Látky opticky aktívne rozdeľujeme na pravotočivé (+), otáčajúce rovinu polarizovaného svetla doprava (v smere hodinových ručičiek) a ľavotočivé (–), ktoré otáčajú polarizačnú rovinu proti smeru hodinových ručičiek. Uhol otočenia roviny polarizovaného svetla závisí od vlastností látky, od hmotnostnej koncentrácie rozpustenej opticky aktívnej látky v roztoku  $\rho_2$ , od hrúbky vrstvy  $d$ , cez ktorú svetlo prechádza, teploty  $t$  a od vlnovej dĺžky použitého svetla  $\lambda$ . Keď sa zmenšuje vlnová dĺžka, uhol otočenia sa zväčšuje. Preto sa v polarimetrii používa monochromatické žiarenie, najčastejšie D-čiara sodíkového spektra ( $\lambda = 589,25 \text{ nm}$ ).

Charakteristickou veličinou optickej aktivity látok je špecifická otáčavosť  $[\alpha]_{\lambda}^t$ . Je to uhol otočenia roviny polarizovaného svetla, spôsobený vrstvou roztoku s hrúbkou  $1 \text{ m}$  a hmotnostnou koncentráciou  $\rho_2 = 1 \text{ kg m}^{-3}$ . Pre uhol otočenia roviny polarizovaného svetla  $\alpha$  platí

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^t d \rho_2 \quad (1)$$

Pri konštantnej hrúbke vrstvy roztoku, danej typom použitej kvety, je uhol otočenia  $\alpha$  priamo úmerný koncentrácii opticky aktívnej látky

$$\alpha = a \rho_2 \quad (2)$$

kde

$$a = [\alpha]_{\lambda}^t d \quad (3)$$

Závislosť (2)  $\alpha = f(\rho_2)$  je lineárna, s nulovým úsekom  $b$  a so smernicou  $a$ . Zo smernice tejto závislosti je možné stanoviť hodnotu špecifickej otáčavosti  $[\alpha]_{\lambda}^t$ . Vzťah (2) platí presne len v prípade zriedených roztokov.

*Vyžadované vedomosti:*

Metóda najmenších štvorcov (V.7).

*Pomôcky:*

Polarimeter, sodíková výbojka, odmerná banka  $250 \text{ cm}^3$ , hodinové sklíčko, váhy, kadička  $150 \text{ cm}^3$ , 5 ks odmerná banka  $100 \text{ cm}^3$ , dielikovaná pipeta  $50 \text{ cm}^3$ , lievik, voda, vzorka opticky aktívnej látky.

*Postup merania na polarimetri.*

1. Zapnite sodíkovú výbojku a počkajte, kým sa rozžiari.
2. Uhol na polarimetri nastavte na nulovú hodnotu a naučte sa odčítavať na hlavnej stupnici a na nóniu polarimetra.
3. Polarimetrickú rúrku naplňte skúmaným roztokom tak, aby v rúrke nezostala bublinka vzduchu. Kvapalinu treba naliať doplna, aby hladina vystúpila až nad rúrku (utvorí sa vypuklý meniskus). Zboku potom zasuniete sklíčko a zaskrutkujete viečko.
4. Rúrku poutierajte dosucha a vložte do polarimetra.
5. Nastavte uhol tak, aby obe polovice zorného poľa v okulári boli rovnako polotieňové.
6. Odčítajte uhol na stupnici s presnosťou na  $0,01^\circ$ .

*Pracovný postup:*

Do odmernej banky s objemom  $250 \text{ cm}^3$  pripravte základný roztok opticky aktívnej látky s koncentráciou  $100 \text{ kg m}^{-3}$  (alebo podľa pokynov vedúceho laboratórneho cvičenia). Zapnite sodíkovú výbojku, aby sa pred meraním rozžeravila. Zo základného roztoku potom pripravte ďalšie roztoky do piatich odmerných baniek s objemom  $100 \text{ cm}^3$  riedením tak, aby ste získali roztoky so zložením rovným 80, 60, 40, 30 a 20 % koncentrácie základného roztoku. Roztoky pripravujete pri laboratórnej teplote. (Pre  $10 \text{ cm}$  dlhú polarimerickú rúrku stačí  $100 \text{ cm}^3$  zásobného roztoku a jeho riedenie do  $50 \text{ cm}^3$  odmerných baniek.)

Do polarimetrickej rúrky nalejte destilovanú vodu tak, aby sa na vrchu rúrky vytvoril malý klobúčik. Zboku zasunúť krycie sklíčko a zaskrutkujte bakelitovú skrutku. V trubici nesmie vzniknúť vzduchová bublinka, ktorá by rozptylovala svetlo. Naplnenú polarimetrickú rúrku vložte do polarimetra a zistíte nulovú polohu  $\alpha_0$ .

Podobne postupujte aj pri meraní jednotlivých roztokov (začnite od najnižšej koncentrácie, nezabudnite zmerať aj základný roztok). Trubicu pri naplnení vždy dôkladne vymyte skúmaným roztokom. Každé meranie robte trikrát. Namerané hodnoty uhla otočenia  $\alpha'$  ako aj aritmetický priemer zapíšte do tabuľky:

$$T = \dots\dots\dots \text{ }^\circ\text{C} \qquad \alpha_0 = \dots\dots\dots \text{ }^\circ$$

č. m.	$\rho_2 / \text{kg m}^{-3}$	$\alpha' / \text{ }^\circ$	$\alpha / \text{ }^\circ$
...	...	...	...

*Spracovanie nameraných hodnôt:*

Namerané hodnoty uhla otočenia roviny polarizovaného svetla  $\alpha'$  korigujeme vzhľadom na zistenú hodnotu  $\alpha_0$

$$\alpha = \alpha' - \alpha_0 \tag{4}$$

Závislosť (2)  $\alpha = f(\rho_2)$  spracujte metódou najmenších štvorcov a pomocou vzťahu (3) vypočítajte hodnotu špecifickej otáčavosti  $[\alpha]_d^t$ .

V prípade, že štandardná odchýlka vypočítanej hodnoty úseku  $a$  závislosti (2) je väčšia ako je náhodná chyba pri meraní uhla otočenia  $\alpha'$ , hodnota úseku  $a$  je mierou systematickej chyby vašich meraní.

*Najčastejšie chyby:*

1. Vytvorenie vzduchovej bubliny pri plnení polarimetrickej trubice.
2. Nesprávne odčítanie hodnoty  $\alpha$  na polarimetri.

*Kontrolné otázky:*

1. Čo je polarizované svetlo?
2. Akým spôsobom možno polarizovať pôvodne nepolarizované svetlo?
3. Ktoré látky dokážu otáčať rovinu polarizovaného svetla?
4. Od čoho závisí veľkosť uhla otočenia roviny polarizovaného svetla?
5. Čo je to špecifická otáčavosť? Ako sa experimentálne stanovuje?
6. Aký je princíp činnosti polarimetra?
7. Odčítajte hodnotu na stupnici polarimetra na obrázku 8.
8. Ako (z akej závislosti) vyhodnotíte  $[\alpha]_d^t$ ?

*Odporúčame pozrieť si:*

<http://www.olympusmicro.com/primer/lightandcolor/java.html>

<http://www.olympusmicro.com/primer/lightandcolor/polarization.html>

<http://www.olympusmicro.com/primer/java/polarizedlight/filters/index.html>

## 5 KALORIMETRIA

**Cieľ práce:**

Stanovte integrálne molárne rozpúšťacie entalpie vzoriek.

**Teoretický úvod:**

Teplný efekt procesu  $q$  definujeme ako teplo sústavou prijaté. Pre exotermické procesy je jeho hodnota záporná (sústava odovzdáva teplo okoliu) a pre endotermické procesy kladná (sústava teplo od okolia získava). Kalorimetricky môžeme získať hodnoty tepiel procesov prebiehajúcich pri spaľovaní, rozpúšťaní, zriedňovaní, neutralizácii, hydratácii, adsorpcii a pod.

Ak proces, ktorý sledujeme v kalorimetri, prebieha pri konštantnom tlaku, platí:

$$q = \Delta H_T \quad (dp = 0) \quad (1)$$

kde  $\Delta H_T$  je zmena entalpie sústavy pri izobarickom procese prebiehajúcim pri konštantnej teplote  $T$ .

Teplný efekt procesu  $q$  zistíme pomocou vzťahu:

$$q = -C_p \Delta T_{\text{kal}} \quad (dp = 0) \quad (2)$$

kde  $C_p$  je tepelná kapacita kalorimetra a  $\Delta T_{\text{kal}}$  je zmena teploty kalorimetra spôsobená prebiehajúcim procesom. Znamienko mínus v rovnici (2) je preto, lebo sme vlastnosť sústavy ( $q$ ) vyjadrili vlastnosťou okolia ( $\Delta T_{\text{kal}}$ ). Keď v sústave prebieha endotermická reakcia, odoberá sa teplo z kalorimetra, čo spôsobí pokles jeho teploty, takže  $\Delta T_{\text{kal}} < 0$ , pričom ale sústava teplo získala a preto  $q > 0$ . Pri exotermickom procese je situácia opačná.

Ak procesy v študovanej sústave prebiehajú za štandardných podmienok, zmeny entalpie sústavy ( $\Delta H_T^\circ$ ) môžeme určiť pomocou štandardných molárnych entalpií charakterizujúcich jednotlivé procesy:

**Chemická reakcia:**  $\Delta H_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ \xi \quad (3)$

kde  $\xi$  je rozsah chemickej reakcie, ktorá prebehla v kalorimetri pri teplote  $T$ .

**Rozpúšťanie:**  $\Delta H_T^\circ = \Delta_{\text{sol}} H_T^\circ n \quad (4)$

kde  $n$  je látkové množstvo vzorky, ktorá sa rozpustila v kalorimetri pri teplote  $T$  vo zvolenom rozpúšťadle.

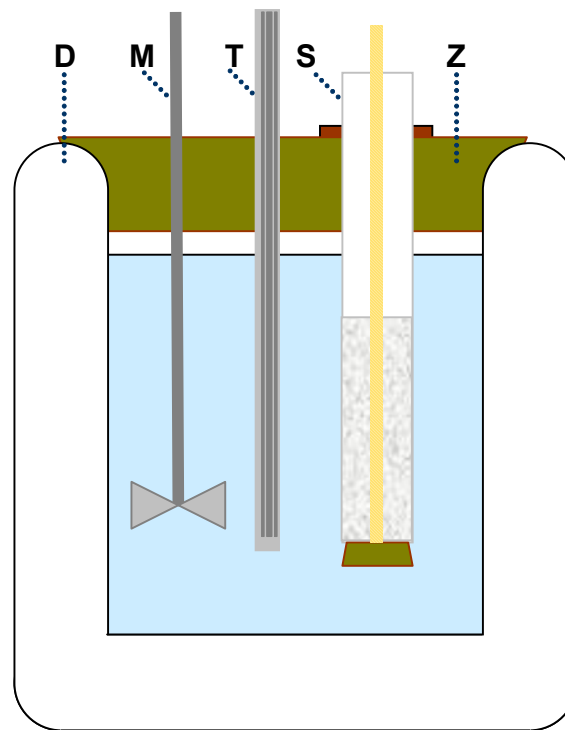
**Pomôcky:**

Kalorimeter, miešadlo, digitálny teplomer s CBL2 a grafickou kalkulačkou T1, sklená trubica so zátkami, tyčinka, lodička alebo hodinové sklíčko, odmerný valec 500 cm<sup>3</sup>, KNO<sub>3</sub>, vzorky na stanovenie rozpúšťacej entalpie.

### 5.1 URČENIE TEPELNEJ KAPACITY KALORIMETRA $C_p$

**Pracovný postup:**

Teplná kapacita kalorimetra  $C_p$  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*. Zistíte ju rozpustením látky so známou hodnotou integrálnej štandardnej molárnej rozpúšťacej entalpie  $\Delta_{\text{sol}} H^\circ$ . Pre vaše merania použijete KNO<sub>3</sub>, pre ktorý platí  $\Delta_{\text{sol}} H^\circ(\text{KNO}_3) = 36\,008 \text{ J mol}^{-1}$ . Táto hodnota bola určená pre teplotu  $T = 291,15 \text{ K}$  a pre taký pomer KNO<sub>3</sub> a H<sub>2</sub>O, že výsledné zloženie vzniknutého roztoku je v pomere 1 mól KNO<sub>3</sub> ku 400 mólom H<sub>2</sub>O.



Kalorimeter (obr. 1) tvorí Dewarova nádoba **D**, zátka **Z**, v ktorej je uchycený teplomer **T**, sklená rúrka **S** so vzorkou (alebo s KNO<sub>3</sub>) a miešadlo **M**. Kalorimeter je naplnený destilovanou vodou.

Do kalorimetra nalejte 500 g destilovanej vody (odmerajte 500 cm<sup>3</sup> v odmernom valci). Na analytických váhach do sklenej rúrky **S**, ktorá je zospodu uzavretá zátkou, odvážte toľko KNO<sub>3</sub>, aby po rozpustení vznikol roztok so zložením v pomere 101,1 g KNO<sub>3</sub> k 7200 g H<sub>2</sub>O. Naplnenú rúrku vsuňte do zátky kalorimetra **Z**. Do zátky **Z** zasuňte teplomer **T** a spustite miešadlo **M**. Asi po 3 min, keď sa dá predpokladať, že teplota v sústave sa vyrovnala, začnite na digitálnom teplomere merať teplotu v sekundových intervaloch. (Teplomer sa ovláda zariadením CBL2).

**Obr. 1** Schéma kalorimetra na meranie integrálnej rozpúšťacej entalpie.

Ak sa teplota nemení, môžete hneď vytlačiť pomocou tyčinky zátku na dne sklenej rúrky **S**, čím nastane rozpúšťanie KNO<sub>3</sub> vo vode. Rozpúšťanie sa prejaví na zmene teploty sústavy, ktorá vzhľadom nato, že KNO<sub>3</sub> sa vo vode rozpúšťa rýchlo, bude tiež rýchla. Skončenie rozpúšťania sa prejaví tým, že sa pokles teploty zastaví. Meranie ukončíte, keď nový ustálený stav trvá aspoň 1 minútu. Namerané hodnoty počiatočnej a konečnej teploty  $T$  si zapíšte. Do vzťahu (5) dosadte za  $\Delta T_{\text{kal}}$  rozdiel konečnej a počiatočnej teploty.

*Spracovanie nameraných hodnôt:*

Tepelnú kapacitu kalorimetra vypočítame z upraveného vzťahu (9):

$$C_p = -\frac{\Delta_{\text{sol}}H^\theta(\text{KNO}_3)m(\text{KNO}_3)}{\Delta T_{\text{kal}}M(\text{KNO}_3)} \quad (5)$$

kde  $m(\text{KNO}_3)$  je hmotnosť a  $M(\text{KNO}_3)$  je molárna hmotnosť  $\text{KNO}_3$ .

## 5.2 STANOVENIE ŠTANDARDNEJ MOLÁRNEJ INTEGRÁLNEJ ROZPÚŠŤACEJ ENTALPIE

*Pracovný postup:*

Do kalorimetra nalejte rovnaké množstvo destilovanej vody ako pri stanovení jeho tepelnej kapacity a do sklenej rúrky **S** navážte potrebné množstvo vzorky s takou hmotnosťou  $m(X)$ , aby sa dodržal molárny pomer vzorky a vody 1 : 400. Ďalej postupujte rovnako ako pri určení tepelnej kapacity kalorimetra.

*Spracovanie nameraných hodnôt:*

Hodnotu  $\Delta T_{\text{kal}}$  určíme ako v časti **A**. Štandardnú molárnu integrálnu rozpúšťaciu entalpiu študovanej vzorky  $X$  vypočítame z upraveného vzťahu (5):

$$\Delta_{\text{sol}}H^\theta(X) = -\frac{C_p\Delta T_{\text{kal}}M(X)}{m(X)} \quad (6)$$

kde  $M(X)$  je molárna hmotnosť neznámej vzorky. Hodnota molárnej hmotnosti vzorky je uvedená na fľaši.

*Najčastejšie chyby pri meraní:*

1. Nesprávny postup pri plnení a otváraní sklenej rúrky.
2. Zle vysušená vzorka.

*Kontrolné otázky:*

1. Ako je definovaná integrálna rozpúšťacia entalpia? V akých jednotkách sa udáva?
2. Vysvetlite, prečo je v rovnici (2) záporné znamienko.
3. Vysvetlite, čo je tepelná kapacita kalorimetra. Prečo sa označuje aj ako „vodná hodnota kalorimetra“?
4. Ak pôjde o exotermické rozpúšťanie ( $\Delta_{\text{sol}}H < 0$ ), bude konečná teplota vyššia alebo nižšia?
5. Ak pôjde o endotermické rozpúšťanie ( $\Delta_{\text{sol}}H > 0$ ), bude konečná teplota vyššia alebo nižšia?



## 6 FÁZOVÉ ROVNOVÁHY VIACZLOŽKOVÝCH SÚSTA V

Rovnováha medzi fázami viaczložkovej sústavy sa dosahuje vtedy, ak sa v sústave dosiahla teplotná a tlaková rovnováha a ak chemický potenciál každej zložky má vo všetkých fázach rovnakú hodnotu. Pri štúdiu rovnováh vo viacfázových viaczložkových sústavách je dôležité pochopiť zmysel *Gibbsovho fázového zákona*

$$v = k - f + 2,$$

ktorý hovorí, že  $k$ -zložková  $f$ -fázová sústava má  $v$  stupňov voľnosti. Počet stupňov voľnosti tu znamená počet nezávisle premenných (fyzikálnych vlastností), ktoré potrebujeme na jednoznačný opis stavu sústavy. Súčasne je to počet veličín, ktoré sa môžu v sústave meniť bez toho, že by sa zmenil počet fáz. Dvoma takýmito premennými (pokiaľ sa menia) sú teplota a tlak. Príklady aplikácie tohto zákona si uvedieme v ďalšom na konkrétnych sústavách.

### 6.1 DVOJZLOŽKOVÁ SÚSTAVA OBMEDZENE ROZPUSTNÝCH KVAPALÍN

*Cieľ práce:*

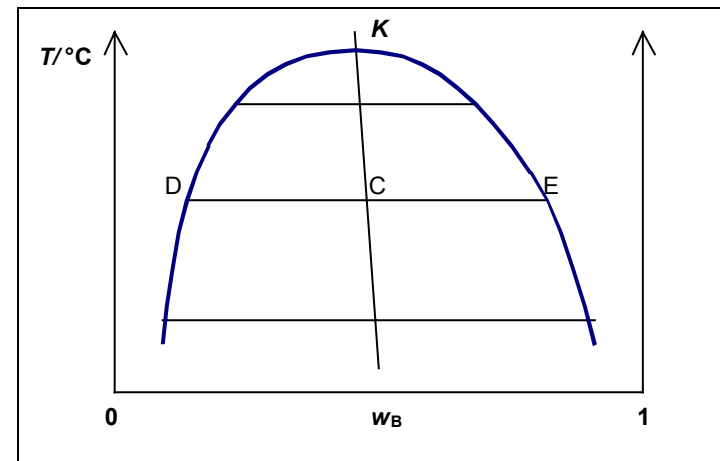
Zostrojte krivku odmiešania sústavy fenol – voda a stanovte jej kritickú teplotu.

*Teoretický úvod:*

Medzi krajnými prípadmi kvapalín navzájom neobmedzene rozpustných a úplne nerozpustných sú sústavy, ktoré sa skladajú z dvoch kvapalín navzájom obmedzene rozpustných. Ak napríklad pridávame k vode po malých dávkach anilín, fenol alebo éter, budú sa spočiatku úplne rozpúšťať, ale po dosiahnutí určitej koncentrácie prestanú sa ďalšie pridávané množstvá rozpúšťať a vytvoria druhú fázu. Obidve fázy vytvárajú pri rovnováhe nasýtené roztoky (napr. vody v anilíne a anilínu vo vode), ktoré nazývame konjugovanými roztokmi (z angličtiny: conjugate = spriahnuť).

Ak nanesieme do grafu zloženie obidvoch konjugovaných roztokov v závislosti od teploty, dostaneme tzv. krivku odmiešania (binódu), ktorá má napr. pre sústavu fenol – voda tvar obráteného U (obr. 1). Z grafu je zrejmé, že keď sa zvyšuje teplota, zloženia obidvoch kvapalných fáz sa navzájom približujú a zväčšuje sa ich vzájomná rozpustnosť. Pri niektorých sústavách, napr. dietylamín – voda, sa vzájomná rozpustnosť zložiek so znižovaním teploty zvyšuje a krivka odmiešania má tvar U. V praxi sa stretáme aj so sústavami, u ktorých sa vyskytuje dolná aj horná kritická teplota súčasne (napr. nikotín – voda, pikolín – voda). Pri určitej, tzv. hornej kritickkej teplote, resp. tzv. dolnej kritickkej teplote  $T_K$ , je zloženie obidvoch fáz totožné. Nad touto teplotou, resp. pod touto teplotou sa kvapaliny rozpúšťajú neobmedzene. Všetky sústavy, ktorých zloženie udávajú body ležiace mimo oblasti ohraničenej krivkou odmiešania, tvoria jednu fázu. Sústavy, ktoré

zodpovedajú bodom vnútri krivky (v oblasti odmiešania), sú tvorené dvoma fázami. Zloženie obidvoch fáz (konjugovaných roztokov) je dané priesečníkom príslušnej izotermy s krivkou odmiešania. Napr. pre sústavu, ktorej zloženie je dané bodom **C** na obr. 1 je zloženie koexistujúcich fáz dané bodmi **D** a **E** (spojnica DE sa nazýva konóda; pre látkové množstvá fáz platí pákové pravidlo).



**Obr. 1** Krivka odmiešania dvoch navzájom obmedzene rozpustných kvapalín.

V našej sústave je  $k = 2$ . Budeme pracovať pri konštantnom tlaku, z Gibbsovho fázového zákona vychádza preto

$$v = 2 - f + 1 = 3 - f.$$

V roztoku ( $f = 1$ ) môžeme preto ľubovoľne meniť dve veličiny (teplotu a zloženie) – ide teda o bivalentnú sústavu. Ak máme sústavu obmedzene miešateľných kvapalín s dvoma fázami, táto má pri konštantnom tlaku len jeden stupeň voľnosti, t. j. môžeme si ľubovoľne zvoliť už len jednu premennú ( $v = 3 - f = 1$ ). To znamená, že ak vieme, že máme dvojfázovú dvojzložkovú sústavu, ak si zvolíme jej teplotu, bude ňou rovnováha jednoznačne definovaná – zloženie oboch koexistujúcich fáz už nebude voliteľné, ale bude dané bodmi na krivke odmiešania pre zvolenú teplotu.

*Pomôcky:*

Stojan na skúmavky, 7 skúmaviek so zátkami, teplomer, miešadlo, gumená zátk s otvorom pre teplomer a miešadlo, vodný kúpeľ (250 cm<sup>3</sup> široká kadička s vodou), varič alebo kahan, stojan s držiakom a krížovou svorkou, fenol, voda, gumené ochranné rukavice.

Pracovný postup:

Pri styku fenolu s pokožkou môžu vzniknúť popáleniny, preto pri navažovaní fenolu je potrebné používať ochranné gumené rukavice. Zmesi fenolu s vodou s obsahom približne 10, 12, 20, 30, 40, 50, 60 a 70 hmotnostných % fenolu (s presnosťou na 0,1 %) si pripravíte vážením obidvoch zložiek do skúmaviek.

Skúmavky uzavrite zátkou s teplomerom a miešadlom a za neustáleho miešania jeho teplotu pomaly zvyšujte na vodnom kúpeli. Teplotu, pri ktorej sa sústava vyčíri (z dvoch fáz vznikne jedna), zapíšte do tabuľky:

č. m.	$w_i / \%$	$T$ (vyčírenia) / °C	$T$ (zákalu) / °C	$T$ (arit. pr.) / °C

Potom skúmavku vytiahnite z temperovacieho kúpeľa a roztok nechajte pomaly a za stáleho miešania chladnúť. Teplotu, pri ktorej sa roztok zakalí, zaznačte do tabuľky. Rozdiel teploty vyčírenia a zákalu, pri dostatočne pomalej zmene teploty, by nemal byť vyšší ako 1 °C. Jednotlivé merania opakujte trikrát.

Spracovanie nameraných hodnôt:

Do grafu naneste na os  $x$  zloženie jednotlivých zmesí v hmotn. % a na os  $y$  príslušné hodnoty aritmetických priemerov nameraných teplôt. Spojením jednotlivých bodov krivkou dostanete krivku odmiešania. Kritickú teplotu určíte ako priesečník krivky prechádzajúcej cez stredy spojnic jednotlivých konjugovaných roztokov s krivkou odmiešania (pozri obr. 1).

Najčastejšie chyby pri meraní:

1. Príliš rýchle zohrievanie (ochladzovanie) študovanej sústavy.

Kontrolné otázky:

1. Vysvetlite pojem stupeň voľnosti, fáza a zložka a uveďte Gibbsov fázový zákon.
2. Čo je to krivka odmiešania a ktoré údaje sa z nej dajú získať?
3. Čo je to bivariantná sústava? Aké iné sústavy z hľadiska variantnosti poznáte?
4. Koľko stupňov voľnosti má dvojzložková sústava (roztok) pri konštantnom tlaku? (Ktoré veličiny sú to?)
5. Ako nájdete kritickú teplotu na krivke odmiešania dvojzložkovej sústavy?

## 6.2 TROJZLOŽKOVÁ SÚSTAVA

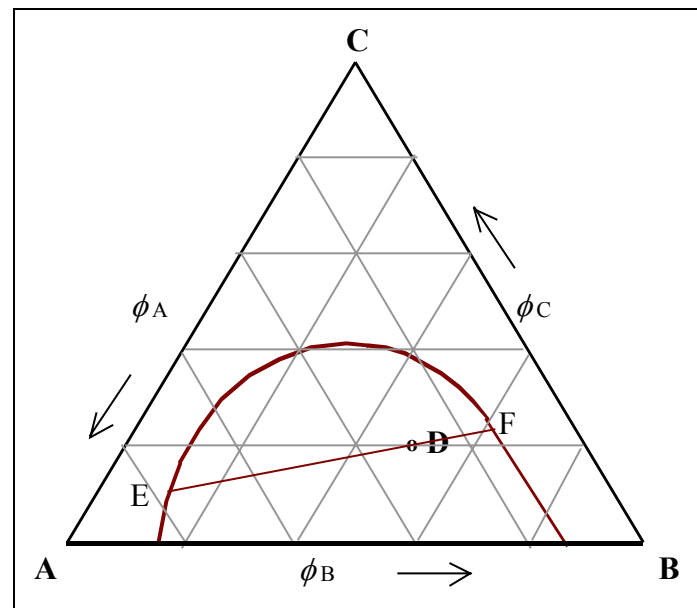
Cieľ práce:

Zostrojte trojuholníkový diagram a krivku odmiešania (binódu) trojzložkovej sústavy etanol – metylester kyseliny olejovej – voda.

Teoretický úvod:

Pre rovnováhu v trojzložkovej sústave ( $k = 3$ ) vyplýva z Gibbsovho fázového zákona ( $v = 5 - f$ ), že v nej môže naraz existovať (koexistovať) 5 fáz. Sústava pozostávajúca z troch zložiek v jednej fáze má štyri stupne voľnosti. Preto údaje o ternárnych sústavách vzťahujeme najčastejšie na stály tlak alebo teplotu, kedy možno vzájomné stavové vzťahy znázorniť v priestorovom diagrame. Pri konštantnom tlaku a teplote sa počet stupňov voľnosti obmedzí na  $v = 3 - f$  čiže najväčší počet fáz, ktoré môžu koexistovať sú tri.

Trojzložkovú sústavu budeme študovať pri stálom tlaku a teplote. Z Gibbsovho fázového zákona vyplýva, že takáto sústava bude mať  $v = 3 - f$  stupne voľnosti. V roztoku budeme teda môcť ľubovoľne meniť dve veličiny, v dvojfázovej sústave jednu a prípadná trojfázová sústava by bola nonvariantná ( $v = 0$ ) – na grafe by bola znázornená bodom.



Obr. 2 Trojuholníkový fázový diagram

Rovnováhu v trojzložkovej sústave pri konštantnom tlaku a teplote znázorňujeme pomocou trojuholníkového diagramu (niekedy nazývaného Gibbsov trojuholník). Na osi tohto trojuholníka nanášame zloženie jednotlivých zložiek (napr. v objemových zlomkoch). Vrcholy trojuholníka predstavujú čisté látky, strany trojuholníka predstavujú príslušné dvojzložkové (binárne) sústavy a body na ploche trojuholníka predstavujú zloženie trojzložkovej (ternárnej) sústavy.

Súradnica bodu udávajúca obsah jednej zložky vychádza z príslušného bodu a je rovnobežná so stranou, ktorá leží oproti vrcholu predstavujúcemu 100 % uvažovanej zložky. Napr. zloženie sústavy danej bodom **D** na obr. 2 je 30 % zložky A (súradnica je rovnobežná so stranou BC, ležiacou oproti vrcholu 100 % A); 50 % zložky B (súradnica je rovnobežná so stranou CA); 20 % zložky C (súradnica je rovnobežná so stranou AB).

Trojuholníkový diagram možno použiť na znázornenie izotermicko-izobarických stavov ľubovoľných ternárnych sústav. Ak sú v sústave dve navzájom obmedzene miešateľné kvapaliny, vytvoria sa pri určitých koncentráciách dve fázy. Napr. sústava, ktorej zloženie zobrazuje bod **D**, pozostáva z dvoch fáz, ktorých zloženie je dané bodmi **E** a **F**. Spojnica bodov E, F sa nazýva konóda. V diagrame oddeľuje oblasti s jednou a s dvoma fázami krivka, zvaná binóda. Binóda je geometrické miesto bodov, ktoré zodpovedajú zloženiu rovnovážnych koexistujúcich fáz v heterogénnej zmesi. Nachádza sa nad tou stranou trojuholníka, ktorá predstavuje zloženie dvoch obmedzene rozpustných kvapalín v sústave. Body ležiace na ploche ohraničenej binódou a stranou trojuholníka predstavujú sústavu s dvoma fázami (oblasť odmiešania), body ležiace mimo tejto oblasti zodpovedajú sústave s jednou fázou.

*Pomôcky:*

3 ks titračné banky 250 cm<sup>3</sup>, 2 ks byreta 25 cm<sup>3</sup>, 1 ks byreta 10 cm<sup>3</sup>, 3 ks kadička 100 cm<sup>3</sup>, etanol, metylester kyseliny olejovej, destilovaná voda.

*Pracovný postup:*

Pre zostrojenie binódy si pripravíte roztoky (so známym zložením) z takých dvoch látok, ktoré sa rozpúšťajú neobmedzene. Titrovaním treťou látkou, ktorá je obmedzene miešateľná s niektorou z týchto látok, sa bude zloženie sústavy približovať k binóde. Roztok v titračnej banke je potrebné pri titracii intenzívne triasť. Keď dosiahnete zloženie, ktoré zodpovedá jednému z bodov binódy, vznikne zákal, ktorý indikuje vytvorenie druhej fázy.

Pre sústavu etanol (**A**), metylester kyseliny olejovej (**B**) a destilovaná voda (**C**) pripravte do titračných baniek (odmeraním príslušných zložiek z byriet) roztoky podľa nasledovnej tabuľky, pričom objem tretej látky (po stitrovaní) doplňte do tejto tabuľky:

č. m.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V(A)/cm <sup>3</sup>	4	8	12	16	19	19,5	19,7	16	10	4
V(B)/cm <sup>3</sup>	16	12	8	4	1	0,5	0,3			
V(C)/cm <sup>3</sup>								4	10	16

*Spracovanie nameraných hodnôt:*

Pre každý roztok vypočítajte objemové percentá všetkých zložiek a zapíšte ich do tabuľky:

$p / \text{Pa} = \dots\dots\dots$        $t / ^\circ\text{C} = \dots\dots\dots$

č. m.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
obj. % A										
obj. % B										
obj. % C										

Zostrojte fázový trojuholník a podľa tabuľky zakreslite do neho body, charakterizujúce jednotlivé roztoky. Pospájaním jednotlivých bodov krivkou zostrojte binódu.

*Najčastejšie chyby pri meraní:*

1. Rýchle pridávanie tretej zložky do titrovaného sústavy („pretitrovanie“ roztoku).
2. Nedostatočné trepanie roztoku pri jeho titrovaní.

*Kontrolné otázky:*

1. Napíšte Gibbsov fázový zákon a opište pojmy stupeň voľnosti, fáza a zložka.
2. Kedy sa používa trojuholníkový fázový diagram? Vysvetlite čo je to konóda, binóda a oblasť odmiešania.
3. Čo je to trivariantná sústava? Aké iné sústavy z hľadiska variantnosti poznáte?
4. Koľko stupňov voľnosti bude mať trojzložková sústava pri konštantnom tlaku a teplote?

## 7. KRYOSKOPIA

*Cieľ práce:*

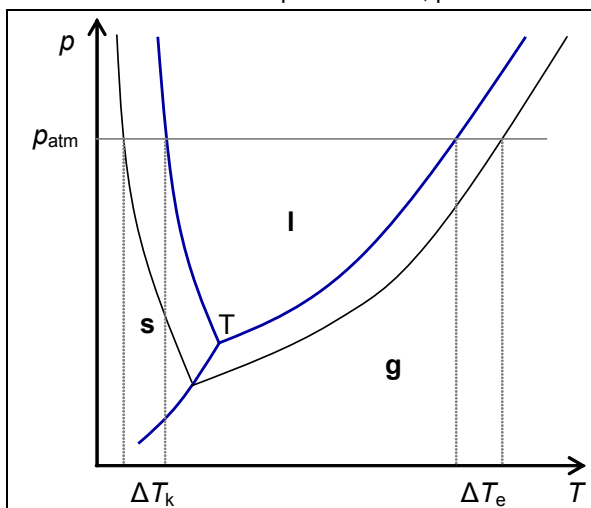
Kryoskopicky stanovte molárnu hmotnosť neznámej vzorky.

*Teoretický úvod:*

Zníženie tlaku nasýtených pár rozpúšťadla nad roztokom, zvýšenie teploty varu rozpúšťadla v roztoku, zníženie teploty tuhnutia rozpúšťadla v roztoku a osmotický tlak roztoku sú známe ako *koligatívne vlastnosti* viaczložkových rovnovážnych sústav. Sú to vlastnosti, ktoré (pri danej teplote a v danom rozpúšťadle) závisia len od počtu molekúl rozpustenej látky v roztoku (v jeho jednotkovom objeme). V najjednoduchšom prípade ide o vlastnosti rovnovážnych dvojjložkových dvojfázových sústav, z ktorých jedna fáza (tuhá alebo parná) je tvorená len jednou zložkou (rozpúšťadlom) a druhou fázou je roztok oboch zložiek. Rozpúšťadlo je teda zložkou prítomnou v oboch fázach.

Meraniami teploty varu a teploty tuhnutia roztokov v závislosti od ich zloženia sa zaoberajú *ebulioskopia* resp. *kryoskopia*. V minulosti patrili k významným metódam na stanovenie molárnych hmotností látok. Dnes sa s nimi stretáme už takmer výhradne len v študentských fyzikálno-chemických laboratóriách.

Vlastnosti jednozložkových sústav sa znázorňujú fázovými diagramami. Na obr. 1 je (silnejšími modrými krivkami) znázornený fázový  $p$ - $T$  diagram vody. Všetky tri fázy – kvapalná, tuhá a parná – sú navzájom v rovnováhe v trojitom bode  $T$ . (Trojfázová jednozložková sústava má 0 stupňov voľnosti, preto ide len o bod na fázovom diagrame.)



Dvojfázové oblasti sú znázornené zodpovedajúcimi rovnovážnymi (*koexistenčnými*) krivkami. Oblasť kvapaliny (l) a pary (g) oddeľuje krivka závislosti tlaku nasýtenej pary od teploty. V otvorenej sústave táto krivka predstavuje závislosť teploty varu od tlaku. Rovnováhu tuhá látka (s) – kvapalina (l) opisuje krivka oddeľujúca oblasť tuhej látky a kvapaliny. Táto krivka teda vyjadruje závislosť teploty topenia (tuhnutia) od tlaku. Anomália vody sa prejavuje tým, že táto krivka má zápornú smernicu – teplota topenia vody

**Obr. 1** Fázový diagram vody a zvýšenie teploty varu  $\Delta T_e$ , resp. zníženie teploty tuhnutia  $\Delta T_k$  vody v roztoku

sa so zvyšujúcim tlakom znižuje. Tretia – sublimačná krivka udáva závislosť teploty sublimácie od tlaku, t. j. závislosť tlaku nasýtenej pary nad tuhú látku od teploty.

Pri rovnováhe v dvojfázovej sústave sú obe fázy pri rovnakej teplote a rovnakom tlaku a chemický potenciál látky v oboch fázach je rovnaký. Z tejto podmienky bola pre jednozložkovú sústavu odvodená Clapeyronova rovnica opisujúca koexistenčné krivky. V dvojjložkových sústavách sa vzťahy pre ebulioskopiu a kryoskopiu odvodzujú z rovnosti chemického potenciálu rozpúšťadla v oboch fázach. V učebniciach sa zvykne uvádzať odvodenie vzťahu pre zvýšenie teploty varu rozpúšťadla vychádzajúce z Clausiovej-Clapeyronovej rovnice a Raoultovho zákona. Výsledkom je jednoduchý vzťah  $\Delta T_e = K_e b_B$  platný pre nekonečne zriedený roztok, t. j. pre roztok, v ktorom  $b_B \rightarrow 0$ . Konštantou úmernosti vo vzťahu medzi  $\Delta T_e$  a molalitou rozpustenej látky  $b_B$  je ebulioskopická konštanta rozpúšťadla  $K_e$ . Vzťahy pre kryoskopiu sú analogické:

Zníženie teploty tuhnutia rozpúšťadla  $\Delta T_k = T_k - T$  v nekonečne zriedenom roztoku je úmerné molalite rozpustenej látky  $b_B$ .  $K_k$  je kryoskopická konštanta rozpúšťadla,  $T_k$  a  $T$  sú teplota tuhnutia čistého rozpúšťadla, resp. rozpúšťadla v roztoku.

$$\Delta T_k = K_k b_B \quad (b_B \rightarrow 0) \quad (1)$$

Podobne ako ebulioskopická konštanta aj hodnota kryoskopicej konštanty závisí len od vlastností rozpúšťadla ( $\Delta_{fus}H_A^*$  je molárna entalpia topenia rozpúšťadla):

$$K_k = \frac{RT_k^2 M_A}{\Delta_{fus}H_A^*} \quad (2)$$

Molalitu možno vyjadriť vzťahom

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{M_B m_A} \quad (3)$$

kde  $m_B$  je hmotnosť rozpustenej látky v roztoku,  $M_B$  je jej molárna hmotnosť a  $m_A$  je hmotnosť rozpúšťadla. Pre molárnu hmotnosť rozpustenej látky  $M_B$  môžeme kombináciou rovníc (1) a (3) získať

$$M_B = \frac{m_B K_k}{m_A \Delta T_k} \quad (4)$$

Z rovnice (1) nevyplýva, že kryoskopická konštanta je skutočným znížením teploty tuhnutia roztoku s jednotkovou molalitou, pretože pri tak vysokých koncentráciách už nemožno aplikovať zákony pre nekonečne zriedené roztoky, za predpokladu ktorých bola rovnica (1) odvodená. Ich hodnoty je potrebné extrapolovať na nekonečne zriedený roztok. Sú to teda extrapolované hodnoty, ktoré udávajú zníženie teploty tuhnutia hypotetického roztoku s molalitou 1 mol  $\text{kg}^{-1}$ , ktorý sa správa ako roztok nekonečne zriedený

$$K_k = \lim_{b_B \rightarrow 0} (\Delta T_k / b_B) \quad (5)$$

Vzťah pre molárnu hmotnosť si preto upravíme na tvar

$$M_B = \frac{K_k}{m_A} \lim_{m_B \rightarrow 0} \left( \frac{m_B}{\Delta T_k} \right) \quad (6)$$

Kryoskopicky aj ebullioskopicky sa molárna hmotnosť stanovuje len pre dobre rozpustné neprchavé látky, ktoré v roztoku nepodliehajú disociácii alebo asociácii a nevytvárajú molekulové zlúčeniny s rozpúšťadlom. Za neprchavú látku považujeme látku, ktorá má za experimentálnych podmienok taký nízky tlak nasýtených pár, že je možné ho vzhľadom na tlak nasýtených pár rozpúšťadla zanedbať. Predpokladáme, že tuhá, resp. parná fáza je tvorená len jednou zložkou, a to kryštálmi, resp. parou čistého rozpúšťadla. Aby sme zabránili chybám spôsobeným prchavosťou rozpustenej látky, používame na meranie rozpúšťadlá, ktoré majú teplotu varu aspoň o 150 °C nižšiu ako skúmaná vzorka.

Kryoskopia sa v laboratóriách používala na určenie molárných hmotností často. Teplotu tuhnutia prakticky neovplyvňuje prípadná zmena atmosférického tlaku počas merania. Ďalšou výhodou je, že sa pracuje pri nízkych teplotách, pri ktorých je značne malá prchavosť rozpúšťadiel a nehrozí nebezpečenstvo zmeny koncentrácie vyparovaním počas experimentu. V ebullioskopii ani v kryoskopii nie je voda najvhodnejším rozpúšťadlom, pretože jej ebullioskopická aj kryoskopická konštanta sú veľmi malé (z dôvodu malej molárnej hmotnosti a veľkej výparnej entalpie i entalpie topenia). Voda je ale najbezpečnejším rozpúšťadlom. Jej kryoskopická konštanta je viac ako trojnásobná oproti ebullioskopickej konštante, preto budeme stanovovať molárnu hmotnosť kryoskopicky.

*Vyžadované vedomosti:*

Meranie teploty (kap. IV.2).

*Pomôcky:*

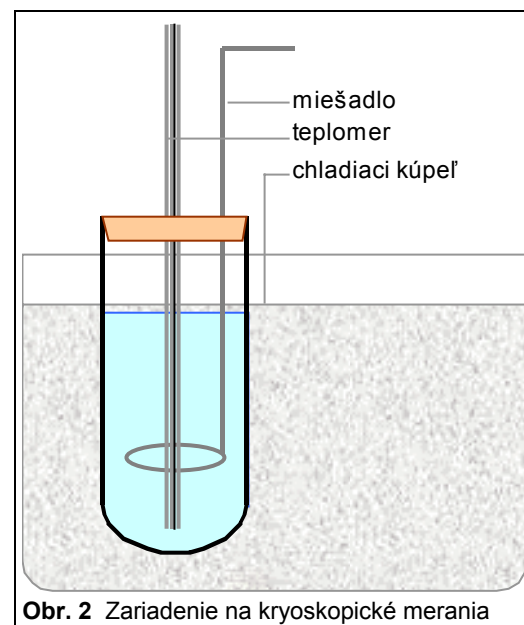
Zariadenie pre kryoskopické meranie, digitálny teplomer a CBL2 s grafickou kalkulačkou, 3 ks zábrusové navažovačky 10 cm<sup>3</sup>, analytické váhy, 1 ks pipeta 25 cm<sup>3</sup>, 1 ks kadička 250 cm<sup>3</sup>, NaCl, ľad, voda, vzorka.

*Pracovný postup:*

Molárnu hmotnosť kryoskopicky stanovíte použitím zariadenia znázorneného na obr. 2. Do nádoby pripravte chladiacu zmes, ktorá pozostáva z piatich dielov ľadu a jedného dielu NaCl. Ľad roztlčte na drobné kúsky, nasypťe do nádoby pre chladiacu zmes, nasypťe NaCl a doplňte vodou. Teplotu chladiaceho kúpeľa kontrolujte pomocným teplomerom a udržiavajte ju na príslušnej hodnote prídávaním ľadu, resp. úpravou soľného roztoku a miešaním. Dôležité je, aby počas merania teplota chladiacej zmesi bola približne konštantná a nebola nižšia o viac ako 3 – 5 °C ako teplota tuhnutia rozpúšťadla.

Do troch čistých zvážených navažovačiek navážte približne po 0,3 g vzorky s presnosťou na 1 mg. Kryoskopickú skúmavku dôkladne vyčistite, vypláchnite destilovanou vodou a vysušte. Potom do nej napipetujte 25 cm<sup>3</sup> destilovanej vody, uzavrite ju zátkou s miešadlom a do zátky zasunite teplomer. Pri miešaní sa miešadlo nesmie trieť o teplomer

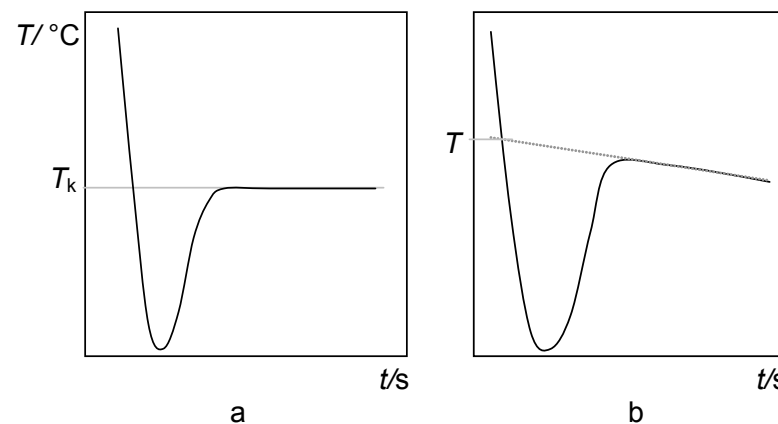
ani o steny skúmavky. Na meracom zariadení CBL2 nastavte meranie teploty v intervale 3 min. Takto pripravenú kryoskopickú skúmavku vložte do otvoru krytu nádoby s chladiacou zmesou tak, aby hladina chladiacej zmesi bola asi 1 až 2 cm nad hladinou vody v skúmavke. Vodu miešajte dovtedy, kým sa nezačne vylučovať ľad. Teplota, pri ktorej sa tak stane, je orientačná teplota tuhnutia vody.



**Obr. 2** Zariadenie na kryoskopické merania

Kryoskopickú skúmavku vyberte z chladiacej zmesi, osušte a zohrejte v ruke tak, aby sa ľad roztopil. Potom ju vložte späť do chladiacej zmesi, odštartujte meranie teploty a pri pomalom pravidelnom miešaní nechajte teplotu klesnúť o 0,2 až 0,3 °C pod orientačnú teplotu tuhnutia. Potom intenzívnym miešaním vyvolajte tuhnutie, pričom teplota v dôsledku uvoľňovaného skupenského tepla tuhnutia začne stúpať až na teplotu topenia. Vodu ďalej pomaly pravidelne miešajte. Maximálna teplota, ktorá zostane aspoň minútu konštantná, je relatívna teplota tuhnutia rozpúšťadla

$T_0$ . Ak je kolísanie teploty väčšie ako 0,02 °C, je potrebné celý experiment opakovať. Skúmavku vyberte z chladiacej zmesi, zahrejte ju na teplotu o 1 až 2 °C vyššiu ako je teplota tuhnutia a stanovenie teploty tuhnutia zopakujte trikrát. Za teplotu tuhnutia rozpúšťadla považujte priemernú hodnotu zo všetkých meraní  $T_0$ .



**Obr. 3** Priebeh závislosti teploty  $T$  od času  $t$  pri meraní teploty tuhnutia  
a) čistého rozpúšťadla  
b) rozpúšťadla v roztoku.

Teplotu tuhnutia roztoku zistíte podobne. Do vody pridajte vzorku. Roztok musí byť číry, nesmie obsahovať zvyšky nerozpustenej vzorky. Rozpúšťadlo sa nesmie veľmi podchladiť, pretože pri tuhnutí by vypadlo naraz veľa kryštálov rozpúšťadla, čím by sa značne zmenila koncentrácia roztoku. Za teplotu tuhnutia roztoku považujte opäť maximálnu hodnotu, na ktorú vystúpi teplota po podchladení. Na tejto hodnote však ostane oveľa kratší čas, a preto je potrebné odčítať teplotu veľmi pozorne. Meranie robte postupne pre tri rôzne molality tak, že do roztoku pridávajte ďalšie návažky, čím získate teploty tuhnutia jednotlivých roztokov  $T_1$ ,  $T_2$  a  $T_3$ . Molalita roztoku bude určená súčtom nového návažky s predchádzajúcim. Merania teploty tuhnutia opakujte trikrát. Rozdiel meraní nesmie byť väčší ako 0,05 °C. Teploty tuhnutia roztokov sú dané ako aritmetický priemer troch meraní. Priebeh závislosti teploty od času pri meraní teploty tuhnutia čistého rozpúšťadla ako aj rozpúšťadla v roztoku je znázornený na obrázku 3.

*Spracovanie nameraných hodnôt:*

Namerané hodnoty zapíšte do tabuliek:

**Tabuľka 1.** Rozpúšťadlo

$$m_A = \dots\dots\dots T_k = \dots\dots\dots K_k = \dots\dots\dots$$

Teplota tuhnutia	$T_{0,1}$	$T_{0,2}$	$T_{0,3}$	priemer $T_0$

**Tabuľka 2.** Roztoky

Hmotnosť návažky		$T_{i1}$	$T_{i2}$	$T_{i3}$	priemer $T_i$	$\Delta T_{ki}$	$m_{Bi}/\Delta T_{ki}$
č.	Celková $m_{Bi}$						
1.							
2.							
3.							

Do grafu vyneste závislosť  $m_{Bi}/\Delta T_{ki} = f(m_B)$  ( $i = 1,2,3$ ) pre neznámu vzorku. Extrapoláciou na nulový návažok ( $m_{Bi} \rightarrow 0$ ) určte hodnotu  $\lim_{m_{Bi} \rightarrow 0} (m_{Bi} / \Delta T_{ki})$

$$\lim_{m_{Bi} \rightarrow 0} (m_{Bi} / \Delta T_{ki}) =$$

a podľa rovnice (6) vypočítajte molárnu hmotnosť neznámej vzorky. Hodnota kryoskopické konštanty vody je 1,862 K kg mol<sup>-1</sup>.

*Najčastejšie chyby pri meraní:*

1. Príliš nízka teplota chladiacej zmesi spôsobujúca podchladenie väčšie ako 0,5 °C. Na stenách kryoskopické skúmavky sa vylučuje ihneď značné množstvo ľadu, čím sa mení zloženie roztoku a namerané zníženie teploty tuhnutia nezodpovedá zníženiu teploty tuhnutia roztoku s pripravenou formálnou molalitou.
2. Chladiaca zmes málo chladí (soľanku nevyliievajte do výlevky, ale upravte jej teplotu pridaním ľadu).
3. Príliš intenzívne alebo príliš pomalé miešanie.

*Kontrolné otázky:*

1. Pre aké typy látok možno stanoviť molárnu hmotnosť kryoskopicky?
2. Aká hodnota by vyšla pri stanovovaní molárnej hmotnosti NaCl – skutočná, dvojnásobná, alebo polovičná oproti skutočnej?
3. Presnejšie molárne hmotnosti pri rovnakých návažkách vzoriek získame pre látky s menšou alebo väčšou molárnou hmotnosťou?
4. Čo je extrapolácia?
5. Napíšte vzťah medzi kryoskopickou konštantou a molárnym skupenským teplom topenia rozpúšťadla.

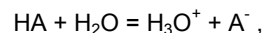
## 8 KONDUKTOMETRIA

*Cieľ práce:*

Konduktometricky stanovte hodnotu disociačnej konštanty kyseliny octovej.

*Teoretický úvod:*

Slabá kyselina HA účinkom vody disociuje podľa rovnice



ktorej zodpovedá disociačná (rovnovážna) konštantá  $K_{\text{HA}}$ :

$$K_{\text{HA}} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{HA}}} \quad (1)$$

kde  $a_{\text{H}^+} = a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ . Pretože hodnota aktivity  $i$ -tej zložky roztoku závisí od voľby štandardného stavu, je zrejmé, že aj hodnota rovnovážnej konštanty  $K_{\text{HA}}$  závisí od voľby štandardných stavov jednotlivých zložiek roztoku. Ak pre ióny a nedisociované molekuly kyseliny zvolíme henryovský koncentračný štandardný stav ( $a_i = c_i f_i / c^0$ , kde  $f_i$  je molárny aktivitný koeficient a  $c^0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) a roztok je taký zriedený, že aktivitu nedisociovaných molekúl vody môžeme považovať za jednotkovú ( $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ ), potom

$$K_{\text{HA}} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \frac{f_{\text{H}^+} f_{\text{A}^-}}{f_{\text{HA}}} = k_{\text{HA}} \frac{f_{\text{H}^+} f_{\text{A}^-}}{f_{\text{HA}}} \quad (a_{\text{H}_2\text{O}} = 1) \quad (2)$$

kde  $k_{\text{HA}}$  je koncentračný rovnovážny kvocient disociácie. Pri takejto voľbe štandardných stavov pre zložky roztoku disociačná konštantá slabej kyseliny  $K_{\text{HA}}$  závisí od teploty, tlaku sústavy ako aj od vlastností rozpúšťadla. Štandardnú koncentráciu  $c^0$  v tomto a ďalších vzťahoch nebudeme písať, hoci by tam mala vystupovať, pretože aktivita je definične bezrozmerná veličina. Koncentrácie iónov ako aj nedisociovaných molekúl kyseliny však musíme udávať v tých istých jednotkách ako štandardnú koncentráciu, teda v  $\text{mol dm}^{-3}$ . V rovnici (2) hodnotu aktivitného koeficienta nedisociovaných molekúl kyseliny HA (ich náboj je rovný nule),  $f_{\text{HA}}$ , vzhľadom na hodnoty aktivitných koeficientov iónov môžeme tiež považovať za jednotkovú.

Keď zanedbáme ióny vzniknuté disociáciou molekúl vody, pre koncentrácie iónov  $\text{H}^+$  a  $\text{A}^-$  a koncentráciu nedisociovaných molekúl kyseliny platí

$$c_{\text{A}^-} = c_{\text{H}^+}, \quad c_{\text{HA}} = c_0 - c_{\text{H}^+}$$

kde  $c_0$  je analytická koncentrácia rozpustenej kyseliny HA. Pretože slabá kyselina v roztoku disociuje iba čiastočne, uvedené koncentrácie možno vyjadriť aj cez stupeň disociácie  $\alpha_{\text{HA}}$

$$\alpha_{\text{HA}} = c_{\text{A}^-} / c_0 \quad \text{teda} \quad c_{\text{A}^-} = c_{\text{H}^+} = \alpha_{\text{HA}} c_0 \quad \text{a} \quad c_{\text{HA}} = c_0(1 - \alpha_{\text{HA}}).$$

Využitím týchto vzťahov disociačnú konštantu slabej kyseliny HA vyjadríme v tvare

$$K_{\text{HA}} = c_0 \frac{\alpha_{\text{HA}}^2}{1 - \alpha_{\text{HA}}} f_{\pm}^2 = k_{\text{HA}} f_{\pm}^2 ; \quad k_{\text{HA}} = c_0 \frac{\alpha_{\text{HA}}^2}{1 - \alpha_{\text{HA}}} \quad (3)$$

pričom sme aktivitné koeficienty iónov nahradili stredným aktivitným koeficientom  $f_{\pm}$  ( $f_{\pm} = (f_+ f_-)^{1/2}$ ), ktorý možno vo veľmi zriedených roztokoch vypočítať podľa limitného Debyeovho-Hückelovho zákona:

$$\log f_{\pm} = -A_c |z_+ z_-| \sqrt{I_c} \quad (I_c \rightarrow 0) \quad (4)$$

Vo vzťahu (4)  $A_c$  je konštantá (pre 25 °C má hodnotu  $0,5115 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$ ), ktorá závisí od teploty, tlaku a aj vlastností rozpúšťadla (nezávisí od vlastností rozpusteného elektrolytu),  $z_+$  a  $z_-$  sú nábojové čísla iónov a  $I_c$  je iónová sila roztoku definovaná vzťahom

$$I_c = (1/2) \sum_i c_i z_i^2$$

kde  $c_i$  je koncentrácia  $i$ -teho druhu iónu s nábojovým číslom  $z_i$ . Iónová sila roztoku vyjadruje celkový účinok elektrostatických síl pôsobiacich medzi iónmi v roztoku a pre uni-univalentný elektrolyt  $z_+ = 1, z_- = -1$ , a  $I_c = (c_+ 1^2 + c_- (-1)^2) / 2 = (c_+ + c_-) / 2$ . Iónová sila roztoku slabej kyseliny HA je teda daná rovnicou

$$I_c = (c_{\text{H}^+} + c_{\text{A}^-}) / 2 = (\alpha_{\text{HA}} c_0 + \alpha_{\text{HA}} c_0) / 2 = \alpha_{\text{HA}} c_0 .$$

Keď vzťah (3) zlogaritmuje,  $\log K_{\text{HA}} = \log k_{\text{HA}} + 2 \log f_{\pm}$ , za logaritmus aktivitného koeficienta dosadíme výraz (4), dostaneme vzťah

$$\log K_{\text{HA}} = \log k_{\text{HA}} - 2A_c \sqrt{\alpha_{\text{HA}} c_0} , \quad (5)$$

Je potrebné si uvedomiť, že zatiaľ čo disociačná konštantá  $K_{\text{HA}}$  závisí od teploty, tlaku a vlastností rozpúšťadla, koncentračný rovnovážny kvocient disociácie  $k_{\text{HA}}$  závisí aj od zloženia roztoku; preto v rovnici (5) je  $\log K_{\text{HA}}$  konštantou pre danú teplotu a tlak a  $\log k_{\text{HA}}$  je závisle premennou. Preto si tento vzťah prepíšeme do tvaru

$$\log k_{\text{HA}} = \log K_{\text{HA}} + 2A_c \sqrt{\alpha_{\text{HA}} c_0} , \quad (6)$$

Závislosť  $\log k_{\text{HA}} = f(\sqrt{\alpha_{\text{HA}} c_0})$  je priamková ( $y = ax + b$ ) s úsekom  $b = \log K_{\text{HA}}$  a smernicou  $a = 2A_c$ .

Disociačnú konštantu  $K_{\text{HA}}$  stanovujeme konduktometricky t. j. pomocou merania vodivosti roztokov s rôznou koncentráciou slabej kyseliny HA. Vodivosť  $G$  vodiča – roztoku s konštantným prierezom  $S$  a dĺžkou  $l$  je daná vzťahom

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{S}{l} \quad (7)$$

kde  $\kappa$  je konduktivita, ktorá vyjadruje schopnosť jednotkového objemu roztoku – kocky s jednotkovou hranou – viesť elektrický prúd a  $R$  je elektrický odpor roztoku. Konduktivitu považujeme za aditívnu veličinu, konduktivita roztoku je teda daná súčtom konduktív

jednotlivých zložiek roztoku,  $\kappa_i$ , a konduktivity rozpúšťadla  $\kappa = \kappa_{\text{rozp.}} + \sum_i \kappa_i$ . V našom prípade je daná súčtom konduktív vody a slabej kyseliny:  $\kappa = \kappa_{\text{HA}} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ . Ak poznáme hodnoty konduktív roztoku a vody, môžeme vypočítať konduktivitu kyseliny podľa vzťahu

$$\kappa_{\text{HA}} = \kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} \quad (8)$$

Vodivosť a konduktivita roztoku závisia od teploty. Jednotka vodivosti je siemens (S) a jednotkou konduktivity je  $\text{S m}^{-1}$ .

Vodivosť roztokov elektrolytov meriame vodivostnými elektródami pomocou striedavého prúdu s tak vysokou frekvenciou, že nenastáva elektrolýza. Nameraná hodnota vodivosti však závisí od vlastností „vodivostnej nádoby“ (od plochy elektród  $S$  a ich vzdialenosti  $l$ , pozri vzťah (7)) použitej na meranie. Preto vodivostnú nádobku charakterizujeme hodnotou jej odporovej kapacity  $C$

$$C = \kappa / G = \frac{l}{S} \quad (9)$$

ktorá je konštantou úmernosti medzi  $G$  a  $\kappa$ . Najčastejšie ju vyjadrujeme v  $\text{m}^{-1}$  a určujeme meraním vodivosti roztoku so známou konduktivitou.

Stupeň elektrolytickej disociácie  $i$ -teho elektrolytu  $\alpha_i$ , t. j. zlomok disociovaných molekúl, možno vyjadriť pri slabých elektrolytoch aj podielom molárnej vodivosti  $i$ -teho elektrolytu v danom roztoku ( $\lambda_i$ ) a molárnej vodivosti tohto elektrolytu v roztoku nekonečne zriedenom ( $\lambda_i^\infty$ ):

$$\alpha_i = \lambda_i / \lambda_i^\infty \quad (10)$$

Molárna vodivosť  $\lambda_i$  (udáva sa v  $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$ )  $i$ -teho elektrolytu vyjadruje schopnosť viesť elektrický prúd všetkými iónmi, ktoré vzniknú rozpustením jedného mólu tohto elektrolytu v danom objeme zvoleného rozpúšťadla a je daná vzťahom

$$\lambda_i = \kappa_i / c_i \quad (11)$$

kde  $c_i$  je koncentrácia látkového množstva elektrolytu. Pre molárnu vodivosť nekonečne zriedeného roztoku,  $\lambda_i^\infty$ , t. j. medznú molárnu vodivosť podľa Kohlrauschovho zákona o nezávislosti pohybu iónov platí

$$\lambda_i^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty \quad (c_i \rightarrow 0) \quad (12)$$

kde  $\lambda_+^\infty$  a  $\lambda_-^\infty$  sú medzné molárne vodivosti jednotlivých iónov; teda v nekonečne zriedenom roztoku, v ktorom aj slabý elektrolyt považujeme za úplne disociovaný ( $\alpha_i = 1$ ), sa ióny navzájom neovplyvňujú a pohybujú sa nezávisle od seba. V našom prípade pri výpočte stupňa disociácie slabej kyseliny  $\alpha_{\text{HA}}$  a koncentračného rovnovážneho kvocienta disociácie  $k_{\text{HA}}$  využijeme teda nasledovné vzťahy

$$\alpha_{\text{HA}} = \lambda_{\text{HA}} / \lambda_{\text{HA}}^\infty ; \quad \lambda_{\text{HA}} = \kappa_{\text{HA}} / c_0 ; \quad \lambda_{\text{HA}}^\infty = \lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{A}^-}^\infty \quad (13)$$

*Pomôcky:*

Konduktometer s elektródami, 7 ks odmerné banky  $100 \text{ cm}^3$ , nedielikovaná pipeta  $50 \text{ cm}^3$ , kadička alebo široká skúmavka  $25 \text{ cm}^3$ , teplomer, zásobný roztok kyseliny octovej s koncentráciou  $0,125 \text{ mol dm}^{-3}$ , roztok KCl s koncentráciou  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , voda.

*Pracovný postup:*

Zo zásobného roztoku kyseliny octovej si pripravte roztoky s koncentraciami uvedenými v tabuľke. Roztoky pripravte postupne riedením roztoku s vyššou koncentráciou v pomere 1 : 1, t. j. odpipetujte  $50 \text{ cm}^3$  základného roztoku do  $100 \text{ cm}^3$  odmernej banky a doplňte destilovanou vodou po značku. Roztok riadne premiešajte a rovnakým postupom pripravte z neho ďalší roztok s polovičnou koncentráciou. Pri príprave roztokov používajte destilovanú vodu z rovnakého zdroja.

Zapnite konduktometer a prístroj okalibrujte podľa návodu. Vodivostné elektródy a kadičku, v ktorej meriate vodivosti roztokov, najprv starostlivo opláchnite destilovanou vodou. Ako prvú zmerajte vodivosť destilovanej vody, ktorú ste použili pri príprave roztokov kyseliny octovej. Potom zmerajte vodivosti roztokov kyseliny octovej v poradí od najnižšej po najvyššiu koncentráciu. Vodivostné elektródy a kadičku pred meraním ďalšieho roztoku dôkladne opláchnite týmto roztokom. Nakoniec zmerajte teplotu a vodivosť roztoku KCl s koncentráciou  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Namerané hodnoty zapíšte do tabuľky.

$$T = \dots\dots\dots \text{ }^\circ\text{C}, \quad G_{\text{KCl}} = \dots\dots\dots \text{ S}, \quad C = \dots\dots\dots \text{ m}^{-1}, \quad G_{\text{H}_2\text{O}} = \dots\dots\dots \text{ S}, \quad \kappa_{\text{H}_2\text{O}} = \dots\dots\dots \text{ S m}^{-1}$$

č. m.	$c$ $\text{mol dm}^{-3}$	$G$ $\text{S}$	$\kappa$ $\text{S m}^{-1}$	$\kappa_{\text{HA}}$ $\text{S m}^{-1}$	$\lambda_{\text{HA}}$ $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$	$\alpha_{\text{HA}}$	$k_{\text{HA}}$	$\log k_{\text{HA}}$	$\frac{(\alpha_{\text{HA}} c_0)^{1/2}}{(\text{mol dm}^{-3})^{1/2}}$
1	1/8								
2	1/16								
3	1/32								
4	1/64								
5	1/128								
6	1/256								
7	1/512								
8	1/1024								



### Spracovanie nameraných hodnôt:

Aby ste mohli z nameraných vodivostí roztokov kyseliny octovej vypočítať ich konduktivitu, musíte najprv poznať odporovú kapacitu vodivostnej nádoby, ktorá je konštantou úmernosti medzi  $G$  a  $\kappa$ . Odporovú kapacitu vodivostnej nádoby stanovíte pomocou roztoku so známou konduktivitou, ktorým bude roztok KCl s koncentráciou  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Jeho konduktivitu (v závislosti od teploty) odčítate v tabuľke A. Ak boli merania vykonané pri inej teplote než je tabelovaná, konduktivitu roztoku KCl pri danej teplote zistíte lineárnou interpoláciou. Z hodnoty nameranej vodivosti tohoto roztoku ( $G_{\text{KCl}}$ ) a  $\kappa_{\text{KCl}}$  vypočítajte podľa rovnice (9) odporovú kapacitu vodivostnej nádoby.

Konduktivitu roztokov kyseliny octovej  $\kappa$  a destilovanej vody  $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$  tiež vypočítajte pomocou rovnice (9). Pre výpočet molárnej vodivosti kyseliny octovej  $\lambda_{\text{HA}}$ , podľa vzťahu (13) potrebujete poznať konduktivitu samotnej kyseliny octovej  $\kappa_{\text{HA}}$ . Túto vypočítate podľa vzťahu (8).

Medznú molárnu vodivosť kyseliny octovej  $\lambda_{\text{HA}}^\infty$  vypočítate ako súčet medznej molárnej vodivosti kationu  $\text{H}^+$  a octanového aniónu  $\text{A}^-$ , rovnica (13). Hodnoty medzných molárnych vodivostí iónov sú uvedené v tabuľke B. Pre inú teplotu než je tabelovaná zistíte medzné molárne vodivosti iónov lineárnou interpoláciou.

Stupeň disociácie  $\alpha_{\text{HA}}$  kyseliny HA, vypočítate podľa rovnice (13) a hodnotu  $k_{\text{HA}}$  podľa rovnice (3). Potom vypočítate hodnoty  $\log k_{\text{HA}}$  a  $(\alpha_{\text{HA}}c_0)^{1/2}$ . Vypočítané hodnoty zapisujte do tabuľky. Nakoniec zostrojte grafickú závislosť  $\log k_{\text{HA}} = f(\alpha_{\text{HA}}c_0)^{1/2}$ , danú rovnicou (6) a vyhodnoťte ju metódou najmenších štvorcov. Z úseku (b) tejto priamkovej závislosti zistíte hodnotu disociačnej konštanty  $K_{\text{HA}}$  ( $c^0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

### Najčastejšie chyby pri meraní:

1. Nepresnosť pri zriedovaní roztokov.
2. Nedostatočné vypláchnutie vodivostných elektród a kadičky.
3. Nevyhovujúca kvalita destilovanej vody použitej pri príprave roztokov.

### Kontrolné otázky:

1. Čím sa líši vedenie elektrického prúdu vodičmi prvého a druhého druhu?
2. Čo je to odporová kapacita vodivostných elektród a ako sa stanovuje?
3. Ako je definovaný disociačný stupeň a ako sa experimentálne stanovuje?
4. Definujte disociačnú konštantu slabšej kyseliny!
5. Aký je rozdiel medzi  $k_{\text{HA}}$  a  $K_{\text{HA}}$ ?
6. Naznačte postup určenia  $K_{\text{HA}}$  z nameraných hodnôt vodivostí roztokov kyseliny octovej.

**Tabuľka A** Teplotná závislosť konduktivity roztoku KCl s koncentráciou  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

$T / ^\circ\text{C}$	18	19	20	21	22	23	24	25
$\kappa / \text{S m}^{-1}$	1,113	1,143	1,167	1,191	1,215	1,239	1,264	1,269

**Tabuľka B** Medzné molárne vodivosti iónov  $\lambda_i^\infty$

ión	$\lambda_i^\infty / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$	
	$t=18 \text{ }^\circ\text{C}$	$t=25 \text{ }^\circ\text{C}$
$\text{H}^+$	0,0314	0,0350
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	0,00346	0,00408

## 9. GALVANICKÉ ČLÁNKY

Galvanické články sú zariadenia na premenu chemickej energie na energiu elektrickú. Sú teda zdrojmi jednosmerného elektrického prúdu. V bežnom živote ich poznáme pod názvom batéria alebo akumulátor. Galvanický článok pozostáva vždy z dvoch elektród – tzv. polčlánkov, na ktorých prebiehajú oxidácia a redukcia. Elektróda, na ktorej prebieha redukcia sa nazýva katóda, elektróda na ktorej prebieha oxidácia sa volá anóda. Katóda je v galvanickom článku elektródou kladnou a anóda elektródou zápornou. Rovnicu chemickej reakcie, ktorá prebieha v danom galvanickom článku, dostaneme súčtom rovníc elektródových reakcií prebiehajúcich na katóde a na anóde.

Elektromotorické napätie galvanického článku  $E$  je definované ako rozdiel potenciálov pravej a ľavej elektródy v schéme daného galvanického článku (t. j. ak je v schéme daného článku napravo elektróda s vyšším potenciálom,  $E > 0$ ).

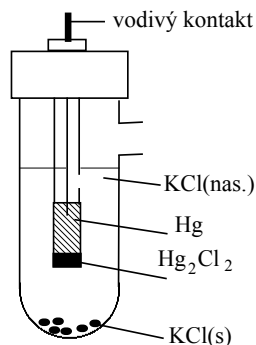
Elektromotorické napätie galvanického článku je nevyhnutné merať v bezprúdovom stave. Inak je jeho hodnota nepresná (napr. vplyvom polarizácie elektród). Bezprúdový stav sa v minulosti realizoval kompenzačnou metódou – neznáme napätie sa kompenzovalo rovnako veľkým opačne zapojeným napätím. V súčasnosti bezprúdový stav zabezpečuje použitie voltmetrov s veľmi vysokým vnútorným odporom ( $>10^{11}\Omega$ ). Vďaka nemu je namerané napätie totožné s elektromotorickým napätím  $E$  článku a súčasne obvodom prechádza len minimálny prúd.

Ak je reakcia na elektróde opísaná rovnicou

$Ox + z e^- = Red$  potom potenciál tejto elektródy sa dá vyjadriť v tvare

$$E(ox/red) = E^\theta(ox/red) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (1)$$

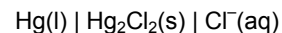
kde  $E^\theta(Ox/Red)$  je štandardný elektródový potenciál,  $a_i$  sú aktivity oxidovanej (Ox) a redukovanej (Red) formy elektroaktívnej látky, pričom reakcia na elektróde je zapísaná v smere redukcie oxidovanej formy a  $z$  je počet elektrónov zúčastňujúcich sa na danej elektródovej reakcii (ktorá sa často označuje ako „polreakcia“).



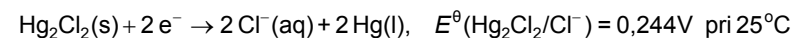
Obr.1. Nasýtená kalomelová elektróda.

Experimentálne nevieme merať potenciál jednotlivých elektród priamo, meriame len rozdiel dvoch potenciálov, pričom jeden z nich je zvyčajne potenciálom referenčnej elektródy, ktorého hodnotu za daných experimentálnych podmienok poznáme. Ako referenčná elektróda sa veľmi často používa nasýtená kalomelová elektróda (obr. 1), ktorá je ľahko a reprodukovateľne zhotoviteľná, relatívne lacná a stabilná v čase.

V polčlánkovom formalizme sa kalomelová elektróda dá zapísať v tvare



Polčlánková reakcia je v tomto prípade



a potenciál kalomelovej elektródy sa dá vyjadriť v tvare

$$E(Hg_2Cl_2/Cl^-) = E^\theta(Hg_2Cl_2/Cl^-) - \frac{RT}{F} \ln a(Cl^-) \quad (2)$$

pričom aktivita chloridových iónov je určená rozpustnosťou KCl.

Keďže rozpustnosť KCl je závislá od teploty, je aj potenciál nasýtenej kalomelovej elektródy funkciou teploty ( $t$  je teplota roztoku v  $^\circ C$ ):

$$E(Hg_2Cl_2/nas. KCl) = [0,242 - 7,6 \cdot 10^{-4}(t - 25)] V \quad (3)$$

### 9.1 CHINHYDRÓNOVÁ ELEKTRÓDA

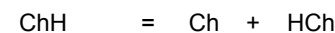
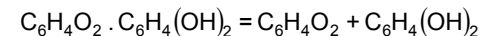
*Cieľ práce:*

Stanovte štandardný elektródový potenciál chinhydrónovej elektródy.

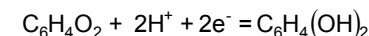
*Teoretický úvod:*

Chinhydrónová oxidačno-redukčná elektróda sa skladá z inertného kovu (platina alebo zlato) ponoreného do nasýteného roztoku chinhydrónu (ChH).

Chinhydrón je ekvimolekulový komplex chinónu (Ch) a hydrochinónu (HCh). Vo vode sa rozpúšťa len málo a v roztoku ihneď disociuje na chinón a hydrochinón:



Chinón a hydrochinón sú oxidovanou, resp. redukovanou formou redoxnej sústavy, ktorá sa dá opísať rovnicou:



Pre potenciál chinhydrónovej elektródy teda platí

$$E(ChH) = E^\theta(ChH) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(Ch) a^2(H^+)}{a(ChH)} \quad (4)$$

kde  $E^\ominus(\text{ChH})$  je štandardný potenciál chinhydrónovej elektródy.

Hydrochinón je slabá dvojsýtna kyselina, ktorá v kyslých roztokoch takmer nie je disociovaná. V kyslom prostredí sú teda koncentrácie chinónu a hydrochinónu približne rovnaké a preto môžeme aktivitu chinónu považovať za rovnú aktivite hydrochinónu. Rovnica (4) sa potom zjednoduší na tvar:

$$E(\text{ChH}) = E^\ominus(\text{ChH}) + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) \quad (5)$$

Aktivitu vodíkových iónov  $a(\text{H}^+)$  určíme ako súčin koncentrácie látkového množstva  $c(\text{H}^+)$  a aktivného koeficienta  $f(\text{H}^+)$ . Aktivitný koeficient vodíkových iónov vypočítame pomocou Debyeovej-Hückelovej rovnice

$$\log f_i = -\frac{0,5115 z_i^2 \sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} \quad (6)$$

kde  $I_c$  je koncentračná iónová sila roztoku definovaná rovnicou

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (7)$$

*Pomôcky:*

Nádobka na zostavenie článku s agar-agarovým  $\text{KNO}_3$  mostíkom, zariadenie na meranie  $E$  (vysokoodporový voltmeter), platínová elektróda, nasýtená kalomelová elektróda, vodiče,  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{HCl}$ , chinhydrón, 3 ks odmerné banky  $50 \text{ cm}^3$ , 1 ks kadička  $50 \text{ cm}^3$ , 1 ks kadička  $250 \text{ cm}^3$ , 1 ks pipeta  $10 \text{ cm}^3$ , sklenená tyčinka.

*Pracovný postup:*

Z chinhydrónovej a kalomelovej elektródy zostavte galvanický článok:



Na kalibráciu chinhydrónovej elektródy pripravte roztoky  $\text{HCl}$  postupným riedením základného roztoku  $\text{HCl}$  s koncentráciou  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  v pomere 1:5. Roztok  $\text{HCl}$  s danou koncentráciou nalejte do kadičky a tesne pred meraním  $E$  pridajte toľko chinhydrónu, aby ho časť zostala nerozpustená (stačí na koniec tyčinky). Potom roztok nalejte do časti meracej nádobky s platínovou elektródou a zmerajte elektromotorické napätie zostaveného článku. Roztok opatrne zamiešajte a opäť zmerajte  $E$ . Tento postup opakujte v polminútových intervaloch, pokiaľ nedostanete stálu hodnotu  $E$ .

*Spracovanie nameraných hodnôt:*

Pomocou vzťahu (7) vypočítajte iónovú silu jednotlivých roztokov a jej dosadením do vzťahu (6) príslušné aktivné koeficienty.

Potenciál chinhydrónovej elektródy  $E(\text{ChH})$  určíte pomocou rovnice, ktorá definuje elektromotorické napätie zostaveného galvanického článku

$$E = E(\text{ChH}) - E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}(\text{nas.}))$$

pričom potenciál nasýtenej kalomelovej elektródy sa určí pre danú teplotu roztoku zo vzťahu (3).

Zo známych hodnôt koncentrácií a aktivných koeficientov vypočítajte pre jednotlivé roztoky aktivitu  $\text{H}^+$  iónov ako súčin koncentrácie a aktivného koeficienta

$$a(\text{H}^+) = c(\text{H}^+) f(\text{H}^+) \quad \text{a hodnoty} \quad \ln a(\text{H}^+) \quad (\text{pre } c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}).$$

Všetky namerané a vypočítané hodnoty zapisujte do tabuľky:

$$T = \dots\dots\dots \text{ }^\circ\text{C}$$

č. m.	$c(\text{H}^+) / \text{mol dm}^{-3}$	$E / \text{V}$	$I_c / \text{mol dm}^{-3}$	$f(\text{H}^+)$	$a(\text{H}^+)$	$\ln a(\text{H}^+)$	$E(\text{ChH}) / \text{V}$
1.	0,5						
2.	0,1						
3.	0,02						
4.	0,004						
5.	0,0008						

Závislosť  $E(\text{ChH}) = f(\ln a(\text{H}^+))$  vyhodnoťte lineárnou metódou najmenších štvorcov. Parametre  $a, b$  priamky  $y = a x + b$  majú nasledovný fyzikálny význam:

úsek  $b = E^\ominus(\text{ChH})$ , čo je hľadaný štandardný potenciál chinhydrónovej elektródy,

smernica  $a = RT/F$

*Najčastejšie chyby pri meraní:*

1. Nesprávne zriedené roztoky kyseliny chlorovodíkovej.
2. Neustálený potenciál chinhydrónovej elektródy.

*Kontrolné otázky:*

1. Pri akých podmienkach závisí potenciál chinhydrónovej elektródy len od pH? Aký tvar má v tomto prípade rovnica pre jej potenciál?
2. Ako sa dá z nameraného napätia určiť potenciál chinhydrónovej elektródy?

3. Napíšte schému galvanického článku skladajúceho sa z kalomelovej a chinhydrónovej elektródy.
4. Akú hodnotu má iónová sila roztokov HCl?

## 9.2 KONCENTRAČNÉ ČLÁNKY

### Cieľ práce:

Stanovte konštanty rozpustnosti halogenidov striebra.

### Teoretický úvod:

Koncentračné články sú galvanické články, zložené z dvoch kvalitatívne rovnakých elektród, ktoré sa líšia od seba len koncentráciou elektrolytu. Hnacou silou takéhoto článku je snaha o vyrovnanie chemických potenciálov, a teda vlastne o vyrovnanie koncentrácií tohto elektrolytu. Veľkosť napätia článku je úmerná podielu koncentrácií. Je preto výhodné vytvárať koncentračné články spojením rovnakých elektród prvého a druhého druhu, napríklad striebornej elektródy ponorenej do roztoku striebornej soli so striebornou elektródou pokrytou málo rozpustnou soľou striebra ponorenou do roztoku aniónu tejto soli. Zmeranie elektromotorického napätia takéhoto článku umožňuje stanoviť koncentráciu (t. j. rozpustnosť) a konštantu rozpustnosti použitej málorozpustnej soli.

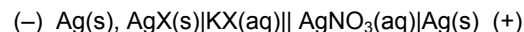
Halogenidy striebra sú vo vode veľmi málo rozpustné. Ich rozpúšťanie opisuje rovnica:



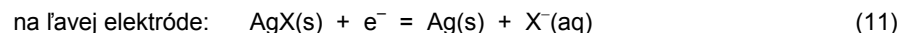
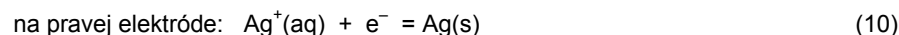
Rovnovážna konštanta tejto reakcie je daná súčinom aktivít rozpustených iónov, (pretože  $a(\text{AgCl, s}) = 1$ ), a nazýva sa preto konštantou alebo súčinom rozpustnosti (*solubility product constant*):

$$K_s(\text{AgX}) = a(\text{Ag}^+) a(\text{X}^-) \quad (9)$$

Uvedený galvanický článok sa dá opísať schémou



Na jeho elektródach prebiehajú reakcie:



Elektromotorické napätie galvanického článku je dané rozdielom potenciálov pravej a ľavej elektródy (v schéme galvanického článku). Rovnicu reakcie prebiehajúcej v danom článku dostaneme podobne – ako rozdiel rovníc elektródových reakcií:



Vzťah pre potenciál striebornej elektródy má tvar:

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + (RT/F) \ln a(\text{Ag}^+) \quad (13)$$

Z tohto vzťahu vidíme, že potenciál je úmerný aktivite strieborných iónov a teda väčšiu hodnotu potenciálu bude mať elektróda s väčšou aktivitou (t. j. s väčšou koncentráciou iónov)  $\text{Ag}^+$ . Elektróda v schéme napravo bude teda kladná (katóda) a bude na nej prebiehať redukcia, na ľavej elektróde (anóde) druhého druhu bude prebiehať oxidácia a v článku dochádza k vylučovaniu málo rozpustnej soli AgX.

Zmeranie elektromotorického napätia umožní stanoviť konštantu rozpustnosti  $K_s$ :

$$E = E_P - E_L = (RT/F) \ln a(\text{Ag}^+_P) - (RT/F) \ln a(\text{Ag}^+_L) = \\ = (RT/F) [\ln a(\text{Ag}^+_P) - \ln K_s/a(\text{X}^-_L)] \quad \text{Odtiaľ} \quad (14)$$

$$\ln [a(\text{Ag}^+_P) a(\text{X}^-_L)] - \ln K_s = EF/(RT) \quad \text{a}$$

$$\ln K_s = \ln [a(\text{Ag}^+_P) a(\text{X}^-_L)] - EF/(RT) \quad (15)$$

Aktivitu iónov určíme z ich molalít  $b_i$  a aktivných koeficientov  $\gamma_i$  pre molálny štandardný stav s  $b^\theta = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ . Ak si zvolíme rovnaké molality roztokov oboch elektród  $b_P = b_L$ , potom  $a(\text{Ag}^+_P) a(\text{X}^-_L) = a_{\pm}^2 = b_{\pm}^2 \gamma_{\pm}^2$ . Aktivitné koeficienty budeme počítat z medzného Debye-Hückelovho zákona, ktorý má pre ióny s jednotkovým nábojom tvar

$$\log \gamma_{\pm} = -A_b \sqrt{I_b} = -A_b \sqrt{b}$$

Vzťah pre výpočet konštanty rozpustnosti potom dostaneme v tvare:

$$\ln K_s = 2 \ln b - 2 \ln 10 A_b \sqrt{b} - \frac{EF}{RT} \quad (16)$$

Pri teplote 25 °C je  $A_b = 0,5108 \text{ (kg mol}^{-1}\text{)}^{1/2}$  a

$$\ln K_s(\text{AgX}) = 2 \ln b - 2,353 \sqrt{b} - \frac{EF}{RT} \quad (17)$$

Súčin rozpustnosti získame odlogaritmovaním rovnice (17).

### Pomôcky:

2 strieborné elektródy, voltmeter, nádobka s agar-agarovým  $\text{KNO}_3$  mostíkom, 1 ks pipeta  $1 \text{ cm}^3$ , 2 ks kadička  $100 \text{ cm}^3$ , vodné roztoky  $\text{AgNO}_3$  a KX (KCl, KBr, KI) s molalitou  $0,05 \text{ mol kg}^{-1}$ .

### Postup práce:

Do kadičky nalejte približne 20 cm<sup>3</sup> roztoku KX, pomocou pipety pridajte 4 kvapky roztoku AgNO<sub>3</sub> a zamiešajte. Jeden elektródový priestor meracej nádoby naplňte roztokom AgNO<sub>3</sub> a druhý pripravenou suspenziou málo rozpustnej soli AgX.

Strieborné elektródy pred meraním očistite a ponorte ich do roztokov. V priebehu merania elektródy medzi sebou nemeňte. Po troch minútach zmerajte elektromotorické napätie pripraveného galvanického článku. Výsledky meraní zapíšte do tabuľky:

	$b / \text{mol kg}^{-1}$	$E / \text{V}$	$\ln K_s(\text{AgX})$	$K_s(\text{AgX})$
KCl	0,05			
KBr	0,05			

### Spracovanie nameraných údajov:

Podľa rovnice (17) vypočítajte hodnotu  $\ln K_s(\text{AgX})$  a z nej hodnotu súčinu rozpustnosti daného halogenidu striebra. Výsledky zapíšte do tabuľky. Získané hodnoty konštánt rozpustnosti porovnajte s tabelovanými hodnotami.

### Najčastejšie chyby pri meraní:

Nepresné zriedovanie roztokov, neustálené hodnoty potenciálov elektród.

### Kontrolné otázky:

1. Napíšte schému galvanického článku na stanovenie hodnoty  $K_s(\text{AgBr})$ .
2. Ako závisí hodnota  $K_s$  od teploty?
3. Ukážte, že pre použité roztoky platí  $I_b = b$  a overte platnosť vzťahu (17).
4. Porovnajte vami stanovené hodnoty s tabuľkovými.

### Poznámka:

Rovnicu (17) môžeme dostať aj odvodením z rovnice pre reakčnú Gibbsovu energiu, ktorá určuje smer priebehu chemických reakcií

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + R T \ln Q \quad (18)$$

(a vyjadruje prácu potrebnú na prenesenie náboja v priebehu redoxnej reakcie s rozsahom 1 mól). Keď do tejto rovnice vložíme vzťah medzi reakčnou Gibbsovou energiou a napätím  $\Delta_r G = -z F E$  (a analogicky  $\Delta_r G^\ominus = -z F E^\ominus$ ) dostaneme priamo vzťah pre elektromotorické napätie článku, v ktorom prebieha daná redoxná reakcia:

$$E = E^\ominus - R T / (z F) \ln Q. \quad (19)$$

Reakčný kvocient  $Q$  predstavuje stechiometrický súčin aktivít reakčných zložiek. Keď reakčná sústava dosiahne rovnováhu, Gibbsova energia dosiahla minimum a

$\Delta_r G = -z F E = 0$ . Vtedy  $Q = K$  (reakčný kvocient je rovný rovnovážnej konštante). Dostaneme tak rovnicu reakčnej izotermy a následne vzťah

$$\Delta_r G^\ominus = -R T \ln K = -z F E^\ominus,$$

z ktorého dosadíme  $E^\ominus$  do vzťahu pre  $E$ :

$$E = R T / (z F) \ln K - R T / (z F) \ln Q \quad (20)$$

V uvedenom galvanickom článku prebieha reakcia podľa rovnice (12), ktorá je rovnicou (8) v opačnom smere a preto jej rovnovážna konštanta je prevrátenou hodnotou súčinu rozpustnosti príslušného halogenidu striebra. Jej reakčný kvocient je rovný prevrátenej hodnote súčinu aktivít strieborných a halogenidových iónov

$$Q = [a(\text{Ag}^+) a(\text{X}^-)]^{-1} = a_{\pm}^{-2} = b_{\pm}^{-2} \gamma_{\pm}^{-2}$$

Počet vymieňaných elektrónov  $z = 1$ . Dostaneme takto:

$$E = -R T / (F) \ln K_s + R T / (F) \ln (b_{\pm}^2 \gamma_{\pm}^2) \quad \text{odkiaľ} \quad (21)$$

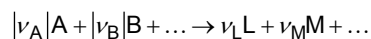
$$\ln K_s = 2 \ln (b_{\pm} \gamma_{\pm}) - E F / (R T) = 2 \ln b + 2 \ln 10 \log \gamma_{\pm} - E F / (R T) \quad (22)$$

čím sme opäť dostali rovnicu

$$\ln K_s = 2 \ln b - 2 \ln 10 A_b \sqrt{b} - \frac{E F}{R T} \quad (16)$$

## 10 KINETIKA CHEMICKÝCH REAKCIÍ 1. PORIADKU

Ak v uzavretej sústave izotermicko-izochoricky prebieha chemická reakcia



kde  $\nu_i$  sú stechiometrické koeficienty, rýchlosť zmeny koncentrácie reaktanta A v závislosti od koncentrácie reaktantov vyjadruje rýchlostná rovnica

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_{cA} c_A^a c_B^b \dots \quad (dT = dV = 0) \quad (1)$$

kde  $k_{cA}$  je koncentračná rýchlostná konštanta prislúchajúca reaktantu A a exponenty  $a, b, \dots$  sú bezrozmerné čísla určujúce poriadok reakcie, nazývané parciálne poriadky reakcie. Číslo  $a$  je parciálny poriadok reakcie vzhľadom na zložku A, číslo  $b$  vzhľadom na zložku B atď.

Súčet  $a + b + \dots$  predstavuje celkový poriadok reakcie. Poriadok chemickej reakcie veľmi často nie je totožný s jej molekulovosťou, t. j. s počtom navzájom reagujúcich častíc. Hodnoty  $a, b, \dots$  v rovnici (1) nemusia byť celé čísla a nemusia byť totožné s absolútnymi hodnotami zodpovedajúcich stechiometrických koeficientov.

### REAKCIE PRVÉHO PORIADKU

Rýchlostnú rovnicu reakcie prvého poriadku



prebiehajúcu v homogénnej kvapalnej fáze možno podľa (1) vyjadriť pomocou rýchlosti zmeny koncentrácie reaktanta A:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A \quad (dT = dV = 0) \quad (2)$$

Integráciou rýchlostnej rovnice (2) dostaneme vzťah

$$k t = \ln \left( \frac{c_{0A}}{c_A} \right) \quad (3)$$

alebo po úprave na rovnicu priamky:

$$\ln c_A = \ln c_{0A} - k t \quad (4)$$

kde  $c_{0A}$  je počiatočná koncentrácia reaktantu A v čase  $t = 0$  a  $c_A$  je jeho koncentrácia v čase  $t$ . Zo smernice rovnice (4) určíme rýchlostnú konštantu  $k$ . Jej rozmer je čas<sup>-1</sup>, jednotkou je teda 1 s<sup>-1</sup> alebo 1 min<sup>-1</sup>.

Po odlogaritmovaní tejto rovnice dostávame vzťah

$$c_A = c_{0A} e^{-k t} \quad (5)$$

Pri experimentálnom sledovaní kinetiky chemických reakcií sa často používajú fyzikálnochemické metódy, ktorými sa zisťujú zmeny vhodnej aditívnej vlastnosti sústavy alebo vlastností niektorej reagujúcej látky. Takými vlastnosťami sú napr. vodivosť, optická otáčavosť, tlak, spotreba titračného činidla a iné, ktorých hodnoty prakticky lineárne závisia od veličín vyjadrujúcich zloženie reagujúcej sústavy. Ak označíme hodnoty aditívnej vlastnosti sústavy  $Y_0, Y$  a  $Y_\infty$  v časoch  $t = 0, t$  a  $t = \infty$ , môžeme si odvodiť prepočítavací vzťah, často používaný pri aplikácii integrovaných tvarov rýchlostných rovníc:

$$\frac{Y - Y_\infty}{Y_0 - Y_\infty} = \frac{c_i - c_{\infty i}}{c_{0i} - c_{\infty i}} \quad (6)$$

Tento vzťah použijeme na vyjadrenie podielu  $c_{0A}/c_A$  v rovnici (3) v tvare

$$\frac{c_{0A}}{c_A} = \frac{Y_0 - Y_\infty}{Y - Y_\infty} \quad (7)$$

keďže v čase  $t = \infty$  je  $c_{\infty A} = 0$ .

*Kontrolné otázky:*

1. Čo je molekulovosť a poriadok reakcie?
2. Čo je to rýchlostná konštanta chemickej reakcie?
3. Aké hodnoty a aký rozmer môže mať hodnota rýchlostnej konštanty?

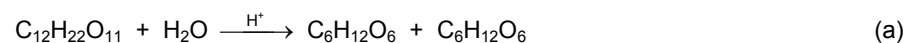
## 10.1 INVERZIA SACHARÓZY

*Cieľ práce:*

Polarimetricky sledujte kinetiku inverzie sacharózy a stanovte rýchlostnú konštantu tejto reakcie pri laboratórnej teplote.

*Teoretický úvod:*

Sacharóza reaguje s vodou v prítomnosti vodíkových iónov za vzniku glukózy a fruktózy



Keďže koncentrácia vody v reakčnom roztoku sa v dôsledku reakcie (a) podstatne nemení (voda je v reakčnej zmesi vo veľkom nadbytku), rýchlosť tejto reakcie závisí len od koncentrácie nezreagovanej sacharózy. V zriedených roztokoch rýchlosť inverzie

sacharózy možno opísať rýchlostnou rovnicou prvého poriadku (3), kde  $c_{0A}$  a  $c_A$  sú koncentrácie sacharózy v časoch  $t = 0$  a  $t$ .

Sacharóza, glukóza a fruktóza sú zlúčeniny opticky aktívne. Sacharóza je pravotočivá, ekvimolekulová zmes glukózy a fruktózy je ľavotočivá v dôsledku väčšej optickej aktivity ľavotočivej fruktózy ( $[\alpha]_D^{20} = -0,93 \text{ } ^\circ\text{m}^2\text{kg}^{-1}$ ) ako pravotočivej glukózy ( $[\alpha]_D^{20} = +0,53 \text{ } ^\circ\text{m}^2\text{kg}^{-1}$ ). To umožňuje sledovanie kinetiky inverzie sacharózy polarimetricky, meraním uhla otočenia  $\alpha$  roviny polarizovaného svetla.

Rovnicu (3) vzhľadom na vzťah (7), v ktorom  $Y = \alpha$ , môžeme napísať v tvare

$$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = k t \quad (8)$$

resp. po úprave

$$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - k t \quad (9)$$

Závislosť  $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$  je priamka s úsekom

$$b = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) \quad (10)$$

a smernicou

$$a = -k \quad (11)$$

Polarimetrické štúdium inverzie sacharózy priamo súvisí so začiatkom chemickej kinetiky ako vednej disciplíny. V roku 1850 nemecký chemik L. F. Wilhelmy na tomto meraní prvýkrát sformuloval diferenciálnu rovnicu, v ktorej bola rýchlosť úmerná koncentrácii reagujúcich zložiek. Integroval ju a ukázal, že táto rovnica veľmi dobre opisuje nameranú závislosť.

*Vyžadované vedomosti:*

Kinetika chemických reakcií 1. poriadku, princíp a spôsoby polarizácie svetla, princíp merania uhla otočenia roviny polarizovaného svetla polarimetrom (práca 4), spracovanie experimentálnych údajov metódou najmenších štvorcov (V.7).

*Pomôcky:*

Polarimeter, sodíková výbojka, teplomer, varič alebo kahan, 1 ks odmerná banka  $50 \text{ cm}^3$ , 1 ks odmerný valec alebo pipeta  $50 \text{ cm}^3$ , 1 ks varná banka  $100 \text{ cm}^3$ , 1 ks kadička  $50 \text{ cm}^3$ , hrniec alebo široká kadička  $400 \text{ cm}^3$ , váhy, hodinové sklíčko, sacharóza, HCl s koncentráciou  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ , voda.

*Pracovný postup:*

Najprv pripravte vodný roztok sacharózy: 10 g sacharózy rozpustte v destilovanej vode, kvantitatívne preneste do  $50 \text{ cm}^3$  odmernej banky a doplňte po značku destilovanou vodou. Ak je roztok zakalený, prefiltrujte ho. Uvedený roztok zmiešajte v kadičke s  $50 \text{ cm}^3$  HCl

s koncentráciou  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ; čas zmiešania si zaznamenajte. Roztok dôkladne premiešajte, naplňte ním rúrku polarimetra a zistite jeho otáčavosť. Čas merania  $t$  a nameranú hodnotu uhla otočenia roviny polarizovaného svetla  $\alpha_t$  zapíšte do tabuľky

$T = \dots\dots\dots \text{ } ^\circ\text{C}$

č. m.	$t / \text{min}$	$\alpha_t / ^\circ$	$\ln [(\alpha_t - \alpha_\infty) / ^\circ]$
1.			
...			
	$\infty$		—

Uhol otočenia  $\alpha_t$  zaznamenávajúte v časových intervaloch 10 minút počas 90 minút od okamihu zmiešania roztokov. Každú hodnotu odčítajte trikrát v priebehu 40 – 50 s a použite priemer z týchto meraní. Reakčnú zmes, ktorá zostala v kadičke po naplnení polarimetrickej rúrky, dajte na vodný kúpeľ a zohrievajte pri teplote približne  $70 \text{ } ^\circ\text{C}$  asi 40 minút. Pri zvýšenej teplote reakcia prebehne do konca. (Pozn.: Roztok zohrievaný na vodnom kúpeli pri uvedenej teplote býva slabo žltý. Ak ho vyhrejete bez použitia kúpeľa na vyššie teploty, roztok bude tmavohnedý, nevhodný na meranie.) Na kadičke pred zahrievaním urobte značku, aby ste po vytemperovaní na laboratórnu teplotu mohli upraviť koncentráciu doliatím destilovanej vody, keďže časť vody sa pri zahriatí odparí. Po 90 min pokus ukončíte, reakčnú zmes z polarimetrickej trubice vylejte a naplňte ju roztokom, ktorý ste zohrievali na vodnom kúpeli. Zmerajte uhol otočenia  $\alpha_\infty$ , ktorý zodpovedá koncu reakcie, reakčnému času  $t = \infty$ . (Tento roztok už bude ľavotočivý, takže – podľa typu polarimetra – alebo nameriate záporný uhol alebo od nameraného uhla musíte odčítať  $360^\circ$ .)

*Spracovanie nameraných hodnôt:*

Na základe nameraných údajov vypočítajte hodnoty  $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$  a zapíšte ich do tabuľky. Závislosť  $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$  spracujte metódou najmenších štvorcov a zo vzťahov (11) a (10) vypočítajte hodnoty rýchlostnej konštanty  $k_{cA}$  inverzie sacharózy a uhla otočenia  $\alpha_0$ , ktorý nie je možné stanoviť experimentálne. (Bezprostredne po zmiešaní sa nedá zmerať uhol otočenia  $\alpha_0$  pre čas  $t = 0$ , pretože istý čas trvá naplnenie rúrky polarimetra.) Závislosť  $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$  znázorníte graficky.

*Najčastejšie chyby pri meraní:*

1. Zohriatie roztoku na vysokú teplotu, čo spôsobí jeho zhnednutie (karamelizáciu sacharózy).

*Kontrolné otázky:*

1. Napíšte rovnicu reakcie hydrolyzy sacharózy.
2. Prečo je bimolekulová reakcia inverzie sacharózy reakciou 1. poriadku?
3. Čo sa nazýva invertný cukor?

- Prečo sledujeme priebeh inverzie sacharózy v prítomnosti HCl? (Načo sa do roztoku sacharózy pridáva HCl?)
- Prečo je možné priebeh reakcie sledovať polarimetricky meraním uhla otočenia roviny polarizovaného svetla?
- Čo je príčinou optickej aktivity chemických zlúčenín?
- Ako sa mení uhol otočenia  $\alpha_t$  v priebehu inverzie sacharózy?
- Z akej závislosti stanovíte rýchlostnú konštantu?
- V akých jednotkách stanovíte rýchlostnú konštantu inverzie sacharózy?
- Viete vypočítať počiatočnú koncentráciu sacharózy a vody?

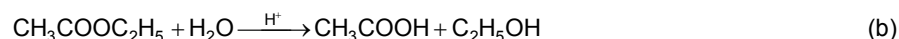
## 10.2 HYDROLÝZA ETYLESTERU KYSELINY OCTOVEJ

### Cieľ práce:

Sledujte kinetiku izotermickej hydrolyzy etylacetátu a stanovte rýchlostnú konštantu tejto reakcie.

### Teoretický úvod:

Octan etylový v kyslom prostredí hydrolyzuje za vzniku kyseliny octovej a etanolu:



Pretože voda v reakčnej zmesi je vo veľkom nadbytku, rýchlosť reakcie (b) pri danej teplote závisí len od koncentrácie octanu etylového a rýchlosť zmeny koncentrácie octanu etylového s časom vyjadruje rýchlostná rovnica reakcií 1. poriadku (1). V jej integrovanom tvare (3, 4)  $c_{0A}$  je koncentrácia octanu etylového v čase  $t = 0$ ,  $c_A$  je jeho koncentrácia v čase  $t$  a  $k_{cA}$  je rýchlostná konštantá reakcie (b).

Keďže v dôsledku priebehu reakcie (b) vzrastá celková kyslosť reakčnej zmesi, priebeh hydrolyzy octanu etylového možno sledovať titráciou odmerným roztokom hydroxidu sodného. V tomto prípade pre riešenie rovnice (3) využijeme vzťah (7), ktorý za predpokladu, že aditívnou vlastnosťou sústavy je objem odmerného roztoku NaOH, môžeme písať v tvare

$$\frac{c_{0A}}{c_A} = \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t} \quad (12)$$

kde  $V_0$  je objem odmerného roztoku NaOH potrebný na stitrovanie  $\text{H}^+$  iónov v čase  $t = 0$  (na začiatku reakcie),  $V_t$  je objem NaOH zodpovedajúci titrácii v čase  $t$  (v priebehu reakcie) a  $V_\infty$  je objem NaOH zodpovedajúci času  $t = \infty$  (koncu reakcie).

Úpravou vzťahov (3) a (12) dostaneme rýchlostnú rovnicu v tvare

$$\ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t} = k t \quad (13)$$

resp.

$$\ln (V_\infty - V_t) = \ln (V_\infty - V_0) - k t \quad (14)$$

Z rovnice (14) je zrejmé, že závislosť  $\ln (V_\infty - V_t) = f(t)$  je lineárna s úsekom

$$b = \ln (V_\infty - V_0) \quad (15)$$

a smernicou

$$a = -k \quad (16)$$

### Pomôcky:

Termostat, nádoba s chladiacou zmesou, elektrický varič alebo plynový kahan, trojnožka a sieťka, 2 ks Erlenmayerove banky 250 cm<sup>3</sup> a 100 cm<sup>3</sup> so zábrusom, zátka, 1 ks odmerný valec 250 cm<sup>3</sup>, 1 ks odmerný valec 10 cm<sup>3</sup>, 3 ks titračné banky, 2 ks nedielikované pipety 5 cm<sup>3</sup>, spätný chladič, 1 ks kadička 250 cm<sup>3</sup>, etylester kyseliny octovej, vodné roztoky HCl ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) a NaOH ( $c = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ ), fenolftaleín, byreta 50 cm<sup>3</sup>.

### Pracovný postup:

Do Erlenmayerovej banky s objemom 250 cm<sup>3</sup> odmerným valcom dajte 200 cm<sup>3</sup> HCl s koncentráciou 1 mol dm<sup>-3</sup> a ponorte ju do termostatu, ktorého teplota je nastavená na zvolenú teplotu (27 až 33 °C). Asi po 10 minútach do banky pridajte 10 cm<sup>3</sup> octanu etylového, zmes krátko pretrepte a začnite merať čas. Erlenmayerovu banku zazátkujte a vložte späť do termostatu.

Vzorky z reakčnej zmesi odoberajte v časoch  $t = 5, 15, 30, 45, 60, 75$  a 90 minút. Všetky vzorky odoberajte nasledujúcim spôsobom: do titračnej banky vopred dajte 50 cm<sup>3</sup> destilovanej vody, vložte ju do nádoby s ľadom a vodou a vychladte na teplotu 0 až 5 °C. Z reakčnej zmesi suchou pipetou odoberte 5 cm<sup>3</sup> vzorky do ochladenej vody v titračnej banke. Znížením teploty sa rýchlosť chemickej reakcie zabrzdí. Takto zriadenú a ochladenú vzorku titrujte odmerným roztokom NaOH s koncentráciou 0,2 mol dm<sup>-3</sup> na fenolftaleín do slaboruzového sfarbenia. Namerané hodnoty  $V_t$  zapisujte do tabuľky. Počas celého merania sledujte teplotu termostatu (t.j. teplotu reakcie), ktorá musí byť konštantná. Odporúčaná teplota reakcie je medzi 25 – 30 °C.

Po prvej titrácii do zábrusovej Erlenmayerovej banky odoberte asi 100 cm<sup>3</sup> reakčnej zmesi, nasadte na ňu spätný chladič a zahrievajte ju na variči alebo nad kahanom pri miernom varení (s použitím varných kamienkov) jeden a pol hodiny. Za týchto podmienok reakcia (a) prebehne do konca. Po ochladení odoberte 5 cm<sup>3</sup> vzorky a postupom uvedeným vyššie určite hodnotu  $V_\infty$ .



$T = \dots\dots\dots$  °C

$V_{\infty} = \dots\dots\dots$  cm<sup>3</sup>

$t / \text{min}$	5	15	30	45	60	75	90
$V_t / \text{cm}^3$							
$\ln [(V_{\infty} - V_t) / \text{cm}^3]$							

**Dôležité:** Bezprostredne po ukončení titrácie roztokom NaOH byretu dôkladne vymyte destilovanou vodou. Z byrety potom opatrne vyberte kohút a tiež ho dôkladne opláchnite destilovanou vodou.

*Spracovanie nameraných hodnôt:*

Pre všetky časy na základe zistených objemov titračného činidla vypočítajte hodnoty  $\ln (V_{\infty} - V_t)$  a zapíšte ich do tabuľky, uvedenej vyššie. Závislosť (13)  $\ln (V_{\infty} - V_t) = f(t)$  spracujte metódou najmenších štvorcov a podľa vzťahu (15) určite hodnotu rýchlostnej konštanty reakcie (b).

Závislosti  $V_t = f(t)$  a  $\ln (V_{\infty} - V_t) = f(t)$  znázorníte graficky.

*Najčastejšie chyby pri meraní:*

1. Nesprávne titrovanie.
2. Teplota reakcie nie je udržiavaná na konštantnej hodnote.
3. Nesprávne zvolená teplota reakcie ( $t < 20$  °C alebo  $t > 35$  °C).

*Kontrolné otázky:*

1. Napíšte rovnicu reakcie hydrolýzy octanu etylového.
2. Prečo bimolekulová reakcia octanu etylového s vodou nie je reakciou druhého poriadku?
3. Prečo vzorku, ktorú ideme titrovať, vlejeme do schladenej vody?
4. Prečo nie je vhodné meranie uskutočňovať pri teplotách nad 35 °C a pod 20 °C?
5. Je dôležité, aby koncentrácia titračného činidla bola presná?
6. Viete vypočítať počiatočné koncentrácie octanu etylového a vody?

# 11 KINETIKA CHEMICKÝCH REAKCIÍ VYŠŠÍCH PORIADKOV

## Cieľ práce:

Preštudujte kinetiku reakcie fenolftaleínu v alkalickom roztoku, stanovte poriadok reakcie a rýchlostné konštanty.

## Teoretický úvod:

Fenolftaleín je jedným z najbežnejších acidobázických indikátorov (popri svojom použití ako aktívna zložka niektorých preháňadiel). Netvorí však len jednoduchý acidobázický pár  $\text{HIn} - \text{In}^-$ . Štruktúra jednotlivých foriem fenolftaleínu je znázornená na obrázku. Fenolftaleín je bezfarebný pri  $\text{pH} < 8$ . Táto bezfarebná forma má štruktúru (1), zjednodušene  $\text{H}_2\text{f}$ . Keď hodnota  $\text{pH}$  stúpa od 8 ku 10, oba fenolické protóny sa odštiepia približne rovnako ľahko a laktónový kruh sa roztvorí, čím dostávame známu ružovočervenú formu (2),  $\text{f}^{2-}$ . Pri ešte vyššej hodnote  $\text{pH}$  ružová farba pomaly zaniká za vzniku štruktúry (3),  $\text{fOH}^{3-}$ . Všetky farebné zmeny sú obojsmerné. Premena  $\text{H}_2\text{f}$  na  $\text{f}^{2-}$  je extrémne rýchla a je úplne skončená pri  $\text{pH} = 11$ , zatiaľ čo premena  $\text{f}^{2-}$  na  $\text{fOH}^{3-}$  pri vyššej hodnote  $\text{pH}$  je dostatočne pomalá na to, aby sa jej rýchlosť dala ľahko merať. Keďže forma  $\text{f}^{2-}$  je intenzívne sfarbená, zmenu  $\text{f}^{2-}$  na  $\text{fOH}^{3-}$  je možné sledovať meraním zmien absorbancie alkalického roztoku fenolftaleínu.

Reakciu fenolftaleínu v alkalickom roztoku opisuje rovnica  $\text{f}^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{fOH}^{3-}$  a časovú zmenu koncentrácie  $\text{f}^{2-}$  vyjadruje vzťah

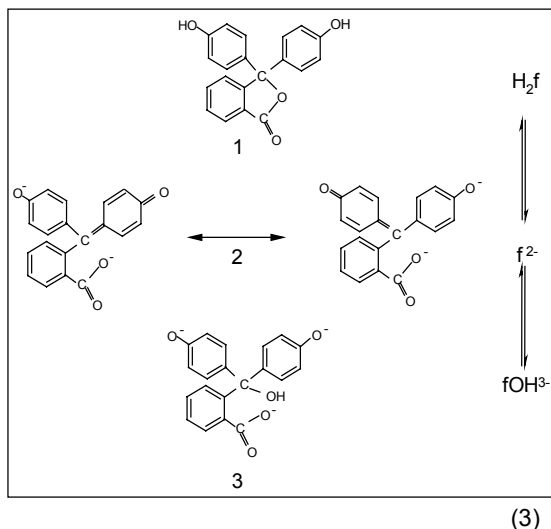
$$-\frac{dc_{\text{f}^{2-}}}{dt} = k(c_{\text{f}^{2-}})^a(c_{\text{OH}^-})^b \quad (1)$$

V práci sa používa silne alkalický roztok obsahujúci len stopy fenolftaleínu, takže koncentrácia  $\text{OH}^-$  prevyšuje koncentráciu  $\text{f}^{2-}$  minimálne  $10^4$ -násobne. V priebehu každého pokusu zostáva teda koncentrácia  $\text{OH}^-$  iónov v podstate konštantná a rýchlostnú rovnicu môžeme prepísať do tvaru:

$$-\frac{dc_{\text{f}^{2-}}}{dt} = k_1(c_{\text{f}^{2-}})^a \quad (2)$$

V tejto rovnici

$$k_1 = k(c_{\text{OH}^-})^b$$



a reakcia je teda reakciou  $a$ -teho poriadku voči fenolftaleínu (resp. voči forme  $\text{f}^{2-}$ ); býva nazývaná tiež reakciou pseudo  $a$ -teho poriadku. Ak je reakcia prvého poriadku voči  $\text{f}^{2-}$  ( $a = 1$ ), závislosť  $\ln c_{\text{f}^{2-}}$  od času by mala byť priamková so smernicou  $-k_1$ :

$$\ln c_{\text{f}^{2-}} = \ln c_{0\text{f}^{2-}} - k_1 t \quad (4)$$

Podľa Beerovho zákona absorbancia roztoku je priamo úmerná koncentrácii:

$$A = \text{const } c_{\text{f}^{2-}} \quad \text{a teda}$$

$$\ln A = \ln \text{const} + \ln c_{\text{f}^{2-}} = \ln \text{const} + \ln c_{0\text{f}^{2-}} - k_1 t = \ln A_0 - k_1 t \quad (5)$$

Pokiaľ meriame na spektrometri ovládanom počítačom alebo na kolorimetri ovládanom cez CBL2 grafickou kalkulačkou, môžeme vyhodnocovať priamo exponenciálnu závislosť

$$A = A_0 e^{-k_1 t} \quad (6)$$

Poriadok reakcie  $b$  voči iónom  $\text{OH}^-$  a hodnotu rýchlostnej konštanty  $k$  môžeme určiť zlogaritmovaním vzťahu (3):

$$\ln k_1 = \ln k + b \ln c_{\text{OH}^-} \quad (7)$$

Vhodné rýchlosti rozkladu farebnej formy fenolftaleínu poskytujú roztoky  $\text{NaOH}$  v rozmedzí koncentrácií  $0,05 - 0,30 \text{ mol dm}^{-3}$ . Pre danú koncentráciu  $\text{NaOH}$  rýchlosť reakcie vzrastá s rastúcou iónovou silou. Túto závislosť je možné vysvetliť skutočnosťou, že reakcia zahŕňa približenie dvoch negatívne nabitých nábojov a ich vzájomné odpudzovanie klesá v prostredí obsahujúcom inertné ióny. Aby sa dodržala konštantná iónová sila, zarobia sa zásobné roztoky  $\text{NaOH}$  a  $\text{NaCl}$  s koncentraciami  $0,30 \text{ mol dm}^{-3}$  a menej koncentrované roztoky  $\text{NaOH}$  sa pripravujú zriedovaním zásobného roztoku  $\text{NaOH}$  roztokom  $\text{NaCl}$ . Absorbanciu roztoku ako funkciu času meriame na spektrometri pri vlnovej dĺžke maxima absorbancie fenolftaleínu ( $550 \text{ nm}$ ) alebo v kolorimetri s použitím zelenej ledky (resp. zeleného filtra).

## Vyžadované vedomosti:

Lambertov-Beerov zákon, poriadok chemickej reakcie a spôsoby jeho stanovenia, metóda najmenších štvorcov.

## Pomôcky:

Vodné roztoky  $\text{NaOH}$  a  $\text{NaCl}$  s koncentraciami  $0,30 \text{ mol dm}^{-3}$ , 1 %-ný roztok fenolftaleínu v etanole (bežný roztok indikátora), 2 ks dielikovaná pipeta  $5 \text{ cm}^3$ , 3 ks kadička  $25 \text{ cm}^3$ , spektrometer alebo kolorimeter, kyvety, stopky.

## Pracovný postup:

Zo zásobných roztokov  $\text{NaOH}$  a  $\text{NaCl}$  si pripravte ďalšie roztoky  $\text{NaOH}$  s koncentraciami  $0,05$ ;  $0,10$ ;  $0,15$ ;  $0,20$  a  $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$  s objemom  $6 \text{ cm}^3$ . Spektrometer, resp. kolorimeter si pripravte na meranie podľa návodu, priloženého k prístroju. K danému roztoku  $\text{NaOH}$

v 25 cm<sup>3</sup> kadičke pridajte roztok fenolftaleínu (stačí 1 kvapka), zamiešajte, potrebné množstvo prelejte do kyvety s hrúbkou 1 cm, vložte do spektrometra a merajte absorbanciu 5 minút (resp. podľa nastavenia spektrometra). Meranie prebieha pri laboratórnej teplote, ktorú si zapíšete nad tabuľku. Nezabudnite zmerať aj zásobný roztok NaOH.

*Spracovanie nameraných hodnôt:*

Spracovanie nameraných hodnôt bude závisieť od použitého prístroja. Výsledky meraní zapíšete do tabuľky a pomocou vzťahov (5) alebo (6) stanovte hodnoty rýchlostných konštánt  $k_1$ . Z takto získaných hodnôt zostrojíte závislosť (7), z ktorej lineárnou regresiou (metódou najmenších štvorcov) stanovíte hodnotu rýchlostnej konštanty  $k$  a poriadku reakcie voči iónom OH<sup>-</sup>  $b$ . Celkový poriadok reakcie  $n = 1 + b$ . (Ak vyjde  $b = 1$ ,  $k$  môžete určiť tiež zo smernice priamky  $k_1 = k c_{\text{OH}^-}$ ).

**Tabuľka**  $T = \dots\dots\dots$  °C

$c_{\text{NaOH}} / \text{mol dm}^{-3}$	0,05			0,10			0,15			...
č.	$t / \text{min}$	A	$\ln A$	$t / \text{min}$	A	$\ln A$	$t / \text{min}$	A	$\ln A$	...
1										
.....										
10										

$k_1 / \text{min}^{-1}$				
$\ln k_1$				
$\ln c_{\text{OH}^-}$				

*Najčastejšie chyby pri meraní:*

1. Nepresné zriedovanie zásobného roztoku NaOH, nedodržanie konštantnej iónovej sily.
2. Nepresné určenie času meraní (intervalov medzi meraniami).

*Kontrolné otázky:*

1. Čo je to poriadok a molekulovosť reakcie?
2. Potrebujete na stanovenie rýchlostných konštánt poznať presnú koncentráciu fenolftaleínu a hodnotu absorbancie v nulovom čase?
3. Čo nalejete do referenčnej kyvety spektrometra?
4. Zdôvodnite farbu svetla použitého pri sledovaní absorbancie roztokov fenolftaleínu.

**I. NÁVODY NA LABORATÓRNE CVIČENIA**

1. ŠIMON, P. a kol. *Laboratórne cvičenia z fyzikálnej chémie*. Bratislava : Vydavateľstvo STU 1998. ISBN 80-227-1113-6.
2. DANIELS, F. et al. *Experimental Physical Chemistry, 7th Ed.* New York : McGraw-Hill 1970.
3. HALPER, A. M. *Experimental Physical Chemistry – A Laboratory Textbook*, 2nd Ed., London : Prentice Hall 1997.
4. NEVĚČNÁ, T. *Praktikum z fyzikální chemie*. Olomouc : Univerzita Palackého 1990.
5. CÍDLOVÁ, H. *Laboratorní cvičení z fyzikální chemie*. Brno : PdF MU 2003.
6. ŠOBR, J. a kol. *Návody pro laboratorní cvičení z fyzikální chemie*; dostupné na <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/software.html>
7. *Undergraduate Experiments in Physical Chemistry*. Oxford University, dostupné na <http://cartwright.chem.ox.ac.uk/tlab/experiments.html>
8. GARLAND, C. W., NIBLER, J. W., SHOEMAKER, D. P. *Experiments in Physical Chemistry*, 8th Rev. Edition, McGraw Hill Publishers 2008. ISBN 9780072828429.

**II. UČEBNICE FYZIKÁLNEJ CHÉMIE**

1. ATKINS, P. W. *Fyzikálna chémia*, 6. vydanie, Bratislava : Oxford – Vydavateľstvo STU 1999.
2. BISKUPIČ, S., KELLŐ, V., STAŠKO, A., VAVRA, J. *Fyzikálna chémia I, II*. Bratislava : Alfa 1991.
3. ULICKÝ, L. *Fyzikálna chémia I, II*. Trnava : UCM 1999.
4. KELLŐ V., Tkáč A. *Fyzikálna chémia*. 1. – 3. vydanie. Bratislava : Alfa 1969-1976.
5. MOORE, W. J. *Fyzikální chemie*. Praha : SNTL 1981.
6. MONK, P. *Physical Chemistry (Understanding our Chemical World)*. Chichester : Wiley 2004.
7. NOVÁK, J. a kol.: *Fyzikální chemie pro bakalářský/magisterský kurs* dostupné na <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/index.html>, resp. cez [www.vscht.cz/eso](http://www.vscht.cz/eso)

### III. ZBIERKY PRÍKLADOV Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

1. BISKUPIČ, S., KOVAŘÍK, P., LISÝ, J. M., VALKO, L. *Príklady a úlohy z fyzikálnej chémie I, II*. Bratislava : STU 1996.
2. <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/index.html>

### PRÍLOHA: Tabuľky hustoty vody a vzduchu

#### 1. Hustota $\rho$ vody pri teplotách 0 – 100 °C

Teplota / °C	$\rho / \text{kg m}^{-3}$
0	999,868
1	999,927
2	999,968
3	999,992
4	1000,000
5	999,992
6	999,968
7	999,929
8	999,876
9	999,808
10	999,727
11	999,632
12	999,525

Teplota / °C	$\rho / \text{kg m}^{-3}$
13	999,404
14	999,271
15	999,126
16	998,970
17	998,801
18	998,622
19	998,432
20	998,230
21	998,019
22	997,797
23	997,565
24	997,323
25	997,071

Teplota / °C	$\rho / \text{kg m}^{-3}$
26	996,810
27	995,539
28	995,259
29	995,971
30	995,673
40	992,240
50	988,070
60	977,810
70	988,070
80	971,530
90	965,340
100	955,380

## 2. Hustota $\rho$ suchého vzduchu pri rôznych teplotách a tlakoch

Teplota / °C	$\rho$ / kg m <sup>-3</sup> pri tlaku $p$ / kPa					
	94,659	95,992	97,325	98,568	99,992	101,325
0	1,208	1,225	1,242	1,259	1,276	1,293
1	1,204	1,221	1,238	1,255	1,272	1,288
2	1,199	1,216	1,233	1,250	1,267	1,284
3	1,195	1,212	1,229	1,246	1,262	1,279
4	1,191	1,207	1,224	1,241	1,258	1,274
5	1,186	1,203	1,220	1,236	1,253	1,270
6	1,182	1,199	1,215	1,232	1,249	1,265
7	1,178	1,194	1,211	1,228	1,244	1,261
8	1,174	1,190	1,207	1,223	1,240	1,256
9	1,169	1,186	1,202	1,219	1,235	1,252
10	1,165	1,182	1,198	1,215	1,231	1,247
11	1,161	1,178	1,194	1,210	1,227	1,243
12	1,157	1,173	1,190	1,206	1,222	1,239
13	1,153	1,169	1,186	1,202	1,218	1,234
14	1,149	1,165	1,181	1,198	1,214	1,230
15	1,145	1,161	1,177	1,193	1,210	1,226
16	1,141	1,157	1,173	1,189	1,205	1,221
17	1,137	1,153	1,169	1,185	1,201	1,217
18	1,133	1,149	1,165	1,181	1,197	1,213
19	1,129	1,145	1,161	1,177	1,193	1,209
20	1,126	1,141	1,157	1,173	1,189	1,205
21	1,122	1,137	1,153	1,169	1,185	1,201
22	1,118	1,134	1,149	1,165	1,181	1,197
23	1,114	1,130	1,145	1,161	1,177	1,193
24	1,110	1,126	1,142	1,157	1,173	1,189
25	1,107	1,122	1,138	1,153	1,169	1,185
26	1,103	1,118	1,134	1,149	1,165	1,181
27	1,099	1,115	1,130	1,146	1,161	1,177
28	1,096	1,111	1,126	1,142	1,157	1,173
29	1,092	1,107	1,123	1,138	1,153	1,169
30	1,088	1,104	1,119	1,134	1,150	1,165