

#### 4. Wykonanie ćwiczenia

##### 4.1. Przygotowanie roztworów kwasu octowego $C_0$

W kolbach miarowych o pojemności 100 ml przygotować kolejno wyjściowe roztwory kwasu octowego rozcieńczone wodą destylowaną do kreski (ilości podane w Tabeli 1), a następnie przelać je do ponumerowanych 9 suchych kolbek stożkowych ze szlifem o pojemności 100 ml:

**Tabela 1.**

| Nr kolby | 1.   | 2.   | 3.   | 4.   | 5.   | 6.   | 7.    | 8.    | 9.    |
|----------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| V kwasu  | 1 ml | 2 ml | 3 ml | 4 ml | 5 ml | 8 ml | 10 ml | 12 ml | 14 ml |

##### 4.2. Pomiar pH wyjściowych roztworów kwasu octowego $C_0$

Pomiar pH wykonuje się metodą potencjometryczną, przy użyciu pehametru, którego skala wycechowana jest bezpośrednio w jednostkach pH. Przemyć ostrożnie elektrodę wodą destylowaną i osuszyć bibułą. Elektrodę zamocować w statywie i zanurzyć w roztworze badanym. Odczekać co najmniej 1 min, a następnie odczytać wynik. Wyniki wpisać do **Tabeli 2**. Po każdej zmianie roztworu elektrodę należy przemyć wodą destylowaną i osuszyć bibułą. Elektroda szklana jest bardzo delikatna i podczas pracy należy obchodzić się z nią wyjątkowo ostrożnie.

| Nr Kolby | pH roztworów wyjściowych $C_0$ | $C_0$<br>[ $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ] | $C_0$<br>[ $\frac{\text{mmol}}{100\text{cm}^3}$ ] | pH przesączów $C_r$ | $C_r$<br>[ $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ] | $C_r$<br>[ $\frac{\text{mmol}}{100\text{cm}^3}$ ] | $X$<br>[ $\frac{\text{mmol}}{1\text{g węgla}}$ ] | $\ln c_r$ | $\ln x$ |
|----------|--------------------------------|---|---|---------------------|---|---|--|-----------|---------|
| 1        |                                |   |   |                     |   |   |  |           |         |
| 2        |                                |   |   |                     |   |   |  |           |         |
| 3        |                                |   |   |                     |   |   |  |           |         |
| 4        |                                |   |   |                     |   |   |  |           |         |
| 5        |                                |   |   |                     |   |   |  |           |         |
| 6        |                                |   |   |                     |   |   |  |           |         |
| 7        |                                |   |   |                     |   |   |  |           |         |
| 8        |                                |   |   |                     |   |   |  |           |         |
| 9        |                                |   |   |                     |   |   |  |           |         |

**Tabela 2**

#### 4.3. Przeprowadzenie procesu adsorpcji

Do każdego z przygotowanych roztworów wsypać porcję odważonego (1g) węgla aktywnego, wstawić do wytrząsarki i wytrząsać przez 30 minut, a następnie pozostawić na 15 minut w temperaturze pokojowej.

#### 4.4. Analiza roztworów po adsorpcji - pomiar pH roztworów $C_r$

Wszystkie roztwory przesączyć w możliwie jednym czasie przez suche sączi karbowane do suchych kolb stożkowych.

Zmierzyć pH wszystkich przesączów, tak jak w punkcie 4.2. Wyniki wpisać do Tabeli 2.

#### 4.5. Po wykonaniu pomiarów wszystkie kolbki umyć, przepłukać wodą destylowaną i wstawić do suszarki. Sączi wyrzucić.

### 5. Opracowanie wyników

#### 5.1. Obliczyć stężenia $C_0$ i $C_r$ na podstawie pomiarów pH wykorzystując wzory (liczymy $C_{\text{kwasu}}$ ):

$$pH = -\log [H^+]$$

$$C_{\text{kwasu}} = \frac{[H^+]^2}{K_a}, \quad \text{gdzie } K_a = 1,86 \times 10^{-5} \text{ (stała dysocjacji kwasu octowego)}$$

#### 5.2. Obliczyć $x$ i $C_r$ w odpowiednich jednostkach. Wyniki wpisać do tabeli. Sporządzić wykres $x = f(C_r)$ . Uwaga $C_r$ w $[\frac{\text{mmol}}{100\text{cm}^3}]$ !

$x$  - oznacza liczba mmoli zaadsorbowanej substancji na 1 g adsorbentu:

$$x = \frac{C_0 - C_r}{m_{\text{węglu}}} \quad [\text{mmol/g}]$$

gdzie:  $C_r$  stężenie kwasu octowego w roztworze po adsorpcji w  $\text{mmol}/100\text{cm}^3$ ,  
 $C_0$  stężenie początkowe kwasu octowego w  $\text{mmol}/100\text{cm}^3$ .

#### 5.3. Zlogarytmować $X$ i $C_r$ $[\frac{\text{mmol}}{100\text{cm}^3}]$ z dokładnością do 4 cyfr po przecinku i wyniki wpisać do

Tabeli 2. Metodą najmniejszych kwadratów wyznaczyć  $k$  i  $1/n$  z równania

$$\ln x = \ln k + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_r \text{ i podać wraz z zakresem niepewności: } k \pm \Delta k \text{ oraz } (1/n) \pm \Delta(1/n). \Delta k$$

policzyć korzystając z różniczki zupełnej:

$$\Delta k = k * \Delta \ln k$$

Zapisać wyznaczoną izotermę Freundlicha. Licząc współczynnik korelacji sprawdzić, czy uzasadnione było zastosowanie izotermy Freundlicha do opisu adsorpcji wodnego roztworu kwasu octowego na węglu aktywnym. Sporządzić wykres obliczonej prostej i nanieść punkty pomiarowe.

#### 5.4. Zakończenie sprawozdania

Sprawozdanie musi zawierać wnioski wyciągnięte na podstawie wyników pomiarów, obliczonych wielkości i sporządzonych wykresów.

## Równowaga chemiczna

### 3. Wykonanie pomiarów

#### 3.1. Uwagi wstępne

Uruchomienie spektrofotometru może nastąpić tylko w obecności asystenta prowadzącego ćwiczenie. Należy zachować szczególną ostrożność w pracy ze szklanymi kuwetami. Kuwety można dotykać tylko od strony matowej, aby nie powodować dodatkowej absorbcji wywołanej zanieczyszczeniami powierzchni szkła.

Pomiary absorbcji ( $A$ ) prowadzi się przy długościach fali  $\lambda = 400$  i  $405$  nm. Stosuje się kuwety z pokrywkami o grubości  $d = 1$  cm. Jako cieczy porównawczej używa się wody destylowanej.

Roztwory badane otrzymuje się przez zmieszanie równych objętości początkowego roztworu jodu w wodzie oraz kolejnych roztworów jodku potasu o różnych stężeniach. Stężenia każdego z reagentów są więc dwukrotnie mniejsze w roztworach badanych niż w roztworach początkowych.

#### 3.2. Przygotowanie roztworów jodku potasu w wodzie

Do suchej kolby stożkowej z napisem KI nalewa się roztwór jodku potasu o stężeniu  $c = 0,1$  mol·dm<sup>-3</sup>. Z tego roztworu sporządza się dalsze roztwory jodku potasu o stężeniach 0,001; 0,003; 0,004; 0,005; 0,010; 0,020 i 0,050 mol·dm<sup>-3</sup> w kolbach miarowych o pojemności **25 cm<sup>3</sup>**. Sposób postępowania jest taki, że w kolejnych kolbach umieszcza się odpowiednią, uprzednio obliczoną objętość początkowego roztworu jodku potasu, używając **pipet automatycznych**, a następnie dopełnia się kolby wodą destylowaną do kreski i starannie miesza.

#### 3.3. Przygotowanie roztworów jodu w wodzie

Do **trzech kolb miarowych** o pojemnościach **25 cm<sup>3</sup>**, oznaczonych numerami **1** **2** i **3**, wprowadza się **pipetą automatyczną** nasycony roztwór jodu w wodzie w

ilościach wpisanych przez asystenta do *Tabeli 1 (3,5 - 6 ml)*. Każdą z kolb szybko dopełnia się wodą destylowaną do kreski i zamyka korkiem, aby jod nie ulatniał się, a następnie starannie miesza.

#### 3.4. Przygotowanie roztworów do badań spektroskopowych

Należy posługiwać się pipetami **automatycznymi**. Do ośmiu cylindrów z korkami wprowadza się kolejno po **2,5 cm<sup>3</sup>** przygotowanych roztworów o różnych stężeniach jodku potasu w wodzie. Następnie do każdego cylindra dodaje się po **2,5 cm<sup>3</sup>** roztworu nr 1 jodu w wodzie. Każdą z probówek zamyka się korkiem i roztwór starannie miesza. Drugą i **trzecią** serię roztworów przygotowuje się w analogiczny sposób, używając roztworu jodu nr 2 i 3. Przygotowane roztwory służą do pomiarów spektrofotometrycznych.

Po zakończeniu pomiarów i zaakceptowaniu wyników przez asystenta roztwory wylewa się, cylindry przemywa wodą destylowaną i pozostawia do wysuszenia. Roztwory jodu wylewa się do specjalnie oznakowanych pojemników na odpadki przeznaczone do utylizacji.

#### 3.5. Pomiary absorbancji

Asystent włącza spektrofotometr, przygotowuje go do pomiarów i udziela stosownych objaśnień. Cieczą porównawczą (odnośnik, *blank*) jest w tym ćwiczeniu woda destylowana.

Pomiary rozpoczynamy od roztworu najbardziej rozcieńczonego, przygotowanego z roztworów: jodku potasu o stężeniu 0,001 M i jodu. Przed każdym pomiarem kuwetę najpierw przepłukuje się roztworem, który zamierzamy badać (nie wodą), i dopiero nalany po raz drugi z tego samego cylindra roztwór służy do pomiarów. Kuwet nie napełnia się całkowicie, lecz zostawia niewielką przestrzeń, którą wypełnia pokrywka. Pokrywkę należy stosować przy wszystkich pomiarach, aby zapobiec wydzielaniu się par jodu. Gdyby, pomimo zachowywanych środków ostrożności, ciecz przelała się na

zewnątrz kuwety, osusza się ją kawałkiem ligniny. Napelnioną kuwetę ogląda się pod światło, kontrolując przezroczystość jej ścianek. Zauważone zanieczyszczenia (ślady linii papilarnych, zacieki) usuwa się za pomocą ligniny, lekko zwilżonej w wodzie destylowanej. Tak przygotowaną kuwetę umieszcza się w gnieździe kuwet, pamiętając o właściwym jej osadzeniu (ścianka przezroczysta musi być zwrócona w kierunku patrzącego). Kuwety są kruche i przy pracy z nimi należy zachować szczególną ostrożność.

Pomiary absorbancji wszystkich roztworów przeprowadza się dla dwóch długości fali: 400 i 405 nm. Technika pomiarów polega na zmierzeniu absorbancji w obu wymienionych zakresach dla tego samego roztworu i dopiero po tym zmienia się roztwór. Wykonuje się pomiary w **trzech seriach**, odpowiadających **trzem** stężeniom początkowym roztworów jodu, dla dwóch długości fali, czyli w sumie dokonuje się **48** odczytów absorbancji. Otrzymane wyniki zapisuje się w **Tabelach 2, 3 i 4**.

Tabela 1

| Oznaczenie serii pomiarów  | I | II | III |
|--|---|----|-----|
| Liczba cm <sup>3</sup> nasyconego roztworu jodu w wodzie określona przez asystenta                                       |   |    |     |
| Obliczony stosunek najmniejszego stężenia jodku potasu w badanym roztworze do największego stężenia jodu w tym roztworze |   |    |     |

Tabela 2 (I seria pomiarów dla 1. stężenia jodu).

|  |                                 |   |
|--|---------------------------------|---|
| Stężenie jodku potasu w roztworze [mol/dm <sup>3</sup> ] | Absorbancja A dla długości fali | Obliczony stosunek absorbancji do stężenia KI w roztworze<br>badanym $\frac{A}{c_{I^-}^0}$ [dm <sup>3</sup> /mol] |
|--|---------------------------------|---|

| wyjściowym | badanym | 400 nm | 405 nm | 400 nm | 405 nm |
|------------|---------|--------|--------|--------|--------|
| 0,001      |         |        |        |        |        |
| 0,003      |         |        |        |        |        |
| 0,004      |         |        |        |        |        |
| 0,005      |         |        |        |        |        |
| 0,010      |         |        |        |        |        |
| 0,020      |         |        |        |        |        |
| 0,050      |         |        |        |        |        |
| 0,100      |         |        |        |        |        |

*Tabela 3* (II seria pomiarów dla 2. stężenia jodu).

***Tabela 4*** (III seria pomiarów dla 3. stężenia jodu).

Układ graficzny *Tabeli 3* i *4* jest taki sam jak *Tabeli 2*.

### 3.6. Obliczanie stosunku stężenia jodu do stężenia jodku potasu

Do wyznaczenia stałej równowagi  $K_c$  nie jest potrzebna znajomość początkowego stężenia jodu w roztworze badanym (patrz wzór [16], wprowadzenie do ćwiczenia). Wiadomo jednak, że stężenie początkowe jodu w badanym roztworze musi być co najmniej pięciokrotnie niższe od początkowego stężenia jodku potasu w tym roztworze.

Przed przystąpieniem do wyznaczenia stałej równowagi  $K_c$  należy sprawdzić, czy ten warunek jest spełniony. W obliczeniach należy przyjąć, że nasycony roztwór jodu w wodzie w temp. 25°C ma stężenie ok. 0,5 g/dm<sup>3</sup>, zaś masa molowa jodu wynosi 253,8 g/mol. Obliczony stosunek najniższego stężenia jodku potasu do najwyższego stężenia jodu należy wpisać do *Tabeli 1*. Roztwór/roztwory niespełniające powyższego warunku należy odrzucić (nie uwzględniać w dalszych obliczeniach).

## 4. Opracowanie wyników

Stosunek absorbancji do stężenia jodku potasu w wodzie oblicza się dla każdego badanego roztworu, a otrzymane wyniki wpisuje się do ***Tabel 2, 3 i 4***.

Na papierze milimetrowym sporządza się wykresy stosunku absorpcji do stężenia jodku potasu  $\frac{A^\lambda}{c_{I^-}^0}$  (na osi y) w zależności od absorpcji  $A^\lambda$  (oś x).

Wykresy należy narysować dla jednego stężenia początkowego jodu i obu długości fal, nanosząc dane z *Tabeli 2*, a następnie w ten sam sposób, na tym samym arkuszu papieru, dla drugiego i **trzeciego** stężenia jodu, posługując się danymi z *Tabeli 3 i 4*.

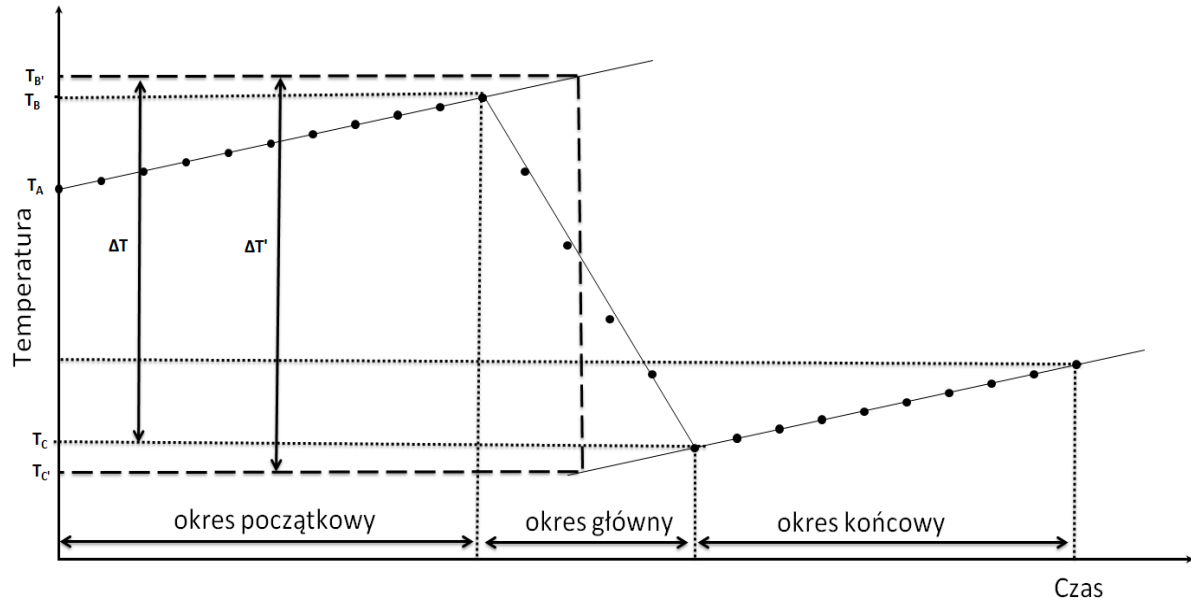
Obliczenia stałej równowagi dokonuje się analizując przebieg prostej  $y = ax + b$ , gdzie  $y = \frac{A^\lambda}{c_{I^-}^0}$ ,  $x = A^\lambda$ , zaś  $a = -K_c$ . Analizę przeprowadza się metodą najmniejszych kwadratów stosując odpowiedni program komputerowy. Wyznacza się współczynnik a, następnie zaś wartość  $K_c$  pamiętając, że  $a = -K_c$ . Postępowanie takie przeprowadza się dla każdej długości fali oddzielnie dla **trzech serii**, otrzymując w ten sposób **sześć** wartości  $K_c$ . Jeżeli wartości te będą zbliżone, należy obliczyć ich średnią arytmetyczną. Wartość tę należy podać wraz z niepewnością, wyznaczoną jako wartość bezwzględna maksymalnego odchylenia od średniej. Jeśli jedna z wartości  $K_c$  będzie zdecydowanie odbiegała od pozostałych, należy ją odrzucić i użyć do obliczeń pozostałe wyniki. Należy pamiętać, że uzyskana powyższą metodą stała równowagi jest wielkością mianowaną.



## Metoda pomiaru

### Wyznaczenie molowego ciepła rozpuszczania chlorku amonu

W celu wyznaczenia molowego ciepła rozpuszczania chlorku amonu w wodzie wykonuje się pomiary zmian temperatury układu w trzech etapach (rys. 1):



Rys. 1. Wykres zmian temperatury w kalorymetrze podczas procesu rozpuszczania.

### Obliczanie molowego ciepła rozpuszczania

Molowe ciepło rozpuszczania chlorku amonu w wodzie można wyrazić wzorem:

$$Q_r = \frac{Q}{n_s} = \frac{Q \cdot M}{m},$$

gdzie  $Q$  oznacza ilość ciepła wymienioną w procesie rozpuszczania, a  $n_s$  liczbę moli soli. Liczba moli równa się ilorazowi masy soli  $m$  (naważka użyta w doświadczeniu) i jej masy molowej  $M$ .

Wymienione ciepło  $Q$  jest proporcjonalne do efektywnego przyrostu temperatury  $\Delta T'$ , gdzie współczynnikiem proporcjonalności jest stała  $K$ , zwana pojemnością cieplną kalorymetru.

$$Q = -K \cdot \Delta T'.$$

Po przekształceniu otrzymujemy:

$$Q_r = -\frac{K \cdot \Delta T \cdot M}{m}$$

## **Wykonanie ćwiczenia**

### *Przygotowanie kalorymetru do pomiarów*

Przed przystąpieniem do pomiarów należy napełnić kalorymetr 90 ml wody destylowanej. Następnie uruchamia się mieszadło magnetyczne, regulując szybkość tak, aby mieszanie było efektywne, lecz mieszadło nie wpadło w wibracje. Mieszadła nie wyłącza się aż do zakończenia wszystkich pomiarów.

Pomiar kalorymetryczny polega na odczytach temperatury co 30 sekund, niezależnie od wszelkich innych wykonywanych na układzie czynności.

Podczas wykonywania ćwiczenia nie można dotykać styków elektrycznych - ryzyko oparzenia!

### *Pomiar ciepła rozpuszczania chlorku amonu w wodzie*

W czystym i suchym naczynku odważa się na wadze analitycznej około 1 g chlorku amonu. Masę soli wyznacza się z dokładnością do 0,1 mg i wpisuje do tabeli 1.

Po zmontowaniu układu pomiarowego wykonuje się nie mniej niż 10 odczytów temperatury co 30 s. Jest to wyznaczenie „biegu termometru”. Potem przez lejek nasypowy należy wprowadzić chlorek amonu do kalorymetru. Dość szybka zmiana temperatury trwa około 1 - 2 min, a potem „bieg termometru” ustala się ponownie i różnice temperatury w okresach 30-to sekundowych powinny być stałe. W okresach początkowym i końcowym wykonuje się od dziesięciu do piętnastu pomiarów, w zależności od ustawienia aparatury pomiarowej, a w okresie głównym około 6 odczytów. Dane te umieszcza się w tabeli 1. Podział na okresy przeprowadza się później, po narysowaniu wykresu.

**UWAGA:** W trakcie ćwiczenia nie należy wyłączać mieszania ani wykonywać innych czynności przy kalorymetrze. Ten sam układ jest potrzebny do wyznaczenia pojemności cieplnej kalorymetru.

### *Oznaczanie pojemności cieplnej kalorymetru metodą Joule'a*

Oznaczanie pojemności cieplnej kalorymetru, czyli jego kalibrowanie, jest czynnością bardzo ważną i wykonuje się ją trzykrotnie. W tym celu należy uruchomić element grzejny. Szczegółowych informacji na temat czasu grzania i stosowanego napięcia udzieli asystent prowadzący ćwiczenie.

Tabela 1.

| Masa chlorku amonu ..... g   |                            |                         |
|------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| Liczba okresów półminutowych | Odczytana temperatura [°C] | Podział na okresy       |
| 1.                           |                            | <i>okres początkowy</i> |
| 2.                           |                            |                         |
| ...                          |                            |                         |
| ...                          |                            | <i>okres główny</i>     |
| ...                          |                            |                         |
| ...                          |                            |                         |
| ...                          |                            | <i>okres końcowy</i>    |

Odczyty temperatury należy wykonywać podobnie jak w poprzedniej części ćwiczenia. Najpierw ustala się „bieg termometru”, przy czym okres końcowy dla procesu rozpuszczania soli może być początkowym dla pierwszego ogrzewania za pomocą grzałki. Grzałkę należy włączyć na około 90 s podczas stosowania napięcia 5 V lub około 15 s przy napięciu 12 V, równocześnie wykonując odczyty temperatury co 30 s. Po wyłączeniu grzałki i zakończeniu notowania temperatur w okresie głównym zapisuje się „bieg termometru” w okresie końcowym. Pomiar kalibracyjny powtarza się trzykrotnie, pamiętając, że okres końcowy pierwszego pomiaru jest jednocześnie okresem początkowym drugiego pomiaru itd. a okres główny trwa około 3 - 4 min. Otrzymane dane wpisuje się do tabeli 2.

Tabela 2.

| Oporność grzałki ..... $\Omega$ |                            |                                    |
|---------------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| Pomiar                          | Czas przepływu prądu [s]   | Napięcie prądu [V]                 |
| I                               |                            |                                    |
| II                              |                            |                                    |
| III                             |                            |                                    |
| Liczba okresów półminutowych    | Odczytana temperatura [°C] | Podział na okresy                  |
| I.                              |                            | <i>okres początkowy 1. pomiaru</i> |
| 2.                              |                            |                                    |
| ...                             |                            | <i>okres główny 1. pomiaru</i>     |
| ...                             |                            |                                    |
| ...                             |                            | <i>okres końcowy 1. pomiaru</i>    |
| ...                             |                            | <i>i początkowy 2. pomiaru</i>     |
| ...                             |                            |                                    |
| ...                             |                            | <i>okres główny 2. pomiaru</i>     |

Za każdym razem podczas przepływu prądu przez grzałkę należy odczytać wskazania woltomierza oraz czas pracy grzałki i wpisać je do tabeli 2. Po zakończeniu pomiarów (zanotowaniu temperatur w ostatnim okresie końcowym) wyłącza się urządzenie grzejne oraz mieszadło.

UWAGA: Po zakończeniu pomiarów nie należy demontować kalorymetru ani wylewać z niego wody.

### **Opracowanie wyników**

#### *Obliczanie pojemności cieplnej kalorymetru $K$*

Otrzymane dane dotyczące zmiany temperatury podczas etapu wyznaczania stałej  $K$  należy przedstawić na wykresie na papierze milimetrowym  $T = f(t)$ , co ułatwi przeprowadzenie podziału na okresy. Do wykresów i w obliczeniach wykorzystujemy temperaturę termody-

namiczną [wyrażoną w kelwinach]. Pojemność cieplną kalorymetru oblicza się według wzoru:

$$K = \frac{Q}{\Delta T'}$$

gdzie:  $Q = \frac{U^2 \cdot t}{R}$  wydzielona ilość ciepła Joule'a,  $R$  opór elementu grzejnego [ $\Omega$ ],  $U$  napięcie elektryczne [V],  $t$  czas przepływu prądu [s].

### **Wnioski**

Należy porównać eksperymentalnie wyznaczoną wartość molowego ciepła rozpuszczenia chlorku amonu w wodzie z wartością literaturową (podać wiarygodne źródło) oraz stwierdzić, czy te wartości są ze sobą zgodne w granicach niepewności. W przypadku niezgodności należy wskazać możliwe źródła błędów.