

Laboratorní cvičení z chemie pro Fakultu strojní TUL

dostupné na: <http://www.kch.tul.cz/>

Zpracoval kolektiv KCH: Petr Exnar, Jan Grégr; Irena Šlamborová-Lovětínská; František Meduna;
Jana Müllerová; Hana Schejbalová; Martin Slavík, Martin Stuchlík.

verze 10. 6. 2019

Tento materiál je doplněn on-line kurzem o bezpečnosti a ochraně zdraví při práci v chemické laboratoři a interaktivními animacemi, kurz je dostupný na adrese: <http://www.fp.tul.cz/bozp>

Bezpečnost práce v chemické laboratoři (BOZP)

Práce v chemické laboratoři představuje zvýšené riziko případného poškození zdraví, proto Vám důkladné seznámení s informacemi uvedenými dále umožní pracovat bezpečně a poskytne také možnost radovat se bez omezení ze života i po skončení laboratorního cvičení!

Podrobnosti o bezpečnosti a ochraně zdraví při práci v chemické laboratoři se dozvíte při vstupním školení, zde – na stránce **Bezpečnost práce v chemické laboratoři (BOZP)** a také v kurzu volně dostupném na adrese: <http://www.fp.tul.cz/bozp>.

Největším nebezpečím jsou samotné chemikálie, látky jsou klasifikovány podle svých vlastností do následujících skupin nebezpečnosti, pro snadné rozlišení je každá skupina zvýrazněna piktogramem (grafickým symbolem).

Tyto symboly jsou doplněny H-větami představujícími informace o rizikovosti [*H* = hazard, dříve R = risk] a P-větami [*P* = precaution, dříve S = safety], tj. informacemi o bezpečném nakládání, které jsou uvedeny na obalu chemikálií. Před prací i během ní si pozorně prohlédněte obal chemikálií a seznamte se s nebezpečnými vlastnosti používaných látek.

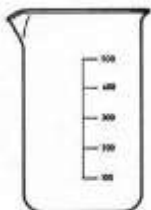
Používané výstražné symboly nebezpečnosti

				
GHS01 - výbušné látky	GHS02 - hořlavé látky	GHS03 - oxidační látky	GHS04 - plyny pod tlakem	GHS05 - korozivní a žíravé látky
				
GHS06 - toxické látky	GHS07 - dráždivé látky	GHS08 - látky nebezpečné pro zdraví	GHS09 - látky nebezpečné pro životní prostředí	GHS10 - látky s neznámými vlastnostmi

Obsah

BEZPEČNOST PRÁCE V CHEMICKÉ LABORATOŘI (BOZP)	1
Používané výstražné symboly nebezpečnosti	1
PŘEHLED BĚŽNÉHO LABORATORNÍHO SKLA.....	3
LABORATORNÍ ÚLOHA 1 (STOLY 1 4 7 10)	5
Práce 1 Roztoky, příprava roztoků, ředění a směšování roztoků	5
Práce 2 Rychlost chemických reakcí, závislost reakční rychlosti na teplotě	6
Práce 3 Stanovení pH roztoků.....	7
LABORATORNÍ ÚLOHA 2 (STOLY 2 5 8 11)	9
Práce 1 Kvalitativní určení některých kovových kationtů	9
Práce 2 Redoxní reakce manganistanu draselného	10
Práce 3 Stanovení povrchového napětí zředěných vodných roztoků tenzidů	11
Práce 4 Stanovení množství H ₂ SO ₄ v odpadní vodě z oplachové lázně po moření	12
LABORATORNÍ ÚLOHA 3 (STOLY 3 6 9 12)	14
Práce 1 Chemické a elektrochemické povrchové úpravy kovů a ochrana proti korozi	14
Práce 2 Elektrolytické pokovování	16
Práce 3 Redukční účinky aldehydické skupiny, bezproudové stříbření.....	17
Práce 4 Stanovení tvrdosti vody	17
BEZPEČNOST PRÁCE V CHEMICKÉ LABORATOŘI (BOZP)	19
Používané výstražné symboly nebezpečnosti	19
Laboratorní řád pro práci v chemických laboratořích TUL	20
LABORATORNÍ ZÁZNAMY A PROTOKOLY	22
LABORATORNÍ ZPRÁVA	22
Vzorový protokol.....	23
Vzorový graf.....	24
Statistické zpracování dat	25
Vybrané rovnice pro statistické vyhodnocení naměřených dat.....	27
POUŽITÉ ZDROJE INFORMACÍ:	29

Přehled běžného laboratorního skla



1. **Kádinky** – jedná se o reakční nádobu, kterou lze využít ke krátkodobému uchování kapalin a k jejich zahřívání. Neslouží k odměřování objemu!



2. **Odměrné baňky** – používají se pro přípravu roztoků o přesné koncentraci. Jsou opatřeny značkou udávající přesný objem při dané teplotě. Kalibrovány jsou na dolítí.



3. **Zkoumavky** – jsou to tenkostěnné trubice s kulovým dnem. Slouží pro nejrůznější zkoušky a práce s malým množstvím roztoku nebo látky.



4. **Nálevky** – pomocí nich se nalévají kapaliny do nádob s úzkým hrdlem např. při dávkování odměrného roztoku do byret. **Filtrační nálevky** jsou určeny k filtraci, přičemž se do nálevky vloží filtrační papír. Díky této přepážce se při filtraci suspenze oddělí kapalná fáze od pevné fáze. Ta se zachytí na filtračním papíru.



5. **Hodinové sklo** – nejběžněji se využívá ke krytí reakčních nádob, případně při sušení pevných produktů krystalizace či k odpařování malých množství rozpouštědel.



6. **Pipety** – slouží k přesnému odměření malých množství kapalin. **Nedělené pipety** jsou opatřeny pouze jednou ryskou vyznačující příslušný objem uvedený na pipetě. **Dělené pipety** se vyznačují velkým množstvím rysek s číselným označením objemu. Na rozdíl od nedělených pipet je u nich možné odměřit libovolný objem v daném rozsahu pipety. Kalibrovány jsou na vylití.



7. **Byrety** – používají se při titracích ke zjištění přesného množství odměrného roztoku. Od pipety se liší kohoutem umístěným před výtokem kapaliny z byrety. Kalibrovány jsou na vylití.



8. **Odměrné válce** – jedná se o skleněné nebo plastové nádoby opatřené ryskami. Používají se k odměřování přibližného objemu kapaliny. Kalibrovány jsou na vylití.



9. **Titrační baňka** – se vyznačuje plochým dnem a širokým hrdlem. Tím se při titraci dávkuje z byrety titrační činidlo a roztok se v průběhu titrace ručně míchá.



10. **Pyknometr** - nádobka určená ke stanovování hustoty kapalin, případně tuhých nenasákavých tělísek. Skládá se z baňky a zábrusové zátčky s kapilárou, kterou při uzavření baňky vyteče přebytečná měřená kapalina. Tím se zajistí definovaný objem.

Laboratorní úloha 1 (stoly 1|2|3|4)

Práce 1 Roztoky, příprava roztoků, ředění a směšování roztoků

Úkol

Připravte vodný roztok KBr o hmotnostní koncentraci $c_w = 100 \text{ g/dm}^3$ v objemu $0,50 \text{ dm}^3$. Změřte jeho hustotu hustoměrem a vyjádřete jeho složení hmotnostním zlomkem.

Připravený roztok použijte k přípravě 500 g 6% roztoku KBr. Potřebnou hmotnost roztoku a vody k jeho ředění vypočítejte z bilanční rovnice a pomocí naměřené hustoty je převed'te na objemy. Odměřené objemy nalijte do odměrného válce a po promísání změřte hustotu výsledného 6% roztoku. Výsledek nahláste doзору v laboratoři.

Ze zbylého roztoku o hmotnostní koncentraci $c_w = 100 \text{ g/dm}^3$ připravte 4-krát ředěný roztok a stanovte pyknometricky jeho hustotu. Výsledek nahláste doзору v laboratoři.

Teorie

Koncentrace roztoků vyjadřujeme vedle látkové koncentrace c (rozměr mol/dm^3) hmotnostní koncentrací c_w (rozměr g/dm^3) nebo jako hmotnostní zlomek w (bezrozměrný, nebo po vynásobení faktorem 100 rozměr % hm.).

Hmotnostní koncentrace c_w je definována vztahem:

$$c_w = m(A)/V \quad [\text{g/dm}^3]$$

kde: $m(A)$ hmotnost látky A [g]

V objem roztoku [dm^3]

Hmotnostní zlomek w je definován vztahem:

$$w = m(A)/m \quad [1]$$

kde: $m(A)$ hmotnost látky [g]

m ... hmotnost celková (roztoku) [g]

Protože neznáme po přípravě hmotnost roztoků, ale pouze jejich objem ($0,5 \text{ dm}^3$), změříme hustotu roztoků ρ a pomocí definičního vztahu pro hustotu vypočítáme hmotnost roztoku m . Vztah pro hustotu:

$$\rho = m/V \quad [\text{g/cm}^3 \text{ nebo } \text{kg/m}^3]$$

kde: m ... hmotnost celková (roztoku) [g nebo kg]

V objem roztoku [cm^3 nebo m^3]

Pro výpočty použijeme hmotnostní bilanční rovnice, protože součet objemů roztoků není konstantní (po slítí se mění):

$$m_1w_1 + m_2w_2 = m_3w_3 \quad (\text{bilance hmotnosti KBr})$$

$$m_3 = m_1 + m_2 \quad (\text{bilance hmotnosti roztoků})$$

kde: m_1 a m_2 ... hmotností roztoků 1 a 2

m_3 hmotnost výsledného roztoku

w_1 a w_2 ... hmotnostní zlomky KBr roztoků 1 a 2

w_3 hmotnostní zlomek KBr výsledného roztoku

Při výpočtech je nutné vždy používat hodnoty s odpovídajícími si rozměry, tj. hodnoty s jinými rozměry přepočítat.

Postup

Příprava výchozích roztoků

KBr navažte v množství odpovídajícím $0,50 \text{ dm}^3$ roztoku přímo do 600ml kádinky. **Pozor na rozsah vážitelnosti vah!** Do kádinky přidejte asi 400 ml vody na přípravu roztoků KBr (v laboratoři nádoba s označením: voda na přípravu roztoků KBr) a navážené množství KBr v ní za míchání tyčinkou rozpustíte. Po dokonalém rozpuštění roztok přelijte do 500ml odměrného válce a doplňte vodou přesně na rysku 500 ml. Po doplnění roztok ve válci dokonale promíchejte (opakovaným přelitím do kádinky a zpět do válce). V odměrném válci změřte hustotu roztoku hustoměrem. **Pozor**, hustoměr ponořujte do kapaliny pomalu a pusťte jej teprve tehdy, až se téměř vznáší. Pokud jej pustíte ihned, rychle se ponoří a rozbije se o dno odměrného válce.

Pro výchozí roztok s pomocí změřené hustoty vypočítejte jeho hmotnost a hmotnostní zlomek w KBr.

Příprava roztoku o koncentraci 6 % hm. ředěním

Pomocí bilančních rovnic vypočítejte hmotnosti vody a roztoku KBr o $c_w = 100 \text{ g/dm}^3$, které jsou potřebné k připravení 500 g roztoku o koncentraci 6 % ($w = 0,06$). Uvědomte si, co w_1 a w_2 znamenají. Při přepočtu hmotnosti vody na objem počítejte s hustotou vody $\rho = 1,0 \text{ g/cm}^3$. K přípravě opět použijte vodu na přípravu roztoků KBr. Objem roztoku KBr a vody odměřte v odměrných válcích, slijte je, promíchejte a změřte hustotu připraveného roztoku. Výsledek nahlaste doзору v laboratoři. **Zbytek koncentrovanějšího roztoku nevylijte, potřebujete jej na další úlohu!**

Příprava roztoku pro pyknometrické stanovení hustoty

Ze zbylého roztoku KBr o $c_w = 100 \text{ g/dm}^3$ připravte pomocí odměrného válce **čtyřikrát ředěný roztok**. Důkladně ho promíchejte opakovaným přelitím do kádinky a zpět do válce. Suchý pyknometr o definovaném objemu opatřený zátkou s kapilárou nejprve zvažte na vahách a hmotnost si poznamenejte. Pyknometr naplňte připraveným roztokem až po jeho hrdlo tak, aby neobsahoval bublinky. Nad výlevkou nebo kádinkou opatrně pyknometr uzavřete zátkou s kapilárou tak, aby roztok vytékal kapilárou a kapilára byla celá naplněna. Pyknometr důkladně osušte od vyteklého roztoku a opět zvažte na vahách.

Ze získaných hmotností vypočtete hustotu roztoku. Výsledek nahlaste doзору v laboratoři.

Protokol

V protokolu budou uvedeny všechny naměřené hustoty, výpočet hmotnostního zlomku a výpočty hmotností a objemů roztoků potřebných pro přípravu obou roztoků (6%, 4-krát ředěný). V závěru budou uvedeny zjištěné hustoty měřených roztoků.

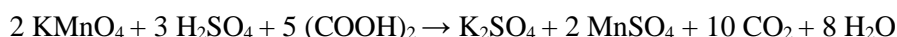
Práce 2 Rychlost chemických reakcí, závislost reakční rychlosti na teplotě

Úkol

Stanovte vliv teploty na rychlost reakce roztoku manganistanu draselného s kyselinou šťavelovou v kyselém prostředí.

Teorie

Roztok manganistanu draselného se v prostředí zředěné kyseliny sírové redukuje kyselinou šťavelovou podle rovnice:



Rychlost chemických reakcí můžeme definovat jako množství výchozích látek, které zreagují za jednotku času na reakční produkty za daných podmínek. Rychlost chemických reakcí závisí na koncentraci výchozích látek, teplotě a přítomnosti katalyzátorů. Tuto reakci je možné jednoduše vizuálně pozorovat a to změnou fialového zabarvení roztoku manganistanu draselného na bezbarvý roztok.

Postup

Do připravených 50ml kádinek vždy odměřte 10 ml roztoku kyseliny šťavelové ($c = 0,05 \text{ mol/dm}^3$) a do každé přidejte 25 ml kyseliny sírové ($c = 1 \text{ mol/dm}^3$). Postupně na vařiči ohřívajte kádinky na požadovaná rozmezí teplot (kontrolujte teploměrem), která jsou uvedena v tabulce. Po dosažení požadovaného intervalu teploty přidejte do kádinky z válečku 5 ml roztoku manganistanu draselného ($c = 0,02 \text{ mol/dm}^3$), promíchejte a ihned začněte měřit čas, za který se manganistan draselný odbarví. Čas a konečnou teplotu roztoku po reakci (změřte teploměrem) zaznamenejte do tabulky. Stejně postupujte u dalších požadovaných teplot.

Roztok	Požadované rozmezí teplot [°C]	Naměřený čas (t) [s]	Rychlost reakce (1/t) [s ⁻¹]	Konečná teplota [°C]
1	15–25			
2	30–35			
3	55–60			
4	80–90			

Protokol

Do přehledné tabulky uveďte časy do odbarvení manganistanu, rychlost reakce při konečné teplotě. Z naměřených časů sestrojte dva grafy. **Graf** závislosti doby reakce (t) na konečné teplotě roztoku a **graf** rychlosti reakce ($1/t$) na konečné teplotě roztoku. Výsledky v závěru diskutujte.

Práce 3 Stanovení pH roztoků

Úkol

Určete pH destilované vody, vody z vodovodu, roztoků HCl, CH₃COOH, KOH a NH₄OH o koncentraci $c = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ a vodného roztoku NaCl o koncentraci $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$. Měření proveďte univerzálními indikátorovými papírky a pomocí pH-metru pH/Cond 340i. Hodnoty pH naměřené oběma způsoby uveďte v tabulce a porovnejte je z hlediska přesnosti.

Teorie

Kyselost nebo zásaditost roztoku je dána koncentrací hydroxoniových H₃O⁺ resp. hydroxidových OH⁻ iontů v roztoku. Koncentraci hydroxoniových iontů vyjadřujeme jednotkami pH, které jsou definovány vztahem:

$$\text{pH} = \log_{10} c[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$c[\text{H}_3\text{O}^+] =$ koncentrace hydroxoniových iontů. [mol/dm³]

pH roztoku závisí na charakteru rozpuštěné látky, na její koncentraci a na teplotě. Hodnotu pH můžeme určit přibližně indikátorovým papírkem nebo přesně pomocí iontově selektivní (skleněné) elektrody a pH-metru.

Univerzální indikátorový papírek je napuštěn směsí různých indikátorů reagujících na změnu pH změnou barvy, takže mění své zabarvení prakticky v celém rozsahu pH.

Měření na pH-metru je založeno na skutečnosti, že mezi měřicí skleněnou a srovnávací kalomelovou elektrodou vzniká elektromotorické napětí (rozdíl potenciálů, mV), jehož velikost závisí na koncentraci iontů H₃O⁺ v měřeném roztoku. U moderních elektrod (jako v našem případě) jsou měřicí a srovnávací elektrody spojeny do kombinované elektrody.

Kombinovaná elektroda musí být po skončení měření ponořena do nasyceného roztoku KCl, aby byl zachován gelovitý charakter skleněné elektrody a aktivita elektrody kalomelové.

Před vlastním měřením je nutno pH-metr zkalibrovat pomocí dvou pufrů, jejichž hodnota pH se pohybuje v oblasti pH měřených roztoků.

Postup

Spuštění a pracovní postup s přístrojem

- Před zapnutím přístroje nejprve opatrně vyjměte pH-elektrodu z ochranného obalu s roztokem KCl. Elektrodu opláchněte destilovanou vodou ze stříčky a opatrně osušte přiložením filtračního papíru.
- Zapněte pH-metr pH/Cond 340i stisknutím tlačítka se symbolem < O >. Na displeji přístroje se v horní části zobrazí „pH“.

3. Před každým měřením pH nového roztoku je nutné vždy elektrody opláchnout destilovanou vodou a opatrně osušit! Do kádinky nalijte měřený roztok a vložte elektrodu. Na displeji přístroje se zobrazí hodnota pH měřeného roztoku. Stejným postup měření aplikujte u každého nového roztoku.

Měření pH roztoků

Vzoroky roztoků dávejte vždy do označených kádinek v takovém množství, aby funkční část kombinované elektrody byla zcela ponořena, to je asi do 1/3 kádinky. Doporučuje se provádět měření v řadě od nejkyselějšího roztoku. Mezi jednotlivými měřeními elektrody důkladně opláchněte destilovanou vodou, případně opatrně osušte přiložením filtračního papíru. Než se hodnota pH ustálí, proměřte pH předešlého roztoku pomocí univerzálního indikátorového papírku. Výsledky měření zaznamenejte do tabulky.

Po dokončení měření elektrodu vložte zpět do ochranného obalu s roztokem KCl.

Kalibrace přístroje

Kalibraci přístroje není nutné provádět pokaždé před měřením. Na nutnost kalibrace se zeptejte dozoru v laboratoři.

1. Kalibraci pH-metru provedete s použitím pufrů o hodnotě pH 4,01 a 9,18. Stiskněte tlačítko se symbolem < CAL > tolikrát, až se na displeji zobrazí „Cd1“ a ukazatel funkce „AutoCal DIN“. Opláchnutou a osušenou elektrodu vložte do kádinky s pufrem, který má hodnotu pH = 4,01. Stiskněte tlačítko s nápisem < RUN ENTER > a chvíli počkejte, na displeji se rozblíká „AR“ a zobrazí se žádaná hodnota pufru (4,01).
2. Jakmile je přístrojem zjištěna stabilní měřená hodnota, zobrazí se „Cd2“. V tuto chvíli vyjměte pH-elektrodu z pufru, opláchněte jí destilovanou vodou a osušte ji. Ponořte ji do kádinky obsahující druhý pufr s hodnotou pH = 9,18. Stiskněte tlačítko s nápisem < RUN ENTER > a chvíli počkejte, na displeji se rozblíká „AR“ a zobrazí se žádaná hodnota pufru.
3. Po dosažení stabilní měřené hodnoty zobrazí přístroj Nernstovu směrnici (optimální hodnota -59,2 mV při 25 °C) a vyhodnocení kalibrace. Stiskněte tlačítko < RUN ENTER >, přístroj zobrazí hodnotu asymetrie a klávesou < M > přepnete přístroj do měření pH. Nyní je přístroj zkalibrován a připraven k měření pH roztoků.

Protokol

V protokolu bude uvedena přehledná tabulka měřených roztoků, u kterých byly naměřeny hodnoty pH pomocí pH metru (na dvě desetinná místa) i pomocí univerzálních indikátorových papírků. V závěru diskutujte zjištěné rozdíly v hodnotách pH.

Laboratorní úloha 2 (stoly 5|6|7|8)

Práce 1 Kvalitativní určení některých kovových kationtů

Úkol

Určete základní chemické složení dvou kovů po jejich chemickém rozkladu kyselinami pomocí selektivních chemických reakcí.

Teorie

Pro rozklad kovů kyselinami musí být zvolena správná kyselina. Pokud by byla zvolena nevhodná kyselina, nemuselo by dojít k rozkladu kovu a rozklad by musel být opakován s vhodnější kyselinou. Podle fyzikálních vlastností (barva, tvrdost) kovu je nutné odhadnout kov a podle toho zvolit kyselinu.

Fyzikální vlastnosti:

Barva:

kovově bílé a lesklé kovy: Fe, Al, Ni, Mg

šedé kovy: Pb, Zn

žluté kovy: mosazi (Cu + Zn slitiny)

červené a růžové kovy: Cu, bronzы (Cu + Sn slitiny).

Tvrdost:

měkké kovy: Pb, Zn, Al, Mg

středně tvrdé kovy: Cu, mosazi, bronzы, Fe, Ni

Kyseliny pro rozpouštění:

měď a její slitiny, nikl a olovo kyselina dusičná HNO_3 cca 30 %

železo kyselina chlorovodíková HCl cca 15 %

hliník, zinek, hořčík vzorek ve zkumavce přelijeme nejprve 1 cm destilované vody a pak přidáme cca 1 cm 15 % kyseliny chlorovodíkové

Rozpuštěním kovů v kyselinách získáme roztoky sloučenin následujícího zbarvení:

Cumodrý roztok dusičnanu měďnatého

Nizelený roztok dusičnanu nikelnatého

Pbbezbarvý roztok dusičnanu olovnatého

Fenazelenalý roztok chloridu železnatého

Albezbarvý roztok chloridu hlinitého

Znbezbarvý roztok chloridu zinečnatého

Mgbezbarvý roztok chloridu hořečnatého

Postup

Převodění vzorku do roztoku

Kleštěmi oddělte malý kousek vzorku o velikosti cca 1x1mm (asi 0,1 až 0,2 g). Oddělený vzorek vložte do zkumavky, přelijte cca 1 cm sloupcem zvolené kyseliny a umístěte na asi 10 minut do vodní lázně k urychlení rozpouštění.

Po vyndání zkumavky se vzorkem doplňte zkumavku destilovanou vodou asi do poloviny jejího objemu. Zaznamenejte si, zda je roztok čirý, jakou má barvu, jestli je přítomen zákal nebo sraženina. Případnou sraženinu nechte asi 10 minut usadit a čirý roztok přelijte do druhé zkumavky. Ve většině případů sraženina signalizuje přítomnost sloučenin cínu v kovu (jeho slitina s cínem).

Selektivní chemické reakce

Správnost volby druhu kovu a úspěšnost jeho rozkladu potvrďte selektivními chemickými reakcemi podle tabulky. Ze zkumavky s rozpuštěným vzorkem odlijte do jiné zkumavky asi do výše 1 cm roztoku, přidejte asi do čtvrtiny zkumavky destilovanou vodu a činidlo podle tabulky. Sledujte a zaznamenejte probíhající reakci. Pozitivní výsledek dle tabulky potvrzuje přítomnost určitého kovu. V případě, že v tabulce je více specifických reakcí pro příslušný kationt, proveďte všechny (vždy v nových zkumavkách).

Protože některé vznikající sraženiny se mohou v nadbytku činidla rozpouštět, přidávejte činidla postupně a opatrně. Naopak v případě příliš kyselého roztoku (výrazný přebytek kyseliny při rozpouštění) může být k vyvolání reakce nutné přidat několik kapek roztoku NaOH nebo NH₄OH.

K roztokům kovů ve zkumavkách přilévejte činidla přímo z lahviček i v případě několika kapek. K odměřování nepoužívejte pipety ani byrety!

Tabulka selektivních chemických reakcí

Kov	Činidlo	Reakce
Fe ²⁺	a) hexakvanoželezitan draselný	Intenzivně modré zbarvení (berlínská modř)
	b) dimethylglyoxim + NH ₄ OH (c = 2 mol/dm ³) do alkalické reakce	Intenzivně červené zbarvení
Fe ³⁺	a) hexakvanoželeznatan draselný	Intenzivně modré zbarvení (berlínská modř)
	b) thiokyanatan draselný	Intenzivně červené zbarvení
Ni ²⁺	a) dimethylglyoxim a NH ₄ OH (c = 2 mol/dm ³)	Červená sraženina (Čugajevova reakce)
Al ³⁺	Alizarin + několik kapek NH ₄ OH (c = 2 mol/dm ³), případně zahřát	Růžově červené zbarvení nebo sraženina
Cu ²⁺	a) NH ₄ OH (c = 2 mol/dm ³)	Modrofialový roztok
	b) hexakvanoželeznatan draselný	Hnědé zbarvení nebo sraženina
Zn ²⁺	1 ml roztoku NaOH (c = 2 mol/dm ³), roztok dithizonu a protřepat	Malinově červené zbarvení v chloroformové vrstvě na dně zkumavky
Pb ²⁺	a) roztok KI, případně zahřát, nechat zchladnout	Žlutá sraženina
	b) roztok K ₂ CrO ₄	Žlutá sraženina
Sn ²⁺	Přidat 2 ml HCl (c = 1 mol/dm ³) a roztok methylenové modři	Odbarvuje se, porovnejte se slepým vzorkem
Mg ²⁺	Několik kapek 0,5% magnesonu v 1% NaOH a 5 ml NaOH (c = 2 mol/dm ³)	Chrpově modré (růžové) zbarvení nebo sraženina

Protokol

V protokolu uvedete odhadnuté typy kovů, zvolené kyseliny k jejich rozkladu a výsledky selektivních chemických reakcí potvrzující složení kovů. Do závěru uveďte, jaké kovy jste stanovili.

Práce 2 Redoxní reakce manganistanu draselného

Úkol

Ověřte redukční reakce manganistanu draselného v kyselém, neutrálním a zásaditém prostředí. Zaznamenejte barevné změny při reakcích. Doplňte oxidační čísla manganu na levou i pravou stranu rovnice. Pojmenujte produkty redukce manganistanu.

Teorie

Manganistan draselný KMnO₄ je velmi silné oxidační činidlo. Výsledný produkt jeho redukce v roztoku závisí na pH prostředí.

a) V **alkalickém prostředí** reaguje roztok manganistanu s thiosíranem za vzniku síranu podle rovnice:

$$8 \text{MnO}_4^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10 \text{OH}^- \rightarrow 8 \text{MnO}_4^{2-} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O}$$

b) V **neutrálním prostředí** reaguje roztok manganistanu s thiosíranem za vzniku síranu podle rovnice:

$$8 \text{MnO}_4^- + 3 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 8 \text{MnO}_2 + 6 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{OH}^-$$

c) V **kyselém prostředí** reaguje roztok manganistanu se siřičitanem za vzniku síranu podle rovnice:

$$2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{SO}_3^{2-} + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 6 \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$$

Postup

Ve zkumavkách proveďte výše uvedené reakce. Množství roztoků neodměřujte, pouze přibližně odhadujte (1 ml je přibližně 1 cm ve zkumavce). Není potřeba dodržet absolutní množství, pouze poměr.

- Redukce manganistanu draselného v alkalickém prostředí
Ke 2 ml roztoku manganistanu draselného ($c = 0,002 \text{ mol/dm}^3$) přidejte 1 ml hydroxidu draselného ($c = 2 \text{ mol/dm}^3$) a tři kapky roztoku thiosíranu sodného ($c = 0,5 \text{ mol/dm}^3$).
- Redukce manganistanu draselného v neutrálním prostředí
Ke 2 ml roztoku manganistanu draselného ($c = 0,002 \text{ mol/dm}^3$) přidejte 0,1 ml thiosíranu sodného ($c = 0,5 \text{ mol/dm}^3$).
- Redukce manganistanu draselného v kyselém prostředí
Ke 2 ml roztoku manganistanu draselného ($c = 0,002 \text{ mol/dm}^3$) přidejte 1 ml kyseliny sírové ($c = 1 \text{ mol/dm}^3$) a několik krystalků siřičitanu sodného.

Protokol

V protokolu budou uvedeny barevné změny při reakcích manganistanu draselného v kyselém, neutrálním a zásaditém prostředí, oxidační čísla sloučenin manganu na pravé straně rovnice a pojmenovány *produkty* redukce manganistanu. Do závěru shrňte získané poznatky.

Práce 3 Stanovení povrchového napětí zředěných vodných roztoků tenzidů

Úkol

Změřte závislost změny povrchového napětí vody na koncentraci přidaného tenzidu pomocí torzního dynamometru.

Teorie

Tenzidy (povrchově aktivní látky PAL) mají schopnost v nízkých koncentracích podstatně ovlivňovat napětí na mezifázovém rozhraní. Je-li jednou z fází vzduch, pak hovoříme o povrchovém napětí kapaliny a tenzidy snižují povrchové napětí.

Povrchové napětí se mění v závislosti na množství rozpuštěného tenzidu, ale jen do dosažení určité malé koncentrace, postačující k zaplnění povrchu kapaliny molekulami tenzidu. Tato koncentrace je pro každý tenzid jiná. Dalším přidáváním tenzidu se již nemůže povrchové napětí zmenšovat, protože povrch kapaliny je zaplněn.

Povrchové napětí je síla v povrchu kapaliny působící kolmo na jednotku délky a má rozměr N/m. Nejpresnější běžně používanou metodou pro měření povrchového napětí je odtrhací metoda s použitím torzního dynamometru. Princip této metody spočívá v měření síly potřebné k odtržení drátku ve tvaru kruhu z povrchu kapaliny. Je-li drátek tak tenký, že je možno jej zdvihnout celý nad hladinu kapaliny, aniž by se protrhla povrchová blanka kapaliny, pak pro povrchové napětí σ platí:

$$\sigma = F/2U$$

Kde: σ ... povrchové napětí [N/m]

F ... síla potřebná k odtržení [N]

U ... délka drátku (obvod kruhu) [m], v konkrétním případě $U = 0,061 \text{ m}$

Postup

Příprava roztoků

Do kádinky odlijte potřebné množství zásobního roztoku Spolionu o koncentraci 50 g/dm^3 . Následně z kádinky do 100ml odměrných baněk pipetou postupně odměřte (5 ml dělená) potřebné objemy Spolionu podle tabulky (roztoky 2 až 4). Opatrně přidejte destilovanou vodu po rysku tak, aby nevznikla pěna, baňku uzavřete zátkou a třepáním roztok promíchejte. Jako první je měřena čistá destilovaná voda.

Roztok číslo	1	2	3	4
Pipetovat ml zásobního roztoku Spolionu o konc. 50 g/dm ³	0	1	2	4
Výsledná koncentrace Spolionu v g/dm ³	0	0,5	1	2

Postup měření

Opatrně vyjmete měřicí kroužek z lahvičky, vložte ho přibližně na dvě minuty do proudu tekoucí teplé vody a následně ho opláchněte destilovanou vodou (kroužek držte pouze za vrchol ramínka v místě uvázání hedvábné nitě). Pomocí hedvábné nitě ho opatrně zavěste na levé raménko torzního dynamometru. Indikátor torzního dynamometru nastavte na nulu a hmotnost kroužku vykompenzujte otočením zadního kompenzačního kolečka tak, aby rameno páky bylo v bílé ploše mezi značkami. Měření začnete destilovanou vodou. Krystalizační misku dokonale omyjte pod proudem tekoucí teplé vody, následně vypláchněte destilovanou vodou a do poloviny jí naplňte destilovanou vodou (roztok 1, destilovaná voda). Krystalizační misku umístěte na laboratorní zvedáček a zvedejte jí, až měřicí kroužek úplně ponoříte (musí být asi 3 mm pod hladinou). Potom začněte po malých úsecích spouštět misku se vzorkem a kontinuálně otáčejte měřícím kolečkem (ve středu ciferníku) torzního dynamometru tak, aby rameno páky bylo stále v bílém poli mezi dvěma značkami. Měření zastavte v okamžiku, kdy se kapalný film utrhne z kroužku, a odečtěte poslední hodnotu na indikátoru torzního dynamometru. Zapište zjištěnou hodnotu a měření minimálně třikrát opakujte. Vyměňte roztok v krystalizační misce a celý postup měření opakujete. Při měření je nutno zabránit vibracím a měřicí kroužek nesmí být deformován nebo zašpiněn.

Po dokončení měření měřicí kroužek prostřednictvím hedvábné nitě opatrně sejměte z raménka torzního dynamometru, opláchněte v proudu tekoucí teplé vody, destilovanou vodou a uložte zpět do lahvičky.

Zpracování výsledků

Naměřené hodnoty síly pro každý vzorek zprůměrujete a pomocí vztahu uvedeného v teorii vypočítáte povrchové napětí (pozor, údaj síly na indikátoru torzního dynamometru je v mN). Naměřené hodnoty i vypočtené povrchové napětí zpracujeme do přehledné tabulky a do grafu. V grafu vyjádříme závislost povrchového napětí na koncentraci povrchově aktivní látky.

Protokol

V protokolu bude uvedena tabulka obsahující všechny naměřené hodnoty síly pro jednotlivé vzorky, vypočítané průměrné hodnoty síly a vypočítané povrchové napětí. Dále bude v protokolu **graf** závislosti povrchového napětí na koncentraci povrchově aktivní látky. Do závěru shrňte zjištěné poznatky o vlivu povrchové látky (Spolionu) na povrchové napětí.

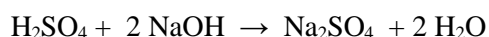
Práce 4 Stanovení množství H₂SO₄ v odpadní vodě z oplachové lázně po moření

Úkol

Stanovte obsah kyseliny sírové v předloženém vzorku odpadní vody z oplachové lázně titrací roztokem hydroxidu sodného.

Teorie

Kyselina sírová je silná kyselina a při její neutralizaci hydroxidem sodným dochází k výrazné změně pH. Neutralizační reakce probíhá dle rovnice:



Během titrace je dosažení ekvivalence a tím i výrazná změna pH signalizována změnou barvy indikátoru Taschira z fialové do temně modré.

Výpočet

Ze spotřeby při titraci vypočítejte podle vztahu ($n = c \cdot V$) počet spotřebovaných molů NaOH ($c = 0,02 \text{ mol/dm}^3$, $V =$ objem NaOH spotřebovaný při titraci v dm^3). Z rovnice reakce je patrné, že na jeden mol H_2SO_4 jsou zapotřebí dva moly NaOH. Z počtu molů NaOH spotřebovaných na titraci pomocí této informace vypočítejte počet odpovídajících molů H_2SO_4 . Následně je nutné převést zjištěný počet molů v měřeném vzorku na objem 1 dm^3 .

Obsah kyseliny v odpadní vodě bývá obvykle uváděn formou hmotnostní koncentrace c_w , a proto počet molů v dm^3 přepočtete na gramy v dm^3 dle vztahu:

$$m[\text{g}] = n [\text{mol}] \cdot M \text{ (molekulová hmotnost kyseliny } \text{H}_2\text{SO}_4 = 98,08 \text{ g/mol)}.$$

Pracovní postup

Vzorek vody z oplachové lázně je označen a umístěn na laboratorním stole. Z láhve do kádinky odlijte potřebný objem vzorku oplachové lázně. Následně z kádinky pipetou odměřte 20 ml vzorku do titrační baňky, zřed'te jej přidáním **asi** 20 ml destilované vody ze stříčky (neodměřujte!). Přidejte **asi** 5 kapek roztoku indikátoru Taschira a postupně přidávejte za stálého míchání (kroužení baňkou) z byrety roztok NaOH o koncentraci $c = 0,02 \text{ mol/dm}^3$. Sledujte zabarvení roztoku, který je zpočátku fialový a při dosažení bodu ekvivalence se zbarví zeleně. Na byretě odečtete spotřebu roztoku NaOH v ml (cm^3) a vypočítejte koncentraci kyseliny sírové v g/dm^3 .

Protokol

Protokol bude obsahovat označení předloženého vzorku odpadní vody, spotřebu roztoku NaOH při titraci, postupné výpočty a konečnou koncentraci kyseliny sírové v g/dm^3 . Do závěru shrňte všechny zjištěné poznatky o vzorku oplachové lázně.

Laboratorní úloha 3 (stoly 9|10|11|12)

Práce 1 Chemické a elektrochemické povrchové úpravy kovů a ochrana proti korozi

Úkol

U šesti kusů běžných hřebíků (pět kusů menších - 50 mm a jednoho kusu většího - 80 mm) proveďte jejich odmaštění. U pěti kusů menších hřebíků následně proveďte namoření a použijte je pro bezproudé chemické niklování, reakci s roztokem měďnaté soli, zkoušky koroze. **Větší nemořený hřebík uchovejte pro práci 2.** U předloženého zkorodovaného hřebíku proveďte jeho odrezání a dále ho podrobte fosfatizaci.

Teorie

Neušlechtilé kovy jsou napadány vodnými roztoky a kyslíkem a kov je přitom oxidován. Vytvořené kationty kovů mohou tvořit těžce rozpustné oxidy chránící povrch (hliník) nebo naopak oxidy porézní (jako železa), které další korozi nebrání. Proto se zvláště u ocelí snažíme korozi zabránit, nebo alespoň zpomalit. Toho je možno dosáhnout jednak legováním (nerez ocel), nebo nanesením rezistentní vrstvy (pokovení, lakování, email). Lze také využít protikorozi ochrany obětovanou anodou (obvykle z hořčíku nebo cínu). Takto lze chránit proti korozi např. potrubí, mosty, nádrže a lodě. Principem je vytvoření článku ze dvou rozlišných kovů, které jsou vodivě spojeny. Je-li méně ušlechtilý kov (anoda) ve vodném prostředí, začíná se v něm rozpouštět. Uvolněné elektrony se přenáší na ušlechtlejší kov, ten pak v lokálním článku tvoří katodu a je chráněn proti narušení. Opačný případ může nastat, když je železný díl opatřen vrstvou ušlechtlejšího materiálu, např. mědi. Není-li ochranná vrstva narušena, koroze nenastává. Pokud se ochranná vrstva poškodí, vytvoří se lokální článek, přičemž je méně ušlechtilé železo rychleji korodováno. K vytvoření lokálního článku také dochází při neizolovaném spojení (kontaktu) dvou odlišných kovů.

Před vlastní povrchovou úpravou kovových polotovarů nebo výrobků je nejprve nutné odstranit z povrchu nečistoty (mastnotu, prach, korozní produkty, atd.), které znesnadňují nebo dokonce znemožňují provedení povrchových úprav. K tomu slouží předběžná úprava povrchu kovů, a to mechanicky nebo chemicky, popř. kombinací obou způsobů.

Do chemické předběžné úpravy zařazujeme odmašťování a moření. Při odmašťování zbavujeme povrch mastnoty, např. zbytků mazacích a konzervačních tuků, řezných emulzí, brusných a leštících past, prachu a jiných nečistot. Po odmaštění obvykle následuje moření, při kterém se odstraňují pevně lpící okuje a korozní zplodiny vzniklé např. při skladování.

Postup

Odmaštění

Odmaštění šesti běžných hřebíků proveďte v alkalické odmašťovací lázni, která je připravena na pracovním stole. Do zkumavky vložte 6 ks hřebíků a přelijte je odmašťovací lázní tak, aby byly zcela zality roztokem ve zkumavce. Zkumavku vložte do vodní lázně o teplotě 75 až 85 °C na dobu asi 10 minut. Po uvedené době odmašťovací lázeň vylijte ze zkumavky do výlevky a hřebíky ve zkumavce několikrát **důkladně** propláchněte tekoucí vodou. **S odmaštěnými hřebíky zásadně manipulujte pomocí pinzety, jinak povrch opět znečistíte.** Pět malých odmaštěných a opláchnutých hřebíků vložte do mořicí lázně.

Velký hřebík NEMOŘTE! Opláchněte ho destilovanou vodou, osušte filtračním papírem a zpracujte podle postupu v práci 2.

Moření

Malé odmaštěné hřebíky podrobte moření, které proveďte v 10 % roztoku kyseliny sírové, který je připraven na pracovním stole. Odmaštěné železné hřebíky přelijte připraveným roztokem kyseliny ve zkumavce asi do tří čtvrtin a vložte jí do stojánku na dobu asi 5 minut. Po uvedené době mořicí lázeň vylijte ze zkumavky do výlevky a hřebíky ve zkumavce několikrát propláchněte destilovanou vodou. Odmaštěné hřebíky ihned vložte do připravených lázní, jinak **velmi rychle zkorodují**. Pro oddálení koroze jejich povrchu je můžete zalít destilovanou vodou a postupně každý vyjmout před jeho použitím.

Bezproudové chemické niklování

Do zkumavky vložte odmaštěný namořený železný hřebík a nalijte připravenou niklovací lázeň pro bezproudové pokovení (je připravena na pracovním stole) tak, aby byl hřebík ponořen do poloviny.

Zkumavku vložte do vodní lázně o teplotě 75 až 85 °C na dobu minimálně 1 hodiny. Po uplynutí stanovené doby slijte niklovací lázeň do výlevky. Hřebík propláchněte pod tekoucí vodou a osušte filtračním papírem.

Reakce železa s roztokem měďnaté soli

Do 100ml kádinky navažte přibližně 3 g pentahydrátu síranu měďnatého ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, tak zvaně modré skalice), **hmotnost si zapište** a rozpustěte ho přidáním asi 50 ml destilované vody do kádinky. Kádinku s roztokem zahřívejte na vařiči. Jeden odmaštěný mořený hřebík důkladně osušte filtračním papírem, **zvažte** jej a vložte do zahřívaného roztoku CuSO_4 . Roztok uveďte do varu a hřebík vařte po dobu asi 20 minut za občasných poklepání hřebíku skleněnou tyčinkou k odstranění ulpělé vrstvy mědi, až se modré zbarvení způsobené ionty komplexu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ prakticky ztratí a roztok se mírně zbarví zeleně ionty $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Proces využívá rozdílného elektrochemického potenciálu dvojice kovů Cu-Fe.

Po skončení reakce, roztok v kádince doplňte studenou vodou a slijte jej do **určené sběrné nádoby!** Hřebík opláchněte (případně odstraňte zbytky mědi), zvažte jej a vypočítejte úbytek jeho hmotnosti.

Zkoušky koroze

Do čisté kádinky si odlijte asi 20 ml roztoku hexakvanoželezitanu draselného s chloridem sodným (připraven na stole). Z této kádinky pak roztok postupně rozlévejte k připraveným hřebíkům ve třech Petriho miskách. Připravte si aktivovanou zinkovou granuli tak, že granuli v kádince aktivujete krátkým namočením (30 s) do malého množství 10 % H_2SO_4 na moření **a několikrát důkladně** opláchněte destilovanou vodou. Granuli vložte do jedné ze tří Petriho misek.

Tři hřebíky upravené mořením postupně po jednom vkládejte do tří připravených Petriho misek. **Pro manipulaci s nimi použijte pinzetu omytou destilovanou vodou nebo filtrační papír!**

První hřebík ponechejte tak, jak jste ho odmastili a namořili a vložte ho do první Petriho misky a ihned ho z kádinky zalijte roztokem hexakvanoželezitanu draselného s chloridem sodným.

Druhý hřebík opatřete po celé jeho délce několika závitů z měděného drátku a takto upravený ho vložte do druhé Petriho misky a ihned ho z kádinky zalijte roztokem hexakvanoželezitanu draselného s chloridem sodným.

Třetí hřebík položte jeho hlavičkou na aktivovanou zinkovou granuli v poslední Petriho misce a ihned ho z kádinky zalijte roztokem hexakvanoželezitanu draselného s chloridem sodným.

Pozorujte a popište změny, které nastanou během 15 minut v přidaném roztoku v těsné blízkosti kovů.

Odrezení a fosfátování hřebíku

Pro tento pokus použijte obdržený zkorodovaný hřebík. Do zkumavky nalijte takový objem 15 % kyseliny trihydrogenfosforečné, aby byl hřebík po vložení ponořen do své jedné poloviny. Následně hřebík vložte do zkumavky a nechejte kyselinu působit alespoň 20 minut při laboratorní teplotě. Po uplynutí doby slijte obsah zkumavky do výlevky, hřebík opláchněte pod tekoucí vodou a osušte jej. Popište změnu, která na povrchu nastala.

Fosfátování se používá jako krátkodobá ochrana proti atmosférické korozi nebo pro zlepšení přilnavosti dalších vrstev, nejčastěji nátěrů barev nebo pryžových povlaků.

Stejný hřebík opět vložte do zkumavky a nalijte do ní asi do tří čtvrtin zkumavky fosfatizační roztok, který je připraven na pracovním stole. Zkumavku se vzorkem vložte do vodní lázně o teplotě 75 až 85 °C na dobu asi 15 min. Po této době fosfatizační roztok slijte do výlevky. Vzorek opláchněte vodou, usazené krystalky fosforečnanu z něj omyjte a osušte jej filtračním papírem.

Protokol

Sestavte rovnici průběhu reakce železa s roztokem CuSO_4 a vypočítejte, jaká hmotnost Fe je teoreticky zapotřebí k vyloučení veškeré mědi z roztoku CuSO_4 . Vypočítejte výtěžnost procesu cementace v procentech, což je poměr skutečného úbytku hmotnosti hřebíku k teoretickému úbytku násobený 100. Pro výpočty použijte molekulové hmotnosti: $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) = 249,69 \text{ g/mol}$, $M(\text{Cu}) = 63,54 \text{ g/mol}$, $M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g/mol}$.

Vysvětlete, proč nedošlo k vytvoření tmavomodrého zbarvení při kontaktu hřebíku se zinkovou granulí a proč se toto zbarvení vytvořilo u hřebíku omotaného měděným drátkem.

V protokolu uveďte dosažené výsledky (rozdíly před úpravou a po úpravě povrchu, atd.).

Práce 2 Elektrolytické pokovování

Úkol

Elektrolyticky poniklujte větší hřebík (80 mm).

Teorie

Při elektrolytickém pokovování závisí množství vyloučeného kovu a tím i tloušťka povlaku na intenzitě elektrického proudu a době jeho průchodu roztokem – tj. na elektrickém náboji Q . Při výpočtu teoretického množství vyloučeného kovu vycházíme z Faradayova zákona.

$$m_{\text{teor.}} = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot t$$

kde	$m_{\text{teor.}}$	hmotnost chemicky vyloučené látky [g]
	M	molární hmotnost látky $M(\text{Ni}) = 58,70 \text{ g/mol}$
	z	počet elektronů přijatých kationtem ($z [\text{Ni}^{2+}] = 2$)
	Q	elektrický náboj v coulombech [C]
	t	doba elektrolýzy [s]
	F	Faradayova konstanta ($F = 96\,484,6 \text{ C/mol}$)
	I	elektrický proud [A]

Pro použitou niklovací lázeň (síran nikelnatý $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ s přísadkou chloridu nikelnatého, kyseliny borité a síranu hořečnatého) je doporučena proudová hustota 1 až 3 A/dm² a napětí 2 až 3 V.

Skutečnou hmotnost elektrolyticky vyloučeného niklu experimentálně získáte z rozdílu hmotností vzorku před a po vyloučení kovu. Pokud znáte plochu vyloučeného povlaku a hustotu vyloučeného kovu, můžete vypočítat průměrnou tloušťku povlaku

Postup

Pro tuto práci použijte větší odmaštěný hřebík (80 mm) připravená dle postupu v práci 1. Hřebík po důkladném opláchnutí destilovanou vodou osušte filtračním papírem, **zvažte na analytických vahách** na minimálně **tři desetinná místa** a vsuňte do otvoru ve víku elektrolyzéry. Krokosvorkou připojte ze zdroje stejnosměrného proudu záporný pól – na katodu (vzorek). Kladný pól + připojte na anodu (Ni-elektrodu, může být ponechána trvale připojená).

Hlavním síťovým spínačem O-I zapněte (I) zdroj stejnosměrného proudu a regulátorem napětí nastavte na displeji takovou hodnotu napětí, aby proud (na vedlejším displeji) měl hodnotu přibližně 0,05 A pro jeden hřebík (v případě dvou hřebíků je zapojení paralelní a je nutné proud patřičně upravit). Ponechte probíhat elektrolýzu po dobu nejméně 60 min a po tuto dobu udržujte konstantní proud (případnou úpravou napětí, protože lázeň se v průběhu elektrolýzy mírně zahřívá a mění se vodivost). Pro výpočet použijte časový údaj **skutečného trvání elektrolýzy** a **skutečnou hodnotu proudu**.

Po ukončení elektrolýzy stáhněte regulátorem napětí hodnotu napětí na minimum a vypněte hlavní vypínač zdroje. Uvolněte krokosvorku ze vzorku a pokovený vzorek vyjměte. Vzorek opláchněte tekoucí vodou, osušte filtračním papírem a ponechte volně dosušit. Potom hřebík zvažte a z rozdílu vah (před pokovením) zjistíte skutečně vyloučenou hmotnost Ni. Změřte délku pokovené části hřebíku a vypočítejte pokovenou plochu (průměr hřebíku je 3 mm). Z doby trvání elektrolýzy, molekulové hmotnosti niklu $M(\text{Ni}) = 58,69 \text{ g/mol}$ a hustoty niklu $\rho(\text{Ni}) = 8,897 \text{ g/cm}^3$ vypočítejte průměrnou tloušťku pokovené vrstvy. Dále posuďte kvalitu pokovení na různých místech vzorku.

Protokol

V protokolu budou uvedeny všechny hodnoty potřebné k výpočtu množství teoretické a skutečně vyloučené hmotnosti niklu. Obě hmotnosti vzájemně v závěru porovnejte.

Ze skutečně vyloučené hmotnosti niklu vypočítejte přibližnou tloušťku vrstvy vyloučeného niklu na povrchu hřebíku.

V závěru posuďte kvalitu elektrochemického pokovení hřebíku s kvalitou pokovení hřebíku bezproudým chemickým pokovením.

Práce 3 Redukční účinky aldehydické skupiny, bezproudové stříbření

Úkol

Postříbřete vnitřní povrch zkumavky bezproudovým postupem redukcí roztoku dusičnanu stříbrného glukosou.

Teorie

Látky s aldehydickou skupinou R-CHO mají redukční účinky. Těchto jejich redukčních schopností se využívá při bezproudovém pokovení skla nebo plastů. Například z roztoku diamminstříbrného komplexu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ lze látkou s aldehydickou skupinou vyredukovat na sklo kovové stříbro v podobě zrcátka. Při tomto ději se aldehydická skupina mění na karboxylovou.



Některé jednoduché cukry, například glukosa (označovaná jako hroznový nebo krevní cukr) má také aldehydickou skupinou R-CHO a je schopna redukovat stříbro z jeho komplexu v podobě stříbrného zrcátka.

Pracovní postup

Nejprve odmastěte zkumavku a to tak, že ji naplníte asi do dvou třetin 25% roztokem NaOH a obsah necháte zahřát asi 10 min na vodní lázni (75 až 85 °C). Zkumavku pak vypláchnete tekoucí vodou a nakonec **několikrát destilovanou vodou**. V této zkumavce připravte roztok diamminstříbrného komplexu. Ke cca 2 ml (2 cm výška sloupce kapaliny) roztoku dusičnanu stříbrného ($c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$) přidávejte po velmi malých dávkách zředěný roztok amoniaku (1 : 10). Nejprve musí vzniknout bílá sraženina, pak dále přidáváte zředěný roztok amoniaku, až se sraženina právě rozpustí. K takto připravenému roztoku přidejte asi 2 ml (2 cm sloupce ve zkumavce) 2%-ního roztoku glukosy a obsah zkumavky krouživým pohybem promíchejte. Zkumavku postavte do vodní lázně (75 až 85 °C) na dobu 5 až 10 minut. Na stěnách zkumavky se vyloučí stříbro v podobě zrcátka. Nebyla-li zkumavka řádně vyčištěna, není zrcátko souvislé. Pokud vznikne špinavě šedá sraženina, vyloučilo se amorfní stříbro. Bylo to způsobeno buď nepřesnou přípravou diamminstříbrného komplexu nebo znečištěním. Je možno opakovat zkoušku s jiným roztokem AgNO_3 . Roztok AgNO_3 se i nepatrným znečištěním snadno znehodnotí.

Protokol

Závěr bude obsahovat posouzení kvality připraveného stříbrného zrcátka na povrchu zkumavky.

Práce 4 Stanovení tvrdosti vody

Úkol

Stanovte tvrdost předloženého vzorku tvrdé vody a vody z vodovodu chelatometrickou titrací.

Teorie

Karbonátová (přechodná) tvrdost vody je definována jako obsah solí kovů s oxidačním stupněm větším než "1" rozpuštěných ve vodě a udává se v mmol/dm^3 (starší vyjádření milimol na litr; mmol/l). Tvrdost vody je převážně způsobena rozpuštěnými solemi vápníku a hořčíku, které v roztoku vytvářejí kationty Ca^{2+} a Mg^{2+} . Tvrdost vody je důležitá při napájení horkovodních a parních kotlů a v domácnosti pro správné dávkování změkčujících přípravků do automatických praček a myček a nebo pro závlivku rostlin. Abychom mohli kontrolovat tvrdost vstupní vody a účinnost změkčovacích procesů, je nutné znát způsoby zjišťování tvrdosti vody a mít standardní a srovnatelné způsoby jejího vyjadřování.

Tvrdost vody se vyjadřuje závazně obsahem Ca^{2+} a Mg^{2+} v mmol/dm^3 (mmol/l). Historicky také německými (francouzskými, americkými, aj.) stupni tvrdosti. Jeden německý stupeň tvrdosti ($^\circ\text{N}$) odpovídá 10 mg CaO nebo 7,2 mg MgO ve 1000 ml vody. Tvrdost vody není způsobena oxidem vápenatým nebo hořečnatým, nýbrž vápenatým a hořečnatým kationtem, a na uvedené oxidy se smluvně přepočítává.

Rozdělení na tvrdé a měkké vody není zcela jednotné. Většinou se používá následující rozdělení:

velmi měkké	do 0,75 mmol/dm ³
měkké	0,75 až 1,5 mmol/dm ³
středně tvrdé	1,5 až 2,3 mmol/dm ³
dosti tvrdé	2,3 až 3,3 mmol/dm ³
tvrdé	3,3 až 5,0 mmol/dm ³
velmi tvrdé	nad 5,0 mmol/dm ³

Stanovení tvrdosti vody chelatometrickou titrací

Chelaton III (disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové) tvoří s vápenatými a hořečnatými kationty Ca²⁺ a Mg²⁺ bezbarvé velmi pevné komplexy. Indikátor Eriochromová čern T také tvoří s uvedenými kationty Ca²⁺ a Mg²⁺ vínově červený komplex, tento komplex je však mnohem méně pevný než komplex s Chelatonem III. Přidáme-li tedy ke zkoumanému roztoku obsahujícímu kationty Ca²⁺ a Mg²⁺ uvedený indikátor, roztok se zbarví vínově červeně. Následný přídavek Chelatonu III ekvivalentní přítomnému množství Ca²⁺ a Mg²⁺ uvolní z komplexu volný indikátor Eriochromovou čern T, který je zbarvený modře. Vínově červené zabarvení roztoku se tedy změní na čistě modré. Tyto reakce probíhají v alkalickém prostředí a proto se při stanovení (titraci) přidává ke vzorku pufr (tlumivý roztok), který udržuje pH na hodnotě pH = 10.

Pracovní postup

Do titrační baňky odměřte válcem 100 ml vzorku zkoušené tvrdé vody (vzorek je připraven na stole), přidejte 5 ml pufru (pH = 10) a na špičku malé laboratorní lžičky Eriochromové černě T. Vzniklý vínově červený roztok titrujte z byrety roztokem Chelatonu III o látkové koncentraci 0,05 mol/dm³ až do okamžiku přechodu vínově červeného zbarvení na modré zbarvení. Titrace se nesmí provádět příliš rychle, protože uvolnění kationtů Ca²⁺ a Mg²⁺ z komplexu s Eriochromovou černí T trvá několik sekund a při rychlém přidávání roztoku Chelatonu III je nebezpečí přetitrování. Odečtete spotřebu Chelatonu a vypočítejte tvrdost vody v zadaném vzorku.

Stejným způsobem změřte i tvrdost vody z vodovodního kohoutku.

Výpočet

Tvrdost vody udanou koncentrací iontů Ca²⁺ a Mg²⁺ v milimolech na dm³ vypočítáte podle vztahu:

$$c [\text{mmol/dm}^3] = V \cdot 0,05 \cdot 10$$

kde: V ... spotřeba Chelatonu o koncentraci 0,05 mol/dm³ v mililitrech na 100 ml vzorku.

Tvrdost vody udanou v německých stupních tvrdosti vypočítáte (pro vzorek 100 ml) pomocí vztahu: spotřeba 1 ml Chelatonu o koncentraci 0,05 mol/dm³ = 2,8 °N.

Protokol

Protokol bude obsahovat spotřeby Chelatonu III a vypočítané tvrdosti vody v milimolech na litr a německých stupních pro oba vzorky. Do závěru shrňte všechny zjištěné poznatky o vzorku tvrdé vody a vodě z vodovodního řádu.

Bezpečnost práce v chemické laboratoři (BOZP)

Práce v chemické laboratoři představuje zvýšené riziko případného poškození zdraví, proto Vám důkladné seznámení s informacemi uvedenými dále umožní pracovat bezpečně a poskytne také možnost radovat se bez omezení ze života i po skončení laboratorního cvičení!

Podrobnosti o bezpečnosti a ochraně zdraví při práci v chemické laboratoři se dozvíte při vstupním školení a také v kurzu volně dostupném na adrese: <http://www.fp.tul.cz/bozp>

Největším nebezpečím jsou samotné chemikálie, látky jsou klasifikovány podle svých vlastností do následujících skupin nebezpečnosti, pro snadné rozlišení je každá skupina zvýrazněna piktogramem (grafickým symbolem).

Tyto symboly jsou doplněny *R*- nebo *H*-větami představujícími informace o rizikovosti [*R*=risk; *H*=hazard] a *S*- nebo *P*-větami [*S*=safety; *P*=precaution], tj. informacemi o bezpečném nakládání, které jsou uvedeny na obalu chemikálií. Před prací i během ní si pozorně prohlédněte obal chemikálií a seznamte s nebezpečnými vlastnosti používaných látek.

Používané výstražné symboly nebezpečnosti

				
GHS01 - výbušné látky	GHS02 - hořlavé látky	GHS03 - oxidační látky	GHS04 - plyny pod tlakem	GHS05 - korozivní a žíravé látky
				
GHS06 - toxické látky	GHS07 - dráždivé látky	GHS08 - látky nebezpečné pro zdraví	GHS09 - látky nebezpečné pro životní prostředí	GHS10 - látky s neznámými vlastnostmi

Laboratorní řád pro práci v chemických laboratořích TUL

Ročně utrpí 270 miliónů lidí pracovní úraz, 2 milióny lidí na něj zemře. Odhadem 160 miliónů lidí trpí nemocemi, které mají spojitost s pracovní činností. (ILO)



- 1) Každý je povinen chránit zdraví lidí a životní prostředí a řídit se výstražnými symboly nebezpečnosti, standardními větami označujícími specifickou rizikovost (R-větami) a standardními pokyny pro bezpečné zacházení (S-větami) uvedenými na obalu chemikálie.
- 2) Do laboratoře mají přístup pouze povolané osoby, tj. posluchači při praktických cvičeních a odborní pracovníci. Ostatním je vstup zakázán. Posluchači mohou pracovat v laboratoři až po seznámení s tímto laboratorním řádem, což stvrdí podpisem do laboratorního deníku.
- 3) Práce v chemické laboratoři je zakázána těhotným ženám a matkám do konce 9. měsíce po porodu. Posluchačka je povinna vedoucímu cvičení oznámit graviditu.
- 4) Každý posluchač musí mít vlastní pracovní plášť a je povinen po celou dobu cvičení používat předepsané ochranné pomůcky (ochranné brýle, štít, rukavice apod.). Vždy při nebezpečí vystříknutí horkých nebo žíravých chemikálií nebo práci s látkami pod vysokým tlakem.
- 5) V laboratoři je zakázáno jíst, pít a kouřit. Zakázáno je též použití laboratorního nádobí k přechovávání potravin. Pro tyto účely bývá mimo prostor laboratoře vyhrazeno místo. Před jídlem, pitím a kouřením v pracovních přestávkách a po skončení práce si musí pracovníci důkladně umýt ruce a obličej.
- 6) Posluchači jsou povinni přicházet do cvičení včas a řádně připraveni. Musí mít provedeny potřebné výpočty, rozumět postupu práce a znát vlastnosti látek, se kterými budou pracovat (skupenství, toxicita, hořlavost apod.).
- 7) V laboratoři pracuje student za dozoru vedoucího cvičení nebo instruktora a smí vykonávat jen práce související s náplní cvičení. K práci používá pouze vyhrazený prostor a přidělené pomůcky, za něž osobně zodpovídá.
- 8) Před zahájením práce zkontroluje každý student úplnost vybavení svého pracovního místa a neprodleně hlásí všechny zjištěné závady učiteli. Po skončení práce uvede pracoviště do původního stavu a předá je doзору.
- 9) K vlastnímu provedení úlohy přistoupí posluchač až po kontrole aparatury učitelem. Student nesmí samovolně měnit předepsaný postup práce.
- 10) Chemikálie je zakázáno brát nechráněnou rukou (k odběru tuhých látek používáme laboratorní lžice); žíravé, toxické a infekční látky je třeba odměřovat odměrným válcem, příp. pipetovat bezpečnostními pipetami nebo s pomocí sacího zařízení (pipetík, balónek), které nedovolí vniknout kapalině do úst. Při manipulaci s látkami v otevřených nádobách (např. zkumavkách) je nutné odvrátit ústí nádoby od obličeje a je nezbytné dbát na to, aby nesměřovalo k sousedním pracovníkům.
- 11) Při práci s toxickými látkami jsme zvláště pozorní a opatrní, po práci si vždy umyjeme ruce.
- 12) Po odebrání chemické látky je nutné láhev (prachovnici) ihned řádně uzavřít, aby nedošlo k těkání škodlivin do ovzduší a záměně zátek.
- 13) Všechny manipulace s látkami dýmovými, dráždivými, zapáchajícími, toxickými plyny a látkami snadno těkavými se musí provádět v digestoři při spuštěném ventilátoru.
- 14) Při destilaci hořlavin předem odstraňte z okolí zásobní lahve s hořlavinami a jiné chemikálie do bezpečné vzdálenosti a vypněte všechny zdroje plamene. Hořlaviny je zakázáno zahřívát nad kahanem. Pro zahřívání používejte vodní/olejové lázně nebo topná hnízda. Před započítím destilace i v jejím průběhu vždy zkontrolujte přívod chladicí vody, aby nemohlo dojít k úniku hořlavých par do okolí. Je třeba mít připraveny pomůcky pro hašení požáru. Vzhledem k nebezpečí vzniku utajeného varu a vystříknutí kapaliny, vhazujeme před začátkem práce do zahříváné kapaliny malý kousek inertního, porézního materiálu (varné kuličky, porcelán).
- 15) Pokud se k zahřívání používá olejová lázeň, musí se její teplota udržovat pod bodem vznícení. Z tohoto důvodu musí být v olejové lázni vždy umístěn teploměr. Vnikne-li do olejové lázně voda, je třeba přerušit zahřívání a lázeň okamžitě vyměnit.
- 16) Nenechávejte bez dozoru zapálené kahany ani zahříváné látky. Prošlehne-li plamen dovnitř hořáku nebo dojde-li k ulétnutí plamene, je třeba okamžitě uzavřít přívod plynu a hořák seřadit.

- 17) Při rozliti hořlaviny okamžitě zhasněte kahany a postarejte se o důkladné větrání. Kapalínu nechte vsáknout do porézního materiálu a ten přeneste na bezpečné místo. Nepolární rozpouštědla rozlita na podlaze z PVC neroztírejte (nebezpečí vzniku statické elektřiny). Při rozliti většího množství rozpouštědla, musí pracovníci, kteří se neúčastní asanace, opustit laboratoř.
- 18) Vznikne-li požár, haste jej podle rozsahu sfouknutím plamene, hasicí rouškou nebo hasicím přístrojem. Použití hasicího přístroje hlaste asistentovi.
- 19) Únikové cesty a manipulační prostory musí být trvale volné – dodržujte pořádek a čistotu na pracovních stolech, digestořích, na podlaze a v celé laboratoři
- 20) Toxické látky (např. roztoky těžkých kovů), organická rozpouštědla, odpadní oleje a jiné s vodou nemísitelné látky a dále takové látky, které uvolňují jedovaté, nebo dráždivé plyny je zakázáno vylévat do výlevky. K likvidaci nebezpečných odpadů slouží přichystané označené odpadní nádoby. Likvidace těchto odpadů se pak provádí centrálně.
- 21) Kyseliny, hydroxidy a netoxické soli rozpustné ve vodě se musí před vylitím do výlevky mnohonásobně zředit.
- 22) Při ředění lijeme vždy kyselinu do vody nikdy naopak! Kyselinu naléváme pomalu a opatrně, zvláště kyselinu sírovou. Při rozpouštění tuhého hydroxidu se musí sypat hydroxid po malých částech do vody za stálého míchání. Nikdy se nenalévá voda na hydroxid.
- 23) Při manipulaci se sklem (vyjímání zátek, nasazování hadic ap.) se chraňte před zraněním. Nenasazujte hadičky na trubky nebo teploměry přímým tlakem za sucha, nýbrž pootáčením na zvlhčený povrch skla.
- 24) Skleněné střepy a jiné odpadky s ostrými hranami odkládejte do zvlášť k tomu určených nádob. Rovněž také použité filtry a jiný pevný odpad.
- 25) Pro práci s vakuem nebo přetlakem používejte jen nepoškozené nádoby. Nezapomeňte na ochranné pomůcky (zejména brýle/štit)!
- 26) Laboratoře, v nichž jsou umístěny ocelové lahve s plyny, musí být opatřeny tabulkou s označením užívaného plynu. Dojde-li k požáru odstraňte nejdříve ocelové lahve se stlačenými plyny. Plyny se smějí vypouštět z lahví do potrubí nebo nádob dimenzovaných na nižší tlak pouze přes redukční ventil, určený pro daný plyn. Po použití tlakové lahve ventil ihned těsně uzavřete.
- 27) Připojování přístrojů do elektrické sítě je nutno provádět pod dohledem asistenta. Provádění jakýchkoliv změn na elektrickém zařízení není dovoleno. Opravovat elektrické instalace smějí jen osoby tím zvláště pověřené, s příslušnou kvalifikací. Závady v instalaci (voda, plyn, elektřina) ihned hlaste.
- 28) I při opatrnosti může při práci dojít k poranění. Každé i drobné poranění, stejně jako bolesti hlavy, hučení v uších, alergii atp. je třeba neprodleně hlásit vedoucímu cvičení/bezpečnostnímu technikovi, který poskytne první pomoc a rozhodne o dalším způsobu ošetření.
- 29) Doporučený postup první pomoci:
 - 1) Vyšetřete dýchání. V případě zástavy zaveďte dýchání z úst do úst.
 - 2) Pokuste se zastavit silné krvácení.
 - 3) Je-li postižený v bezvědomí, uložte ho do stabilizované polohy.
 - 4) Ošetřete popáleniny.
 - 5) Pátřejte po známkách šoku a zaveďte protišokovou léčbu.
 - 6) Pokuste se ověřit, zda jde o intoxikaci; okamžitě zahajte dekontaminaci.
 - 7) Přivolejte lékaře.
- 30) V případě kontaminace pokožky nebo očí začněte ihned oplachovat postižené místo proudem vody (nejlépe vlažné) po dobu nejméně 10–15 min. (kontaktní čočky odstraňte), potřísněný oblek svlečte. Při nadýchání přemístěte postiženého na čerstvý vzduch, případně proveďte umělé dýchání. Při požití: vypláchněte ústa čistou vodou. Úraz nebo zdravotní problémy okamžitě ohlaste.

telefon: HASIČI: (0)150 • PRVNÍ POMOC: (0)155 • POLICIE: (0)158

Toxikologické informační středisko: Na Bojišti 1, 128 08; Praha 2; Tel.: **224-914-575, 224-915-402**

Autorizovaná osoba pro nakládání s nebezpečnými chemickými látkami a přípravky
Mgr. Martin Slavík, Ph.D. tel.: **48-535-3579, 723-714-425**; e-mail: martin.slavik@tul.cz; Katedra chemie
Referát dozoru a bezpečnosti práce: Dalibor Hodaň; Tel.: **48-535-3922**; dalibor.hodan@tul.cz

Laboratorní záznamy a protokoly

Při práci v chemické laboratoři vedete o průběhu každého pokusu pečlivé záznamy. Do záznamu zapisujete výpočty, všechny dílčí i konečné výsledky, případná schémata a tabulky. Je nezbytné vést záznamy tak, aby byly přehledné a zaznamenané hodnoty identifikovatelné. Záznam před odchodem z laboratoře necháte podepsat vedoucímu cvičení. Ve vlastním zájmu si nechte schválit naměřené hodnoty, protože neznámé vzorky pro některé úlohy budou mít různé koncentrace. Na závěr každého laboratorního cvičení vypracujete protokol, který je podkladem pro závěrečné hodnocení. Součástí protokolu je i připojený podepsaný laboratorní záznam.

Protokol by měl obsahovat tyto části:

- Hlavička s identifikačními údaji, viz níže,
- autory, pořadové číslo protokolu, číslo a název práce, datum laboratorního cvičení a číslo pracoviště,
- velmi stručný teoretický princip včetně rovnic využitých chemických dějů vlastními slovy,
- pracovní postup v 1. osobě jednotného čísla, velmi krátce, doplněný případně schématem,
- označení měřených vzorků, výsledky měření, grafy, tabulky, [statistické zpracování](#) apod.,
- závěr a zhodnocení práce, datum vypracování protokolu a podpisy autorů.

Základní požadavky na obsahy protokolů konkrétních úloh jsou specifikovány v jejich návodech. Obecně u prací, kde jsou rovnice a schémata chemických reakcí, výpočty, tabulky a grafy, jsou tyto prioritní a je možno výrazně zkrátit textovou část.


Prokázané opisování a nekorektní kopírování laboratorních protokolů je důvodem k vyloučení posluchačů z laboratorního cvičení v příslušném školním roce. Vzhledem k tomu, že vyloučení se týká obou cvičících posluchačů (laboratorní protokol mají společně vypracovat a odevzdat), věnujte této problematice odpovídající pozornost.

Laboratorní zpráva

Z důvodu podpory samostatné práce a zábrany odevzdávání plagiátů se odevzdává v laboratořích místo protokolu stručná laboratorní zpráva a to přímo na konci laboratoře.

- Použijte šablonu zprávy, do které přímo zapíšete výsledky.
- Grafy vypracujte na počítačích dostupných v laboratoři a jejich správnost si nechte potvrdit asistentem, grafy není nutné tisknout.
- Pokud jste pracovali bez odchylek od uvedeného postupu, zapíšte do části postup pouze: **Pracovali jsme podle návodu dostupného v laboratoři a to bez odchylek.** Pokud jste pracovali odlišně, rozdíly uveďte.

Vzorový protokol

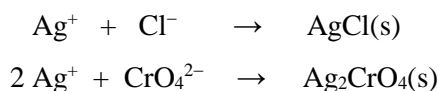
	Protokol z laboratoří chemie		
	Technická univerzita v Liberci Fakulta strojní		
	Vypracoval: Jan Novák, Petr Novák		
	Datum měření: 17.09.2010	Protokol č.: 5	Pracoviště: 10
	Vyučující: Slavík Stuchlík	Laboratoře: CH3, Čtvrtek 14.20–15.55	

Laboratorní úloha č. 10**Stanovení Cl⁻ argentometrickou titrací****Úkol**

Stanovte obsah chloridů v předloženého vzorku pomocí argentometrické titrace.

Princip

Obsah chloridů ve vodě se stanoví přímou titrací vzorku odměrným roztokem dusičnanu stříbrného. Jako indikátor bodu ekvivalence se používá chroman draselný, který tvoří s prvním přebytkem titračního činidla červenohnědě zbarvenou sraženinu chromanu stříbrného. Při stanovení probíhají tyto reakce:

**Pracovní postup**

Do titrační baňky jsem odměřil 100,0 ml vzorku a přidal jsem 1 ml roztoku chromanu draselného. Roztok jsem titroval dusičnanem stříbrným, až do vzniku trvalého oranžově-hnědého zbarvení. Stejným způsobem jsem provedl i srovnávací (slepé) stanovení, kde jsem jako vzorek použil destilovanou vodu.

Výpočty

Spotřeby odměrného roztoku AgNO_3 $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$

Stanovení vzorku		Slepé stanovení	
7,1 ml		0,1 ml	
7,2 ml	průměr 7,2 ml	0,2 ml	průměr 0,13 ml
7,3 ml		0,1 ml	

obsah chloridů $[\text{mg/dm}^3] = (V_1 - V_2) \cdot 0,1 \cdot 10 \cdot M(\text{Cl}^-)$

V_1 spotřeba odměrného roztoku dusičnanu stříbrného při vlastním stanovení [ml]
 V_2 spotřeba odměrného roztoku dusičnanu stříbrného při slepém stanovení [ml]
 $M(\text{Cl}^-)$ molární hmotnost chloridového aniontu, $M(\text{Cl}^-) = 35,45 \text{ g/mol}$

obsah chloridů = $(7,2 - 0,13) \cdot 0,1 \cdot 10 \cdot 35,45 \text{ [mgCl}^-/\text{dm}^3] = 250,6 \text{ mg/dm}^3$

Závěr

Předložený vzorek vody obsahoval **250,6 mg/dm³ chloridů.**

Jan Novák

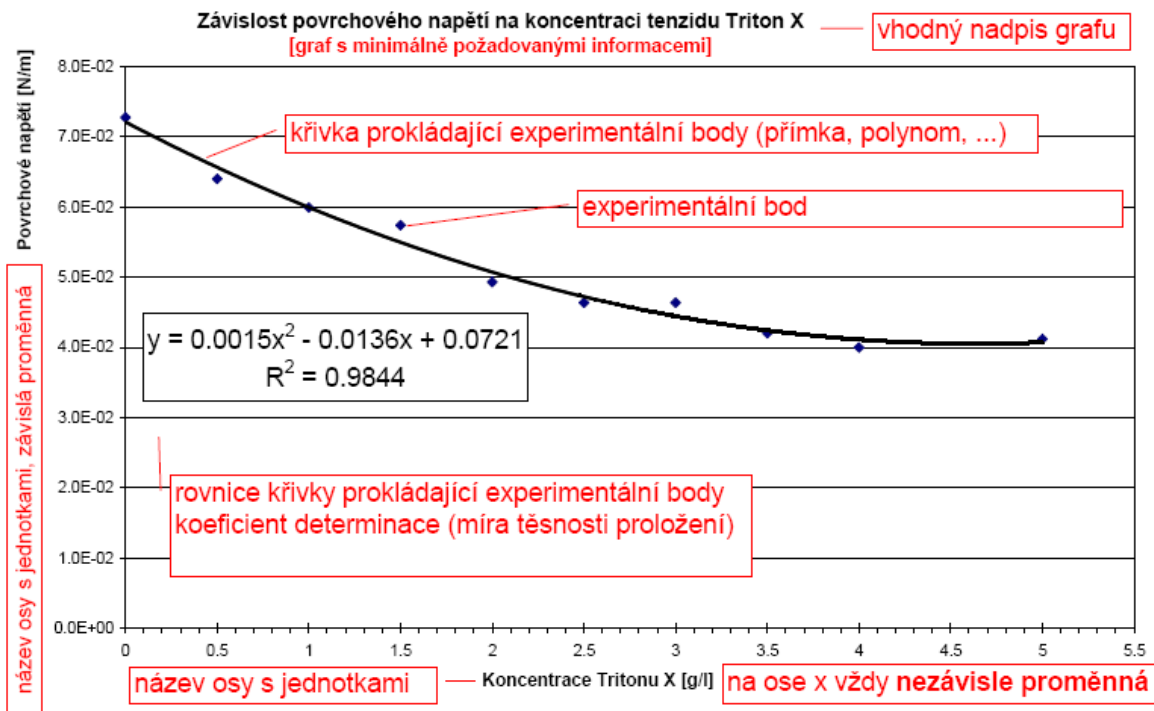
v Liberci 17.09.2010

Podpis

Vzorový graf

Vypracování grafů věnujte patřičnou pozornost, protože nevyhovující grafy jsou nejčastějším důvodem vrácení protokolů k přepracování. Pokud použijete k sestrojení grafu tabulkový procesor (Microsoft Excel, OpenOffice Calc) je nutné dodržet následující zásady:

- do prvního sloupce na Listu zadat nezávisle proměnné, do druhého sloupce závisle proměnné,
- v Průvodci grafem zvolit možnost typ grafu XY bodový (Excel 2003) a postupně doplnit název grafu a popisy os (vždy včetně jednotek),
- následně ve Formátu zobrazované oblasti zrušit výplň grafu (zlepšení čitelnosti a úspora toneru při tisku) a standardním postupem upravit velikost textu, čísel a značek experimentálních bodů tak, aby byl graf po překopírování do protokolu dobře čitelný.



Statistické zpracování dat

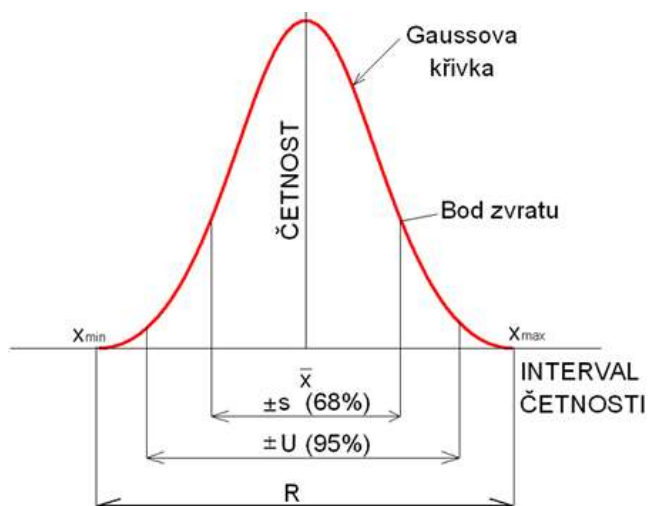
Převzato z [1].

Statistické vyhodnocení naměřených dat je třeba provést u všech dat, které jsou naměřeny více než jednou, a to v tomto pořadí:

1. vyloučení odlehlých hodnot
2. směrodatná odchylka (SD) průměru
3. relativní směrodatná odchylka (RSD) průměru
4. interval spolehlivost (CI) pro hladinu významnosti $\alpha = 0,05$, nebo $0,01$
5. statistické testování na shodnost výsledků – např. pro různé metody zjištění množství mědi ve vzorku (elektrogravimetrie a jodometrie)
6. Poznámka (platí i na statistiku k lineárním regresím): Nejde zde o statistickou „buzeraci“, ale o ukázkou toho, že většina z počátku složitě vyhlížejících statistických výpočtů má svoji logiku a jejím provedením stoupne obsažnost a kvalita vašich výsledků několikrát. Měli byste se zde naučit vypracovat základní statistickou analýzu a její využití při interpretaci výsledků.

Všechny naměřené hodnoty jsou zatíženy chybami. Chyby se obvykle dělí na chyby náhodné, systematické a hrubé. **Hrubé chyby** jsou většinou způsobeny jednorázovým dějem, který vznikne z důvodu chyby přístroje, nebo lidského faktoru. **Systematické (soustavné)** naproti tomu zatěžují výsledek systematicky a určují správnost výsledku. To znamená, na kolik se výsledek blíží skutečné hodnotě. Jsou způsobeny např. nesprávnou kalibrací (pipet, odměrných baněk, analytických vah a podobně). **Chyby náhodné** určují naopak přesnost výsledků. Jde o chyby vzniklé zcela náhodně a to v průběhu v průběhu celého postupu. V dalším textu budeme uvažovat přítomnost pouze náhodných chyb.

Z důvodu výskytu náhodných chyb se dále mluví o tzv. *rozdělení*. Představme si, že budeme měřit danou veličinu nekonečněmnohokrát – získáme tak *soubor* dat (*soubor* dat představuje data, která jsou obrazem celé populace hodnot). Za nepřítomnosti hrubé a systematické chyby dostaneme při vynesení četnosti hodnoty veličiny v závislosti na její velikosti graf, který se označuje jako rozdělení pravděpodobnosti. Příkladem je *rozdělení normální*, které je popsáno Gaussovou křivkou.



Plocha pod křivkou vyznačuje všechna měření – 100 % naměřených hodnot. Z tvaru křivky lze následně odvodit vztahy pro určení intervalu v okolí průměrné hodnoty zahrnující např. 95 % hodnot a podobně.

Při statistickém vyhodnocení se ve většině případů u naměřených dat předpokládá právě normální rozdělení (normalitu dat je možné také testovat). Jen nezískáváme celý *soubor* hodnot, ale pouze jejich část – *výběr*. Na základě modelů a testování byly pro *výběry* dat zkonstruovány tabulky, které umožňují extrapolovat naše výběrová data na data celého souboru. Děje se tak na základě informace o počtu měření a aktuálním výběru. V některých statistikách postačí např. rozptyl všech hodnot, jindy je zapotřebí počítat se všemi získanými hodnotami. Je zapotřebí si uvědomit, že čím menší je *výběr* dat, tím hůře z něj bude definován celý *soubor*. Mluví se o tzv. odhadech vlastností *souboru* (např. střední hodnota) na základě *výběru*.

Pro naměřený blok dat (v našem případě např. naměřené retenční časy, plochy píků a podobně) můžeme vypočítat základní popisné statistiky (směrodatná odchylka, maximum, minimum, průměr, medián, ...). Jak bylo vysvětleno výše, jelikož počítáme z dat, které tvoří *výběr* ze *souboru*, mluvíme o tzv. výběrových odhadech např. skutečné hodnoty (μ ; výběrovým odhadem je průměr nebo medián), rozptylu (σ^2 , odhadem je druhá mocnina směrodatné odchylky) atp.

Jako odhad skutečné hodnoty se nejčastěji uvádí průměr. V případech, kdy je podezření na přítomnost extrémních hodnot, je vhodné použít medián, který je vůči nim více robustní. Užívá se často u dat, kde není potvrzena jejich normalita (normální rozdělení kolem střední hodnoty). Co se týče přesnosti výsledků, ta se nejčastěji uvádí ve formě směrodatné odchylky. Tento přístup však není zcela korektním. Nejlepším způsobem jak vyjadřovat výsledky je pomocí intervalu spolehlivosti pro zvolenou hladinu významnosti α (např. 0,05; 0,01; 0,001). Ten udává meze, ve kterých je skutečný výsledek z definovanou pravděpodobností (tzv. hladina spolehlivosti) $100 \times (1 - \alpha)$ (pro $\alpha = 0,05$ je hladina spolehlivosti 95 %).

Při porovnání dvou bloků dat (např. porovnání výsledků dvou různých metod) je možné dosadit hodnoty do příslušných vzorců na testování významnosti rozdílů mezi dvěma soubory (viz. níže). Stejně tak můžeme postupovat na základě znalosti *intervalů spolehlivosti* „grafickou“ metodou. Ty, jak je uvedeno výše, znamenají interval, ve kterém se s určitou pravděpodobností nachází skutečný výsledek. Pro porovnání dvou bloků dat potom stačí zjistit, zda-li se tyto intervaly protínají, či nikoliv. To nám dá o porovnání dvou *výběrů* kvalitativní informaci – intervaly se protínají \Rightarrow *výběrová data* pochází ze stejného *souboru* = průměry se neliší; případně se intervaly neprotínají \Rightarrow *výběrová data* pochází z různých *souborů* = průměry se liší. Pro toto porovnání platí hladina významnosti α taková s jakou jsou uvedeny intervaly spolehlivosti pro oba průměry/mediány. Výhodou výpočtu pomocí příslušných rovnic je, že jsou schopny nám porovnání průměrů kvantifikovat. Jinak řečeno jsme schopni získat hodnotu α , při které jsou mediány právě odlišné (např. 0,000002 nebo 0,2). Na základě námi předem zvolené α (např. 0,05) pak rozhodujeme o výsledku statistického porovnání – jsou nebo nejsou shodné výběry. (Nutno dodat, že tato výhoda platí pro zpracování většího množství dat, než budete provádět v rámci tohoto cvičení; zde se aplikují statistické testy také pouze s kvalitativním zhodnocením.)

Statistické vyhodnocení záleží do značné míry na počtu opakování (viz výše). Pro statistiku obecně platí čím více dat, tím lépe. Naopak v případě malého počtu opakování může selhat. Z tohoto důvodu se

v případech, kdy máme k dispozici data z malého počtu opakování ($n \leq 10$) aplikují odlišné statistické přístupy. Je proto důležité vždy sledovat předpoklady statistických testů a v případě jejich nedodržení testování provádět odlišně, nebo jej neprovádět vůbec! V opačném případě se můžete dopustit chybného závěru. O statistice se potom bude mluvit tak jako v některých vtipcích: „Existují tři stupně lži: lež, sprostá lež a *statistika*.“ Statistika je mocným nástrojem, ale pouze v rukou vzdělaného a zodpovědného člověka...

Vylučování výsledků měření se v případě malého počtu opakování provádí pomocí Dean-Dixonova testu na odlehlost krajních hodnot. U větších výběrů se aplikují jiné vztahy a vylučování jako takové je poměrně složitou záležitostí. Spíše než-li mechanické dosazení hodnot do vzorce se uplatňuje porovnávání souborů s a bez testovaného bodu. V principu by se měly totiž vyloučit pouze ta data, která byla naměřena s hrubou chybou. V opačném případě můžeme vyloučením dosáhnout deformace rozdělení našich dat.

K základnímu statistickému vyhodnocení lze použít klasický tabulkový procesor (pozor, Excel pracuje pouze se statistikou pro velká čísla. V některých případech také počítá nepřesně a někdy dokonce uvádí chybné označení!). Větší množství funkcí než např. *Excel* nabízí *Gnumeric* (opensource program podobný *Excelu*).

Vybrané rovnice pro statistické vyhodnocení naměřených dat

(jsou zde uvedené vzorce používané v případě malého počtu opakování):

- vyloučení odlehlých dat – Q-test

$$Q_n = \frac{m_n - m_{n-1}}{R}; Q_1 = \frac{m_2 - m_1}{R},$$

kde R je rozpětí a m jsou naměřené hodnoty. Index určuje jejich pořadí při jejich seřazení od nejmenší po největší hodnotu: n – poslední (největší) hodnota, $n - 1$ – předposlední hodnota atp. Vypočtené hodnoty Q_n a Q_1 porovnáme s tabelovanými kritickými hodnotami Q_α pro daný počet měření n a zvolenou hladinu významnosti α . Q-test se používá, když je počet měření 3 až 10. V případě tří hodnot platí navíc podmínka, že všechny hodnoty musí být různé. V opačných případech nelze Q-test použít.

Tabulka 16. Kritické hodnoty Q_α pro vylučování odlehlých výsledků

n	α				n	α			
	0,10	0,05	0,02	0,01		0,10	0,05	0,02	0,01
3	0,886	0,941	0,972	0,988	7	0,434	0,507	0,586	0,637
4	0,679	0,765	0,846	0,889	8	0,399	0,468	0,543	0,590
5	0,557	0,642	0,729	0,760	9	0,370	0,437	0,510	0,555
6	0,482	0,560	0,644	0,698	10	0,349	0,412	0,483	0,527

- výběrový odhad σ - směrodatná odchylka dle Dean-Dixona s_R :

$$s_R = k_n \times R,$$

kde k_n je koeficient závislý na počtu měření n ($k_2 = 0,8862$; $k_3 = 0,5908$; $k_4 = 0,4857$), R je rozpětí dat

- **výběrový odhad rozdělení konečných výsledků – interval spolehlivosti dle Dean-Dixona ($L_{1,2}$)**

$$L_{1,2} = \bar{x} \pm K_n \times R,$$

kde \bar{x} je průměr, K_n je koeficient pro dané n ($K_2 = 6,40$; $K_3 = 1,30$; $K_4 = 0,92$; hodnoty uvedeny pro $\alpha = 0,05$) a R je rozpětí

- **porovnání dvou výběrů – stejný počet měření – Lordův test**

$$u = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{R_A + R_B},$$

kde $\bar{x}_{A,B}$ jsou průměry výběrů a $R_{A,B}$ rozpětí. Vypočtené u se porovnává s kritickou hodnotou Lordova testu u_{α} , která je pro $n = 2$ rovna 1,714; pro $n = 3$ je 0,635 a pro $n = 4$ je 0,406 (hodnoty uvedeny pro $\alpha = 0,05$). Je-li $u < u_{\alpha}$, je rozdíl $|\bar{x}_A - \bar{x}_B|$ statisticky nevýznamný na zvolené hladině významnosti α , a že je možné jej vysvětlit přítomností náhodných chyb obou výsledků.

- **porovnání dvou výběrů – různý počet měření – Moorův test**

$$U = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{R_A + R_B},$$

kde $\bar{x}_{A,B}$ jsou průměry výběrů a $R_{A,B}$ rozpětí. Vypočtené U se porovnává s kritickou hodnotou Moorova testu u_{α} . Kritické hodnoty jsou uvedeny v tabulce níže. Lze si povšimnout, že Moorův i Lordův test využívá pro výpočet testové statistiky totožný vzorec. Moorův test pak v případě stejného počtu měření přechází na test Lordův. Zhodnocení výsledku je stejné jako u Lordova testu

n_A	n_B	α			n_A	n_B	α			
		0,100	0,050	0,010			0,100	0,050	0,010	
2	2	1,161	1,714	3,958	4	4	0,322	0,407	0,620	
	3	0,693	0,915	1,557		5	0,282	0,353	0,528	
	4	0,556	0,732	1,242		6	0,256	0,319	0,469	
	5	0,478	0,619	1,008		7	0,237	0,294	0,429	
	6	0,429	0,549	0,865		5	5	0,247	0,307	0,450
	7	0,396	0,502	0,778			6	0,224	0,277	0,402
3	3	0,487	0,635	1,050	7	0,208	0,256	0,368		
	4	0,398	0,511	0,814	6	6	0,203	0,250	0,359	
	5	0,339	0,429	0,660		7	0,188	0,240	0,329	
	6	0,311	0,391	0,590	7	7	0,174	0,213	0,301	
	7	0,288	0,360	0,536						

Test významnosti koeficientů regresní přímky $y = \alpha + \beta x$

Stejně tak jako každá veličina, kterou měříme, tak i parametry popisující regresní přímku mají charakter náhodně proměnné a jsou k nim spočitatelné příslušné směrodatné odchylky. To nám umožňuje testovat je na očekávané hodnoty. (I v tomto případě většinou pracujeme s *odhady* parametrů, jelikož máme naměřen pouze *výběr* dat, nikoli celý *soubor* – viz. výše.) Testová statistika má podobu např. t-testu.

V případě úseku na ose y (α) testujeme výsledek na shodnost např. s hodnotou *nula*. Testujeme tedy, zda přímka prochází nulou či nikoli. Shoda pak determinuje regresní přímku ve tvaru $y = \beta x$.

V případě směrnice testujeme výsledek na shodnost také např. s hodnotou *nula*. V případě shody výsledek dokazuje nezávislosti y na x , tvar regresní přímky je tedy $y = \alpha$.

Testování parametrů regresní přímky však musí předcházet teoretický předpoklad platnosti dané předpokládané hodnoty. U úseku na ose y očekáváme, že by mohl být roven nule např. tehdy, kdy měříme kalibrační závislosti absorbance na koncentraci analytu. V případě směrnice můžeme testovat nejen na shodnost s hodnotou *nula* (tedy nezávislost y na x), ale také např. s hodnotou *jedna*. Např. při porovnání kalibračních přímek dvou metod můžeme vynést závislost výsledku jedné metody na výsledku druhé metody. V případě, že se potvrdí shodnost směrnice s hodnotou *jedna*, dokazujeme, že dané kalibrační závislosti se neliší na použité hladině významnosti. V případě, že existuje teoretický předpoklad očekávané hodnoty, můžeme toto testování provést.

V programu Excel můžete testování parametrů provést následovně:

Nástroje – Analýza dat (pokud zde analýzu dat nemáte, je nutno ji doinstalovat: Doplňky – Analytické nástroje) – Regrese – zadat vstupní oblasti a výstupní oblast, hladinu spolehlivosti (viz. výše) – OK.

Ve výsledcích se pak rozhodujeme na základě buď intervalu spolehlivosti (obsahuje/neobsahuje očekávanou hodnotu), nebo z hodnoty p u daného parametru. Ta značí „míru shodnosti“ daného parametru s očekávanou hodnotou ($\alpha = 0$; $\beta = 0$). Je-li hodnota p větší než námi použitá hladina významnosti (např. než 0,05), je potvrzena shodnost a namísto vypočtené hodnoty je nutno uvést očekávanou hodnotu (0). V opačném případě (např. $p = 0,002$) je potvrzen statistický významnost parametru a musíme jej v rovnici regresní přímky uvést tak jak vyšel dle proložení.

Použité zdroje informací:

[1] Oddělení analytické chemie Ústavu chemie PřF MU. Doporučení pro vypracování protokolu z laboratorního cvičení. Dostupné z: http://analytika.byethost2.com/files/pdf/pozadavky_protokol.doc.