

8. Elektrody

8.c. Stanovení 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, pokud je soustava soustavou uzavřenou (tj. nedochází k výměně hmoty s okolím) dojde po určité době ke stavu termodynamické rovnováhy, při které jsou si aktivity složek roztoku a plynné fáze rovny. Tímto způsobem se chovají také složky zemské atmosféry a hydrosféry.

Tlak standardní zemské atmosféry při hladině moře je $p_0 = 1 \text{ Atm}$ tj. 101325 Pa . Atmosféra měla v roce 1962 v objemových % následující složení (N_2 –78.084%, O_2 –20.9476%, Ar –0.934%, CO_2 –0.0314%, Ne –0.001818%, He –0.000524%, CH_4 –0.0002%). Složení hydrosféry je různé, liší v obsahu zejména obsahem NaCl na pevnině a v mořích.

Mezi vodou a atmosférou dochází k výměně složek. Voda se odpařuje a plyny jsou ve vodě rozpouštěny. Je-li dosaženo za dané teploty a tlaku rovnovážné koncentrace kyslíku ve vodě, hovoříme o dosažení 100% saturace vody kyslíkem. Vzhledem k dalším dějům ve vodě a v atmosféře se však skutečná saturace může od hodnoty 100% lišit. Podobně se chovají i ostatní složky jako je CO_2 nebo N_2 . Protože tlak plynů v atmosféře je nízký a obsah vody v sladké vodě vysoký je možné chování složek zjednodušit až na soustavu H_2O -čistý plyn.

Na rozpouštění kyslíku ve vodě můžeme pohlížet jako na termodynamickou rovnováhu:



kteřá je popsána termodynamickou rovnovážnou konstantou

$$K_{DO} = \frac{a_{O_2}^{aq}}{a_{O_2}^g a_{H_2O}^l} \doteq \frac{x_{O_2}^{aq}}{p_{O_2}^g} = \frac{1}{H^{px}} \quad (8.2.)$$

Pro aktivitu kyslíku ve vodě platí $a_{O_2}^{aq} = \gamma \cdot x_{O_2}^{aq}$, kde aktivitní koeficient γ je blízký hodnotě 1 a tak aktivitu lze nahradit molárním zlomkem kyslíku ve vodě $x_{O_2}^{aq}$.

Pro aktivitu kyslíku v plynné fázi platí $a_{O_2}^g = f_{O_2}^g/p_0 = \phi p_{O_2}^g/p_0 = p_i$, kde $f_{O_2}^g$ je fugacita kyslíku a ϕ fugacitní koeficient nabývající pro nízké tlaky plynů v zemské atmosféře hodnoty 1. Proto lze aktivitu kyslíku v atmosféře nahradit jejím parciálním tlakem p_i v jednotkách *Atm*.

Voda je i přes jistý obsah kyslíku prakticky čistou látkou (rozpouštědlem), přísluší jí tedy aktivita $a_{H_2O}^l = x_{H_2O}^l \doteq 1$. Hodnota H^{px} v rovnici (8.2.) je tzv. Henryho konstantou, která závisí zejména na teplotě ale i obsahu solí ve vodě (na tzv. Salinitě).

Vzhledem k přijatým aproximacím pro aktivity ve vztahu (8.2.) platí pro rovnováhu mezi koncentrací kyslíku v čisté vodě $x_{O_2}^{aq}$ a jeho parciálním tlakem nad hladinou $p_{O_2}^g$ jednoduchý vztah:

$$p_{O_2}^g = x_{O_2}^{aq} \cdot H^{px} \quad (8.3.)$$

který je znám jako Henryho zákon. Index „ px “ u Henryho konstanty naznačuje, že je v Henryho zákoně použit pro kyslík v plynné fázi jeho parciální tlak a pro obsah kyslíku ve vodě jeho molární zlomek. Existují i jiné formy zápisu zákona.

Experimentální závislost Henryho konstanty na teplotě bývá aproximována funkcí:

$$H^{px} = H_0^{px} \exp \left[-\frac{\Delta_{sol}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (8.4.)$$

kde $T_0 = 298.15K$ a $\Delta_{sol}H$ má význam zředovací entalpie roztoku kyslíku ve vodě. V tabulkách bývá obvykle definována konstanta $C_H = \Delta_{sol}H/R$ a H_0^{px} (tabulka viz **OBRÁZEK 1**).

Rozpustnost O_2 ale i jiných plynů se snižuje s teplotou a naopak zvyšuje s tlakem. Odstranění těchto rozpuštěných plynů z vody se provádí chemicky (např. u kyslíku siřičitanem sodným) nebo probubláváním inertním plynem (např. dusíkem).

Přesné stanovení koncentrace kyslíku ve vodě je možné titrací podle WINKLERA, ale použití ampér metrického kyslíkového čidla s membránou je jednodušší. Kyslíkové čidlo obsahuje v nejjednodušším případě pracovní elektrodu (katodu) a anodu. Obě elektrody (Pb nebo Cd) se nacházejí v prostředí elektrolytu (KOH), 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 kalibrován a převede tento signál na údaj o koncentraci kyslíku.



ÚKOL: Stanovte desaturační a saturační křivku obsahu kyslíku ve destilované vodě při probublávání dusíkem a vzduchem. Stanovte závislost rozpustnosti kyslíku ve vodě na teplotě v intervalu cca 1-35°C, porovnejte ji s tabelovanými hodnotami pro kyslík a dva jiné plyny.



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Voda destilovaná a led. Přístroj pro měření teploty, pH a obsahu rozpuštěného kyslíku (např. Orion 4 Star pH/DO). Vzduchování (akvarijní kompresor a vzduchovací kamínek). Stopky. Elektromagnetická míchačka s ohřevem. Kádinka 500ml. Kapalný dusík v termosce nebo jiný zdroj plynu.



POSTUP: Dle návodu se seznámíme s obsluhou přístroje k měření teploty t , množství rozpuštěného kyslíku (DO) a pH ve vodě.

Měření desaturační křivky kyslíku za laboratorní teploty:

- Do čisté kádinky nalijeme asi 200ml destilované vody o laboratorní teplotě tj. cca (20-25)°C. Kádinku s vodou umístíme na elektromagnetickou míchačku. Kádinku podložíme tepelně izolační podložkou. Zkontrolujeme, zda nemáme zapnuto zahřívání! Připravíme si zdroj plynu – dusík.
- Do vody ponoříme čidla a porézní kamínek. Změříme výchozí signály: t (teplota), pH , DO (obsah kyslíku v mg/l).
- V okamžiku zapnutí probublávání plynem spustíme stopky a měříme obsah rozpuštěného kyslíku (DO) po 1 min intervalech po dobu dokud se hodnota DO mění.
- Po ukončení vzduchování zapíšeme také teplotu a pH .

Měření saturační křivky kyslíku:

a) Použijeme desaturovanou vodu z předešlého měření. Přichystáme si zdroj vzduchu.

b) Za bublávání vzduchem postupujeme podle předcházejících bodů 1b až 1d.

Sledování závislosti rovnovážné koncentrace kyslíku na teplotě.

a) Připravíme měření dle bodu 1a) až 1b) (použijeme však vzduch).

b) Do kádinky přidáme led (cca 150cm^3). Zapneme míchání i vzduchování a čekáme, až se teplota směsi sníží asi na 1°C a sledovaný obsah kyslíku ve směsi již neroste. Je-li třeba, doplňujeme led tak, aby na hladině stále plavala cca 1cm vrstva ledové tříště.

c) Za nejnižší dosažené teploty provedeme několik měření (teplota, pH, DO). Po rozpuštění ledu pokračujeme v měření signálů za postupného ohřívání vody teplem z okolí. Měříme v krocích asi 1°C .

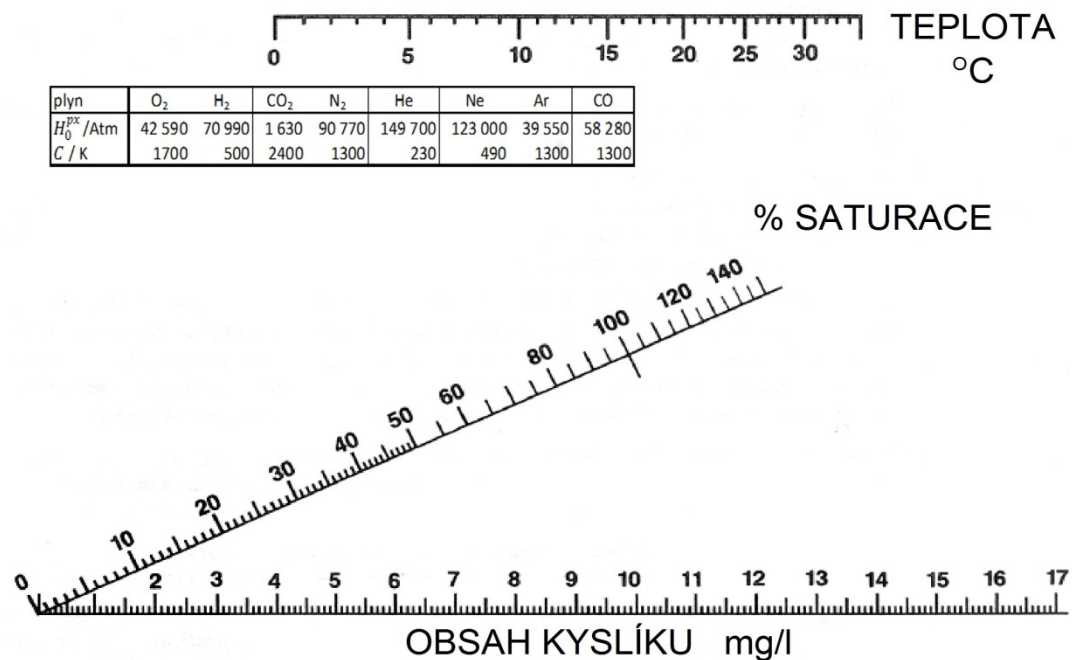
d) Pokud teplota roste mezi měřeními již pomalu, vyjmeme termoizolační podložku. Pokud již ani toto opatření nestačí, začneme zahřívát pomocí elektromagnetické míchačky. Měříme až do dosažení teploty 35°C .



VYHODNOCENÍ: S pomocí tabulky, kterou uvádí **OBRÁZEK 1** pro kyslík a dva další plyny spočteme Henryho konstanty H^{px} dle vztahu (8.4.) pro 8 teplot zvolených v rozmezí $0\text{-}35^\circ\text{C}$. Pro tyto plyny o parciální tlaku, který mají ve standardní atmosféře (použijte objemové složení standardní atmosféry k výpočtu p_i^g jednotkách Atm) a pro zvolené teploty, vypočteme dle Henryho zákona (8.3.) jejich molární zlomek $x_{O_2}^{aq}$ ve vodě. Z tabulek zjistíme hustoty vody ρ_{H_2O} pro zvolené teploty a vypočteme kolik molů kyslíku n_{O_2} je v 1 dm^3 vody. Použijeme tabelované relativní hmotnosti vody a kyslíku pro výpočet rozpustnosti kyslíku ve vodě DO_{calc} v hodnotách $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$. Stejně spočteme rozpustnost každého z vybraných plynů ve vodě DG_{calc} .



PROTOKOL: Tabulky **1a, b, c** pro kyslík a dva další vybrané plyny za jejich tlaku $p_{O_2}^g$ ve standardní atmosféře: zvolené teploty v rozmezí $0\text{-}35^\circ\text{C}$, tyto teploty v Kelvinech, H^{px} , $x_{O_2}^{aq}$, ρ_{H_2O} , n_{O_2} v 1 dm^3 vody, DO_{calc} (resp DG_{calc}). **Společný graf 1:** pro kyslík a dva další vybrané plyny: závislost Henryho konstanty H^{px} na teplotě v rozmezí $0\text{-}35^\circ\text{C}$. **Tabulka 2:** při probublávání dusíkem (desaturace): čas, signály z čidel (t , pH , DO), odečtený (viz **OBRÁZEK 1**) stupeň saturace. **Tabulka 3:** při probublávání vzduchem (saturace): čas, signály z čidel (t , pH , DO), odečtený stupeň saturace. **Společný graf 2:** Závislost stupně saturace kyslíkem na čase při probublávání vzduchem a dusíkem. **Tabulka 3:** čas, hodnoty signálů t a DO z čidel zaznamenané při ohřevu. **Společný graf 3:** experimentálně změřená závislost rozpustnosti kyslíku na teplotě doplněná o tabelované hodnoty kyslíku odečtené z nomogramu (viz **OBRÁZEK 1**) při saturaci 100% a o vypočtené závislosti pro kyslík a vybrané plyny DO_{calc} (resp DG_{calc}) za použití standardního atmosférického tlaku a s užitím čistých plynů o tlaku 1Atm .



OBRÁZEK 1: Monogram teplotní závislosti rozpustnosti kyslíku ve standardní atmosféře při různém stupni saturace vody. Vložená tabulka uvádí parametry H_0^{px} a C teplotní závislosti Henryho konstanty H^{px} různých plynů rozpouštěných v čisté vodě.