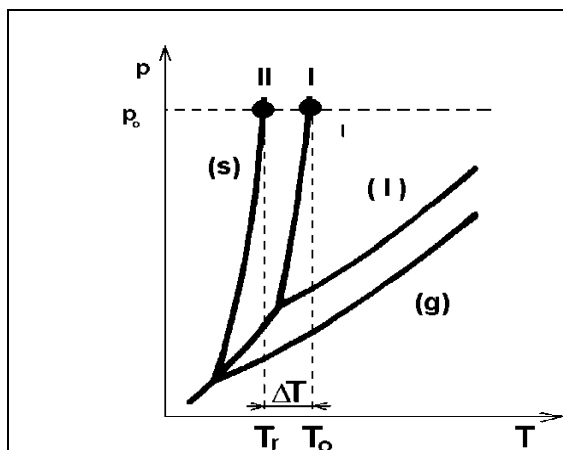


1. Stanovení molární hmotnosti látek



Kryoskopická metoda předpokládá, že pevná fáze, která se začne tvořit při teplotě tuhnutí, jsou krystalky rozpouštědla. A to i v případě, že kapalnou fází tvoří roztok. V roztoku má však chemický potenciál rozpouštědla



OBR. 1: Společné znázornění fázového diagramu čistého rozpouštědla a jeho roztoku. (s)-oblast existence tuhé fáze, (l)-oblast existence kapaliny. (g)- oblast existence plynné fáze. I-fázová hranice pro čisté rozpouštědlo a II-fázová hranice pro roztok. p_0 standardní tlak.

menší hodnotu než v čistém kapalném rozpouštědle. Proto termodynamická rovnováha mezi roztokem a krystalky rozpouštědla nastává při teplotě tuhnutí roztoku T_r (viz **OBR. 1**) tj. při teplotě nižší o hodnotu ΔT nežli v případě rozpouštědla čistého T_0 .

Toto kryoskopické snížení teploty tuhnutí je úměrné molární koncentraci rozpuštěné látky c :

$$\Delta T = K_K \cdot c \quad (1.1.)$$

kde K_K je kryoskopická konstanta rozpouštědla (viz **TABULKA I**).

Molalita c ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) při navážce m rozpouštěné látky o molární hmotnosti M v rozpouštědle o hmotnosti m_R je:

$$c = \frac{m}{m_R \cdot M} \quad (1.2.)$$

Podle vztahu (1.1.) a (1.2.) můžeme stanovit molární hmotnost rozpuštěné látky:

$$M = \frac{K_K \cdot m}{m_R \cdot \Delta T} \quad (1.3.)$$



MĚŘENÍ ROZDÍLŮ DIGITÁLNÍM TEPLoměREM. Digitální teploměry používají jako čidlo teploty termočlánek nebo termistor. Jejich nastavení je třeba kalibrovat. Přesnost závisí na typu čidla, pro kryoskopii je třeba alespoň $\pm 0,005$ °C. Odchyłka od správné teploty může být značná, lze ji určit například z rozdílu mezi měřenou teplotou tuhnutí a tabelovaným bodem tuhnutí čistého rozpouštědla.

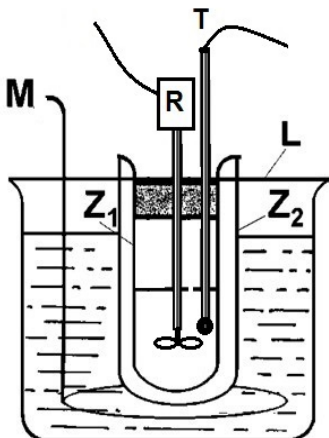


STANOVENÍ KŘIVKY CHLADNUTÍ KRYOSKOPICKY. Sestavujeme aparaturu dle **OBR. 2**. Nádobu na chladicí lázeň (L) naplníme chladicí směsí z ledu a vody. Do lázně vložíme izolační zkumavku (Z_2). Do suché kryoskopické zkumavky (Z_1) odměříme co nejpřesněji 20 cm^3 rozpouštědla, např. benzenu. Hmotnost rozpouštědla určíme z jeho objemu a hustoty (viz **PŘÍLOHA**). Kryoskopickou zkumavku s rozpouštědlem (Z_1) vložíme do zkumavky izolační (Z_2). Utěsníme zátkou s otvory, ve kterých je zasunuto rotační míchadlo (R) a teplotní čidlo (T). Nejprve stanovíme teplotu tuhnutí čistého rozpouštědla. Zapneme digitální teploměr a rotační míchadlo. Pomocí vhodného software v PC provádíme záznam dat pro křivku chladnutí (viz **OBR. 3**). Při vyloučení asi 10% tuhé fáze měření přeručíme. Měření bodu tuhnutí roztoků provádíme stejným způsobem, vhodná počáteční teplota je asi 9 °C. Obsah ledu v chladicí lázni (L) doplňujeme, přebytečnou vodu odléváme.

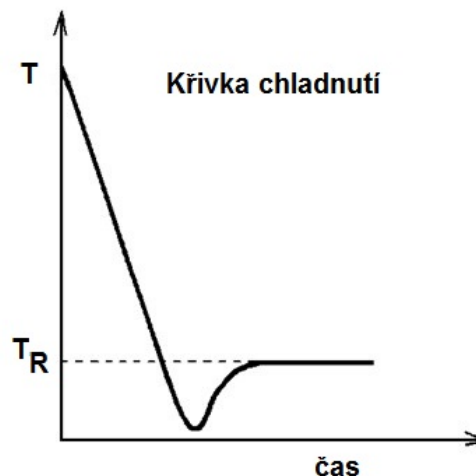
Teplotu tuhnutí rozpouštědla nebo roztoků vyhodnotíme dle **OBR. 3**. Z rozdílu mezi tabelovaným a experimentálním bodem tuhnutí čistého rozpouštědla určíme systematickou odchylku digitálního teploměru.



Rozpouštědla pro kryoskopii mohou být zdraví škodlivé látky (např. benzen). Používáme proto odměrné nádoby na těkavé kapaliny a pracujeme v digestoři.



OBR. 2: Aparatura pro kryoskopii (T-čidlo teploty, Z₁-zkumavka s roztokem, Z₂-izolační zkumavka, L-nádoba s chladicí lázní, M-manuální míchadlo, R-rotační míchadlo)



OBR. 3: Typická křivka chladnutí při kryoskopickém měření. T_R - teplota tání rozpouštědla nebo roztoku.

TABULKA I: Teploty tání T_T a varu T_V . Kryoskopické K_K a ebullioskopické K_E konstanty vybraných čistých rozpouštědel.

rozpouštědlo	$T_T / ^\circ\text{C}$	$K_K / \text{kg}\cdot\text{K mol}^{-1}$	$T_V / ^\circ\text{C}$	$K_E / \text{kg}\cdot\text{K mol}^{-1}$
voda	0,0	1,859	100,0	0,51
kys. octová	16,61	3,57	118,3	3,07
fenol	40,9	7,27	181,7	3,04
naftalen	80,4	6,94	218,0	5,8
CCl ₄	-22,8	30	76,7	4,95
cyklohexanol	20,0	38,28	161,2	-
benzen	5,48	5,069	80,1	2,53

1.a. Stanovení molární hmotnosti naftalenu kryoskopickou metodou



ÚKOL: Stanovte molární hmotnost naftalenu. Snížení teploty tuhnutí naměřte pro tři různě koncentrované roztoky naftalenu v benzenu.



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Aparatura na kryoskopii (viz **OBR. 2**), byreta na odměrování objemu těkavých kapalin (25 cm^3), váženka, lžička, benzen, naftalen, led, stopky.



POSTUP: Stanovíme křivku chladnutí benzenu dle instrukcí v úvodní kapitole. Použijeme 20 cm^3 čistého benzenu. Měření dvakrát opakujeme. Pak odvážíme do lodičky okolo $0,2\text{ g}$ naftalenu na analytických vahách (s přesností na 1 mg) a nasypeme jej do kryoskopické zkumavky. Naftalen rozpustíme a dvakrát určíme teplotu tuhnutí roztoku.

Stejným způsobem změříme teplotu tuhnutí dalších roztoků o koncentracích odpovídajících celkovému přídávku $0,4$ a $0,6\text{ g}$ naftalenu (tj. k předchozímu množství naftalenu přidáváme po $0,2\text{ g}$) v 20 cm^3 benzenu. Vážíme s přesností $0,1\text{ mg}$.



PROTOKOL: Systematická odchylka digitálního teploměru. **Tabulka 1:** V záhlaví sloupců: hmotnost benzenu, navážka naftalenu, naměřené hodnoty bodu tuhnutí čistého rozpouštědla a roztoku doplněné o jejich střední hodnotu a vypočtenou molární hmotnost naftalenu. **Společný graf 1:** křivky chladnutí čistého benzenu a roztoků naftalenu.

1.b. Stanovení dimerační konstanty kyseliny benzoové kryoskopicky



I když se roztok chová ideálně, může se kryoskopicky naměřená molární hmotnost M vypočtená dle vztahu (1.3.) u některých látek odchylovat od molární hmotnosti vypočtené podle jejich sumárního vzorce. Odchyvky mohou být způsobeny zejména disociací nebo i asociací molekul, jak je tomu např. u kyseliny benzoové v nevodném a nepolárním prostředí.

Kyselina benzoová v roztoku benzenu částečně dimerizuje:



Kryoskopickou metodu můžeme v tomto případě využít ke stanovení rovnovážné termodynamické dimerační konstanty kys. benzoové v benzenu K_d :

$$K_d = \frac{a_d}{(a_1)^2} = \frac{m_d/m_*}{\left(m_1/m_*\right)^2} = \frac{n_d \cdot m_* \cdot m_R}{(n_1)^2} \quad (1.5.)$$

kde symboly a_1 (a_d) a m_1 (m_d) označují aktivitu a molalitu monomeru (resp. dimeru), m_* označuje standardní molalitu jejíž hodnota je 1 mol kg^{-1} . n_1 a n_d je látkové množství monomeru a dimeru ve sledovaném roztoku, m_R je hmotnost samotného rozpouštědla – benzenu.

Pro snížení bodu tuhnutí roztoku kyseliny benzoové v benzenu vůči bodu tuhnutí čistého rozpouštědla pak platí:

$$\Delta T = K_K \cdot \frac{n_1 + n_d}{m_R} \quad (1.6.)$$

kde K_K je kryoskopická konstanta benzenu (viz **TABULKA I**).

? **ÚKOL:** Stanovte dimerační konstantu kyseliny benzoové v benzenu. Snížení teploty tuhnutí naměřte nejméně pro tři roztoky o koncentracích (0,2; 0,4; 0,6;...)g kys. benzoové na 20g benzenu.



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Aparatura na kryoskopii (viz **OBR. 2**), byreta na těkavé kapaliny (25 cm^3), váženka, lžička, led, benzen, kyselina benzoová, stopky.



POSTUP: Do kryoskopické zkumavky odměříme z byrety objem benzenu odpovídající hmotnosti 20g. Podle návodu v úvodu kapitoly stanovíme teplotu tuhnutí čistého benzenu. Toto měření opakujeme nejméně třikrát. Na analytických vahách s přesností $0,1 \text{ mg}$ navážíme do lodičky navážku ($0,2 \pm 0,01$) g kyseliny benzoové a vsypeme ji do kryoskopické zkumavky s benzenem. Kyselinu benzoovou v benzenu rozpustíme a stanovíme dvakrát teplotu tuhnutí roztoku. Stejným způsobem změříme teplotu tuhnutí dalších nejméně dvou roztoků kyseliny benzoové, které připravujeme tak, že přidáváme do výchozího roztoku další přesné přibližně stejné navážky ($0,2 \pm 0,01$) g kyseliny benzoové.



VYHODNOCENÍ: POSTUP 1 (ŘEŠENÍM SOUSTAVY DVOU ROVNIC O DVOU NEZNÁMÝCH): Sestavíme rovnici pro látkovou bilanci kyseliny benzoové ve sledovaném roztoku kyseliny benzoové:

$$\frac{m_B}{M_B} = n_1 + 2 \cdot n_d \quad (1.7.)$$

kde m_B je navážka kyseliny benzoové a M_B molární hmotnost její monomerní formy. Vztahy (1.6.) a (1.7.) prepíšeme do tvarů:

$$\Delta T \cdot \frac{m_R}{K_K} = n_1 + n_d \quad (1.8.)$$

$$\frac{m_B}{M_B} = n_1 + 2 \cdot n_d \quad (1.9.)$$

a tuto soustavu dvou rovnic se dvěma neznámými n_1 a n_d vyřešíme. Získané hodnoty n_1 a n_d dosadíme do výrazu pro dimerační konstantu (1.5.).

Hodnotu dimerační konstanty kys. benzoové zpřesníme experimentálním proměřením, výše uvedeným vyhodnocením a následným statistickým zpracováním několika experimentů s různou navážkou kyseliny benzoové v benzenu. K vyhodnocení použijeme všechny možné dvojice.

POSTUP 2 (PROLOŽENÍ TEORETICKOU NELINEÁRNÍ ZÁVISLOSTÍ): Pokud do vztahu (1.6.) dosadíme za n_d výraz $K_d (n_1)^2 / (m_* m_R)$ plynoucí ze vztahu (1.5.) dostaneme:

$$\Delta T = K_K \cdot \frac{n_1 + K_d (n_1)^2 / (m_* \cdot m_R)}{m_R} \quad (1.10.)$$

dosazení výrazu $K_d (n_1)^2 / (m_* m_R)$ pro n_d do rovnice látkové bilance (1.7.) vede k výrazu:

$$\frac{m_B}{M_B} = n_1 + 2 \cdot K_d \cdot (n_1)^2 / (m_* \cdot m_R) \quad (1.11.)$$

který můžeme upravit do tvaru:

$$\frac{2 \cdot K_d}{(m_* \cdot m_R)} \cdot (n_1)^2 + n_1 - \frac{m_B}{M_B} = 0 \quad (1.12.)$$

tato rovnice je vzhledem k hodnotě n_1 kvadratická a hodnotu neznámé n_1 můžeme získat jako kladný kořen:

$$n_1 = \frac{-1 + \sqrt{1 + \frac{8 \cdot K_d m_B}{M_B m_* \cdot m_R}}}{\frac{4 K_d}{m_* \cdot m_R}} \quad (1.13.)$$

Pokud tento výraz pro n_1 dosadíme do vztahu (1.10.), získáme teoretickou závislost snížení bodu tuhnutí benzenu ΔT na nezávisle proměnné navážce kyseliny benzoové m_B (pro rozsáhlost není závislost explicitně uvedena zde v textu). Neznámým parametrem této nelineární složené závislosti bude dimerační konstanta K_d . Parametr K_d získáme podle zásad pro nelineární regresi například za pomoci funkce „řešitel“ v programu MS-EXCEL. Pokud provedeme více měření je možné i na molární hmotnost M_B ve výrazu (1.13.) pohlížet jako na optimalizovaný parametr, jehož hodnota při správně vedeném experimentu odpovídá v mezích experimentální chyby molární hmotností monomeru kyseliny benzoové.



PROTOKOL: hmotnost použitého benzenu m_R . **Tabulka 1:** Pro každou navážku kys. benzoové m_B : naměřené snížení teploty tuhnutí roztoku, zdánlivá molární hmotnost kyseliny benzoové v benzenu vypočtená dle vztahu (1.3.). **Společný graf 1:** závislosti poklesu teploty na čase pro čistý benzen a jednotlivé roztoky.

Při POSTUPU 1: Tabulka 2: vypočtené dílčí dimerační konstanty K_d pro všechny kombinace, průměrná hodnota a chyba měření K_d . **Společný graf 2:** závislost snížení bodu tuhnutí benzenu ΔT na navážce kyseliny benzoové m_B z experimentu a ve dvou teoretických případech: k dimeraci nedochází ($K_d = 0$) a dimerace je úplná ($K_d = \infty$).

Při POSTUPU 2: Tabulka 2: Pro každou navážku kys. benzoové m_B : naměřené snížení teploty tuhnutí roztoku ΔT_{exp} , n_1 vypočtené dle vztahu (1.13.) a optimalizované hodnoty K_d , ΔT_{teo} vypočtené dle vztahu (1.10.), kvadráty odchylek $(\Delta T_{\text{teo}} - \Delta T_{\text{exp}})^2$, suma těchto kvadrátů, dimerační konstanta K_d . **Společný graf 2:** experimentální závislost snížení bodu tuhnutí benzenu ΔT na navážce kyseliny benzoové m_B společně s nelineárním proložením této závislosti.

1.c. Viskozimetrické stanovení střední relativní molární hmotnosti polymerů



Pro viskozitu kapaliny měřenou pomocí kapilárního viskozimetru (viz **OBR. 4**) platí Poiseuilleova rovnice:

$$\eta = C \cdot \rho \cdot t \quad (1.14.)$$

kde C je kalibrační konstanta (uvedena u každého viskozimetru), ρ je hustota kapaliny a t je doba jejího průtoku mezi ryskami Z_1 a Z_2 (viz **OBR. 4**). Při poměrně nízkých koncentracích můžeme ztotožnit hustoty roztoků s hustotou rozpouštědla.

Při viskozimetrickém sledování roztoků polymeru se setkáváme s pojmy relativní, specifické, redukované a vnitřní viskozity. Relativní viskozita udává, kolikrát je viskozita roztoku větší než viskozita η_0 rozpouštědla, v němž je makromolekulární látka rozpuštěna:

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_0 = t / t_0 \quad (1.15.)$$

Specifická viskozita je definována vztahem:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (1.16.)$$

Tato viskozita je v oblasti nízkých koncentrací, kdy se částice v roztoku vzájemně neovlivňují, přibližně úměrná koncentraci roztoku c . Konstantou úměrnosti je redukovaná viskozita, pro niž platí:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{t - t_0}{ct_0} \quad (1.17.)$$

Extrapolací závislosti η_{red} na c k nulové koncentraci rozpuštěného polymeru získáme mezní hodnotu redukované viskozity, která se nazývá vnitřní viskozita η^* (případně limitní viskozitní číslo). Vnitřní viskozita souvisí se střední relativní molekulovou hmotností polymeru M vztahem:

$$\eta^* = K_{\eta^*} \cdot M^a \quad (\text{linearizovaný tvar: } \ln(\eta^*) = \ln(K_{\eta^*}) + a \ln M) \quad (1.18.)$$

Střední relativní molární hmotnost rozpuštěného polymeru můžeme vypočítat, jestliže známe konstanty K_{η^*} a a . Tyto konstanty se zjišťují z lineárního tvaru rovnice)

(1.18.) empiricky použitím monodispersních roztoků o známých molekulových hmotnostech, které jsou stanoveny například osmometrií nebo z rozptylu světla.

V praxi jsou pro určení vnitřní viskozity extrapolací k nulové koncentraci často používány empirické rovnice:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta^* + k_1 (\eta^*)^2 c \quad (1.19.)$$

$$\frac{\ln(\eta / \eta_0)}{c} = \eta^* - k_2 (\eta^*)^2 c \quad (1.20.)$$

Úsek na ose y získaný z lineární regrese těchto závislostí poskytuje hledanou vnitřní viskozitu. Ze směrnic lze zjistit hodnoty konstant k_1 a k_2 , které jsou charakteristické pro daný homogenní systém polymer-rozpouštědlo. Bylo zjištěno, že součet $k_1 + k_2$ poskytuje hodnotu 0,5.

? **ÚKOL:** Stanovte střední molární hmotnost polyethylenglykolu (PEG) měřením průtokové doby různě koncentrovaných roztoků Ubbelohdeho viskozimetrem. Ověřte relaci

✂ $k_1 + k_2 = 0,5$. Viskozimetrické konstanty pro PEG pro 25-30°C jsou $K_{\eta}^* = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1}$, $a = 0,570$.

📄 **POTŘEBY A CHEMIKÁLIE:** Ubbelohdeho viskozimetr viz **OBR. 4** s úzkou kapilárou (typ č. 1), termostat, teploměr, stopky, nálevka, 2 kádinky (50 ml), 2 dělené pipety (10 ml), 1 dělená pipeta (5 ml), injekční stříkačka s hadičkou, 6 odměrných baněk (50 ml), roztok 50 g PEG/dm³.

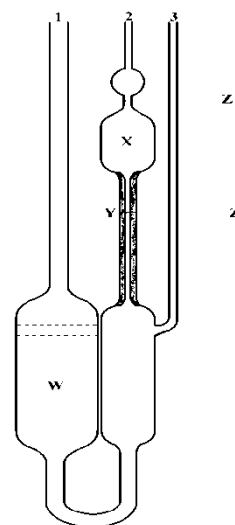
POSTUP: Seznámíme se s funkcí viskozimetru. Zapneme termostat a nastavíme teplotu 25°C. Vypláchneme viskozimetr destilovanou vodou za pomoci nálevky a injekční stříkačky s dlouhou hadičkou. Po několikanásobném promytí naplníme viskozimetr destilovanou vodou tak, aby spodní meniskus hladiny byl mezi dvěma ryskami na rozšířené části viskozimetru *W*. Na rameno 2 nasadíme hadičku s injekční stříkačkou a při utěsnění ramene 3 (aby vznikl podtlak) nasajeme kapalinu až do baničky nad ryskou *Z*₁. Nyní odstraníme hadičku a uvolníme rameno 3. Tím se přeruší sloupec kapaliny pod kapilárou *Y* a průtok není ovlivňován hydrostatickým tlakem kapaliny v dolní části viskozimetru. Několikrát orientačně měříme dobu průtoku. S přesným měřením čekáme tak dlouho, dokud se následně měřené orientační průtokové časy destilované vody mezi ryskami *Z*₁ a *Z*₂ liší o více nežli reakční dobu člověka (2x0,15)s. Dobu temperace využijeme k přípravě roztoků PEG o koncentracích 5, 10, 15, 20, 25 a 30 g PEG/dm³ do odměrných baněk. Přesné měření doby průtoku rozpouštědla (destilované vody) kapilárou provedeme nejméně třikrát. Měření roztoků polymeru provedeme stejným způsobem od roztoku s nejnižší koncentrací již bez vyplachování.

Po skončení měření viskozimetr propláchneme nejméně třikrát destilovanou vodou. Při třetím proplachování ve viskozimetru vodu ponecháme.

📝 **PROTOKOL: Tabulka 1:** hodnoty koncentrace polymeru *c*; tři naměřené průtokové časy *t* pro rozpouštědlo a pro každý roztok, střední hodnoty průtokových časů; hodnoty η_{rel} , η_{sp} , η_{red} a $\frac{\ln(\eta/\eta_0)}{c}$. **Společný graf 1:** závislosti η_{red}

a $\frac{\ln(\eta/\eta_0)}{c}$ na *c*. **Dále:** určíme η^* v [dm³ g⁻¹] a dosadíme do vztahu (1.18.)

upraveného pro výpočet střední relativní molekulové hmotnosti polymeru (výsledek je v g mol⁻¹). Ze směrnic přímků grafů a hodnoty η^* vypočteme k_1 a k_2 . Vypočteme kolik monomerních jednotek tvoří sledovaný polymer.



OBR. 4: Ubbelohdeův viskozimetr: *W* - rozšířená část viskozimetru, *X* - banička, *Y* - kapilára, *Z*₁, *Z*₂ - rysky, 1, 2, 3 - označení ramen viskozimetru.