

1.1. Stanovení závislosti rozpustnosti kyslíku ve vodě na teplotě



Je-li kapalná fáze v kontaktu s plynnou fází za konstantní teploty a tlaku dochází k odpařování složek roztoku do plynné fáze a současně jsou plynné složky pohlcovány fází kapalnou. Tento proces je dynamický a pokud je soustava soustavou uzavřenou (tj. nedochází k výměně hmoty s okolím) dojde po určité době ke stavu termodynamické rovnováhy při níž jsou si aktivity složek roztoku a plynné fáze rovny. Současně soustava nabývá minima možné hodnoty své Gibbsovy energie. V tomto stavu pozorujeme, že je konstantní, jak hodnota tlaku všech složek v plynné fázi tak i koncentrace složek v kapalné fázi. Obvykle hovoříme o tom že jsou páry nad kapalinou nasyceny složkami roztoku a v kapalné fázi je dosažena hranice rozpustnosti složek převládajících v plynné fázi. Velmi důležitou soustavou tohoto typu je soustava voda–kyslík–oxid uhličitý ($\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{CO}_2$).

Rozpuštění plynů ve vodě a naopak jejich uvolňování do atmosféry se stalo a je rozhodujícím faktorem vzniku a trvání života na Zemi. V současné etapě evoluce na rovnovážné koncentraci kyslíku v hydrosféře a v atmosféře závisí stabilita dýchajících forem života (např. ryby a savci). Udržení rovnovážné koncentrace CO_2 v hydrosféře a v atmosféře je naopak důležité pro stabilitu CO_2 asimilujících forem (zelené vodní řasy a rostliny).

Rozpustnost O_2 a CO_2 se snižuje s teplotou (viz **TABULKA 1**) a naopak zvyšuje s tlakem. Různé formy života jsou různě náročné koncentraci těchto plynů ve svém prostředí. Prakticky v každé kapalině je rozpuštěno větší nebo menší množství kyslíku. Například rovnovážná koncentrace kyslíku v etanolu při teplotě $20\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku vzduchu $101,3\text{ kPa}$ je $40\text{ mg O}_2/\text{l}$, v glycerinu je však pouze asi $2\text{ mg O}_2/\text{l}$. Odstranění rozpuštěných plynů se provádí například probubláváním inertním plynem nebo i chemicky (kyslíku lze odstranit z vody přidávkem siřičitanu sodného).

Stanovení koncentrace kyslíku se provádělo dříve titrací podle WINKLERA, elektrochemické měření je však postupem jednodušším. Kyslíková sonda obsahuje v nejjednodušším případě pracovní elektrodu (katodu) a anodu. Obě elektrody se nacházejí v prostředí elektrolytu, který je oddělen od vzorku přes selektivní membránu propouštějící rozpuštěný kyslík. Na pracovní elektrodě se redukuje molekuly kyslíku na hydroxidové anionty. Při této elektrochemické reakci protéká čidlem proud od anody ke katodě. Čím více je kyslíku v měřeném vzorku, tím větší je proudový signál. Měřič rozpuštěného kyslíku je zkalibrován a přepočte tento signál na koncentraci kyslíku v měřeném vzorku.



ÚKOL: Určete závislost rozpustnosti kyslíku v destilované vodě na teplotě v intervalu cca $1-40\text{ }^\circ\text{C}$ a porovnejte ji s tabelovanými hodnotami. Sledujte i změny pH. Zjistěte jak dlouho trvá odstranění kyslíku přidávkem siřičitanu, nebo probubláváním inertním plynem (např. N_2).



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Voda destilovaná a led. Přístroj pro měření teploty, obsahu kyslíku a pH (např. Orion 4 Star pH/DO). Vzduchování (akvarijní kompresor a vzduchovací kamínek). Stopky. Elektromagnetické míchadlo s ohřevem. Kádinka 500ml. Ochranné roztoky pro čidla. Siřičitan sodný krystalický (nebo zdroj inertního plynu).



POSTUP: Dle přiloženého návodu se seznámíme s obsluhou přístroje k měření teploty t , kyslíku (DO) a pH . Předběžně si vyzkoušíme manipulace s čidly a kádinkou.

1. Sledování ustavení rovnovážné koncentrace kyslíku za laboratorní teploty:

- a) Do čisté kádinky nalijeme asi 300ml destilované vody o laboratorní teplotě tj. cca (20-25)°C. Kádinku s vodou umístíme na elektromagnetickou míchačku. Kádinku podložíme tepelně izolační podložkou.
 - b) Do kádinky vložíme míchadlo a zavěsíme nad dno vzduchovací kamínek. Čidla ponoříme do vody tak, aby nemohly být poškozeny rotujícím míchadlem. Zapneme míchadlo.
 - c) Spustíme stopky. Změříme výchozí signály: t (teplota), pH , DO (obsah kyslíku v mg/l).
 - d) Zapneme vzduchování. Přesně po 1 minutě vzduchování vypneme a do 30 sekund zapíšeme teplotu, pH a signál DO. Po té opět vzduchování na 1 minutu zapneme.
 - e) Tímto způsobem zapisujeme signály z čidel v závislosti na čase až do ustavení rovnovážného stavu kyslíku (DO).
2. **Odstranění kyslíku** (použijeme vodu z předešlého měření). Zapneme míchadlo a postupujeme dle bodu 1c), místo vzduchování do kádinky nasypeme na špičku nože krystalky siřičitanu sodného (siřičitan můžeme nahradit i vzduchováním inertním plynem). Další postup dle 1d) až 1e).
3. **Sledování závislosti rovnovážné koncentrace kyslíku na teplotě.**
- a) Připravíme měření dle bodu 1a) až 1b).
 - b) Do kádinky přidáme led (cca 150cm³). Zapneme vzduchování a čekáme až se teplota směsi přiblíží cca 1°C a obsah kyslíku dále nevzrůstá. Je-li třeba doplňujeme ledem tak, aby na hladině stále plavala cca 1cm vrstva ledové tříště.
 - c) Na chvíli vypneme vzduchování a postupujeme dle bodu 1c) až 1d).
 - d) Pokud teplota klesá mezi měřeními o méně nežli 1°C, vyjmeme termoizolační podložku. Pokud již ani toto opatření nestačí začneme zahřívat zapnutím ohřevu na elektromagnetické míchače. Měříme až do dosažení teploty 40°C.



PROTOKOL: Pro teplotu laboratorní: **Tabulka 1:** čas, signály z čidel (t , pH , DO).

Společný graf 1: Závislost signálů z čidel na čase za laboratorní teploty.

Tabulka 2: čas po přidavku siřičitanu, signály z čidel (t , pH , DO). Po ohřev: **Tabulka 3:** čas, hodnoty signálů z čidel zaznamenané při ohřevu. **Společný graf 2:** experimentálně změřená závislost rozpustnosti kyslíku a pH na teplotě doplněná o tabelovanou závislost sestrojenou z dat, které uvádí **TABULKA 1** tohoto návodu.

TABULKA 1: Závislost rozpustnosti kyslíku a oxidu uhličitého (mg/l) na teplotě při tlaku vzduchu 1Atm.

$t/^\circ\text{C}$	0	5	10	15	20	25	30	35	40
O ₂	14,8	12,9	11,5	10,4	9,45	8,69	8,05	7,52	7,07
CO ₂	1,22	-	0,85	-	0,62	-	0,47	-	-